

§ 5. MOLEKULARNA SPEKTROSKOPIJA

5.1. Opća načela molekularne spektroskopije

Z125. 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 $1592 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

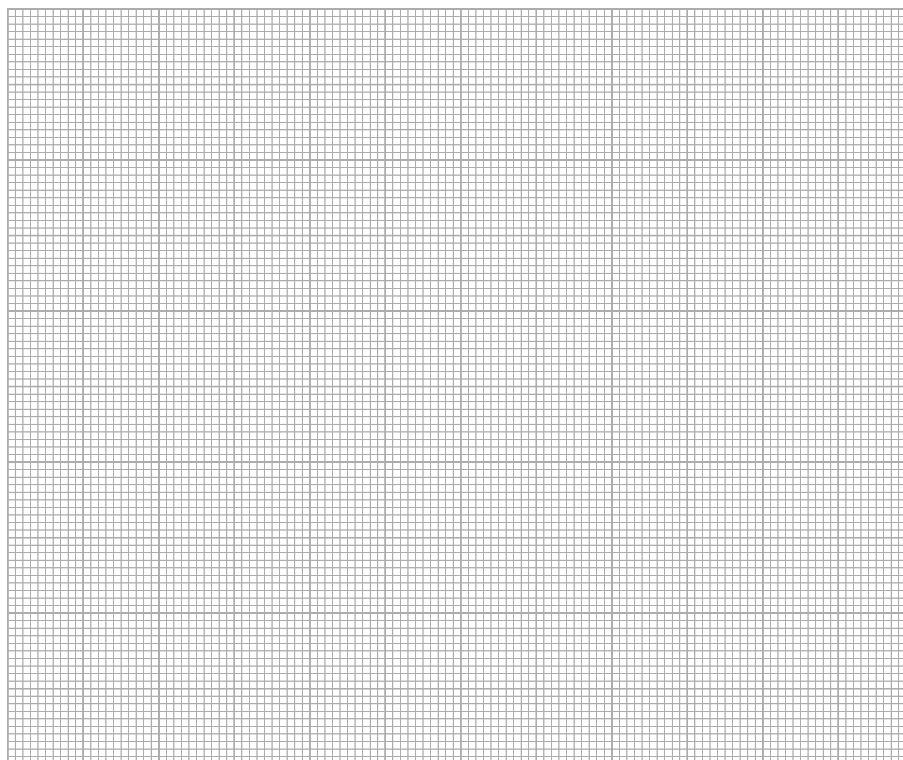
(R: $T = 0,0256$)

Z126. 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 37.).

Tablica 37. 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 37. s množinskim koncentracijama hemoglobina i nacrtajte graf ovisnosti A o $10^4 c / \text{mol dm}^{-3}$.



Slika 100. Ovisnost apsorbancije hemoglobina o koncentraciji prema tablici 37.

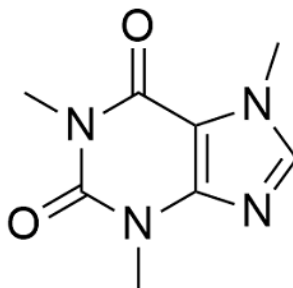
b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent vodene otopine hemoglobina pri 575 nm, 25 °C i pH = 7,3.

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

Z127. Kofein (slika 101.) 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.



