

§ 5. MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIJA

5.1. Opća načela molekularne spektroskopije

Z137. Snaga zračenja svjetlosti valne duljine 256 nm koja pri 25 °C prolazi kroz kivetu debljine 1 mm, napunjenu vodenom otopinom benzena koncentracije 5 mmol dm⁻³, reducira se na 16,0 % početne vrijednosti.

- a) Odredite apsorbanciju otopine benzena pri navedenim eksperimentalnim uvjetima.
(R: $A = 0,796$)

b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent otopine benzena pri 256 nm i 25 °C.

(R: $\varepsilon = 1592 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

c) Ako kroz otopinu benzena koncentracije 5 mmol dm^{-3} koja se nalazi u kiveti debljine 2 mm pri 25 °C prolazi svjetlosti valne duljine 256 nm, kolika će biti transmitancija? Molarni apsorpcijski koeficijent benzena pri tim uvjetima je $1592 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

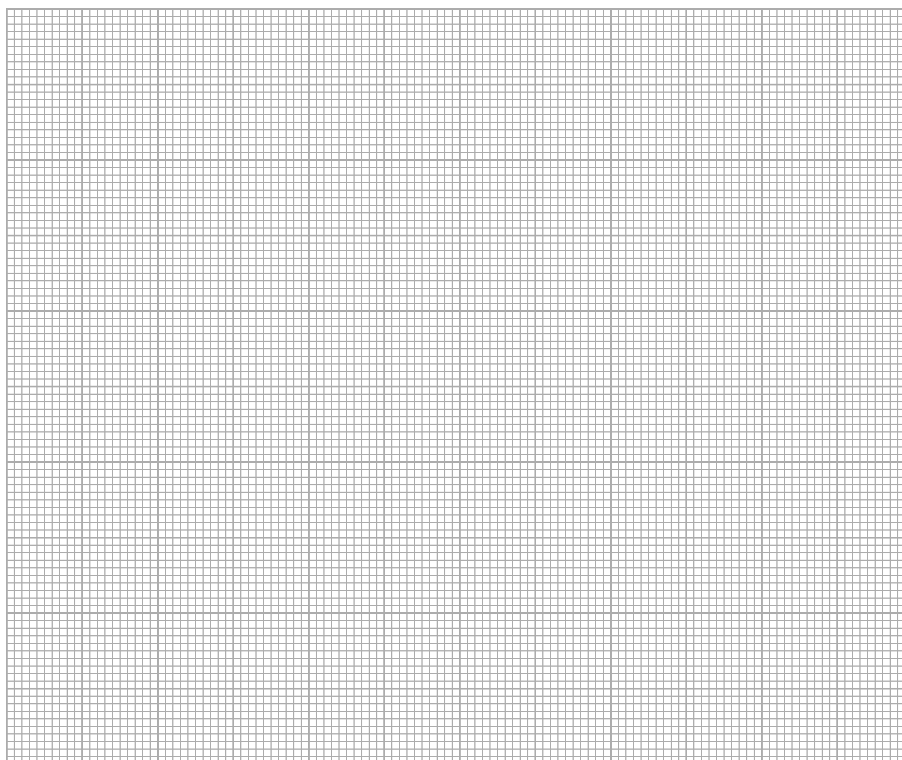
(R: $T = 0,0256$)

Z138. Kako bi se odredila koncentracija hemoglobina u ljudskoj krvi izmjerene su apsorbancije vodenih otopina hemoglobina različitih masenih koncentracija pripremljenih u puferu $\text{pH} = 7,3$ (tablica 40.).

Tablica 40. Apsorbancije vodenih otopina hemoglobina različitih masenih koncentracija pripremljenih u puferu $\text{pH} = 7,3$ izmjerene u kiveti debljine 1 cm pri 575 nm i $25\text{ }^\circ\text{C}$.

$\gamma / \text{mg cm}^{-3}$	A	$10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$
60	0,272	
100	0,455	
200	0,910	

a) Molarna masa hemoglobina iznosi 64 kg mol^{-1} . Upotpunite tablicu 40. s množinskim koncentracijama hemoglobina i nacrtajte graf ovisnosti A o $10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$.



Slika 110. Ovisnost apsorbancije hemoglobina o koncentraciji prema tablici 40.

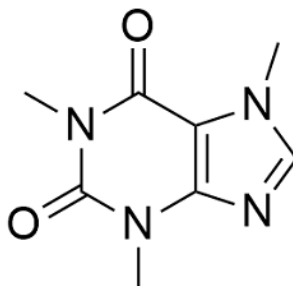
b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent vodene otopine hemoglobina pri 575 nm, 25 °C i pH = 7,3.

(R: $\varepsilon = 292 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

- c) Apsorbancija uzorka krvi, u kojoj je ekstrahiran hemoglobin iz eritrocita, u kiveti debljine 1 cm pri 575 nm i 25 °C iznosi 0,712. Odredite masenu koncentraciju (u g dm⁻³) hemoglobina u krvi pod pretpostavkom da je hemoglobin jedina kemijska vrsta u krvi koja apsorbira zračenje pri 575 nm.

(R: $\gamma = 156 \text{ g dm}^{-3}$)

Z139. Kofein (slika 111.) je alkaloid iz grupe ksantina koji ima blago psihoaktivno djelovanje na ljudski organizam. Najčešći izvori ovog stimulansa su kava, čaj te energetska i gazirana pića. Točnu količinu kofeina u ovim pićima moguće je utvrditi UV-Vis spektrofotometrijom.



