



**UNVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU**

FIZIČKOHEMIJSKA ANALIZA

primeri zadatka

1. Primenom Student-ove t-raspodele proceniti tip greške pri određivanju procentnog sastava azota u nekom jedinjenju Kjeldahl-ovom metodom. Za pet uzastopnih merenja dobijeni su sledeći rezultati: 7,11; 7,08; 7,06; 7,06 i 7,04 %N. Tablična vrednost procentnog sastava azota u jedinjenju je 7,10%.

Tablica za Student-ovu t-raspodelu:

α	0,50	0,40	0,20	0,10	0,05	0,01
$t(v=4)$	0,741	0,941	1,533	2,132	2,776	4,604

Rešenje:

$$x_{sr} = \frac{\sum x_i}{n} \quad n = 5 \text{ (broj merenja)}$$

$$x_{sr} = 7,07$$

$$\mu = 7,10$$

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - x_{sr})^2}{n-1}$$

$$s = 0,0265$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad \bar{x} \equiv x_{sr}$$

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} \Rightarrow t_{izr} = -2,535$$

tablične vrednosti:

$$\text{za } \alpha = 0,05 \quad |t| = 2,776$$

$$\text{za } \alpha = 0,1 \quad |t| = 2,132$$

t_{izr} se nalazi između vrednosti za 90 % i 95 % pouzdanosti.
Dakle, radi se o slučajnim greškama.

2. U ponovljenoj analizi određen je procenat ugljenih hidrata sadržanih u glikoproteinu: 12,6; 11,9; 13,0; 12,7 i 12,5. Naći sa 50% i 95% intervale pouzdanosti za sadržaj ugljenih hidrata.

Rešenje:

$$\begin{array}{ll} \text{broj merenja:} & n = 5 \\ \text{broj stepeni slobode:} & n-1 = 4 \end{array}$$

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - x_{sr})^2}{n-1} \quad \mu = x_{sr} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

iz tabele:

$$\begin{aligned} \text{a) } \alpha &= 0,5 & \Rightarrow & t = 0,741 \\ \text{b) } \alpha &= 0,05 & \Rightarrow & t = 0,2776 \end{aligned}$$

$$x_{sr} = \frac{\sum x_i}{n} = 12,54$$

$$s^2 = \frac{3,6 \cdot 10^{-3} + 0,4096 + 0,2116 + 0,0256 + 1,6 \cdot 10^{-3}}{4}$$

$$s^2 = 0,163 \quad \Rightarrow \quad s = 0,40373$$

$$\text{a) } \mu = 12,54 \pm \frac{0,741 \cdot 0,40373}{\sqrt{5}}$$

$$\mu = 12,5 \pm 0,2$$

$$\text{b) } \mu = 12,54 \pm \frac{2,776 \cdot 0,40373}{\sqrt{5}}$$

$$\mu = 12,5 \pm 0,6$$

3. Primenom Studentove t-raspodele potrebno je izvršiti analizu uticaja vremena koje je proteklo od trenutka pravljenja reakcione smeše do trenutka kada počinje analiza, na rezultate merenja. Analiziran je sastav Fe^{3+} jona u dve serije merenja metodom volumetrijske titracije. Prva serija merenja A izvršena je odmah, a serija B 30 min nakon pravljenja reakcione smeše. Rezultati su:

A Fe^{3+} %	B Fe^{3+} %
13,29	13,86
13,36	13,99
13,32	13,88
13,53	13,91
13,56	13,89
13,43	13,94
13,30	13,80
13,43	13,89

Tabela za Studentovu t-raspodelu:

v	α								
	0,9	0,8	0,6	0,5	0,4	0,2	0,1	0,05	0,01
1									
·									
·									
·									
13	0,128	0,259	0,538	0,694	0,870	1,350	1,771	2,160	3,012
14	0,128	0,258	0,537	0,692	0,868	1,345	1,761	2,145	2,977
15	0,128	0,258	0,536	0,691	0,866	1,341	1,753	2,131	2,947
·									
·									
·									
∞									

