

Краевой конкурс творческих работ учащихся
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Прикладные вопросы математики

**Поглощение электромагнитных волн молекулами в
инфракрасной области**

Еловиков Алексей, Суворов Вячеслав,
11 кл., МБОУ «Лицей №1» г. Перми,

Скудаев В.И.,
к.х.н., доцент ПНИПУ

Пермь. 2012.

Оглавление

Введение.....	3
1 Поглощение электромагнитных волн веществом.....	4
1.1 Поглощение электромагнитных волн атомом водорода.....	4
1.2 Поглощение электромагнитных волн молекулами.....	7
1.2.1 Колебательные спектры поглощения	8
1.2.2 Вращательные спектры поглощения	13
1.2.3 Колебательно-вращательные спектры поглощения.....	16
2 Регистрация спектров поглощения	19
3 Постановка задач исследования	20
4 Экспериментальное исследование молекулярных характеристик газофазных молекул	21
4.1 Получение ИК-спектра газофазного хлорида водорода.....	21
4.2 Расчёт параметров молекулы HCl.....	22
5 Применение ИК-спектроскопии для исследования процесса озонирования бензола	25
Заключение.....	29
Список использованных источников.....	30
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	31

Введение

Электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии, образует спектр. Спектроскопия — раздел физики и химии, занимающийся изучением качественного и количественного составов электромагнитного излучения, поглощенного, испущенного, рассеянного или отраженного веществом. По областям электромагнитного излучения спектроскопия разделяется на следующие основные виды: резонансная γ -спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, оптическая спектроскопия, радиоспектроскопия (в нее включается микроволновая спектроскопия, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса и спектроскопия ядерного магнитного резонанса). По изучаемым объектам оптическая спектроскопия подразделяется на атомную и молекулярную. Спектры молекул содержат более детальную информацию о веществе. В ней имеются данные не только об элементном составе вещества, но и как эти элементы соединены между собой в молекулу. Другое важное преимущество молекулярной спектроскопии состоит в том, что в процессе получения спектров вещество остается неизменным. В зависимости от того, какие энергетические состояния молекул участвуют в образовании спектров, они делятся на вращательные, колебательные (колебательно-вращательные), электронные (электронно-колебательно-вращательные).

Молекулярная спектроскопия стала повседневным практическим методом, с помощью которого решаются многие вопросы, связанные со строением вещества, с его качественным и количественным анализом в широких пределах температур и давлений, в различных агрегатных состояниях, при малых и больших концентрациях и т. д.

Целью работы является применение инфракрасных спектров поглощения для расчета молекулярных параметров веществ и для исследования процессов озонирования углеводов.

1 Поглощение электромагнитных волн веществом

Согласно второму постулату Бора поглощение света атомом происходит при переходе атома из стационарного состояния с меньшей энергией E_n в стационарное состояние с большей энергией E_k . Энергия поглощаемого фотона равна разности энергий стационарных состояний:

$$h\nu_{kn} = E_k - E_n.$$

1.1 Поглощение электромагнитных волн атомом водорода

Согласно классическим законам энергия электрона в атоме водорода складывается из его кинетической энергии и потенциальной кулоновской энергии взаимодействия с ядром

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{ke^2}{r}$$

Нуль потенциальной энергии электрона выбран на бесконечном расстоянии от ядра. Знак минус соответствует энергии притяжения отрицательного и положительного зарядов.

На стационарной орбите момент импульса электрона квантуется (кратен постоянной Планка \hbar):

$$m_e v r = n \hbar,$$

где $\hbar = h/2\pi = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж • с — постоянная Планка;

$n = 1, 2, 3, \dots$ - главное квантовое число.

Согласно классической механике электрон удерживается на орбите кулоновской силой

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{ke^2}{r^2}.$$

Из системы двух уравнений, приведенных выше, можно найти две неизвестные величины r и v . Возможные значения радиусов стационарных орбит даются выражением:

$$r_n = \frac{\hbar^2}{km_e e^2} n^2.$$

Радиусы стационарных орбит квантованы, т. е. имеют дискретные значения, пропорциональные квадрату главного квантового числа.

Атом имеет минимальный размер, когда $n=1$. Радиус первой орбиты электрона, ближайшей к ядру, равен:

$$r_1 = \frac{\hbar^2}{km_e e^2} = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Скорость движения электрона по n -й орбите:

$$v_n = k \frac{e^2}{\hbar} \frac{1}{n}.$$

Складывая кинетическую и потенциальную энергии получаем возможную величину энергии электрона в атоме:

$$E_n = -\frac{k^2 m_e e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2},$$

Энергия электрона в атоме принимает не любые, а дискретные значения, т.е. квантуется.

Состояние атома с $n=1$ называют основным состоянием. Энергия основного состояния электрона в атоме водорода:

$$E_1 = -\frac{k^2 m_e e^4}{2\hbar^2} = -13,6 \text{ эВ.}$$

Подставляя значения энергии атома в начальном и конечном состояниях, получаем частоту излучения:

$$\nu_{kn} = \frac{k^2 m_e e^4}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{k^2} \right).$$

Все возможные частоты, определяемые этим выражением, дают спектр излучения атома водорода, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Для наглядного представления возможных энергетических состояний атомов используют *энергетические диаграммы*, на которых каждое стационарное состояние атома отмечается горизонтальной линией, называемой *энергетическим уровнем*.

Все стационарные состояния, кроме одного, являются стационарным лишь условно. Бесконечно долго каждый атом может находиться лишь в стационарном состоянии с минимальной энергией E_1 . Это состояние атома называется *основным* или *нормальным состоянием*. Все остальные стационарные состояния атома с энергиями E_2, E_3, \dots, E_n называются *возбужденными состояниями*.

Ниже всех остальных на диаграмме располагается энергетический уровень основного состояния атома, энергетические уровни возбужденных состояний располагаются над основным уровнем на расстояниях, пропорциональных разности энергий возбужденного или основного состояния. Переходы атома из одного состояния в другое изображаются вертикальными линиями между соответствующими уровнями на диаграмме энергий, направление перехода обозначается стрелкой.

