

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СПЕКТРОХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Москва
2017

Составители: А. В. Гребенник, А. Ю. Крюков
УДК 541.1:535.33(076)
ББК 24.5:24.46я7
Ф505

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
аналитической химии Московского технологического университета
(МИРЭА)
А. А. Ищенко

Доктор технических наук, профессор, начальник Учебного управления
Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева
Н. А. Макаров

Физическая химия. Спектрохимия. Лабораторный практикум:
Ф505 учебно-методич. пособие /сост. : А. В. Гребенник, А. Ю. Крюков.
– М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 80 с.

ISBN 978-5-7237-1530-1

Данное пособие систематизирует учебный и методический материал физико-химического практикума в лаборатории спектрохимии. Оно соответствует содержанию лабораторных работ, выполняемых студентами в настоящее время. По сравнению с аналогичными изданиями прошлых лет существенно переработаны разделы о колебательных и вращательных спектрах двухатомных газов, добавлены описания работ по изучению вращательных спектров поглощения, по расчёту и анализу теплоёмкости многоатомного газа.

Пособие предназначено для студентов всех специальностей, выполняющих лабораторный практикум в лаборатории спектрохимии.

УДК 541.1:535.33(076)
ББК 24.5:24.46я7

ISBN 978-5-7237-1530-1

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2017

Введение, постановка задачи

Спектрохимия – важнейшая область прикладной науки, использующая спектральные методы исследования для решения широкого круга физико-химических задач. К сожалению, в настоящее время в связи с сокращением объёма общего курса физической химии, преподаваемого в РХТУ им. Д. И. Менделеева, из него исключены разделы спектрохимии и статистической термодинамики. Однако для того, чтобы предоставить студентам возможность на практике познакомиться с основами спектральных методов исследования веществ, работы по спектрохимии в программе лабораторного практикума по физической химии были сохранены. Основными учебными пособиями для подготовки к этим работам ранее являлись методические указания, написанные в 80-х годах XX века сотрудниками кафедры физической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева С. Ф. Белевским, М. А. Сарухановым под общей редакцией Ю. Я. Харитоновой ([1]–[4]). С момента выхода этих пособий прошло более 20 лет, за это время большая часть их тиража была утрачена. С другой стороны, появилась возможность сопровождения лабораторных работ компьютерными расчётами с использованием современных вычислительных систем (Mathcad и аналоги). Программы для этих систем наглядны и понятны, они создаются с использованием языка обычных математических формул и сами по себе являются живыми учебными пособиями.

Общий курс физической химии в химико-технологическом университете преподаётся студентам после завершения курсов физики и математики, а также тематических разделов «Строение вещества» в курсе общей и неорганической химии. После названных курсов студенты существенно дифференцированы по уровню владения математикой и по способности к восприятию знаний в области естественных наук. Поэтому при подготовке данного пособия было решено отказаться от стиля изложения по принципу «всё сразу и как можно больше». В условиях сокращения и упрощения курса представляется целесообразным более компактный стиль изложения материала, когда вначале формулируются основные концепции, а в последующих разделах даётся их развитие и практическое применение со ссылками на уже освоенный материал. В этом случае и сильные, и более слабые студенты могут легко ориентироваться в информации, находить и узнавать что-то знакомое и на этой основе достраивать и совершенствовать свои представления.

Список литературы, использованной при подготовке пособия, приведён в Приложении. Графики на рис. 4.1, 4.2, 5.2, 5.3, 7.2, 7.3 рассчитаны и построены в системе Mathcad. Основным источником справочных данных – «Краткий справочник физико-химических величин» [5].

1. Спектры и их классификация

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу: в одних опытах (интерференция, дифракция) оно проявляется как поток волн в пространстве, в других (фотоэффект, спектры) – как поток микрочастиц – квантов. Для характеристики излучения используются такие параметры, как длина волны (λ), частота – количество колебаний в секунду (ν), волновое число ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$), энергия кванта (E). Эти параметры связаны между собой формулой Планка:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad (1.1)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме. Излучение с постоянными параметрами λ , ν , $\tilde{\nu}$ называется монохроматическим. По значениям этих параметров излучения выделяют области электромагнитного спектра. В порядке уменьшения длины волны (увеличения частоты и энергии кванта) это область радиоволн, области микроволновая, инфракрасная (ИК, делится на дальнюю, среднюю и ближнюю), видимая, ультрафиолетовая (УФ, делится на ближнюю и дальнюю), области Рентгеновского и гамма-излучения. Границы этих областей приведены в табл. П1 Приложения 1.

Согласно квантовой теории, отдельные составляющие энергии микрочастиц вещества могут принимать не любые значения, а только *возможные* из ряда так называемых *собственных значений энергии* – это называется квантованием. Квантуются, например, энергия вращения молекул газа, энергия колебаний атомов в молекулах, энергия электронов в атомах и молекулах. Собственные значения составляющих энергии молекул получают при решении уравнения Шредингера. Набор собственных значений энергии образует систему *энергетических квантовых уровней*. Для указания уровней используют целые неотрицательные *квантовые числа*.

Электромагнитное излучение при определённых условиях может взаимодействовать с веществом. Выделяют ряд основных вариантов этого взаимодействия: *поглощение*, *испускание*, а также *рассеивание* и *отражение* излучения образцом вещества.

Во всех случаях взаимодействия излучения с веществом выполняется *закон сохранения энергии*. Согласно ему, энергии частицы вещества до и после взаимодействия E'' и E' различаются на величину энергии кванта $h\nu = hc\tilde{\nu}$:

$$E' - E'' = h\nu = hc\tilde{\nu} \text{ – при поглощении кванта;} \quad (1.2)$$

$$E'' - E' = h\nu = hc\tilde{\nu} \text{ – при испускании кванта.} \quad (1.3)$$

Таким образом, при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом микрочастицы вещества переходят с одного энергетического уровня на другой.

*Спектр*¹ – это всегда результат взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, поэтому в теории выделяют спектры *поглощения* (или абсорбционные), спектры *испускания* (эмиссионные) и спектры *рассеивания*. В большинстве случаев современные спектры имеют вид графиков в системе двух координат. На оси абсцисс в них представлена некоторая характеристика электромагнитного излучения (например, λ , ν , $\tilde{\nu}$), на оси ординат – функция, характеризующая взаимодействие данного излучения с веществом (например, процент пропускания или процент поглощения). Спектр – это *распределение энергии или другой величины, характеризующей испускание, поглощение или рассеивание электромагнитного излучения образцом вещества по длинам волн, частотам или волновым числам*.

Молекулярная спектроскопия изучает энергетические изменения, происходящие при взаимодействии квантов с молекулами вещества, соответствующие спектры также называются молекулярными.

Если вещество находится в жидком состоянии или в состоянии молекулярного кристалла, то вращение молекул затруднено. Поэтому при взаимодействии квантов с молекулами может изменяться энергия колебаний атомов и/или энергия электронов. Соответствующие спектры называются колебательными и электронными (точнее, электронно-колебательными).

Если вещество находится в газообразном состоянии, то при взаимодействии квантов с молекулами может изменяться энергия вращения молекулы как целого (E_r), энергия колебаний атомов (E_v) и энергия электронов (E_{el}). Причём квантование этих составляющих энергии молекулы происходит так, что разность энергий между соседними квантовыми уровнями (ΔE) подчиняется соотношению:

$$\Delta E_r < \Delta E_v \ll \Delta E_{el} \quad (1.4)$$

Если при взаимодействии молекулы с квантом изменяется только энергия её вращения, соответствующие спектры называются *чисто вращательными*. Таким изменениям в терминах уравнений (1.2) и (1.3)

¹ Здесь и далее под термином «спектр» понимается *электромагнитный спектр*. В более общем смысле спектрами называют любые диаграммы, на которых по оси абсцисс дана характеристика колебаний (например, частота звука). Помимо их, спектрами могут называться дискретные распределения иной природы, например масс-спектры.

соответствует небольшая энергия кванта, поэтому чисто вращательные спектры обычно наблюдаются в микроволновой или дальней ИК областях.

Если при взаимодействии излучения с веществом изменяются энергия колебаний и энергия вращения молекул газа, то спектр будет называться *колебательно-вращательным*. Такие спектры обычно располагаются в средней ИК области и представляют собой систему полос, расщепляющихся на отдельные линии.

Если эффекты (линии, полосы) в спектрах вызваны переходами электронов между уровнями энергии молекул газа, то такие спектры будут называться *электронными*, точнее электронно-колебательными или электронно-колебательно-вращательными. Электронные спектры обычно проявляются в видимой и УФ областях. Именно с избирательным пропусканием или отражением излучения в видимой области (света) при различных длинах волн связана окраска прозрачных растворов или непрозрачных систем.

Широкое применение спектроскопии в физико-химической практике привело к формированию самостоятельной области науки – *спектроскопии*. Всё многообразие решаемых в ней задач можно разделить на две большие группы: структурную и аналитическую.

Задачи структурной группы – исследование строения молекул, определение молекулярных констант (длин связей, моментов инерции, частот колебаний), описание энергетических состояний. На основе этой информации возможен расчёт термодинамических свойств веществ и характеристик химических реакций.

К задачам аналитической группы относятся качественный и количественный анализ химического состава системы, исследование состояния поверхности, непрерывный контроль протекания химических процессов.

2. Молекулярные спектры поглощения – основное уравнение

Выполнение закона сохранения энергии при поглощении кванта в соответствии с выражением (1.2) означает, что вещество способно поглощать не любые кванты, а только те, энергия которых равна разности энергии двух различных энергетических состояний молекул или атомов, между которыми возможен переход. Именно поэтому открытие спектров явилось одним из важнейших подтверждений квантовой теории.

Для удобства описания спектров вводят понятие «терм квантового энергетического уровня». *Термом уровня* называется отношение энергии

уровня к произведению постоянной Планка на скорость света в вакууме (hc). Для термов уровней различных составляющих энергии используют разные обозначения. Но универсальным остаётся правило, которое легко получить, разделив обе части уравнения (1.2) на hc :

$$\tilde{\nu} = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc} \quad (2.1)$$

Волновое число линии в спектре поглощения равно разности термов верхнего и нижнего уровней энергии молекулы, между которыми происходит переход при поглощении молекулой кванта. Отметим, что из уравнения (1.3) можно получить подобное выражение и для спектров испускания.

3. Описание вращения двухатомных молекул газа

Для описания вращения молекулы относительно оси, проходящей через центр масс перпендикулярно линии связи, используется момент инерции: сумма произведений масс атомов (m_i) на квадрат расстояния от ядра каждого атома до центра масс (r_i , на рис 3.1 слева):

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (3.1)$$

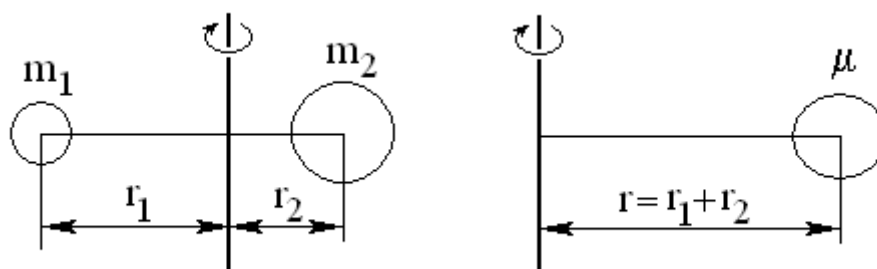


Рис. 3.1. Вращение гетероядерной двухатомной молекулы относительно оси, проходящей через центр масс (слева) и переход к эквивалентной модели «жёсткий ротатор» (справа)

Вращение молекулы в трёхмерном пространстве при произвольном выборе системы координат описывается тензором инерции – матрицей моментов инерции размерностью 3×3 . Если начало координат находится в центре масс молекулы, то тензор инерции становится диагональным – в матрице остаются не равными нулю только моменты инерции на главной

диагонали I_x, I_y, I_z . Они называются *главными моментами инерции* или моментами инерции молекулы относительно осей координат x, y, z .

Соотношение трёх главных моментов инерции зависит от геометрии молекулы. Двухатомные молекулы являются линейными. Если провести координатную ось x вдоль оси молекулы, проходящей через ядра, то момент инерции относительно этой оси I_x будет равен нулю. А ненулевые моменты инерции относительно осей y и z будут совпадать:

$$I_y = I_z = I \quad (3.2)$$

Собственные значения энергии вращения – вращательные энергетические уровни – это такие значения энергии, при которых существует решение уравнения Шредингера. Для упрощения решения этого уравнения от реальной двухатомной молекулы переходят к эквивалентной квантовомеханической модели «*жёсткий ротатор*» – две массы заменяют одной (рис 3.1 справа). Для молекулы с атомами массой m_1 и m_2 , находящимися от центра масс на расстояниях r_1 и r_2 соответственно, эквивалентом будет приведенная масса μ , вращающаяся на постоянном расстоянии $r = r_1 + r_2$ от оси и дающая тот же момент инерции I , что и двухатомная молекула.

Условие сохранения момента инерции

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2 \quad (3.3)$$

с учётом выражения для центра масс

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (3.4)$$

приводит к формуле для приведённой массы μ (вывод в Приложении 2):

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \cdot \frac{1}{1000 N_A}, \quad (3.5)$$

где A_1, A_2 – массы атомов (а.е.м.), N_A – число Авогадро (моль⁻¹).

При решении уравнения Шредингера получается набор собственных значений энергии вращения жёсткого ротатора:

$$E_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = hcB \cdot J(J+1), \quad (3.6)$$

где J – *вращательное квантовое число* энергетического уровня, принимающее значения $0, 1, 2, 3, \dots$, B – *вращательная постоянная* молекулы, связанная с её моментом инерции:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (3.7)$$

Вращательный терм $F(J)$ для уровня с квантовым числом J выражается формулой:

$$F(J) = \frac{E_r}{hc} = B \cdot J(J + 1) \quad (3.8)$$

В соответствии с (3.8) вращательные термы уровней оказываются кратными вращательной постоянной молекулы (B):

J	0	1	2	3	4	5	6	...
$F(J)$	0	2B	6B	12B	20B	30B	42B	...

Возможными переходами молекул между этими уровнями можно объяснить положение линий в чисто вращательных спектрах поглощения.

4. Вращательные спектры поглощения двухатомных газов

Чисто вращательные спектры поглощения газов регистрируются в микроволновой области или дальней ИК области для молекул, обладающих ненулевым дипольным моментом. Это означает, что вращательные спектры будут наблюдаться только у тех двухатомных газов, которые образованы гетероядерными молекулами (CO , HF , HCl , HBr и т.п.). Причина появления таких спектров – переходы молекул между уровнями энергии вращения при поглощении квантов.

Разрешённые переходы описываются так называемыми *квантовыми правилами отбора*. В данном случае возможны переходы с изменением вращательного квантового числа J на единицу. В соответствии с уравнением (3.6) энергия вращения с ростом J увеличивается. Поэтому

$$\Delta J = +1 \quad \text{– при поглощении кванта;} \quad (4.1)$$

$$\Delta J = -1 \quad \text{– при испускании кванта.} \quad (4.2)$$

Диаграмма вращательных квантовых уровней для молекулы H^{19}F приведена на рис. 4.1.

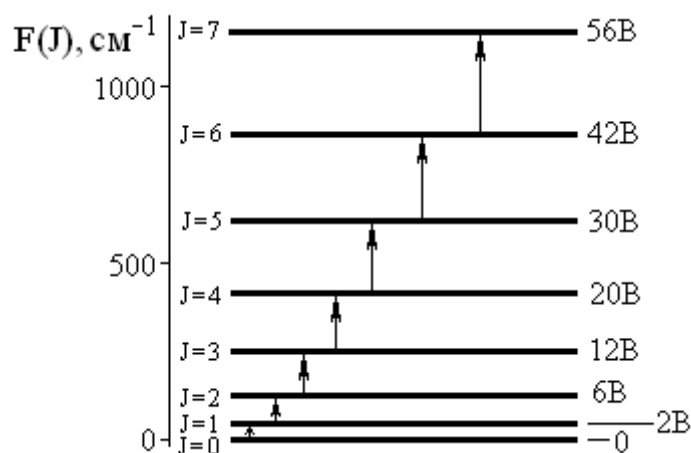


Рис. 4.1. Диаграмма термов вращательных квантовых уровней для молекулы H^{19}F .

Термы первых восьми вращательных уровней на рис. 4.1 рассчитаны по уравнению (3.8) для молекулы в основном электронном состоянии с низшей энергией колебаний². Стрелки указывают возможные переходы между уровнями при поглощении квантов.

Если квантовое число нижнего уровня обозначить J'' , а квантовое число верхнего уровня – $J' = J'' + 1$, то в соответствии с (2.1) можно записать выражение для волнового числа линий в чисто вращательном спектре поглощения:

$$\tilde{\nu} = F(J') - F(J'') = F(J'' + 1) - F(J'') = B(J'' + 2)(J'' + 1) - B(J'' + 1)J'', \quad (4.3)$$

что после упрощения даёт:

$$\tilde{\nu} = 2B(J'' + 1) \quad (4.4)$$

Последовательно подставляя возможные значения J'' в уравнение (4.4), можно составить таблицу волновых чисел линий вращательного спектра поглощения, соответствующих переходам между уровнями, показанным стрелками на рис. 4.1:

J''	0	1	2	3	4	5	6	7	...
$\tilde{\nu}$	2B	4B	6B	8B	10B	12B	14B	16B	...

Соответствующий вращательный спектр поглощения схематически изображен на рис. 4.2 на примере газообразного H^{19}F .

² О влиянии энергии колебаний на вращательные параметры молекулы – см. раздел 6, предварительно прочитав раздел 5.

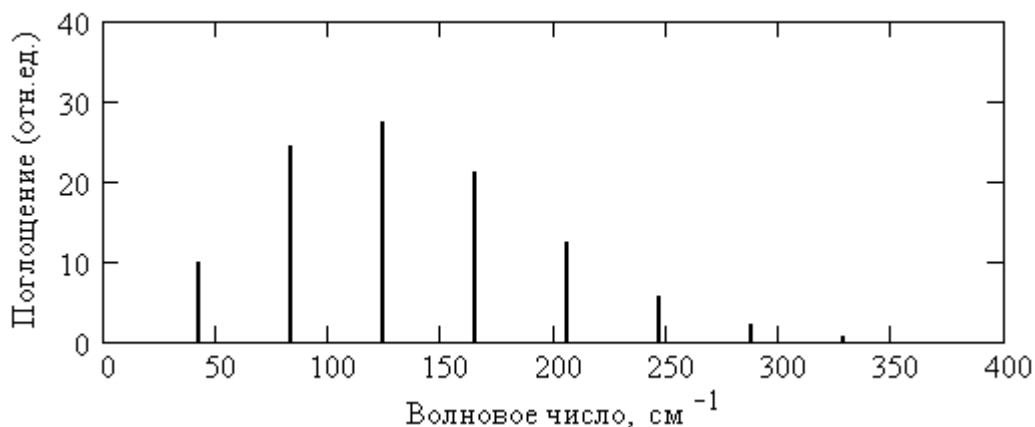


Рис. 4.2. Вращательный спектр поглощения газообразного H^{19}F при $T = 298 \text{ K}$

Заметим, что линии в этом спектре расположены на одинаковых расстояниях одна от другой, разность волновых чисел соседних линий соответствует удвоенной вращательной постоянной ($2B$). Этот вывод можно подтвердить, выражая волновые числа соседних линий по (4.4):

$$\tilde{\nu}_{i+1} - \tilde{\nu}_i = 2B((J'' + 1) + 1) - 2B(J'' + 1) = 2B(J'' + 2 - J'' - 1) = 2B \quad (4.5)$$

Относительная интенсивность линий поглощения в чисто вращательном спектре определяется заселённостью молекулами исходных квантовых уровней J'' , с которых происходит переход. Заселённость уровня – это число молекул, имеющих соответствующее значение энергии или доля молекул с данной энергией от общего их числа. Заселённость уровней возможно рассчитать по уравнению распределения Больцмана молекул газа по энергиям вращения³. На рис. 4.2 по оси ординат отложена относительная интенсивность линий в процентах от максимально возможной в гипотетическом случае, когда все молекулы находятся на одном вращательном уровне. Эти же проценты выражают заселённость молекулами HF вращательных квантовых уровней, соответствующую доле молекул на данном уровне по отношению к общему числу молекул при температуре 298 К. Из рис. 4.2 видно, что при сколь угодно большом предполагаемом числе вращательных уровней молекулы HF при комнатной температуре только первые 7 или 8 из них оказываются заметно заселены молекулами.

Если чисто вращательный спектр поглощения вещества содержит большое число линий, то с увеличением волнового числа расстояние между линиями немного уменьшается. Это происходит из-за центробежного растяжения связи при больших энергиях вращения, когда

³ О расчёте заселённости квантовых уровней энергии молекул по уравнению распределения Больцмана см. раздел 11.

