

Protokoll zum Versuch
Infrarot-Spektren mehratomiger Gase

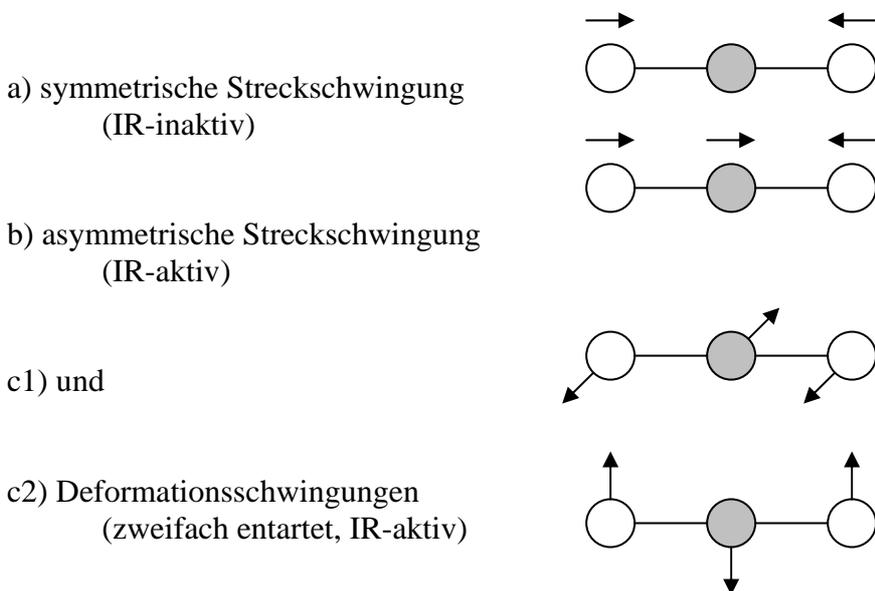
1. Versuchsziel / Experimentelles

In diesem Versuch wird ein Infrarot-Spektrum von CO_2 im Bereich der Wellenzahlen ν von 6000 bis 400 cm^{-1} mit einer Auflösung von $\Delta\nu=0,5\text{cm}^{-1}$ mit einem FT-IR-Spektrometer aufgenommen und an diesem verschiedene Aufgabenstellungen bearbeitet. (Anm.: Es wurde nur zur Demonstration ein Spektrum aufgenommen, da die apparativen Voraussetzungen für die Aufnahme eines repräsentativen und exakten Spektrums den Zeitrahmen überschritten hätten. Zur Auswertung wurden die Spektren (s.Anlage) zur Verfügung gestellt und am Rechner entsprechend gedehnt und ausgewertet.)

1.1 Theoretische Grundlagen

Kohlendioxid CO_2 ist ein linear aufgebautes, dreiatomiges Molekül mit dem Kohlenstoffatom im Zentrum und ist bei Raumtemperatur gasförmig.

Ein solches Molekül kann durch Energie- (Strahlungs-)absorption zu verschiedenen Schwingungen angeregt werden, von denen nicht alle im Infrarot-Spektrum erfaßt werden:



Nur Schwingungen, die das Dipolmoment des Moleküls ändern, werden im IR-Spektrum überhaupt erfaßt (Wechselwirkung mit dem oszillierenden „Dipol“ des Strahlungsquants), daher ist die symmetrische Streckschwingung (1.) nicht beobachtbar.

3. Aus dem Spektrum sind die Wellenzahlen der Grundschwingungen ν_2 und ν_3 zu ermitteln. Mit Hilfe des angegebenen quantenmechanischen Ausdrucks läßt sich dann aus den verfügbaren Kombinationsschwingungen die Wellenzahl der symmetrischen Valenzschwingung (die ja nicht IR-aktiv ist) ermitteln.