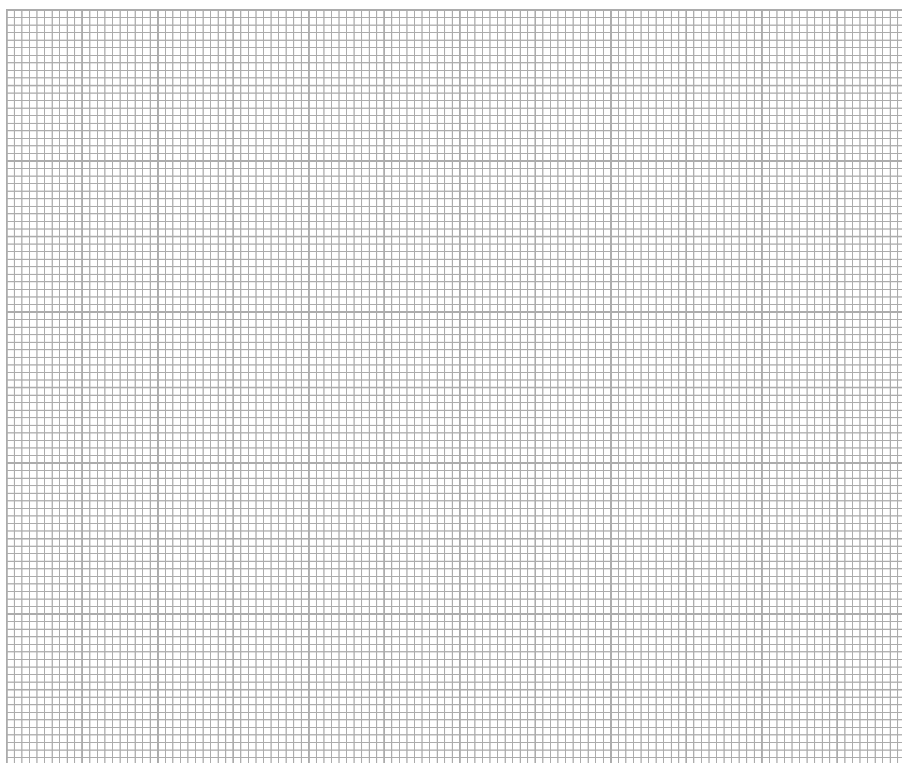
Slika 111. Kemijska struktura molekule kofeina.

- a) Otapanjem 25 mg kofeina u 250 mL pročišćenog ugljikovog tetraklorida (CCl_4) priređena je ishodna otopina kofeina. Pipetiranjem različitih volumena te ishodne otopine (tablica 41.) u odmjernu tikvicu od 100 mL i nadopunjavanjem tikvice s CCl_4 do oznake pripravljene su standardne otopine za baždarenje. Pripremljenim otopinama izmjerena je apsorbancija. Izračunajte masenu koncentraciju (u mg L^{-1}) standardnih otopina i upotpunite tablicu 41.

Tablica 41. Apsorbancija standardnih otopina kofeina izmjerena pri 270 nm i 25 °C u kvarcnoj kivetu debljine 1 cm.

V / mL	$\gamma / \text{mg L}^{-1}$	A
10		0,40
20		0,76
30		1,12
40		1,48
50		1,85

- b) Nacrtajte baždarni dijagram odnosno grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o masenoj koncentraciji standardnih otopina kofeina.



Slika 112. Apsorbancija standardnih otopina kofeina različitih masenih koncentracija prema podacima iz tablice 41.

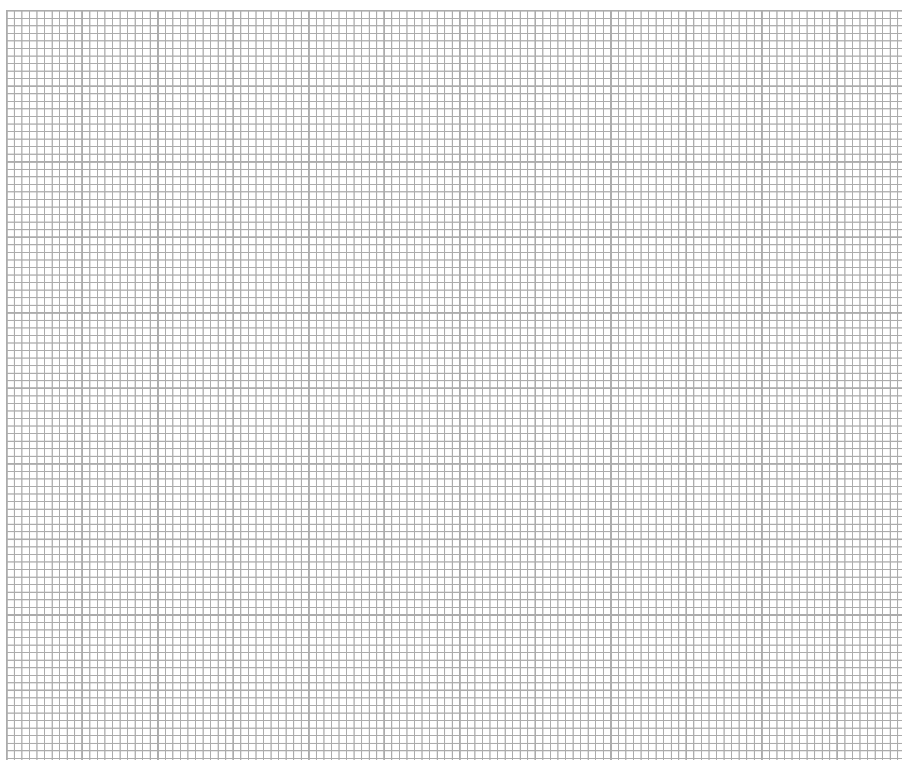
- c) Alikvot od 5 mL gaziranog pića otpipetiran je u lijevak za ekstrakciju u kojem se nalazilo 10 mL destilirane vode, 1 mL 20 %-tne otopine Na_2CO_3 i 5 mL CCl_4 . Kofein je ekstrahiran u organski sloj koji je potom pažljivo otpipetiran u odmjernu tikvicu od 25 mL. Ekstrakcijski postupak je ponovljen dva puta s po 10 mL svježeg CCl_4 tako da ukupni volumen otopine ekstrahiranog kofeina bude 25 mL. Izmjerena je apsorbancija 1,5 mL te otopine pri 270 nm i 25 °C u kiveti debljine 1 cm u iznosu 0,46. Uz pretpostavku da se sav kofein ekstrahirao u CCl_4 sloj izračunajte masenu koncentraciju (u mg dm^{-3}) kofeina u gaziranom piću.
(R: $\gamma = 58,3 \text{ mg dm}^{-3}$)

Z140. U mnogim zemljama se provodi jodiranje kuhinjske soli kalijevim jodatom (KIO_3) kako bi se očuvalo mentalno zdravlje dojenčadi i spriječila pojava gušavosti u odraslih. Da bi se odredio udio KIO_3 u kuhinjskoj soli izmjerene su apsorbancije otopina KIO_3 različitih koncentracija (tablica 42.).

Tablica 42. Apsorbancije vodenih otopina KIO_3 različitih koncentracija određene u kiveti debljine 1 cm pri 352 nm i 22 °C.

$c(\text{KIO}_3) / \mu\text{mol dm}^{-3}$	A
0,24	0,027
0,94	0,119
2,35	0,302
4,70	0,607

a) Prema podacima iz tablice 42. nacrtajte baždarni dijagram – grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o koncentraciji otopine KIO_3 .



Slika 113. Baždarni dijagram prema podacima iz tablice 42.