постепенно увеличивается длина связи – ротор уже не является «жёстким». Для точного учёта этого эффекта в уравнение (3.8) вводят дополнительный член, включающий постоянную центробежного растяжения D :

$$F(J) = BJ(J + 1) - DJ^2(J + 1)^2 \quad (4.6)$$

Использование выражения (4.6) необходимо при обработке вращательных спектров с большим числом линий, когда математические усложнения оправданы требованиями к точности расчёта.

5. Описание колебаний атомов в двухатомных молекулах

Атомы в двухатомной молекуле совершают непрерывные колебания вдоль линии, соединяющей их центры. При этом в молекуле АВ периодически изменяется расстояние между атомами А и В (r , рис. 5.1).

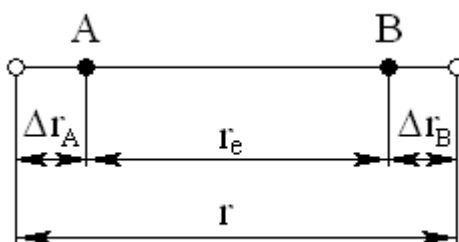


Рис. 5.1. Схема колебательного движения атомов в двухатомной молекуле

Существует некоторое равновесное расстояние между атомами (r_e), отклонение от которого (смещение) на величину $q = \Delta r_A + \Delta r_B = r - r_e$ приводит к появлению силы f , возвращающей ядра в положение равновесия.

Простейшая модель колебаний атомов в молекуле называется «гармонический осциллятор» – это система, совершающая гармонические, (т. е. синусоидальные), колебания. Для этой модели возвращающая сила f пропорциональна смещению атомов q (закон Гука), коэффициент пропорциональности k называется силовой постоянной:

$$f = -kq \quad (5.1)$$

При этом потенциальная энергия U пропорциональна квадрату смещения:

$$U = \frac{1}{2} kq^2 = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \quad (5.2)$$

Решение уравнения Шредингера с использованием выражения (5.2) существует при собственных значениях энергии колебаний атомов в двухатомной молекуле, рассматриваемой как гармонический осциллятор:

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (5.3)$$

где v – колебательное квантовое число, которое может принимать целые неотрицательные значения (0, 1, 2, 3...), ω_e – колебательная постоянная молекулы (её называют также «собственной частотой» колебаний), она имеет размерность волнового числа (см^{-1} , м^{-1}).

Уравнение (5.3) даёт энергию колебаний атомов одной молекулы, для вычисления энергии в расчёте на моль надо умножить выражение (5.3) на число Авогадро.

Колебательная постоянная ω_e связана с силовой постоянной k уравнением:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где μ – приведённая масса молекулы, вычисляемая по уравнению (3.5), c – скорость света в вакууме.

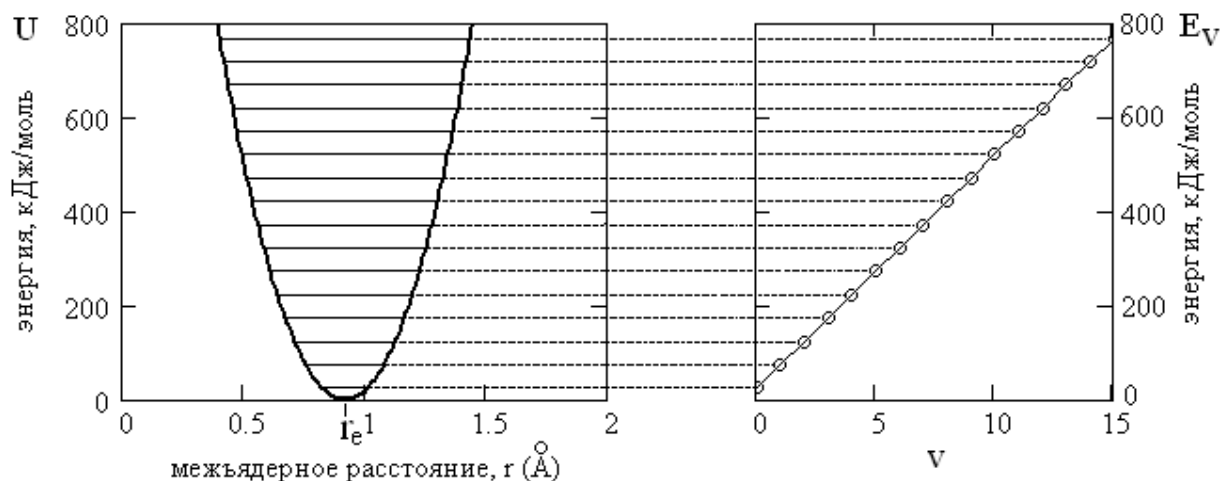


Рис. 5.2. Кривая потенциальной энергии (парабола слева) и зависимость энергии колебаний атомов от квантового числа v (прямая справа) для гармонического осциллятора на примере H^{19}F

На рис. 5.2 совмещены кривая потенциальной энергии молекулы – гармонического осциллятора, рассчитанная по уравнению (5.2), и система колебательных квантовых уровней в соответствии с выражением (5.3). Энергии U и E_v в расчёте на моль вычислены по уравнениям (5.2) и (5.3), умноженным на число Авогадро, с использованием параметров молекулы H^{19}F . Из рис. 5.2 видно, что с ростом смещения атомов от положения равновесия ($r - r_e$) потенциальная кривая уходит в бесконечность, а на ней подобно лестнице располагаются равноотстоящие квантовые уровни.

Модель гармонического осциллятора в целом противоречит экспериментальным данным. Энергия колебаний атомов не может принимать сколь угодно большие значения, существует её предел, связанный с диссоциацией молекулы. Однако в тех случаях, когда существенное значение имеют только низшие колебательные уровни (в твёрдых телах), а также при расчёте термодинамических функций газов, модель гармонического осциллятора вполне приемлема и значительно упрощает математическое описание задачи. Так, в соответствии с распределением Больцмана большая часть лёгких двухатомных молекул при комнатной температуре находится на нулевом колебательном уровне. Поэтому модель гармонического осциллятора с успехом используется при расчёте термодинамических свойств газов, так как с достаточной точностью описывает уровни с квантовыми числами $v = 0$ и $v = 1$.

Для более точного описания потенциальной кривой двухатомной молекулы используется функция Морзе (Ф. Морзе, США, 1929 г.):

$$U = D_e \left(1 - e^{-\beta q}\right)^2 = D_e \left(1 - e^{-\beta(r-r_e)}\right)^2, \quad (5.4)$$

где D_e – энергия диссоциации, отсчитанная от минимума потенциальной кривой, β – постоянный параметр для каждой молекулы. Легко видеть, что в положении равновесия при $r = r_e$ экспоненциальный член в (5.4) равен единице и потенциальная энергия равна нулю. Если смещение атомов от положения равновесия $q = r - r_e$ становится очень большим, то происходит диссоциация молекулы. В этих условиях экспонента в (5.4) стремится к нулю, а потенциальная энергия приближается к энергии диссоциации (рис. 5.3).

Функция Морзе (5.4) существенно отличается от уравнения потенциальной энергии гармонического осциллятора (5.2), она описывает негармонические (несинусоидальные) колебания, соответствующая модель называется «ангармонический осциллятор». При использовании для потенциальной энергии функции Морзе решение уравнения Шредингера существует при собственных значениях энергии колебаний,

описываемых двучленным уравнением (5.5) с колебательным квантовым числом v :

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5.5)$$

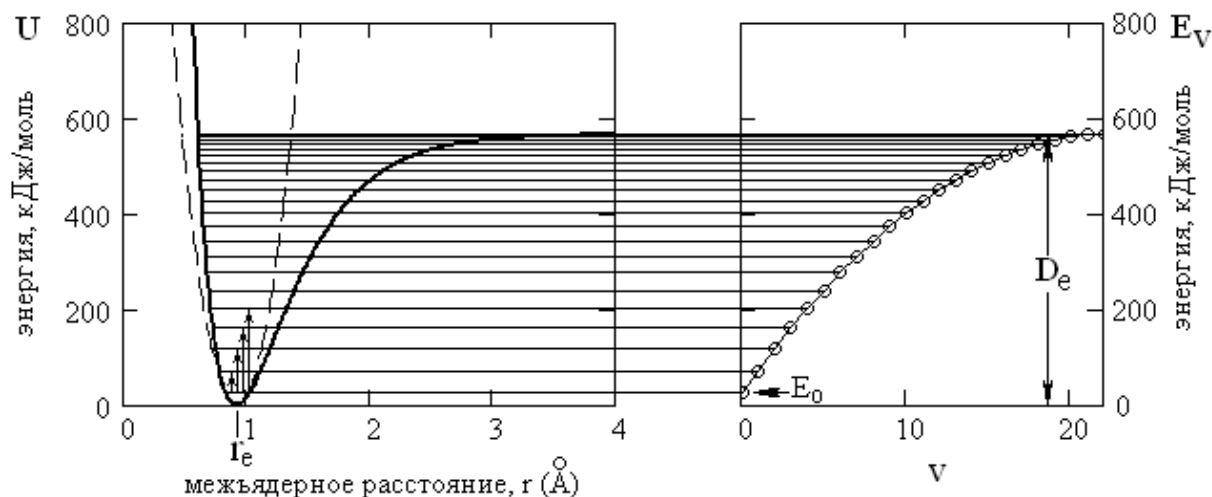


Рис. 5.3. Кривая потенциальной энергии (слева) и зависимость энергии колебаний от квантового числа v (справа) для ангармонического осциллятора на примере H^{19}F . Пунктиром в левой части построена парабола гармонического осциллятора (рис. 5.2)

Первый член в уравнении (5.5) совпадает с уравнением (5.3) для гармонического осциллятора, второй член описывает отклонение колебаний от гармоничности. Произведение $\omega_e x_e$ имеет размерность волнового числа (см^{-1} , м^{-1}) и называется коэффициентом ангармоничности. Безразмерный множитель x_e , обычно имеющий значения от нескольких тысячных до нескольких сотых, также иногда называют коэффициентом ангармоничности. Уравнение (5.5), как и (5.3), даёт энергию колебаний атомов одной молекулы. Для вычисления энергии колебаний E_v или потенциальной энергии U в расчёте на моль надо умножить соответствующие выражения (5.5) или (5.4) на число Авогадро⁴.

Отметим, что в соответствии с (5.5) энергия колебаний атомов на низшем – нулевом ($v = 0$) колебательном уровне не равна нулю:

$$E_0 = \frac{1}{2} hc\omega_e - \frac{1}{4} hc\omega_e x_e \quad (5.6)$$

Это означает, что в молекуле, состоящей из двух (или более) атомов, колебания атомов происходят всегда.

⁴ Что и было сделано при построении графиков, показанных на рис. 5.3.

Разделив уравнение (5.5) на hc , можно получить выражение для колебательного термина:

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (5.7)$$

Набор квантовых уровней энергии колебаний ангармонического осциллятора, наложенный на кривую Морзе, показан в левой части рис. 5.3. Стрелки указывают возможные переходы между уровнями при поглощении квантов. В данном случае по правилам отбора возможны переходы между любыми колебательными квантовыми уровнями. Но при комнатной температуре большая часть молекул находится на уровне $v = 0$, поэтому экспериментально регистрируются только переходы с нулевого уровня. В правой части рис. 5.3 дан график зависимости энергии колебаний от колебательного квантового числа.

Из рис. 5.3 видно, что при увеличении квантового числа v колебательные уровни сходятся, энергия колебаний достигает максимума, при котором происходит диссоциация молекулы. Из условия максимума энергии

$$\frac{dE_v}{dv} = 0 \quad (5.8)$$

можно получить формулу для наибольшего колебательного квантового числа:

$$v_{\max} = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2} \quad (5.9)$$

Разность энергий колебаний атомов на уровне v_{\max} и на нулевом равна энергии диссоциации D_0 , отсчитанной от нулевого уровня («истинная энергия диссоциации»):

$$E_{v_{\max}} - E_0 = D_0 \quad (5.10)$$

Энергия колебаний на колебательном уровне v_{\max} равна так называемой «спектральной энергии диссоциации» D_e :

$$E_{v_{\max}} = D_0 + E_0 = D_e \quad (5.11)$$

Следует отметить, что энергия диссоциации, рассчитанная по уравнению (5.11), часто оказывается завышенной. Это означает, что

функция Морзе неточно описывает потенциальную энергию осциллятора при больших значениях квантового числа v . Для уточнения иногда используют трёхчленное уравнение для энергии колебаний, содержащее два коэффициента ангармоничности $\omega_e x_e$ и $\omega_e y_e$:

$$E_v = hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (5.12)$$

Это уравнение описывает энергию колебаний несколько лучше, но на практике приводит к более сложным выражениям. Поэтому в случаях, когда уточнение расчёта незначительно, переход к уравнению (5.12) от уравнения (5.5) не является оправданным.

6. «Жёсткий осциллятор» или как соединить несоединимое?

Вопрос, вынесенный в заголовок, говорит о противоречии двух рассмотренных квантовых моделей «жёсткий ротатор» и «ангармонический осциллятор». Действительно, модель жёсткого ротатора предполагает постоянство межъядерного расстояния. Если атомы в молекуле всегда совершают колебания, то это расстояние должно быть постоянным хотя бы в среднем, должна быть постоянна и амплитуда (т. е. размах) колебаний. Но на рис. 5.3 в предыдущем разделе по асимметричной форме кривой Морзе хорошо видно, что на каждом последующем уровне с увеличением энергии колебаний амплитуда колебаний возрастает и при $v = v_{\max}$ второй атом улетает от первого в бесконечность – происходит диссоциация молекулы. Это значит, что с ростом квантового числа v в среднем *увеличивается и межъядерное расстояние*. Тем самым возрастает момент инерции молекулы и уменьшается её вращательная постоянная. Поэтому модель жёсткого ротатора лучше всего соблюдается в условиях, когда энергия и амплитуда колебаний атомов не изменяются – при чисто вращательных переходах в пределах одного колебательного состояния (например, при $v = \text{const} = 0$).

Для упрощения расчётов каждому колебательному состоянию формально приписывают определённые параметры жёсткого ротатора. На колебательном уровне $v = 0$ среднему межъядерному расстоянию r_0 в терминах уравнений (3.3) и (3.7) соответствуют момент инерции I_0 и

вращательная постоянная B_0 . Для колебательного уровня $v = 1$ из тех же рассуждений получим в среднем несколько большие межъядерное расстояние r_1 , момент инерции I_1 и несколько меньшую вращательную постоянную B_1 . Зависимость вращательной постоянной от колебательного квантового числа v можно приближённо выразить уравнением прямой:

$$B_v = B_e - \alpha \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (6.1)$$

где B_v – вращательная постоянная молекулы на колебательном уровне v , B_e – равновесная вращательная постоянная⁵, α – постоянная колебательно-вращательного взаимодействия. Значению B_e в терминах уравнений (3.7) и (3.3) соответствуют равновесный момент инерции I_e и равновесное межъядерное расстояние r_e , отвечающее минимуму потенциальной кривой (рис. 5.3).

Из приведённых рассуждений понятно, что чисто вращательный спектр поглощения, подобный приведённому на рис. 4.2, будет лучше всего описываться с использованием вращательной постоянной B_0 , если все молекулы находятся на нулевом колебательном уровне. Средняя разность волновых чисел соседних линий в этом спектре должна быть равна $2B_0$. Но в условиях, когда постоянная колебательно-вращательного взаимодействия α составляет не более 2 – 3 % от B_e , различием B_0 и B_e часто пренебрегают.

7. Колебательно-вращательные спектры поглощения двухатомных газов

Поглощение квантов в средней или ближней ИК области обычно связано с изменением энергии колебаний атомов – с переходами между колебательными уровнями. Поглощение возможно для тех молекул, дипольный момент которых изменяется при колебаниях. Для двухатомных молекул это означает требование наличия ненулевого дипольного момента, который есть только у гетероядерных молекул (СО, НF, НСl и т.п.). При изменении энергии колебаний атомов у молекул в газовой фазе

⁵ Индекс «е» – от «equilibrium» – «равновесие» (англ.)

обычно изменяется и энергия вращения, поэтому соответствующий спектр называется *колебательно-вращательным*.

В соответствии с основным уравнением (2.1) волновые числа колебательных полос поглощения равны изменению колебательного термина $G(v)$ при переходе между квантовыми уровнями:

$$\tilde{\nu} = G(v') - G(v'') = G(v') - G(0) \quad (7.1)$$

Здесь квантовое число $v'' = 0$, поскольку у двухатомных газов, как правило, в спектрах регистрируются переходы только с нулевого колебательного уровня (он наиболее заселён молекулами). Подстановка в (7.1) выражений термов уровней из (5.7) даёт уравнение волновых чисел колебательных полос поглощения:

$$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} = v' \omega_e - v'(v' + 1) \omega_e x_e \quad (7.2)$$

Колебательный спектр двухатомного газа, записанный на приборе с невысоким разрешением⁶ по волновому числу, обычно подобен показанному на рис. 7.1. По оси ординат здесь дан процент пропускания ($T, \%$), горизонтальная линия в верхней части соответствует 100 % пропускания. Полосы поглощения представляют собой минимумы пропускания.

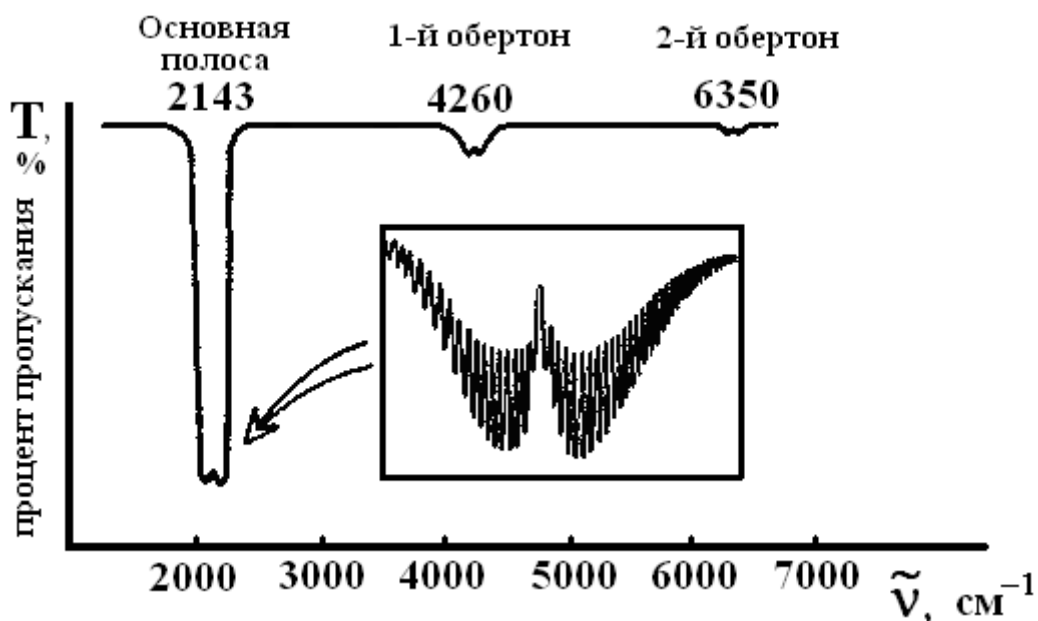


Рис. 7.1. Колебательно-вращательный спектр поглощения газообразного CO (схема), записанный при невысоком разрешении прибора

⁶ Разрешением или разрешающей способностью называется способность спектрального прибора давать раздельное изображение двух близко лежащих линий в спектре.

Наиболее интенсивной является низкочастотная основная полоса – «*основной тон*», она соответствует переходу с нулевого колебательного уровня $v'' = 0$ на уровень $v' = 1$. В области вблизи удвоенной и утроенной частоты основного тона наблюдаются полосы «*первый обертон*» и «*второй обертон*», их интенсивность значительно ниже. Более высокие обертоны обычно выражены слабо и не регистрируются в спектрах. Названия полос, соответствующие им переходы и формулы для волновых чисел, полученные из выражения (7.2), приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Полосы колебательно-вращательного спектра поглощения двухатомного газа

Полоса	Переход $0 \rightarrow v'$	Волновое число центра полосы
основной тон	$0 \rightarrow 1$	$\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} = \omega_e - 2\omega_e x_e$
первый обертон	$0 \rightarrow 2$	$\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0} = 2\omega_e - 6\omega_e x_e$
второй обертон	$0 \rightarrow 3$	$\tilde{\nu}_{3\leftarrow 0} = 3\omega_e - 12\omega_e x_e$

Поскольку полоса в спектре поглощения всегда имеет заметную ширину, следует уточнить, что записанные формулы дают волновые числа *центра* каждой из указанных полос. Определив в спектре волновые числа центров основной полосы и одного из обертонов, по уравнениям волновых чисел, приведённым в табл. 7.1, можно вычислить молекулярные константы – колебательную постоянную и коэффициент ангармоничности.