Rešenje:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\bar{x}_A = 13,402$$

$$\bar{x}_B = 13,895$$

$$s_A^2 = \frac{\sum (x_{iA} - \bar{x}_A)^2}{n-1} = 0,01062$$

$$s_B^2 = \frac{\sum (x_{iB} - \bar{x}_B)^2}{n-1} = 0,00311$$

$$t = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s_d} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_d^2 = \frac{(n_1 - 1)s_A^2 + (n_2 - 1)s_B^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

$$s_d^2 = 0,006865 \quad \Rightarrow \quad s_d = 0,08286$$

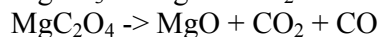
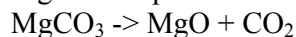
$$t = \frac{13,402 - 13,895}{0,08286} \cdot \sqrt{\frac{64}{16}}$$

$$|t| = \mathbf{11,90} \quad \text{iz tablica: } \alpha = 0,05 \quad \Rightarrow \quad t = \mathbf{2,145}$$

Komentar: Izračunato t je značajno veće od tablične vrednosti i verovatnoća da je razlika vrednosti merenja između serije A i serije B prouzrokovana slučajnim greškama je manja od 1 % (0,01). Znači da vreme početka titracije (analize) značajno utiče na rezultate merenja.

4. Čisto sintetizovano jedinjenje može da bude MgO, MgCO₃ ili MgC₂O₄. Termogram supstance pokazuje gubitak mase 91,0 mg od ukupno za analizu odmerenih 175,0 mg. Koja je formula jedinjenja?

Moguće reakcije su:



$$A(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g/mol.}$$

Rešenje:

$$M_r(\text{MgCO}_3) = 84,3 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{CO}_2) = 44 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{MgC}_2\text{O}_4) = 112,3 \text{ g/mol}$$

$$M_r(\text{CO}) = 28 \text{ g/mol}$$

$$\text{Gubitak mase u eksperimentu u \%} = \frac{91,0 \text{ mg} \times 100}{175,0 \text{ mg}} = 52,0\%$$

$$\text{Gubitak mase (\%)} \text{ ako je } \text{MgCO}_3 = \frac{44,0}{84,3} \times 100 = 52,2\%$$

$$\text{Gubitak mase (\%)} \text{ ako je } \text{MgC}_2\text{O}_4 \quad \frac{44,0 + 28,0}{112,3} \times 100 = 64,1\%$$

Jedinjenje je MgCO_3 .

5. Jedinjenje koje se sastoji od bakra (II), amonijaka i hlora analizirano je termijski, TGA metodom. 25 mg ovog jedinjenja gubi masu do 14,2 mg. Koja je formula ovog jedinjenja ako se podrazumeva da se u procesu gubi amonijak?

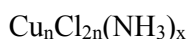
Rešenje:

$$M_r(\text{Cu}) = 63,5$$

$$M_r(\text{NH}_3) = 17$$

$$M_r(\text{Cl}) = 35,5$$

$$\Delta m = 25 \text{ mg} - 14,2 \text{ mg} = 10,8 \text{ mg}$$



$$\frac{10,8 \text{ mg}}{25,0 \text{ mg}} = \frac{x \cdot \text{NH}_3}{n \cdot \text{Cu} + 2n \cdot \text{Cl} + x \cdot \text{NH}_3}$$

$$\frac{10,8 \text{ mg}}{25,0 \text{ mg}} = \frac{x \cdot \text{NH}_3}{n \cdot \text{Cu} + n \cdot 70 + x \cdot 17}$$

$$0,432 = \frac{x \cdot 17}{n \cdot 133,5 + x \cdot 17}$$

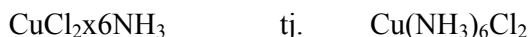
$$0,432 \cdot n \cdot 133,5 = x \cdot 17 - x \cdot 7,344 = x \cdot 9,656$$

$$n \cdot 133,5 = x \cdot 22,35$$

$$\text{za } n=1 \quad x = \frac{133,5}{22,35} = 6$$

$$\text{za } n=2 \quad x = 12$$

Dakle $n=1$, $x=6$



6. Sektorski maseni spektrometar projektovan je da radi na radijusu od 30,00 cm i ubrzavajućem naponu od 3000 V. Izračunati magnetno polje (u gausima) neophodno da se fokusira M^+ jon metana. Koliki će biti radijus krivine za CH_3^+ pod ovim uslovima?