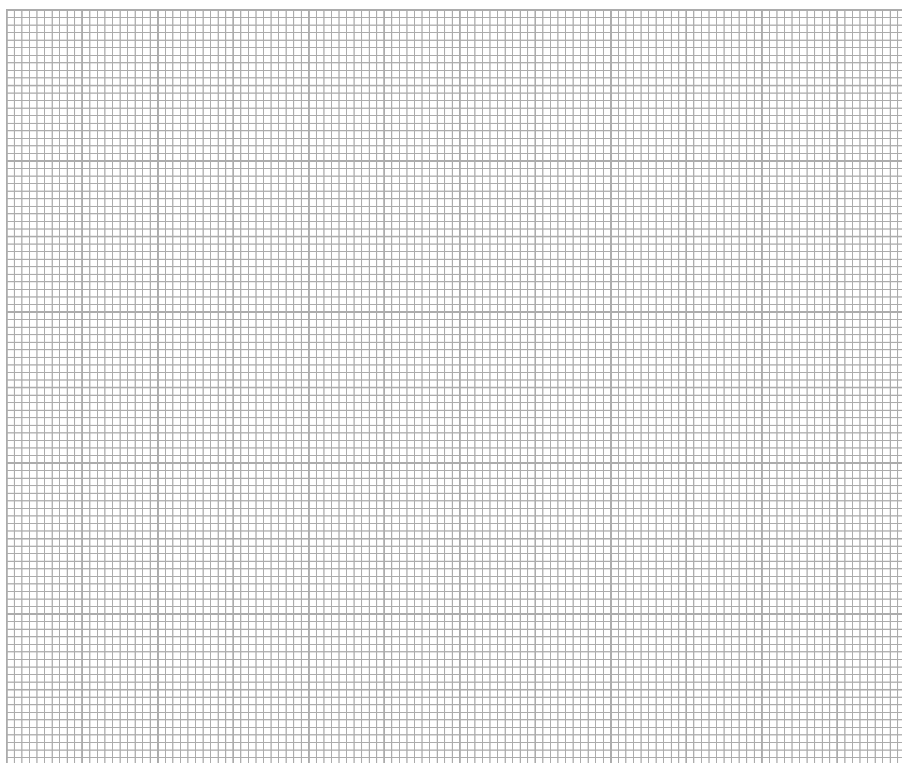
Slika 101. Kemijska struktura molekule kofeina.

- 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 38.) 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 38.

Tablica 38. 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 102. Apsorbancija standardnih otopina kofeina različitih masenih koncentracija prema podacima iz tablice 38.

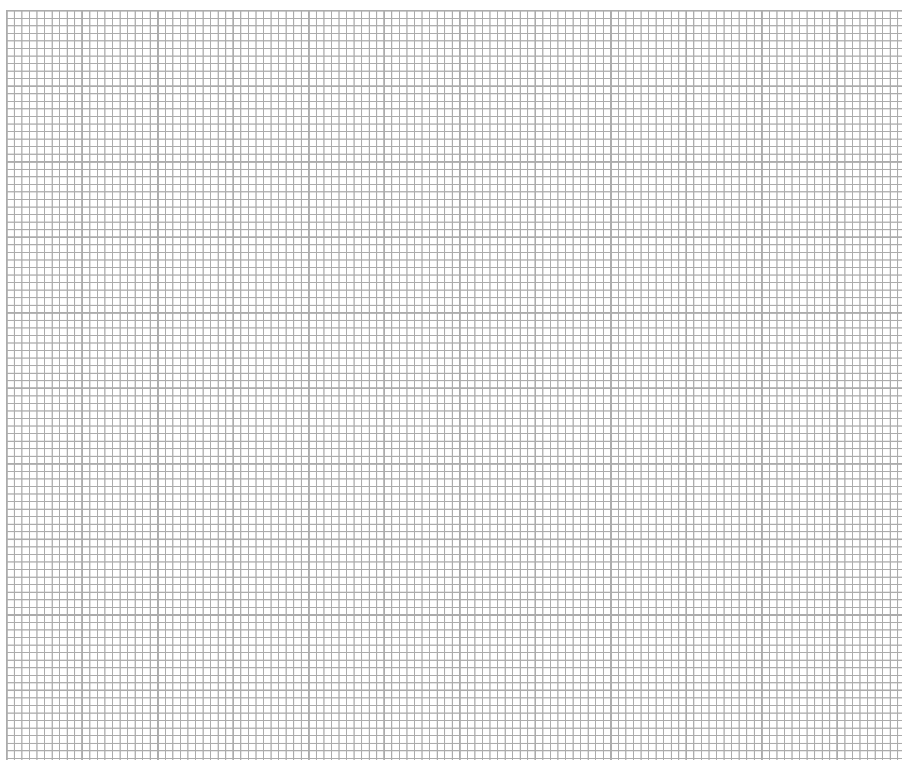
- c) Alikvot od 5 mL gaziranog pića otpipetiran je u lijevak za ekstrakciju u kojem se nalazilo 10 mL destilirane vode, 1 mL 20 %-tne otopine Na_2CO_3 i 5 mL CCl_4 . Kofein je ekstrahiran u organski sloj koji je potom pažljivo otpipetiran u odmjernu tikvicu od 25 mL. Ekstrakcijski postupak je ponavljen 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: $\gamma = 58,3 \text{ mg dm}^{-3}$)

Z128. 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 39.).

Tablica 39. 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 39. nacrtajte baždarni dijagram – grafički prikaz ovisnosti apsorbancije o koncentraciji otopine KIO_3 .



Slika 103. Baždarni dijagram prema podacima iz tablice 39.

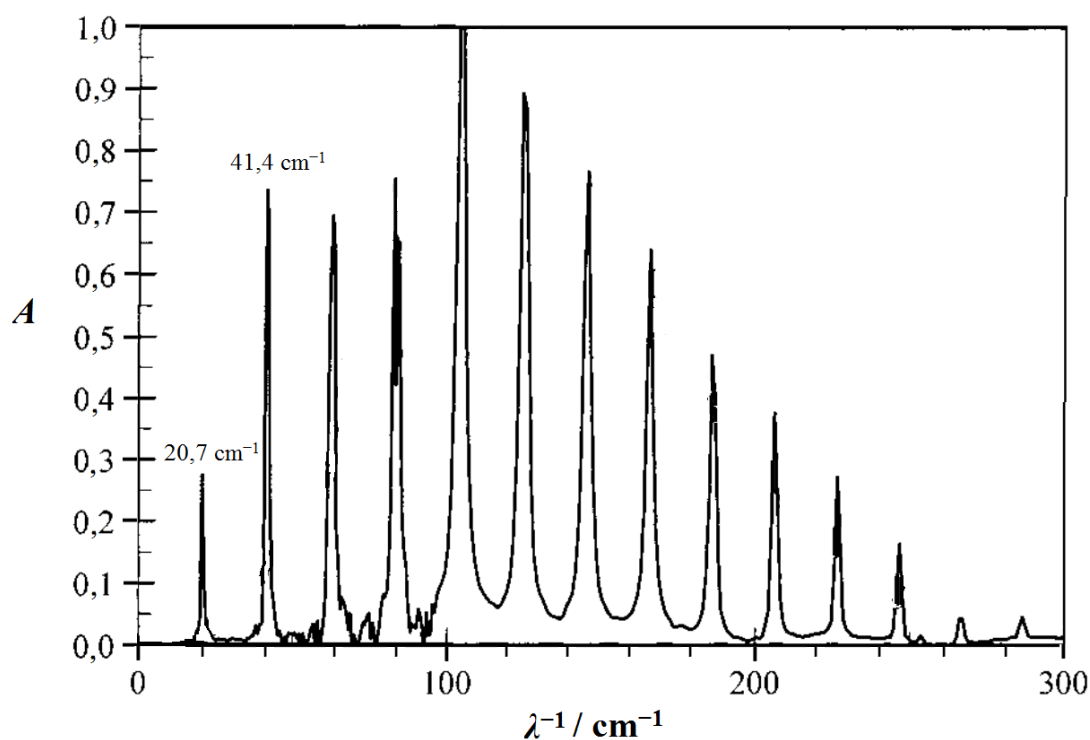
- b) Odredite molarni apsorpcijski koeficijent otopine KIO_3 pri 352 nm i 22 °C.
(R: $\varepsilon = 129\,787 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

- 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: $w = 0,0039 \%$)

5.2. Rotacijska spektroskopija

Z129. Iz rotacijskog spektra, primjerice molekule $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ (slika 104.), može se odrediti geometrija i dipolni moment molekule.