- b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent otopine KIO_3 pri 352 nm i 22 °C.
(R: $\varepsilon = 129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

- c) Masa od 0,5 g kuhinjske soli otopljena je u 100 mL pufera. Alikvotu od 2,5 mL izmjerena je apsorbancija u kiveti debljine 1 cm pri 352 nm i 22 °C te je ona iznosila 0,115. Odredite maseni udio KIO_3 u kuhinjskoj soli pod pretpostavkom da je KIO_3 jedina kemijska vrsta koja apsorbira zračenje pri 352 nm.

(R: $w = 0,0039 \%$)

Z141. U industrijskim otpadnim vodama često se nalaze ioni teških metala poput Cr^{3+} i Co^{2+} iona. Koncentraciju ovih iona moguće je odrediti spektrofotometrijski, jer oba iona adsorbiraju zračenje u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra.

a) U te svrhe pripravljene su standardne otopine. Pripravljena je $0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$ otopina kromova(III) klorida i $0,0188 \text{ mol dm}^{-3}$ kobaltova(II) klorida. Priređenim otopinama izmjerene su apsorbancije u kiveti debljine 1 cm pri 408,4 nm i 510,7 nm (tablica 43.). Na temelju apsorpcijskih podataka iz tablice 43. izračunajte molarne apsorpcijske koeficijente Cr^{3+} i Co^{2+} iona pri 408,4 nm i 510,7 nm.

Tablica 43. Apsorbancije otopina CrCl_3 ($c = 0,0500 \text{ mol dm}^{-3}$) i CoCl_2 ($c = 0,0188 \text{ mol dm}^{-3}$) izmjerene pri 408,4 nm (A_1) i 510,7 nm (A_2) u kiveti debljine 1 cm.

OTOPINA	A_1	A_2
Cr^{3+}	0,8026	0,2705
Co^{2+}	0,0847	0,9158

(R: $\varepsilon_1(\text{Cr}^{3+}) = 16,05 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\varepsilon_2(\text{Cr}^{3+}) = 5,41 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\varepsilon_1(\text{Co}^{2+}) = 4,51 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\varepsilon_2(\text{Co}^{2+}) = 48,71 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

- b) Apsorbancija (A) smjese dviju spektrofotometrijski aktivnih tvari X i Y u nekom otapalu bit će pri nekoj valnoj duljini i temperaturi jednaka

$$A = \varepsilon_X l c_X + \varepsilon_Y l c_Y$$

pri čemu je l duljina optičkog puta zračenja, c_X i c_Y su množinske koncentracije tvari X i Y, a ε_X i ε_Y su molarni apsorpcijski koeficijenti tvari X i Y pri valnoj duljini i temperaturi pri kojoj je izmjerena apsorbancija. Pokažite da se mjerenjem apsorbancije otopine koja sadrži tvar X i tvar Y pri dvije valne duljine (λ_1 i λ_2) mogu izvesti sljedeće jednadžbe za koncentracije tvari X i Y u toj otopini

$$c_X = \frac{\varepsilon_{Y2}A_1 - \varepsilon_{Y1}A_2}{(\varepsilon_{X1}\varepsilon_{Y2} - \varepsilon_{X2}\varepsilon_{Y1})l} \quad c_Y = \frac{\varepsilon_{X1}A_2 - \varepsilon_{X2}A_1}{(\varepsilon_{X1}\varepsilon_{Y2} - \varepsilon_{X2}\varepsilon_{Y1})l}$$

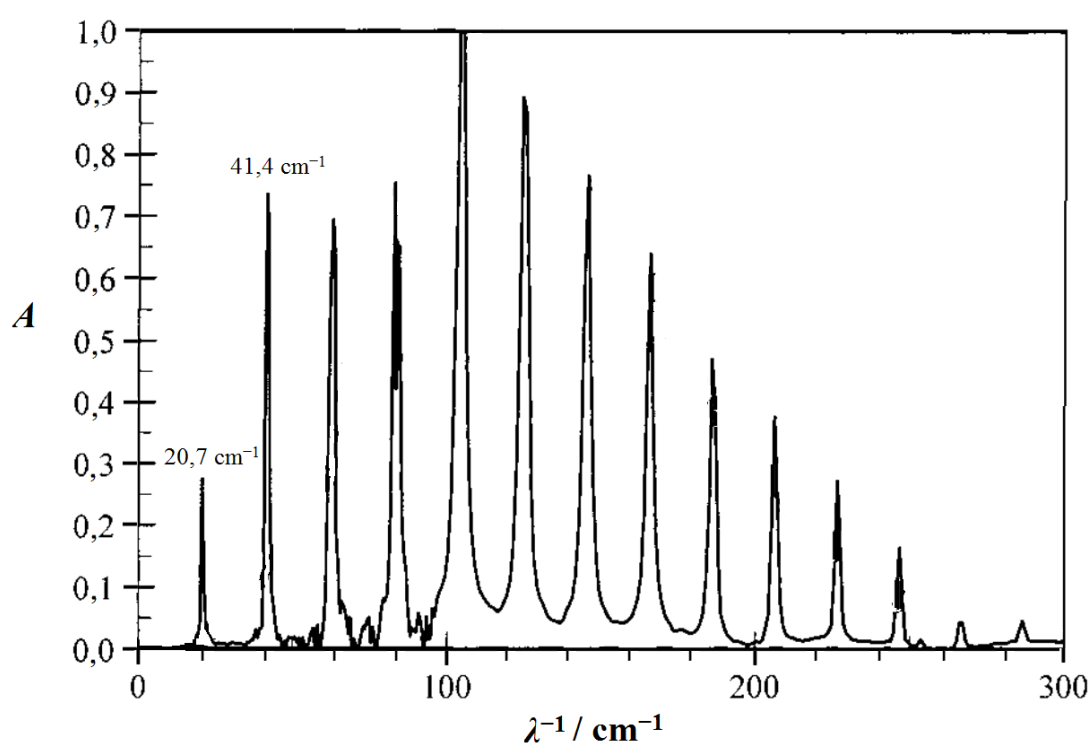
Radi jednostavnosti su s indeksom 1 označene veličine koje se odnose na λ_1 , a s indeksom 2 su označene veličine koje se odnose na λ_2 .

- c) Odredite koncentraciju Cr^{3+} i Co^{2+} iona u uzorku otpadne vode iz tvornice odjeće u Etiopiji kojem je u kiveti duljine 1 cm pri 408,4 nm izmjerena apsorbancija od 0,2730, dok je pri 510,7 nm ona iznosila 0,2949. Pretpostavite da su Cr^{3+} i Co^{2+} ioni jedine spektrofotometrijski aktivne vrste u uzorku pri ove dvije valne duljine.

