

ANALITIČKA KEMIJA II

- uvod; normizacija; mjeriteljstvo; intelektualno vlasništvo
- osnove statistike
- Boltzmannova raspodjela
- atomska spektroskopija
- **infracrvena (IR) i Ramanova spektroskopija**

INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IR)

- područje: 12800–10 cm⁻¹ ili 0,78–1000 μm
- podjela:
 - **blisko (engl. *near infrared*, NIR):** 12800–4000 cm⁻¹ ili 0,78–2,5 μm
 - **srednje (engl. *middle infrared*, MIR):** 4000–400 cm⁻¹ ili 2,5–25 μm
 - **daleko (engl. *far infrared*, FIR):** 400–10 cm⁻¹ ili 25–1000 μm

○ Hookeov zakon

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

konstanta sile veze

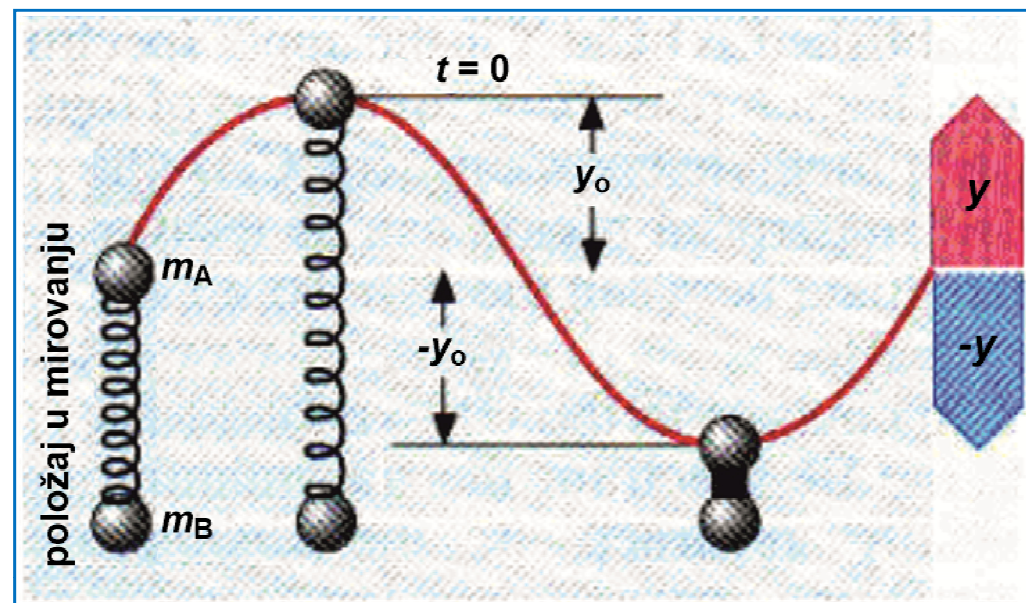
reducirana masa

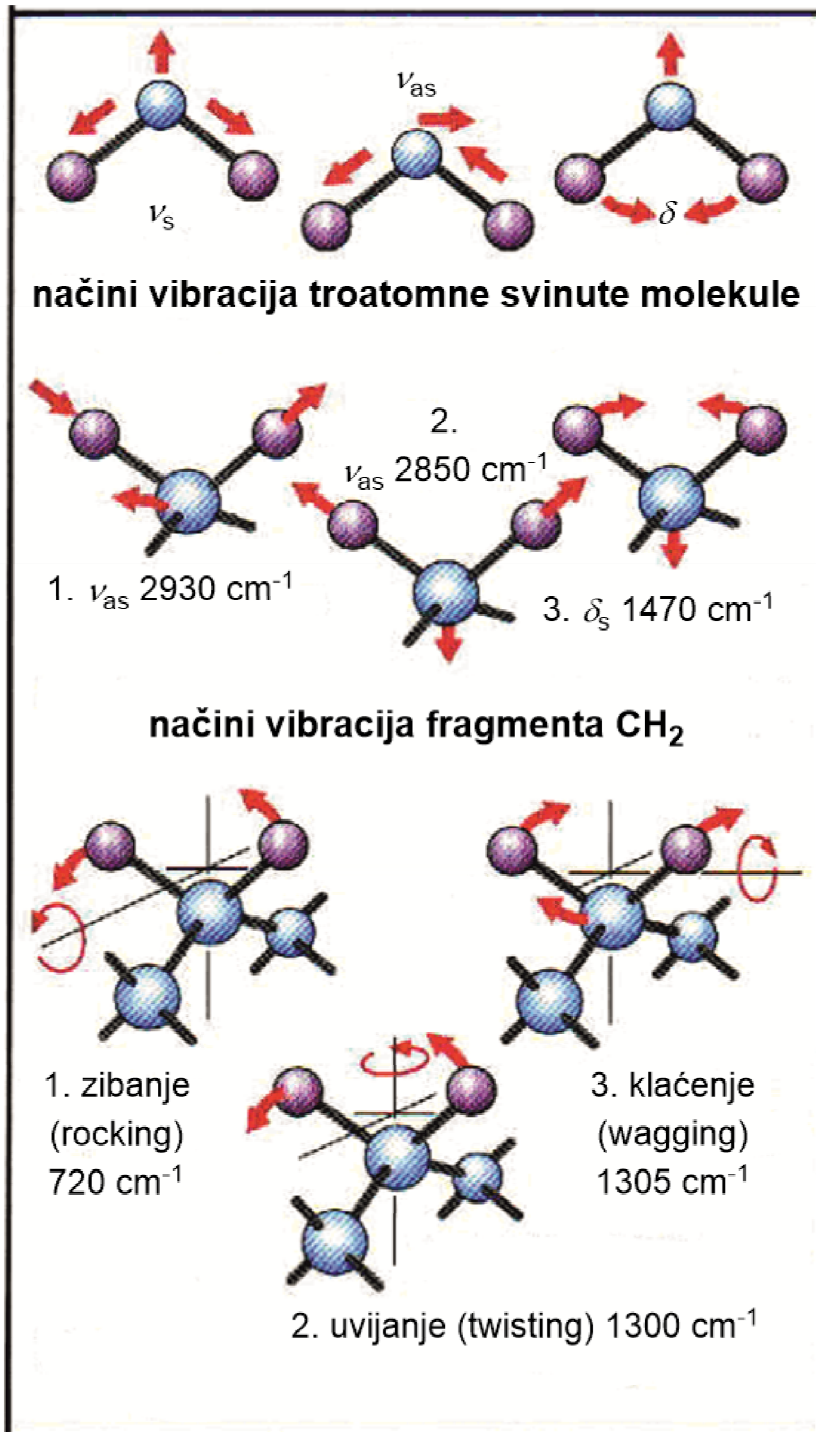
$$\tilde{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

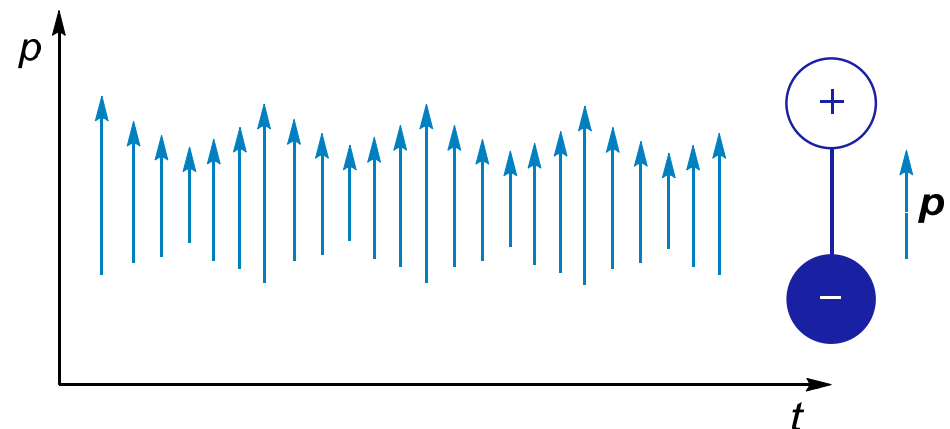
○ konstanta sile veze, k :

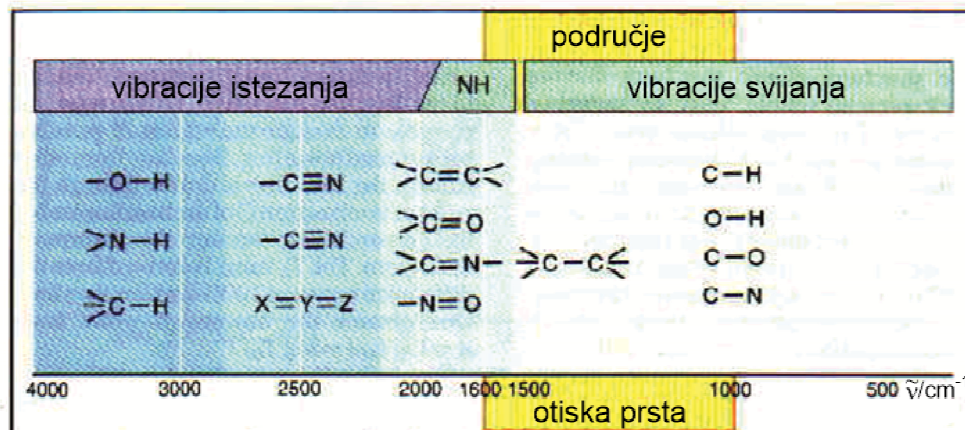
- jednostruke: $5,0 \cdot 10^2$ N/m
- dvostruke: $1,0 \cdot 10^3$ N/m
- trostruke: $1,5 \cdot 10^3$ N/m



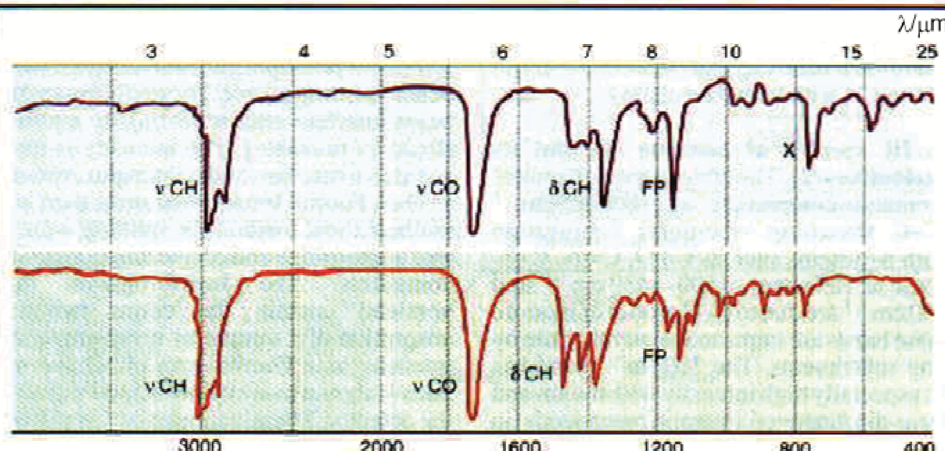


- vibracije:
 - **rastezanje**
 - **svijanje**
- broj vibracija:
 - linearne molekule: **$3N-5$**
 - nelinearne molekule: **$3N-6$**
- uvjet aktivnosti u IR spektru:
 - **promjena električnog dipolnog momenta, p**

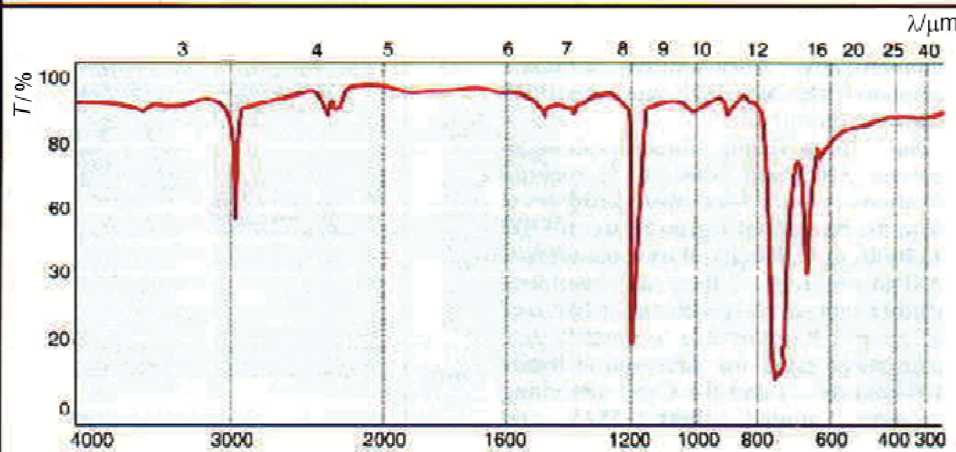




vibracije istežanja i svijanja u infracrvenom spektru

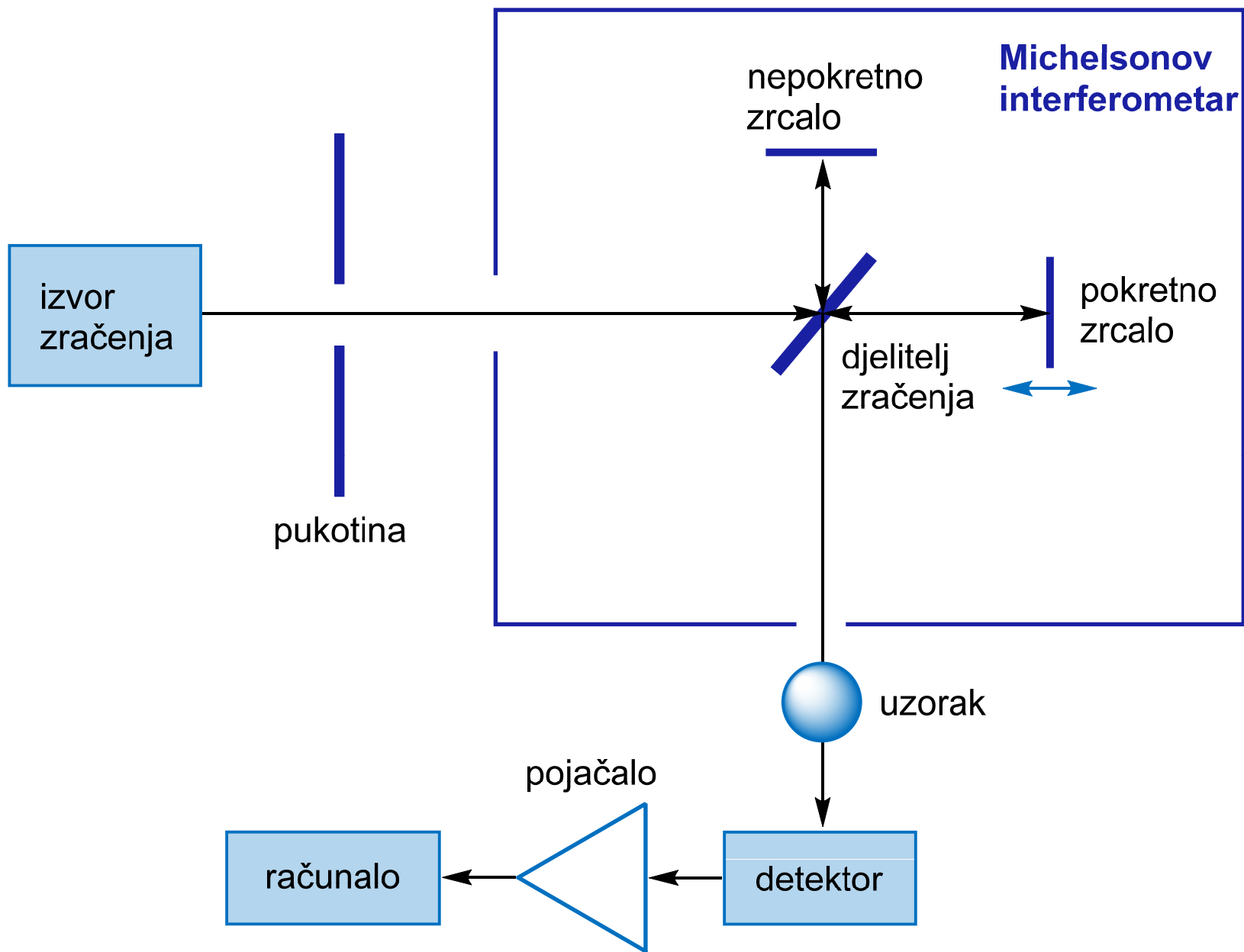


infracrveni spektri uzoraka



infracrveni spektar otapala triklormetana

- funkcijske skupine
- heksan-2-on
($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$)
- heksan-3-on
($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$)
- otapalo



Shematski prikaz FT-IR spektrometra

1. Infracrveni spektar CO ima vibracijski apsorpcijski maksimum pri 2170 cm^{-1} .

a) Kolika je konstanta sile veze dvoatomne molekule CO?

b) Pri kojem se valnom broju pojavljuje odgovarajući maksimum ^{14}CO ?