Если одну из спектральных полос просканировать на приборе с высокой разрешающей способностью по волновому числу, можно увидеть, что полоса состоит из многих близко расположенных вращательных линий – имеет *тонкую вращательную структуру*.

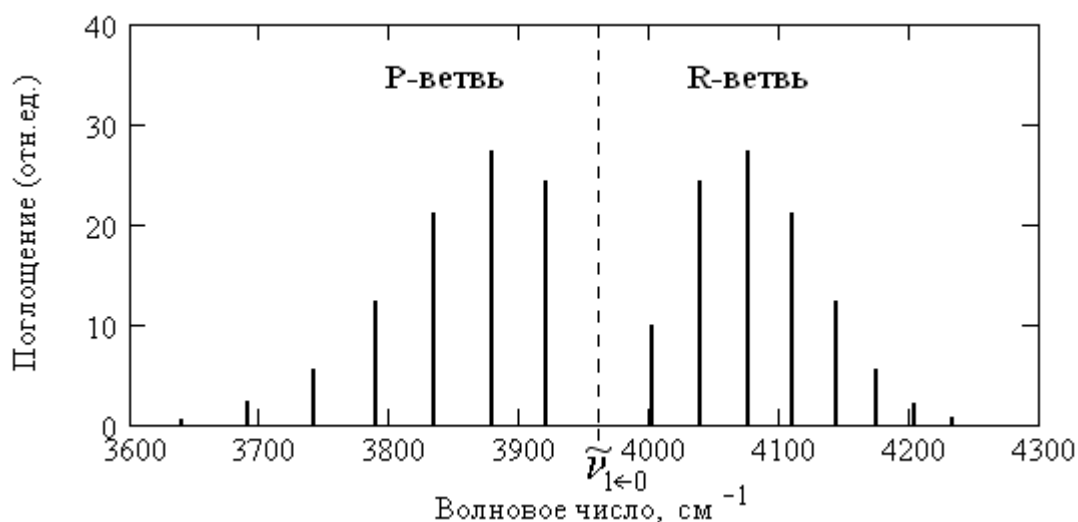


Рис. 7.2. Тонкая вращательная структура полосы основного тона в колебательно-вращательном спектре поглощения Н¹⁹F(г) при T = 298 К

Вращательные линии тонкой структуры полосы поглощения образуются вследствие того, что при поглощении квантов одновременно с изменением энергии колебаний атомов изменяется и энергия вращения молекулы как целого по правилу отбора $\Delta J = \pm 1$. Эти линии группируются в две ветви, обозначаемые буквами Р и R. При $\Delta J = +1$ происходит увеличение энергии вращения, при этом возникают линии в R-ветви, они лежат в области больших частот (и волновых чисел) по сравнению с центром полосы. Вариант $\Delta J = -1$ отвечает уменьшению энергии вращения, при этом проявляются линии в Р-ветви, они лежат в области меньших частот (и волновых чисел) по сравнению с центром полосы (рис. 7.2). В центре полосы (отмечен штриховой линией) поглощения нет, так как переходы между колебательными уровнями без изменения квантового числа J ($\Delta J = 0$) в данном случае запрещены правилами отбора.

Чтобы показать переходы, объясняющие тонкую структуру полос колебательно-вращательного спектра, изобразим на одной диаграмме семейства вращательных уровней, отвечающие двум колебательным уровням (например, $v'' = 0$ и $v' = 1$). Это сделано на рис. 7.3 в координатах энергия – межъядерное расстояние на примере молекулы H^{19}F . По существу здесь в увеличенном виде представлена нижняя часть рис. 5.3, толстыми линиями показаны нулевой и первый колебательные уровни вблизи минимума потенциальной кривой. На этих уровнях располагаются семейства вращательных уровней, где квантовое число J возрастает, начиная от 0. Каждый такой уровень представляет собой сумму энергии колебаний атомов, вычисленной по формуле (5.5) при $v = 0$ или при $v = 1$, и энергии вращения молекулы по (3.6), все энергии умножены на число Авогадро, т.е. отнесены к молю. Стрелками вверх в левой и правой частях рис. 7.3 показаны колебательно-вращательные переходы, объясняющие появление вращательных линий в Р- и R-ветвях тонкой структуры полосы основного тона (показанных на рис. 7.2).

Относительная интенсивность вращательных линий и в данном случае определяется заселённостью вращательного квантового уровня, с которого происходит переход.

Чтобы выяснить закономерность расположения линий тонкой вращательной структуры, выведем выражения для их волновых чисел. Для этого вновь используем основное уравнение (2.1), но для верхнего и нижнего уровней будем записывать сумму колебательного и вращательного термов:

$$\begin{aligned} \tilde{\nu} &= G(v') + F(J') - (G(0) + F(J'')) = G(v') - G(0) + F(J') - F(J'') = \\ &= \tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} + F(J') - F(J'') \end{aligned} \quad (7.3)$$

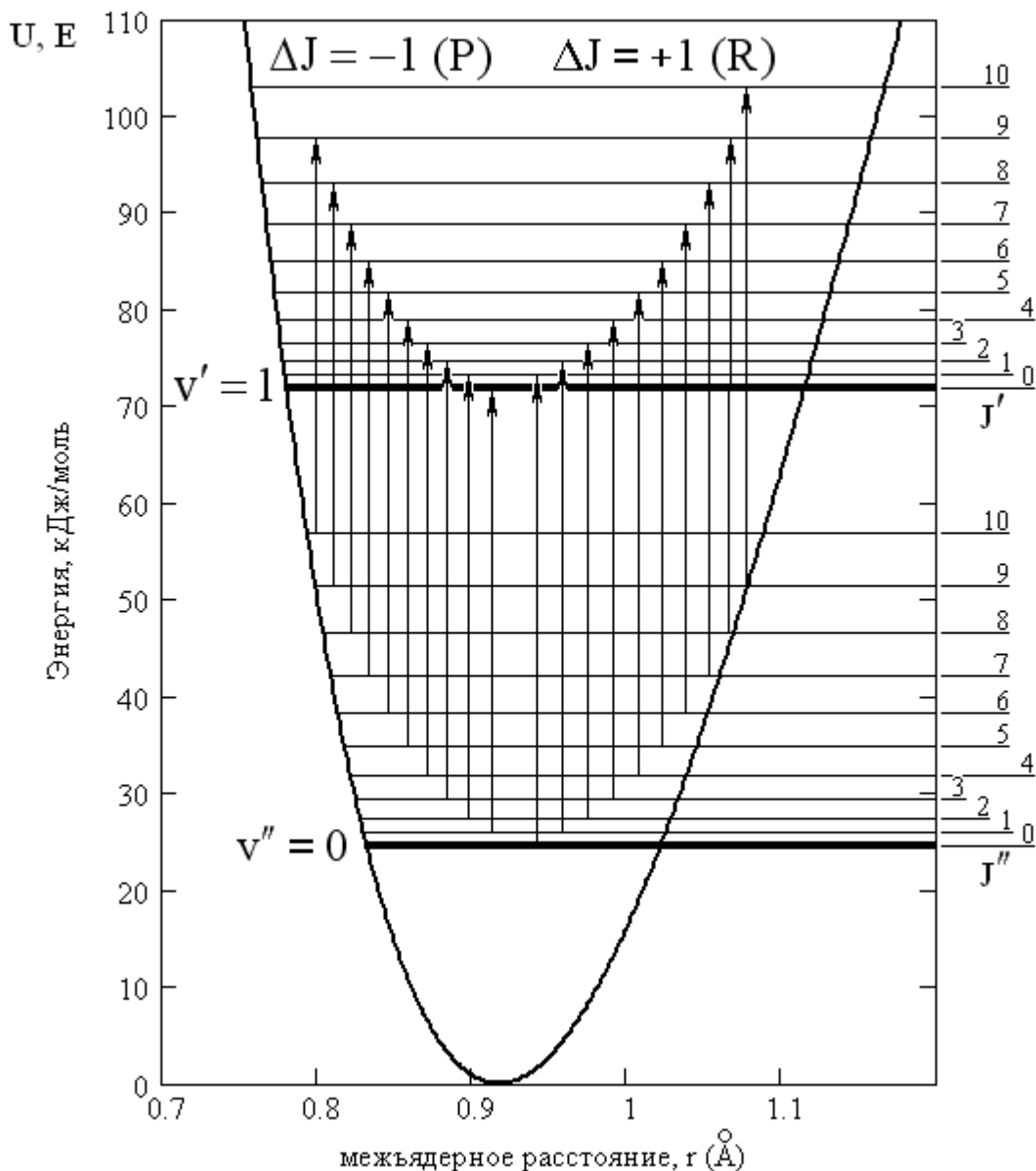


Рис. 7.3. Энергетическая диаграмма колебательно-вращательных переходов между квантовыми уровнями, объясняющая появление вращательных линий Р- и R-ветвей тонкой структуры в полосе основного тона ИК спектра поглощения двухатомного газа. Рассчитано с использованием молекулярных констант H^{19}F

Окончательный вид выражения (7.3) будет зависеть от того, с какой точностью мы представим вращательные термы $F(J')$ и $F(J'')$ для колебательных уровней v' и 0 соответственно.

В первом приближении будем считать вращательную постоянную не зависящей от колебательного состояния молекулы и равной B_e . Это соответствует сочетанию моделей «жёсткий ротатор» и «ангармонический осциллятор». Введём обозначение $J'' = J$ для исходного вращательного уровня, тогда для Р-ветви $J' = J - 1$. Разность вращательных термов конечного и исходного уровней:

$$F(J') - F(J'') = B_e(J-1)(J-1+1) - B_e J(J+1) = -2B_e J$$

Следовательно, волновые числа линий в Р-ветви выражаются уравнением:

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} - 2B_e J \quad (7.4)$$

Для R-ветви, записав $J' = J + 1$, можно получить разность вращательных термов конечного и исходного уровней:

$$F(J') - F(J'') = B_e(J+1)(J+2) - B_e J(J+1) = 2B_e(J+1)$$

Таким образом, волновые числа линий в R-ветви в соответствии с (7.3) определяются формулой:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} + 2B_e(J+1) \quad (7.5)$$

Выражения для волновых чисел линий, полученные по формулам (7.4) и (7.5), приведены в табл. 7.2:

Таблица 7.2

Волновые числа линий тонкой вращательной структуры колебательно-вращательных полос в спектре поглощения двухатомного газа в приближении «жёсткий ротатор» + «ангармонический осциллятор»

J	0	1	2	3	4 ...
$\tilde{\nu}_P$	–	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} - 2B_e$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} - 4B_e$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} - 6B_e$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} - 8B_e$
$\tilde{\nu}_R$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} + 2B_e$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} + 4B_e$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} + 6B_e$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} + 8B_e$	$\tilde{\nu}_{v' \leftarrow 0} + 10B_e$

Из табл. 7.2 видно, что в первом приближении все линии тонкой структуры полосы в пределах каждой ветви расположены на одинаковом расстоянии $2B_e$ друг от друга. Расстояние между двумя ближайшими к центру полосы линиями Р- и R-ветвей равно $4B_e$.

Рассматривая реальный спектр (рис. 7.4) слева направо, можно увидеть, что при увеличении волнового числа линии в Р-ветви и затем в R-ветви постепенно сгущаются, расстояние между ними уменьшается. Это происходит потому, что при колебательно-вращательном переходе изменяется среднее расстояние между атомами и вращательная постоянная зависит от энергии колебаний (см. раздел 6). Поэтому расчёт в первом приближении позволяет с достаточной точностью оценить $2B_e$ по среднему расстоянию между линиями, если усреднение ведётся для одинакового числа линий в Р- и R-ветвях.

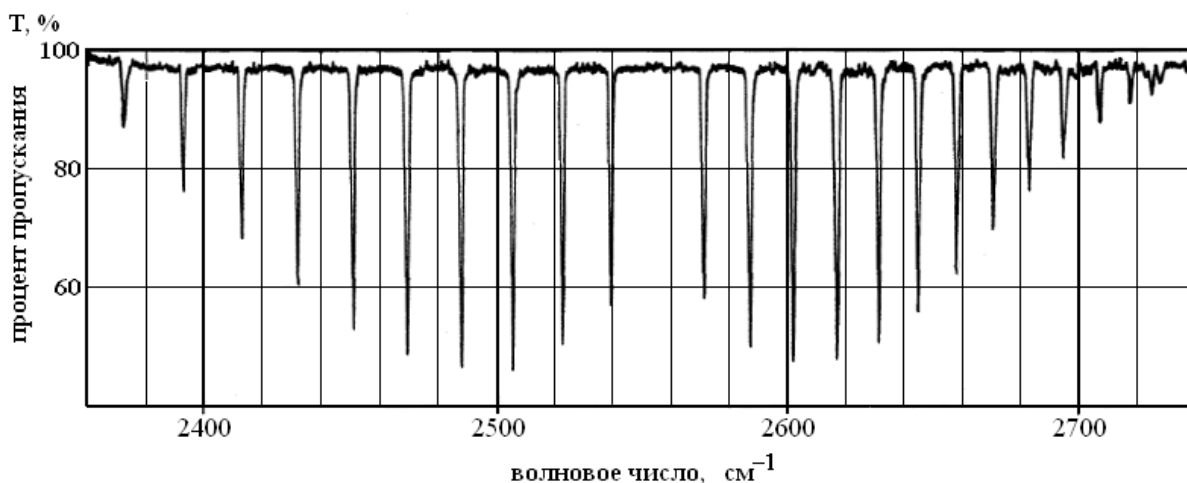


Рис. 7.4. Тонкая структура полосы основного тона в колебательно-вращательном спектре поглощения газообразного HBr

Уточнённый вариант описания волновых чисел линий учитывает зависимость вращательной постоянной от колебательного состояния молекулы в соответствии с выражением (6.1). При подстановке вращательных термов $F(J')$ и $F(J'')$ по (3.8) в уравнение (7.3) для волновых чисел линий тонкой структуры полосы основного тона (колебательный переход $0 \rightarrow 1$) будем использовать вращательные постоянные B_1 и B_0 на первом и нулевом колебательных уровнях соответственно:

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} + B_1 J'(J' + 1) - B_0 J''(J'' + 1) \quad (7.6)$$

Введём обозначение $J'' = J$ для исходного вращательного уровня, тогда для P-ветви $J' = J - 1$ ($J = 1, 2, 3, \dots$). Преобразование выражения (7.6) даёт более точное уравнение для волновых чисел линий в P-ветви:

$$\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} - (B_1 + B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \quad (7.7)$$

Для линий в R-ветви, записав $J' = J + 1$ ($J = 0, 1, 2, 3, \dots$), из выражения (7.6) получим:

$$\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{1 \leftarrow 0} + 2B_1 + (3B_1 - B_0)J + (B_1 - B_0)J^2 \quad (7.8)$$

На основе выражений (7.7) и (7.8) могут быть получены формулы для расчёта параметров молекулы: вращательных постоянных B_1 и B_0 , постоянной колебательно-вращательного взаимодействия α , равновесных момента инерции I_e и межъядерного расстояния r_e .

8. Энергия вращения и вращательные спектры многоатомных молекул

В общем случае при описании вращения многоатомных молекул необходимо учитывать три главных момента инерции относительно трёх осей координат (x , y , z), расположенных так, что начало координат находится в центре масс молекулы. Главные моменты инерции молекулы в литературе нередко обозначаются как I_A , I_B и I_C , причём обозначения вводятся так, чтобы соблюдалось условие: $I_A \leq I_B \leq I_C$. Трём главным моментам инерции соответствуют три вращательные постоянные $A \geq B \geq C$.

В зависимости от соотношения между главными моментами инерции при рассмотрении вращательных спектров многоатомные молекулы подразделяют на 4 типа (табл. 8.1):

Таблица 8.1.

Типы многоатомных молекул по соотношению главных моментов инерции

Тип молекулы	Момент инерции	Примеры
Линейная	$I_x=0, I_y=I_z$	HCN, N ₂ O
Сферический волчок	$I_x=I_y=I_z$	CH ₄ , CCl ₄ , SF ₆
Симметричный волчок	$I_x=I_y \neq I_z$	NH ₃ , CHCl ₃ , C ₆ H ₆
Ассимметричный волчок	$I_x \neq I_y \neq I_z$	H ₂ O, CH ₃ OH, C ₂ H ₃ Cl

Линейные молекулы. Вращение линейных многоатомных молекул в пространстве принципиально ничем не отличается от вращения двухатомных молекул и описывается теми же уравнениями. Линейные молекулы в системе координат (x , y , z) возможно расположить вдоль оси x , тем самым, исключив вращение относительно неё. Поэтому линейные многоатомные молекулы обладают только двумя равными моментами инерции, которые соответствуют вращению относительно двух других взаимно перпендикулярных осей y и z . Так как все ядра лежат на оси x , в соответствии с принятыми обозначениями можно записать, что $I_x = 0$; $I_y = I_z = I \neq 0$.

Квантовомеханическое выражение для энергии вращения линейных многоатомных молекул аналогично уравнению (3.6) для вращения двухатомной молекулы.

Диаграмма вращательных энергетических уровней для линейных многоатомных молекул подобна диаграмме для двухатомных молекул (рис. 4.1). Сохраняются те же правила отбора при вращательных переходах и внешний вид вращательного спектра (рис. 4.2), если молекула способна к поглощению. В данном случае чисто вращательные спектры

также будут проявлять молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом.

Молекулы типа сферического волчка. К этой группе относятся молекулы тетраэдрического и октаэдрического строения (CH_4 , CCl_4 , SF_6), имеющие несколько осей симметрии. Для молекул данного типа главные моменты инерции относительно трёх пространственных осей координат совпадают: $I_x = I_y = I_z = I \neq 0$. Вращательные уровни для молекул такого типа определяются тем же уравнением (3.6), что и для двухатомных молекул.

Молекулы типа симметричного волчка. К этой группе относятся, например, молекулы, имеющие форму симметричной пирамиды и плоские молекулы в форме правильных фигур, они имеют одну ось симметрии. Поскольку для молекул этого типа два главных момента инерции равны, но отличаются от третьего, вращательный терм таких молекул усложняется и содержит две вращательные постоянные A и B и два вращательных квантовых числа J и K :

$$F(J, K) = BJ(J + 1) + (A - B)K^2, \quad (8.1)$$

где

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c I_A} \quad \text{и} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$$

В этих выражениях I_A – момент инерции относительно оси симметрии молекулы, I_B – момент инерции относительно осей, перпендикулярных оси симметрии; J и K – вращательные квантовые числа, которые принимают значения целых чисел: $K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$; $J = K, K+1, K+2, \dots$.

Молекулы типа асимметричного волчка. Это наиболее сложный случай, поскольку молекулы данного типа не имеют осей симметрии. Выражение для энергии вращения E_r здесь существенно усложняется, приходится вводить три вращательные постоянные. Вращательные спектры поглощения таких молекул чрезвычайно сложны.

Вращательные спектры поглощения многоатомных молекул наблюдаются только в том случае, если молекулы обладают постоянным дипольным моментом. По этой причине линейные симметричные молекулы (например, CO_2 , CS_2 , C_2H_4), все молекулы типа сферического волчка и некоторые молекулы типа симметричного волчка (например, C_6H_6) не дают чисто вращательных спектров поглощения, так как их равновесный дипольный момент равен нулю.

Переходы между вращательными уровнями неполярных многоатом-

ных молекул можно наблюдать в колебательно-вращательных спектрах поглощения в средней и ближней ИК областях, а также при изучении спектров комбинационного рассеяния.

9. Колебательные состояния многоатомных молекул

Колебательно-вращательный спектр поглощения двухатомных газов, рассмотрен в разделе 7. Он соответствует переходам между уровнями энергии колебаний атомов в молекуле вдоль линии связи (см. рис. 5.1). Такие колебания называются валентными, это единственный тип колебаний атомов в двухатомной молекуле. В спектре ему соответствуют одна основная полоса (основной тон) и один набор обертонов. Другими словами, двухатомные молекулы имеют одну колебательную степень свободы.

Колебательно-вращательный ИК спектр поглощения многоатомных газов значительно сложнее. Это объясняется тем, что многоатомные молекулы имеют не одну, а как минимум 3 колебательных степени свободы, причём с ростом количества атомов в молекуле число колебательных степеней свободы увеличивается.

Степень свободы – термин из математики. В узком смысле число степеней свободы – это разность количества независимых переменных и количества независимых уравнений их связи. В более широком смысле степень свободы – это незафиксированная координата, от которой зависят свойства системы. В данном случае *число степеней свободы* – количество независимых координат, необходимых для описания того или иного вида движения конкретной молекулы.