Принципиальное отличие квантовомеханического способа описания состояния системы от метода классической механики заключается в том, что с помощью квантовой механики можно найти лишь вероятность обнаружения объекта в данной области пространства. Квантовая механика дает статистическое описание состояния микросистем, без использования понятия траектории движения и без определения координат как функции времени.

Для решения задач в квантовой механике используют уравнение Шрёдингера для волновой функции, которое позволяло бы вычислять значение

волновой функции (пси-функции) $\psi(t, x, y, z)$. Для стационарных состояний, т.е. состояний, не зависящих от времени, уравнение Шредингера имеет вид:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) \psi = 0,$$

Где символ $\nabla^2 \psi$ обозначена сумма вторых частных производных волновой функции по координатам:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2},$$

E - полная энергия частицы в стационарном состоянии, U – ее потенциальная энергия, m – масса частицы, \hbar – постоянная Планка.

Оказывается, что уравнение Шредингера имеет решение не при любых значениях полной энергии системы, а лишь при некоторых, называемых *собственными значениями*. Совокупность собственных значений энергии называется *спектром*.

1.2 Поглощение электромагнитных волн молекулами

Появление инфракрасного спектра вещества связано с внутримолекулярными изменениями. При внутримолекулярных изменениях изменяется энергия электронов, энергия колебания атомных ядер и энергия вращения молекулы.

В молекулярной спектроскопии расстояния между энергетическими уровнями в молекуле выражают либо в единицах энергии (Дж, эВ), либо в единицах величин, пропорциональных энергии, например в частотах колебаний ν (Гц), либо в волновых числах

$$\tilde{\nu} = 1 / \lambda \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Используется также единица длины волны λ (нм).

Инфракрасной области спектра соответствуют волновые числа колебательных квантов - от 30 до 4000 см^{-1} (λ от 0,3 мм до 2,5 мкм).

Переходы между колебательными уровнями неизбежно сопровождаются изменением и вращательных состояний, более низких по энергии, и возникает колебательно-вращательный спектр. Вместо одной линии перехода в спектре возникает полоса. При хорошем разрешении можно определить отдельные линии, связанные с вращательными переходами (тонкая структура колебательной полосы).

Двухатомные неполярные молекулы типа H_2 , O_2 и другие не имеют ИК-спектра поглощения и испускания, так как их дипольные моменты равны нулю. Напротив, полярные молекулы активны в ИК- спектрах, и линии их тем интенсивнее, чем значительно изменяется дипольный момент при переходе.

1.2.1 Колебательные спектры поглощения

Рассмотрим, как образуется ИК спектр двухатомных молекул. Для приближенных расчетов можно пренебречь изменением энергии вращения, т. к. энергия вращательных квантов, обычно, в десятки, а то и в тысячи раз меньше энергии колебательных квантов. Поэтому рассмотрим теорию чисто колебательного спектра.

Приближение гармонического осциллятора

В качестве рабочей модели принимаем две точечные массы m_1 и m_2 , связанные невесомой пружиной. В молекуле роль невесомой пружины играет химическая связь.

Введём обозначения: r - расстояние между ядрами, r_e – равновесное расстояние между ядрами, $x = r - r_e$ - смещение от равновесия, $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ - приведенная масса. Колебания двух масс сводятся к

гармоническому колебанию материальной точки с массой, равной приведенной массе системы. Для гармонического осциллятора

$$F = -kx,$$

где k - коэффициент пропорциональности, константа квазиупругой силы.

Согласно второму закону Ньютона

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx.$$

Решение этого дифференциального уравнения

$$x = x_0 \sin(2\pi\nu t + \varphi),$$

где ν - частота колебаний, зависящая только от характеристик осциллятора k и m :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Амплитуда колебаний x_0 и начальная фаза колебаний φ — постоянные, определяемые начальными условиями. Потенциальная энергия гармонического осциллятора

$$U_{\text{эл.э}} = \frac{k}{2} (r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2.$$

Потенциальная энергия колебаний зависит от константы квазиупругой силы, а последняя — только от взаимодействия электрических зарядов ядер и электронов. Кинетическая энергия колебаний

$$T_{\text{эл.э}} = \frac{1}{2} m \left[\frac{dx}{dt} \right]^2$$

зависит от приведенной массы молекулы, т.е. от масс ядер. Полная же энергия колебаний $E_{\text{эл.э}} = U_{\text{эл.э}} + T_{\text{эл.э}}$ - величина постоянная, не изменяющаяся при колебании.

Согласно квантовым законам уровни колебательной энергии могут быть найдены с помощью уравнения Шредингера для стационарных состояний линейного гармонического осциллятора

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left[E_{\text{vib}} - \frac{1}{2}kx^2 \right] \psi = 0,$$

где ψ – волновая функция. Решением является набор энергетических уровней

$$E_{\text{vib}} = h\nu_{\text{vib}} \left[n + \frac{1}{2} \right],$$

где n — колебательное квантовое число; $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Этот набор представлен на графике зависимости потенциальной энергии от расстояния между ядрами (рис. 1).

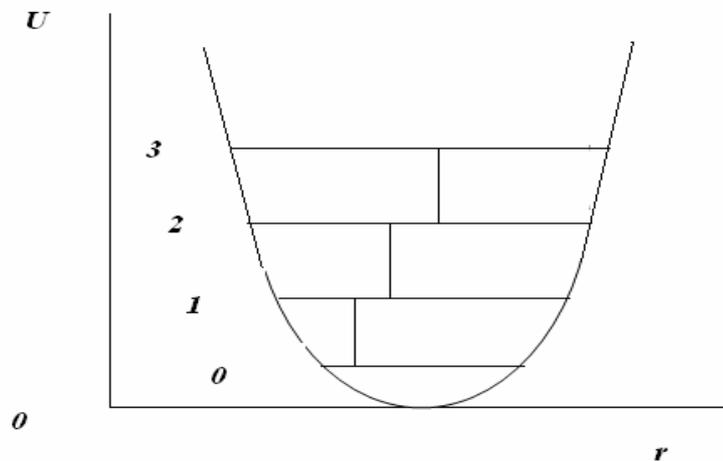


Рис.1 Зависимость потенциальной энергии линейного гармонического осциллятора от расстояния между ядрами

Уровни энергии находятся на одинаковом расстоянии друг от друга. Из вида волновых функций состояний следует правило отбора для гармонического осциллятора: переходы с поглощением или испусканием света возможны только между соседними уровнями:

$$\Delta n = 1.$$

Энергия поглощенного осциллятором кванта равна разности энергий соседних колебательных уровней

$$h\nu = E_{n+1} - E_n = h\nu_{\text{vib}} \left[\left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) - \left(n + \frac{1}{2} \right) \right] = h\nu_{\text{vib}}$$

Таким образом, в спектре гармонического осциллятора должна быть одна-единственная и притом яркая линия с частотой, равной частоте собственных колебаний осциллятора (Рис. 2).



