V.8 Infrarot-Spektroskopie

V.8.1 Gegenstand des Versuches

Die Bindungen von Molekülen können durch Infrarotstrahlung zu verschiedenen Schwingungen angeregt werden. Die Anregungsfrequenzen sind messbar und erlauben bei Verwendung entsprechender theoretischer Modelle für die „Mechanik“ der Schwingung Rückschlüsse auf deren Parameter, also auf Bindungslängen, Bindungswinkel und Bindungsstärken.

V.8.2 Experimentelles Vorgehen

Es werden in diesem Experiment nur einfache Moleküle, die Gase HCl, CO, CO₂ und CH₄, untersucht. Die Proben werden in einem IR-Spektrometer im Bereich 600-4000 (1/cm) getestet. Man erhält im Absorptionsspektrum mehrere Signale für Rotations-, Deformations- und Streckerschwingungen. (Für HCl und CO als zweiatomige symmetrische Moleküle beobachtet man nur die jeweilige Rotationsschwingung). In den Tabellen der Messwerte sind die Umrechnungen von abgemessenen Einheiten auf dem ausgedruckten Spektrum zu tatsächlichen (1/cm)-Einheiten angegeben.

V.8.3 Berechnungsgrundlagen

Grundannahmen

Als grundsätzliches Modell wird die Analogie zu einer Feder mit der Kraftkonstante K und der Länge d (entspricht dem Bindungsabstand) für Streckerschwingungen und die Analogie zur Hantel mit Trägheitsmoment I (und zusätzlich Drehimpulsquantenzahl J) für Rotationsschwingungen verwendet.

Für die Anregungsenergien der Rotationsschwingung gilt dann:

$$E_{\text{Zunahme}} = h \nu_0 + (h^2 (4 \pi^2 I) * (J + 1))$$

$$E_{\text{Abnahme}} = h \nu_0 - (h^2 (4 \pi^2 I) * (J + 1))$$

mit $J=0,1,2,\dots$ für Zunahme bzw. Abnahme der Rotationsenergie (beim Übergang von einem Zustand in den anderen).

Allgemeine Gleichungen

Der Energieübergang zwischen zwei benachbarten Linien im Rotationsschwingungsspektrum ist nach den obigen Gleichungen gerade gegeben durch:

$$E = (h^2 (4 \pi^2 I) * (J + 1))$$

Ersetzt man E durch $(h * n)$ und damit durch die Messgröße, so erhält man durch Auflösen nach I :

$$I := \frac{1}{4 \pi} \frac{h (J + 1)}{(-\nu + \nu_0)}$$

Aus der Gleichung $I = \mu * d_0^2$ erhält man weiterhin durch Auflösen nach d_0 :

$$d_0 = \sqrt{I / \mu}$$

Für die Berechnung der Kraftkonstante gilt: $\nu_0 = (1 / 2\pi) * \sqrt{(K / \mu)}$ bzw. aufgelöst:

$$K = \mu (2\pi \nu_0)^2$$

Die zunächst ermittelten Wellenkonstanten ν' in (1/cm) werden umgerechnet in Frequenzen ν (in 1/s) über

$$\nu = c \nu' \text{ (mit } c = 3E10 \text{ cm/s)}$$

Diese Gleichungen reichen für die Berechnungen zu den zweiatomigen Molekülen bereits aus, wo jeweils eine Frequenz ν_0 sowie die Anregungsfrequenzen der Rotationsschwingungen gemessen werden.

V.8.4 Auswertung der gewonnenen IR-Spektren

CO-Spektrum

Reduzierte Masse: $\mu = (m(O)*m(C)) / (m(O)+m(C)) = 1,139E-26 \text{ kg}$

ν_0 (aus dem Feinspektrum) = 2144,4 (1/cm)

$\nu_0 - \nu$ (Mittelwert) = 3,84 (1/cm)

nach den oben angegebenen Formeln eingesetzt:

$$K = 1858 \text{ N/m}$$

$$I = 1,4588 \text{ E-46 kg m}^2$$

$$d_0 = 1,132 \text{ \AA}$$

HCl-Spektrum

Reduzierte Masse: $\mu = (m(H)*m(Cl)) / (m(H)+m(Cl)) = 1,6138E-27 \text{ kg}$

ν_0 (aus dem Feinspektrum) = 2889,1 (1/cm)

$\nu_0 - \nu$ (Mittelwert) = 20,04 (1/cm)

nach den oben angegebenen Formeln eingesetzt:

$$K = 478,6 \text{ N/m}$$

$$I = 2,79E-47 \text{ kg m}^2$$

$$d_0 = 1,315 \text{ \AA}$$

Methan-Spektrum

Berechnung der Kraftkonstanten:

Reduzierte Masse: $\mu = (m(H)*m(CH_3)) / (m(H)+m(CH_3)) = 1,548E-27 \text{ kg}$

ν_1 (aus dem Feinspektrum) = 3018,6 (1/cm)

(für die asymmetr. Streckschwingung)

nach der oben angegebenen Formeln eingesetzt:

$$K = (\text{mit } \nu_0 = \nu_1 \text{ in der obigen Formel}) = 501,49 \text{ N/m}$$

Berechnung des Trägheitsmoments:

$$I = 5,6944E-47 \text{ kg m}^2$$

Berechnung des C-H-Bindungsabstandes

(siehe auch Bearbeitung von 4b im Aufgabenteil!)

Da sich nur drei H-Atome um die Bindungsachse drehen, während eine C-H-Bindung in der Drehachse liegt, kann man ansetzen

$$I = 3 m(H) r^2, \text{ wobei } m(H) = 1,67E-27 \text{ kg}$$

Dabei ist jedoch r der Abstand von der Drehachse, er ergibt sich als

$$r = \sqrt{I / 3 m(\text{H})} = 1,066\text{E-}10 \text{ m}$$

Aufgrund der Geometrie (siehe Skizze im Aufgabenteil) gilt für d_0 :

$$d_0 = r / (\sin(180^\circ - 109^\circ)) = \mathbf{112 \text{ pm}}$$

Kohlendioxid-Spektrum

Aufgrund der Molekülsymmetrie ergeben sich einige besondere Bedingungen:

- Die symmetrische Streckschwingung erzeugt kein Dipolmoment und ist damit IR-inaktiv (wird nicht beobachtet).
- Das C-Atom nimmt an der Schwingung nicht teil. Man erhält aus der Berechnung also den doppelten C=O-Bindungsabstand.
- Nur Rotationsanregungen senkrecht zur Bindungsachse erzeugen ein Dipolmoment und sind im IR anregbar.
- Es werden nur die Hälfte aller Rotationsschwingungen angeregt, und zwar diejenigen mit geraden Werten für J .
- Das zentrale C-Atom bleibt bei der Rotation unbeweglich und tritt bei der Berechnung des Trägheitsmomentes nicht auf.

Man beobachtet folgende Schwingungen:

- Deformationsschwingung: $\nu_2 = 669 \text{ (1/cm)}$
- antisymmetrische Schwingung: $\nu_3 = 2351 \text{ (1/cm)}$
- Kombinationschwingung: $\nu_4 = 3657 \text{ (1/cm)}$

Aus der Kombinationschwingung $\nu_4 = \nu_1 + \nu_3$ ergibt sich für die IR-inaktiv3 symmetrische Streckschwingung:

$$\nu_1 = \nu_4 - \nu_3 = 1306 \text{ (1/cm)}$$

Für die reduzierte Masse (ohne das C-Atom, das nicht schwingt) erhält man

$$\mu = m(\text{O})^2 / 2 m(\text{O}) = \frac{1}{2} m(\text{O}) = 7,99 \text{ u} * 1,66\text{E-}27 \text{ kg/u} = 1,326\text{E-}26 \text{ kg}$$

Mit diesem Wert und $\nu_0 = \nu_1$ in die obige Formel für K eingesetzt ergibt sich:

$$K = 804,5 \text{ N/m (für die Hintereinanderschaltung von zwei C=O Bindungen)}$$

Nach $1/K = 1/K_1 + 1/K_2$ für die Reihenschaltung von Federn und $K_1=K_2$ gilt dann

$$K_1 = K_2 = 2 K = \mathbf{1609 \text{ N/m}}$$

Der Vergleich mit CO zeigt: Die Dreifachbindung im CO hat erwartungsgemäß eine höhere Kraftkonstante als die C=O Doppelbindung des CO₂.

Die Werte zum Einsetzen in die Gleichung für I erhält man aus dem Feinspektrum; für $J = 1$ misst man $(n_0 - n)$ mit folgenden Werten:

$$\text{Mittelung: } 1,575 \text{ (1/cm)}$$

$$\text{Halbierung: (wegen des Ausfallens jeder zweiten Linie) } 0,7875 \text{ (1/cm)}$$

und nach Einsetzen in die oben angegebenen Formeln für I und d_0 :

$$I = \mathbf{7,11 \text{ E-}46 \text{ kg m}^2}$$

$$d = 231,6 \text{ pm}$$

$$d_0 = \frac{1}{2} d = \mathbf{115,8 \text{ pm}} \text{ (für eine C=O-Bindung)}$$