

# ANALITIČKA KEMIJA II

---

- uvod; normizacija; mjeriteljstvo; intelektualno vlasništvo
- osnove statistike
- **Boltzmannova raspodjela**



A handwritten signature of Ludwig Boltzmann in cursive script. The signature is written in dark ink on a light-colored background. The name 'Ludwig Boltzmann' is clearly legible, though the script is somewhat stylized and flowing.

## Ludwig Eduard Boltzmann (1844.–1906.)

- austrijski fizičar, profesor na Sveučilištima u Beču, Grazu, Münchenu i Leipzigu
- pridonio teoriji zračenja crnog tijela
- statistički interpretirao entropiju i drugi zakon termodinamike
- postavio temelje statističke mehanike
- izveo opći zakon raspodjele čestica po energijama - **Boltzmannova raspodjela**

## BOLTZMANNOVA RASPODJELA

- omjer napučenosti višeg i nižeg energijskog stanja čestica (atoma, iona, molekula) u ovisnosti o temperaturi
- osnovna jednačba:

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{k T}} \quad \Delta E = E_j - E_o$$

- $N_j$  - napučenost energijskog stanja više energije
- $N_o$  - napučenost energijskog stanja niže energije
- $g_j$  - degeneracija (statistička težina) energijskog stanja više energije
- $g_o$  - degeneracija (statistička težina) energijskog stanja niže energije
- $\Delta E$  - razlika u energijama dvaju stanja
- $T$  - apsolutna temperatura (K)
- $k$  - Boltzmannova konstanta ( $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )

- o energija se može izraziti kao:

$$E = h \nu = h c \tilde{\nu} = \frac{h c}{\lambda} = k T$$

- $\nu$  - frekvencija
- $\tilde{\nu}$  - valni broj
- $\lambda$  - valna duljina



Max Planck (1858.–1947.)

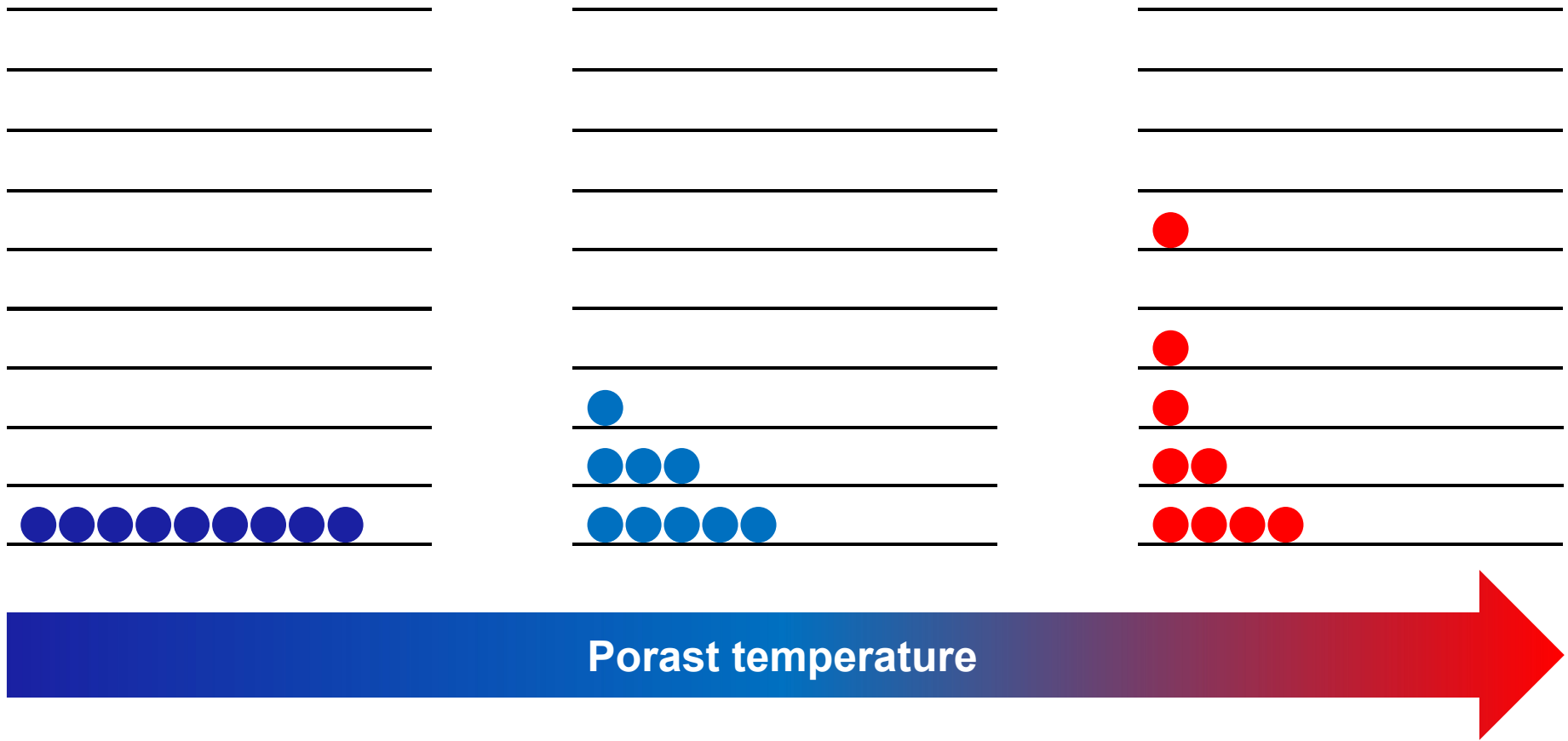
- njemački fizičar
- Nobelova nagrada 1918.