Для описания поступательного движения любой молекулы газа в трёхмерном пространстве в общем случае требуется три координатные оси (x , y , z). Поэтому молекула любого газа имеет 3 поступательные степени свободы.

Число вращательных степеней свободы молекулы газа определяется её строением. У одноатомных молекул нет вращательных степеней свободы. Если один атом установить в начале координат – его вращение не приводит к различимым изменениям. Линейные молекулы имеют две вращательные степени свободы, так как одну из трёх осей координат – например, x – можно провести вдоль оси молекулы и, тем самым, исключить её (к различимым изменениям будет приводить вращение вокруг двух оставшихся осей y и z). Нелинейные молекулы имеют три вращательные степени свободы.

Число колебательных степеней свободы n зависит от числа атомов в молекуле (N) и определяется по формулам:

$$n = 3N - 5 \text{ (для линейных молекул)} \quad (9.1)$$

$$n = 3N - 6 \text{ (для нелинейных молекул)} \quad (9.2)$$

Эти выражения легко обосновать. У частиц одноатомного газа кинетическая энергия распределена по трём степеням свободы поступательного движения, так как каждый отдельный атом имеет три поступательных степени свободы. Если мы представим себе N несвязанных атомов в пространстве (двигающихся независимо), то такая система будет иметь $3N$ поступательных степеней свободы. Если из этих N атомов образована молекула (между атомами возникли связи), то она сохраняет те же $3N$ степеней свободы, которые имели N свободных атомов. Но эти $3N$ степеней свободы молекулы распределяются по различным видам движения. Три из них приходятся на поступательное движение молекулы, две (для линейных) или три (для нелинейных) – на вращательное движение молекулы как целого. Остальные ($3N - 5$ или $3N - 6$) приходятся на изменение формы молекулы, на её изгибание или растяжение её связей, т.е. на колебательное движение. Это и есть число колебательных степеней свободы молекулы или число независимых колебательных координат, описывающих колебательное движение атомов.

Колебания ядер молекулы представляют собой сложное явление. В классическом (т.е. основанном на законах классической механики) приближении колебания многоатомных молекул при малых амплитудах можно считать гармоническими (как и в случае двухатомных молекул). На основании теории малых колебаний было показано, что любое сколь угодно сложное колебательное движение молекулы в гармоническом приближении можно разложить на n независимых движений, которые называются нормальными колебаниями. Каждое нормальное колебание совершается с определённой частотой ν_i , которая называется частотой данного нормального колебания – основной (фундаментальной) частотой.

Для описания колебательного движения атомов линейной или нелинейной молекулы вводят соответственно $3N - 5$ или $3N - 6$ колебательных координат. В качестве таких координат удобно выбрать величины, характеризующие изменение расстояний между ядрами и изменение углов между связями (по отношению к их равновесным значениям). Такая система внутренних координат получила название валентно-силовой системы координат, а сами координаты – естественных колебательных координат q_i .

Так, для трёхатомной нелинейной молекулы, имеющей 3 колебательные степени свободы ($3 \cdot 3 - 6$), можно ввести 3 колебательные координаты (рис. 9.1), две из которых отвечают изменению расстояний

$XY(q_1)$ и $XZ(q_2)$, а третья – изменению угла между связями $YXZ(q_3)$. Таким образом, молекула XYZ имеет три нормальных колебания и, следовательно, три основных частоты колебаний.

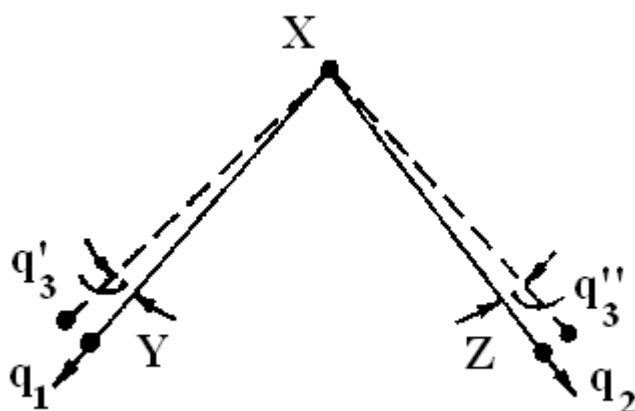


Рис. 9.1. Внутренние колебательные координаты трёхатомной молекулы:

$$q_1, q_2, q_3 = q_3' + q_3''$$

Величина и направление амплитуд смещения ядер для данного нормального колебания определяют его форму, исходя из которой колебания разделяют на валентные (ν) и деформационные (δ).

Валентными называют колебания, при которых в основном изменяются длины связей, а углы между связями и другие углы в пространственной конфигурации молекулы остаются почти неизменными.

Деформационными называют колебания, при которых в пространственной конфигурации молекулы в основном изменяются углы между связями и другие углы, а длины связей изменяются незначительно. И те и другие колебания могут быть симметричными (s) или антисимметричными (as), если подобные атомы совершают колебания в одной фазе или в противофазе соответственно.

В качестве примера на рис. 9.2 схематически показаны колебания атомов водорода метиленовых ($=CH_2$) групп (“а” – валентное симметричное, “б” – валентное антисимметричное, “в” – ножничное, “г” – маятниковое, “д” – веерное, “е” – крутильное).

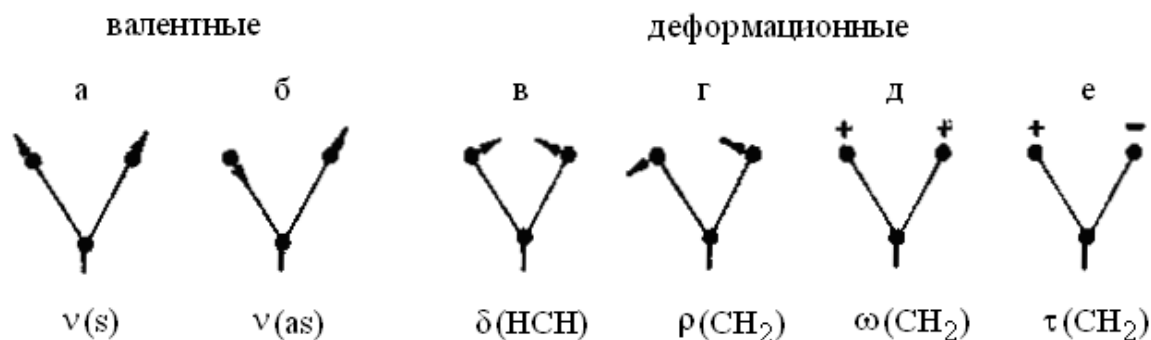


Рис. 9.2. Колебания атомов водорода метиленовых групп

Чисто валентные и чисто деформационные колебания встречаются редко, чаще всего они проявляются у линейных или высокосимметричных молекул. Для большинства молекул характерны смешанные колебания, в которых одновременно изменяются и длины связей, и углы.

Для молекул с низкой симметрией число различных частот нормальных колебаний равно числу колебательных степеней свободы (возможны только невырожденные колебания). В более симметричных молекулах⁷ некоторые нормальные колебания различной формы совершаются с одинаковой частотой. Такие колебания называют *вырожденными*, а число таких колебаний – *степенью вырождения*. Колебания могут быть дважды или трижды вырожденными, причём в молекуле может быть несколько групп вырожденных колебаний. Примеры описания типов колебаний многоатомных молекул имеются в справочнике [5] (табл.110, с.182–186).

10. Общие представления о колебательных спектрах поглощения многоатомных газов

Число колебательных степеней свободы n для молекулы газа несложно найти по формулам (9.1) или (9.2). Казалось бы, число *основных полос*⁸ в спектре поглощения должно соответствовать числу n . В то же время эксперимент показывает, что число основных полос часто бывает меньше числа внутримолекулярных колебаний. Табл. 10.1 иллюстрирует это на примере нескольких веществ.

Таблица 10.1

Соотношение числа основных полос в спектре поглощения и числа колебательных степеней свободы молекулы

Молекула	Число колебательных степеней свободы	Число частот колебаний	Число основных полос в ИК спектре поглощения
H ₂ O	$3 \cdot 3 - 6 = 3$	3	3
CO ₂	$3 \cdot 3 - 5 = 4$	3	2
NH ₃	$3 \cdot 4 - 6 = 6$	4	4
CH ₄	$3 \cdot 5 - 6 = 9$	4	2
CHCl ₃	$3 \cdot 5 - 6 = 9$	6	6

⁷ Речь идёт в первую очередь о молекулах типа симметричного волчка или о молекулах типа сферического волчка, имеющих оси симметрии (см. раздел 8).

⁸ Основная полоса или полоса основного тона в спектре поглощения соответствует переходу молекулы с нулевого колебательного уровня $v=0$ на уровень $v=1$ (см раздел 7, рис. 7.1). В спектрах поглощения двухатомных газов такая полоса одна, что соответствует одной колебательной степени свободы.

Несовпадение числа полос в спектре поглощения с числом внутримолекулярных колебаний возможно по двум причинам (здесь и далее речь будет идти только об основных полосах поглощения).

Во-первых, как уже указывалось, некоторые колебания атомов многоатомных молекул могут быть вырожденными, т.е. иметь одинаковые частоты. Если у молекулы имеется несколько таких колебаний, то число различных частот по сравнению с числом колебаний будет меньше, а вся группа вырожденных колебаний даст лишь одну основную полосу в ИК-спектре поглощения. Чем выше симметрия молекулы, тем больше степень вырождения некоторых колебаний и тем больше групп вырожденных колебаний имеет молекула.

Во-вторых, при различных колебаниях молекула обладает разной способностью к поглощению электромагнитной энергии – не каждое колебание активно в ИК-спектре поглощения. Согласно классической электродинамике поглощение электромагнитной энергии должно сопровождаться изменением осцилляции электрических зарядов в поглощающей среде. Поэтому в ИК-спектре поглощения будут активны только те колебания, при которых происходит смещение центров тяжести электрических зарядов, т.е. изменяется дипольный момент молекулы P . На это указывает ненулевая производная дипольного момента по соответствующей колебательной координате q_i :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial q_i} \right)_{q_i \approx 0} \neq 0 \quad (10.1)$$

При этом постоянный (равновесный) дипольный момент молекулы может быть равен нулю, что характерно, например, для неполярных молекул CO_2 , CH_4 , BF_3 , C_6H_6).

Далее рассмотрим описание типов колебаний и основных полос колебательно-вращательных спектров поглощения для нескольких многоатомных газов.

Линейные и нелинейные трёхатомные молекулы XU_2

На рис. 10.1 приведены (схематически, без соблюдения масштаба) формы колебаний молекул CO_2 и H_2O .

Молекула CO_2 линейная, в равновесном состоянии межъядерное расстояние $C-O$ $r_e = 1,16 \cdot 10^{-10}$ м или 1,16 Å. Число колебательных степеней свободы этой молекулы равно 4. Имеются два валентных и два деформационных колебания (рис. 10.1а), однако последние имеют одинаковую частоту, т.е. являются вырожденными, кратность вырождения

равна двум. Движение ядер в этом случае можно представить как суммарный результат колебаний в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Таким образом, молекула CO_2 имеет три частоты колебаний: ν_1 (валентное симметричное), ν_2 (деформационное антисимметричное) и ν_3 (валентное антисимметричное). В размерности волнового числа им соответствуют значения $1388,17 \text{ см}^{-1}$, $667,4 \text{ см}^{-1}$ и $2349,16 \text{ см}^{-1}$.

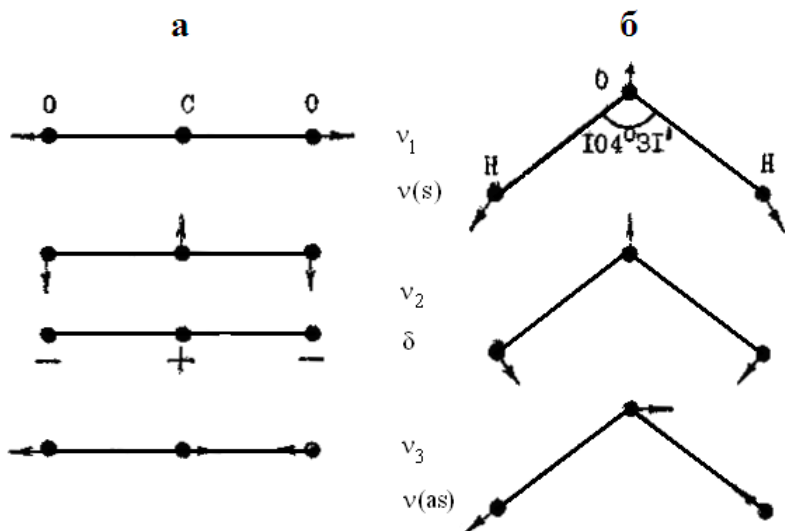


Рис. 10.1. Формы колебаний молекул CO_2 (а) и H_2O (б)

Из них ν_2 и ν_3 удовлетворяют условию (10.1), поэтому в ИК-спектре поглощения CO_2 (рис. 10.2) наблюдаются две полосы, соответствующие частотам ν_2 и ν_3 .

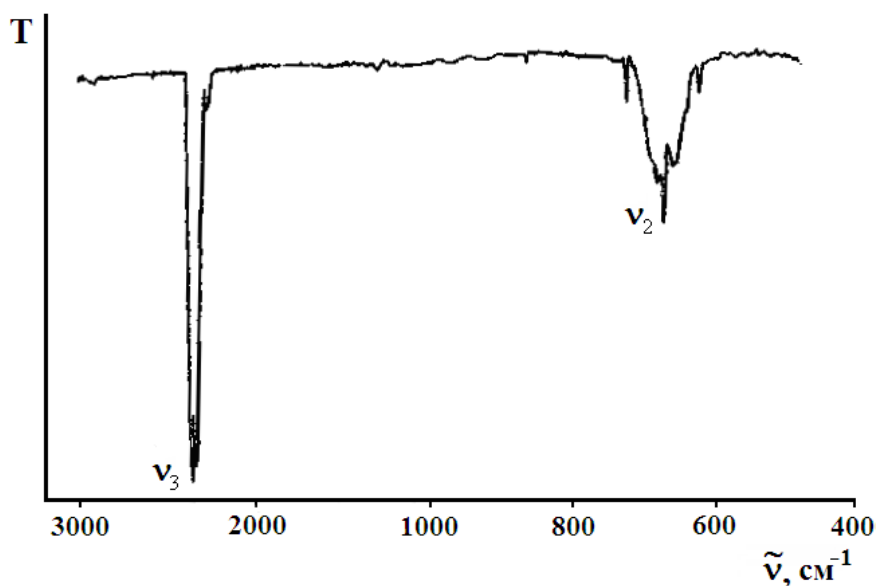


Рис. 10.2. ИК-спектр поглощения CO_2

Молекула H_2O – нелинейная, в равновесном состоянии межъядерное расстояние $\text{O}-\text{H}$ $r_e = 0,957 \cdot 10^{-10}$ м или $0,957 \text{ \AA}$, угол между связями $\angle \text{HOH} = 104^\circ 31'$. Вырождение колебаний для неё отсутствует, поэтому трём колебательным степеням свободы соответствуют три частоты колебаний ν_1 , ν_2 и ν_3 (волновые числа $3656,65 \text{ см}^{-1}$, $1594,78 \text{ см}^{-1}$ и $3755,79 \text{ см}^{-1}$ соответственно). Все три частоты удовлетворяют условию (10.1) и поэтому проявляются в виде основных полос в ИК-спектре поглощения.

Пирамидальные четырёхатомные молекулы XU_3 , XU_2Z

Рассмотрим молекулу аммиака NH_3 . Три атома водорода лежат в основании симметричной пирамиды, вершину которой занимает атом азота (рис. 10.3). В равновесном состоянии угол между связями $\angle \text{HNN} = 107^\circ 17'$, а межъядерное расстояние ($\text{N}-\text{H}$) $r_e = 1,0156 \cdot 10^{-10}$ м или $1,0156 \text{ \AA}$.

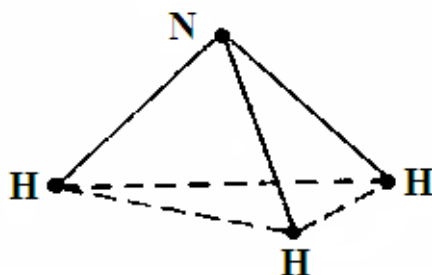


Рис. 10.3. Строение молекулы аммиака

Число колебательных степеней свободы для этой молекулы равно 6, однако из-за симметричного строения два колебания имеют одинаковую частоту, т.е. являются вырожденными (кратность вырождения равна 2). Вследствие этого молекула NH_3 имеет 4 колебательные частоты $\nu_1 - \nu_4$ (волновые числа $3336,68 \text{ см}^{-1}$, $950,42 \text{ см}^{-1}$, $3443,47 \text{ см}^{-1}$ и $1627,75 \text{ см}^{-1}$). Все четыре частоты активны в ИК спектре поглощения, так как колебания удовлетворяют условию (10.1).

На рис. 10.4 представлен ИК-спектр поглощения NH_3 , а в табл. 10.2 показаны формы соответствующих колебаний атомов в молекуле. Каждая полоса в ИК-спектре поглощения NH_3 расщепляется на две полосы вследствие так называемого "инверсионного удвоения" частот. Последнее возникает в пирамидальных молекулах, для которых равновероятны две конфигурации (рис. 10.5а). Если потенциальный барьер между этими конфигурациями невелик, то молекула может переходить из одной конфигурации в другую. В результате каждый колебательный уровень расщепляется на два (положительный и отрицательный). "Инверсионное удвоение" частот в ИК-спектре поглощения является следствием переходов молекул NH_3 между двумя уровнями различных знаков (рис. 10.5б).

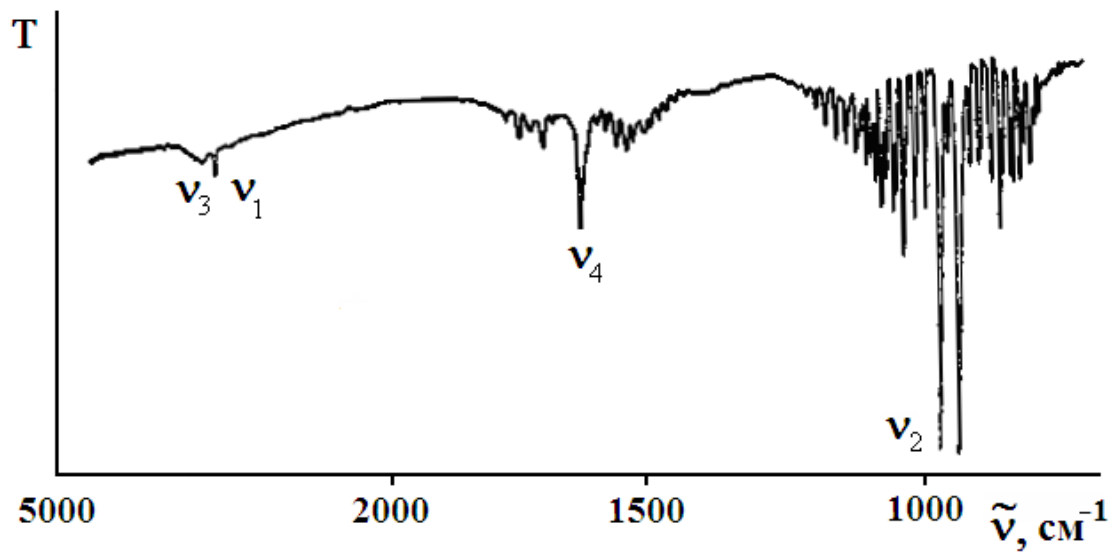


Рис. 10.4. Колебательно-вращательный ИК-спектр поглощения газообразного аммиака (инверсионное удвоение наиболее заметно для частоты симметричных деформационных колебаний ν_2)

Таблица 10.2. Формы колебаний атомов в молекуле NH_3

Частота	Форма колебания	Обозначение	Степень вырождения
ν_1		$\nu(s)$	1
ν_2		$\delta(s)$	1
ν_3		$\nu(as)$	2
ν_4		$\delta(as)$	2

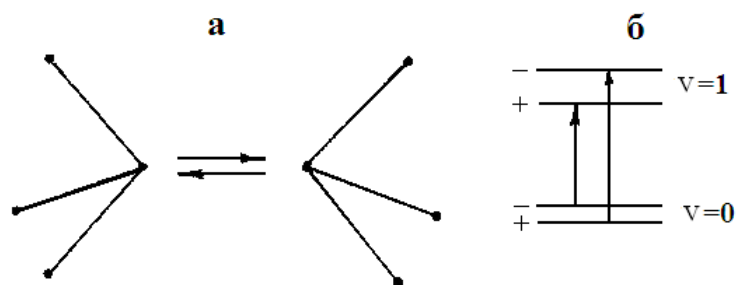


Рис. 10.5. Равновесные конфигурации молекулы аммиака (а); разрешенные колебательные переходы в ИК-спектре поглощения (б) – иллюстрация инверсионного удвоения частот.