(R: $c(\text{Cr}^{3+}) = 0,0158 \text{ mol dm}^{-3}$; $c(\text{Co}^{2+}) = 0,0043 \text{ mol dm}^{-3}$)

5.2. Rotacijska spektroskopija

Z142. Iz rotacijskog spektra, primjerice molekule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ (slika 114.), može se odrediti geometrija i dipolni moment molekule.



Slika 114. Rotacijski spektar plinovitog uzorka $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$.

- a) Odredite rotacijsku konstantu molekule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ izraženu u jedinicama valnog broja.
(R: $\tilde{B} = 1035 \text{ m}^{-1}$)

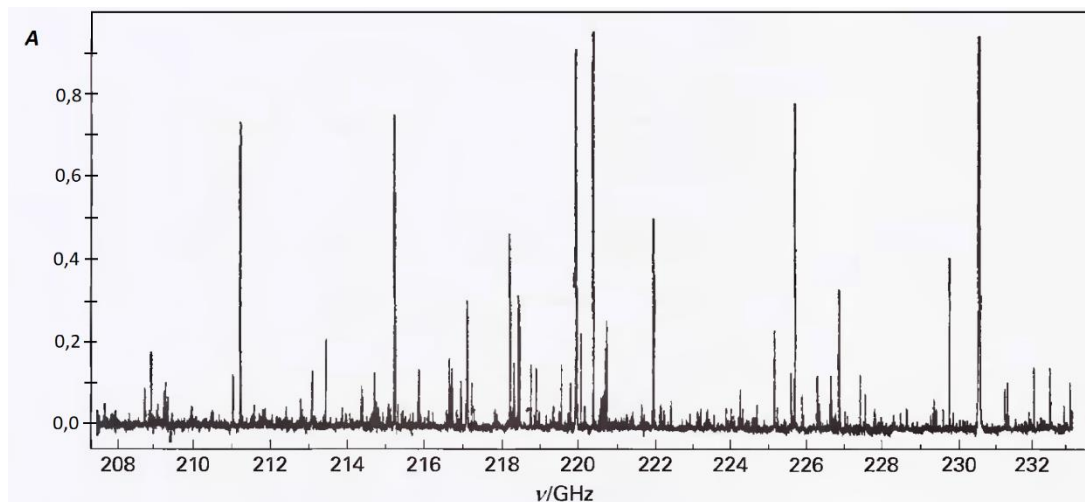
b) Izračunajte duljinu veze u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i iskažite je u pikometrima, ako rotacijska konstanta te molekule iznosi 1035 m^{-1} . Relativna atomska masa ^{35}Cl iznosi 34,969.

(R: $r = 129 \text{ pm}$)

- c) Duljina veze u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ iznosi 129 pm. Izračunajte iznos dipolnog momenta (u D) molekule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$, ako je ionski karakter te veze 17,6 %.
(R: $p = 1,09 \text{ D}$)

- d) Dipolni moment dietil-etera ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) iznosi 1,45 D, a dipolni moment benzena je nulvektor. Je li klorovodik bolje topljiv u dietil-eteru ili u benzenu? Objasnite zašto je to tako.

Z143. Rotacijski spektri omogućuju proučavanje dalekih svemirskih tvorevina, poput međuzvezdanog oblaka Orion Nebule (slika 115.), pa je rotacijska spektroskopija važna za astronomiju.



Slika 115. Rotacijski spektar međuzvezdanog oblaka Orion Nebule.¹⁶

- a) Izračunajte moment inercije molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, ako je duljina veze u toj molekuli 113,1 pm. Relativna atomska masa ^{12}C je 12,01, a ^{16}O 15,99.
(R: $I = 1,4564 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

¹⁶ G. A. Blake, E. C. Sutton, C. R. Masson, T. G. Phillips, *Astrophys. J.* **315** (1987) 621–645.

- b) Ako moment inercije molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ iznosi $1,4564 \times 10^{-46}$ kg m², izračunajte rotacijsku konstantu za tu molekulu i izrazite je u jedinicama frekvencije (u MHz).
(R: $B = 57624,4$ MHz)

- c) Najintenzivnija linija u rotacijskom spektru molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ pripisuje se prijelazu $J' = 2 \leftarrow J'' = 1$ u najnižem vibracijskom stanju. Pri kojoj frekvenciji (u GHz) se očekuje linija u rotacijskom spektru $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ koja odgovara tome prijelazu? Rotacijska konstanta molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ iznosi 57 624,4 MHz.
(R: $\nu = 230,5$ GHz)

- d) Nalazi li se ugljični monoksid ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$) u međuzvezdanom oblaku Orion Nebule?
Zaokružite točan odgovor.

DA

NE

Z144. U rotacijskom spektru molekule $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ prijelaz $J' = 1 \leftarrow J'' = 0$ u najnižem vibracijskom energijskom stanju odgovara osnovnoj liniji pri 6980 MHz.

- a) Odredite rotacijsku konstantu molekule $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ izraženu u jedinicama frekvencije.
(R: $B = 3490$ MHz)

b) Izračunajte duljinu veze u molekuli $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ i iskažite ju u pikometrima, ako rotacijska konstanta te molekule iznosi 3490 MHz. Relativna atomska masa ^{127}I je 126,905, a relativna atomska masa ^{35}Cl je 34,969.

(R: $r = 230$ pm)

- c) Pri kojoj frekvenciji će se opaziti osnovna linija u rotacijskom spektru molekule $^{127}\text{I}^{37}\text{Cl}$? Pretpostavite da je duljina veze u molekuli $^{127}\text{I}^{37}\text{Cl}$ jednaka duljini veze u molekuli $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ koja iznosi 230 pm. Relativna atomska masa ^{127}I je 126,905, a relativna atomska masa ^{37}Cl je 36,966.

(R: $\nu = 6677$ MHz)

Z145. Nepoznati plin usmrtio je muškarca u zatvorenoj garaži u kojoj je radio motor automobila. Mogući uzrok smrti je plin XO koji može biti ugljikov ili dušikov monoksid.

a) Kako bi se ustanovilo koji od ova dva plina je prouzročio smrt, uzorak atmosfere iz garaže koji sadrži čisti plin XO podvrgnut je analizi. Prvo je snimljen apsorpcijski rotacijski spektar atmosfere koja sadrži plin $X^{16}\text{O}$. Zatim je u uzorku izotop ^{16}O zamijenjen izotopom ^{18}O i snimljen je spektar takvog uzorka. Utvrđeno je da valni broj najintenzivnije linije u spektru molekule $X^{16}\text{O}$ iznosi $13,65\text{ cm}^{-1}$, dok kod molekule $X^{18}\text{O}$ on iznosi $12,94\text{ cm}^{-1}$. Ako pretpostavite da je međunuklearna udaljenost jednaka za obje molekule, odredite relativnu atomsku masu izotopa X. Relativne atomske mase izotopa kisika iznose $15,995$ za ^{16}O i $17,999$ za ^{18}O .