Slika 104. 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: $\tilde{B} = 1035 \text{ m}^{-1}$)

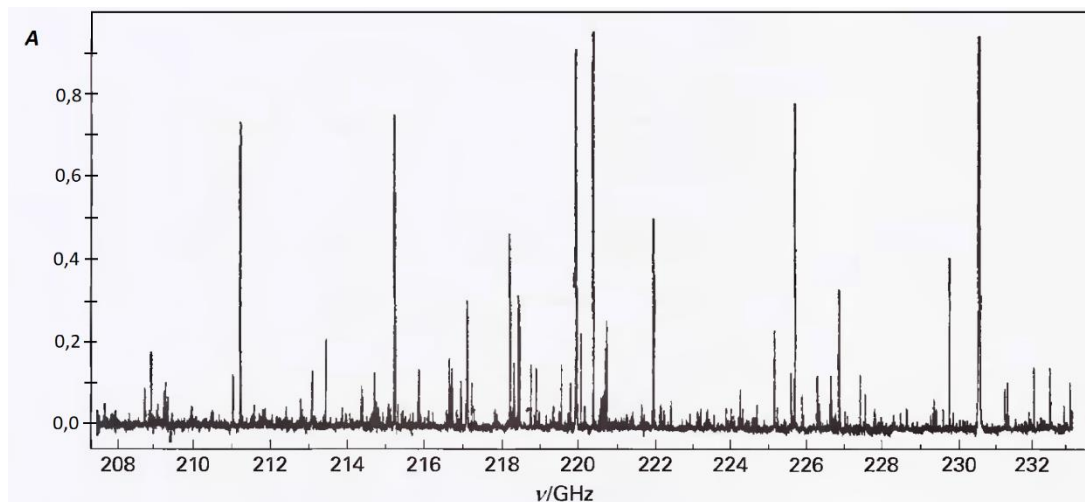
b) Izračunajte duljinu veze u molekuli $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ i iskažite je u pikometrima, ako rotacijska konstanta te molekule iznosi 1035 m^{-1} . Relativna atomska masa ^{35}Cl iznosi 34,969.

(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.

Z130. Rotacijski spektri omogućuju proučavanje dalekih svemirskih tvorevina, poput međuzvezdanog oblaka Orion Nebule (slika 105.), pa je rotacijska spektroskopija važna za astronomiju.



Slika 105. Rotacijski spektar međuzvezdanog oblaka Orion Nebule.¹⁰

- 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: $I = 1,4564 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$)

¹⁰ 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

Z131. 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)

Z132. 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.

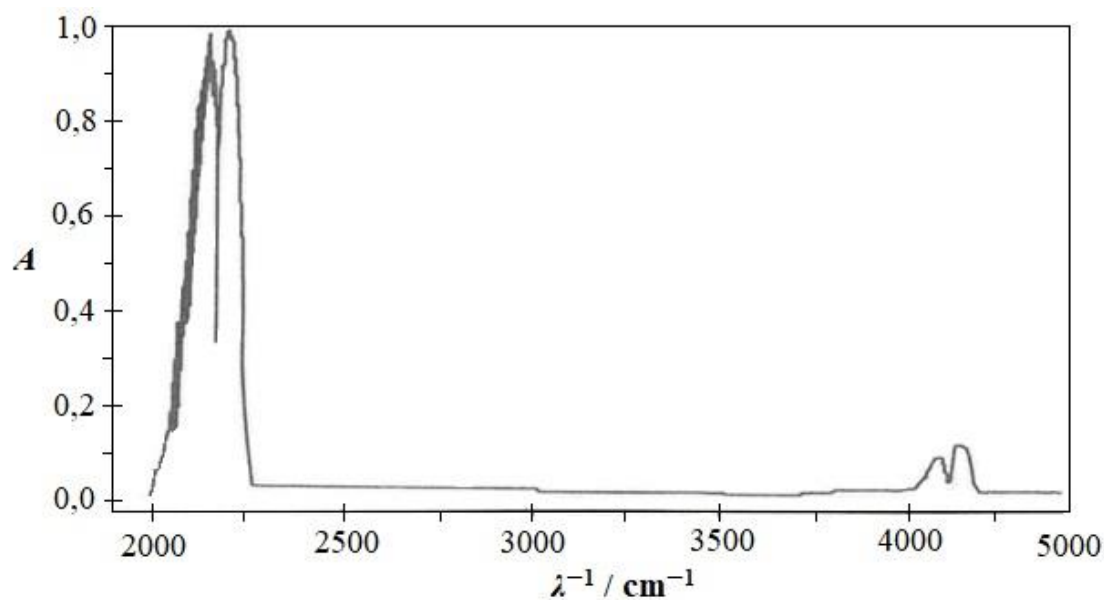
a) Kako bi se ustanovilo koji od ova dva plina je prouzročio smrt, uzorak atmosfere iz garaže koji sadrži čisti plin XO podvrgnut je analizi. Prvo je snimljen apsorpcijski rotacijski spektar atmosfere koja sadrži plin $X^{16}\text{O}$. Zatim je u uzorku izotop ^{16}O zamijenjen izotopom ^{18}O i snimljen 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?