	ν [cm ⁻¹]	(n ₁ '')	(n ₂ '')	(n ₃ '')	→	(n ₁ '	(n ₂ '	(n ₃ '	mathem. Bez.	Schwingung
K ₁	720,63	0	1	0	→	1	0	0	$\nu_2 - \nu_1$	Kombinationsschwingung
ν_2	668,26	0	0	0	→	0	1	0	ν_2	Deformationsschwingung
ν_3	2349,0	0	0	0	→	0	0	1	ν_3	antisymmetr. Streckschwingung.
K ₂	3613,4	0	0	0	→	0	2	1	$2\nu_2 + \nu_3$	Kombinationsschwingung
K ₃	3715,6	0	0	0	→	1	0	1	$\nu_1 + \nu_3$	Kombinationsschwingung
K ₄	4854,2	0	0	0	→	0	4	1	$4\nu_2 + \nu_3$	Kombinationsschwingung
K ₅	4978,7	0	0	0	→	1	2	1	$\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$	Kombinationsschwingung
K ₆	5100,5	0	0	0	→	2	0	1	$2\nu_1 + \nu_3$	Kombinationsschwingung

Aus den Kombinationsschwingungen kann die Wellenzahl der symmetrischen Streckschwingung ν_1 berechnet werden:

$$\nu_2 - \nu_1 = 720,63 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \nu_1 = 1388,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_1 + \nu_3 = 3715,6 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \nu_1 = 1366,6 \text{ cm}^{-1}$$

$$\left(\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3 = 4978,7 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \nu_1 = 1293,2 \text{ cm}^{-1} \right)$$

$$2\nu_2 + \nu_3 = 5100,5 \text{ cm}^{-1} \quad \Rightarrow \quad \nu_1 = 1375,8 \text{ cm}^{-1}$$

Also ergibt sich für ν_1 ein Mittelwert mit Standardabweichung von $1377,1 \pm 9,2 \text{ cm}^{-1}$. Der Literaturwert beträgt 1388 cm^{-1} . Die beiden Werte stimmen sehr gut überein, die Abweichungen lassen sich im Wesentlichen mit der Ablesung der Werte aus den Spektren erklären. Der dritte Wert setzt sich aus vier Einzelwerten zusammen, die alle mit einem Fehler behaftet sind. Da er, auch im Vergleich mit dem Literaturwert als „Ausreißer“ bezeichnet werden kann, wird er bei der Mittelwert-Ermittlung nicht berücksichtigt.

4. Im Folgenden wird die Charaktertafel der Punktgruppe $D_{\infty h}$ dargestellt, wozu auch das CO_2 -Molekül gehört:

$D_{\infty h}$	E	$2C_\phi$	C'_2	i	$2iC_\phi$	iC'_2	$h = \infty$	
$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1	$z^2, x^2 + y^2$	
$A_{1u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	-1	-1	-1		
$A_{2g}(\Sigma_g^+)$	1	1	-1	1	1	-1		R_z
$A_{2u}(\Sigma_u^-)$	1	1	-1	-1	1	1	z	(R_x, R_y)
$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2 \cos \phi$	0	0	$-2 \cos \phi$	0	(xz, yz)	
$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2 \cos \phi$	0	0	$2 \cos \phi$	0	(x, y)	
$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	0	$2 \cos \phi$	0	$(xy, x^2 - y^2)$	
$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	0	$-2 \cos \phi$	0		

Aus dieser Charaktertafel lassen sich die möglichen Symmetrieelemente entnehmen. Das CO_2 -Molekül besitzt unter anderem die Symmetrieelemente Identität (E), eine ∞ -zählige Drehachse entlang der Molekülverbindungsline (C_∞), unendlich viele zweizählige Drehachsen senkrecht zu C_∞ (∞C₂) und eine horizontale Spiegelebene (σ_h) senkrecht zu C_∞.

Die Anzahl der Elemente [Symmetrie-Operationen (Drehen, Spiegeln), nicht Symmetrie-Elemente (Ebenen, Achsen)] einer Gruppe bezeichnet man als Ordnung einer Gruppe, in diesem Falle also sechs.

Die Grundschrwingungen des Molekls lassen sich bestimmten Symmetrierassen in der Charaktertafel zuordnen. Die symmetrische Valenzschwingung ν_1 gehrt zur Symmetrierasse Σ_g^+ (A_{1g}), die antisymmetrische zu Σ_u^+ (A_{1u}) und die Deformationsschwingungen zu Π_u (E_{1u}).