(R: $A_r = 14,02$)

b) Koji plin je usmrtio muškarca?

Z146. Rotacijska konstanta molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ iznosi $847,29 \text{ m}^{-1}$. Relativna atomska masa ^1H je 1,0078, a relativna atomska masa ^{81}Br je 80,9163.

a) Izračunajte moment inercije molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$.

(R: $I = 3,30 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$)

b) Izračunajte duljinu veze u molekuli $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ i iskažite ju u pikometrima.

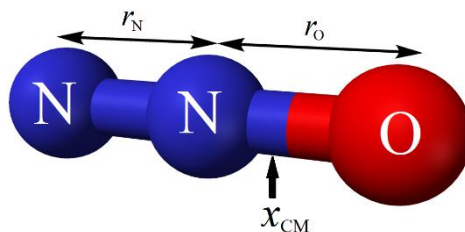
(R: $r = 141,4 \text{ pm}$)

c) Centar mase molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$ definiran je kao

$$x_{\text{CM}} = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i}$$

gdje je x_i položaj i -te čestice mase m_i relativno prema proizvoljno odabranom ishodištu na pravcu koji prolazi kroz internuklearnu os molekule bromovodika. Odredite udaljenost atoma vodika i atoma broma od centra mase molekule $^1\text{H}^{81}\text{Br}$. (R: $r_{\text{H}} = 139,6$ pm i $r_{\text{Br}} = 1,8$ pm)

Z147. Dušikov(I) oksid (rajski plin) je bezbojan plin slatkastog mirisa koji opojno djeluje na ljudski organizam. Da bi se odredile duljine veza u ovoj linearnoj molekuli (slika 116.) potrebno je snimiti rotacijski spektar izotopnih uzorka $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ i $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$.



Slika 116. Geometrija molekule dušikovog(I) oksida s označenim duljinama veza.

- a) Rotacijska konstanta $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ iznosi 12561,6 MHz, dok rotacijska konstanta $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ manja i iznosi 12137,3 MHz. Izračunajte momente inercija ovih molekula.

(R: $I_1 = 6,68 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$; $I_2 = 6,91 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

b) Izraz za moment inercije troatomne linearne molekule dušikovog(I) oksida glasi:

$$I = m(\text{N}) \cdot r_{\text{N}}^2 + m(\text{O}) \cdot r_{\text{O}}^2 - \frac{[m(\text{N})r_{\text{N}} - m(\text{O})r_{\text{O}}]^2}{m(\text{N}_2\text{O})}$$

pri čemu su m označene mase atoma i molekule N_2O , r_{N} je duljina veze između susjednih dušikovih atoma, a r_{O} je duljina veze između dušikovog i kisikovog atoma. Izvedite ovaj izraz ako je centar mase molekule (slika 116.) definiran kao

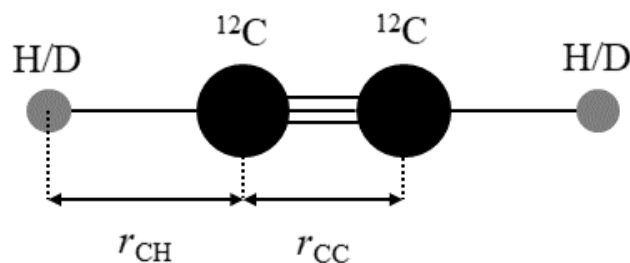
$$x_{\text{CM}} = \frac{\sum_i m_i x_i}{\sum_i m_i}$$

gdje je x_i položaj i -te čestice mase m_i relativno prema proizvoljno odabranom ishodištu na pravcu koji prolazi kroz linearnu molekulu N_2O .

c) Izračunajte duljinu veza u molekuli N_2O i iskažite ju u pikometrima, ako relativne atomske mase ^{14}N , ^{15}N i ^{16}O redom iznose 14,00307, 15,00011 i 15,99491.

(R: $r_{\text{N}} = 114,0$ pm; $r_{\text{O}} = 119,4$ pm)

Z148. Duljina veza u linearnoj molekuli acetilena (slika 117.) može se odrediti ako se snimi rotacijski spektar $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ i $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$. Spoj $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$ dobiven je zamjenom vodikovih atoma ($^1\text{H} = \text{H}$) deuterijem ($^2\text{H} = \text{D}$).



Slika 117. Struktura acetilena s označenim duljinama veza.

- a) Rotacijska konstanta $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ iznosi $1,1766 \text{ cm}^{-1}$, dok je rotacijska konstanta $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$ manja i iznosi $0,84767 \text{ cm}^{-1}$. Izračunajte momente inercija ovih molekula.

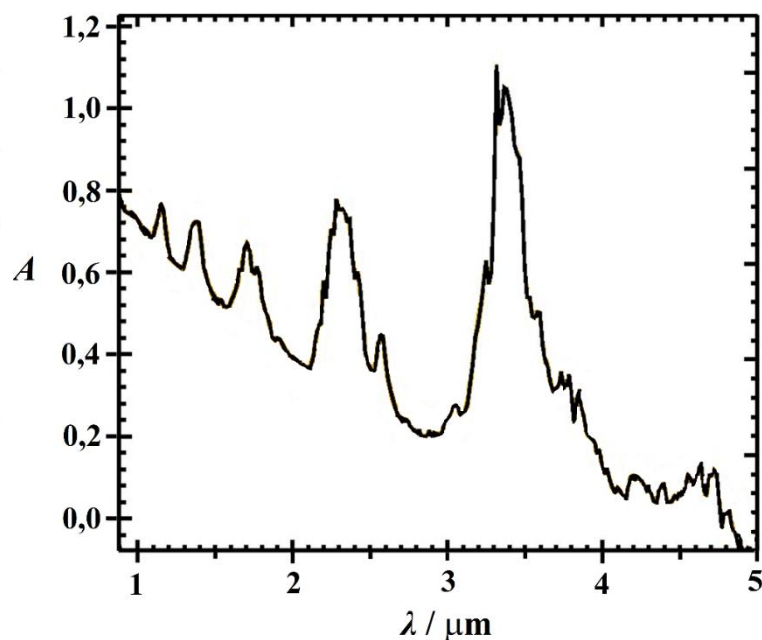
(R: $I(^{12}\text{C}_2\text{H}_2) = 2,3776 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$; $I(^{12}\text{C}_2\text{D}_2) = 3,3002 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

b) Izračunajte duljinu veza (r_{CC} i r_{CH}) u molekuli $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$, ako pretpostavite da su one jednake kao u molekuli $^{12}\text{C}_2\text{D}_2$. Relativne atomske mase ^{12}C , H i D redom iznose 12,000, 1,0078 i 2,0141.