Rešenje:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2U}$$

$$r = 30 \text{ cm}$$

$$U = 3000 \text{ V}$$

$$1\text{T} = 1 \text{ kgS}^{-2}\text{A}^{-1} = 1 \text{ kgS}^{-1}\text{C}^{-1}$$

$$1\text{G} = 10^{-4} \text{ T}$$

$$CH_4^+ = \frac{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,66 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$z = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$CH_3^+ = \frac{15 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,49 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$B = \sqrt{\frac{2Um}{r^2 \cdot z}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 3000 \frac{\text{J}}{\text{C}} \cdot 2,66 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}{(30 \cdot 10^{-2} \text{ m})^2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}}$$

$$B = \sqrt{11,08 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}^2}{\text{S}^2 \text{C}^2}} = \sqrt{110,8 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}^2}{\text{S}^2 \text{C}^2}}$$

$$B = 10,52 \cdot 10^{-2} \text{ T} = 1052 \text{ G}$$

$$r = \sqrt{\frac{2Um}{B^2 z}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 3000 \text{ V} \cdot 2,49 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}{(10,52 \cdot 10^{-2} \text{ T})^2 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}}$$

$$r = \sqrt{\frac{14940 \cdot 10^{-26}}{177,07 \cdot 10^{-23}} \text{ m}^2}$$

$$r = 29,05 \cdot 10^{-2} \text{ m} = 29 \text{ cm}$$

7. Izračunati rezoluciju potrebnu da se razdvoje pikovi za:

- CH_2N ($M_r = 28,0187$) i N_2^+ ($M_r = 28,0061$)
- $C_2H_4^+$ ($M_r = 28,0313$) i CO^+ ($M_r = 27,9949$)
- $C_3H_7N_3^+$ ($M_r = 85,0641$) i $C_3H_6O^+$ ($M_r = 85,0653$)
- $^{116}\text{Sn}^+$ ($A_r = 115,90219$) i $^{232}\text{Th}^{2+}$ ($A_r = 232,03800$)

Rešenje:

- $R = 2,33 \cdot 10^3$
- $R = 769$
- $R = 7,09 \cdot 10^4$
- $R = 992$

8. Ramanski spektar hloroforma ima trake na 258, 357, 660 i 760 cm^{-1} . Snimljeni su polarizovani spektri i izmerene su visine traka. Za četiri trake I_{\perp} je bilo: 30,8; 5,8; 1,3 i 4,7 jedinice; a I_{44} 40,9; 79,2; 83,2 i 6,0 arbitrarnih jedinica. Izračunati depolarizacioni odnos za ove trake i naznačiti polarizovane i depolarizovane trake; objasniti.

Rešenje:

$$S = \frac{I}{I_{\parallel}} \qquad \rho = \frac{I_{\text{vert.}}}{I_{\text{paral.}}}$$

	258 cm^{-1}	357 cm^{-1}	1,3 cm^{-1}	760 cm^{-1}
I	30,8	5,8	1,3	4,7
I_{\parallel}	40,9	79,2	83,2	6,0
ρ	0,75	0,07	0,02	0,78
	depolarizovana traka	polarizovana traka	polarizovana traka	depolarizovana traka

$$\rho = 0 \quad \rightarrow \text{simetrična vibracija}$$

$$\rho = 0.75 \quad \rightarrow \text{asimetrična vibracija}$$

9. Jednostruka, dvostruka i trostruka veza imaju konstante sile 5, 10 i 15 $\cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$. Na kojim frekvencijama se mogu očekivati istežuće vibracije za C-C, C=C i C \equiv C?