Колебательные переходы в многоатомных молекулах (как и в случае двухатомных молекул) сопровождаются вращательными переходами. Если инфракрасный спектрофотометр обладает хорошей разрешающей способностью, то в спектрах поглощения веществ в газовой фазе можно наблюдать тонкую структуру, обусловленную переходами между вращательными уровнями колебательных состояний $v'' = 0$ и $v' = 1$ (тонкая структура основной полосы, подобная показанной на рис. 7.2 и 7.4).

В отличие от двухатомных молекул, в колебательно-вращательной полосе поглощения многоатомных молекул наряду с Р-ветвью ($\Delta J = -1$) и R-ветвью ($\Delta J = +1$) может наблюдаться лежащая между ними Q-ветвь, соответствующая переходам без изменения вращательного квантового числа ($\Delta J = 0$) (рис. 10.6). Волновое число полосы в спектре определяют по положению Q-ветви, если она не расщепляется на вращательные линии. В тех случаях, когда Q-ветвь не наблюдается, положение полосы определяют по её центру – по среднему волновому числу двух ближайших к центру линий в Р- и R-ветвях так же, как это делают в случае двухатомных молекул.

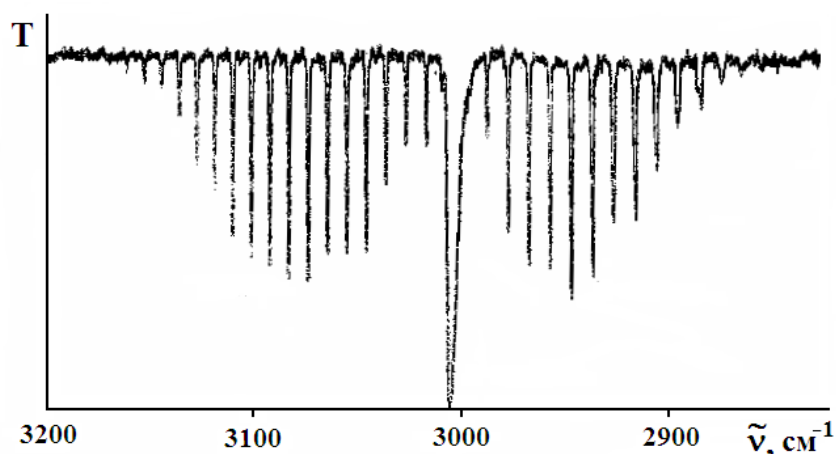


Рис. 10.6. Колебательно-вращательная полоса валентного антисимметричного колебания газообразного метана.

Тот факт, что некоторые нормальные колебания многоатомных молекул проявляются в поглощении в виде колебательно-вращательных полос, с успехом используют для изучения вращательного движения этих молекул. По волновым числам линий тонкой вращательной структуры определяют вращательные постоянные и рассчитывают моменты инерции и геометрические параметры молекул исследуемого вещества. Особенно ценно, когда такая возможность представляется для неполярных молекул, чисто вращательные спектры поглощения которых, как известно, не наблюдаются.

В ИК-спектрах поглощения газов, состоящих из многоатомных молекул с высокой симметрией, (так же как и в спектрах двухатомных газов) расстояние между соседними вращательными линиями в тонкой структуре основной полосы составляет в среднем $\Delta\nu = 2B_e$, откуда можно определить вращательную постоянную B_e и момент инерции молекулы по формуле, аналогичной (3.7):

$$I_e = \frac{h}{8\pi^2 c B_e} \quad (10.2)$$

Зная тип многоатомной молекулы и определив её момент инерции, можно вычислить равновесное межъядерное расстояние в ней ([5], табл. 108, с. 179).

Исследование колебательных спектров большого количества соединений позволило заметить, что некоторые частоты в ИК-спектрах поглощения связаны с наличием в молекуле отдельных связей или групп атомов. Соответствующие полосы поглощения появляются в спектрах различных молекул, причём нередко сохраняется не только частота (в определённых пределах), но и (реже) интенсивность поглощения.

Полосы поглощения, характерные для конкретной группы атомов и появляющиеся в определённой области частот ИК-спектра, называются *характеристическими полосами*. Появление этих полос связано с тем, что колебания атомов в определённых группах приблизительно воспроизводятся в разных молекулах. Такие воспроизводимые колебания называются *характеристическими по частоте и характеристическими по форме*.

Характеристические частоты – частоты, которые характеризуют колебания определенной группы атомов и которые незначительно изменяются при переходе от одной молекулы к другой.

Характеристичность по частоте приводит к появлению в спектре поглощения характеристических полос. Характеристические частоты и полосы имеют, например, группы: CH , CH_2 , CH_3 , OH , NH_2 , NO_2 , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, ионы NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , PO_4^{3-} и т.д.

Пользуясь таблицами характеристических частот определённых групп атомов ([5], табл. 112, с. 188), можно определить наличие этих групп в новой, ещё не изученной молекуле.

11. Расчёт заселённости квантовых уровней энергии молекул газа

Для составляющих полной энергии молекул газа известны формулы квантования (3.6), (5.5), при увеличении квантовых чисел энергия уровней возрастает. При анализе указанных формул возникает вполне ожидаемый вопрос – есть ли предел энергии и, если да, то каков он. Для энергии колебаний атомов двухатомной молекулы этот предел может быть получен из выражения (5.5) – он равен энергии диссоциации. Для энергии вращения молекулы предел явно не выражается из формул, но, очевидно, он должен существовать. Ведь можно представить любые значения вращательного квантового числа J : 10, 100, 1000... И при каком-то значении J наверно также возможна диссоциация. Но будут ли эти уровни с большими квантовыми числами реально проявляться в природе или их существование останется лишь красивым элементом теории?

Ответ на этот вопрос определяется распределением молекул по составляющим энергии – распределением Больцмана. Температура, как известно, является косвенной мерой средней энергии молекул. В равновесии при каждой температуре общее число молекул газа распределяется по энергетическим уровням в соответствии с той энергией, которую имеет каждая конкретная молекула, т.е. чем выше температура, тем больше вероятность появления молекул на квантовых уровнях с большими значениями энергии.

Доля количества молекул на данном энергетическом уровне N_i в общем числе молекул N при температуре T в соответствии с распределением Больцмана выражается формулой:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Q} \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{kT}\right), \quad (11.1)$$

где E_i – энергия данного квантового уровня, E_0 – энергия низшего (нулевого) уровня, (обе энергии – в расчёте на молекулу⁹), k – константа Больцмана, g_i – кратность вырождения данного уровня – число различных

⁹ В числителе можно взять и разность молярных энергий, в этом случае в знаменателе вместо kT следует записать RT , где R – универсальная газовая постоянная.

состояний с одним и тем же значением энергии, Q – статистическая сумма по состояниям молекулы. Сумма по состояниям Q представляет собой сумму Больцмановских экспонент по всем возможным энергетическим состояниям (или по всем энергетическим уровням с учётом их вырождения):

$$Q = \sum_{i=0}^{\infty} g_i \exp\left(-\frac{E_i - E_0}{kT}\right) \quad (11.2)$$

Существуют сравнительно простые способы вычисления таких сумм для различных составляющих энергии, в большинстве случаев суммирование заменяют интегрированием. Для энергии вращения молекул используют уравнение (3.6), для энергии колебаний в целях упрощения – уравнение (5.3). В итоге получаются несложные формулы для вращательной Q_r и колебательной Q_v сумм по состояниям двухатомной молекулы, которые можно использовать при расчёте заселённости уровней по уравнению (11.1):

$$Q_r = \frac{8\pi^2 I_e kT}{\sigma h^2} = \frac{kT}{\sigma hc B_e} \quad (11.3)$$

$$Q_v = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hc\omega_e}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right)}, \quad (11.4)$$

где $\theta = \frac{hc\omega_e}{k}$ – характеристическая температура колебаний (в К), σ –

число симметрии, равное числу эквивалентных позиций при вращении двухатомной молекулы вокруг её оси симметрии. Для гетероядерных двухатомных молекул $\sigma = 1$, для гомоядерных молекул $\sigma = 2$.

Расчёт по записанным формулам приводит к интересным выводам для газов, образованных лёгкими двухатомными молекулами (CO, HF, HCl, N₂ и т.д.). Заселённость всех колебательных уровней, кроме нулевого ($v = 0$), при комнатной температуре у этих газов оказывается близкой к нулю – большая часть молекул (99 % и более) находится на нулевом уровне. Это происходит потому, что разность энергий соседних колебательных уровней $E_1 - E_0$ значительно больше kT при комнатной температуре и по (11.4) $Q_v \rightarrow 1$, а экспонента в (11.1) при расчёте заселённости уровня $v = 1$ стремится к нулю.

В этой связи стоит обратить внимание на физический смысл характеристической температуры колебаний θ . Если энергию колебаний рассчитывать по формуле гармонического осциллятора (5.3), то характеристическая температура θ равна той абсолютной температуре T , при которой разность энергий первого ($v=1$) и нулевого ($v=0$) колебательных уровней $E_1 - E_0 = kT$. А отношение $\frac{\theta}{T}$, играющее ключевую роль в формуле (11.4), представляет собой соотношение $E_1 - E_0$ и kT . Это несложно обосновать, записав выражения для E_1 и E_0 в соответствии с (5.3): $E_1 = 1,5hc\omega_e$, $E_0 = 0,5hc\omega_e$, тогда

$$\frac{E_1 - E_0}{kT} = \frac{1,5hc\omega_e - 0,5hc\omega_e}{kT} = \frac{hc\omega_e}{kT} = \frac{\theta}{T} \quad (11.5)$$

Для многоатомных молекул, имеющих несколько типов колебаний (см. раздел 9), по каждому типу колебаний распределение по квантовым уровням надо рассматривать отдельно, зная колебательные постоянные ω_e и вычислив соответствующие характеристические температуры.

Заселённость вращательных уровней при колебательном состоянии $v=0$ проходит через максимум. Заметно заселены молекулами при комнатной температуре обычно первые 8 – 12 вращательных уровней. Это приводит к соответствующему соотношению интенсивностей линий в чисто вращательном и в колебательно-вращательном спектрах (рис. 4.2 и 7.2). Интенсивность спектральной линии при этих условиях определяется заселённостью исходного вращательного уровня, с которого происходит переход молекулы при поглощении кванта.

12. Расчёт теплоёмкости идеального газа квантово-статистическим методом

Напомним, что теплоёмкость вещества (согласно упрощённому «школьному» определению) численно равна количеству теплоты, необходимому для нагревания некоторого количества этого вещества на единицу температуры. Если речь идёт о единице массы вещества или раствора, то теплоёмкость называется удельной, если речь идёт о моле – мольной. Строго говоря, процесс «нагревания вещества на единицу температуры» в общем случае не определён, и особенно это заметно для газов. Так нагревание газа на 1 К возможно, например, при постоянном

объёме или при постоянном давлении, и это – различные процессы. Поэтому вводят теплоёмкость вещества при постоянном объёме (изохорную, C_V) и теплоёмкость при постоянном давлении (изобарную, C_p), определяя эти функции как температурные производные энтальпии и внутренней энергии:

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (12.1)$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (12.2)$$

Мольные теплоёмкости идеального газа связаны уравнением:

$$C_p = C_V + R, \quad (12.3)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Квантово-статистический расчёт изохорной теплоёмкости идеального газа предполагает представление её в виде суммы составляющих по различным видам энергии:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вращ}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{эл}}, \quad (12.4)$$

где $C_{\text{пост}}$ – поступательная, $C_{\text{вращ}}$ – вращательная, $C_{\text{кол}}$ – колебательная и $C_{\text{эл}}$ – электронная составляющие теплоёмкости. Смысл выражения (12.4) несложно понять, если представить, что при изохорном нагревании вещества вся подведённая теплота идёт на увеличение составляющих внутренней энергии газа:

$$Q_V = \Delta U = \Delta U_{\text{пост}} + \Delta U_{\text{вращ}} + \Delta U_{\text{кол}} + \Delta U_{\text{эл}} \quad (12.5)$$

Подставив ΔU в виде суммы по (12.5) в формулу (12.1), получим выражение, соответствующее (12.4). Такое объяснение понятно, но оставляет ряд вопросов. Как рассчитать отдельные составляющие теплоёмкости? Почему их только четыре? И надо ли записать в (12.4) ещё какую-то (например, ядерную) составляющую теплоёмкости? Какие слагаемые в (12.4) будут актуальны в том или ином случае? Эти вопросы, по существу, сводятся к одному: какие составляющие внутренней энергии могут заметно изменяться при нагревании газа?

Составляющие энергии микрочастиц, как известно, квантуются, т.е. принимают значения из дискретного набора возможных. Расстояния между соседними квантовыми уровнями разных составляющих энергии существенно различаются, об этом уже шла речь в разделе 1 при анализе выражения (1.4). По формуле распределения Больцмана (11.1) возможно рассчитывать заселённость квантовых уровней энергии молекулами газа (см. раздел 11). И можно утверждать, что в выражениях (12.4) и (12.5) будут актуальны слагаемые, соответствующие тем составляющим энергии, которые в принципе существуют для данного вида молекул¹⁰ и для которых выражено распределение молекул по квантовым уровням, т.е. молекулы в равновесии находятся не только в основном состоянии, но и в возможных возбуждённых состояниях.

Статистическая термодинамика даёт строгие выражения для составляющих теплоёмкости¹¹, которые подтверждают простой классический принцип в среднем *равного распределения энергии и теплоёмкости по степеням свободы поступательного и вращательного движения молекул газа*.¹² Этот принцип заключается в том, что на каждую степень свободы поступательного или вращательного движения молекул газа приходится в среднем одинаковый вклад в мольную теплоёмкость, равный $R/2$.

Это означает, что для любых молекул идеального газа поступательная составляющая теплоёмкости

$$C_{\text{пост}} = 3 \frac{R}{2} = 1,5R \quad (12.6)$$

Вращательная составляющая теплоёмкости зависит от геометрии молекулы. У одноатомных газов нет вращательных степеней свободы. Линейные молекулы имеют две вращательные степени свободы, а нелинейные – три. Следовательно:

$$C_{\text{вращ}} = 0 \text{ – для одноатомных газов,} \quad (12.7)$$

$$C_{\text{вращ}} = 2 \frac{R}{2} = R \text{ – для линейных молекул,} \quad (12.8)$$

$$C_{\text{вращ}} = 3 \frac{R}{2} = 1,5R \text{ – для нелинейных молекул.} \quad (12.9)$$

Названный классический принцип действует только для поступательной и вращательной теплоёмкостей, поскольку для соответствующих видов движения существует выраженное распределение молекул газа по

¹⁰ Для одноатомных газов вращательная и колебательная составляющие не существуют.

¹¹ См., например, [6], с.165 – 168.

¹² Пояснение термина «число степеней свободы» см. в разделе 9.

энергиям. При нагревании газа энергии поступательного и вращательного движения молекул будут возрастать.

Для колебательной составляющей подобные простые формулы получить не удаётся, принцип в среднем равного распределения для колебательных степеней свободы не работает. Причина в том, что различные колебания атомов многоатомных молекул происходят с разными частотами (см. разделы 9 и 10) и характеризуются различными вкладами в теплоёмкость. Как правило, чем выше частота колебания, тем больше расстояния между колебательными уровнями и тем менее выражено распределение молекул по этим уровням, тем меньше вклад данного колебания в теплоёмкость газа. В итоге, при расчёте колебательной составляющей теплоёмкости каждый тип колебаний рассматривают отдельно.

Электронная составляющая теплоёмкости имеет ненулевое значение только у газов, молекулы которых, содержат неспаренные электроны. Для остальных газов разность энергий между основным и возбуждённым электронными состояниями оказывается очень велика по сравнению с kT и электронная составляющая теплоёмкости практически равна нулю. То же в большинстве случаев можно сказать и о ядерной составляющей, поэтому в выражениях, подобных (12.4), её обычно опускают.

Учитывая всё изложенное, можно записать простые выражения для мольных изохорной и изобарной теплоёмкостей одноатомных и двухатомных газов, молекулы которых не имеют неспаренных электронов.

Для одноатомных газов, атомы которых не содержат неспаренных электронов, существует только поступательная составляющая теплоёмкости:

$$C_V = C_{\text{пост}} = \frac{3}{2}R = 1,5R,$$

$$C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R = 2,5R$$

Для двухатомных газов – поступательная и вращательная составляющие:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{вращ}} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R = 2,5R,$$

$$C_p = \frac{7}{2}R = 3,5R$$

При записи формулы для C_V двухатомного газа пренебрегли колебательной составляющей теплоёмкости от одного колебания вдоль

оси молекулы. Это справедливо для двухатомных газов, состоящих из лёгких молекул, у которых частоты колебаний атомов достаточно велики.¹³

Расчёт колебательной составляющей теплоёмкости многоатомного газа выполняют суммированием по всем типам колебаний с учётом их вырождения (наличия колебаний с одинаковой частотой и энергией):

$$C_{\text{кол}} = \sum_i g_i C_i, \quad (12.10)$$

где g_i – кратность вырождения, C_i – колебательная теплоёмкость для данного типа колебаний (на одну колебательную степень свободы).

Для расчёта C_i для каждого типа колебаний требуется предварительно вычислить характеристическую температуру θ_i :

$$\theta_i = \frac{hc(\omega_e)_i}{k}, \quad (12.11)$$

где $(\omega_e)_i$ – колебательная постоянная данного типа колебаний, h – постоянная Планка, k – константа Больцмана.

При расчёте по ИК-спектру поглощения вместо $(\omega_e)_i$ в формулу (12.11) подставляют волновое число центра соответствующей основной полосы $\tilde{\nu}_i$ (приближение гармонических колебаний). Напомним, что значение $\frac{\theta_i}{T}$ равно отношению разности колебательных энергий $E_1 - E_0$ к произведению kT – см. уравнение (11.5).

По найденным значениям θ_i можно вычислить C_i по формуле Эйнштейна:

$$C_i = R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)\right]^2} \quad (12.12)$$

¹³ Надо отметить, что записанные выражения достаточно точно описывают и теплоёмкость кислорода, молекула которого имеет два неспаренных электрона. В то же время, теплоёмкость одноатомного газа из атомов хлора слабо зависит от температуры, что связано именно с электронной составляющей (см. [5], табл. 44). Для двухатомных газов галогенов ошибка в C_p из за неучёта колебаний при $T = 298 \text{ K}$ будет более заметной и составит, к примеру, 14 % для $\text{Cl}_{2(\text{г})}$ и 21 % для $\text{I}_{2(\text{г})}$.

Можно также определить C_i по таблице термодинамических функций линейного гармонического осциллятора ([5], табл. 46, с. 93). В этой таблице даны значения колебательных составляющих термодинамических функций на одну степень свободы в зависимости от соотношения $\frac{\theta}{T}$, значения C_i , приведенные в таблице, вычислены по формуле (12.12). Видно, что с увеличением частоты колебаний, характеристической температуры и соответственно соотношения $\frac{\theta}{T}$ вклад в теплоёмкость одной колебательной степени свободы C_i постепенно снижается от R до нуля.

13. Закон светопоглощения Ламберта-Бугера-Беера

При исследовании спектров поглощения веществ, в частности для аналитических целей, необходимо знать не только частоту или длину волны, при которых происходит поглощение излучения, но и количество поглощенного излучения. Последнее представляет интерес, поскольку оно однозначно связано с концентрацией поглощающих излучение частиц и позволяет определять её при наличии уравнения связи.

Пусть кювета (рис. 13.1) с толщиной слоя l заполнена однородной поглощающей средой. Это может быть газ, жидкость или кристалл, одно индивидуальное вещество или раствор. При прохождении параллельного монохроматического пучка света через эту среду его интенсивность I уменьшается. Ослабление светового потока в данной поглощающей среде зависит, во-первых, от толщины поглощающего слоя l и, во-вторых, от концентрации поглощающих частиц c . Аналитическое выражение этих зависимостей называется *законом светопоглощения*.

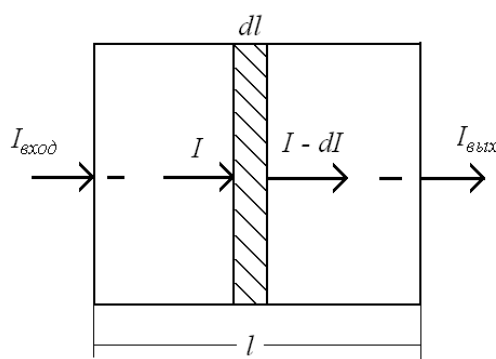


Рис. 13.1. К математической формулировке закона светопоглощения Ламберта–Бугера– Беера

Первую зависимость (из двух, названных выше) называют *законом Ламберта–Бугера*: каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него монохроматического светового потока.