($r_{CC} = 120,8$ pm; $r_{CH} = 105,8$ pm)

5.3. Vibracijska spektroskopija

Z149. IR spektri omogućuju proučavanje dalekih svemirskih tijela, poput Saturnovog satelita Titana (slika 118.), pa je primjena vibracijske spektroskopije važna za astronomiju.



Slika 118. Dio IR spektra atmosfere Titana – Saturnovog prirodnog satelita.¹⁷

a) Koliko načina vibriranja ima linearna molekula ugljičnog dioksida?

(R: $N = 4$)

¹⁷ T. D. Robinson, L. Maltagliati, M. S. Marley, J. J. Fortney, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111** (2014) 9042–9047.

- b) Skicirajte sve načine vibriranja za molekulu ugljičnog dioksida i napišite pripadajuće nazive vibracija.

Slika 119. Vibracijski modovi molekule ugljičnog dioksida.

- c) U IR spektru ugljičnog dioksida aktivno je antisimetrično istežanje molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Ako konstanta sile za $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ vezu iznosi 1904 N m^{-1} , izračunajte kod koje valne duljine će se nalaziti ta vibracija uz aproksimaciju da je promatrani klasični harmonički oscilator čestica koja se giba između dvije opruge učvršćene s jedne strane. Relativna atomska masa ^{12}C je 12,01.

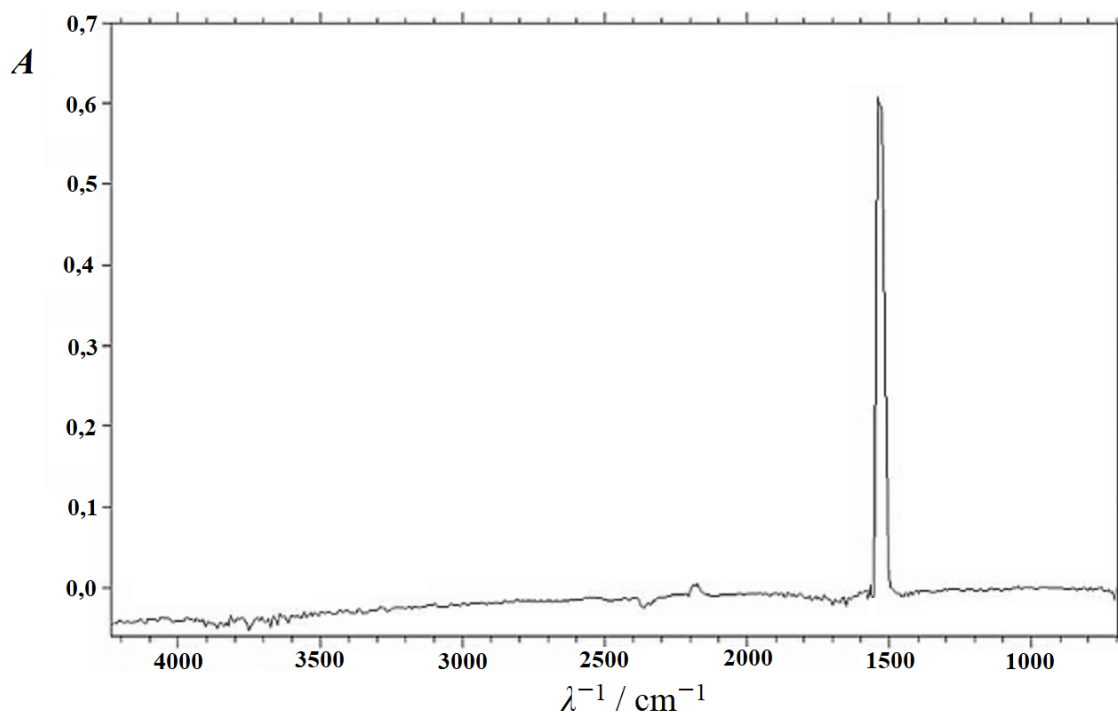
(R: $\lambda = 4,31 \mu\text{m}$)

d) Nalazi li se ugljični dioksid u atmosferi titana? Zaokružite točan odgovor.

DA

NE

Z150. Ugljikov disulfid (CS_2) je bezbojna lako hlapiva tekućina koja se često koristi kao nepolarano otapalo ili reagens u organskim sintezama. IR spektar ove linearne simetrične molekule u plinskoj fazi prikazan je na slici 120.



Slika 120. IR spektar ugljikovog disulfida ($p = 100$ Torr) snimljen pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ u kiveti debljine 5 cm .¹⁸

a) Koliko načina vibriranja ima molekula ugljikovog disulfida?

(R: $N = 4$)

¹⁸ <https://www.gasmet.com/uk/products/tools/spectrum-library/carbon-disulfide/> (datum pristupa: 15.9.2020.)

- b) Skicirajte sve načine vibriranja molekule ugljikovog disulfida koje su IR aktivne, tj. vidljive u IR spektru te napišite pripadajuće nazive tih vibracija.

Slika 121. IR aktivni vibracijski modovi molekule ugljikovog disulfida.

- c) U IR spektru ugljikovog disulfida (slika 120.) najintenzivnija vrpca pripisuje se antisimetričnom istezanju molekule $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$. Izračunajte konstantu sile za $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ vezu uz aproksimiranje antisimetričnog istezanja veza klasičnim harmoničkim oscilatorom kod kojeg se čestica mase atoma ^{12}C ($m = 2,0 \cdot 10^{-26}$ kg) giba između dvije opruge učvršćene s jedne strane za česticu, a s druge strane za zid.
(R: $k = 840 \text{ N m}^{-1}$)

- d) Konstanta sile za $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ vezu u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ iznosi 1904 N m^{-1} , dok konstanta sile $^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ veze u molekuli $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$ iznosi 840 N m^{-1} . Je li veza u molekuli $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ kraća ili duža od veze u molekuli $^{12}\text{C}^{32}\text{S}_2$? Objasnite zašto je to tako.

Z151. Bez vode ne bi bilo života na Zemlji, ali koliko zapravo znamo o njoj?

a) Koliko načina vibriranja ima molekula vode?

(R: $N = 3$)

b) Skicirajte sve načine vibriranja za molekulu vode i napišite pripadajuće nazive vibracija.

Slika 122. Vibracijski modovi molekule vode.