5. Um IR-aktiv zu sein, muB sich, wie bereits gesagt, whrend einer Normalschwingung das Dipolmoment des Molekls ändern, dies ist nur bei b), c1) und c2) der Fall. Bei b) ändert sich das Dipolmoment parallel zur Molekllachse, die entstehenden Banden im Spektrum werden daher als Parallelbanden bezeichnet, bei c1) und c2) ändert sich das Dipolmoment senkrecht zur Molekllachse, daher spricht man von Senkrechtbanden. Das Molekll kann aber, da es sich um ein Gas handelt, nicht nur schwingen, sondern auch rotieren, deshalb sind im Spektrum die reinen Schwingungsbanden von den Rotations-Schwingungsbanden überlagert. Quantenmechanisch bedeutet dies, es ändert sich auBer der Schwingungsquantenzahl ν auch noch die Rotationsquantenzahl J und zwar bei Parallelbanden um $\Delta J = \pm 1$ (dies führt zu einem Rotationsschwingungsspektrum mit P- und R-Zweig (Rotationsbanden bei kleineren und größeren Wellenzahlen), der zentrale Q-Zweig fehlt. Bei Senkrechtbanden gilt die Auswahlregel $\Delta J = +1, 0, -1$, dies führt zu einem Rotationsschwingungsspektrum mit P-, Q- und R-Zweig, also zu Rotationsbanden bei kleineren und größeren Wellenzahlen und einer starken Bande im Zentrum.

6. Für die Eigenfrequenzen der Moleklschwingungen von Kohlendioxid sind die folgenden Gleichungen gegeben, aus denen sich die Kraftkonstanten k_1 , k_δ und k_δ/l^2 berechnen lassen:

$$4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_1^{-2} = k_1 / m_y \quad (1)$$

$$4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_2^{-2} = (2/m_y) \cdot (1 + 2m_y/m_x) \cdot k_\delta / l^2 \quad (2)$$

$$4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_3^{-2} = (1 + 2m_y/m_x) \cdot k_l / m_y \quad (3)$$

mit $m_x = 1,9945 \cdot 10^{-26}$ kg und $m_y = 2,6567 \cdot 10^{-26}$ kg.

Aus (1) folgt k_1 mit folgenden Werten:

1. $k_1 = 1818,4 \text{ Nm}^{-1}$
2. $k_1 = 1760,5 \text{ Nm}^{-1}$
3. $k_1 = 1576,4 \text{ Nm}^{-1}$
4. $k_1 = 1784,2 \text{ Nm}^{-1}$

und als Mittelwert mit Standardabw. $k_1 = 1734,9 \pm 93,78 \text{ Nm}^{-1}$, Literaturwert: $k_1 = 1600,0 \text{ Nm}^{-1}$.

Bei dieser Berechnung zeigt sich, daB der „Ausreißer“ bei der Ermittlung der symmetrischen Valenzschwingung, wenn man ihn, so wie hier geschehen, mit einbezieht, das Ergebnis dieses Experimentes näher an den Literaturwert heranbringt. Dieses läßt sich ohne genauere Kenntnis über die apparative Genauigkeit und die Bedingungen, unter denen das ausgewertete Spektrum entstanden ist, nicht näher erklären.

Mit Gl.(2) wird nun k_δ/l^2 als $57,44 \text{ Nm}^{-1}$.

Mit der C=O-Bindungslänge von $116,2 \cdot 10^{-12}$ m wird nun k_δ berechnet als $7,756 \cdot 10^{-19}$ J.

Weiter soll gezeigt werden, daB über die Gleichungen (1)-(3) der folgende Zusammenhang besteht:

$$\bar{\nu}_1 = \frac{\bar{\nu}_3}{\sqrt{1 + 2m_y/m_x}}$$

Zunächst wird (1) nach k_1 aufgelöst und in (3) eingesetzt:

$$4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_1^{-2} = \frac{k_l}{m_y} \Rightarrow k_k = 4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_1^2 m_y$$

$$4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_3^2 = \left(1 + \frac{2m_y}{m_x}\right) \cdot \frac{4\pi^2 c^2 \bar{\nu}_1^2 m_y}{m_y}$$

durch Kürzen, Umformen und Radizieren ergibt sich

$$\bar{\nu}_3^2 = \bar{\nu}_1^2 \left(1 + \frac{2m_y}{m_x}\right) \frac{k_l}{m_y} \Rightarrow \bar{\nu}_1 = \frac{\bar{\nu}_3}{\sqrt{1 + 2m_y/m_x}} \quad \text{q.e.d.}$$

Die nach dieser Formel berechnete Wellenzahl beträgt $\nu_1 = 1227,17 \text{ cm}^{-1}$.