Вторая зависимость носит название *закона Беера*: поглощение монохроматического света данным тонким слоем внутри однородной среды пропорционально числу поглощающих частиц в единице объёма, т.е. концентрации.

Обе эти зависимости обычно объединяют и называют *законом светопоглощения Ламберта–Бугера–Беера*¹⁴.

Математическая формулировка закона светопоглощения основывается на утверждении, что относительное ослабление света $-\frac{dI}{I}$ (минус указывает на поглощение света) в тонком слое не зависит от интенсивности падающего света и пропорционально толщине этого слоя $d\ell$ и концентрации поглощающих частиц c (рис. 13.1). Это положение, достаточно хорошо соблюдается при не слишком больших значениях интенсивности (I) и концентрации (c) и при отсутствии люминесценции¹⁵.

Для монохроматического пучка света можно записать

$$-\frac{dI}{I} = kcd\ell, \quad (13.1)$$

где коэффициент пропорциональности k носит название *коэффициента поглощения*.

После интегрирования уравнения (13.1) в пределах в левой части от интенсивности входящего светового потока $I_{\text{вход}}$ до интенсивности выходящего потока $I_{\text{вых}}$, а в правой части по толщине слоя от 0 до ℓ

$$\int_{I_{\text{вход}}}^{I_{\text{вых}}} \frac{dI}{I} = -kc \int_0^{\ell} d\ell \quad (13.2)$$

получаем:

$$\ln \frac{I_{\text{вход}}}{I_{\text{вых}}} = kc\ell \quad \text{или} \quad I_{\text{вых}} = I_{\text{вход}} \exp(-kc\ell) \quad (13.3)$$

¹⁴ Закон светопоглощения был установлен экспериментально П. Бугером в 1729 г., математически сформулирован И. Ламбертом в 1760 г. и в отношении концентрации подтвержден А. Беером в 1852 г.

¹⁵ Люминесценция – излучение света веществом, продолжающееся после поглощения квантов в течение времени, заметно превышающего период световых колебаний. При люминесценции между поглощением и испусканием кванта происходят промежуточные процессы, отличающие её от различных видов рассеяния и отражения света. По длительности люминесценции выделяют флуоресценцию (затухает быстро) и фосфоресценцию (длительное послесвечение).

Таким образом, при прохождении монохроматического света через поглощающую среду его интенсивность экспоненциально уменьшается в зависимости от толщины поглощающего слоя (ℓ) и концентрации (c).

На практике приходится, однако, учитывать, что ослабление светового потока в кювете происходит как в результате поглощения, так и в результате рассеяния и отражения, особенно при прохождении пучка через границу раздела фаз у стенок кюветы. Поэтому для определения поглощения света именно исследуемой средой (веществом, раствором) применяют так называемую двухлучевую схему с кюветой сравнения (рис. 13.2).

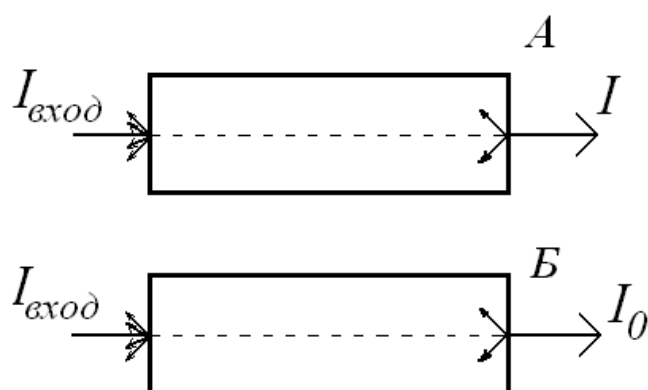


Рис.13.2. Ослабление светового потока в кювете с поглощающим веществом (А) и в кювете сравнения (Б).

Если пропустить свет через вторую такую же кювету, но заполненную непоглощающей средой (например, прозрачным растворителем в случае исследования раствора), то в ней ослабление светового потока произойдет только из-за рассеяния и отражения от стенок кюветы, А эти явления (рассеяние и отражение от стенок) в рабочей кювете и в кювете сравнения идентичны. Таким образом, для учёта собственной поглощающей способности вещества необходимо сравнивать световой поток I , прошедший через кювету с поглощающим веществом (кювета А на рис. 13.2), и световой поток I_0 , прошедший через кювету сравнения (Б):

$$\ln \frac{I_0}{I} = kc\ell \quad (13.4)$$

$$I = I_0 e^{-kc\ell} \quad (13.5)$$

Переходя к десятичным логарифмам и вводя обозначение

$$\lg \frac{I_0}{I} = A, \quad (13.6)$$

получаем:

$$A = \frac{k}{2.3} c \ell \quad (13.7)$$

Величину A называют *оптической плотностью* (экстинкцией, погашением), а дробь $\frac{k}{2.3}$ – *коэффициентом погашения* (коэффициентом экстинкции) и обозначают буквой ε .

Окончательно закон светопоглощения обычно записывают в виде:

$$A = \varepsilon c \ell \quad (13.8)$$

На основании уравнения (13.8) можно дать следующую формулировку объединённого закона светопоглощения *Ламберта–Бугера–Беера*: при данной длине волны оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающих частиц (c) и толщине поглощающего слоя (ℓ).

Оптическая плотность обладает свойством аддитивности, т.е. для смеси веществ, подчиняющихся закону светопоглощения и не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, оптическая плотность при данной длине волны равна сумме оптических плотностей компонентов ($\ell = \text{const}$):

$$A = \sum_i A_i = \ell \sum_i \varepsilon_i c_i \quad (13.9)$$

где ε_i и c_i – соответственно, коэффициент погашения и концентрация i -го компонента смеси.

При использовании молярной концентрации ε называют *молярным коэффициентом погашения*. Если концентрацию выражают в моль/л, а толщину поглощающего слоя в см, то молярный коэффициент погашения имеет размерность л/(моль·см). Очевидно, что ε численно равен величине оптической плотности A при $\ell = 1$ см и $c = 1$ моль/л.

Кроме оптической плотности, на практике часто используют процент пропускания T излучения образцом:

$$T = \frac{I}{I_0} 100 (\%) \quad (13.10)$$

Оптическая плотность (А) и процент пропускания (Т) связаны между собой соотношением:

$$A = 2 - \lg T \quad (13.11)$$

Коэффициент погашения ϵ зависит от природы поглощающей среды, и длины волны падающего света, а значения А и Т зависят, кроме того, ещё от концентрации c и толщины поглощающего слоя ℓ .

В эксперименте, переходя от одной длины волны к другой или меняя концентрацию, часто приходится работать с кюветами различной толщины. Для того, чтобы иметь возможность сравнивать данные разных опытов, используют приведённую оптическую плотность $\frac{A}{\ell}$, которая не зависит от толщины поглощающего слоя.

На рис. 13.3 показаны варианты графического представления законов светопоглощения.

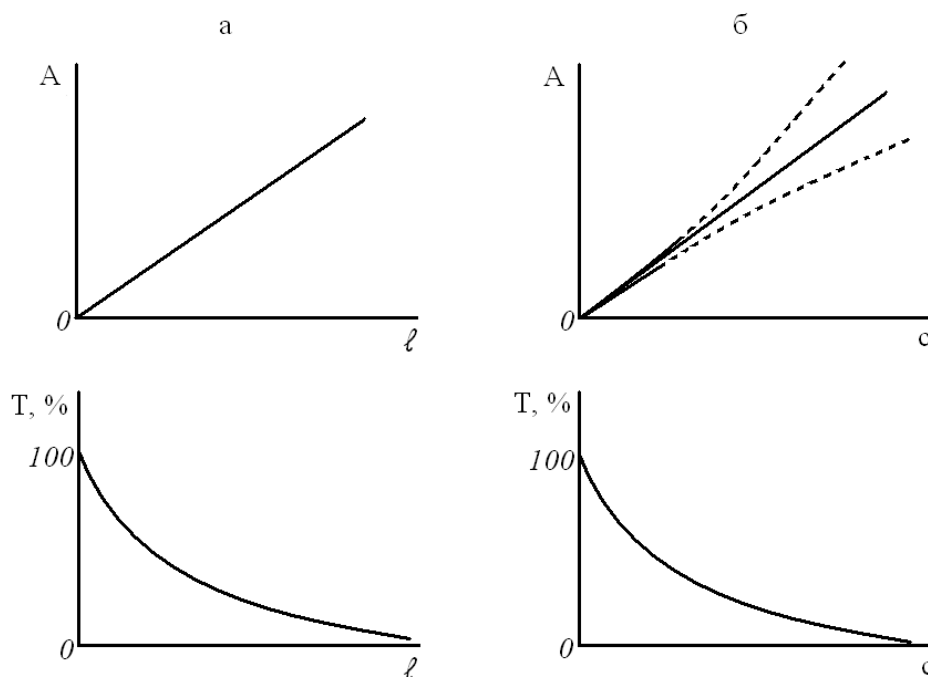


Рис. 13.3. Графическое представление законов светопоглощения при $\lambda = \text{const}$:
 а – закон Ламберта–Бугера ($c = \text{const}$); б – закон Беера ($\ell = \text{const}$);
 пунктир – отклонения от закона Беера

Наблюдаемые иногда на практике отклонения от закона Беера (рис. 13.3б) могут быть вызваны физико-химическими или инструментальными причинами. Физико-химические причины включают в себя все явления, связанные с изменением состояния поглощающих частиц при изменении концентрации, вследствие чего истинная концентрация поглощающих

частиц в растворе отличается от исходной концентрации исследуемого вещества (рассчитанной по исходно взятому его количеству). Причиной этого могут быть процессы диссоциации, ассоциации, полимеризации или комплексообразования, протекающие в растворе с участием частиц исследуемого вещества.

Инструментальные причины связаны с особенностями устройства и работы спектрофотометрических приборов и в основном сводятся к двум факторам: недостаточно строгой монохроматичности светового потока и недостаточной точности работы фотоприёмников излучения. Чтобы устранить первую причину, необходимо работать при довольно узких выходных щелях спектрофотометров или использовать излучение лазеров. Вторая причина заставляет проводить измерения в таком диапазоне оптических плотностей, где ошибка наименьшая (сигнал от излучения из кюветы с исследуемым раствором во много раз больше собственного шума фотоприёмника). Обычно считают, что удовлетворительные по точности результаты в смысле выполнения закона светопоглощения можно получать в диапазоне $A = 0,2 - 0,8$. Однако в каждом конкретном случае этот интервал должен быть уточнён на основании эксперимента.

14. Изучение равновесия диссоциации слабых электролитов в растворах

Для определения степени и константы диссоциации слабых электролитов в растворах можно воспользоваться спектрофотометрическим методом. Решение задачи оказывается простым, если в электронном спектре поглощения возможно выделить две различные полосы, характерные для молекулярной и ионизированной форм данного вещества.

Пусть какая-либо одноосновная слабая кислота диссоциирует по схеме:

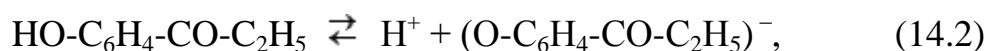


Слабые электролиты диссоциируют на ионы частично, равновесная степень диссоциации $0 < \alpha < 1$. При этом в растворе находятся как молекулы HA, так и анионы A^- , в спектре раствора (в видимой и/или в ультрафиолетовой областях) могут одновременно наблюдаться по крайней мере две полосы поглощения, связанные с этими частицами (гидратированный ион водорода не поглощает во всей УВИ области¹⁶). При изменении степени диссоциации (вследствие разбавления раствора,

¹⁶ «УВИ область» – краткое обозначение сочетания ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей.

изменения рН среды, температуры или природы растворителя) соотношения между интенсивностями этих полос будет меняться. Проще всего повлиять на положение равновесия (14.1), изменяя рН среды с помощью буферных растворов. В пределе при $\alpha = 1$ (в щелочной среде) в спектре раствора останется только одна полоса, соответствующая поглощению квантов анионами A^- . В другом предельном случае при $\alpha = 0$ (в кислой среде) эта полоса исчезнет, а полоса поглощения, отвечающая молекуле HA , достигнет максимальной для данной концентрации интенсивности.

На рис. 14.1 представлен пример семейства спектров поглощения¹⁷, отвечающих различным значениям степени диссоциации при разных значениях рН буфера для слабой органической кислоты параоксипропиофенона, уравнение диссоциации которого в водном растворе имеет вид:



что соответствует равновесию (14.1).

В спектрах растворов видны два максимума поглощения при длинах волн λ_1 и λ_2 . Первый максимум (при λ_1) проявляется в кислой среде, при данной длине волны оптическая плотность снижается с ростом рН.

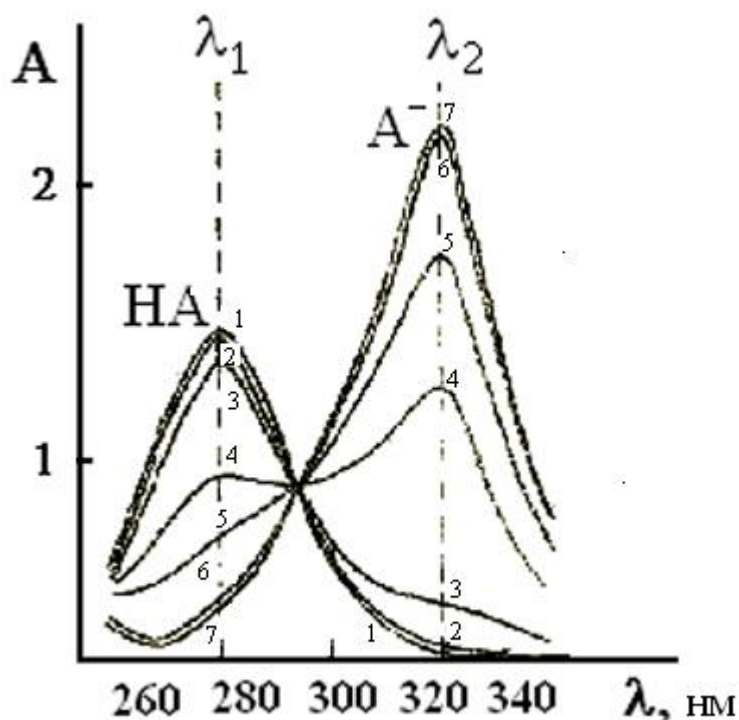


Рис. 14.1. Спектры поглощения растворов параоксипропиофенона при рН = 4,0 (1); 5,0 (2); 7,0 (3); 8,0 (4); 8,5 (5); 11,0 (6); 12,0 (7)

¹⁷ По существу это электронно-колебательные полосы поглощения, их появление связано с переходами электронов с одновременным изменением энергии колебаний атомов.

Следовательно, излучение с длиной волны λ_1 преимущественно поглощается недиссоциированными молекулами НА, их концентрация с ростом рН уменьшается, так как равновесие (14.1) при этом смещается вправо. Второй максимум (при λ_2) наиболее выражен в щелочных средах, а с уменьшением рН его интенсивность снижается. Это означает, что излучение с длиной волны λ_2 преимущественно поглощается анионами A^- , концентрация которых возрастает с увеличением рН.

Все кривые спектров на рис. 14.1 пересекаются в одной "изобестической" точке, где оптическая плотность не зависит от рН, так как интенсивность поглощения квантов частицами НА и A^- одинакова.

Слева и справа от изобестической точки оптическая плотность i -го раствора при данном значении рН будет складываться из составляющих для молекулярной и анионной форм:

$$A_i = \varepsilon_{\text{НА}} c_{\text{НА}} \ell + \varepsilon_{A^-} c_{A^-} \ell \quad (14.3)$$

Если общая концентрация вещества в растворе равна c , а степень диссоциации кислоты в i -м растворе равна α_i , то

$$A_i = \varepsilon_{\text{НА}} c(1 - \alpha_i) \ell + \varepsilon_{A^-} c \alpha_i \ell \quad (14.4)$$

или

$$A_i = A'(1 - \alpha_i) + A''\alpha_i \quad (14.5)$$

где $A' = \varepsilon_{\text{НА}} c \ell$ и $A'' = \varepsilon_{A^-} c \ell$ – предельные оптические плотности раствора соответственно в кислой ($\alpha = 0$, $c_{\text{НА}} = c$) и в щелочной ($\alpha = 1$, $c_{A^-} = c$) средах при $\lambda = \text{const}$.

Из уравнения (14.5) находим степень диссоциации электролита:

$$\alpha_i = \frac{A_i - A'}{A'' - A'} \quad (14.6)$$

Все значения оптической плотности здесь должны быть измерены при одной длине волны, соответствующей максимуму поглощения молекулярной или анионной форм.

Таким образом, степень диссоциации слабого электролита α можно найти для каждого раствора с заданным значением рН, причём расчёты можно вести как по одной, так и по другой полосе поглощения. Для параоксипропиофенона $\lambda_1 = 273$ нм, $\lambda_2 = 323$ нм.

Термодинамическая константа диссоциации K_a слабой кислоты НА

может быть выражена через равновесные активности ионов и молекул в растворе:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} \quad (14.7)$$

Если речь идёт о разбавленном водном растворе слабого электролита, то взаимодействием (взаимным притяжением или отталкиванием) ионов можно пренебречь. В названном случае это действительно так, поскольку количество ионов в растворе невелико, они расположены далеко друг от друга. Это означает, что коэффициенты активности в данной системе близки к единице, и можно упростить задачу, перейдя к анализу эмпирической (т.е. получаемой по экспериментальным данным) константы диссоциации K_c , выражаемой через равновесные молярные концентрации электролита и ионов:

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} \quad (14.8)$$

Так как¹⁸ $c_{A^-} = c \cdot \alpha$, а $c_{HA} = c \cdot (1 - \alpha)$, то дробь $\frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$ можно заменить на $\frac{\alpha}{1 - \alpha}$. Тогда после подстановки в (14.8) и логарифмирования получаем:

$$\lg K_c = \lg c_{H^+} + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (14.9)$$

Вводя величины $pK_c = -\lg K_c$ и $pH = -\lg c_{H^+}$, можно записать окончательное уравнение для расчёта pK_c :

$$pK_c = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (14.10)$$

Расчёт по уравнению (14.10) даёт значение pK_c – показателя эмпирической или кажущейся константы диссоциации K_c , которая в общем случае зависит от ионной силы раствора. Если получить ряд значений pK_c при различной ионной силе раствора, можно найти значение $pK_a = -\lg K_a$, применяя графическую экстраполяцию на нулевую ионную силу.

¹⁸ Вывод выражений для равновесных концентраций молекул и ионов см. в Приложении 3.

Определение pK_c по уравнению (14.10) можно провести и графически. Если $\alpha = 0,5$ то $pK_c = pN_{1/2}$ (второе слагаемое в равенстве (14.10) равно 0), где $pN_{1/2}$ – так называемый "половинный показатель", т.е. значение pH , при котором 50 % вещества находится в диссоциированном состоянии.

Для нахождения $pK_c = pN_{1/2}$ строят график зависимости оптической плотности от pH при постоянной длине волны максимума поглощения λ_1 или λ_2 . На рис. 14.2 показан пример такого графика для оптической плотности растворов параоксипропиофенона при длине волны λ_2 , при которой основными поглощающими частицами являются анионы.

Выполнение закона Бееера относительно концентрации поглощающих частиц при равных начальных концентрациях электролита (c) приводит к уравнению прямо пропорциональной связи между оптической плотностью A и степенью диссоциации электролита α . Например, если поглощающими частицами являются анионы, то $A = \epsilon_{A^-} c_{A^-} \ell = \epsilon_{A^-} c \alpha \ell$. Это означает, что степени диссоциации $\alpha = 0,5$ на графике соответствует средняя арифметическая оптическая плотность $(A' + A'')/2$ между двумя её предельными значениями A' и A'' при низких и высоких pH . По кривой на графике при средней оптической плотности на шкале абсцисс находят соответствующее значение $pN_{1/2} = pK_c$.