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Rightarrow k = 4\pi^2 c^2 \mu^2 \tilde{\nu}^2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

a) $\mu = \frac{12u \cdot 16u}{(12+16)u} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ $\tilde{\nu} = 2170 \text{ cm}^{-1} = 217000 \text{ m}^{-1}$

$$k = (217000 \text{ m}^{-1})^2 \cdot 4\pi^2 \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1})^2 \cdot 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = 1907 \text{ N m}^{-1}$$

b) $\mu(^{14}\text{CO}) = \frac{14u \cdot 16u}{(14+16)u} = 1,24 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

pretpostavka: $k(^{12}\text{CO}) \approx k(^{14}\text{CO}) \Rightarrow \frac{\tilde{\nu}(^{12}\text{CO})}{\tilde{\nu}(^{14}\text{CO})} = \sqrt{\frac{\mu(^{14}\text{CO})}{\mu(^{12}\text{CO})}}$

$$\tilde{\nu}(^{14}\text{CO}) = \tilde{\nu}(^{12}\text{CO}) \sqrt{\frac{\mu(^{12}\text{CO})}{\mu(^{14}\text{CO})}} = 2170 \sqrt{\frac{1,14 \cdot 10^{-26}}{1,24 \cdot 10^{-26}}} = 2080 \text{ cm}^{-1}$$

2. a) Izračunajte apsorpcijsku frekvenciju koja odgovara vibraciji rastezanja veze C–H uz pretpostavku da se ta skupina ponaša kao jednostavna dvoatomna molekula C–H.
- b) Ponovite račun za deuteriranu vezu.
- c) Izračunatu vrijednost usporedite s područjem očitanim iz tablica.

k (jednostruka veza) $\approx 500 \text{ N m}^{-1}$

$$\text{a) } \mu(\text{C-H}) = \frac{12u \cdot 1u}{(12+1)u} = 1,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \tilde{\nu}(\text{C-H}) = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}} \sqrt{\frac{500 \text{ N m}^{-1}}{1,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 3033 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b) } \mu(\text{C-D}) = \frac{12u \cdot 2u}{(12+2)u} = 2,85 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu}(\text{C-D}) = \frac{1}{2\pi \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ cm s}^{-1}} \sqrt{\frac{500 \text{ N m}^{-1}}{2,85 \cdot 10^{-27} \text{ kg}}} = 2222 \text{ cm}^{-1}$$

c) podaci iz tablica:

istezanje C–H u aromatskom spoju: $3150\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$

istezanje C–H u alifatskom spoju: $3000\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$

3. Predvidite broj i način osnovnih vibracija molekule HCl.

HCl \rightarrow dvoatomna linearna molekula \Rightarrow

broj vibracija: $3N-5 = 1$ osnovni način vibriranja \Rightarrow

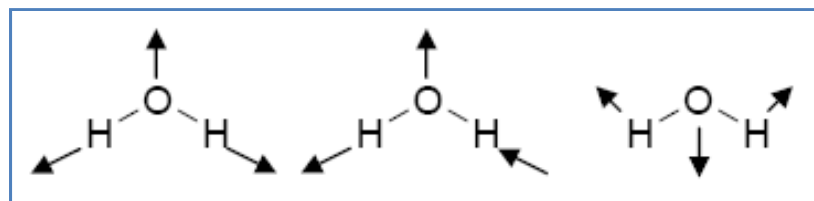
simetrično istezanje HCl:



4. Koliko osnovnih vibracijskih frekvencija možete očekivati u infracrvenom apsorpcijskom spektru: a) H₂O; b) CO₂?

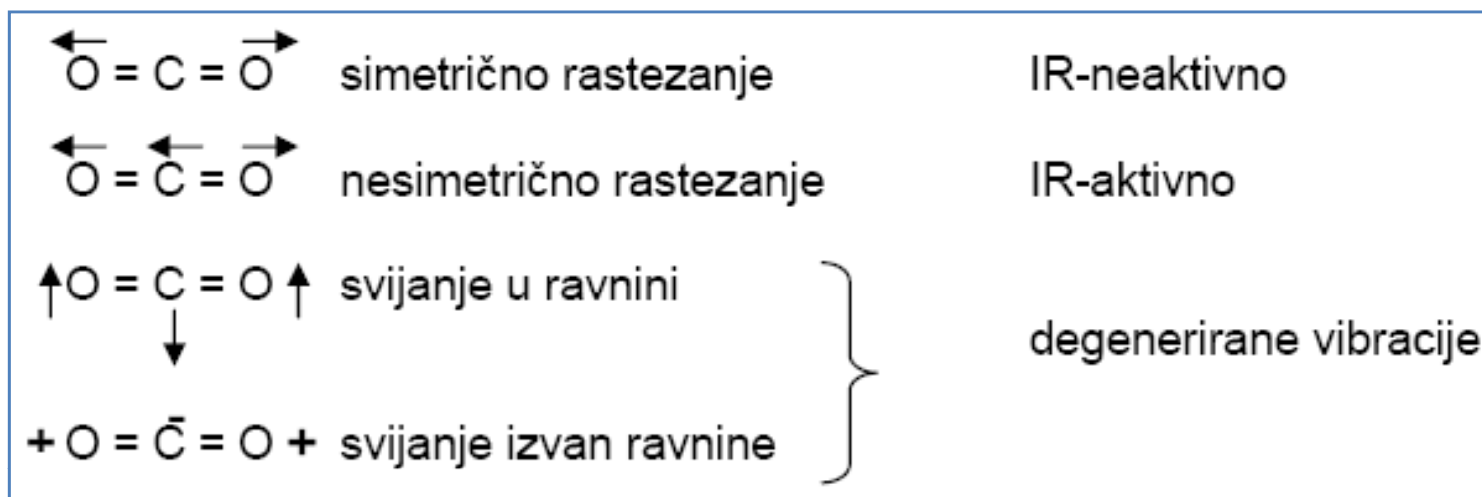
a) H₂O → troatomna svinuta molekula ⇒ broj vibracija:

$$3N-6 = 3 \text{ osnovna načina vibriranja:}$$



b) CO₂ → troatomna linearna molekula ⇒ broj vibracija:

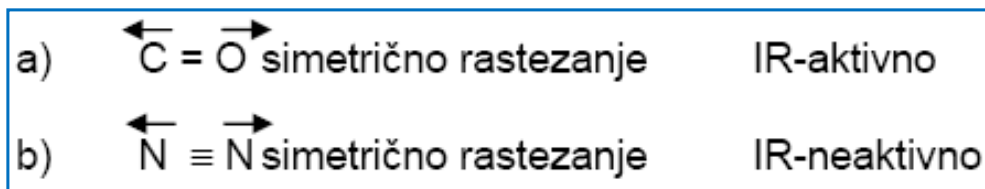
$$3N-5 = 4 \text{ osnovna načina vibriranja:}$$



5. Skicirajte osnovne načine titranja: a) CO; b) N₂.

Infracrveni spektar jednog od ovih plinova ima snažnu apsorpcijsku vrpceu pri 2143 cm⁻¹ i slabu pri 4260 cm⁻¹. Kojem plinu odgovara ovaj spektar?

Navedene apsorpcijske vrpce pripišite odgovarajućim vibracijama.



Spektar odgovara plinu CO čije se vibracije pojavljuju pri:

2143 cm⁻¹ → osnovna vibracija

4260 cm⁻¹ → prvi gornji ili viši ton ("overtone").

6. Dušikov dioksid, NO_2 , ima s obzirom na broj atoma u molekuli mogućnost postojanja u linearnoj ili svinutoj konfiguraciji. IR spektar NO_2 sadrži tri jake vrpce pri 1616 cm^{-1} , 1323 cm^{-1} i 750 cm^{-1} .

Na temelju navedenih podataka pretpostavite vjerojatnu konfiguraciju NO_2 . Koje se vibracije mogu pripisati navedenim vrpicama?

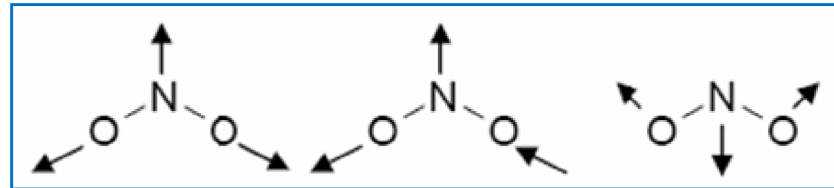
$\text{NO}_2 \rightarrow$ troatomna molekula

I. pretpostavka: linearna konfiguracija \Rightarrow
broj vibracija: $3N-5 = 4$ osnovna načina titranja

$\overleftarrow{\text{O}} = \text{N} = \overrightarrow{\text{O}}$	simetrično rastezanje	IR-neaktivno
$\overleftarrow{\text{O}} = \overleftarrow{\text{N}} = \overrightarrow{\text{O}}$	nesimetrično rastezanje	IR-aktivno
$\uparrow \text{O} = \text{N} = \text{O} \uparrow$ \downarrow	svijanje u ravnini	degenerirane vibracije
$+ \text{O} = \overline{\text{N}} = \text{O} +$	svijanje izvan ravnine	

rezultat: postoje 2 vibracije aktivne u infracrvenom spektru

II. pretpostavka: svinuta konfiguracija \Rightarrow
broj vibracija: $3N-6 = 3$ osnovna načina titranja



**simetrično
istežanje
1323 cm⁻¹
(7,56 μm)**

**asimetrično
istežanje
1616 cm⁻¹
(6,19 μm)**

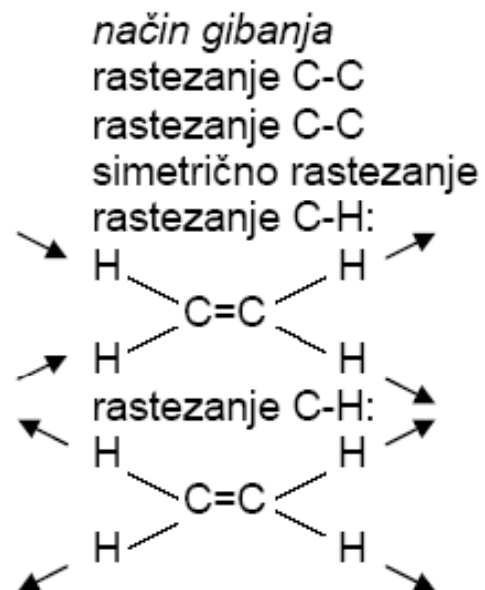
**svijanje
750 cm⁻¹
(13,33 μm)**

rezultat: postoje 3 vibracije aktivne u infracrvenom spektru

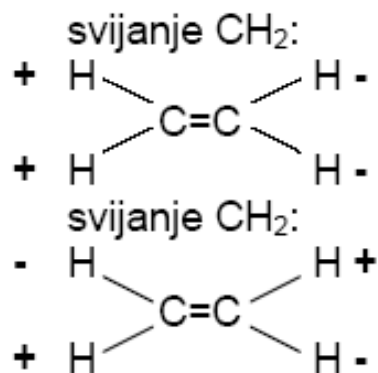
rješenje: NO₂ je svinute konfiguracije

7. Jesu li navedene vibracije aktivne ili neaktivne u infracrvenom spektru?

- molekula*
- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$
 - b) $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$
 - c) SO_2
 - d) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



- e) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



- f) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

- g) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

rješenje:

a) IR-neaktivno;

b) IR-aktivno;

c) IR-aktivno;

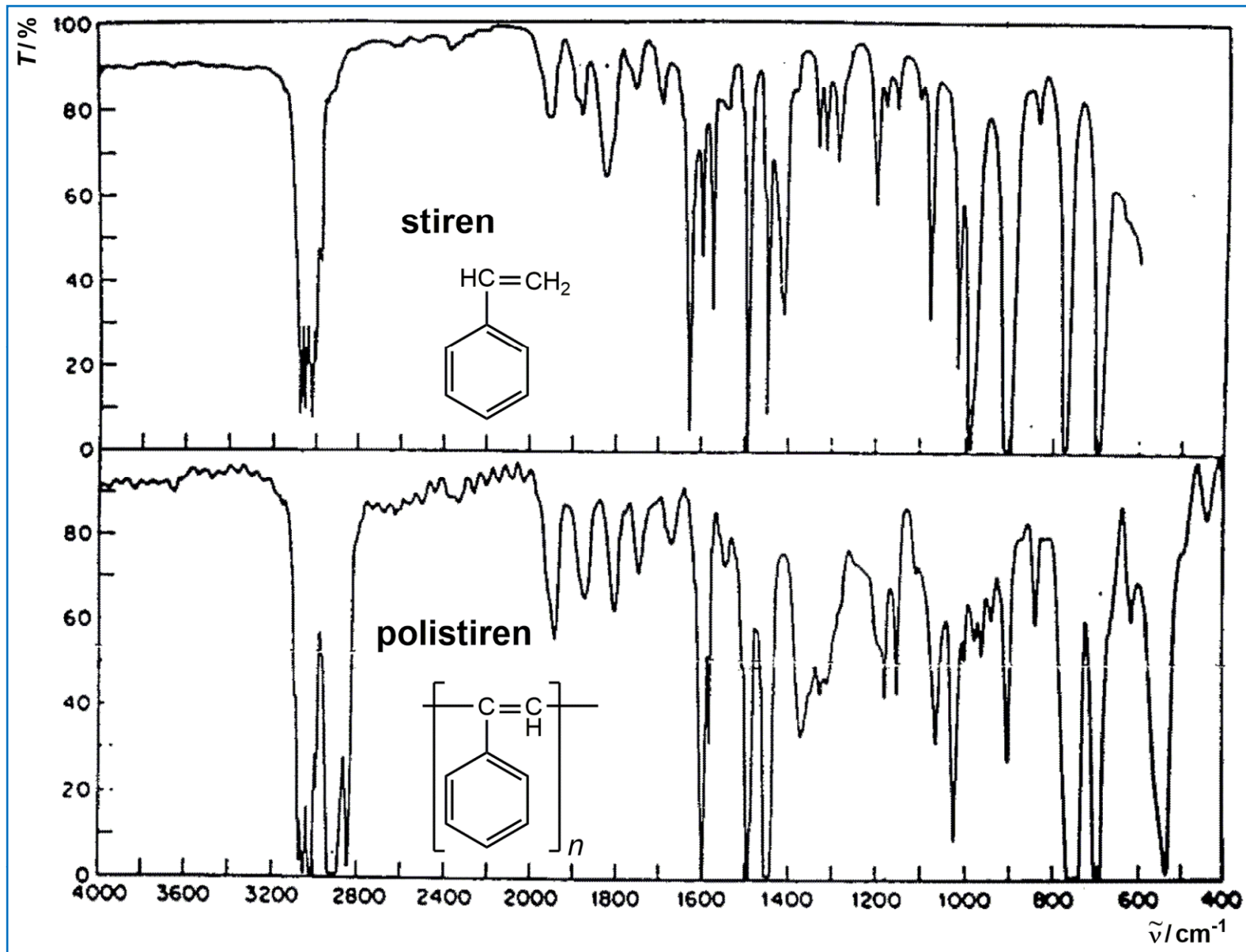
d) IR-aktivno;

e) IR-neaktivno;