7. Die Rotationskonstante B wird nach $B = h/8\pi^2 cI$ mit dem Trägheitsmoment $I = 2m_0 \cdot l^2$ und dem C=O-Bindungsabstand $l = 116,2 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ bestimmt als $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

Für die Berechnung der mittleren Abstände D der Banden im P- und R-Zweig des Spektrums wurden die Linienabstände für jeden Zweig gemittelt über 7 Linien bestimmt.

Der theoretisch zu erwartende Linienabstand beträgt $D = 2B = 2 \cdot 0,390 \text{ cm}^{-1} = 0,780 \text{ cm}^{-1}$.

Nach der Formel $\delta = \left[\frac{D - 2B}{2B} \right]$ wird die Abweichung der beobachteten Linienbreite gegenüber dem theoretische Wert berechnet

Schwingung	Abstand P-Zweig	δ (P-Zweig) in %	Abstand R-Zweig	δ (R-Zweig) in %
ν_2 (668,26 cm^{-1})	1,5857	103,3	1,5429	97,8
K_2 (3613,4 cm^{-1})	1,4143	81,3	1,6429	110,6
K_3 (3715,6 cm^{-1})	1,3857	77,6	1,7428	95,2
K_4 (4854,2 cm^{-1})	1,4429	85,0	1,6714	114,3
K_5 (4978,7 cm^{-1})	1,4143	81,3	1,7286	121,6
K_6 (5100,5 cm^{-1})	1,4429	85,0	1,7143	119,8
(Mittelwerte)	(1,4476)	(85,58)	(1,6738)	(109,88)

Die Abweichung beträgt, grob gesprochen, 100% und ist mit Ablesefehlern nicht zu erklären, sondern muß eine andere Ursache haben. Die Abweichung läßt sich nur dadurch begründen, daß nicht alle Rotationszustände (mit der Rotationsquantenzahl $J=1,2,3,4,\dots$) besetzt sind, sondern nur die gradzahligen. Das Pauli-Prinzip besagt, da die Sauerstoffkerne Bosonen (ganzzahliger Kernspin, hier $s=0$) sind, muß die Gesamtwellenfunktion des Moleküls bezüglich des Austausches der Sauerstoffatome symmetrisch sein, sie darf also ihr Vorzeichen nicht ändern. Die Drehung des Moleküls um 180° senkrecht zur Kernverbindungsline stellt einen solchen Austausch dar, und weil die Rotationswellenfunktion bei einer solchen Rotation mit $(-1)^J$ multipliziert werden muß, sind für J nur gradzahlige Werte erlaubt.

8) Mit der in 7) begründeten Annahme, daß im Schwingungsgrundzustand nur Zustände mit $J = 2,4,6,\dots$ besetzt sind, sollen für ein System mit Rotations-Schwingungs-Kopplung und den Auswahlregeln $\Delta J = \pm 1$ für die Linienlage im P- und R-Zweig die Konstanten B_e und α_e berechnet werden.

Das tiefliegende Energieniveausystem des Kohlendioxid wird mit dem Modell eines schwach anharmonischen Oszillators, der mit einem nicht starren Rotator gekoppelt ist, betrachtet:

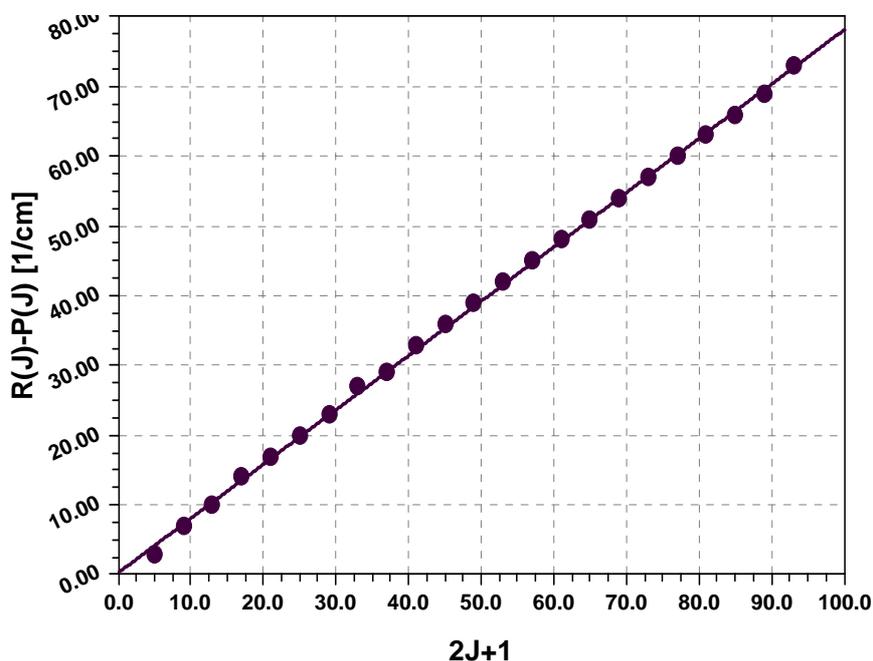
$$E(n, J) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) \quad \text{mit} \quad B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Beim Vergleich der vom gleichen Rotationszustand ausgehenden Rotationslinien, läßt sich anhand einer Geradengleichung durch lineare Regression die Rotationskonstante B_1 des ersten angeregten Schwingungszustandes als Steigung der Geraden ermitteln:

$$\text{Für } J \geq 2: \quad R(J) - P(J) = 2B_1 \cdot (2J+1) = (2B_e - 3\alpha_e) \cdot (2J+1)$$

Hierbei wird $y = R(J) - P(J)$ als Funktion von $x = (2J+1)$ graphisch dargestellt:

J	2J+1	R(J) [cm ⁻¹]	P(J) [cm ⁻¹]	R(J)-P(J) [cm ⁻¹]
2	5	2351,7	2347,8	3,9
4	9	2353,3	2346,3	7,0
6	13	2354,8	2344,7	10,1
8	17	2357,7	2343,0	14,7
10	21	2359,0	2341,3	17,7
12	25	2360,4	2339,6	20,8
14	29	2361,7	2337,9	23,8
16	33	2363,7	2336,2	27,5
18	37	2364,4	2334,5	29,9
20	41	2365,6	2332,6	33,0
22	45	2366,9	2330,9	36,0
24	49	2368,1	2329,0	39,1
26	53	2369,3	2327,1	42,2
28	57	2370,5	2325,2	45,3
30	61	2371,7	2323,4	48,3
32	65	2372,8	2321,4	51,4
34	69	2373,9	2319,4	54,5
36	73	2375,1	2317,5	57,6
38	77	2376,0	2315,5	60,5
40	81	2377,2	2313,5	63,7
42	85	2378,1	2311,4	66,7
44	89	2379,1	2309,2	69,9
46	93	2380,1	2307,1	73,0



Damit ergibt sich die Steigung der Ausgleichsgeraden und somit die Rotationskonstante des ersten angeregten Zustands als

