

SF6

Badanie oscylacyjno-rotacyjnych widm absorpcji cząsteczek

W ćwiczeniu tym wykonujemy widma absorpcyjne dla metanu lub dwutlenku węgla, oraz jednej z chlorowych pochodnych metanu, w stanie pary i cieczy, posługując się spektrofotometrem działającym w zakresie promieniowania podczerwonego: dwuwiaźkowym SPECORD 75 IR firmy VEB Carl Zeiss, Jena, lub nowocześniejszym jednowiaźkowym przyrządem z transformatą Fouriera firmy SHIMADZU.

Wymagania przy kolokwium wstępnym

Materiał obowiązujący w czasie kolokwium wstępnego jest zawarty w książkach Kęckiego *Podstawy spektroskopii molekularnej*, Barrowa, *Wstęp do spektroskopii molekularnej* oraz Barltropa i Coyle'a, *Fotochemia*. Należy z książek tych przeczytać tylko tyle aby być przygotowanym do omówienia poniższych zagadnień (na kolokwium trzeba będzie omówić dwa):

1. Podstawowe definicje związane z promieniowaniem elektromagnetycznym i pomiarami spektroskopowymi:
 - długość fali, częstość drgania, liczba falowa
 - intensywność promieniowania, gęstość promieniowania
 - molowy współczynnik absorpcji, integralny współczynnik absorpcji
 - stan podstawowy, stan wzbudzony, moment przejścia, siła oscylatora radiacyjny i rzeczywisty czas życia, emisja wymuszona i spontaniczna
2. Formy energii molekuł:
 - rodzaje energii
 - kwantowanie energii
 - rozkład obsadzeń w stanie równowagi termicznej
 - degeneracja poziomów energetycznych
3. Pomiar absorpcji i emisji promieniowania elektromagnetycznego
 - schematyczne przedstawienie zasady pomiarów absorpcji i emisji
 - co rozumiemy pod pojęciem widmo absorpcyjne? (emisyjne?)
 - ilościowy opis absorpcji i emisji (parametry pasma spektralnego)
 - czynniki determinujące kształt i szerokość konturu pasma (absorpcyjnego, emisyjnego)
4. Absorpcyjne widmo rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - przykłady rzeczywistych cząsteczek dwuatomowych, dla których można rejestrować widma rotacyjne
 - omów wykorzystanie widm rotacyjnych w badaniu struktury molekuł

5. Absorpcyjne widmo oscylacyjno-rotacyjne cząsteczki dwuatomowej:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne pasma oscylacyjne?
 - co oznacza pojęcie widmo oscylacyjno-rotacyjne?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - wygląd widma absorpcyjnego, związek ze strukturą i obsadzeniem poziomów energetycznych
 - czym się różni równoległe pasmo absorpcyjne od prostopadłego pasma absorpcyjnego?
 - omów wykorzystanie widm oscylacyjno-rotacyjnych w badaniu struktury molekuł.
6. Absorpcyjne i emisyjne widmo elektronowe ze strukturą oscylacyjną:
 - w jakim zakresie promieniowania obserwuje się absorpcyjne i emisyjne pasma elektronowe?
 - schemat poziomów energetycznych
 - schemat przejść energetycznych dozwolonych przez reguły wyboru
 - przykładowy wygląd widma absorpcyjnego i widma emisyjnego ilustrujący prawidłowości wynikające ze struktury poziomów elektronowo oscylacyjnych i przejść między poziomami
7. Rozpraszanie promieniowania elektromagnetycznego przez molekuły:
 - jaka jest różnica między absorpcją i rozpraszaniem?
 - przedstaw schematycznie ramanowskie przejścia między poziomami energetycznymi molekuły dwuatomowej
 - narysuj i wyjaśnij odpowiadające im widmo Ramana
 - od czego zależy intensywność rozpraszania ramanowskiego?
8. Prawo Lamberta-Beera:
 - wyprowadzenie
 - co oznacza molowy współczynnik absorpcji, jaki ma wymiar i od czego zależy?
 - sposoby sprawdzania czy spełnione jest prawo Lamberta-Beera
 - możliwe przyczyny odstępstw od prawa Lamberta-Beera
9. Stany elektronowe cząsteczek:
 - pojęcie orbitali molekularnych, co oznaczają symbole σ , σ^* , π , π^* , n
 - diagram stanów elektronowych (S_0 , S_1 , S_2 , ..., T_1 , T_2 , ...) diagram Jabłońskiego
 - możliwe przejścia absorpcyjne i względne położenie odpowiadających im pasm na skali częstości promieniowania elektromagnetycznego
 - procesy dezaktywacji stanów wzbudzonych, przejścia promieniste i bezpromieniste, charakterystyczne stałe czasowe omawianych procesów.
10. Zależność widm absorpcyjnych od pH:
 - równowagi kwas-zasada i pojęcie pH
 - molekularne przyczyny zależności absorpcji promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki od pH
 - pojęcie kwasowej stałej dysocjacji, pojęcie pK
 - omów spektrofotometryczne wyznaczanie stałej dysocjacji związków chemicznych
11. Pojęcie mezomerii i tautomerii
 - omów zjawisko mezomerii na przykładzie benzenu
 - omów zjawisko tautomerii w przypadku, gdy ruchliwym atomem jest atom wodoru (prototropia)
 - narysuj możliwe stany tautomeryczne acetyloacetonu