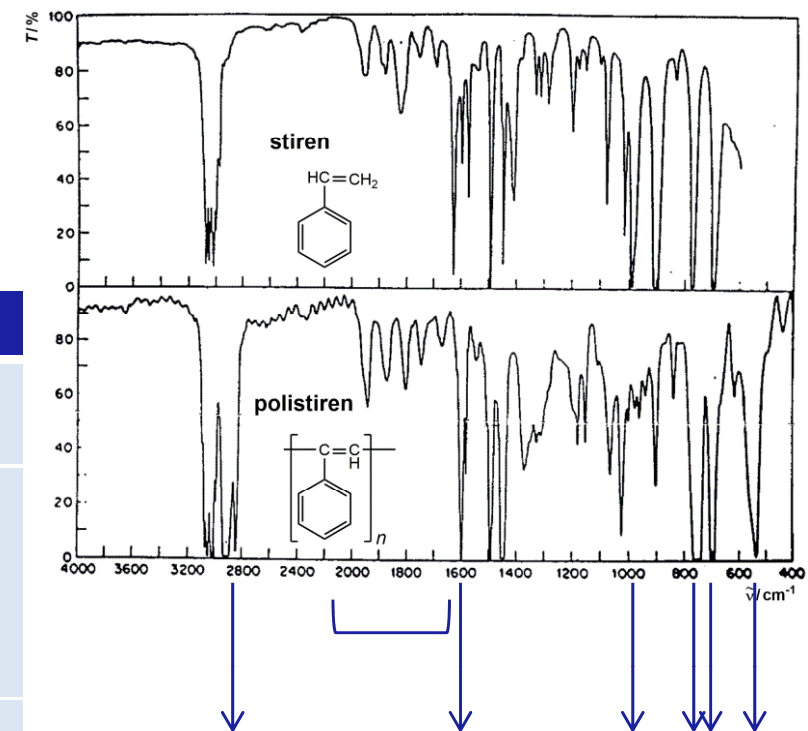
f) IR-neaktivno;

g) IR-neaktivno.

8. Asignirajte glavne apsorpcijske vrpce u infracrvenom spektru stirena. Objasnite promjene u spektru polistirena (stiropora).



Stiren		Polistiren	
> 3000 cm ⁻¹	istezanje C–H, aromatsko i olefinsko	< 3000 cm ⁻¹	istezanje C–H, zasićeni -CH–CH ₂ -
≈2000–1700 cm ⁻¹	kombinacije i gornji tonovi - uzorak karakterističan za supstituente na aromatu	≈2000–1700 cm ⁻¹	kombinacije i gornji tonovi – uzorak karakterističan za supstituente na aromatu
1630 cm ⁻¹	istezanje C=C olefina (vinilna skupina)		nestaje olefinsko istežanje C=C
1600–1550 cm ⁻¹	istežanje C=C aromatskog prstena	1600–1550 cm ⁻¹	istežanje C=C aromatskog prstena mijenja intenzitete
990±5 cm ⁻¹ 910±5 cm ⁻¹	svijanje (deformacija) izvan ravnine C–H veza vinilne skupine (olefin)		nestaje C–H svijanje vinilne skupine
780 cm ⁻¹	svijanje (deformacija) aromatskog C–H	780 cm ⁻¹	svijanje (deformacija) aromatskog C–H
690 cm ⁻¹	deformacija prstena	690 cm ⁻¹	deformacija prstena
		530 cm ⁻¹	deformacija polistirenskog lanca



TEHNIKE SNIMANJA IR SPEKTARA

- krutine
 - razmuljivanje u ulju prozirnem u IR-u (parafinsko ulje, i sl.)
 - miješanje s KBr, prešanje u pastilu
- plinovi
 - ekspanzija plina ili hlapljive tekućine u evakuiranim kivetama, duljine od nekoliko centimetara do nekoliko metara
- tekućine
 - ubrizgavanje u posebno građene kivete

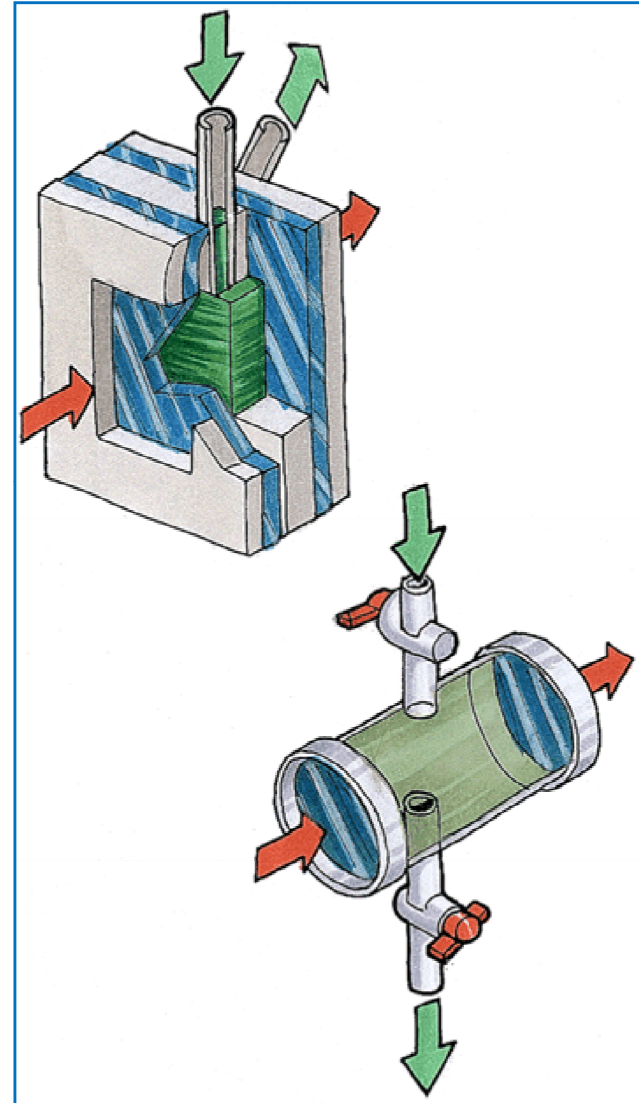


KBr pastile → IR





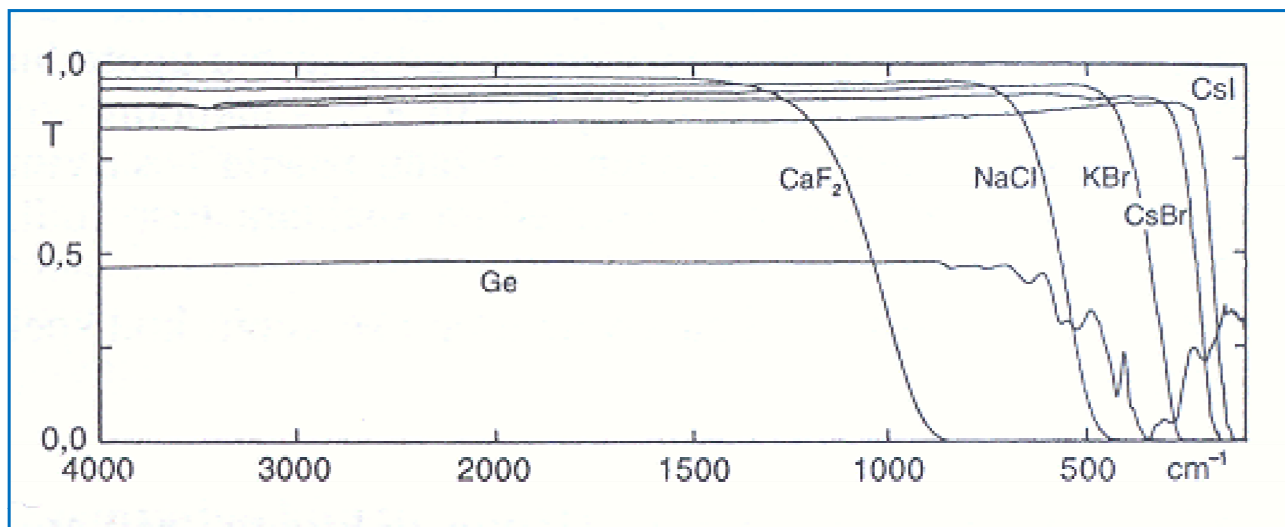
kivete → IR



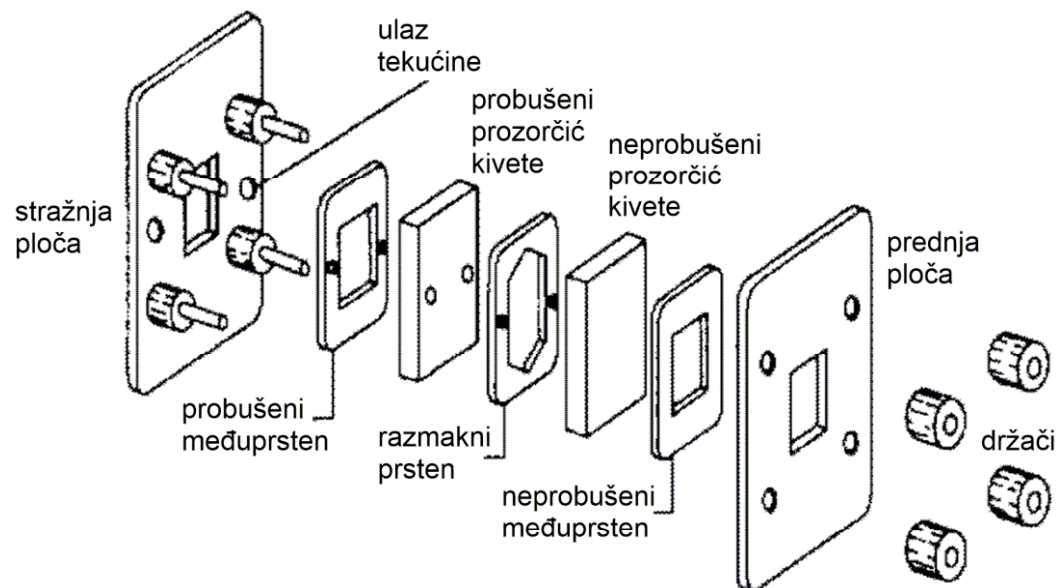
- područja prozirnosti različitih otapala za infracrveno zračenje (označena horizontalnom linijom)



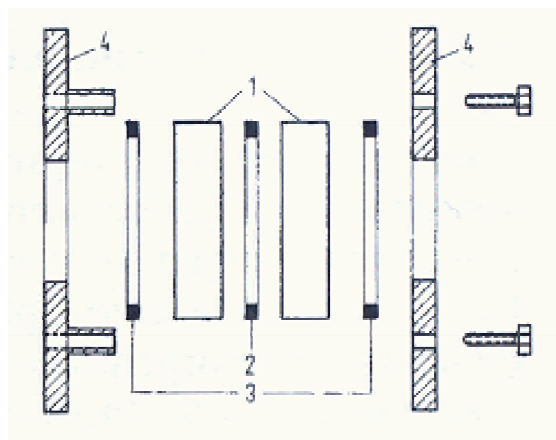
- materijali za prozore kiveta



- izgled kivete za snimanje IR spektara tekućina (debljina 0,01 mm–1 mm)

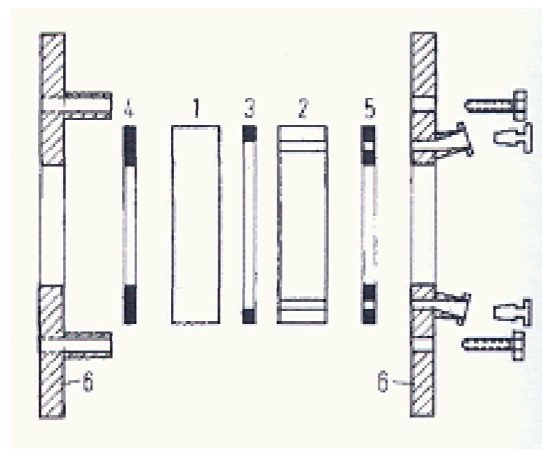


Rastavljiva kiveta



- 1 – prozorčići kivete
- 2 – prsten za razmak (razmakni prsten)
- 3 – međuprsten
- 4 – okvir

Kiveta za kvantitativna mjerenja na tekućinama



- 1 – neprobušeni prozorčić kivete
- 2 – probušeni prozorčić kivete
- 3 – razmakni prsten
- 4 – međuprsten
- 5 – probušeni međuprsten
- 6 – držači

ODREĐIVANJE DEBLJINE SLOJA UZORKA (DEBLJINE KIVETE)

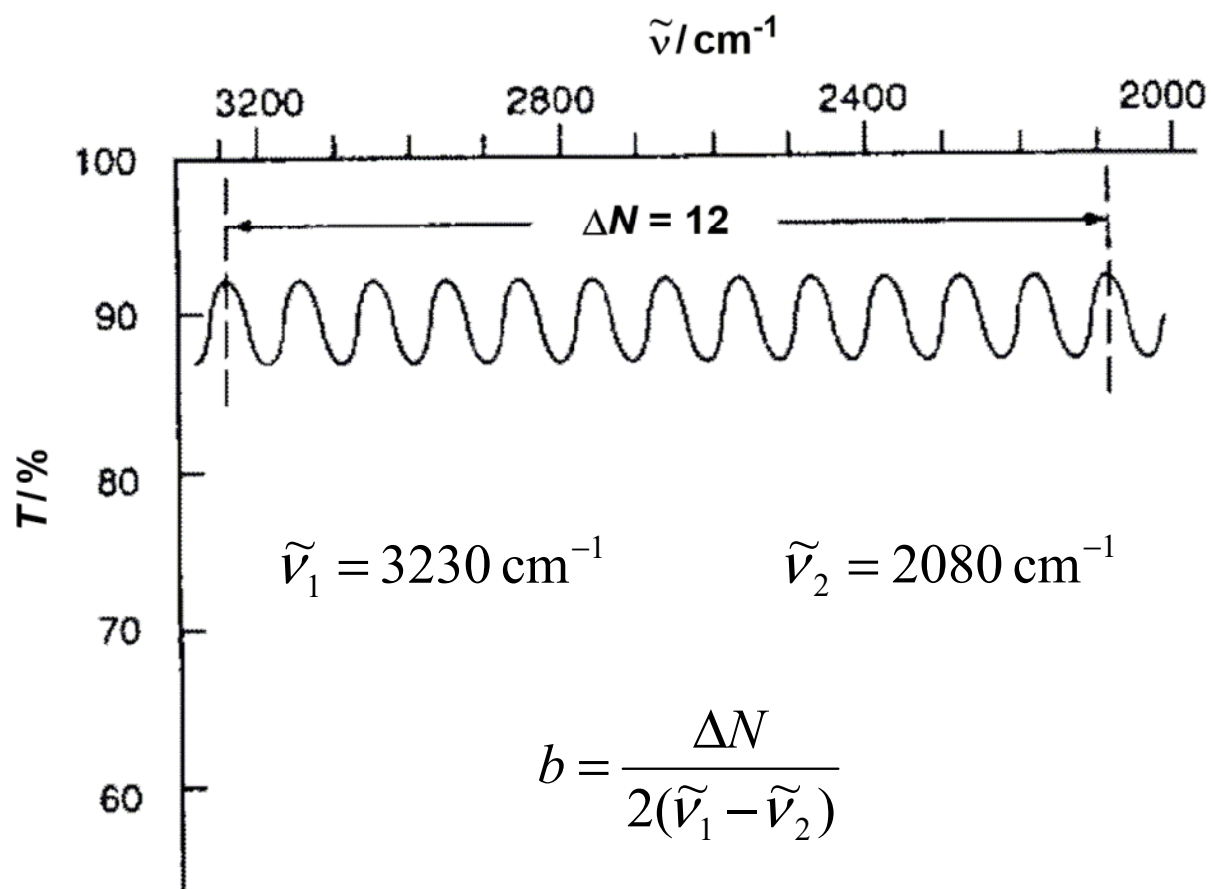
- snimka prazne kivete
 - maksimum se pojavljuje kada je zračenje reflektirano s dvije unutarnje plohe, prošlo put jednak cijelom broju N valnih duljina propuštenog zračenja
- račun duljine puta
 - konstruktivna interferencija: $\lambda = \frac{2b}{N}$
 - računa se broj interferencijskih maksimuma (minimuma) između dvije valne duljine, λ_1 i λ_2 :

$$\Delta N = \frac{2b}{\lambda_1} - \frac{2b}{\lambda_2}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2} \cdot \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2} \cdot \frac{1}{(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)}$$