- $k$  - Boltzmannova konstanta  
( $k = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )
- $h$  - Planckova konstanta  
( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ )

- o omjer napučenosti energijskih stanja  $\frac{N_j}{N_o}$

- smanjuje se s porastom  $\Delta E$
- povećava se s porastom  $T$
- povećava se s porastom omjera  $g_j/g_o$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{k T}}$$



**Napučenost energijskih stanja u ovisnosti o temperaturi**

- udio čestica u višem odnosno nižem energijskom stanju važan je za primjenu pojedine metode
- atomske spektroskopske analitičke metode temeljene na emisiji izrazito su ovisne o temperaturi plamena
  - signal je rezultat količine pobuđenih atoma
- molekulske apsorpcijske i fluorescencijske metode manje su temperaturno ovisne
  - mjerenja se temelje na količini nepobuđenih molekula
- na sličan način treba promatrati i druge metode, ovisno o načinu generiranja analitičkog signala

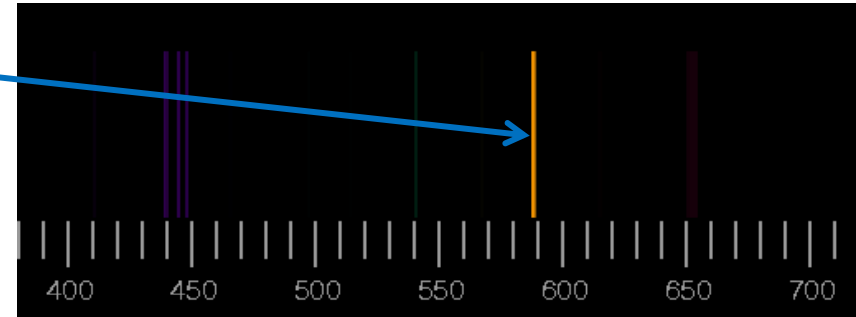
## Međunarodni prefiksi za tvorbu mjernih jedinica

Brojčana vrijednost	Brojčani faktor	Prefiks	
		Naziv	Znak
0,000 000 000 000 000 000 000 001	$10^{-24}$	jokto	y
0,000 000 000 000 000 000 001	$10^{-21}$	zepto	z
0,000 000 000 000 000 001	$10^{-18}$	ato	a
0,000 000 000 000 001	$10^{-15}$	femto	f
0,000 000 000 001	$10^{-12}$	piko	p
0,000 000 001	$10^{-9}$	nano	n
0,000 001	$10^{-6}$	mikro	μ
0,001	$10^{-3}$	mili	m
0,01	$10^{-2}$	centi	c
0,1	$10^{-1}$	deci	d
10	$10^1$	deka	da
100	$10^2$	hekto	h
1 000	$10^3$	kilo	k
1 000 000	$10^6$	mega	M
1 000 000 000	$10^9$	giga	G
1 000 000 000 000	$10^{12}$	tera	T
1 000 000 000 000 000	$10^{15}$	peta	P
1 000 000 000 000 000 000	$10^{18}$	eksa	E
1 000 000 000 000 000 000 000	$10^{21}$	zeta	Z
1 000 000 000 000 000 000 000 000	$10^{24}$	yota	Y