Рис. 2 Спектр поглощения линейного гармонического осциллятора

Двухатомная молекула — ангармонический осциллятор

Приближение гармонического осциллятора работает лишь для малых колебаний ядер. При большой амплитуде колебаний константа квазиупругой силы не остается постоянной, поэтому в уравнение Шредингера нужно вводить функцию, более точно описывающую зависимость $U_{\text{эиэ}}$ от смещения x . Широко принято аппроксимировать потенциальную кривую двухатомной молекулы формулой Морзе

$$U(r) = D_e \left\{ 1 - e^{\beta(r-r_e)} \right\}^2,$$

где β — постоянная для данной молекулы, D_e — энергия диссоциации молекулы, отсчитанная от минимума потенциальной кривой.

В результате получим значения колебательных уровней энергии молекулы

$$E_{\text{эиэ}} = h\nu_{\text{эиэ}} \left(n + \frac{1}{2} \right) \left[1 - x_e \left(n + \frac{1}{2} \right) \right].$$

Величина $x_e = \frac{h\nu_{\text{эиэ}}}{4D_e}$ называется фактором ангармоничности ($x_e \ll 1$). При $x_e = 0$ уравнение переходит в уравнение для гармонического осциллятора.

Расстояние между соседними уровнями n и $n + 1$ ангармонического осциллятора ΔE уменьшается по мере роста квантового числа n (Рис. 3)

$$\Delta E = h\nu_{\text{эиэ}} (1 - 2x_e(n + 1)).$$

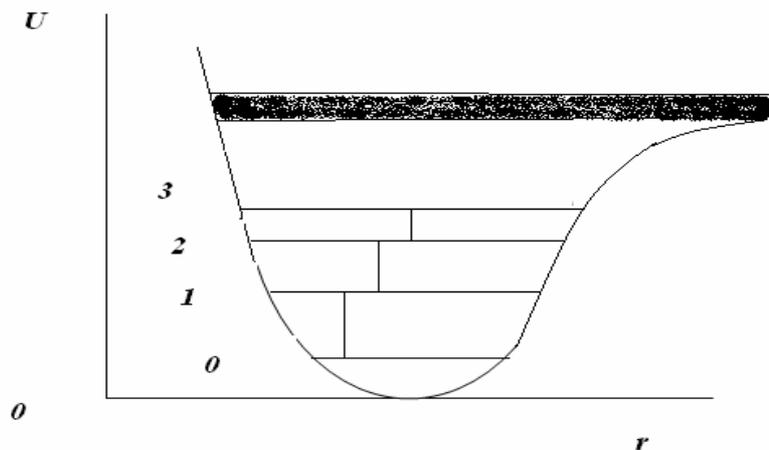


Рис.3 Зависимость потенциальной энергии двухатомной молекулы от расстояния между ядрами

Интенсивность линий в спектре поглощения пропорциональна квадрату изменения дипольного момента, поэтому неполярные молекулы (H_2, O_2, Cl_2) вообще не имеют колебательно-вращательных спектров (общее правило отбора). В то же время в отличие от гармонического осциллятора переход с $\Delta n = 1$ оказывается не единственно возможным, но лишь наиболее вероятным, и при поглощении и излучении возможны так же переходы с $\Delta n = 2, \Delta n = 3$ и т.д.

При комнатной температуре почти все молекулы находятся в основном колебательном состоянии ($n=0$). Частоты переходов с нулевого уровня на первый, второй, третий и т.д. равны

$$\nu_1 = \nu_{\text{еи\ddot{e}}} (1 - 2x_e),$$

$$\nu_2 = 2\nu_{\text{еи\ddot{e}}} (1 - 3x_e),$$

$$\nu_3 = 3\nu_{\text{еи\ddot{e}}} (1 - 4x_e).$$

Как видно, первая линия в спектре имеет частоту, близкую к предсказываемой теорией гармонических колебаний. Она и наиболее яркая, так как это наиболее вероятный переход. Ее называют основной или фундаментальной частотой.

Вторую, третью и другие частоты называют обертонами. Интенсивность последовательно падает с ростом n . Разность частот между двумя соседними полосами уменьшается и все они сходятся к частоте ν_{\max} , отвечающей кванту с энергией, равной энергии диссоциации.

Кинетическая энергия свободно движущейся частицы не квантуется, поэтому молекула может при диссоциации поглощать кванты с любой частотой, большей ν_{\max} , в результате чего возникает сплошной спектр поглощения (Рис. 4).

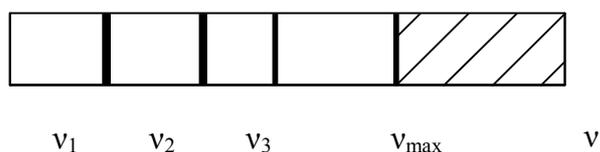


Рис. 4 Спектр поглощения двухатомной молекулы. Заштрихованная область соответствует сплошному спектру.

1.2.2 Вращательные спектры поглощения

Молекулы газообразных веществ совершают свободное вращательное движение вокруг осей симметрии, проходящих через центр тяжести молекулы. Рассмотрим простую модель двухатомной вращающейся молекулы: материальные точки с массами m_1 и m_2 , закрепленные на концах невесомого жесткого стержня: расстояние r между ними при вращении не изменяется. Растяжением и колебаниями ядер пренебрегаем (Рис. 5).

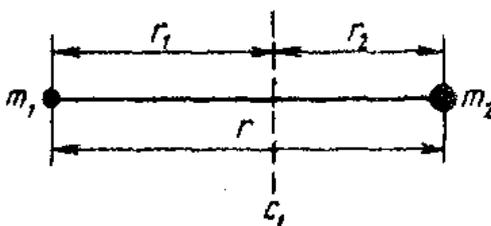


Рис. 5 Модель двухатомной вращающейся молекулы

Ось вращения C_1 проходит через центр масс молекулы на расстоянии r_1 и r_2 от ядер.

Момент инерции определяется формулой

$$I = \sum m_i r_i^2$$

Соответственно вращению относительно трех осей координат существует три главных момента инерции молекулы. Момент инерции относительно оси, проходящей через ядра, равен нулю, оба момента относительно других осей равны между собой, т.е. линейная молекула обладает двумя степенями свободы вращательного движения. Следовательно, для двухатомной молекулы

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2.$$

Учитывая, что момент силы тяжести относительно оси, проходящей через центр тяжести, должен быть равен нулю, получим

$$m_1 g r_1 = m_2 g r_2.$$

Так как $r = r_1 + r_2$, то

$$r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}; \quad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2},$$

тогда момент инерции молекулы можно записать в виде

$$I = m r^2,$$

где m – приведенная масса.

Для жесткого ротатора в силу постоянства r потенциальная энергия $U = 0$, кинетическая энергия

$$E = \frac{I \omega^2}{2},$$

где ω – угловая скорость. Уравнение Шредингера принимает вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \Delta\right) \psi_{a\delta} = E_{a\delta} \psi_{a\delta},$$

где Δ - оператор Лапласа:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Решение уравнения дает значение энергии $E_{вр}$ как функцию вращательного квантового числа и момента инерции молекулы:

$$E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1), \quad (j = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

Уровни вращательной энергии приведены на рис. 6. Как видно, с ростом j расстояния между уровнями быстро возрастают.

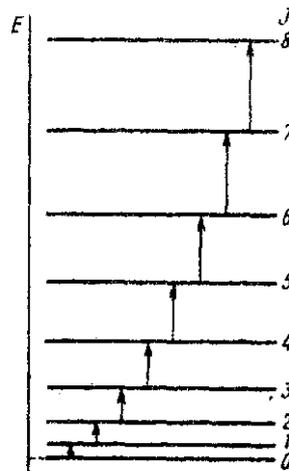


Рис.6. Уровни вращательной энергии жесткого ротатора

Согласно правилу отбора для вращательных переходов разрешенными являются лишь те из них, при которых вращательное квантовое число меняется на +1 при поглощении света и на -1 при излучении. Для спектра поглощения получим

$$\Delta E_{вр} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} 2(j+1)$$

Волновые числа полос поглощения

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta \hat{A}}{h\tilde{h}} = 2B_e(j+1),$$

где B_e - вращательная постоянная молекулы

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI}.$$

Вращательный спектр двухатомной молекулы состоит из серии линий, отстоящих друг от друга на расстоянии $2B_e$ (эквидистантный спектр) (рис. 7).

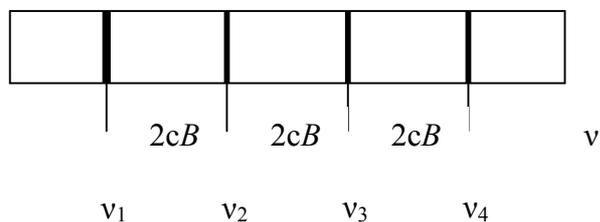


Рис. 7. Спектр поглощения жесткого ротатора

Интенсивность линий пропорциональна квадрату изменения дипольного момента, т.е. чем молекула полярнее, тем интенсивнее спектр.

1.2.3 Колебательно-вращательные спектры поглощения

В приближении гармонического осциллятора и жесткого ротатора были рассмотрены вращение и колебание молекулы как независимые друг от друга. Рассмотрим колебательно-вращательный спектр в таком же приближении. Хотя колебание и делает ротатор нежестким, этим можно пренебречь.

На рисунке 8 показаны уровни энергии колебательного и вращательного движения.

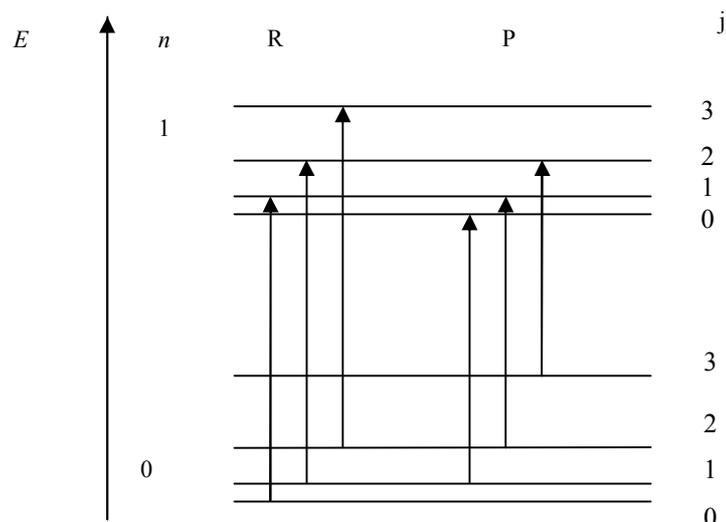


Рис. 8 Уровни энергии колебательного и вращательного движения.

При переходе с одного колебательного уровня на другой одновременно может изменяться и энергия вращения. Изменение энергии при этом

$$\Delta E = \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вр}}.$$

Учитывая правила отбора $\Delta n = 1$ и $\Delta j = 1$ или $\Delta n = 1$ и $\Delta j = -1$ (при переходе на более низкий вращательный уровень), получим два набора частот линий в колебательно-вращательной полосе. Полоса состоит из двух ветвей. Первая ветвь отвечает переходам с $\Delta j = 1$ (ветвь R):

$$\nu = \nu_{\text{еіе}} + 2B_e(j+1)$$

вторая – с $\Delta j = -1$ (ветвь P):

$$\nu = \nu_{\text{еіе}} - 2B_e j.$$

Первая линия в R-ветви ($j = 0$) имеет частоту $\nu = \nu_{\text{еіе}} + 2B_e$, в P-ветви ($j = 1$) — частоту $\nu = \nu_{\text{еіе}} - 2B_e$. Таким образом, частота $\nu_{\text{кол}}$ не проявляется в спектре, и между двумя ветвями равноотстоящих линий возникает так называемый нулевой промежуток величиной $4B_e$.