5.3. Vibracijska spektroskopija

Z133. U IR spektru ugljičnog monoksida nalazi se intenzivna vrpca kod 2144 cm^{-1} i jedna slabijeg intenziteta kod 4180 cm^{-1} (slika 106.).



Slika 106. IR spektar ugljičnog monoksida ($p = 0,87\text{ bar}$) snimljen pri 25 °C u kiveti debljine 10 cm .

- a) Na temelju IR spektra (slika 106.) 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 106.) ne opaža vruća vibracijska vrpca $v' = 2 \leftarrow v'' = 1$?

Z134. 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 $643,3 \text{ N m}^{-1}$.

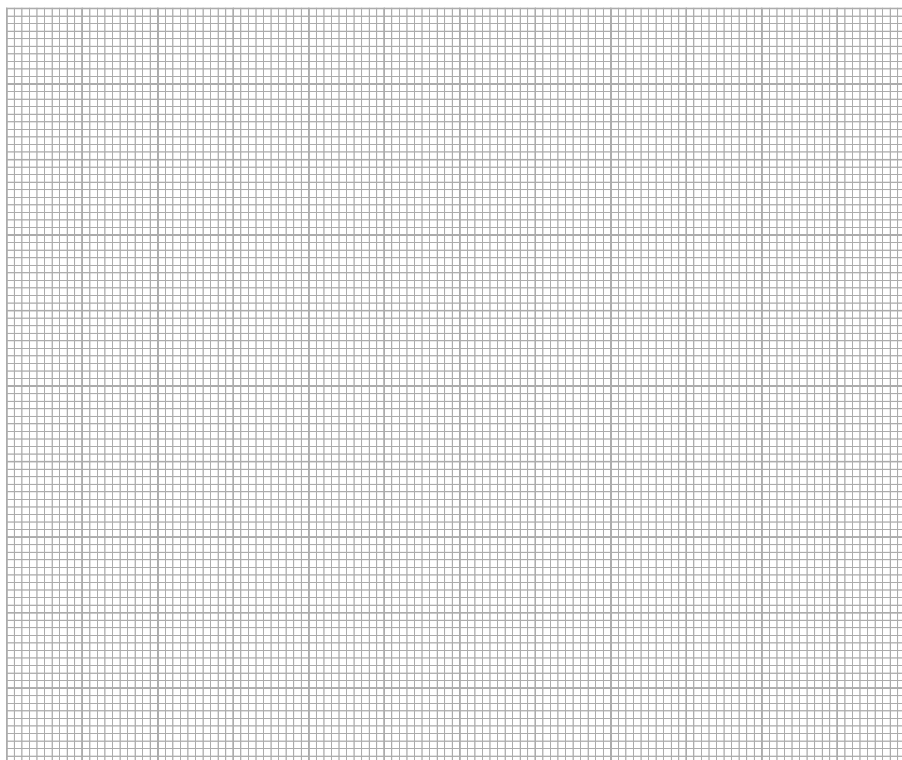
- a) Izračunajte klasični valni broj molekule $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$. Relativna atomska masa ^{184}W je 183,951, a ^{12}C 12,000.
(R: $\omega_e = 984 \text{ cm}^{-1}$)

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?