Przebieg ćwiczenia

W ćwiczeniu rejestruje się i analizuje absorpcyjne widma oscylacyjne i oscylacyjno-rotacyjne w zakresie promieniowania podczerwonego. Badanymi związkami są metan lub dwutlenek węgla, oraz jedna z chlorowych pochodnych metanu, w stanie gazowym i ciekłym.

Zapoznanie się ze spektrometrem SPECORD 75 IR lub SHIMADZU (ten ostatni jest spektrofotometrem z transformatą Fouriera)

Rejestracja widma absorpcyjnego folii polistyrenowej i porównanie położenia zarejestrowanych pasm z wartościami tablicowymi.

Rejestracja widma oscylacyjno-rotacyjnego chlorowodoru.

Rejestracja widm oscylacyjno-rotacyjnych metanu lub dwutlenku węgla w fazie gazowej.

Rejestracja widm oscylacyjnych jednej z chlorowych pochodnych metanu (dwuchlorometanu, tróchlorometanu lub czterochlorometanu) oraz pochodnej deuterowanej w fazie ciekłej w kuwetach o różnej grubości (dla pochodnej deuterowanej wybrać jedną grubość).

Opis

W opisie ćwiczenia należy uwzględnić *Wstęp*, w którym mogą być omówione ogólne zagadnienia spektroskopowe, mające związek z wykonywanym zadaniem, oraz *Metody*, w których można przedstawić stosowaną aparaturę, badane związki i warunki pomiarów. Następnie, w części *Wyniki i Dyskusja* należy opisać zarejestrowane widma mając na uwadze następujące możliwe do rozważenia zagadnienia.

Analiza struktury rotacyjnej pasm i wyznaczenie parametrów strukturalnych cząsteczek (proszę tu zwrócić uwagę na odstępstwa od przewidywanego najprostszą teorią wyglądu pasm rotacyjnych – w rzeczywistych cząsteczkach nie jest to „drabinka” ze ściśle zachowanym odstępem $2B$. W analizie takich pasm bardzo pomocna i polecana jest metoda różnic interkombinacyjnych).

Analiza typów drgań i pasm dozwolonych w podczerwieni w oparciu o teorię grup.

Badanie prawa Lamberta-Beera.

Porównanie widm w stanie pary i w stanie ciekłym.

Analiza charakterystycznych pasm absorpcji grup i wiązań.

Wyliczenie teoretycznego przesunięcia pasm chloroformu po podstawieniu deuterem (model oscylatora harmonicznego) i porównanie z eksperymentem

Wyliczenie stałej siłowej wiązania CH w chloroformie.

Literatura

- Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*
G. Barrow, *Wstęp do spektroskopii molekularnej*
Praca zbiorowa pod redakcją W. Zielińskiego i A. Rajcy *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*
J. A. Barltrop i J. D. Coyle, *Fotochemia, podstawy*
H. Haken, H. C. Wolf, *Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej*
H. A. Staab, *Wstęp do teoretycznej chemii organicznej*
J. Minczewski i Z. Marczenko, *Chemia analityczna*
W. Kołos, *Chemia kwantowa*
J. Simons, *Fotochemia i spektroskopia*
L. A. Kazicyna i N. B. Kupletska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*
K. Butkiewicz (tłumacz), *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej*
L. Sobczyk, A. Kiswa i K. Gatner, *Eksperymentalna chemia fizyczna*
H. D. Forsterling i H. Kuhn, *Eksperymentalna chemia fizyczna*