Из-за ангармоничности колебаний равновесное расстояние и момент инерции двухатомной молекулы зависят от колебательного квантового числа n .

Следовательно, и вращательная постоянная молекулы B_e при разных j будет иметь разное значение. С увеличением n вращательная постоянная B_e убывает и вычисляется по приближенной формуле

$$B = B_e - \alpha\left(n + \frac{1}{2}\right),$$

где B_e — чисто вращательная постоянная молекулы, α - константа колебательно-вращательного взаимодействия.

В результате по мере увеличения j в R-ветви линии сближаются, а в P-ветви удаляются.

Схема колебательно-вращательного спектра показана на рисунке 9.

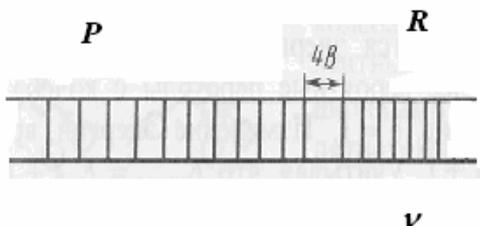


Рис. 9 Схема колебательно-вращательного спектра

Измеряя частоты поглощения электромагнитного излучения двухатомных молекул в инфракрасной области, можно рассчитать такие параметры молекул, как частоту колебаний атомов, силовую постоянную k , характеризующую энергию связи, момент инерции, частоту вращения и расстояние между атомами.

2 Регистрация спектров поглощения

Для записи ИК-спектров использовали двухлучевой спектрофотометр SPECORD 75 IR.

Упрощенная схема ИК-спектрометра представлена на рис. 10

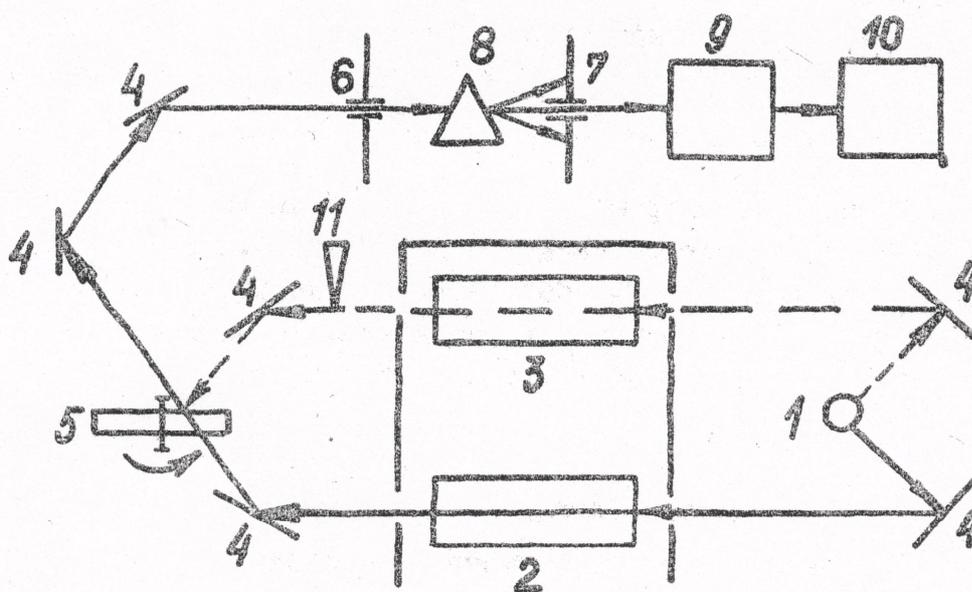


Рис. 10. Схема двухлучевого ИК-спектрометра:

1 – источник ИК-излучения; 2 – кювета с образцом; 3 – кювета сравнения;
4 – зеркала; 5 – секторное зеркало; 6, 7 – входная и выходная щели
монохроматора; 8 – монохроматор; 9 – приемник; 10 – регистратор; 11 – клин

Световой поток от источника 1 с помощью зеркал 4 делится на два пучка, которые проходят через кювету с образцом 2 и кювету сравнения 3 (пустую или заполненную растворителем). После этого лучи с помощью вращающегося секторного зеркала 5 попеременно направляются на входную щель 6 монохроматора 8. В монохроматоре (призма или дифракционная решетка) луч разлагается на составляющие компоненты, с помощью выходной щели 7 выделяется нужная длина волны, которая направляется к приемнику 9. В качестве приёмника излучения использован висмутовый болометр.

3. Постановка задач исследования

Целью работы является применение инфракрасных спектров поглощения для расчета молекулярных параметров веществ и для исследования процессов озонирования углеводородов.

Для достижения этой цели сформулированы следующие задачи исследования:

1. Получить ИК-спектр газофазного хлорида водорода.
2. Рассчитать параметры молекулы: расстояние между атомами, силовую постоянную связи, частоту колебаний атомов, амплитуду колебаний, момент инерции молекулы.
3. Получить ИК-спектр жидкофазных образцов бензола и уксусной кислоты.
4. Получить ИК-спектр продуктов озонирования бензола.
5. Сделать выводы о возможных продуктах процесса озонирования бензола.

4 Экспериментальное исследование молекулярных характеристик газофазных молекул

4.1 Получение ИК-спектра газофазного хлорида водорода

Хлорид водорода получали при взаимодействии концентрированных соляной и серной кислот. В газовую кювету ИК-спектрофотометра с окнами из KBr объемом 100 см^3 , заполненную азотом при атмосферном давлении, вводили 20 мл хлорида водорода и получали ИК-спектр. На рисунке 11 приведен ИК-спектр хлорида водорода, полученный при температуре 25°C и при общем нормальном атмосферном давлении.