Rešenje:

$$1\text{N} = 10^5 \text{ dyn}$$

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

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

$$\mu = \frac{12 \cdot 12}{12 + 12} = \frac{144}{24} = 6$$

$$\mu = \frac{6}{6,02 \cdot 10^{23}} = 0,997 \cdot 10^{-23} \text{ g} = 0,997 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

C-C

$$v = \frac{1}{2 \cdot 3,14} \cdot \sqrt{\frac{5 \cdot 10^2 \frac{N}{m}}{0,997 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}} = \frac{1}{6,28} \cdot \sqrt{5,02 \cdot 10^{28} \text{ s}^{-2}}$$

$$v = \frac{2,24 \cdot 10^{14}}{6,28} \text{ s}^{-1}$$

$$v = 0,3567 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 3567 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{v}{c} = \frac{3567 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}}{3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}}} = 1189 \text{ cm}^{-1}$$

C=C

$$v = \frac{1}{6,28} \cdot \sqrt{\frac{10 \cdot 10^2 \frac{N}{m}}{0,997 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}}$$

$$v = 0,5045 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 5043 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 1681 \text{ cm}^{-1}$$

C≡C

$$v = \frac{1}{6,28} \cdot \sqrt{\frac{15 \cdot 10^2 \frac{N}{m}}{0,997 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}} = 0,6176 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} = 6176 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 2059 \text{ cm}^{-1}$$

10. Konstanta sile H-O veze (u vodi) je 780 N/m. Pod pretpostavkom da su H-O vrste jednostavni harmonijski oscilatori i uz korišćenje gornje vrednosti za konstantu sile, odrediti talasnu dužinu vibracione apsorpcione frekvencije u IC spektru.

Rešenje:

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

$$\tilde{\nu} = \frac{v}{c} \quad \tilde{\nu} = 3748 \text{ cm}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}} = \frac{1}{3748 \text{ cm}^{-1}}$$

$$\lambda = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ cm} = 2,67 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\lambda = 2,67 \text{ } \mu\text{m}$$

11. Ako se pokretno ogledalo Majkelsonovog interferometra kreće konstantnom brzinom od 1,00 cm/s, kolika će biti frekvencija na detektoru (frekvencija interferometra) koja potiče od svetlosti iz izvora na: a) 1700 cm⁻¹? b) 1710 cm⁻¹? c) 1715 cm⁻¹?

Rešenje:

- a) $f = 2v\bar{\nu} = 2 \cdot 1,00 \text{ cm/s} \cdot 1700 \text{ cm}^{-1} = 3400 \text{ Hz}$
 b) $f = 3420 \text{ Hz}$
 c) $f = 3430 \text{ Hz}$

12. ¹H NMR spektar smeše toluena i benzena ima dva signala: jedan na 7,3 ppm (integral = 85) i drugi na 2,2 ppm (integral = 15). Iz relativnih intenziteta ovih signala izračunati odnos benzena i toluena u smeši.

Rešenje:

$$I_1 = 85 \text{ (CH)}$$

$$I_2 = 15 \text{ (CH}_3\text{)}$$

$$(5 \cdot H_t + 6 \cdot H_b) : I_1 = 3 \cdot H_t : I_2$$

$$15H (15 \cdot H_t + 6 \cdot H_b) = 3 \cdot H_t \cdot I_1$$

$$75 \cdot H_t + 90 \cdot H_b = 255 \cdot H_t$$

$$90 \cdot H_b = 180 \cdot H_t$$

$$\frac{H_t}{H_b} = \frac{90}{180} = 0,5$$

$$\frac{\text{toluen}}{\text{benzen}} = \frac{1}{2} = 0,5$$

$$\frac{\text{benzen}}{\text{toluen}} = 2$$

13. Odrediti koeficijent raspodele za kapilarnu hromatografsku kolonu dužine 30 m čiji je unutrašnji prečnik 0,327 mm, a debljina nepokretne faze koja je naneta u obliku filma iznosi 12,5 μm. Protok nosećeg gasa je 38,5 cm/s, a retenciono vreme adsorbata je 21,5 min.