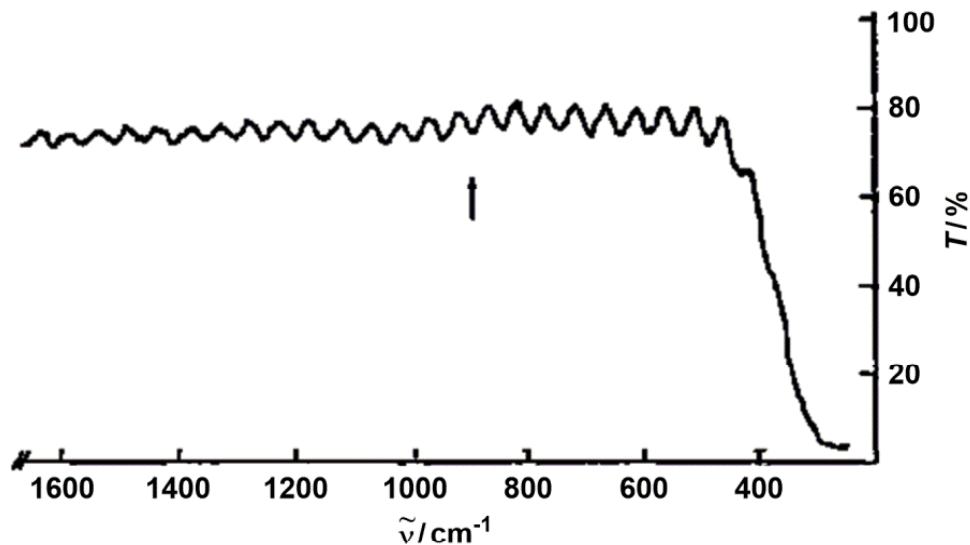
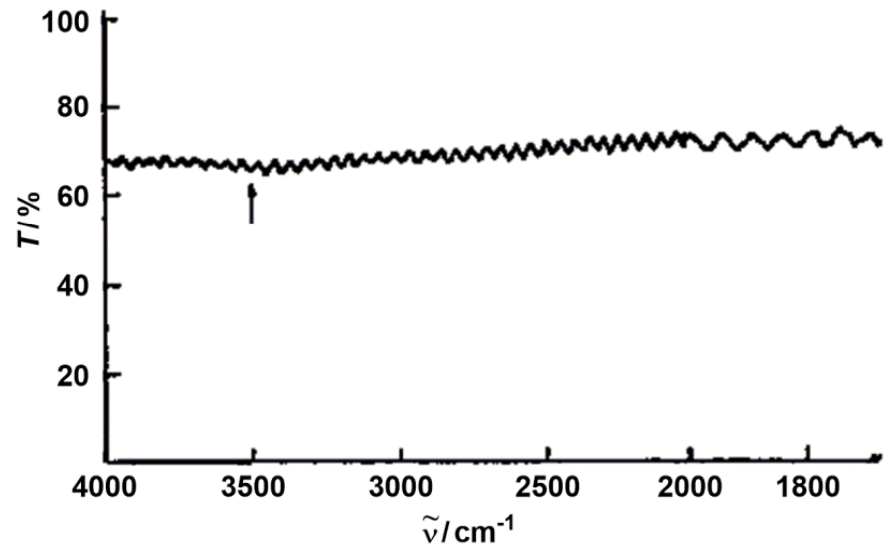
Primjer: određivanje debljine kivete



$$b = \frac{\Delta N}{2(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)}$$

$$b = \frac{12}{2(3230 - 2080)} = 0,0052 \text{ cm}$$

9. Na temelju priložene interferencijske slike izračunajte debljinu kivete za snimanje otopina u infracrvenoj spektroskopiji.



$$\tilde{\nu}_1 = 3500 \text{ cm}^{-1} = 350 \text{ mm}^{-1}$$

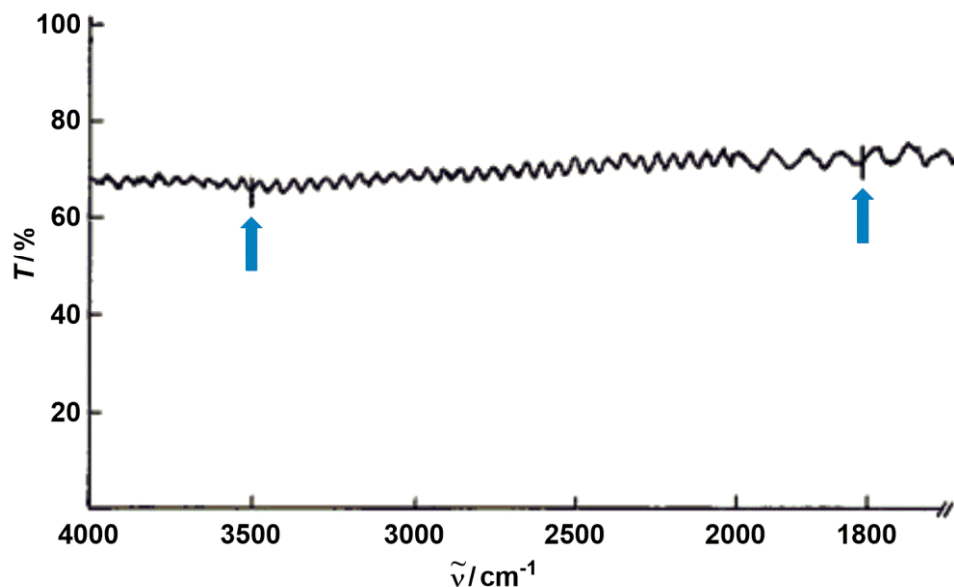
$$\tilde{\nu}_2 = 900 \text{ cm}^{-1} = 90 \text{ mm}^{-1}$$

$$n = 51 \text{ minimum}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2(\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2)}$$

$$b = \frac{51}{2(350 - 90)} = 0,098 \text{ mm}$$

10. Odredite debljinu kivete čija je interferencijska slika prikazana u prilogu.

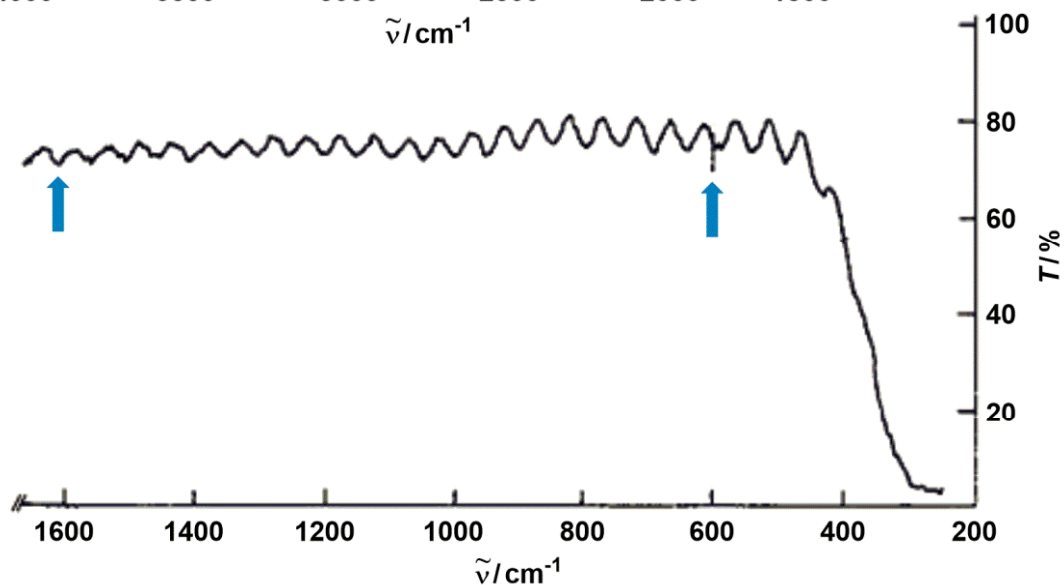


$$\tilde{\nu}_1 = 3500 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 1800 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 34 \text{ minimuma}$$

$$b = \frac{5(34)}{3500 - 1800} = 0,100 \text{ mm}$$



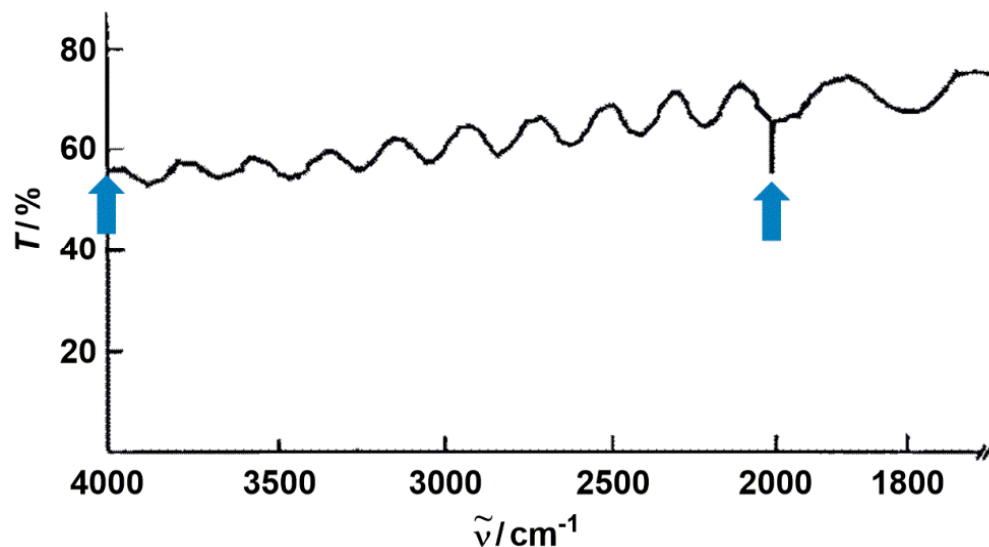
$$\tilde{\nu}_1 = 1600 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 600 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 21 \text{ minimum}$$

$$b = \frac{5(21)}{1600 - 600} = 0,105 \text{ mm}$$

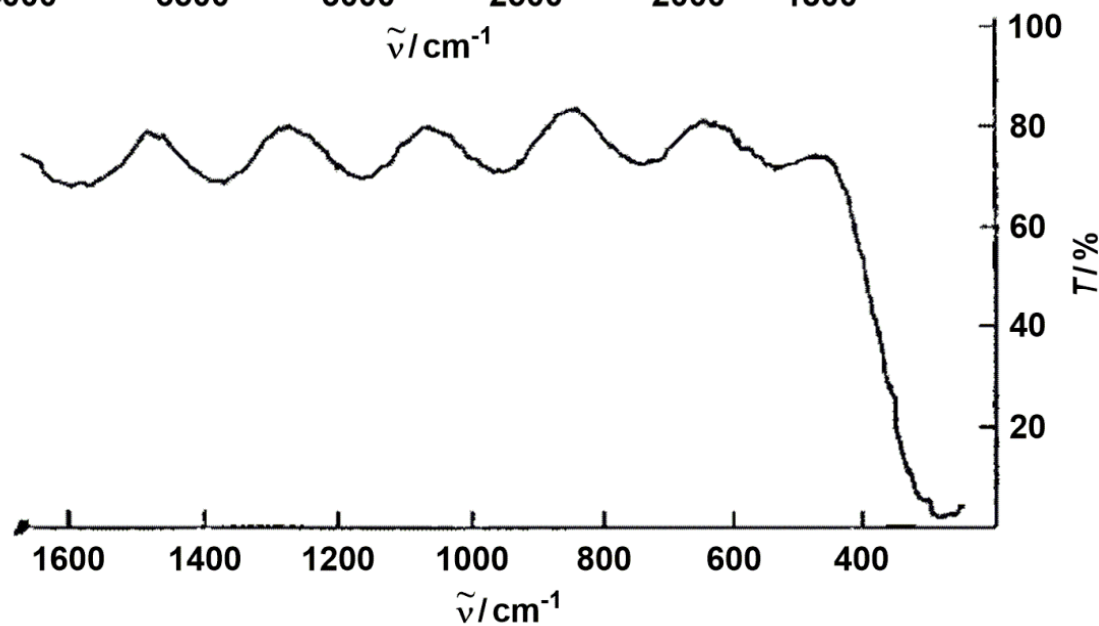
11. Odredite duljinu optičkog puta kivete prema priloženom interferogramu.



$$\tilde{\nu}_1 = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 2000 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 10$$



$$b = \frac{5(10)}{4000 - 2000} = 0,025 \text{ mm}$$

12. Praznoj kiveti određeni su transmitancijski maksimumi pri 1000 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , ... Kolika joj je debljina, uz pretpostavku da je $n = 1$, a zračenje pada okomito na stijenske?