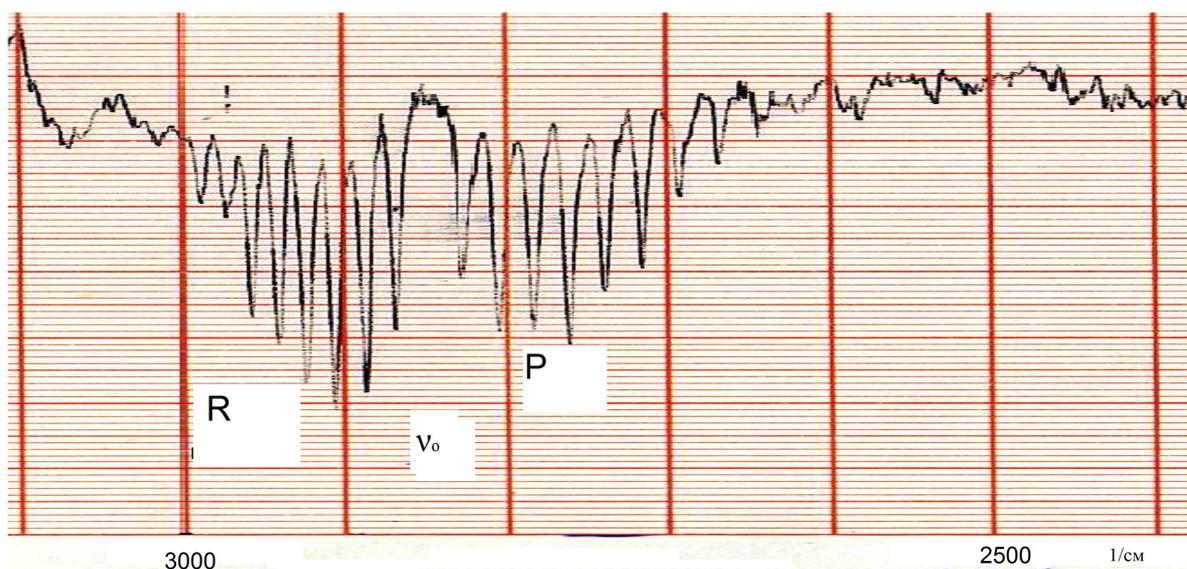


Рис.11 ИК-спектр хлорида водорода

Спектр представляет собой зависимость пропускания от волнового числа $\tilde{\nu}$, выраженного в обратных сантиметрах. Чётко видны P и R ветви вращательной структуры спектра. Чисто колебательная полоса с частотой ν_0 отсутствует, так как для неё $\Delta j = 0$, что запрещено.

4.2 Расчёт параметров молекулы HCl

В таблице 1 приведены значения волновых чисел полос поглощения колебательно-вращательного спектра хлорида водорода. Здесь же указаны значения вращательного квантового числа j , с которого происходит переход молекулы на более высокий энергетический уровень. Колебательное квантовое число n при этом возрастает с 0 до 1.

Таблица 1 Параметры спектра и молекулярные параметры хлорида водорода

j	$\tilde{\nu}_p(j), \text{см}^{-1}$	$\tilde{\nu}_R(j), \text{см}^{-1}$	$\Delta_2F(j)$	$B_e(j)$
0		2865		
1	2826	2887	61	10,17
2	2806	2905	99	9,9
3	2786	2924	138	9,9
4	2762	2941	179	9,95
5	2740	2957	217	9,86
6	2715	2974	259	9,96
7	2692	2989	297	9,9

Волновое число основной полосы $\tilde{\nu}_0 = 2826 + 2865 = 2845,5 \approx 2846 \text{ см}^{-1}$.

Частота колебаний атомов в молекуле определяется из соотношения

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c,$$

где c – скорость света в вакууме. Отсюда

$$\nu = c \cdot \tilde{\nu},$$

$$\nu_0 = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 2,846 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1} = 8,5 \cdot 10^{13} \text{ Гц.}$$

Циклическая частота колебаний

$$\omega = 2\pi\nu,$$

$$\omega = 2 \cdot 3,14 \cdot 8,5 \cdot 10^{13} = 5,3 \cdot 10^{14} \text{ рад/с.}$$

Силовая постоянная связи атомов может быть найдена из уравнения

$$\omega^2 = k/m,$$

откуда

$$k = \omega^2 m.$$

Приведённая масса молекулы HCl

$$m = (1 \cdot 35,5/36,5) \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Силовая постоянная

$$K = (5,3 \cdot 10^{14})^2 \cdot 1,61 \cdot 10^{-27} = 450 \text{ Н/м.}$$

Энергия колебаний атомов в основном состоянии молекулы

$$E = h\nu_0/2$$

$$E = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 8,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1} \cdot 0,5 = 2,8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж,}$$

или в расчёте на 1 моль HCl

$$E = 2,8 \cdot 10^{-20} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 17 \text{ кДж/моль.}$$

Из уравнения для полной энергии колебаний

$$E = kA^2/2$$

можно оценить амплитуду колебаний атомов

$$A = \sqrt{2E/k},$$

$$A = \sqrt{2 \cdot 2,8/450} \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ м}.$$

Момент инерции молекулы найдём, исходя из вращательной структуры спектра. Для этого рассчитаем сначала вращательную постоянную с помощью уравнений

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{\text{кол}} + 2B_e(j+1),$$

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{\text{кол}} - 2B_e j.$$

Разность волновых чисел с одинаковым вращательным квантовым числом в исходном энергетическом состоянии, так называемая комбинационная разность, равна

$$\Delta_2 F(j) = \tilde{\nu}_R - \tilde{\nu}_P = 4B_e \cdot (j + 1/2),$$

откуда вращательная постоянная

$$B_e = \Delta_2 F(j) / (4(j + 1/2)).$$

В таблице 1 приведены значения комбинационных разностей и вращательных постоянных для квантовых чисел от 1 до 7, среднее значение вращательной постоянной $B_e = 9,9 \text{ см}^{-1}$. Момент инерции молекулы

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B_e},$$

$$I = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} / (8 \cdot 3,14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 990 \text{ м}^{-1}) = 2,8 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Расстояние между атомами в молекуле HCl

$$r = \sqrt{I / m},$$

$$r = (2,8 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 / 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ кг})^{0,5} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

5. Применение ИК-спектроскопии для исследования процесса озонирования бензола

Озонирование бензола проводили в реакторе барботажного типа. Схема установки приведена на рисунке 12.