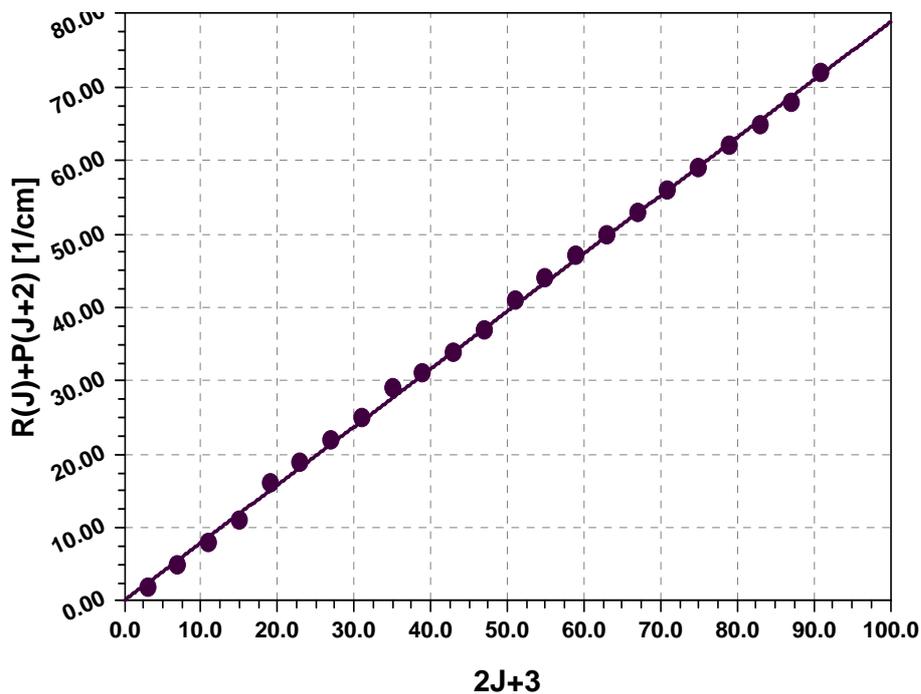
$$B_1 = 2B_e - 3\alpha_e = (0,7785 \pm 0,0012) \text{cm}^{-1}$$

Der Vergleich der Rotationsbanden, welche auf dem gleichen Rotationszustand enden, führt zur Rotationskonstante B_0 des Schwingungsgrundzustandes:

$$\text{Für } J \geq 0 \quad R(J) - P(J+2) = 2B_0(2J+3) = (2B_e - \alpha_e) \cdot (2J+3)$$

Nun wird $y = R(J)-P(J+2)$ gegen $x = (2J+3)$ aufgetragen

J	2J+3	R(J) [cm ⁻¹]	P(J+2) [cm ⁻¹]	R(J)-P(J+2) [cm ⁻¹]
0	3	2350,2	2347,8	2,4
2	7	2351,7	2346,3	5,4
4	11	2353,3	2344,7	8,6
6	15	2354,8	2343,0	11,8
8	19	2357,7	2341,3	16,4
10	23	2359,0	2339,6	19,4
12	27	2360,4	2337,9	22,5
14	31	2361,7	2336,2	25,5
16	35	2363,7	2334,5	29,2
18	39	2364,4	2332,6	31,8
20	43	2365,6	2330,9	34,7
22	47	2366,9	2329,0	37,9
24	51	2368,1	2327,1	41,0
26	55	2369,3	2325,2	44,1
28	59	2370,5	2323,4	47,1
30	63	2371,7	2321,4	50,3
32	67	2372,8	2319,4	53,4
34	71	2373,9	2317,5	56,4
36	75	2375,1	2315,5	59,6
38	79	2376,0	2313,5	62,5
40	83	2377,2	2311,4	65,8
42	87	2378,1	2309,2	68,9
44	91	2379,1	2307,1	72,0



Hierbei ergibt sich die Steigung der Ausgleichsgeraden und somit die Rotationskonstante des Schwingungsgrundzustandes als

$$B_0 = 2B_e - \alpha_e = (0,7876 \pm 0,0011) \text{cm}^{-1}$$

Die Steigungen der Ausgleichsgeraden liefern zwei Gleichungen mit zwei unbekanntem, die sich wie folgt ermitteln lassen:

$$\begin{aligned} 2B_e - 3\alpha_e &= 0,7785 \text{ cm}^{-1} \\ 2B_e - \alpha_e &= 0,7876 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Auflösen der zweiten Gleichung nach α_e und Einsetzen in die erste führt zu

$$\alpha_e = 2B_e - 0,7876 \text{ cm}^{-1}$$

und

$$2B_e - 3(2B_e - 0,7876 \text{ cm}^{-1}) = 0,7785 \text{ cm}^{-1}$$

daraus folgt $B_e = 0,3961 \text{ cm}^{-1}$

und somit auch $\alpha_e = 0,0046 \text{ cm}^{-1}$

Diese Werte sind mit Fehlern durch Ableseungenauigkeit und Auflösungsgrenzen des Spektrometers behaftet

9) Berechnung der Beiträge der Translations-, Schwingungs- und Rotationsenergie zur Molwärme (molaren Wärmekapazität) bei konstantem Druck C_p :

Diese ist definiert als $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$, als Ableitung der Enthalpie H nach der Temperatur.