1. Izračunajte omjer natrijevih atoma prisutnih u pobuđenom 3p stanju i u osnovnom stanju pri 2500 odnosno 2510 K.

$$\lambda_{\text{Na}} = 589,3 \text{ nm} = 5,893 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

emisijaska linija natrija  
prilikom prelaska 3p→3s



$$\Delta E = \frac{h c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{5,893 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 3,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{k T}}$$



prijelaz 3p→3s

3s ⇒ 2 kvantna stanja ⇒  $g_o = 2$

3p ⇒ 6 kvantnih stanja ⇒  $g_j = 6$

$T = 2500 \text{ K}$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{6}{2} e^{-\frac{3,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 2500 \text{ K}}} = 1,72 \cdot 10^{-4}$$

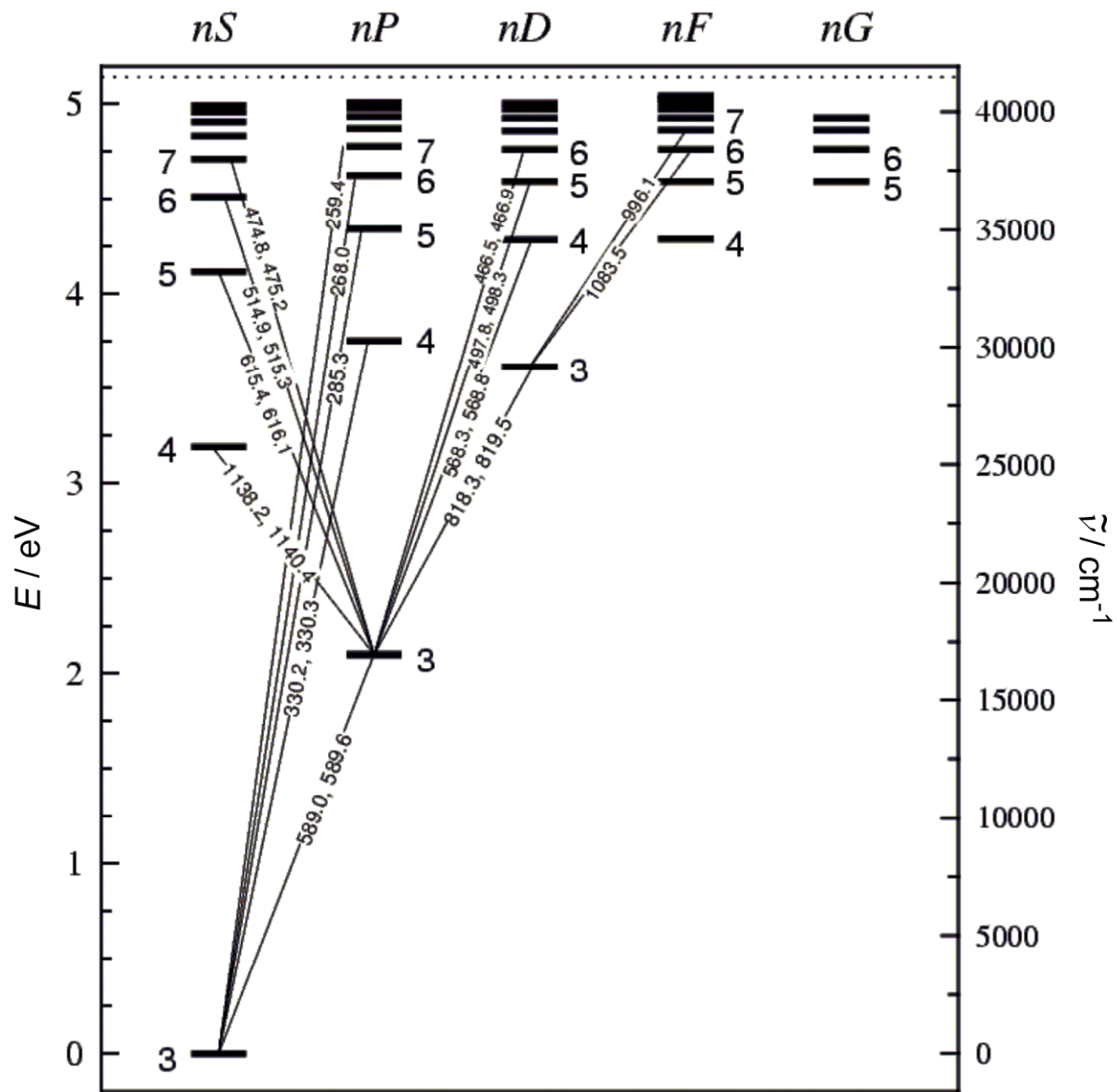
$T = 2510 \text{ K}$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{6}{2} e^{-\frac{3,37 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 2510 \text{ K}}} = 1,79 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{1,79 \cdot 10^{-4} - 1,72 \cdot 10^{-4}}{1,79 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 3,9\%$$

**Zaključak:**

**Temperaturna promjena za 10 K rezultira s  
≈4% povećanja broja pobuđenih atoma natrija.**



Energijski prijelazi atoma natrija

2. U visokotemperaturnim izvorima atomi Na emitiraju dublet prosječne valne duljine 1139 nm, kao rezultat prijelaza iz stanja 4s u stanje 3p. Izračunajte omjer broja pobuđenih atoma u 4s i onih u osnovnom 3p stanju u:

a) plamenu acetilen/kisik (3100 °C);

b) najtoplijem dijelu induktivno spregnutog plazma izvora ( $\approx 8000$  °C).

$$\lambda = 1139 \text{ nm} = 1,139 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

prijelaz 4s $\rightarrow$ 3p

4s  $\Rightarrow$  2 kvantna stanja  $\Rightarrow g_j = 2$

3p  $\Rightarrow$  6 kvantnih stanja  $\Rightarrow g_o = 6$

$$\Delta E = \frac{h c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1,139 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 1,745 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\text{a) } \vartheta = 3100 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 3373,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{2}{6} e^{-\frac{1,745 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 3373,15 \text{ K}}} = 7,85 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{b) } \vartheta = 8000 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 8273,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = \frac{2}{6} e^{-\frac{1,745 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 8273,15 \text{ K}}} = 7,23 \cdot 10^{-2}$$

3. Izračunajte porast (%) atoma kalija u pobuđenom stanju (u vakuumu), pri čemu dolazi do pojave linije kod 766,5 nm kada se temperatura poveća s 1700 na 4500 °C.

$$\lambda = 766,5 \text{ nm} = 7,665 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

$$\Delta E = \frac{h c}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{7,665 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 2,593 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\vartheta = 1700 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 1973,15 \text{ K}$$

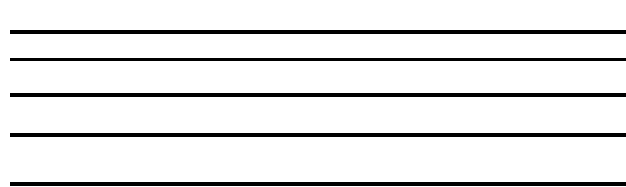
$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{2,593 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 1973,15 \text{ K}}} = 7,32 \cdot 10^{-5}$$

$$t = 4500 \text{ }^{\circ}\text{C} \Rightarrow T = 4773,15 \text{ K}$$

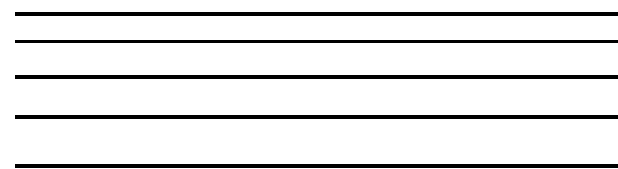
$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{2,593 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 4773,15 \text{ K}}} = 1,95 \cdot 10^{-2}$$

**porast (%) K atoma u pobuđenom stanju:**

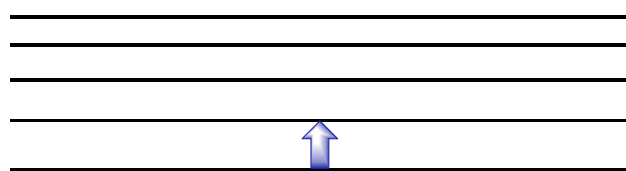
$$\frac{1,95 \cdot 10^{-2} - 7,32 \cdot 10^{-5}}{1,95 \cdot 10^{-2}} \cdot 100\% = 99,6\%$$



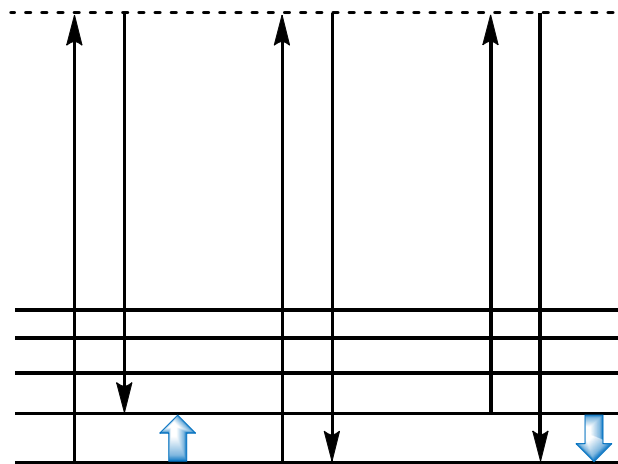
$v'=4$   
 $v'=3$   
 $v'=2$   
 $v'=1$   
 $v'=0$   
 $S_1$



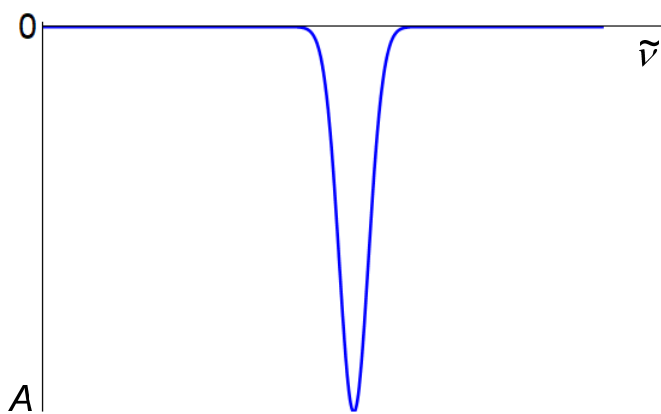
$v''=4$   
 $v''=3$   
 $v''=2$   
 $v''=1$   
 $v''=0$   
 $S_0$



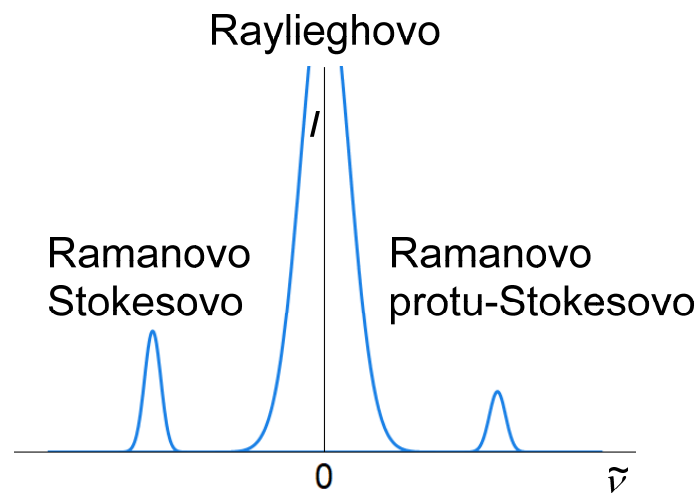
apsorpcija infracrvenog zračenja



raspršenje



INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA



RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

4. Izračunajte omjer napučenosti za tipičnu vibraciju kod  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , pri sobnoj temperaturi ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$$\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1} = 1 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta E = h c \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^5 \text{ m}^{-1} = 1,988 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{1,988 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}} = 7,34 \cdot 10^{-3}$$

**Zaključak:**

***U energijski višem stanju nalazi se manje od 1% vrsta.***



5. Izračunajte omjer napučenosti za rotaciju oko jednostruke veze kojoj odgovara valni broj  $50 \text{ cm}^{-1}$ , pri sobnoj temperaturi ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

$$\tilde{\nu} = 50 \text{ cm}^{-1} = 5 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta E = h c \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 5 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1} = 9,939 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{9,939 \cdot 10^{-22} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}} = 0,78$$

6. Izračunajte omjere intenziteta anti-Stokesovih i Stokesovih linija tetrakloruglijka pri 20 i 40 °C za: a) 218 cm<sup>-1</sup>; b) 459 cm<sup>-1</sup>; c) 790 cm<sup>-1</sup>.