В стеклянный реактор 3 диаметром 20 мм заливали 30 мл бензола, озон получали в озонаторе 2, через который пропускали кислород из баллона 1, объемная скорость подачи озонкислородной смеси составляла 100 мл/мин при концентрации озона 1,5 % ($0,61 \text{ моль/м}^3$), высота барботажа была равной 100 мм. Процесс проводили при температуре 25 °С, пробы продуктов отбирали один раз в полчаса с помощью шприца. Пробу растворяли в тетрахлориде углерода, помещали в кювету для жидкости с окнами КВг и с постоянной толщиной слоя жидкости 0,171 мм и снимали ИК-спектр.

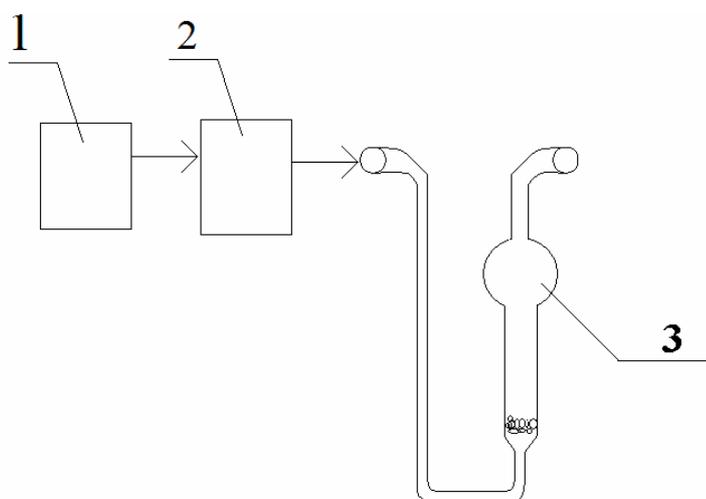
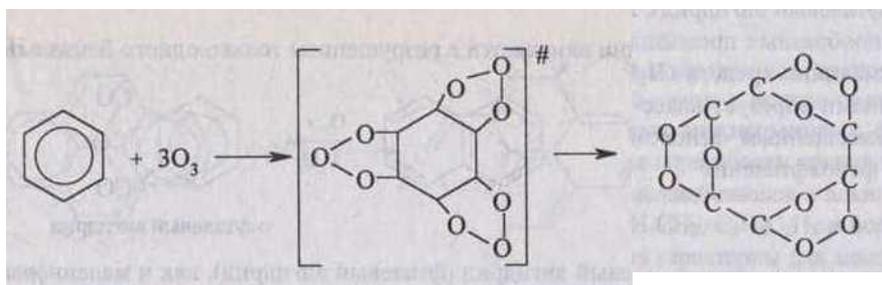


Рис.12 Схема установки для озонирования бензола.

1 – баллон с кислородом, 2 – озонатор, 3 – реактор

В процессе озонирования наблюдали появление нерастворимого твёрдого вещества светложёлтого цвета на стенках реактора. По литературным источникам было установлено, что это вещество является озонидом бензола, молекула которого является продуктом присоединения трёх молекул озона к

молекуле бензола и последующего внедрения атомов кислорода между атомами углерода по схеме:



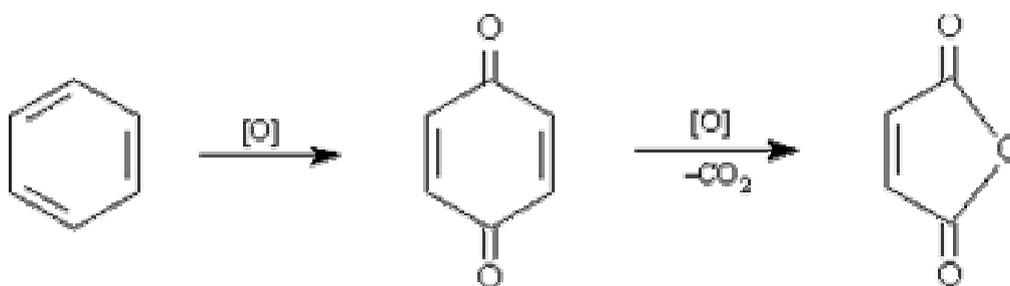
В приложении приведены спектры тетрахлорида углерода, бензола до начала озонирования и проб продуктов озонирования. Растворитель – тетрахлорид углерода – имеет полосы поглощения с волновым числом от 1550 см^{-1} и менее, а в области более 1550 см^{-1} он не поглощает ИК-излучение. Бензол поглощает в области от 3000 см^{-1} до 3050 см^{-1} . В процессе озонирования в спектрах продуктов появляется полоса с волновым числом 2900 см^{-1} , относительная интенсивность этой полосы по сравнению с полосой бензола 3000 см^{-1} со временем увеличивается: через 0,5 часа – 0,05, через 1 час – 0,09, через 1,5 часа – 0,12, через 2 часа – 0,15, через 2,5 часа – 0,16.

Согласно литературным данным, эта полоса может быть отнесена к колебаниям по связи С-Н группы атомов, не связанных с бензольным кольцом, либо по связи О-Н в продуктах окисления бензола. Вторая новая полоса с заметно возрастающей интенсивностью и с волновым числом 1700 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям по двойной связи С=О в карбоксильной группе, которая содержится в карбоновых кислотах, или в карбонильной группе, содержащейся в ангидридах кислот, альдегидах и кетонах. Для сравнения сняты спектры октана, содержащего группу -СН₃, изопропилового спирта и уксусной кислоты, приведенные в приложении.

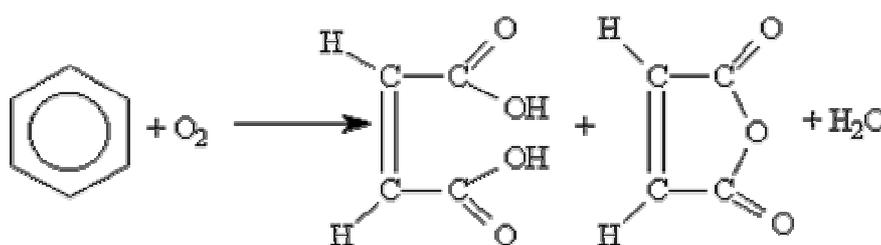
В спектре октана наблюдаются полосы с волновыми числами 2800 см^{-1} и 2860 см^{-1} . Это подтверждает, что в продуктах озонирования бензола

присутствует связь С-Н, не входящая в бензольное кольцо. В спектре спирта наблюдается широкая полоса поглощения $2800 - 2900 \text{ см}^{-1}$, но отсутствует полоса 1700 см^{-1} . В спектре кислоты наблюдается полоса поглощения 1700 см^{-1} , но отсутствует ярко выраженная полоса поглощения 2900 см^{-1} . Поэтому в продуктах озонирования бензола можно ожидать наличия смеси карбоновых кислот, ангидридов и альдегидов. Более определённых выводов на основании одних лишь ИК-спектров сделать невозможно.