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist definiert als $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$, als Ableitung der Inneren

Energie U nach der Temperatur. beide, auf 1 Mol bezogenen (molaren) Größen hängen über die Ideale Gaskonstante R miteinander zusammen nach $C_{p,m} - C_{v,m} = R$.

Die Wärmekapazität ist, wie auch die Innere Energie U die Summe der Beiträge aus den einzelnen Freiheitsgraden der Schwingung, der Rotation und der Translation, die für die Temperaturen 298K und 1000K zu ermitteln sind.

$$C_{v,m} = C_{v,m,trans} + C_{v,m,rot} + C_{v,m,vib}$$

Da Kohlendioxid ein Gas ist, kann vorausgesetzt werden, daß die Temperatur in jedem Fall hoch genug ist, damit alle Translationsfreiheitsgrade angeregt sind. Dem Gleichverteilungssatz folgend ist die Translationsenergie für jeden Freiheitsgrad $1/2kT$, so daß sich für den Beitrag der Translation mit drei Freiheitsgraden zur molaren Wärmekapazität ergibt

$$C_{v,m,trans} = 3/2 R$$

Wenn die Temperatur deutlich über der Rotationstemperatur θ liegt, und das ist mit $\theta(\text{CO}_2) = 0,56\text{K}$ eindeutig gegeben, sind auch die Rotationsfreiheitsgrade stark angeregt. Das Lineare CO_2 -Molekül besitzt 2 Rotationsfreiheitsgrade, demnach beträgt der Beitrag der Rotation

$$C_{v,m,rot} = R$$

Die zur Anregung der Schwingung benötigte Energie ist wesentlich höher als die beiden anderen, deshalb kann man davon ausgehen, daß erst bei hohen Temperaturen die höheren Schwingungsniveaus merklich besetzt sind. Also ist dieser Beitrag durch den exakten Ausdruck

$$C_{v,m,vib} = Rf^2 \text{ mit } f = \frac{\theta_s}{T} \left(\frac{e^{-\frac{\theta_s}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_s}{T}}} \right) \text{ zu berechnen.}$$

Die Schwingungstemperatur θ_s ist in diesem Fall definiert durch $\theta_s = \frac{hc\bar{\nu}}{k}$.

Für jede Normalschwingung wird der Schwingungsbeitrag zur Molwärme bei 298K und 1000K berechnet.

Schwingung	θ_s [K]	$C_{V,m,vib}$ (298K) [JK ⁻¹ mol ⁻¹]	$C_{V,m,vib}$ (1000K) [JK ⁻¹ mol ⁻¹]
ν_1 (1356,1cm ⁻¹)	1951,1	0,5123	6,1120
ν_2 (668,26 cm ⁻¹)	961,5	3,7258	7,7024
ν_3 (2349,0cm ⁻¹)	3379,7	0,0127	3,4666

Alle Beiträge werden addiert, wobei beachtet werden muß, daß die Deformationsschwingung ν_2 zweifach entartet ist, also doppelt gezählt wird. Demnach ergibt sich an Schwingungsbeiträgen:

bei 298K $C_{V,m,vib} = 7,9766 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

bei 1000K $C_{V,m,vib} = 24,9834 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$,

für die gesamte Wärmekapazität $C_{V,m}$:

bei 298K $C_{V,m,vib} = 28,7626 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

bei 1000K $C_{V,m,vib} = 45,7694 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

und mit $C_p = R + C_{V,m}$

Temperatur	$C_{p,m}$	$C_{p,m}$ (ber. nach Skript)	$C_{p,m}$ (Literatur)
298 K	37,077 JK ⁻¹ mol ⁻¹	37,646 JK ⁻¹ mol ⁻¹	37,100 JK ⁻¹ mol ⁻¹
1000 K	54,084 JK ⁻¹ mol ⁻¹	54,670 JK ⁻¹ mol ⁻¹	

Die berechneten Werte stimmen sehr gut mit den empirisch bestimmten und dem in der Literatur angegeben überein. Für 1000 K wurde in der Literatur kein Wert gefunden.

10) Graphische Darstellung des Energie-Niveau-Systems für Schwingung und Rotation von CO₂:

