

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalische Chemie für Fortgeschrittene

Sommersemester 2014

Protokoll

Versuch 3

Infrarotspektroskopie

Rotationsschwingungsspektren

Betreuer: M.Sc. Marcel Jorewitz

Praktikanten: Mareike Lochas (#####) _____

Toshiki Ishii (#####) _____

Durchführung: 11.06.2014

Protokollabgabe: 25.06.2014

1 Einleitung

Strahlung aus dem infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums ist in der Lage, Schwingungen und Rotationen in Molekülen anzuregen. Aus dem Absorptionsverhalten eines Stoffes lassen sich auf diese Weise Rückschlüsse auf seinen Aufbau ziehen.

In diesem Versuch werden aus FOURIER-Transform-Infrarotspektren Rotations- und Schwingungsparameter von CO₂ und CO bestimmt.

2 Theorie

Entfällt in Absprache mit dem Versuchsbetreuer.

3 Durchführung

Aufgrund eines technischen Defektes am He-Ne-Laser des FTIR-Gerätes konnten die Spektren nicht gemessen werden. Sie wurden vom Versuchsbetreuer gestellt.

4 Aufgaben

4.1 Peaks im CO₂-Spektrum

Tabelle 1: Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ der asymmetrischen Streckschwingung ν_a und der Deformationsschwingung δ abgelesen aus dem Infrarotspektrum. Wert der symmetrischen Streckschwingung ν_s vom Versuchsbetreuer gestellt.

Schwingung	$\frac{\tilde{\nu}}{\text{cm}^{-1}}$
δ	669,307
ν_a	2361,070
	2341,942
ν_s	1340*

4.3 Kraftkonstanten von CO₂

4.3.1 Symmetrische Valenzschwingung: k_s

Für die Kraftkonstante k_s der symmetrischen Valenzschwingung gilt entsprechend Gleichung 17 (Versuchsvorschrift^[1]) die Beziehung

$$\begin{aligned} k_s &= (2\pi \cdot \nu_s)^2 \cdot m_O \\ &= (2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}_s)^2 \cdot \frac{M_O}{N_A} \end{aligned}$$

$$k_s = \left(2 \cdot 3,14159265 \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1} \cdot 1340 \text{ cm}^{-1}\right)^2 \cdot \frac{15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{6,022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 1693 \text{ N m}^{-1}$$

4.3.2 Asymmetrische Valenzschwingung: k_a

Nach Gleichung 19 (Versuchsvorschrift) gilt

$$k_a = (2\pi \cdot \nu_a)^2 \cdot m_o \cdot \left(1 + \frac{2m_o}{m_c}\right)^{-1}$$

$$= (2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}_a)^2 \cdot \frac{M_o}{N_A} \cdot \left(1 + \frac{2M_o}{M_c}\right)^{-1}$$

$$= \left(2 \cdot 3,14159265 \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1} \cdot \frac{2341,942 \text{ cm}^{-1} + 2361,070 \text{ cm}^{-1}}{2}\right)^2$$

$$\cdot \frac{15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{6,022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot 15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{12,0107 \text{ g mol}^{-1}}\right)^{-1}$$

$$= 1422,55 \text{ N m}^{-1}$$

4.3.3 Deformationschwingung: k_δ

Aus Gleichung 18 (Versuchsvorschrift) folgt:

$$k_\delta = (2\pi \cdot \nu_\delta)^2 \cdot \frac{m_o}{2} \cdot \left(1 + \frac{2m_o}{m_c}\right)^{-1} \cdot l^2$$

$$= (2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}_\delta)^2 \cdot \frac{M_o}{2N_A} \cdot \left(1 + \frac{2M_o}{M_c}\right)^{-1} \cdot l^2$$

$$= \left(2 \cdot 3,14159265 \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1} \cdot 669,307 \text{ cm}^{-1}\right)^2$$

$$\cdot \frac{15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{2 \cdot 6,022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot 15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{12,0107 \text{ g mol}^{-1}}\right)^{-1} \cdot \left(1,157 \text{ \AA}\right)^2$$

$$= 7,711 \cdot 10^{-19} \text{ N m}$$

4.4 Überlegungen zum gewinkelten CO₂

CO₂ weist insgesamt $3N = 9$ Freiheitsgrade der Bewegung auf. Drei davon sind Translationsfreiheitsgrade. Im realen linearen CO₂ entfallen zwei Freiheitsgrade auf die Rotation, die restlichen vier auf Schwingungen: die symmetrische Valenzschwingung (nicht IR-aktiv), die asymmetrische Valenzschwingung (IR-aktiv) und die entarteten Deformationschwingungen (IR-aktiv).

In einem gewinkelten CO₂-Molekül entfielen drei Freiheitsgrade auf die Rotation, die restlichen drei auf Schwingungen – eine symmetrische Valenzschwingung, eine asymmetrische Valenzschwingung und eine Deformationschwingung. Alle drei Schwingungen wären IR-aktiv, denn anders als im linearen CO₂ würde auch die symmetrische Valenzschwingung ein Übergangsdipolmoment aufweisen. Beim Übergang vom linearen zum gewinkelten CO₂ käme entsprechend eine IR-Bande hinzu, die mit sinkendem Bindungswinkel intensiver werden würde.

4.5 Peaks im CO-Spektrum

Tabelle 2: Aus dem CO-Spektrum abgelesene Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ und berechnete Frequenzen $\nu = c \cdot \tilde{\nu}$.

P-Zweig			R-Zweig		
Übergang $J \rightarrow (J-1)$	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	ν THz	Übergang $J \rightarrow (J+1)$	$\tilde{\nu}$ cm^{-1}	ν THz
1 → 0	2139,461	64,13943	0 → 1	2147,124	64,36916
2 → 1	2135,585	64,02323	1 → 2	2150,902	64,48242
3 → 2	2131,661	63,90559	2 → 3	2154,633	64,59427
4 → 3	2127,725	63,78759	3 → 4	2158,345	64,70556
5 → 4	2123,745	63,66827	4 → 5	2162,008	64,81537
6 → 5	2119,719	63,54758	5 → 6	2165,635	64,92410
7 → 6	2115,664	63,42601	6 → 7	2169,232	65,03194
8 → 7	2111,580	63,30358	7 → 8	2172,799	65,13888
9 → 8	2107,455	63,17991	8 → 9	2176,326	65,24461
10 → 9	2103,309	63,05562	9 → 10	2179,810	65,34906
11 → 10	2099,124	62,93015	10 → 11	2183,256	65,45237
12 → 11	2094,905	62,80367	11 → 12	2186,675	65,55487
13 → 12	2090,638	62,67575	12 → 13	2190,051	65,65608
14 → 13	2086,367	62,54771	13 → 14	2193,400	65,75648
15 → 14	2082,028	62,41763	14 → 15	2196,707	65,85562
16 → 15	2077,678	62,28722	15 → 16	2199,975	65,95359
17 → 16	2073,327	62,15678	16 → 17	2203,197	66,05018
18 → 17	2068,899	62,02403	17 → 18	2206,395	66,14606
19 → 18	2064,454	61,89077	18 → 19	2209,550	66,24064
20 → 19	2059,960	61,75605	19 → 20	2212,668	66,33412
21 → 20	2055,436	61,62042	20 → 21	2215,736	66,42609
			21 → 22	2218,719	66,51552

4.6 Herleitung

Laut Gleichung 25/26 (Versuchsvorschrift) gilt

$$\Delta_2 F(J) = F_v(J+1) - F_v(J-1)$$

Nach Gleichung 21 (Versuchsvorschrift) ist weiterhin

$$F_v(J+1) - F_v(J) = 2B_v \cdot (J+1) - 4D_v \cdot (J+1)^3,$$

sodass (mit $J \rightarrow J-1$) auch

$$F_v(J) - F_v(J-1) = 2B_v \cdot J - 4D_v \cdot J^3$$

Addition dieser beiden Gleichungen liefert

$$\begin{aligned}\Delta_2 F(J) &= (F_v(J+1) - F_v(J)) + (F_v(J) - F_v(J-1)) \\ &= 2B_v \cdot (J+1) - 4D_v \cdot (J+1)^3 + 2B_v \cdot J - 4D_v \cdot J^3\end{aligned}$$

Ausmultipliziert und zusammengefasst nach B_v - und D_v -Termen:

$$\Delta_2 F(J) = 2B_v \cdot (2J+1) - 4D_v \cdot (2J^3 + 3J^2 + 3J + 1)$$

Zusammengefasst, sodass der kubische und quadratische Term eine Potenz eines Binoms bilden:

$$\begin{aligned}\Delta_2 F(J) &= 2B_v \cdot (2J+1) - 4D_v \cdot \left(2 \left(J + \frac{1}{2} \right)^3 + \frac{3}{2} \cdot J + \frac{3}{4} \right) \\ &= 4B_v \cdot \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D_v \cdot \left(J + \frac{1}{2} \right)^3 - 6D_v \cdot \left(J + \frac{1}{2} \right)\end{aligned}$$

Zusammenfassen der Terme mit $J + \frac{1}{2}$ liefert schließlich

$$\Delta_2 F(J) = \left(4B_v - 6D_v \right) \cdot \left(J + \frac{1}{2} \right) - 8D_v \cdot \left(J + \frac{1}{2} \right)^3,$$

was zu zeigen war.

4.7 Schwingungsparameter des CO

4.7.1 Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten

Die Rotationskonstante B_v'' und die Zentrifugaldehnungskonstante D_v'' des Grund- sowie die Rotationskonstante B_v' und die Zentrifugaldehnungskonstante D_v' des angeregten Zustandes lassen sich durch Anpassen einer Gerade der Form

$$\frac{\Delta_2 F(J)}{J + \frac{1}{2}} = \left(4B_v - 6D_v \right) - 8D_v \cdot \left(J + \frac{1}{2} \right)^2$$

an die Auftragung von $(J + \frac{1}{2})^2$ gegen $\frac{\Delta_2 F(J)}{J + \frac{1}{2}}$ bestimmen:

Tabelle 3: Berechnete Werte für die grafische Auswertung der Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten.

J	$\frac{\Delta_2 F'}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta_2 F''}{\text{cm}^{-1}}$	$\left(J + \frac{1}{2}\right)^2$	$\frac{\Delta_2 F' \cdot \left(J + \frac{1}{2}\right)^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta_2 F'' \cdot \left(J + \frac{1}{2}\right)^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$
1	11,441	11,539	2,25	7,6273	7,6927
2	19,048	19,241	6,25	7,6192	7,6964
3	26,684	26,908	12,25	7,6240	7,6880
4	34,283	34,600	20,25	7,6184	7,6889
5	41,890	42,289	30,25	7,6164	7,6889
6	49,513	49,971	42,25	7,6174	7,6878
7	57,135	57,652	56,25	7,6180	7,6869
8	64,746	65,344	72,25	7,6172	7,6875
9	72,355	73,017	90,25	7,6163	7,6860
10	79,947	80,686	110,25	7,6140	7,6844
11	87,551	88,351	132,25	7,6131	7,6827
12	95,146	96,037	156,25	7,6117	7,6830
13	102,762	103,684	182,25	7,6120	7,6803
14	110,340	111,372	210,25	7,6097	7,6808
15	117,947	119,029	240,25	7,6095	7,6793
16	125,519	126,648	272,25	7,6072	7,6756
17	133,068	134,298	306,25	7,6039	7,6742
18	140,651	141,941	342,25	7,6028	7,6725
19	148,214	149,590	380,25	7,6007	7,6713
20	155,776	157,232	420,25	7,5988	7,6699
21	163,283	-	462,25	7,5946	-

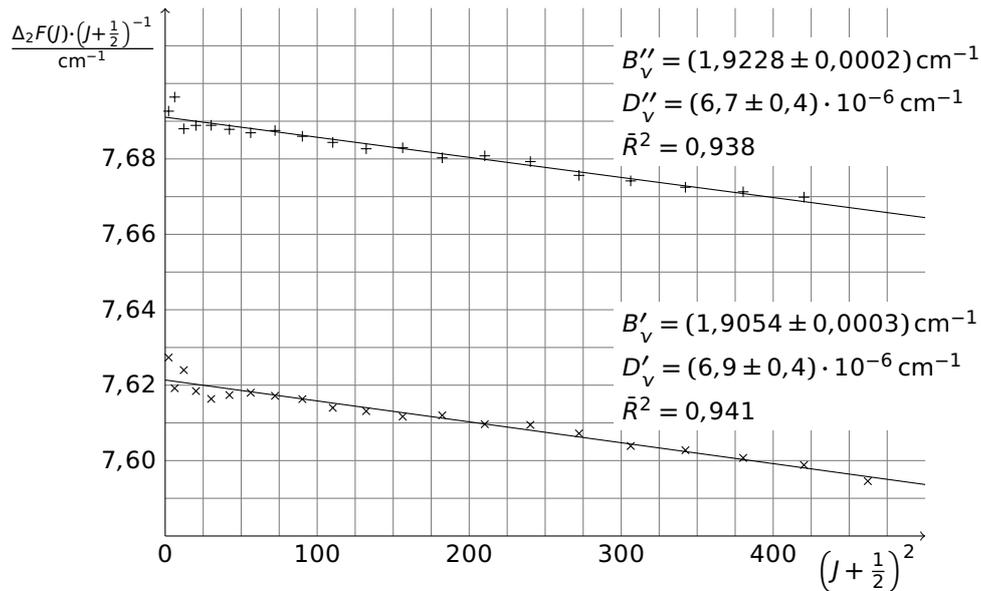


Abbildung 1: Auftragung von $\frac{\Delta_2 F'}{J+\frac{1}{2}}$ (Kreuze) und $\frac{\Delta_2 F''}{J+\frac{1}{2}}$ (Pluszeichen) gegen $(J + \frac{1}{2})^2$, jeweils mit linearer Regression über den gesamten Datenbereich. Angabe der Regressionsparameter: Rotationsparameter B_v und Zentrifugaldehnungskonstanten D_v für den Grundzustand '' und den angeregten Zustand '. \bar{R}^2 ist der angepasste Korrelationskoeffizient.

4.7.2 Abhängigkeit der Rotations- und Schwingungskonstanten vom Schwingungszustand

Entsprechend den Gleichungen 27/28 (Versuchsvorschrift) kann die Abhängigkeit der Parameter B_v und D_v vom Schwingungszustand v als linear angenommen werden:

$$B_v = B_e - \alpha \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$D_v = D_e + \beta \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

Da für B''_v und D''_v $v = 0$ sowie für B'_v und D'_v $v = 1$ gilt, sind die Parameter α , β , B_e und D_e durch die Gleichungen

$$\alpha = B''_v - B'_v$$

$$B_e = \frac{3B''_v - B'_v}{2}$$

$$\beta = D'_v - D''_v$$

$$D_e = \frac{3D''_v - D'_v}{2}$$

bestimmbar. Eingesetzt ergibt sich

$$\alpha = (1,9228 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1} - (1,9054 \pm 0,0003) \text{ cm}^{-1}$$

$$= (1,74 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = (6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} - (6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$= (2,7 \pm 7,6) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$$

$$\begin{aligned}
B_e &= \frac{3 \cdot (1,9228 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1} - (1,9054 \pm 0,0003) \text{ cm}^{-1}}{2} \\
&= (1,9315 \pm 0,0004) \text{ cm}^{-1} \\
D_e &= \frac{3(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} - (6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}}{2} \\
&= (6,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}
\end{aligned}$$

4.7.3 Bindungslänge

Die Bindungslängen im Grundzustand (r''), im angeregten Zustand (r') und im hypothetischen schwingungslosen Zustand (r_e) ergeben sich entsprechend Gleichung 4 (Versuchsvorschrift) nach

$$\begin{aligned}
B &= \frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot r^2} \\
r &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot B}}
\end{aligned}$$

Dabei ist die reduzierte Masse gegeben durch

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O} \\
&= \frac{M_C \cdot M_O}{M_C + M_O} \cdot \frac{1}{N_A} \\
&= \frac{12,0107 \text{ g mol}^{-1} \cdot 15,9994 \text{ g mol}^{-1}}{12,0107 \text{ g mol}^{-1} + 15,9994 \text{ g mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{6,022141 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\
&= 1,13922 \cdot 10^{-26} \text{ kg}
\end{aligned}$$

Eingesetzt:

$$\begin{aligned}
r_e &= \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \cdot c \cdot \mu \cdot B_e}} \\
&= \sqrt{\frac{6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{8(3,14159265)^2 \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1} \cdot 1,13922 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \cdot (1,9315 \pm 0,0004) \text{ cm}^{-1}}} \\
&= (112,79 \pm 0,02) \text{ pm}
\end{aligned}$$

Analog:

$$r'' = (113,05 \pm 0,01) \text{ pm}$$

$$r' = (113,56 \pm 0,01) \text{ pm}$$

4.8 Kraftkonstante der CO-Schwingung

Die Wellenzahl des reinen Schwingungsübergangs lässt sich entsprechend Gleichung 29 (Versuchsvorschrift) nach

$$\check{\nu}_0 = \check{\nu}_m - \underbrace{(B'_v + B''_v) \cdot m - (B'_v - B''_v - D'_v + D''_v) \cdot m^2 + 2 \cdot (D'_v + D''_v) \cdot m^3 + (D'_v - D''_v) \cdot m^4}_{= -\Delta\check{\nu}_m}$$

aus einem Rotationsschwingungsübergang mit $m = J + 1$ für ein Signal aus dem R- und $m = -J$ für ein Signal aus dem P-Zweig bestimmen. Die Ergebnisse dieser Rechnung sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$ des reinen Schwingungsübergangs, berechnet aus allen Signalen. Arithmetisches Mittel und Standardabweichung.

m	$\frac{\tilde{\nu}_m}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tilde{\nu}_m}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_0}{\text{cm}^{-1}}$	m	$\frac{\tilde{\nu}_m}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\Delta\tilde{\nu}_m}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_0}{\text{cm}^{-1}}$
1	2147,124	3,811	2143,313	-1	2139,461	-3,846	2143,307
2	2150,902	7,586	2143,316	-2	2135,585	-7,726	2143,311
3	2154,633	11,327	2143,306	-3	2131,661	-11,641	2143,302
4	2158,345	15,032	2143,313	-4	2127,725	-15,590	2143,315
5	2162,008	18,701	2143,307	-5	2123,745	-19,573	2143,318
6	2165,635	22,335	2143,300	-6	2119,719	-23,591	2143,310
7	2169,232	25,933	2143,299	-7	2115,664	-27,642	2143,306
8	2172,799	29,495	2143,304	-8	2111,580	-31,727	2143,307
9	2176,326	33,020	2143,306	-9	2107,455	-35,847	2143,302
10	2179,810	36,509	2143,301	-10	2103,309	-39,999	2143,308
11	2183,256	39,961	2143,295	-11	2099,124	-44,186	2143,310
12	2186,675	43,376	2143,299	-12	2094,905	-48,405	2143,310
13	2190,051	46,753	2143,298	-13	2090,638	-52,659	2143,297
14	2193,400	50,094	2143,306	-14	2086,367	-56,945	2143,312
15	2196,707	53,396	2143,311	-15	2082,028	-61,265	2143,293
16	2199,975	56,660	2143,315	-16	2077,678	-65,617	2143,295
17	2203,197	59,886	2143,311	-17	2073,327	-70,003	2143,330
18	2206,395	63,074	2143,321	-18	2068,899	-74,422	2143,321
19	2209,550	66,222	2143,328	-19	2064,454	-78,874	2143,328
20	2212,668	69,332	2143,336	-20	2059,960	-83,358	2143,318
21	2215,736	72,402	2143,334	-21	2055,436	-87,876	2143,312
22	2218,719	75,433	2143,286				
					Arithmetisches Mittel		2143,310
					Standardabweichung		0,012

Damit lässt sich die Kraftkonstante k entsprechend Gleichung 12 (Versuchsvorschrift) nach

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = (2\pi \cdot c \cdot \tilde{\nu}_0)^2 \cdot \mu$$

berechnen. Eingesetzt:

$$k = (2 \cdot 3,14159265 \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1} \cdot (2143,310 \pm 0,012) \text{ cm}^{-1})^2 \cdot 1,1392 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$= (1856,85 \pm 0,03) \text{ N m}^{-1}$$

4.9 Rotationsquantenzahl des intensivsten Übergangs

Für den Anteil der Moleküle im Rotationszustand J gilt nach Gleichung 32 (Versuchsvorschrift)

$$\frac{N_J}{N} = \frac{h \cdot c \cdot B''_v}{k \cdot T} \cdot (2J + 1) \cdot \exp\left(-\frac{J \cdot (J + 1) \cdot h \cdot c \cdot B''_v}{k \cdot T}\right)$$

Zwecks Übersichtlichkeit sei

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{h \cdot c \cdot B''_{\nu}}{k \cdot T} \\
 &= \frac{6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 299792458 \text{ m s}^{-1} \cdot (1,9228 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1}}{1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} \\
 &= (9,283 \pm 0,001) \cdot 10^{-3}
 \end{aligned}$$

Dann ist

$$\frac{N_J}{N} = C \cdot (2J + 1) \cdot e^{-J \cdot (J+1) \cdot C}$$

An der Stelle, an der $\frac{N_J}{N}$ maximal ist, gilt

$$\begin{aligned}
 0 &= \frac{\partial \frac{N_J}{N}}{\partial J} \\
 &= C \cdot \frac{\partial(2J + 1)}{\partial J} \cdot e^{-J \cdot (J+1) \cdot C} + C \cdot (2J + 1) \cdot \frac{\partial e^{-J \cdot (J+1) \cdot C}}{\partial J} \\
 &= 2C \cdot e^{-J \cdot (J+1) \cdot C} + C \cdot (2J + 1) \cdot \frac{\partial e^{-J \cdot (J+1) \cdot C}}{\partial J} \cdot \frac{\partial(J^2 + J)}{\partial(J^2 + J)} \\
 &= 2C \cdot e^{-J \cdot (J+1) \cdot C} + C \cdot (2J + 1) \cdot \frac{\partial e^{-J \cdot (J+1) \cdot C}}{\partial(J^2 + J)} \cdot \frac{\partial(J^2 + J)}{\partial J} \\
 &= 2C \cdot e^{-J \cdot (J+1) \cdot C} + C \cdot (2J + 1) \cdot (-C \cdot e^{-J \cdot (J+1) \cdot C}) \cdot (2J + 1) \\
 &= e^{-J \cdot (J+1) \cdot C} \cdot (2C - C^2 \cdot (2J + 1)^2)
 \end{aligned}$$

Der linke Term wird für endliche J nicht null, sodass

$$\begin{aligned}
 0 &= 2C - C^2 \cdot (2J_{max} + 1)^2 \\
 J_{max} &= \pm \frac{1}{\sqrt{2C}} - \frac{1}{2} \\
 J_{max,1} &= + \sqrt{\frac{1}{2 \cdot (9,283 \pm 0,001) \cdot 10^{-3}}} - \frac{1}{2} \\
 &= 6,84 \\
 J_{max,2} &= - \sqrt{\frac{1}{2 \cdot (9,283 \pm 0,001) \cdot 10^{-3}}} - \frac{1}{2} \\
 &= -7,84
 \end{aligned}$$

Die Lösung $-7,84$ ist unphysikalisch; sie ist negativ und ihr kommt nach Gleichung 32 (Versuchsvorschrift) eine negative Besetzungswahrscheinlichkeit zu. Die Lösung $6,84$ liegt dagegen zwischen den möglichen Werten 6 und 7. Bei Einsetzen in Gleichung 32 ergeben sich Besetzungswahrscheinlichkeiten von

$$\begin{aligned}
 \frac{N_J}{N} &= C \cdot (2J + 1) \cdot \exp(-J \cdot (J + 1) \cdot C) \\
 \frac{N_6}{N} &= 9,283 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 6 + 1) \cdot \exp(-6 \cdot (6 + 1) \cdot 9,283 \cdot 10^{-3}) = 8,17 \% \\
 \frac{N_7}{N} &= 9,283 \cdot 10^{-3} \cdot (2 \cdot 7 + 1) \cdot \exp(-7 \cdot (7 + 1) \cdot 9,283 \cdot 10^{-3}) = 8,28 \% ,
 \end{aligned}$$

sodass der theoretische Wert für J_{max} 7 beträgt.

Aus dem Spektrum lässt sich für den P -Zweig ein J_{max} von 7 ablesen. Im R -Zweig ist nicht zu erkennen, ob der Peak bei $J = 6$ oder der bei $J = 7$ maximal ist. Der theoretische Wert ist entsprechend mit der Realität verträglich.

4.10 Vergleich mit Literaturwerten

Experimentelle- und Literaturwerte sind in Abschnitt 5 zusammengefasst.

Die IR-Spektren wurden in ausgewerteter Form mit markierten Peaks erhalten. Die Unsicherheit der experimentellen Peaks ist deshalb nicht bekannt, es wird von einigen cm^{-1} ausgegangen. Bei der CO-Schwingung ist die Übereinstimmung mit einer Abweichung von $0,37 \text{ cm}^{-1}$ insofern sehr gut. Bei den IR-Peaks des CO_2 ist der gemessene Wert jeweils um etwa $2,5 \text{ cm}^{-1}$ größer als der Literaturwert, wobei es sich hier um Werte aus Sekundärliteratur handelt und auch hier über Unsicherheiten und Rundungsfehler nichts bekannt ist.

Die Rotationskonstanten und Zentrifugaldehnungskonstanten des CO stimmen sehr gut mit den gefundenen Literaturwerten überein. Die wesentlich höheren Unsicherheiten der Rotationskonstanten in der Literatur deuten jedoch darauf hin, dass die Unsicherheiten der experimentellen Werte (die nur die statistischen Fehler berücksichtigen) zu niedrig abgeschätzt wurden. Der einzige Parameter, dem in der Literatur^[3] eine geringere Unsicherheit zugewiesen wurde, ist α , was damit zu erklären ist, dass in ^[3] nicht nur der Schwingungsgrund- und der erste angeregte Zustand untersucht wurden, sondern zusätzlich auch $\nu = 2$ und $\nu = 3$, wodurch dort ein geringerer statistischer Fehler resultierte.