$$\text{a) } \tilde{\nu} = 218 \text{ cm}^{-1} = 2,18 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta E = h c \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 2,18 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} = 4,333 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{4,333 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}} = 0,343$$

$$\vartheta = 40 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 313,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{4,333 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 313,15 \text{ K}}} = 0,367$$

$$\text{b) } \tilde{\nu} = 459 \text{ cm}^{-1} = 4,59 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$$

$$\Delta E = h c \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 4,59 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} = 9,124 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\vartheta = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{9,124 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}} = 0,105$$

$$\vartheta = 40^\circ\text{C} \Rightarrow T = 313,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{9,124 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 313,15 \text{ K}}} = 0,121$$

$$\text{c) } \tilde{\nu} = 790 \text{ cm}^{-1} = 7,90 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$$

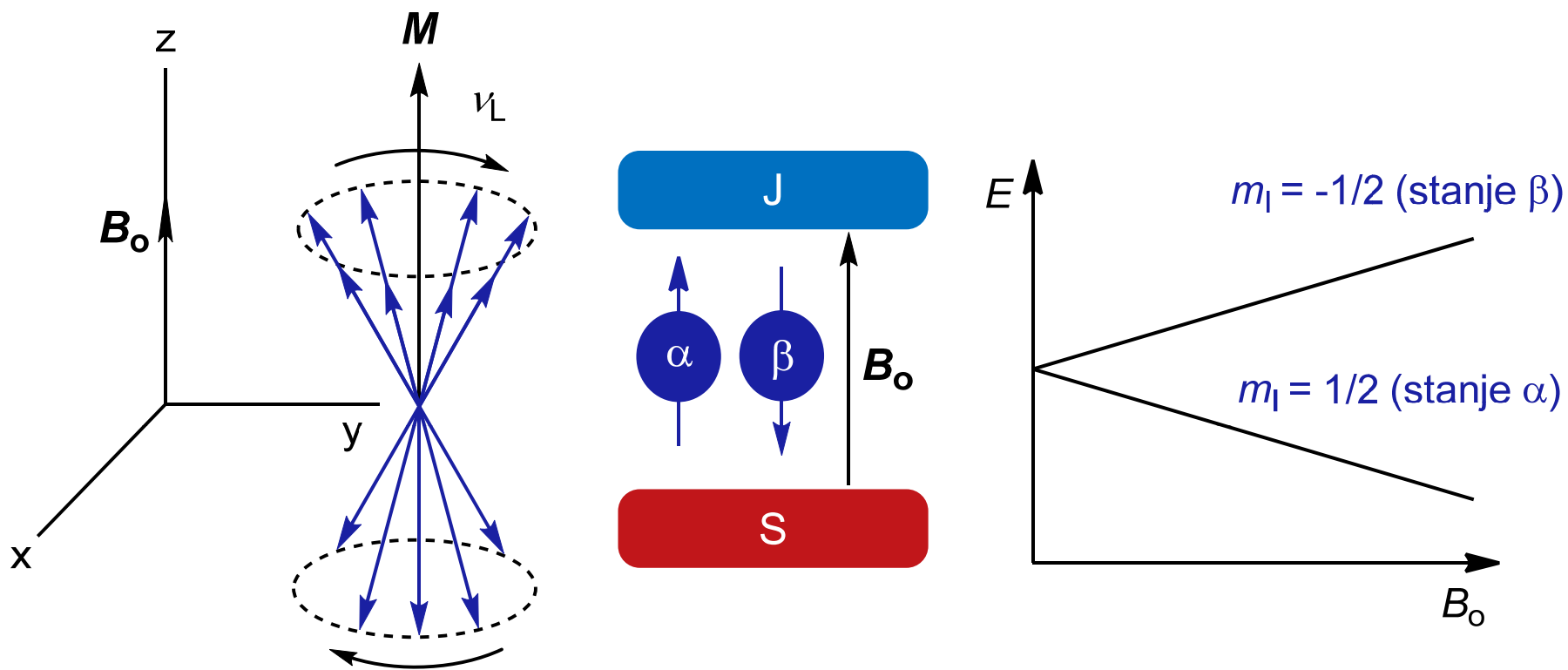
$$\Delta E = h c \tilde{\nu} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 7,90 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} = 1,570 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\vartheta = 20^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{1,570 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}} = 0,021$$

$$\vartheta = 40^\circ\text{C} \Rightarrow T = 313,15 \text{ K}$$

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{1,570 \cdot 10^{-20} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 313,15 \text{ K}}} = 0,026$$