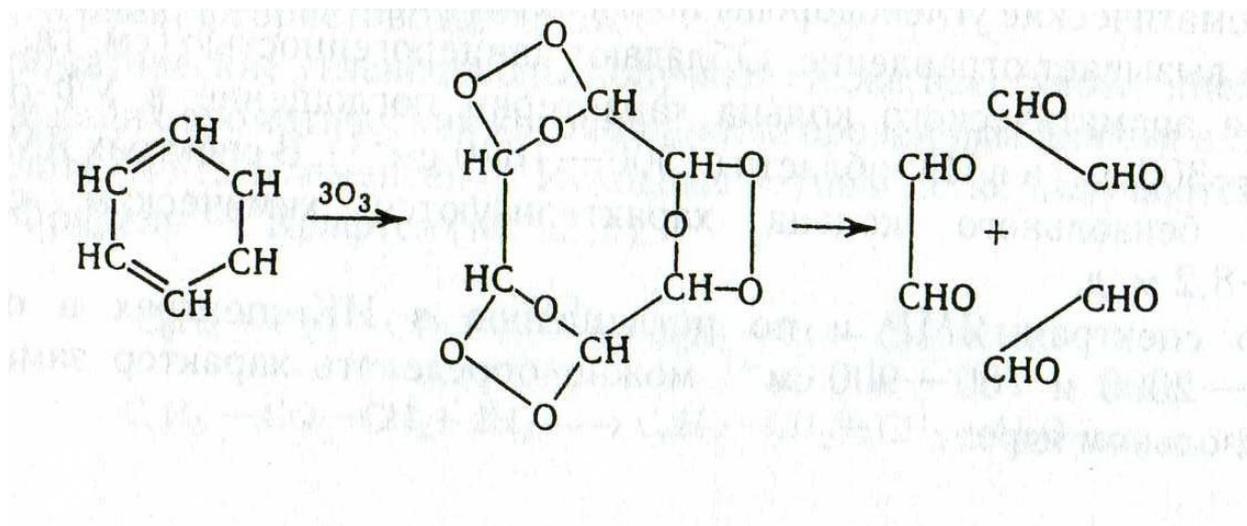
Согласно литературным данным вероятно появление малеинового ангидрида с промежуточным образованием бензо-1,4-хинона по схеме:



или, как при сильном нагревании паров бензола с кислородом воздуха в присутствии катализатора, получается смесь малеиновой кислоты и ее ангидрида:



или щавелевого альдегида (глиоксаля) при распаде триозонида бензола по схеме:



Проведённое исследование показало, что бензольное кольцо, устойчивое к действию многих окислителей, разрушается озоном при обычных температурах. Этот процесс может быть использован как для получения кислородсодержащих углеводородов, так и для очистки отходов промышленных предприятий от органических загрязнений.

Заключение

Поглощение электромагнитного излучения молекулами вещества имеет избирательный характер. Инфракрасный спектр зависит от многих параметров молекул, таких как массы атомов, расстояния между ними, энергии взаимодействия, геометрии молекулы, а в конденсированных системах – от межмолекулярного взаимодействия.

1. Получен ИК-спектр газофазных двухатомных молекул хлорида водорода. Рассчитаны параметры молекул: среднее расстояние между атомами в основном энергетическом состоянии – $1,7 \cdot 10^{-10}$ м, силовая постоянная связи – 450 Н/м, частота колебаний атомов – $8,5 \cdot 10^{13}$ Гц, амплитуда колебаний – $1,1 \cdot 10^{-11}$ м, момент инерции молекулы – $2,8 \cdot 10^{-47}$ кг·м².
2. Метод ИК-спектроскопии использован для исследования процесса озонирования бензола. Получены спектры жидкофазных растворов бензола и продуктов озонирования бензола в тетрахлориде углерода. Обнаружено появление новых полос поглощения с волновыми числами около 2900 см^{-1} и 1700 см^{-1} , интенсивность которых растёт в ходе процесса.
3. Проведено отнесение новых полос поглощения к колебаниям по одинарной связи С-Н в нециклическом соединении и по двойной связи С=О в карбонильной группе.
4. Сделан вывод о двух основных путях процесса озонирования бензола: присоединение молекулы озона к молекуле бензола с образованием озонида бензола и разрушение молекулы бензола с возможным образованием щавелевого альдегида, малеиновой кислоты и малеинового ангидрида.

Список использованных источников

1. Йоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В.: Физические методы определения строения органических соединений. Учебн. пособие для химических вузов/Под ред. Йоффе Б.В.-М.:Высш. шк.,1984.-336 с., ил.
2. Касьянов В.А.: Физика. 11 кл.: Учебн. Для общеобразоват. учреждений. – 4-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
3. Мальцев А.А.: Молекулярная спектроскопия. М., Изд-во Моск. ун-та, 1980 , 272 с. с ил.
4. Разумовский С. Д., Зайков Г. Е.: Озон и его реакции с органическими соединениями (кинематика и механизм), «Наука», 1974.-322 с.
5. Физика: Учеб. пособие для 11 кл. шк. и классов с углубл. изуч. физики/ А. Т. Глазунов, О. Ф. Кабардин, А. Н. Малинин и др.; Под ред. А. А. Пинского.—М.: Просвещение, 1994.— 432 с.

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Еловиков А. И. – экспериментальная часть, оформление отчёта, разделы 1.1, 4.1, 5.

Суворов В. С. – экспериментальная часть, оформление отчёта, разделы 1.2, 4.2, 5.