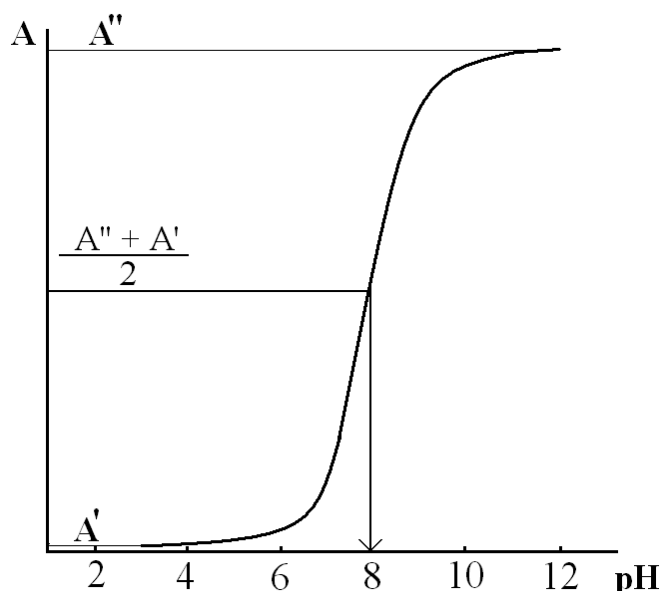


Рис. 14.2. Графическое определение pK_c параоксипропиофенона по оптической плотности при длине волны максимума поглощения его анионной формы (λ_2). Значение $pK_c = pN_{1/2} = 8,1$

Определив pK_c , можно вычислить константу диссоциации по формуле:

$$K_c = 10^{-pK_c} \quad (14.11)$$

В случае графического определения константы диссоциации слабой кислоты по значениям оптической плотности недиссоциированных молекул при длине волны λ_1 кривая зависимости A от pH , аналогичная показанной на рис 14.2, будет убывающей. Значения pK_c , найденные по поглощению при λ_1 и при λ_2 должны приблизительно совпадать.

15. Практические работы по спектроскопии

В этом разделе дано описание практических работ (номера работ соответствуют действующим в лаборатории кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева). Для каждой работы приведены контрольные вопросы и ссылки на учебный материал данного пособия для подготовки, а также основные этапы обработки экспериментальных данных.

Работа № 42. Расчёт константы диссоциации слабого электролита по электронным спектрам поглощения растворов

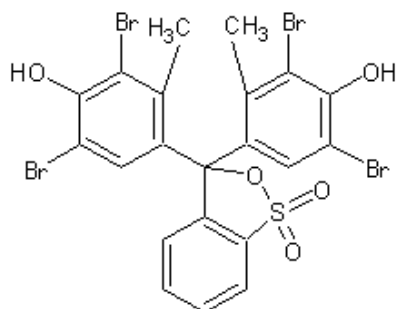
Контрольные вопросы:

1. Закон светопоглощения Ламберта–Бугера–Беера. Его определение и математическая формулировка. Понятия оптической плотности и процента пропускания, связь между ними. Коэффициент погашения, его физический смысл и экспериментальный способ определения.
2. Причины отклонений от закона Беера. Графическое выражение закона Беера.
3. Константа диссоциации и степень диссоциации одноосновной слабой кислоты, уравнение их связи.
4. Принцип определения константы диссоциации слабых электролитов в растворах спектрофотометрическим способом. Вид спектра поглощения слабой кислоты в зависимости от pH буферного раствора.
5. Расчёт степени диссоциации слабой кислоты по оптической плотности, соответствующей поглощению света анионами или молекулами кислоты. Вычисление pK_c по этим данным.
6. Графический метод определения pK_c .

Разделы пособия для подготовки к работе: 1, 13, 14, Приложения 3, 4

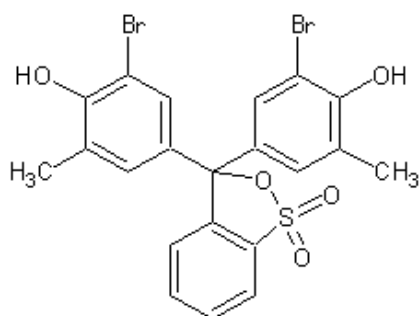
Задание 1. Определение константы диссоциации бромкрезолового зелёного в водном растворе. Рабочий диапазон pH от 3 до 9.

Структурная формула бромкрезолового зелёного:



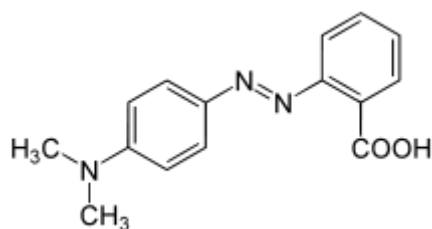
Задание 2. Определение константы диссоциации бромкрезолового пурпурного в водном растворе. Рабочий диапазон pH от 3 до 12.

Структурная формула бромкрезолового пурпурного:



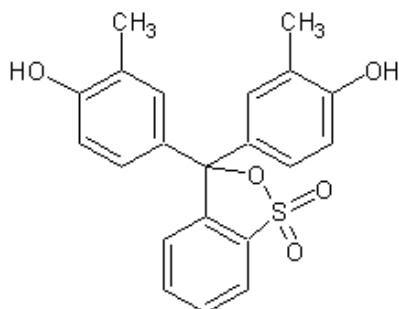
Задание 3. Определение константы диссоциации метилового красного в водном растворе. Рабочий диапазон pH от 1,9 до 7.

Структурная формула метилового красного:



Задание 4. Определение константы диссоциации крезолового красного в водном растворе. Рабочий диапазон pH от 3 до 12.

Структурная формула крезолового красного



Порядок выполнения работы

1. Приготовьте 10 растворов исследуемого вещества в указанном диапазоне рН и расположите их в порядке возрастания рН. Шаг изменения рН от одного раствора к другому в этом ряду по возможности не должен превышать 1.

Для приготовления каждого раствора возьмите 3 мл стандартного раствора вещества (его концентрация указана на склянке) и добавьте 7 мл буферного раствора с определённым значением рН. Рассчитайте и запишите полученную при этом концентрацию исследуемого вещества в рабочих растворах.

Готовьте растворы как можно тщательнее. Результат работы в значительной степени будет определяться тем, насколько точно выдержана одинаковая концентрация рабочих растворов.

2. На одном бланке запишите спектры поглощения всех приготовленных растворов. Если запись проводится на спектрофотометре СФ-18, то параметры записи следующие: толщина поглощающего слоя 1 см, скорость записи 270 нм/мин.

3. Запишите реакцию диссоциации исследуемого вещества в растворе и укажите, в какую сторону смещено равновесие диссоциации в кислой и в щелочной средах. Нанесите на полученные спектры значения рН раствора, соответствующие каждой из кривых поглощения. Рассмотрите изменение оптической плотности на длинах волн полос поглощения в зависимости от рН. Определите, какая из полос относится к молекулярной форме вещества, а какая – к анионной.

4. На основании значений длин волн полос поглощения объясните изменение цвета раствора при переходе от низких к высоким значениям рН (цвета видимого спектра и их распределение по длинам волн указаны в Приложении 4).

5. Определите по диаграмме оптические плотности A всех растворов при двух длинах волн, соответствующих максимумам поглощения, и запишите их в рабочую таблицу вместе с соответствующими значениями рН.

Обработка экспериментальных данных и расчёты

1. На одном графике постройте кривые зависимости оптической плотности A от рН для двух длин волн максимумов поглощения. Определите величину pK_c графическим методом (см. рис. 14.2 в разделе 14).

2. Для трёх или четырёх растворов, расположенных в середине рабочего диапазона рН (т.е. там, где оптическая плотность сильно меняется при изменении рН), рассчитайте аналитически значения степени диссоциации α и pK_c .

Расчёт степени диссоциации ведётся по формулам, которые можно получить из выражения (14.6):

– по оптической плотности при длине волны λ_1 , отвечающей максимуму полосы поглощения молекулы НА:

$$\alpha_i = \frac{A' - A_i}{A' - A''} \quad (15.1)$$

– по оптической плотности при длине волны λ_2 , отвечающей максимуму полосы поглощения аниона A^- :

$$\alpha_i = \frac{A_i - A'}{A'' - A'} \quad (15.2)$$

где A' – предельная оптическая плотность при низких значениях рН, A'' – предельная оптическая плотность при высоких значениях рН, A_i – оптическая плотность раствора, для которого производится расчёт степени диссоциации α_i .

Например, для системы спектров, изображенной на рис. 15.1, степень диссоциации кислоты в растворе 5 можно рассчитать как по полосе поглощения при λ_1 , так и по полосе поглощения при λ_2 .

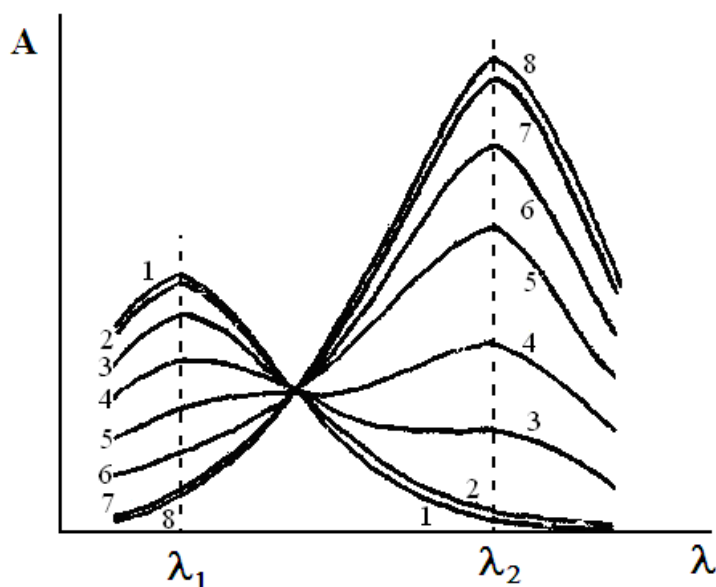


Рис. 15.1. Спектры поглощения растворов слабой кислоты НА при различных рН буфера (рН возрастает по номеру раствора 1 – 8). Максимум поглощения квантов молекулами НА при длине волны λ_1 , максимум поглощения квантов анионами A^- – при λ_2

По значениям A_5, A_1, A_8 при λ_1 :

$$\alpha_5 = \frac{A_1 - A_5}{A_1 - A_8} \quad (15.3)$$

По значениям A_5, A_1, A_8 при λ_2 :

$$\alpha_5 = \frac{A_5 - A_1}{A_8 - A_1} \quad (15.4)$$

При справедливости всех сделанных допущений два значения α , рассчитанные по оптической плотности каждого из двух максимумов поглощения для одного и того же раствора (при одном и том же рН), должны быть близки.

Значение показателя кажущейся или концентрационной константы диссоциации pK_c рассчитывается по формуле:

$$pK_c = pH - \lg \left(\frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} \right) \quad (15.5)$$

Исходные данные и результаты расчёта сведите в рабочую таблицу по образцу:

Рабочая таблица

рН	$\lambda_1 = \underline{\hspace{1cm}} \text{ нм}$			$\lambda_2 = \underline{\hspace{1cm}} \text{ нм}$		
	A	α	pK_c	A	α	pK_c

Вычислив оценочные значения pK_c по уравнению (15.5), найдите их среднее значение и сопоставьте его с величиной, полученной графическим способом. Выведите окончательный результат и вычислите значение константы диссоциации по уравнению (14.11). Сопоставьте найденное значение pK_c со справочным ([5], табл. 76, с. 138), сделайте вывод.

Работа № 50. Изучение чисто вращательных спектров поглощения двухатомных газов, расчёт момента инерции молекулы и равновесного межъядерного расстояния

Контрольные вопросы:

1. Определение понятия «спектр», виды спектров. Превращение энергии при поглощении квантов веществом, причина появления линий в спектре поглощения.
2. Вращательные спектры поглощения двухатомных газов, их общий вид и механизм возникновения. Модель жёсткого ротатора, энергия вращения и вращательный терм. Вращательная постоянная, её связь с моментом инерции молекулы.
3. Уравнение для волновых чисел линий вращательного спектра поглощения в приближении жёсткого ротатора. Принцип определения момента инерции и межъядерного расстояния двухатомной молекулы по данным вращательного спектра. Причина отклонений волновых чисел линий в реальном спектре от вычисленных в названном приближении.
4. Причина различия относительной интенсивности линий во вращательном спектре поглощения. Расчёт заселённости вращательных квантовых уровней при данной температуре по уравнению распределения Больцмана.

Разделы пособия для подготовки к работе: 1 – 4, 11, Приложения 1, 2, 6

Задание. По данным о частотах или о волновых числах линий в чисто вращательном спектре поглощения двухатомного газа аналитическим и графическим методом определите значение вращательной постоянной молекулы. Вычислите значения момента инерции молекулы и равновесного межъядерного расстояния.

Исходные данные: Частоты электромагнитного излучения (МГц), соответствующие вращательным переходам на нулевом колебательном уровне. Справочное значение постоянной колебательно-вращательного взаимодействия α . Варианты заданий см. в приложении 6.

Обработка экспериментальных данных и расчёты

1. Вычислите волновые числа линий ($\tilde{\nu}$, м^{-1}) по их частотам (ν , Гц):

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c}, \quad (15.6)$$

где c – скорость света, ν – частота. Результаты запишите в таблицу напротив соответствующих вращательных квантовых чисел исходных

уровней J . Укажите спектральную область, к которой относится излучение, поглощаемое газом.

2. Из формулы волновых чисел линий $\tilde{\nu} = 2B(J + 1)$ выразите вращательную постоянную B и вычислите её значение по каждому волновому числу:

$$B = \frac{\tilde{\nu}}{2 \cdot (J + 1)} \quad (15.7)$$

затем найдите её среднее аналитическое значение.

3. На миллиметровой бумаге постройте график зависимости волнового числа от $(J + 1)$, где J – квантовое число исходного уровня, с которого происходит переход. На графике проведите прямую линию, проходящую через начало координат и через наибольшее количество точек в области меньших волновых чисел. Объясните причину отклонений точек от этой прямой, если они наблюдаются. По тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс, делённому на 2, графически определите вращательную постоянную B .

4. Сравните найденные графическое и среднее аналитическое значения вращательной постоянной B , выберите наиболее надёжное из них. В первом приближении считайте это значение равным равновесной вращательной постоянной B_e . При уточнённом расчёте равновесную вращательную постоянную вычислите по уравнению (6.1), записанному для $v = 0$:

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2} \alpha \quad (15.8)$$

В расчёте используйте справочное значение постоянной колебательно-вращательного взаимодействия α (см^{-1} , [5], табл. 107, с. 177). Обратите внимание на различие вращательных постоянных B_0 и B_e , отметьте, является ли это различие существенным в данном случае.

5. Рассчитайте момент инерции молекулы ($\text{кг} \cdot \text{м}^2$) по формуле

$$I_e = \frac{h}{8\pi^2 B_e c} \quad (15.9)$$

6. Вычислите приведённую массу молекулы (μ , кг) в терминах модели «жёсткий ротатор»:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \cdot \frac{1}{1000 N_A}, \quad (15.10)$$

где N_A – число Авогадро (в моль⁻¹), для масс атомов m_1 и m_2 необходимо подставить их значения в кг или для атомных масс A_1 и A_2 – значения в а.е.м.

7. Вычислите равновесное межъядерное расстояние в молекуле (m), выразив его из формулы для момента инерции $I_e = \mu \cdot r_e^2$:

$$r_e = \sqrt{\frac{I_e}{\mu}} \quad (15.11)$$

и переведите его в Ангстремы (\AA).

Дополнительное задание – расчёт и построение спектра

8. Вычислите относительную заселённость первых 8 – 10 вращательных уровней молекулами по формуле распределения Больцмана. Для этого предварительно найдите энергии вращательных уровней (Дж/моль):

$$E_J = hcB_e J(J+1)N_A \quad (15.12)$$

и обратите внимание на то, что энергия вращения на уровне $J = 0$ равна нулю (на этом уровне находятся невращающиеся молекулы). Вычислите также кратность вырождения каждого уровня (количество различных вращательных состояний с одним и тем же значением энергии):

$$g_J = 2J + 1 \quad (15.13)$$

Рассчитайте вращательную сумму по состояниям молекулы при заданной температуре T по формуле:

$$Q_r = \frac{kT}{\sigma hcB_e}, \quad (15.14)$$

где k – постоянная Больцмана, σ – число симметрии, равное числу эквивалентных положений при вращении молекулы вокруг всех её осей симметрии (для гетероядерных двухатомных молекул $\sigma = 1$).

Вычислите относительную заселённость вращательных уровней (в %) по формуле распределения Больцмана:

$$\frac{N_J}{\Sigma N} \cdot 100\% = 100\% \cdot \frac{g_J}{Q_r} \cdot \exp\left(-\frac{E_J - E_0}{RT}\right) \quad (15.15)$$

Результаты вычислений основного и дополнительного заданий занесите в рабочую таблицу.

Рабочая таблица

J	ν , МГц	$\tilde{\nu} \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	$B_0 \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	E_J , Дж/моль	g_J	$\frac{N_J}{\Sigma N} \cdot 100\%$
0						
1						
2						
3						
...						

9. На миллиметровой бумаге постройте график зависимости относительной заселённости исходного вращательного уровня от волнового числа линии, соответствующий чисто вращательному спектру поглощения. При малом количестве линий (3–4) в исходных данных некоторых вариантов самостоятельно рассчитайте в приближении жёсткого ротатора волновые числа последующих трёх или четырёх линий.

При выполнении работы на компьютере в одной из математических программ можно выполнить повторный расчёт дополнительного задания для нескольких температур и проанализировать влияние температуры на заселённость вращательных уровней и на относительную интенсивность линий в чисто вращательном спектре поглощения.

Работа № 51. Изучение колебательно-вращательных спектров поглощения двухатомных газов, расчёт момента инерции молекулы и равновесного межъядерного расстояния

Контрольные вопросы:

1. Определение понятия «спектр», виды спектров. Превращение энергии при поглощении квантов веществом, причина появления полос поглощения в спектре.
2. Вращательные спектры поглощения двухатомных газов, их общий вид и причина возникновения. Модель жёсткого ротатора, энергия вращения и вращательный терм. Вращательная постоянная, её связь с моментом инерции молекулы.
3. Модель гармонического осциллятора для описания колебаний атомов в молекуле. Квантование энергии колебаний, колебательная постоянная. Кривая потенциальной энергии и колебательные уровни.

4. Основные недостатки модели гармонического осциллятора. Модель ангармонического осциллятора. Энергия колебаний атомов. Кривая потенциальной энергии и колебательные уровни. Правило отбора и общий вид колебательного спектра, наименования полос и соответствующие им переходы между квантовыми уровнями.
5. Определение колебательной постоянной, коэффициента ангармоничности, числа колебательных уровней и энергии диссоциации по колебательному спектру поглощения.
6. Колебательно-вращательные спектры поглощения двухатомных молекул. Их общий вид и причина возникновения. Определение равновесных вращательной постоянной, момента инерции и межъядерного расстояния по данным колебательно-вращательного спектра.

Разделы пособия для подготовки к работе: 1 – 7, Приложения 1, 2

Задание 1. Изучение колебательно-вращательного спектра поглощения газообразного хлороводорода. Определение волнового числа основного тона, равновесных момента инерции и межъядерного расстояния молекулы HCl.

Порядок выполнения задания

1. Произведите запись спектра поглощения газообразного HCl в области $2500 - 3200 \text{ см}^{-1}$ (основной тон). Условия записи спектра на приборе UR-10: масштаб регистрации $32 \text{ мм}/100 \text{ см}^{-1}$, скорость регистрации $50 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$, целевая программа 2.

2. Проведите обработку полученных экспериментальных данных, как описано ниже в данном разделе пособия.

Задание 2. Изучение колебательно-вращательного спектра поглощения газообразного оксида углерода. Определение волнового числа основного тона, равновесных момента инерции и межъядерного расстояния молекулы CO.

Порядок выполнения задания

1. Произведите запись спектра поглощения газообразного CO в области $2000 - 2250 \text{ см}^{-1}$ (основной тон). Условия записи спектра на приборе UR-10: масштаб регистрации $150 \text{ мм}/100 \text{ см}^{-1}$, скорость регистрации $42 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$; целевая программа 2.

2. Проведите обработку полученных экспериментальных данных, как описано ниже в данном разделе пособия.

Задание 3. Изучение колебательно-вращательного спектра поглощения газообразного бромоводорода. Определение волнового числа основного тона, равновесных момента инерции и межъядерного расстояния молекулы HBr. Порядок выполнения задания и условия записи спектра соответствуют указанным в задании 1. Область волновых чисел 2300 – 2800 см⁻¹ (основной тон).

Обработка экспериментальных данных и расчёты

1. Внимательно рассмотрите полученную запись спектра. Найдите и обозначьте Р- и R- ветви полосы поглощения; рассмотрите вращательную структуру полосы.

2. Пронумеруйте все линии вращательной структуры в каждой ветви, считая линии от центра полосы, где нет поглощения (1, 2, 3 и т.д. для R-ветви и -1, -2, -3 и т.д. для Р-ветви).