$$\tilde{\nu}_1 = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 1050 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 1100 \text{ cm}^{-1}$$

$$n = 1$$

$$m\lambda = 2bn$$

$$b = \frac{m\lambda}{2n}$$

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}$$

$$b = \frac{m}{2n\tilde{\nu}} \Rightarrow 2b = \frac{m}{n\tilde{\nu}}$$

$$2b = \frac{m_1}{1000 \cdot 1} \Rightarrow 2000 b = m_1$$

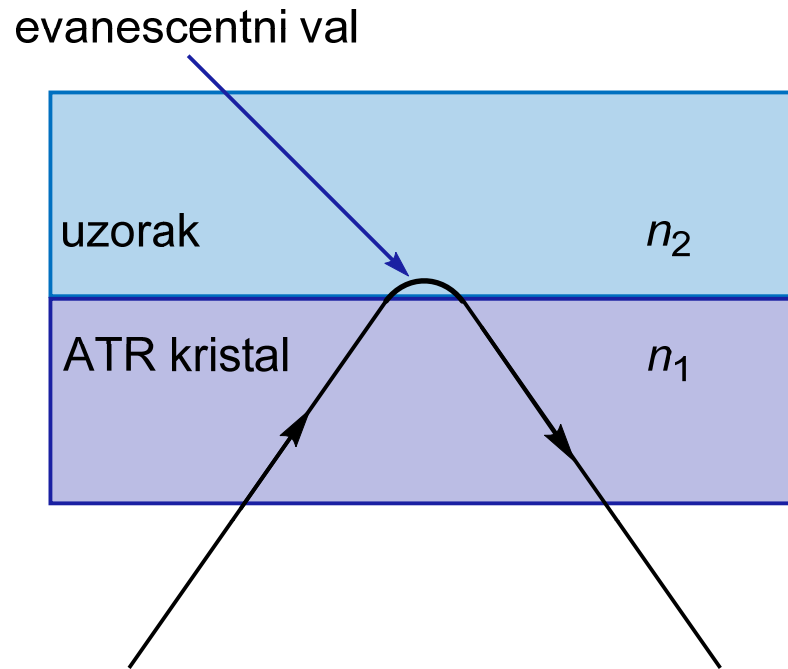
$$2b = \frac{m_1 + 1}{1050 \cdot 1} \Rightarrow 2100 b = m_1 + 1$$

$$2100 b = 2000 b + 1 \Rightarrow b = 0,01 \text{ cm}$$

INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA S UNUTARNJOM REFLEKSIJOM

- tehnika snimanja infracrvenih spektara uzoraka koje je teško snimiti na uobičajen način
- to mogu biti krutine ograničene topljivosti, filmovi, ljepila, niti, paste, prašci, polimeri, gume i sl.
- snop zračenja se reflektira prilikom prolaska iz optički gušćeg u rjeđe sredstvo
- reflektirani dio upadnog zračenja proporcionalan je kutu upada

- refleksija je potpuna pri vrijednosti kritičnog kuta, θ_c
- zračenje neznatno prodire u površinu s koje se reflektira
 - ta se pojava naziva **evanescentni val**
 - ovisi o valnoj duljini, indeksima loma dvaju materijala i kutu upada zračenja
- pritom dolazi do prigušenja snopa zračenja \Rightarrow prigušena ukupna refleksija (engl. ***attenuated total reflection***, **ATR**)
- uzorak se učvrsti uz optički proziran ATR element predviđen za višestruku refleksiju



Shema procesa na ATR elementu

- ATR element ima vrlo velik indeks loma (najčešće kristal ZnSe)
- zračenje se propusti kroz element i reflektira s površine uzorka
- pritom neznatno prodire u uzorak i prigušuje se zbog apsorpcije

- **Snellov zakon:** izračunavanje kuta loma prilikom prelaska zračenja iz jednog sredstva u drugo

$$n_1 \sin a = n_2 \sin b$$

} $n_1, n_2 =$ indeksi loma dva sredstva
 $a =$ upadni kut
 $b =$ kut loma

- s povećanjem kuta a , raste kut b
- za $n_2 < n_1$, postoji kut a , za koji je b jednak $90^\circ \Rightarrow$ zračenje je potpuno reflektirano - takav kut a je **kritični kut θ_c**
- zračenje koje pada na površinu između dva medija pod kutom većim od kritičnog kuta, **potpuno se reflektira od površine**

- račun kritičnog kuta:

$$n_1 \sin \Theta_c = n_2 \sin 90^\circ \Rightarrow \Theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$

- kritični kut ovisan je o razlici indeksa loma dva sredstva

- materijal prizme treba odabrati tako da:

- propušta zračenje
- ima indeks loma veći od indeksa loma uzorka

- propusnost materijala za infracrveno zračenje:

- AgBr \Rightarrow 330– $2,0 \cdot 10^4$ cm⁻¹
- AgCl \Rightarrow 500– $2,5 \cdot 10^4$ cm⁻¹
- CdTe \Rightarrow 430– $1 \cdot 10^4$ cm⁻¹
- Ge \Rightarrow 830–5000 cm⁻¹
- KRS-5 \Rightarrow 250– $1,7 \cdot 10^4$ cm⁻¹
- ZnSe \Rightarrow 670– $2 \cdot 10^4$ cm⁻¹

- indeksi loma dva sredstva funkcija su valne duljine
- upadni kut mora biti veći od kritičnog za sve valne duljine
- općenito, upadni kut može se odrediti pomoću jednadžbe:

$$a + 3 = \sin^{-1} \frac{n_2 + 0,2}{n_1}$$

- dubina prodiranja povezana je s relativnim indeksima loma
- međusobnim približavanjem indeksa loma n_1 i n_2 , povećava se dubina prodiranja
- treba koristiti prizmu s kutom od 45° ili 60°
- upadno zračenje treba padati okomito na prizmu kako bi se smanjila refleksija i lom

13. a) Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 2,03 i uzorka indeksa loma 1,34.
- b) Odredite kut pod kojim mora ulaziti upadno zračenje da se dobije ATR-spektar uzorka.

$$\begin{array}{l} n_1 = 2,03 \\ \hline n_2 = 1,34 \end{array} \quad \text{Snellov zakon: } n_1 \sin a = n_2 \sin b$$

a raste \Rightarrow b raste

kada je $n_2 < n_1$, postoji neki a za $b = 90^\circ$
(pri $b = 90^\circ$ zračenje je potpuno reflektirano)
 $a = \Theta_c$, $b = 90^\circ$

a) kritični kut:

$$n_1 \sin \Theta_c = n_2 \sin 90^\circ$$

$$\sin \Theta_c = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \sin \Theta_c = \frac{1,34}{2,03} = 0,660 \Rightarrow \Theta_c = 41,31^\circ$$

b) upadni kut:

$$\sin(a + 3) = \frac{n_2 + 0,2}{n_1} = \frac{1,34 + 0,2}{2,03} = 0,759 \Rightarrow a + 3 = 49,34^\circ \Rightarrow a = 46,34^\circ$$

14. a) Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 2,12 i uzorka indeksa loma 1,28.
- b) Odredite kut upadnog zračenja koji treba upotrijebiti za opisani uzorak i prizmu.

$$\sin \Theta_c = \frac{1,28}{2,12} = 0,604 \Rightarrow \Theta_c = 37,14^\circ$$

$$\sin(a + 3) = \frac{1,28 + 0,2}{2,12} = 0,698 \Rightarrow a + 3 = 44,28^\circ \Rightarrow a = 41,28^\circ$$

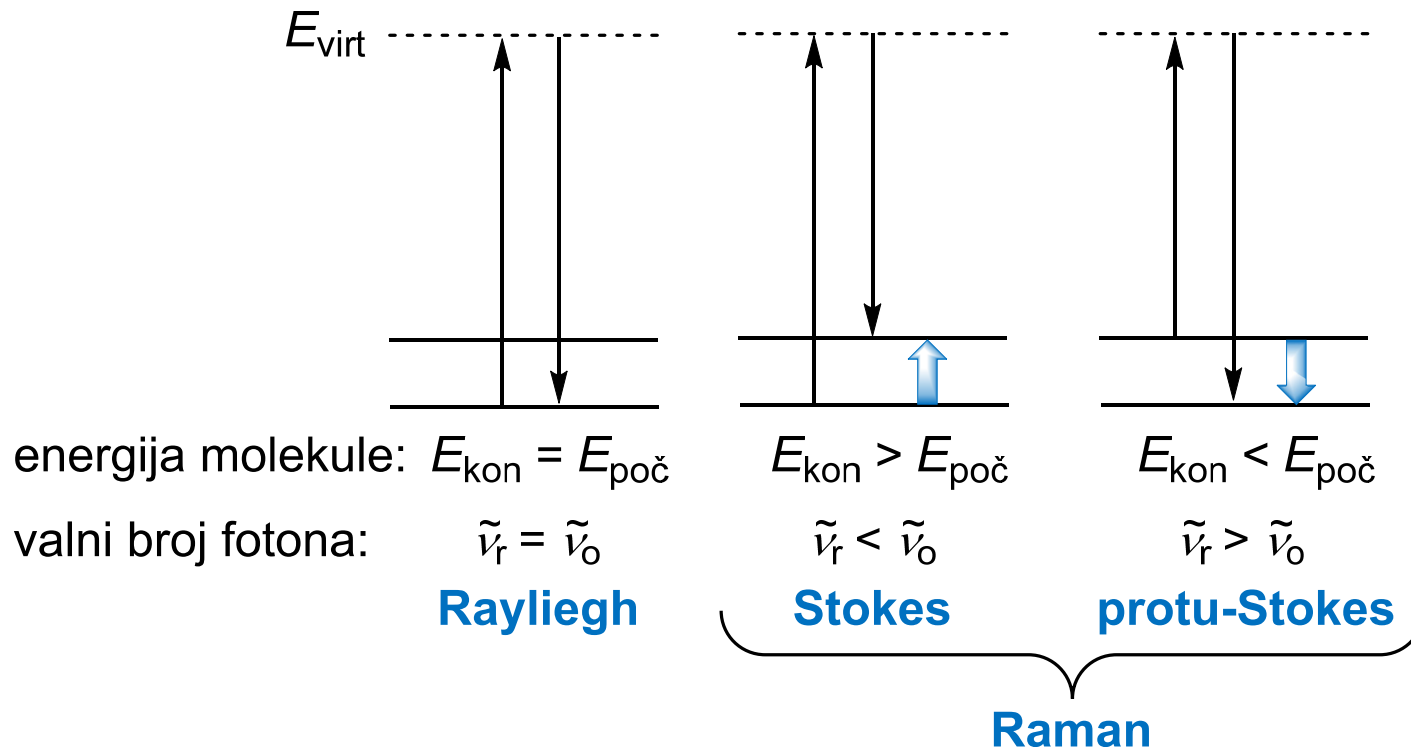
15. a) Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 1,95 i uzorka indeksa loma 1,31.
- b) Odredite kut upadnog zračenja koji treba upotrijebiti za opisani uzorak i prizmu.

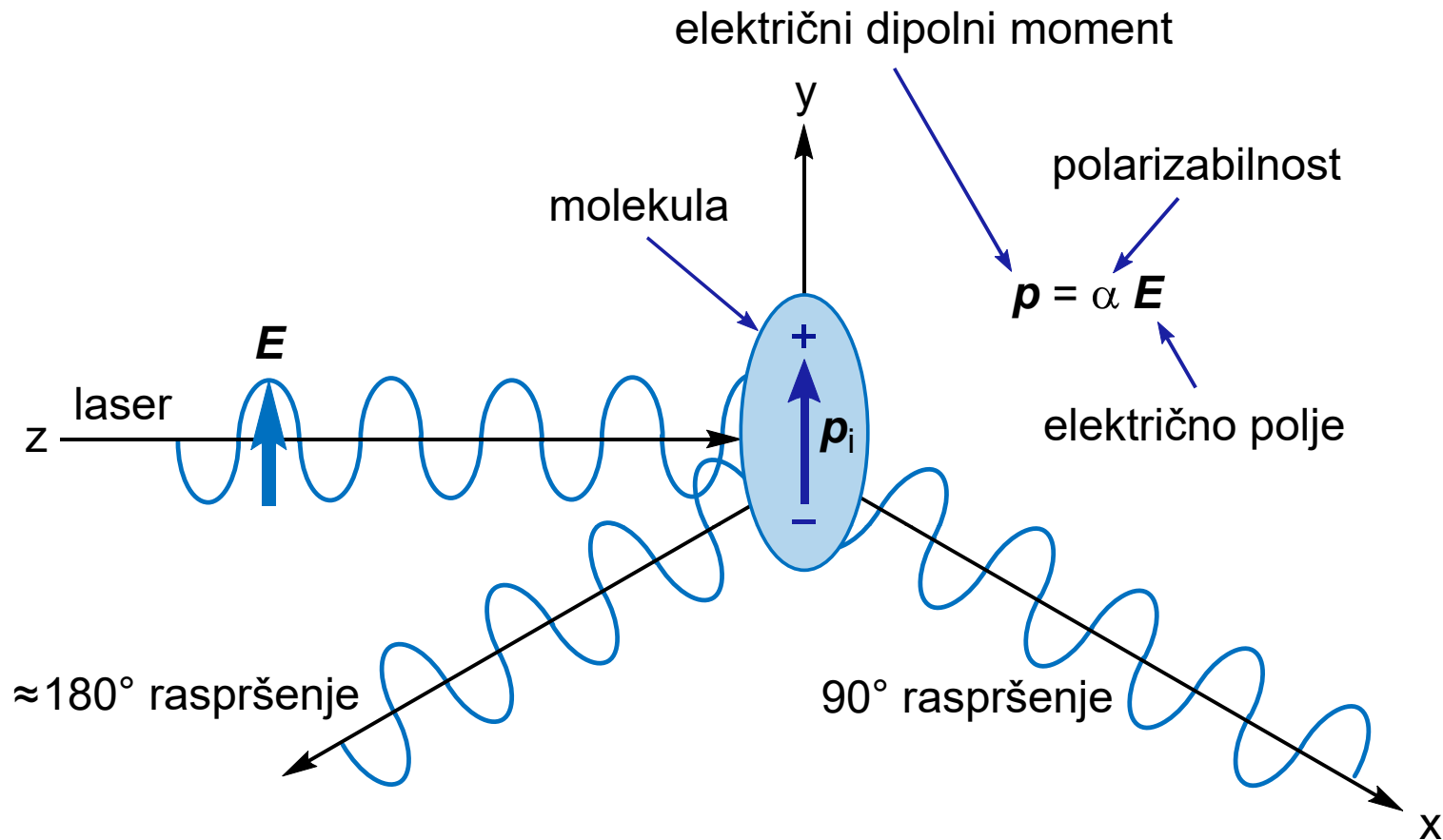
$$\sin \Theta_c = \frac{1,31}{1,95} = 0,672 \Rightarrow \Theta_c = 42,21^\circ$$

$$\sin(a + 3) = \frac{1,31 + 0,2}{1,95} = 0,774 \Rightarrow a + 3 = 50,75^\circ \Rightarrow a = 47,75^\circ$$

RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

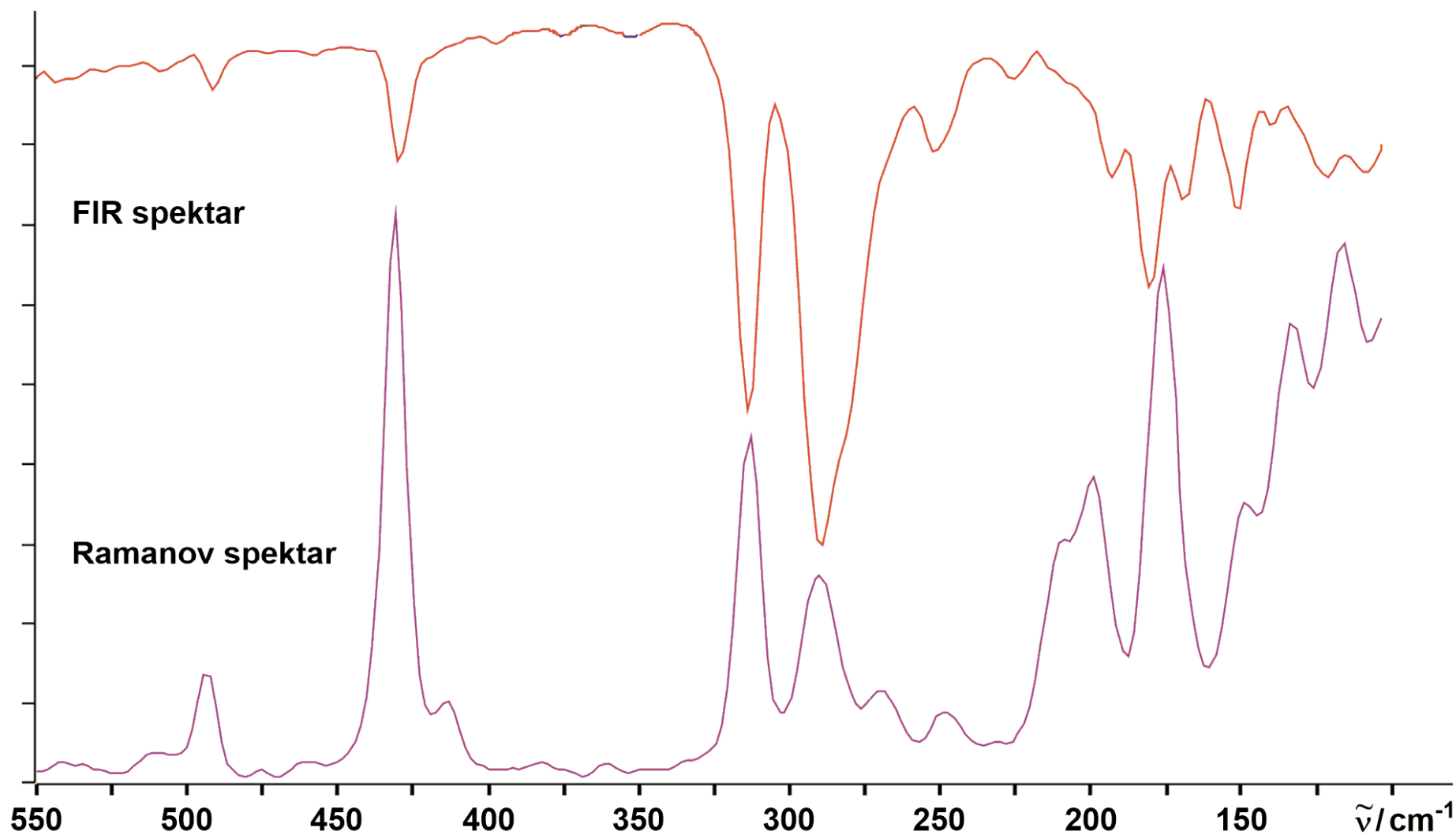
- elastično raspršenje fotona na molekuli - Raylieghovo raspršenje
- neelastično raspršenje fotona na molekuli - Ramanovo raspršenje
 - **Stokesove linije**: smanjenje energije fotona
 - **protu-Stokesove linije**: povećanje energije fotona





Neelastično raspršenje zračenja na molekuli

- uvjet aktivnosti u Ramanovom spektru:
 - **promjena polarizabilnosti molekule, α**

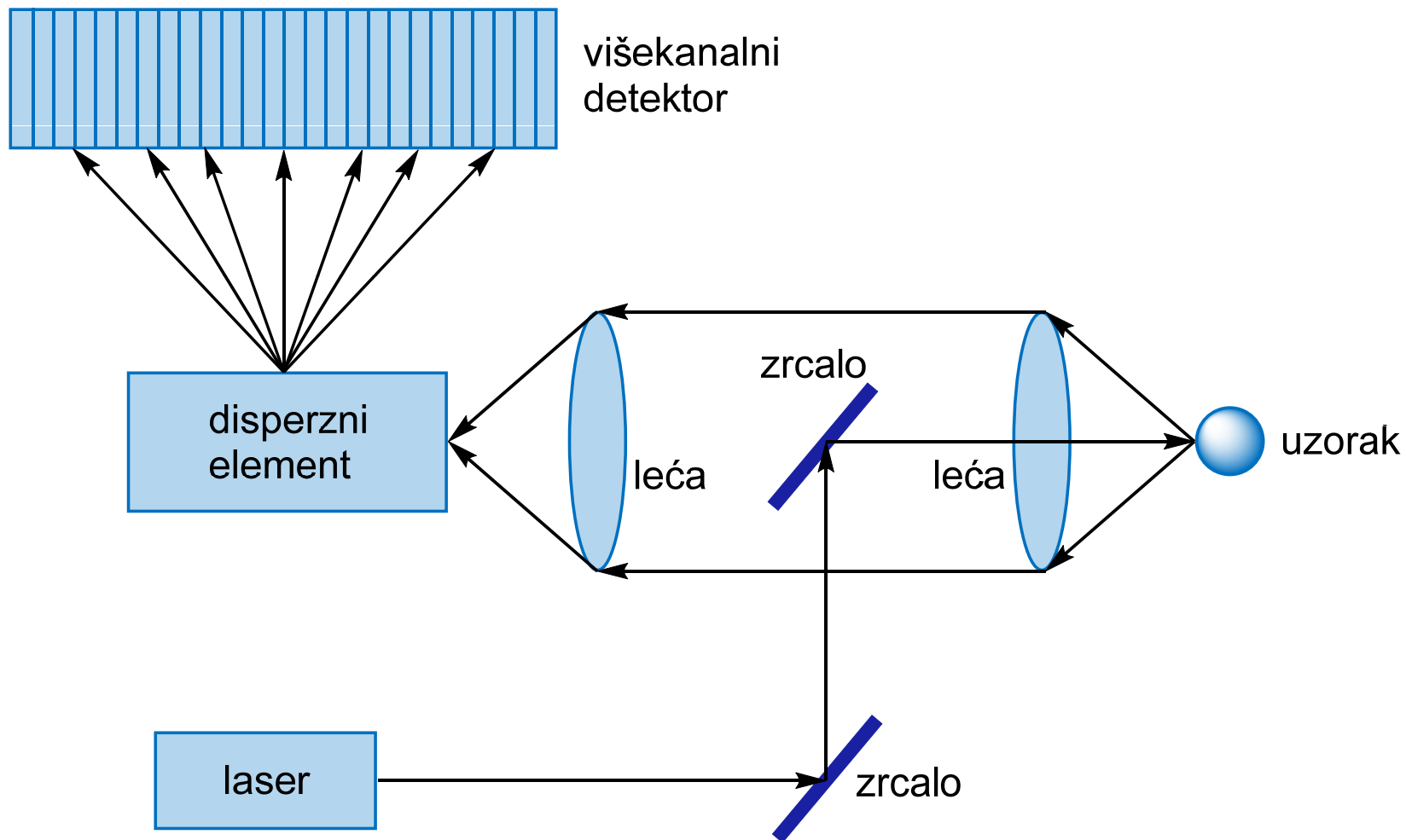


**FIR (gore) i Ramanov (dolje) spektar bakrovog kompleksa -
komplementarnost infracrvene i Ramanove spektroskopije**

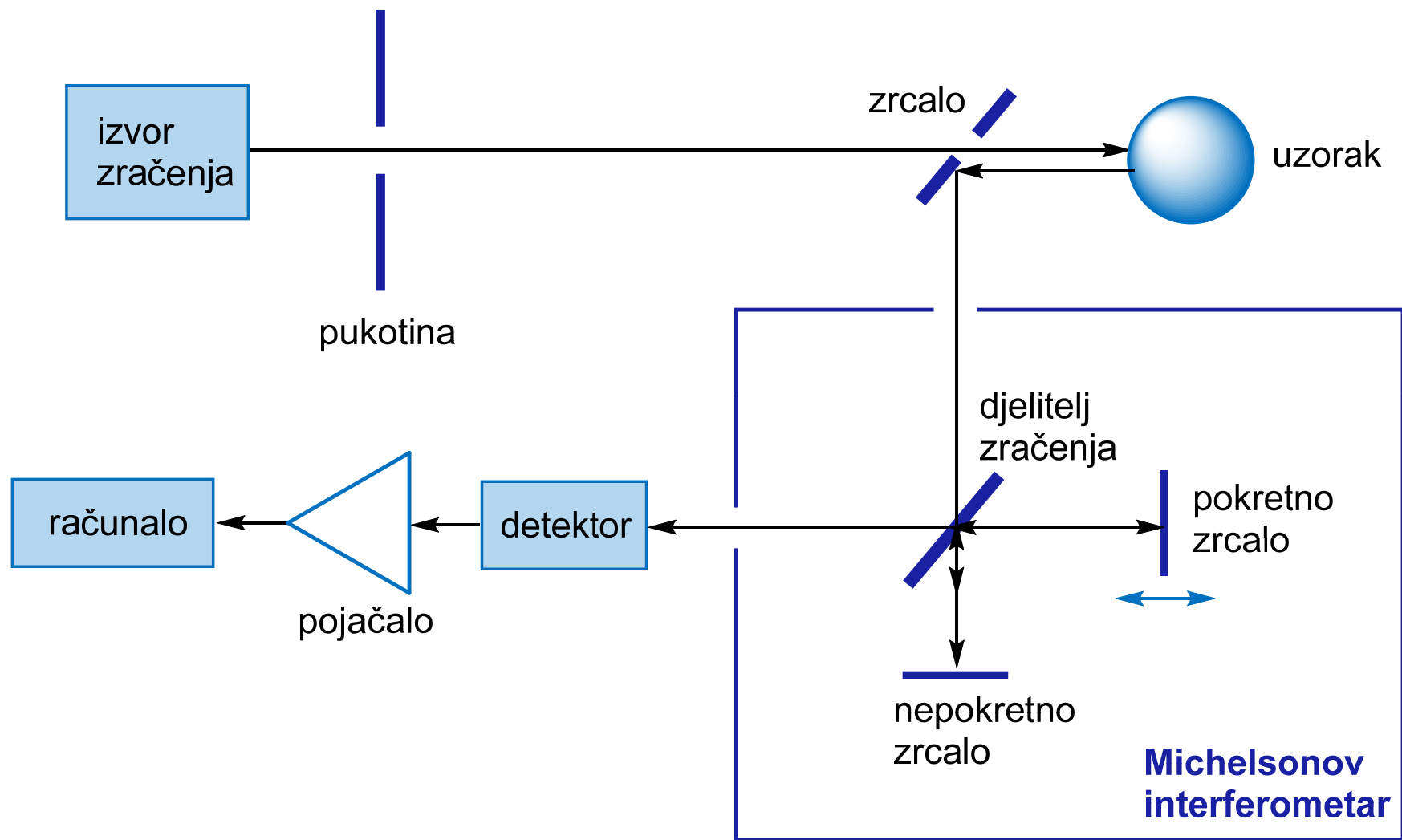
RAMANOV SPEKTROMETAR

DISPERZNI

FT-RAMAN



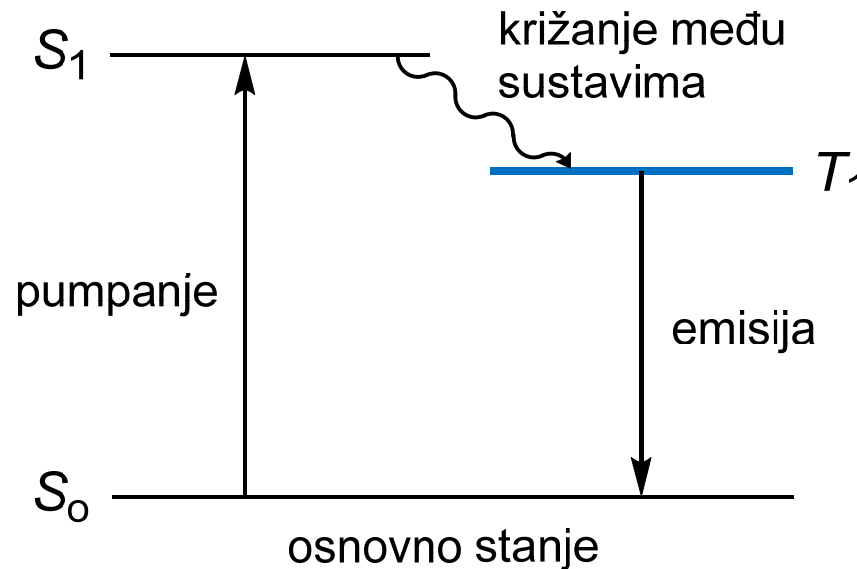
Shematski prikaz disperznog Ramanovog spektrometra



Shematski prikaz FT-Ramanovog spektrometra

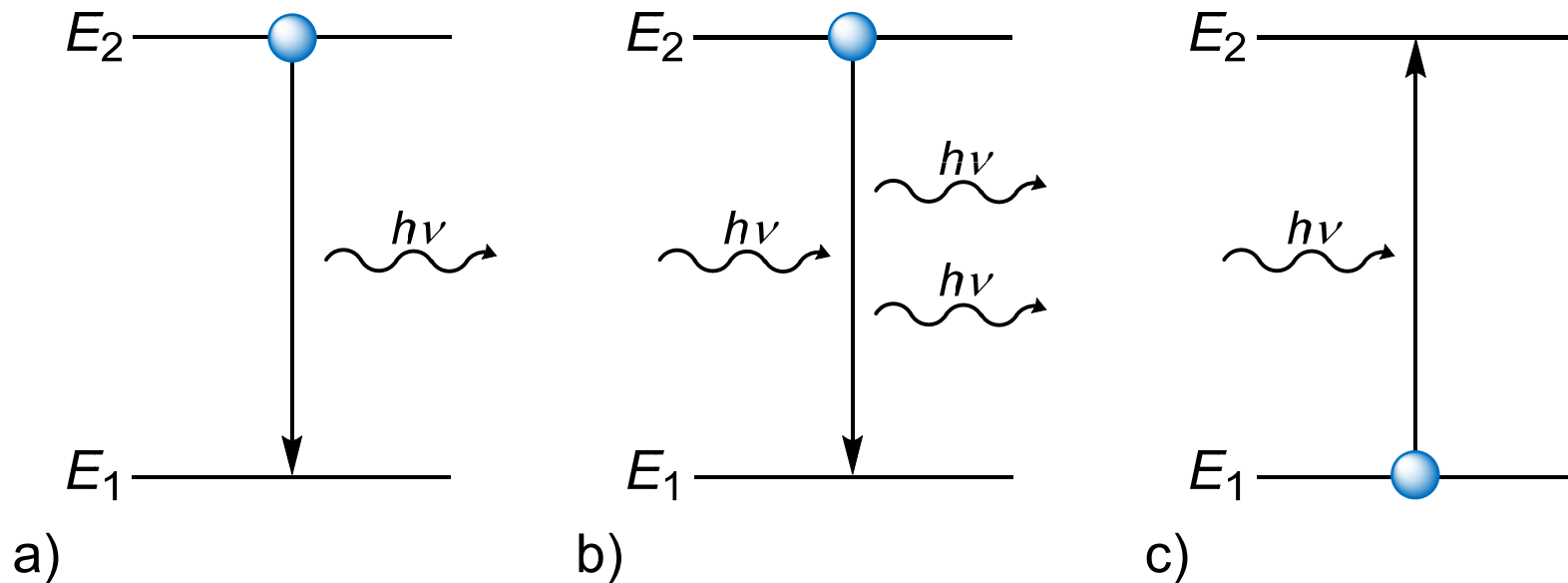
LASERI

- temelje se na stimuliranoj emisiji elektromagnetnog zračenja
- preduvjet za stimuliranu emisiju je postizanje inverzije napučenosti energijskih stanja
- inverzija napučenosti postiže se “pumpanjem” odnosno prelaskom atoma, iona ili molekula iz osnovnog (S_0) u pobuđeno stanje (T_1)



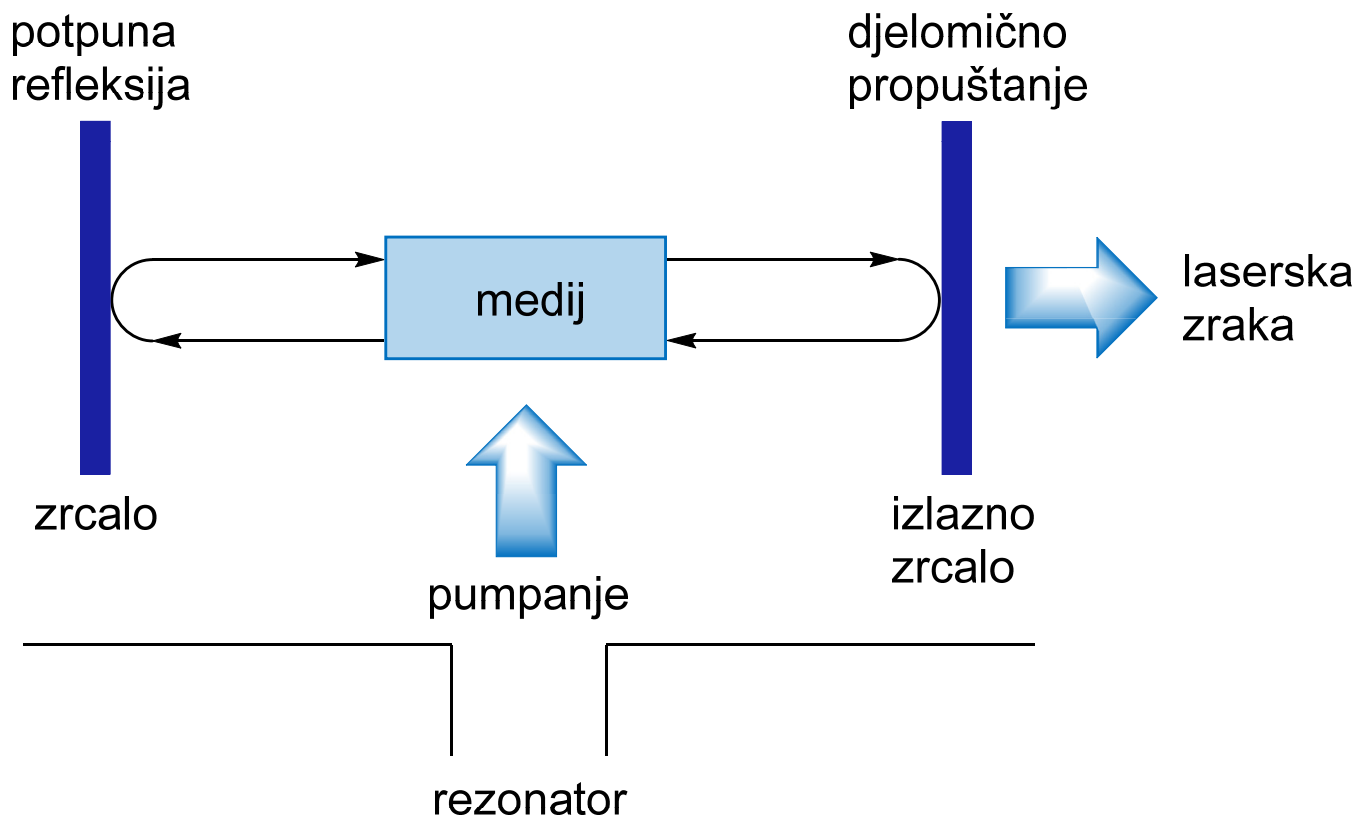
Osnovni procesi u laseru s tri enerzijske razine

- emisija se stimulira zračenjem frekvencije ν , koja odgovara razlici u energijama dvaju stanja, $E_2 - E_1$
- tijekom ovog procesa pobuđeni atomi prelaze u osnovno kvantno stanje uz emisiju velikog broja fotona
- rezultat: koherentno, monokromatsko zračenje velikog intenziteta



Prikaz: a) spontane emisije; b) stimulirane emisije; c) apsorpcije

- laser se sastoji od najmanje tri komponente:
 1. medija u kojem se odvija proces stimulirane emisije
 2. izvora zračenja korištenog za proces pumpanja
 3. dva zrcala za hvatanje zračenja



Presjek unutrašnjosti lasera

NAJVAŽNIJE VRSTE LASERA

→ *He-Ne laser*

- $\lambda = 632,8 \text{ nm}$
- plinski laser
- **izrazito monokromatsko zračenje**
- **relativno povoljan**
- **nizak intenzitet**

→ *Nd:YAG laser*

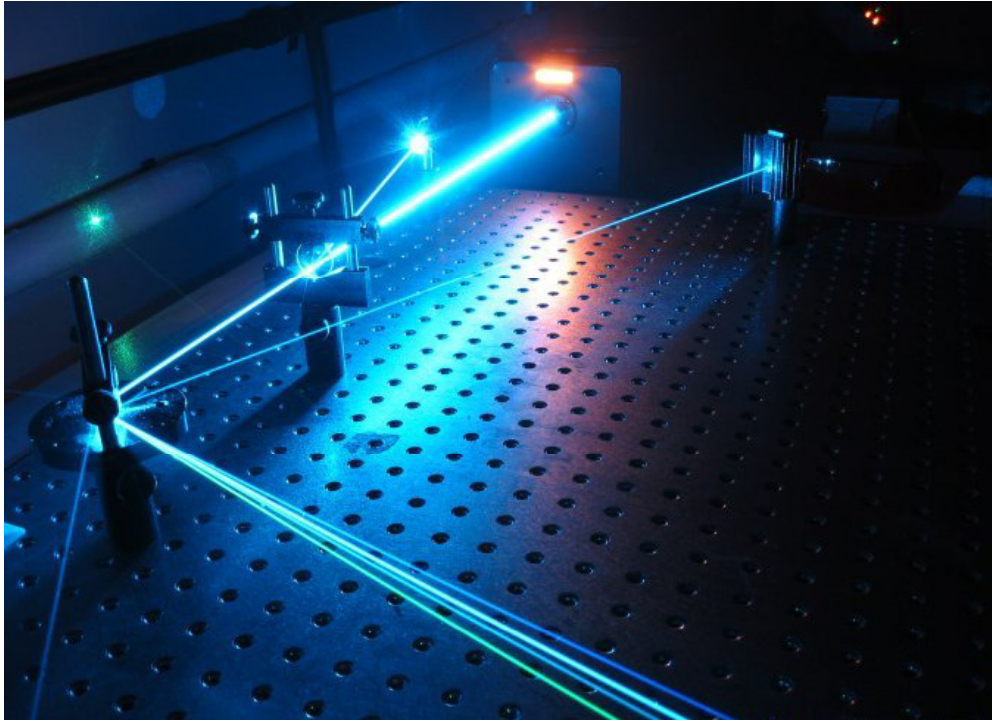
- $\lambda = 1064 \text{ nm}$
- itrijev aluminijev granat (YAG) dopiran neodimijem
- **dugotrajan**
- **male dimenzije**
- **neznatno zagrijavanje**
- **visoka cijena**

→ *Diodni laser*

- $\lambda = 785 \text{ nm}$
- poluvodička dioda
- **izdržljiv**
- **male dimenzije**
- **velika snaga**
- **temperaturna osjetljivost**

→ *Ar-ionski laser*

- $\lambda = 514,5 \text{ nm}$
- plinski laser
- **velik intenzitet**
- **dugotrajan**
- **stabilan**
- **zahtjevan za održavanje**
- **mala efikasnost**



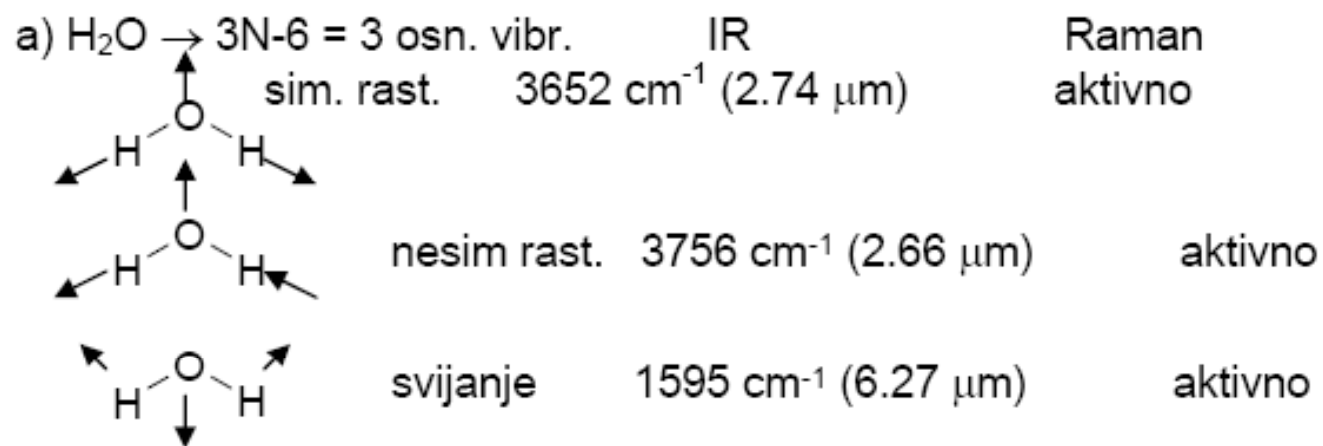
Ar-ionski laser

$\lambda = 514,5 \text{ nm}$; $P = 500 \text{ mW}$

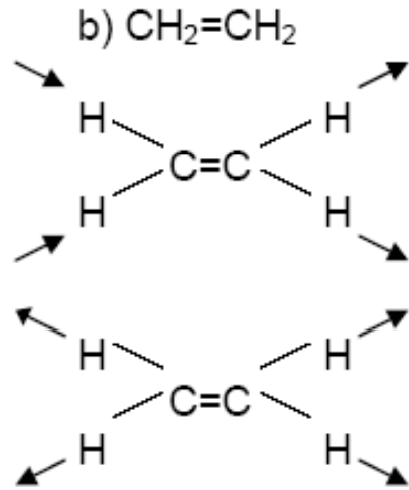
**Ti-safirni laser,
Advanced Titanium-sapphire LASer
(ATLAS, TU München)**
 $\lambda = 800 \text{ nm}$; $P = 300 \text{ TW}$



16. Skicirajte osnovne načine vibriranja i navedite koji od njih su aktivni u infracrvenom, a koji u Ramanovom spektru: a) H₂O; b) C₂H₄; c) C₂H₂.



*međusobno dozvoljeni prijelazi ⇒
molekula nema centar simetrije*

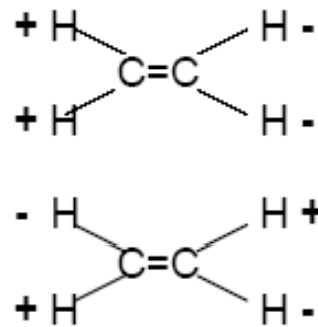


IR
aktivno

Raman
neaktivno

neaktivno

aktivno



neaktivno

aktivno

neaktivno

neaktivno

za prva tri prijelaza vrijedi pravilo
međusobnog isključenja \Rightarrow molekula ima
centar simetrije
zadnji prijelaz pripada zabranjenim
prijelazima

c) CH \equiv CH		IR	Raman
$\overleftarrow{\text{H}} - \text{C} \equiv \text{C} - \overrightarrow{\text{H}}$	sim. rast.	neaktivno	3374 cm ⁻¹
$\text{H} - \overleftarrow{\text{C}} \equiv \overrightarrow{\text{C}} - \text{H}$	sim. rast.	neaktivno	1974 cm ⁻¹
$\overrightarrow{\text{H}} - \text{C} \equiv \text{C} - \overrightarrow{\text{H}}$	nesim. rast.	3287 cm ⁻¹	neaktivno
$\begin{array}{c} \uparrow \qquad \uparrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \downarrow \qquad \downarrow \end{array}$	<i>trans</i> -svijanje (dvostruko degen.)	neaktivno	612 cm ⁻¹
$\begin{array}{c} \uparrow \qquad \uparrow \\ \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \\ \downarrow \qquad \downarrow \end{array}$	<i>cis</i> -svijanje (dvostruko degen.)	729 cm ⁻¹	neaktivno

*vrijedi pravilo međusobnog isključenja \Rightarrow
molekula ima centar smetrije*

17. Pri kojim se valnim duljinama pojavljuju Stokesove i protu-Stokesove Ramanove linije CCl_4 ($\Delta\tilde{\nu} = 218, 314, 459, 762$ i 790 cm^{-1}), ako se kao izvor zračenja koristi:

- a) helij-neonski laser (632,8 nm);
 b) argonski ionski laser (488,0 nm)?

osnovna formula:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{\text{Raman}} - \tilde{\nu}_{\text{izvor}}$$

a) $\lambda_{\text{izvor}} = 632,8 \text{ nm} = 632,8 \times 10^{-7} \text{ cm} \Rightarrow \tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{632,8 \times 10^{-7}} = 15802,78 \text{ cm}^{-1}$

protuStokesove linije: $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	218+15802.78=16020.78	624.19
314	314+15802.78=16116.78	620.47
459	459+15802.78=16261.78	614.94
762	762+15802.78=16564.78	603.69
790	790+15802.78=16592.78	602.67

Stokesove linije: $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	-218+15802.78=15584.78	641.65
314	-314+15802.78=15488.78	645.63
459	-459+15802.78=15343.78	651.73
762	-762+15802.78=15040.78	664.86
790	-790+15802.78=15012.78	666.10

b) $\lambda_{\text{izvor}} = 488.0 \text{ nm} = 488.0 \times 10^{-7} \text{ cm}$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{488.0 \times 10^{-7}} = 20491.80 \text{ cm}^{-1}$$

protuStokesove linije: $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	218+20491.80=20709.80	482.86
314	314+20491.80=20805.80	480.64
459	459+20491.80=20943.80	477.47
762	762+20491.80=21253.80	470.50
790	790+20491.80=21.281.80	469.89

Stokesove linije: $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	-218+20491.80=20273.80	493.25
314	-314+20491.80=20177.80	495.59
459	-459+20491.80=20039.80	499.01
762	-762+20491.80=19729.80	506.85
790	-790+20491.80=19701.80	507.57

ALKANI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
2960	ν_{as} C-H (CH_3)
2930	ν_{as} C-H (CH_2)
2870	ν_{s} C-H (CH_3)
2850	ν_{s} C-H (CH_2)
1470	δ_{as} CH_3
1465	δ CH_2_{sc}
1380	δ_{s} CH_3
1305	δ CH_2_{wg}
1300	δ CH_2_{tw}
720	δ CH_2_{rc}

ALKENI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3100–3000	ν =C-H
1680–1600	ν C=C
1400	δ =C-H _{ip}
1000–600	δ =C-H _{oop}

ALKINI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3300–3250	ν \equiv C-H
2260–2100	ν C \equiv C
700–600	δ \equiv C-H

AROMATSKI SPOJEVI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3100–3000	ν =C-H
2000–1700	viši tonovi; kombinacije
1600–1430	ν C=C
1275–1000	δ =C-H _{ip}
900–690	δ =C-H _{oop}

ANHIDRIDI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
1840–1800	ν C=O
1780–1740	ν C=O
1300–1100	ν C-O

ALDEHIDI I KETONI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
2900–2700	ν C-H (aldehidi)
1740–1720	ν C=O (al aldehidi)
1730–1700	ν C=O (al ketoni)
1720–1680	ν C=O (ar aldehidi)
1700–1680	ν C=O (ar ketoni)