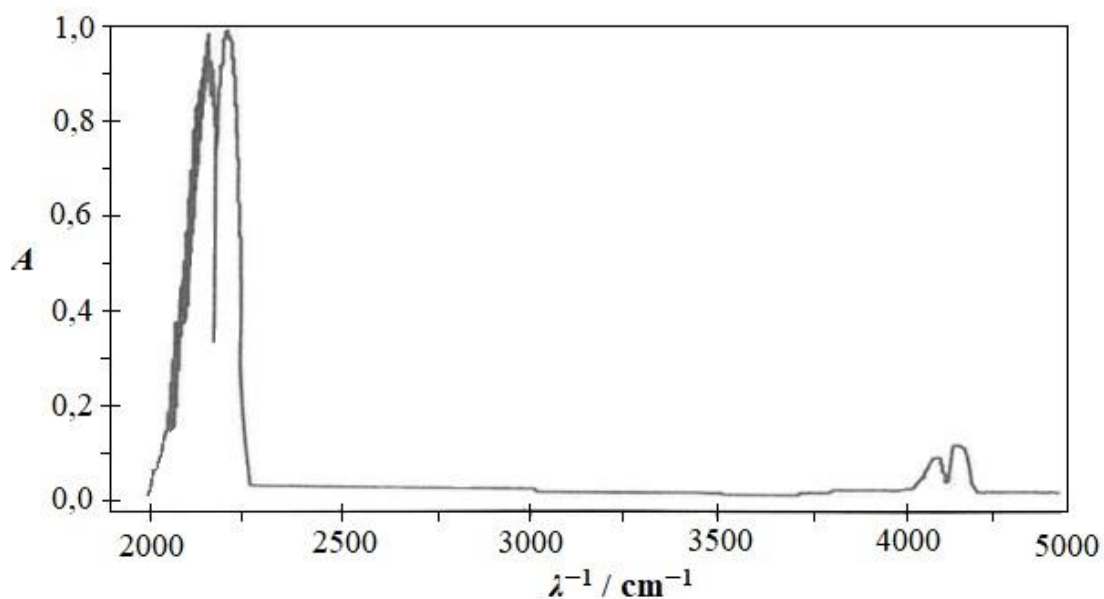
c) Izloži li se voda ultrazvučnom zračenju frekvencije 1,65 MHz nastaje hidroksilni radikal ($\cdot\text{OH}$) čiji je maksimum apsorpcije u IR spektru pri 3300 cm^{-1} . Koliko iznosi konstanta sile veze u hidroksilnom radikalumu?

(R: $k = 609\text{ N m}^{-1}$)

d) Duljina veze u hidroksilnom radikalumu iznosi 97 pm, a dipolni moment tog radikala iznosi 1,76 D. Izračunajte udio ionskog karaktera veze u hidroksilnom radikalumu.

(R: $I = 37,7\%$)

Z152. U IR spektru ugljičnog monoksida nalazi se intenzivna vrpca kod 2144 cm^{-1} i jedna slabijeg intenziteta kod 4180 cm^{-1} (slika 123.).



Slika 123. IR spektar ugljičnog monoksida ($p = 0,87\text{ bar}$) snimljen pri 25 °C u kiveti debljine 10 cm .

- a) Na temelju IR spektra (slika 123.) asignirajte koja vrpca odgovara osnovnom prijelazu, a koja odgovara prvom višem tonu.

- b) Odredite klasični valni broj i konstantu anharmoničnosti za molekulu $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$.
(R: $\omega_e = 2252 \text{ cm}^{-1}$; $x_e = 0,024$)

- c) Izračunajte pri kojem valnom broju će se nalaziti vruća vibracijska vrpca $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$ molekule $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Klasični valni broj za tu molekulu iznosi 2252 cm^{-1} , a konstanta anharmoničnosti 0,024.

(R: $\tilde{\nu} = 2036 \text{ cm}^{-1}$)

- d) Zašto se u IR spektru ugljičnog monoksida (slika 123.) ne opaža vruća vibracijska vrpca $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$?

Z153. Volframov karbid (WC) jedan je od najtvrdih materijala pa se stoga koristi kao alat za rezanje u naftnoj industriji i rudarstvu. Tvrdoća volframova karbida se pripisuje njegovoj strukturi. U plinskoj fazi molekula WC-a ima konstantu sile $643,3 \text{ N m}^{-1}$.

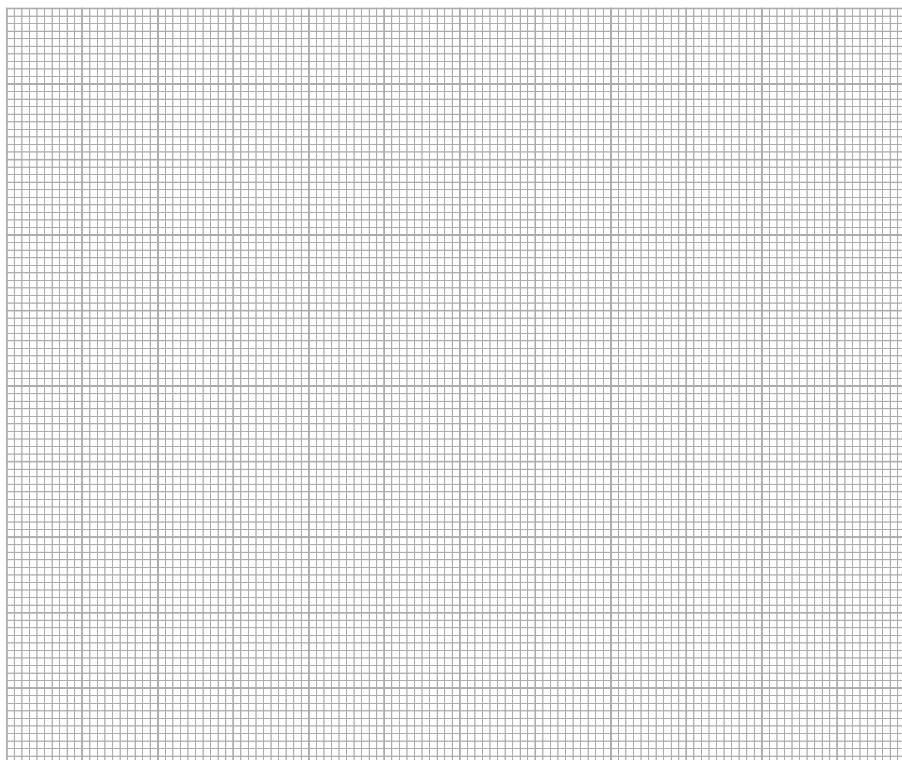
- a) Izračunajte klasični valni broj molekule $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$. Relativna atomska masa ^{184}W je 183,951, a ^{12}C 12,000.
(R: $\omega_e = 984 \text{ cm}^{-1}$)

b) Konstanta anharmoničnosti za molekulu $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$ iznosi 0,0113. Pri kojim valnim brojevima (u cm^{-1}) će se nalaziti vrpce u IR spektru $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$ koje odgovaraju osnovnom prijelazu i prvom višem tonu?