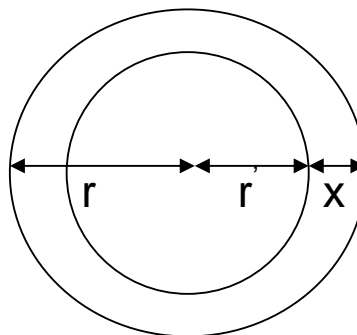
Rešenje:

$$\frac{dC_a}{dC} = K = \frac{V}{V_a} \cdot \frac{t_r - t_o}{t_o}$$

V – slobodna zapremina

V_a – zapremina nepokretne faze

V_{ukp.} – ukupna zapremina kolone



$$r = \frac{R}{2} = \frac{0,327 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{2} = 0,1635 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$V_{\text{ukp.}} = r^2 \pi L = (0,1635 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 3,14 \cdot 30 \text{ m} = 2,52 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$r' = r - x = 0,1635 \cdot 10^{-3} \text{ m} - 0,0125 \cdot 10^{-3} \text{ m} = 0,151 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$V = r'^2 \pi L = (0,151 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 3,14 \cdot 30 \text{ m} = 2,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_a = V_{\text{ukp.}} - V = (2,52 - 2,15) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 0,37 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$K = \frac{2,15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3}{0,37 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{21,5 \cdot 60 \text{ s} - t_o}{t_o}$$

$$\text{protok nosećeg gasa: } v = \frac{L}{t_o}$$

$$38,5 \cdot 10^{-2} \text{ m/s} = \frac{30 \text{ m}}{t_o} \Rightarrow t_o = \frac{30 \text{ m}}{38,5 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}} = 77,92 \text{ s}$$

$$K = 5,81 \cdot \frac{1290 - 77,92}{77,92} = 90,38$$

14. Potrebno je napraviti prozore od aluminijuma za ćeliju za merenje apsorpcije x-zračenja sa Ag K_α linijom. Maseni apsorpcioni koeficijent za aluminijum na ovoj talasnoj dužini je 2,74; gustina aluminijuma je 2,70 g/cm³. Koja se maksimalna debljina aluminijumske folije može koristiti za prozore da bi bio ispunjen uslov da prozori ne smeju apsorbovati više od 2 % upadnog zračenja?

Rešenje:

$$\ln \frac{P_o}{P} = \mu \cdot \rho \cdot x$$

$$\ln \frac{100}{98} = 2,75 \text{ cm}^2 / \text{g} \cdot 2,70 \text{ g/cm}^3 \cdot x$$

$$x = 0,00273 \text{ cm} = 2,73 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

15. Jedan ESCA elektron ima kinetičku energiju 1073,5 eV kada je korišćen izvor Mg K_α ($\lambda = 9,8900 \text{ \AA}$). Radna funkcija elektronskog spektrometra je 14,7 eV.
- Izračunati energiju veze emitovanog elektrona.
 - Koja bi bila vrednost kinetičke energije elektrona da je korišćen izvor Al K_α ($\lambda = 8,3393 \text{ \AA}$)?
 - Ukoliko je elektron izbačen korišćenjem Mg K_α izvora Auger-ov elektron kolika bi mu bila kinetička energija pri korišćenju Al K_α izvora?

Rešenje:

$$\text{a) } E_b = h\nu - E_k - w$$

$$E_b = \frac{6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot 9,89 \cdot 10^{-10} \text{ m}} - 1073,5 \text{ eV} - 14,7 \text{ eV}$$

$$E_b = 166,8 \text{ eV}$$

b) $E_k = h\nu - E_b - w$
 $E_k = 1306,9 \text{ eV}$

c) $E_k = 1073,5 \text{ eV}$