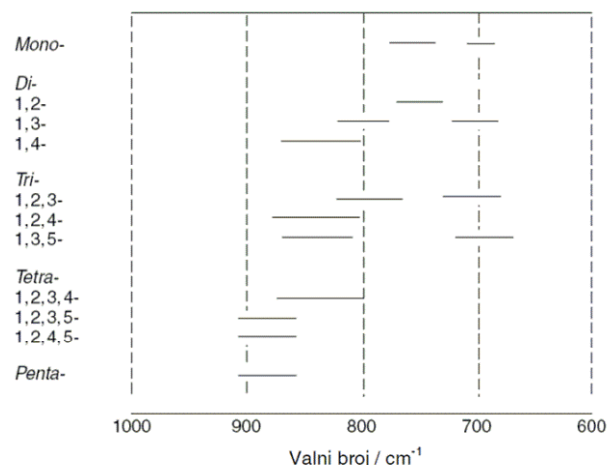
ALKOHOLI I FENOLI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3600	ν O-H (alkoholi)
3550–3500	ν O-H (fenoli)
1300–1000	ν C-O

ETERI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
1300–1000	ν C-O-C

AMINI	
Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3335	ν N-H (dublet za prim amine; singlet za sek amine)
2780	ν N- CH_2
1615	δ NH_2_{sc} ; δ -N-H
1360–1250	ν C-N (ar amini)
1220–1020	ν C-N (al amini)
850–750	δ $\text{NH}_2_{\text{wg, tw}}$
715	δ -N-H _{wg}

**Karakteristične vibracijske vrpce u infracrvenim i Ramanovim spektrima
(1. dio)**

IR vrpce supstituiranih benzena



KARBOKSILNE KISELINE

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3300–2500	ν O–H
1700	ν C=O
1430	δ C–O–H _{ip}
1240	ν C–O
930	δ C–O–H _{oop}

ESTERI

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
1750–1730	ν C=O (al esteri)
1730–1705	ν C=O (ar esteri)
1310–1250	ν C–O (ar esteri)
1300–1100	ν C–O (al esteri)

AMIDI

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3360–3340	ν_{as} N–H (NH ₂ , prim amidi)
3300–3250	ν N–H (sek amidi)
3190–3170	ν_{s} N–H (NH ₂ , prim amidi)
3100–3060	1. viši ton amid II (sek amidi)
1680–1660	ν C=O (amid I; prim amidi)
1680–1640	ν C=O (amid I; sek amidi)
1650–1620	δ NH ₂ (amid II; prim amidi)
1560–1530	δ –N–H, ν C–N (amid II; sek amidi)
750–650	δ –N–H _{wg} (sek amidi)

OSTALI SPOJEVI S DUŠIKOM

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
2260–2240	ν C \equiv N (al nitrili)
2240–2220	ν C \equiv N (ar nitrili)
2180–2110	ν –N \equiv C (al izonitrili)
2160–2120	ν N \equiv N (azidi)
2130–2100	ν –N \equiv C (ar izonitrili)
1690–1620	ν C=N–OH (oksimi)
1680–1650	ν N=O (nitriti)
1660–1620	ν_{as} NO ₂ (nitrati)
1615–1565	ν C=N, ν C=C (piridini)
1560–1530	ν_{as} NO ₂ (al nitro spojevi)
1540–1500	ν_{as} NO ₂ (ar nitro spojevi)
1450–1400	ν N=N (azo spojevi)
1390–1370	ν_{s} NO ₂ (al nitro spojevi)
1370–1330	ν_{s} NO ₂ (ar nitro spojevi)
1300–1270	ν_{s} NO ₂ (nitrati)
965–930	ν N–O (oksimi)
870–840	ν N–O (nitrati)
710–690	δ NO ₂ (nitrati)

**Karakteristične vibracijske vrpce u infracrvenim i Ramanovim spektrima
(2. dio)**

HETEROCIKLIČKI SPOJEVI

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3500–3200	ν N-H
3080–3000	ν C-H
1600–1300	ν prsten
800–600	δ =C-H _{oop}

HALOGENI SPOJEVI

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
1300–1000	ν C-F
800–400	ν C-X (X = F, Cl, Br, I)

SPOJEVI S BOROM

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3300–3200	ν B-O-H
2650–2350	ν B-H
1465–1330	ν B-N
1380–1310	ν B-O
1205–1140	δ -B-H
980–920	δ BH ₂ _{wg}

SPOJEVI SA SILICIJEM

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
3700–3200	ν Si-O-H
2250–2100	ν Si-H
1280–1250	δ Si-CH ₃
1430, 1110	ν Si-C ₆ H ₅
1130–1000	ν Si-O-Si
1110–1050	ν Si-O-C

SPOJEVI SA SUMPOROM

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
2500	ν S-H
1390–1290	ν_{as} SO ₂
1190–1120	ν_{s} SO ₂
1060–1020	ν S=O
700–600	ν C-S
550–450	ν S-S

SPOJEVI S FOSFOROM

Valni broj / cm^{-1}	Vibracija
2700–2100	ν O-H (fosforna kiselina i esteri)
2425–2325	ν P-H (fosforna kiselina i esteri)
2320–2270	ν P-H (fosfini)
1450–1430	ν P-C (ar spojevi fosfora)
1350–1300	ν P=O (ar spojevi fosfora)
1260–1240	ν P=O (al spojevi fosfora)
1250–1160	ν P-O (ar spojevi fosfora)
1090–1080	δ PH ₂ (fosfini)
1050–950	ν_{as} P-O-C (al spojevi fosfora)
1050–870	ν P-O (ar spojevi fosfora)
1050–700	ν P-F
1040–930	ν P-OH (fosforni esteri)
990–910	δ PH ₂ _{wg} (fosfini)
850–500	ν P=S
830–750	ν_{s} P-O-C (al spojevi fosfora)
600–300	ν P-Cl
500–200	ν P-Br; ν P-S

**Karakteristične vibracijske vrpce u infracrvenim i Ramanovim spektrima
(3. dio)**



DODATNI ZADACI

18. Plinoviti HCl ima vrpču u infracrvenom spektru pri 2890 cm^{-1} , koja se pojavljuje zbog vibracije istežanja veze vodik-klor.
- Izračunajte konstantu sile veze.
 - Izračunajte valni broj apsorpcijskog maksimuma za molekulu DCl uz pretpostavku da su konstante sile veza HCl i DCl jednake.

rješenja:

a) $k = 4,79 \text{ N cm}^{-1}$

b) $\tilde{\nu}(\text{D} - \text{Cl}) = 2072 \text{ cm}^{-1}$

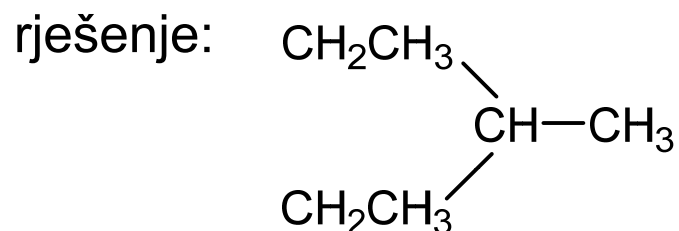
19. Odredite valni broj vibracije istežanja veze $\text{C}\equiv\text{N}$ u molekuli HCN uz pretpostavku da konstanta sile veze iznosi približno 16 N cm^{-1} .

rješenje:

$$\tilde{\nu} = 2049 \text{ cm}^{-1}$$

20. Na temelju podataka dobivenih analizom IR spektra odredite strukturu spoja molekulske formule C_6H_{14} :

- istežanje C–H veze pri 2960 cm^{-1} i 2870 cm^{-1} ;
- svijanje metilenske skupine pri 1461 cm^{-1} ;
- terminalna metilna skupina pri 1380 cm^{-1} ;
- svijanje u ravnini bez promjene kuta etilne skupine pri 775 cm^{-1} .



21. Prijelaz između dvije vibracijske energijske razine CO skupine karboksilatnog aniona nekog organskog spoja rezultira IR vrpcom pri $6,43\text{ }\mu\text{m}$. Izračunajte:

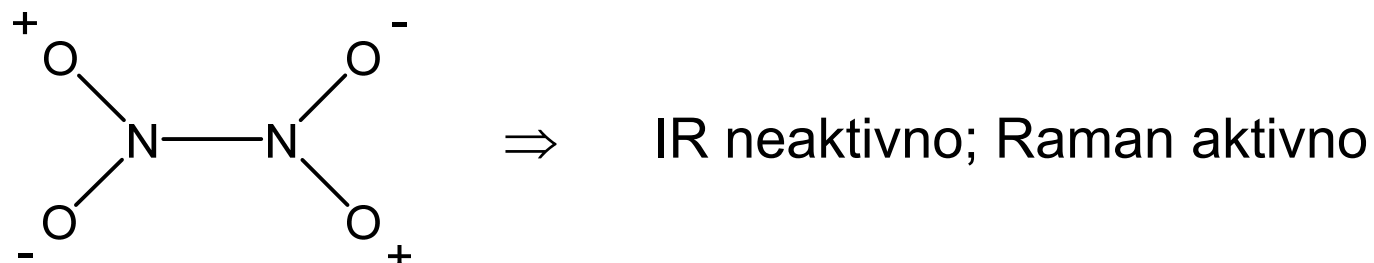
- valni broj ove vrpce;
- frekvenciju vibracije;
- konstantu sile veze C=O skupine ovog spoja.

rješenja:

- $\tilde{\nu} = 1555,21\text{ cm}^{-1}$
- $\nu = 4,67 \cdot 10^{13}\text{ Hz}$
- $k = 9,8\text{ N cm}^{-1}$

22. Skicirajte uvojnu vibraciju planarne molekule N_2O_4 , te predvidite hoće li ova vibracija biti aktivna u infracrvenom ili u Ramanovom spektru.

rješenje:



23. Vežanje alilne skupine na krajeve lanca barbiturata povezano je s pojavom snažnih apsorpcijskih vrpca pri 10,1 i 10,8 μm . Kakva bi se promjena u tim apsorpcijskim vrpcama mogla očekivati zamjenom vodikovog atoma na središnjem ugljikovom atomu alilne skupine bromovim atomom?

24. Vibracije ugljikova disulfida koje su aktivne u IR spektru, neaktivne su u Ramanovom spektru i obrnuto. Nasuprot tome, vibracije dušikova(I) oksida su istodobno aktivne i u Ramanovom i u IR spektru. Što se na temelju toga može zaključiti o strukturi N_2O i CS_2 ? Objasnite!

25. Infracrveni spektar molekule HCN ima tri apsorpcijske vrpce pri 3321, 2089 i 712 cm^{-1} . Može li se iz ovih podataka zaključiti je li molekula HCN linearna ili svinuta? Objasnite!
26. Koja je razlika između vibracija višeatomnog harmoničnog i neharmoničnog oscilatora? Kako se to odražava na infracrvene i na Ramanove spektre?
27. Skicirajte najvažnije vibracije u IR i Ramanovim spektrima *cis*- i *trans*-1,2-dikloretilena.
28. a) Što je električni dipolni moment? Koja je njegova uloga u nastanku spektara IR?
b) Što je polarizabilnost? Koja je njegova uloga u nastanku Ramanovih spektara
29. a) Poredajte prema padajućim vrijednostima valnih brojeva: C=O, C–H, O–H.
b) "Nujol" je tržišni naziv alifatskog ugljikovodika koji se rabi kao sredstvo za razmuljivanje krutih uzoraka u analizi pomoću spektroskopije IR. Može li se "Nujol" koristiti za analizu spojeva s navedenim funkcijskim skupinama? Objasnite.

30. Koja je osnovna apsorpcijska frekvencija (Hz) neke vibracije, ako je prvi gornji ton (viši harmonik) opažen pri 1820 cm^{-1} ?

rješenje: $\tilde{\nu} = 910 \text{ cm}^{-1}$

31. Odredite valne brojeve apsorpcijskih maksimuma na temelju priloženih vrijednosti konstanti sile veze, uz pretpostavku da se radi o jednostavnim dvoatomnim molekulama:

- a) C–H veza u etanu ($k = 5,1 \text{ N cm}^{-1}$);
- b) C–H veza u acetilenu ($k = 5,9 \text{ N cm}^{-1}$);
- c) C=C veza u benzenu ($k = 7,6 \text{ N cm}^{-1}$);
- d) C≡N veza u acetonitrilu ($k = 17,5 \text{ N cm}^{-1}$);
- e) C–C veza u etanu ($k = 4,5 \text{ N cm}^{-1}$);
- f) C=O veza u formaldehidu ($k = 12,3 \text{ N cm}^{-1}$).

rješenja:

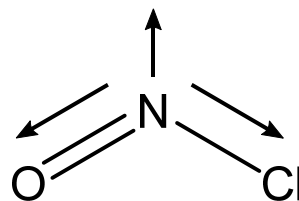
- a) $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$
- b) $\tilde{\nu} = 3283 \text{ cm}^{-1}$
- c) $\tilde{\nu} = 1466 \text{ cm}^{-1}$
- d) $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$
- e) $\tilde{\nu} = 1128 \text{ cm}^{-1}$
- f) $\tilde{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$

32. Svinuta troatomna molekula NOCl ima jake apsorpcijske vrpce pri 5,56 μm , 16,89 μm i 30,10 μm . Skicirajte osnovne načine vibriranja NOCl i pripišite ih odgovarajućim apsorpcijskim vrpcoma.

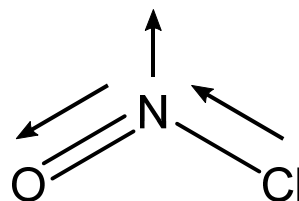
rješenje:

Osnovne vibracije

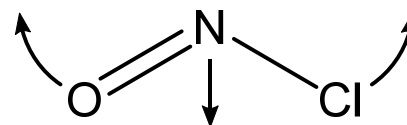
1. simetrično istežanje (16,89 μm)



2. nesimetrično istežanje (5,56 μm)



3. svijanje (30,10 μm)



33. IR spektar N_2O ima jake apsorpcijske vrpce pri 2224, 1285 i 579 cm^{-1} , te nekoliko vrpca manjeg intenziteta pri 2563 i 2798 cm^{-1} . Na temelju činjenice da je N_2O linearna molekula i navedenih podataka, utvrdite je li raspored atoma u molekuli N–N–O ili N–O–N. Koji se načini vibracije mogu pripisati spomenutim apsorpcijskim vrpca?

rješenje:

Raspored atoma u molekuli je N–N–O.

34. Prisutnost etena u uzorcima etana može se odrediti mjerenjem apsorbancije pri 2080 cm^{-1} . Na temelju navedenih podataka odredite maseni udio etena (%) u nekom uzorku etana, za koji je mjerenjem istim instrumentom i u istoj mjernoj posudici određena apsorbancija vrijednosti 0,412.

% etena	0,50	1,00	2,00	3,00
apsorbancija	0,12	0,24	0,48	0,72

rješenje:

$$w(\text{eten}) = 1,72 \%$$

35. Izračunajte najmanje koncentracije navedenih spojeva koje se mogu detektirati, ako se mjerenja provode u kivetama debljine 0,05 mm, a transmitancija se na IR spektrometru može očitati s točnošću od 1%.

- | | |
|---|--|
| a) fenol pri 3600 cm^{-1} | $\varepsilon = 5000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ |
| b) anilin pri 3480 cm^{-1} | $\varepsilon = 2000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ |
| c) akrilonitril pri 2250 cm^{-1} | $\varepsilon = 590\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ |
| d) aceton pri 1720 cm^{-1} | $\varepsilon = 8100\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ |
| e) izocijanat pri 2100 cm^{-1} | $\varepsilon = 17000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ |

rješenja:

- a) $c = 1,75 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$
- b) $c = 4,36 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$
- c) $c = 1,48 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$
- d) $c = 1,08 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$
- e) $c = 5,14 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$