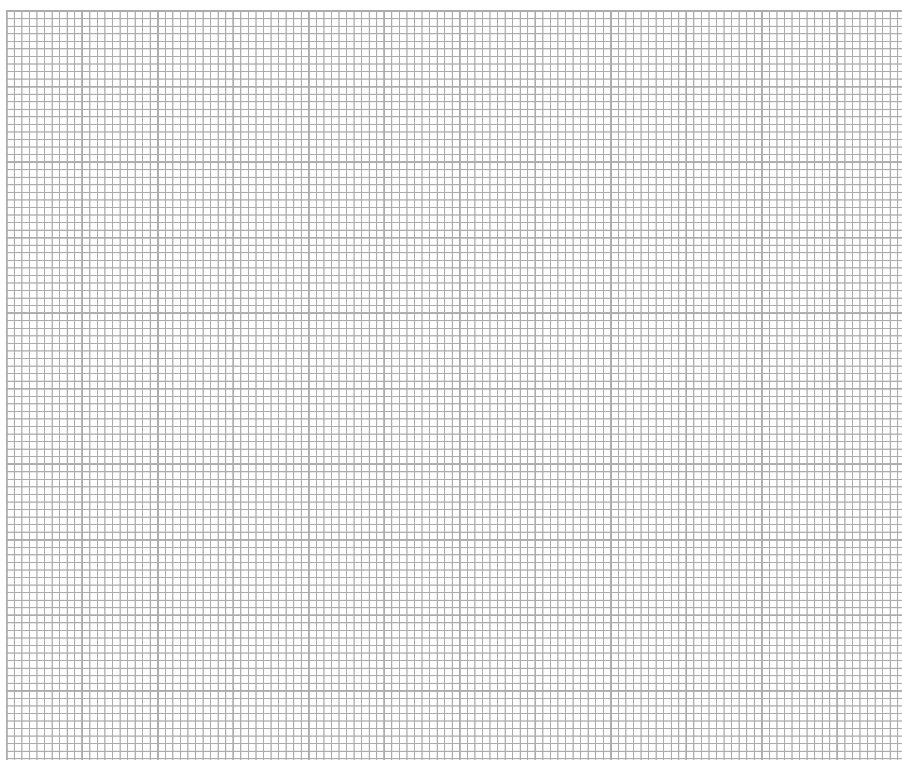
(R: $\tilde{\nu}_{1-0} = 962 \text{ cm}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_{2-0} = 1901 \text{ cm}^{-1}$)

c) Skicirajte infracrveni spektar molekule WC-a u području od $400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ u aproksimaciji harmoničkog (slika 124a) i anharmoničkog (slika 124b) oscilatora. Prilikom skiciranja IR spektra ne morate voditi brigu o intenzitetima vrpca, već o položajima vrpca. Zanimajte se za vrpce, jer one imaju neznatan intenzitet pri sobnoj temperaturi.

(a)



(b)



Slika 124. IR spektar plinovitog uzorka $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$ pri sobnoj temperaturi uz aproksimaciju (a) harmoničkog i (b) anharmoničkog oscilatora.

Z154. Iz IR spektra molekule bromovodika određen je klasični valni broj te molekule $2622,7 \text{ cm}^{-1}$ i anharmoničnost $45,2 \text{ cm}^{-1}$ pri 25 °C .

a) Koliko vibracijskih nivoa očekujete da ima navedena molekula?

(R: $\nu_{\text{max}} = 28$)

b) Izračunajte klasičnu molarnu energiju disocijacije molekule bromovodika pri 25 °C i iskažite je u kJ mol^{-1} .

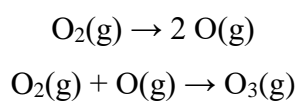
(R: $E_{\text{c,m}} = 455,3 \text{ kJ mol}^{-1}$)

c) Izračunajte molarnu energiju disocijacije molekule bromovodika pri 25 °C i iskažite je u kJ mol^{-1} .

(R: $E_{\text{d,m}} = 439,7 \text{ kJ mol}^{-1}$)

d) Molarna energija disocijacije molekule HBr je 440 kJ mol^{-1} , a HF je 570 kJ mol^{-1} .
Kako objašnjavate razliku u energijama disocijacija ova dva halogenovodika?

Z155. Ozon nastaje u stratosferi fotolizom molekula kisika i reakcijom nastalih atoma kisika s drugim molekulama kisika



a) Vibracijski term za molekulu kisika pri 25 °C dan je izrazom

$$G = 1478,2 \text{ cm}^{-1} \left(v + \frac{1}{2} \right) - 12,9 \text{ cm}^{-1} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

gdje je v vibracijski kvantni broj. Izračunajte molarnu energiju disocijacije molekule kisika pri 25 °C i iskažite je u kJ mol^{-1} .

(R: $E_d = 498,0 \text{ kJ mol}^{-1}$)

b) Da bi se pokidala veza u molekuli kisika uslijed fotolize potrebna je energija od 5,16 eV. Koja je maksimalna valna duljina fotona koji će još uzrokovati pucanje veze u molekuli kisika?

(R: $\lambda = 240$ nm)

c) U kojem području elektromagnetskog zračenja se nalazi ta valna duljina fotona?

Z156. Klor je žutkasti otrovan plin nagrizajućeg mirisa koji se u 1. svjetskom ratu koristio kao bojni otrov. U prirodi su najviše zastupljeni izotopi klora-35 i klora-37. Energija disocijacije veze u molekuli $^{35}\text{Cl}_2$ iznosi 242 kJ mol^{-1} , dok se u IR spektru te molekule osnovni prijelaz nalazi pri valnom broju od $564,9 \text{ cm}^{-1}$.

a) Odredite klasični valni broj i konstantu anharmoničnosti za molekulu $^{35}\text{Cl}_2$.

(R: $\omega_e = 572,9 \text{ cm}^{-1}$; $x_e = 0,0069$)

- b) Izračunajte pri kojem valnom broju se nalazi vrpca osnovnog prijelaza u IR spektru molekule $^{37}\text{Cl}_2$. Klasični valni broj za molekulu $^{37}\text{Cl}_2$ iznosi $549,4 \text{ cm}^{-1}$, a konstanta anharmoničnosti 0,0069.

(R: $\tilde{\nu}_{1-0} = 541,8 \text{ cm}^{-1}$)