Die experimentellen Bindungslängen stimmen sehr gut mit den Literaturdaten überein. Auch hier sind die in der Literatur angegebenen Unsicherheiten wesentlich größer als die mittels GAUSSscher Fehlerfortpflanzung für die experimentellen Daten erhaltenen. Angesichts der hohen Übereinstimmung beider Werte scheint dies aber eher auf eine konservativere Fehlerabschätzung in der Literatur hinzudeuten.

5 Zusammenfassung

Tabelle 5: Schwingungswellenzahlen der untersuchten Stoffe.

		Experimenteller Wert $\frac{\tilde{\nu}_{exp}}{\text{cm}^{-1}}$	Literaturwert $\frac{\tilde{\nu}_{lit}}{\text{cm}^{-1}}$
Wellenzahlen der Schwingungen von CO_2			
Deformationsschwingung	$\tilde{\nu}_\delta$	669,307	667 ^[2]
asymmetrische Valenzschwingung	$\tilde{\nu}_\alpha$	2351,506	2349 ^[2]
symmetrische Valenzschwingung	$\tilde{\nu}_s$	–	1340*
Wellenzahl der Schwingung von CO			
Valenzschwingung	$\tilde{\nu}$	2143,310	$2142,94 \pm 0,04$ ^[3]

* Wert vom Versuchsbetreuer gestellt.

Tabelle 6: Kraftkonstanten der untersuchten Schwingungen.

		Experimenteller Wert
		k_{exp}
Kraftkonstanten der Schwingungen von CO ₂		
Deformationsschwingung	k_{δ}	$7,711 \cdot 10^{-19} \text{ N m}$
asymmetrische Valenzschwingung	k_{α}	1693 N m^{-1}
symmetrische Valenzschwingung	k_s	$1422,55 \text{ N m}^{-1}$
Kraftkonstante der Schwingung von CO		
Valenzschwingung	k	$1856,85 \text{ N m}^{-1}$

Tabelle 7: Schwingungsparameter des CO in Abhängigkeit vom Schwingungszustand.

		Experimenteller Wert	Literaturwert
Rotationskonstante			
schwingungsloser Zustand	B_e	$(1,9315 \pm 0,0004) \text{ cm}^{-1}$	$(1,9381 \pm 0,0106) \text{ cm}^{-1[3]}$
Schwingungsgrundzustand	B''_v	$(1,9228 \pm 0,0002) \text{ cm}^{-1}$	$(1,9293 \pm 0,0106) \text{ cm}^{-1[3]}$
1. schwingungsangeregter Zustand	B'_v	$(1,9054 \pm 0,0003) \text{ cm}^{-1}$	$(1,9060 \pm 0,0051) \text{ cm}^{-1[3]}$
Abhängigk. vom Schwingungszust.	α	$(1,74 \pm 0,04) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$	$(1,75 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1[3]}$
Zentrifugaldehnungskonstante			
schwingungsloser Zustand	D_e	$(6,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$(6,72 \pm 2,50) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1[3]}$
Schwingungsgrundzustand	D''_v	$(6,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	–
1. schwingungsangeregter Zustand	D'_v	$(6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	–
Abhängigk. vom Schwingungszust.	β	$(2,7 \pm 7,6) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	–

Tabelle 8: Bindungslänge (Gleichgewichtsabstand) im CO in Abhängigkeit vom Schwingungszustand.

		Experimenteller Wert	Literaturwert
Gleichgewichtsabstand			
schwingungsloser Zustand	r_e	$(112,79 \pm 0,02) \text{ pm}$	$(112,78 \pm 0,11) \text{ pm}^{[3]}$
Schwingungsgrundzustand	r''	$(113,05 \pm 0,01) \text{ pm}$	$(113,03 \pm 0,30) \text{ pm}^{[3]}$
1. schwingungsangeregter Zustand	r'	$(113,56 \pm 0,01) \text{ pm}$	$(113,55 \pm 0,58) \text{ pm}^{[3]}$

6 Diskussion

6.1 Lage der Schwingungsbanden

Bei den Schwingungen des CO₂ ist festzustellen, dass die Deformationsschwingung die niedrigste Anregungsenergie (beziehungsweise -wellenzahl) besitzt. Bei den Valenzschwingungen weist die asymmetrische etwa die doppelte Wellenzahl der symmetrischen auf. Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung, dass Deformationsschwingungen bei niedrigeren Energien angeregt werden als Valenzschwingungen und dass symmetrische Valenzschwingungen niedrigere Anregungsenergien aufweisen als asymmetrische Valenzschwingungen.

6.2 Kraftkonstanten

Es fällt auf, dass die Kraftkonstante der Deformationsschwingung eine andere Einheit aufweist als die Kraftkonstanten der Valenzschwingungen. Während Valenzschwingungen mit dem Modell des Feder-schwingers beschrieben werden können, woraus die Einheit der Federkraftkonstante (N m^{-1}) folgt, handelt es sich bei Deformationsschwingungen eher um Drehungen von Teilen des Moleküls. Insofern erscheint die Einheit des Trägheitsmoments (N m) für diese Art der Schwingung physikalisch sinnvoll. Im Vergleich zu den Kraftkonstanten der CO_2 -Valenzschwingungen ist Kraftkonstante der CO-Schwin-gung größer. Dies ist in der höheren Bindungsstärke $\text{C}=\text{O}$ -Bindung im CO gegenüber den schwächeren $\text{C}-\text{O}$ -Bindungen im CO_2 begründet.

6.3 Rotations- und Zentrifugaldehnungskonstanten

In den experimentellen- wie auch den Literaturdaten lässt sich eine leichte Abhängigkeit der Rota-tionskonstante vom Schwingungszustand beobachten. Diese Abweichung von etwa 1 % zum harmo-nischen Oszillator ist der Hauptgrund dafür, dass die Rotationslinien nicht äquidistant sind.

Die Zentrifugaldehnungskonstanten sind im Vergleich zu den Rotationskonstanten um 5,5 Größen-ordnungen kleiner. Die Zentrifugaldehnung spielt bei den gemessenen Rotationsniveaus (das heißt bei der Messtemperatur) damit praktisch keine Rolle. Dies spiegelt sich auch in den relativ großen Fehlern dieser Konstanten wider (6 % gegenüber 0,01 % bei den Rotationskonstanten).

Anders als bei den Rotationskonstanten konnte für die Zentrifugaldehnungskonstanten keine signi-fikante Abhängigkeit vom Rotationsniveau festgestellt werden. Hierfür wäre eine Untersuchung der Oberschwingungen (Anregung in $\nu = 2$ und $\nu = 3$) erforderlich gewesen.

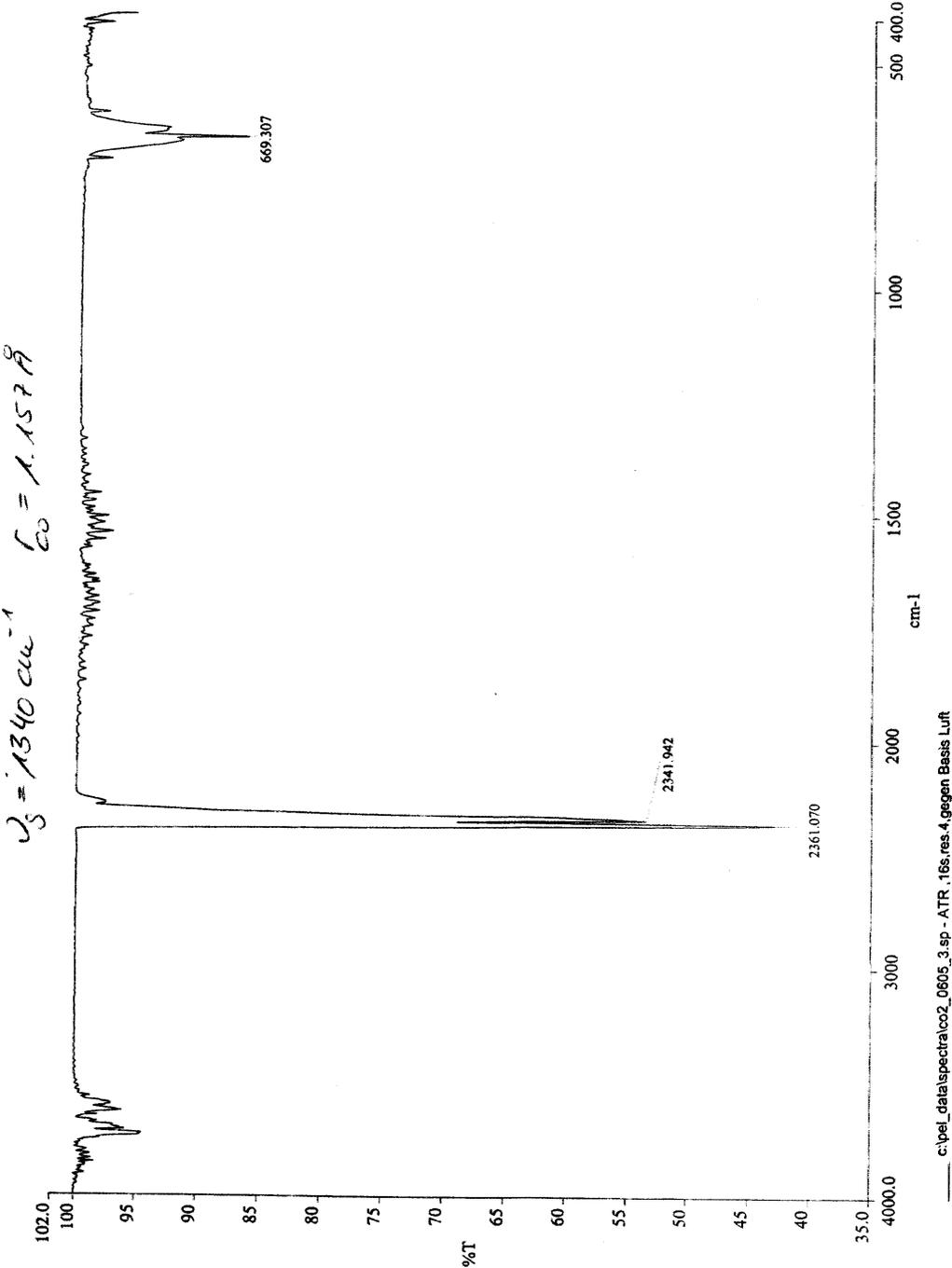
6.4 Bindungslänge

Wie erwartet wurde eine positive Korrelation der CO-Bindungslänge mit dem Schwingungszustand festgestellt. Der $\text{C}=\text{O}$ -Gleichgewichtsabstand im ersten schwingungsangeregten Zustand ist 0,5 pm größer als im Grundzustand. Die längere Bindung entspricht einer geringeren Bindungsstärke und erfüllt somit die Erwartung, dass die höhere Molekülenergie im schwingungsangeregten Zustand zu einer Schwächung der Bindung führt.

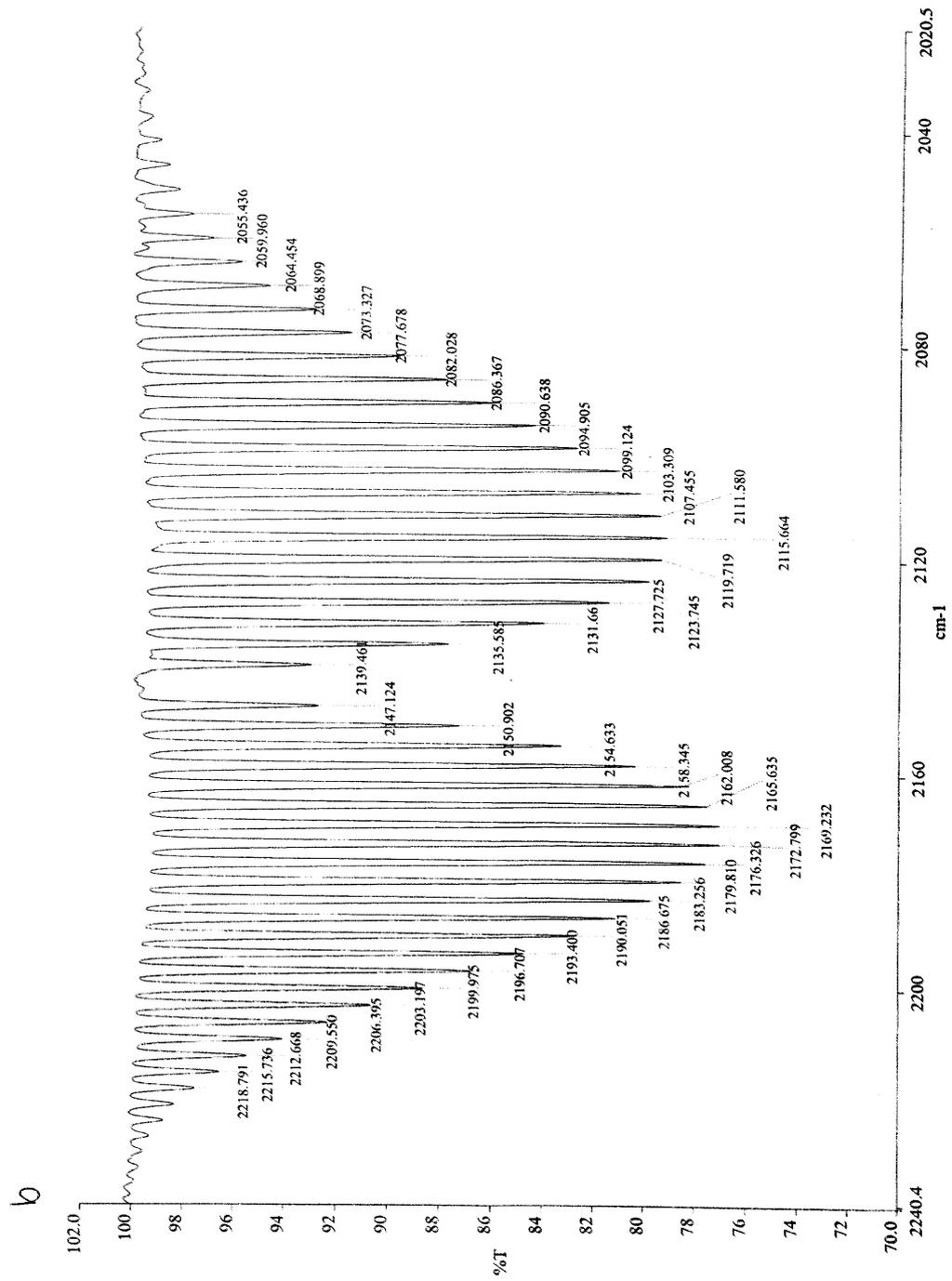
7 Literatur

- [1] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Praktikum Physikalische Chemie für Fortgeschrittene. Versuch 3: IR-Spektroskopie I: „Rotations-Schwingungsspektren“, Fassung vom 31.03.2011 (abgerufen am 15.04.2014). https://moodle2.uni-leipzig.de/pluginfile.php/191220/mod_resource/content/0/Vorschriften/Versuchsvorschrift_PCII_V3.pdf
- [2] P. Atkins, J. de Paula: *Physical Chemistry*. Eighth Edition **2006**, W. H. Freeman and Company, New York. 0-7167-8759-8.
- [3] N. Mina-Camilde, C. Manzanares I., J. F. Caballero: *Molecular Constants of Carbon Monoxide at $v = 0, 1, 2, \text{ and } 3$* . *J. Chem. Educ.*, **1996**, 73 (8), 804. <http://dx.doi.org/10.1021/ed073p804>

Anhang: Originalmessdaten



Anhang: Originalmessdaten



c:\pel_data\spectra\co_1703.002 - ATR .16s.res.4.gegen Basis Luft