## NUKLEARNA MAGNETNA REZONANCIJA

$$E_{m_I} = -h m_I \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

7. Izračunajte omjer broja protona u višem i u nižem magnetnom stanju kada se uzorak nalazi u polju od 4,69 T pri 20 °C.

$$B_0 = 4,69 \text{ T}$$

$$\vartheta = 20 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

- $B_0$  - vanjsko magnetno polje (T)
- $\gamma$  - magnetožirni omjer ( $\text{rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )

Podaci za pojedine NMR-aktivne jezgre

Jezgra	$\gamma / \text{rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Izotopna zastupljenost / %	Relativna osjetljivost	Apsorpcijska frekvencija / MHz
$^1\text{H}$	$2,6752 \cdot 10^8$	99,98	1,00	200,00
$^{13}\text{C}$	$6,7283 \cdot 10^7$	1,11	0,016	50,30
$^{19}\text{F}$	$2,5181 \cdot 10^8$	100,00	0,83	188,25
$^{31}\text{P}$	$1,0841 \cdot 10^8$	100,00	0,066	81,05

$$\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{2,6752 \cdot 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 4,69 \text{ T}}{2\pi} = 199,69 \cdot 10^6 \text{ Hz}$$

$$\Delta E = h \nu_L = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 199,69 \cdot 10^6 \text{ Hz} = 1,323 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

$$\frac{N_j}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = e^{-\frac{1,323 \cdot 10^{-25} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}}} = 0,999967$$

$$\frac{N_0}{N_j} = 1,000033$$

### **Zaključak:**

**Za tačno  $10^6$  protona u višem energijskom stanju bit će  $N_0 = 10^6 / 0,999967 = 1000033$  protona u nižem stanju; taj broj odgovara 33 ppm suviška u nižem stanju.**

napomena → stara jedinica za magnetno polje: 1 G =  $10^{-4}$  T

8. Prvi komercijalni spektrometri NMR koristili su magnetno polje koje odgovara frekvenciji protona 60 MHz, dok se danas redovito koriste i spektrometri frekvencije 800 MHz. Kolika je relativna populacijska razlika  $^{13}\text{C}$  spinskih stanja u ovim spektrometrima pri 20 °C? Magnetožirni omjer za jezgru  $^{13}\text{C}$  iznosi  $6,7283 \cdot 10^7$ , a za proton  $2,6752 \cdot 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

$$\nu_{L,1}(^1\text{H}) = 60 \text{ MHz} = 6 \cdot 10^7 \text{ Hz}$$

$$\nu_{L,2}(^1\text{H}) = 800 \text{ MHz} = 8 \cdot 10^8 \text{ Hz}$$

$$\gamma(^{13}\text{C}) = 6,7283 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma(^1\text{H}) = 2,6752 \cdot 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\vartheta = 20 \text{ °C} \Rightarrow T = 293,15 \text{ K}$$

**relativna populacijska razlika:**

$$\frac{N_j}{N_o} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$



$$\frac{\Delta N}{N_o} = \frac{N_o - N_j}{N_o} = 1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$



$$\nu_L(^1\text{H}) = \frac{\gamma(^1\text{H})B_o}{2\pi} \qquad \nu_L(^{13}\text{C}) = \frac{\gamma(^{13}\text{C})B_o}{2\pi}$$

$$\frac{\nu_L(^1\text{H})}{\nu_L(^{13}\text{C})} = \frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(^{13}\text{C})} \quad \Rightarrow \quad \nu_L(^{13}\text{C}) = \frac{\gamma(^{13}\text{C})}{\gamma(^1\text{H})} \nu_L(^1\text{H})$$

$$\nu_{L,1}(^{13}\text{C}) = 15,09 \cdot 10^6 \text{ Hz}$$

$$\Delta E_1(^{13}\text{C}) = h \nu_{L,1}(^{13}\text{C}) = 9,999 \cdot 10^{-27} \text{ J}$$

$$\frac{\Delta N}{N_o} = 1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = 2,430 \cdot 10^{-6}$$

$$\nu_{L,2}({}^{13}\text{C}) = 201,21 \cdot 10^6 \text{ Hz}$$

$$\Delta E_2({}^{13}\text{C}) = h \nu_{L,2}({}^{13}\text{C}) = 1,333 \cdot 10^{-25} \text{ J}$$

$$\frac{\Delta N}{N_o} = 1 - e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = 3,240 \cdot 10^{-5}$$