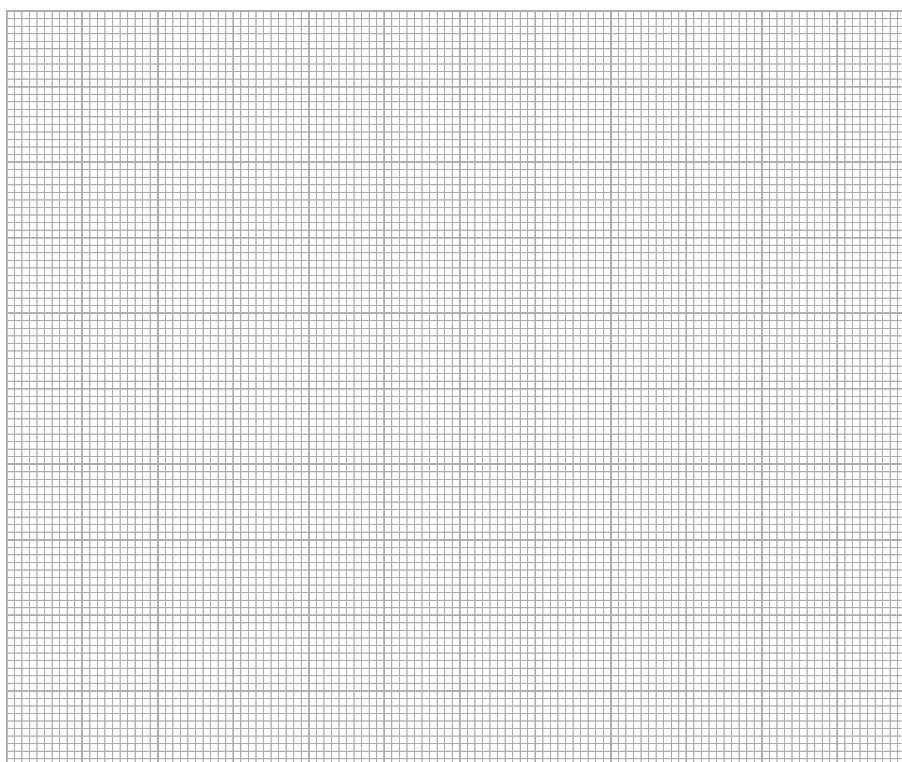
(R: $\tilde{\nu}_{1-0} = 962 \text{ cm}^{-1}$ i $\tilde{\nu}_{2-0} = 1901 \text{ cm}^{-1}$)

c) Skicirajte infracrveni spektar molekule WC-a u području od $400\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ u aproksimaciji harmoničkog (slika 107a) i anharmoničkog (slika 107b) oscilatora. Prilikom skiciranja IR spektra ne morate voditi brigu o intenzitetima vrpca, već o položajima vrpca. Zanimajte vruće vrpce, jer one imaju neznatan intenzitet pri sobnoj temperaturi.

(a)



(b)



Slika 107. IR spektar plinovitog uzorka $^{184}\text{W}^{12}\text{C}$ pri sobnoj temperaturi uz aproksimaciju (a) harmoničkog i (b) anharmoničkog oscilatora.

Z135. 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: $v_{\text{max}} = 28$)

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

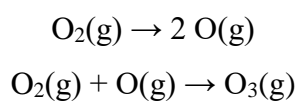
(R: $E_{\text{c,m}} = 455,3 \text{ kJ mol}^{-1}$)

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?

Z136. 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?