9. Određena molekula ima dvostruko degenerirano pobuđeno stanje pri  $360 \text{ cm}^{-1}$  u odnosu na nedegenerirano osnovno stanje. Pri kojoj će se temperaturi 15% molekula nalaziti u pobuđenom stanju?

$$\tilde{\nu} = 360 \text{ cm}^{-1} = 3,6 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1} \quad g_j = 2 \quad g_o = 1 \quad N_j = 15\% N$$

$$\Delta E = h c \tilde{\nu} = 7,156 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$N = N_o + N_j$$

$$N_o = N - N_j = N - 15\% N = 85\% N$$

$$\frac{N_j}{N_o} = \frac{g_j}{g_o} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$T = -\frac{\Delta E}{k \ln\left(\frac{N_j g_o}{N_o g_j}\right)} = -\frac{\Delta E}{k \ln\left(\frac{15\% N}{85\% N} \cdot \frac{1}{2}\right)}$$

$$T = 213,60 \text{ K} \Rightarrow -59,55 \text{ }^\circ\text{C}$$

## DODATNI ZADACI

10. Izračunajte relativnu populacijsku razliku ( $\Delta N/N_0$ ) za protone u polju od a) 0,30 T b) 1,5 T i c) 10 T pri 25 °C ( $\gamma = 2,6752 \cdot 10^8 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

rješenja:

$$\text{a) } \frac{\Delta N}{N_0} = 2,057 \cdot 10^{-6} \quad \text{b) } \frac{\Delta N}{N_0} = 1,028 \cdot 10^{-5} \quad \text{c) } \frac{\Delta N}{N_0} = 6,856 \cdot 10^{-5}$$

11. Izračunajte relativnu populacijsku razliku ( $\Delta N/N_0$ ) za jezgre  $^{13}\text{C}$  u polju od a) 0,30 T b) 1,5 T i c) 10 T pri 25 °C? ( $\gamma = 6,7283 \cdot 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

rješenja:

$$\text{a) } \frac{\Delta N}{N_0} = 5,173 \cdot 10^{-7} \quad \text{b) } \frac{\Delta N}{N_0} = 2,587 \cdot 10^{-6} \quad \text{c) } \frac{\Delta N}{N_0} = 1,724 \cdot 10^{-5}$$

12. Izračunajte omjer broja molekula  $\text{Cl}_2$  u osnovnom i prvom pobuđenom vibracijskom stanju pri a) 298 K i b) 500 K. Valni broj vibracije molekule  $\text{Cl}_2$  iznosi  $559,7 \text{ cm}^{-1}$ .

rješenja:

$$\text{a) } \frac{N_j}{N_o} = 0,067$$

$$\text{b) } \frac{N_j}{N_o} = 0,199$$

13. Izračunajte omjer broja molekula  $\text{Br}_2$  u osnovnom i prvom pobuđenom vibracijskom stanju pri a) 298 K i b) 800 K. Valni broj vibracije molekule  $\text{Br}_2$  iznosi  $321,0 \text{ cm}^{-1}$ .

rješenja:

$$\text{a) } \frac{N_j}{N_o} = 0,212$$

$$\text{b) } \frac{N_j}{N_o} = 0,561$$

14. Za  $\text{Na}^+$  (589,3 nm) i  $\text{Mg}^{2+}$  (457,1 nm) ione usporedite omjer broja iona u 3p pobuđenom stanju u odnosu na osnovno pri a) 2100 K; b) 2900 K i c) u induktivno spregnutoj plazmi pri 6000 K.

rješenja:

**$\text{Na}^+$**

$$\text{a) } \frac{N_j}{N_o} = 2,643 \cdot 10^{-5} \quad \text{b) } \frac{N_j}{N_o} = 6,555 \cdot 10^{-4} \quad \text{c) } \frac{N_j}{N_o} = 0,051$$

**$\text{Mg}^{2+}$**

$$\text{a) } \frac{N_j}{N_o} = 9,123 \cdot 10^{-7} \quad \text{b) } \frac{N_j}{N_o} = 5,727 \cdot 10^{-5} \quad \text{c) } \frac{N_j}{N_o} = 0,016$$