3. Определите волновое число максимума каждой линии вращательной структуры в Р- и R-ветвях, отнесите каждую линию к определённому переходу между вращательным уровнем нижнего колебательного состояния и вращательным уровнем верхнего колебательного состояния. Полученные данные занесите в рабочую таблицу по следующему образцу:

Рабочая таблица

Волновые числа вращательных линий тонкой структуры полосы _____
колебательно-вращательного спектра поглощения газообразного _____

Р-ветвь				R-ветвь			
J	x = -J	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}$, см ⁻¹	J	x = J+1	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹	$\Delta\tilde{\nu}$, см ⁻¹
1	-1			0	1		
2	-2			1	2		
3	-3			2	3		
...		

Обозначения: J – вращательное квантовое число нижнего уровня; x – номер линии во вращательной структуре; $\tilde{\nu}$ – волновое число линии в спектре; $\Delta\tilde{\nu}$ – разность волновых чисел соседних линий в ветви.

4. Определите приближённо волновое число основного колебательного перехода $\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}$ по положению центра полосы, взяв среднее арифметическое значение волновых чисел двух ближайших к центру полосы линий, одной в Р-ветви, другой – в R-ветви (данные из первой строки таблицы):

$$\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} = \frac{\tilde{\nu}(J=0) + \tilde{\nu}(J=1)}{2} \quad (15.16)$$

5. В приближении жёсткого ротатора рассчитайте величины момента инерции и равновесного межъядерного расстояния в молекуле.

а) Рассчитайте равновесную величину вращательной постоянной B_e . Для этого определите среднюю разность волновых чисел между двумя соседними линиями $\Delta\tilde{\nu}_{\text{cp}}$, используя одинаковое количество (не менее 4) линий в Р- и R-ветвях. Из соотношения $\Delta\tilde{\nu}_{\text{cp}} \approx 2B_e$ найдите приближённое значение вращательной постоянной B_e . Ошибка расчёта связана с зависимостью вращательной постоянной от колебательного состояния (см. разд. 6), в связи с этим возможен уточнённый расчёт п. 5а (см. ниже).

б) Рассчитайте момент инерции I_e и приведённую массу μ молекулы, а также межъядерное расстояние r_e в ней по уравнениям (15.9) – (15.11).

6. Сопоставьте рассчитанные молекулярные константы B_e , I_e , r_e , а также волновое число основной полосы $\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}$ со справочными данными.

В ходе обработки данных возможно уточнение расчёта, учитывающее зависимость вращательной постоянной B от колебательного квантового числа. Существует два варианта такого расчета, отличающиеся от основного содержанием пункта 5а.

В первом варианте в Р- и R- ветвях сопоставляют линии, соответствующие одинаковым значениям J (квантового числа исходного уровня, см. рабочую таблицу). Разность волновых чисел этих линий на основании уравнений (7.7) и (7.8) будет равна

$$\tilde{\nu}_R(J) - \tilde{\nu}_P(J) = 4B_1 \left(J + \frac{1}{2} \right) \quad (15.17)$$

Для другой пары линий, когда исходные квантовые числа J отличаются на 2, аналогично можно получить

$$\tilde{\nu}_R(J-1) - \tilde{\nu}_P(J+1) = 4B_0 \left(J + \frac{1}{2} \right) \quad (15.18)$$

По наклону линий на графиках зависимости этих разностей от $\left(J + \frac{1}{2} \right)$ определяют B_0 и B_1 .

Второй вариант уточнённого расчёта предполагает использование номера линии x , указанного в рабочей таблице. Выразив через x квантовое число J в уравнениях (7.7) и (7.8) и находя разности волновых чисел соседних линий ($\Delta\tilde{\nu}$) в Р- и R-ветвях, приходят к единому выражению зависимости этих разностей от x :

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B_1 - 2(B_0 - B_1)x \quad (15.19)$$

Построив прямую на графике зависимости $\Delta\tilde{\nu}$ от x , по наклону линии определяют $-2(B_0 - B_1)$, а по отрезку, отсекаемому линией на оси ординат (при $x = 0$), находят $2B_1$, после чего вычисляют B_0 и B_1 .

При любом варианте уточнённого расчёта, найдя B_0 и B_1 , определяют постоянную колебательно-вращательного взаимодействия $\alpha = B_0 - B_1$, затем более точно находят равновесную вращательную постоянную, выражая её из уравнения (6.1):

$$B_e = B_0 + \frac{1}{2}\alpha = B_1 + \frac{3}{2}\alpha \quad (15.20)$$

Найдя уточнённое значение B_e можно продолжить работу по основному варианту (пункты 5б и 6).

Дополнительные задания

Расчёт сумм по состояниям, выяснение распределения двухатомных молекул газа по вращательным и колебательным квантовым уровням (требуется ознакомление с материалом раздела 11).

1. Рассчитайте вращательную сумму по состояниям молекулы Q_r по уравнению (11.3) для температуры, указанной преподавателем. Число симметрии $\sigma = 1$.

2. Рассчитайте долю общего числа молекул на каждом из первых одиннадцати (включая нулевой) вращательных квантовых уровней энергии молекулы по уравнению (11.1) при температуре, указанной преподавателем. Кратность вырождения вращательных уровней $g_J = 2J + 1$.

3. Постройте график зависимости $\frac{N_J}{N} = f(J)$.

4. Рассчитайте колебательную сумму по состояниям молекулы Q_v при температурах $T_1 = 298$ К и $T_2 = 1000$ К по уравнению (11.4), предварительно вычислив характеристическую температуру θ .

5. По уравнению (11.1) рассчитайте долю общего числа молекул при 298 и 1000 К на нулевом и первом колебательных уровнях. При этом не следует забывать, что энергия колебаний на нулевом колебательном уровне не равна нулю – см. выражение (5.6). Колебательные уровни двухатомной молекулы не вырождены ($g = 1$).

6. Постройте график зависимости $\frac{N_v}{N} = f(v)$.

Работа № 52. Изучение колебательно-вращательных спектров поглощения многоатомных газов, расчёт моментов инерции молекул и равновесных межъядерных расстояний

Контрольные вопросы:

1. Типы колебаний атомов в многоатомных молекулах. Расчёт числа колебательных степеней свободы линейной и нелинейной многоатомных молекул.
2. Причины уменьшения количества полос поглощения в ИК-спектрах по сравнению с числом колебательных степеней свободы. Вырождение колебаний.
3. Классификация многоатомных молекул по моментам инерции. Понятие о вращательных спектрах поглощения многоатомных газов.
4. Тонкая вращательная структура полосы колебательно-вращательного спектра поглощения. Определение вращательной постоянной, момента инерции молекулы и межъядерного расстояния.

Разделы пособия для подготовки к работе: 1, 7–10

Задание 1. Изучение ИК-спектра поглощения газообразного аммиака. Определение частот внутримолекулярных колебаний и межъядерного расстояния r_{NH} в молекуле аммиака.

Порядок выполнения задания и обработки данных

1. Заполните аммиаком газовую кювету с толщиной поглощающего слоя 10 см. Заполнение производится под тягой. Аммиак получают из аммиачной воды. Выделяющийся при нагревании аммиачной воды газ пропускают через осушительную колонку.

2. Произведите запись спектра поглощения газообразного аммиака. Условия записи на спектрофотометре ИКС-21: область спектра $650 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Особое внимание при этом обратите на область $1200 - 800 \text{ см}^{-1}$, где должна проявиться полоса, состоящая из двух чётких максимумов Q-ветви и тонкой вращательной структуры P- и R-ветвей.

3. Считая, что волновое число основной полосы примерно равно колебательной постоянной соответствующего внутримолекулярного колебания, определите волновые числа внутримолекулярных колебаний NH_3 . В случае инверсионного удвоения полосы её волновое число определяется как среднее арифметическое между волновыми числами двух максимумов, отвечающих Q-ветви.

4. Пользуясь данными справочника [5] (табл. 110, с. 182), сопоставьте полученные данные с табличными и сделайте отнесение полос поглощения к определенным типам колебаний атомов в молекуле.

5. Найдите в спектре полосу, отвечающую деформационным симме-

тричным колебаниям в молекуле NH_3 . Внимательно рассмотрите её тонкую структуру и обозначьте P-, R- и Q- ветви. Обратите внимание на инверсионное удвоение полосы. Определите среднее значение разности волновых чисел соседних линий $\Delta\tilde{\nu}$ тонкой вращательной структуры. Для этого удобно взять 3 – 4 ближайших к Q-ветви линий в P- и R- ветвях полосы.

6. Рассчитайте значения вращательной постоянной $B_e = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{2}$ и момента инерции $I_e = \frac{h}{8\pi^2 c B_e}$ молекулы NH_3 .

7. Рассчитайте межъядерное расстояние r_{NH} , учитывая, что молекула NH_3 относится к типу симметричного волчка, для которого $I_X = I_Y \neq I_Z$. Для расчёта r_{NH} воспользуйтесь формулой для момента инерции $I_X(I_B) = I_Y(I_C)$, приведённой в справочнике ([5], табл. 108, с. 179). Угол α между связью N–H и осью симметрии (высотой пирамиды) составляет $73^{\circ}10'$.

8. Сопоставьте рассчитанное значение межъядерного расстояния r_{NH} со справочным ([5], табл. 110, с. 182).

Задание 2. Изучение ИК спектра поглощения газообразного метана. Определение частоты валентного антисимметричного колебания и равновесного межъядерного расстояния r_{CH} в молекуле CH_4 .

Порядок выполнения задания и обработки данных

1. Произведите запись спектра поглощения газообразного метана на спектрофотометре UR-10.

2. Внимательно рассмотрите полученный спектр. Найдите и обозначьте P-, R- и Q- ветви полосы поглощения, найдите тонкую вращательную структуру полосы.

3. По положению Q-ветви определите волновое число полосы поглощения, соответствующей антисимметричному валентному колебанию. Сопоставьте полученную величину со справочными данными ([5], табл. 110, с. 182).

4. Определите среднюю разность волновых чисел $\Delta\nu$ соседних линий вращательной структуры в P-ветви. Для этого удобно взять 8–10 соседних линий и определить разность волновых чисел двух крайних линий, а затем полученную разность разделить на число интервалов между линиями.

5. Рассчитайте момент инерции и равновесное межъядерное расстояние r_{CH} в молекуле метана исходя из того, что эта молекула представляет

собой правильный тетраэдр с углом Н–С–Н между связями, равным $109^{\circ}28'$ и относится к типу сферического волчка. Для расчёта $r_{\text{СН}}$ воспользуйтесь формулой для момента инерции, приведённой в справочнике ([5], табл.108, стр.179).

6. Сопоставьте полученное значение межъядерного расстояния со справочным ([5], табл. 110, с. 182).

Работа № 47. Расчёт теплоёмкости многоатомного газа по волновым числам основных полос в колебательно-вращательном спектре поглощения

Контрольные вопросы:

1. Типы колебаний атомов в многоатомных молекулах. Расчёт числа колебательных степеней свободы линейной и нелинейной многоатомных молекул.
2. Причины уменьшения количества полос поглощения в ИК-спектрах по сравнению с числом колебательных степеней свободы. Вырождение колебаний.
3. Теплоёмкость вещества, её физический смысл. Изобарная и изохорная мольные теплоёмкости идеального газа, связь между ними.
4. Определение теплоёмкости идеального газа квантово-статистическим методом. Поступательный и вращательный вклады в теплоёмкость. Определение колебательного вклада в теплоёмкость по колебательному спектру или по данным справочника ([5], табл. 110, с. 182) с учетом вырождения колебаний.

Разделы пособия для подготовки к работе: 1, 9, 10, 12

Задание 1. По колебательно-вращательному ИК-спектру поглощения газообразного аммиака определите волновые числа основных полос, сделайте отнесение полос к определённым типам колебаний с помощью данных справочника ([5], табл. 110, с. 182). Квантово-статистическим методом рассчитайте мольные изохорную и изобарную теплоёмкости газообразного аммиака при температуре 298 К. Результат расчёта C_p сравните со справочными данными ([5], табл. 44, с. 72).

По данным справочной таблицы ([5], табл. 110, с. 182) квантово-статистическим методом рассчитайте мольные изохорную и изобарную теплоёмкости газообразного хлорида фосфора PCl_3 при температуре 298 К. Результат расчёта C_p сравните со справочными данными ([5], табл. 44, с. 72).

Сравните изохорные теплоёмкости газообразных NH_3 и PCl_3 . Для этого вычислите проценты колебательной теплоёмкости в найденных значениях изохорной теплоёмкости газов, сделайте вывод о причинах их различия при одинаковых структурах молекул и типах колебаний.

Задание 2. По колебательно-вращательному ИК-спектру поглощения газообразного метана и справочным данным ([5], табл. 110, с. 182) определите волновые числа основных полос в спектре, сделайте отнесение полос к определенным типам колебаний. Квантово-статистическим методом рассчитайте мольные изохорную и изобарную теплоёмкости газообразного метана при температуре 298 К. Результат расчёта C_p сравните со справочными данными ([5], табл. 44, с. 72).

По данным справочной таблицы ([5], табл. 110, с. 182) квантово-статистическим методом рассчитайте мольные изохорную и изобарную теплоёмкости газообразного тетрахлорида углерода CCl_4 при температуре 298 К. Результат расчёта C_p сравните со справочными данными ([5], табл. 44, с. 72).

Сравните изохорные теплоёмкости газообразных CH_4 и CCl_4 . Для этого вычислите проценты колебательной теплоёмкости в найденных значениях изохорной теплоёмкости газов. Сделайте вывод о причинах их различия при одинаковых структурах молекул и типах колебаний.

Задание 3. По данным ИК-спектра поглощения газообразного монохлорметана CH_3Cl и справочным данным ([5], табл. 110, с. 182) определите волновые числа основных полос в спектре, сделайте отнесение полос к определенным типам колебаний. Квантово-статистическим методом рассчитайте мольные изохорную и изобарную теплоёмкости газообразного монохлорметана при температуре 298 К. Результат расчёта C_p сравните со справочными данными ([5], табл. 44, с. 72).

По данным справочной таблицы ([5], табл. 110, с. 182) квантово-статистическим методом рассчитайте мольные изохорную и изобарную теплоёмкости газообразного трихлорметана CHCl_3 при температуре 298 К. Результат расчёта C_p сравните со справочными данными ([5], табл. 44, с. 72).

Сравните изохорные теплоёмкости газообразных CH_3Cl и CHCl_3 . Для этого вычислите процент колебательной теплоёмкости в найденных значениях изохорной теплоёмкости газов, сделайте вывод о причинах их различия при одинаковых структурах молекул и типах колебаний.

Порядок выполнения задания и обработки данных

Процедура расчёта мольных изохорной и изобарной теплоёмкостей идеального газа описана в разделе 12.

1. Вычислите число колебательных степеней свободы молекулы газа по формуле (9.1) или (9.2).

2. Запишите выражение для изохорной теплоёмкости газа, аналогичное уравнению (12.4). Определите значения поступательной и вращательной составляющих теплоёмкости по уравнениям (12.6) – (12.9), выясните, можно ли пренебречь электронной составляющей теплоёмкости.

3. При наличии спектра определите волновые числа основных полос. Уточните данные, отнеся наблюдаемые полосы к определённому типу колебаний с помощью справочной таблицы ([5], табл. 110, с. 182).

4. Вычислите характеристические температуры колебаний θ_i по уравнению (12.11), рассчитайте значения отношения $\frac{\theta_i}{T}$.

5. Определите колебательную составляющую теплоёмкости расчётом по формуле (12.9) или с помощью справочной таблицы ([5], табл. 46, с. 93).

6. Вычислите изохорную теплоёмкость по уравнению (12.4) и затем изобарную теплоёмкость по уравнению $C_p = C_v + R$. Результат сравните со справочными данными ([5], табл. 44, с. 72).

7. Если требуется сравнить два результата расчёта для разных газов с подобной пространственной структурой молекул – выполните расчёт теплоёмкости для другого газа и объясните причину различий, если они наблюдаются. Сделайте вывод.

Приложение 1

Параметры электромагнитного излучения и границы спектральных областей

Частота ν – количество колебаний в секунду, единица – Герц, $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$

Период $T = 1/\nu$ – время одного полного колебания (с).

Длина волны λ – расстояние, проходимое волной в пространстве за период T . Для измерения длины волны в зависимости от области спектра используют единицы, являющиеся производными от основной единицы длины в СИ – метра: в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях – нанометр ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), в ближней и средней инфракрасной (ИК) областях – микрометр ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$), в дальней ИК и микроволновой областях – мм и см.

Волновое число $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ – обратная длина волны или число длин волн на единицу длины – чаще используется в ИК-спектроскопии и выражается в м^{-1} или в см^{-1} .

Энергия кванта $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\nu$, где $h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ –

постоянная Планка, $c = 2,99792 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ – скорость света в вакууме.

В физике используют также **круговую частоту** $\omega = 2\pi\nu$, её тоже можно

подставить в формулу Планка для энергии кванта: $E = \frac{h}{2\pi} 2\pi\nu = \hbar\omega$, где

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ – также постоянная Планка.

Энергию кванта выражают, как правило, в Джоулях (Дж), допускается использование также электрон-вольта (эВ); $1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$. Для указания одного моля квантов используют наименование Эйнштейн (Эн).

Наименования и границы спектральных областей

Таблица П1

Область спектра	Длина волны λ , см	Волновое число $\tilde{\nu}$, см^{-1}	Частота ν , Гц	Энергия E , кДж/Эн
Радиоволны	более 10	менее 10^{-1}	менее $3 \cdot 10^9$	менее 0,0012
Микроволновая	$10 - 10^{-1}$	$10^{-1} - 10$	$3 \cdot 10^9 - 3 \cdot 10^{11}$	0,0012 – 0,12
ИК дальняя	$10^{-1} - 5 \cdot 10^{-3}$	10 – 200	$3 \cdot 10^{11} - 6 \cdot 10^{12}$	0,12 – 2,4
ИК средняя	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$	200 – 5000	$6 \cdot 10^{12} - 1,5 \cdot 10^{14}$	2,4 – 60
ИК ближняя	$2 \cdot 10^{-4} - 0,76 \cdot 10^{-4}$	5000 – 13000	$1,5 \cdot 10^{14} - 3,9 \cdot 10^{14}$	60 – 155
Видимая	$0,76 \cdot 10^{-4} - 0,4 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^{14} - 7,5 \cdot 10^{14}$	155 – 300
УФ ближняя	$0,4 \cdot 10^{-4} - 0,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^{14} - 1,5 \cdot 10^{15}$	300 – 598
УФ дальняя	$0,2 \cdot 10^{-4} - 10^{-6}$	$5 \cdot 10^4 - 10^6$	$1,5 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{16}$	598 – 12000
Рентгеновское и γ -излучение	менее 10^{-6}	более 10^6	более $3 \cdot 10^{16}$	более 12000

Приложение 2

Вывод уравнения для расчёта приведённой массы μ гетероядерной двухатомной молекулы с массами атомов m_1 и m_2 , находящимися от центра масс на расстояниях r_1 и r_2 соответственно

Исходные выражения:

$$\text{межъядерное расстояние } r = r_1 + r_2 \quad (\text{п.1})$$

$$\text{момент инерции } I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2 \quad (\text{п.2})$$

$$\text{условие центра масс } m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (\text{п.3})$$

Выражая m_2 из (п.3), получаем:

$$m_2 = \frac{m_1 r_1}{r_2},$$

подставляем это в выражение для суммы масс $m_1 + m_2$ и преобразуем:

$$m_1 + m_2 = m_1 + \frac{m_1 r_1}{r_2} = m_1 \left(1 + \frac{r_1}{r_2} \right) = m_1 \frac{r_2 + r_1}{r_2} = m_1 \frac{r}{r_2} \quad (\text{п.4})$$

Сопоставляя первое и последнее выражение в (п.4), выразим r_2 :

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \quad (\text{п.5})$$

Аналогично может быть выведено подобное выражение для r_1 :

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \quad (\text{п.6})$$

Подставляя (п.5) и (п.6) в (п.2), получим:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \frac{m_1 m_2^2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 + \frac{m_1^2 m_2}{(m_1 + m_2)^2} r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2,$$

откуда следует выражение (3.5) для приведенной массы молекулы:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Приложение 3

Материальный баланс для слабого электролита НА, диссоциирующего в растворе на два иона

Цель составления баланса в данном случае заключается в получении выражений для равновесных молярных концентраций ионов и недиссоциированных молекул. Степень диссоциации α по определению равна доле количества продиссоциировавших молекул по отношению к исходному их числу или аналогичному отношению чисел моль:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{исходное}}} = \frac{n_{\text{дисс}}}{n_{\text{исходное}}} \quad (\text{п.7})$$

Будем считать, что объём раствора в результате диссоциации не изменяется ($V = \text{const}$), в этом случае числа моль пропорциональны молярным концентрациям: $n_i = c_i V$. Составим материальный баланс диссоциации, традиционно записывая под уравнением процесса три строки с выражениями для числа моль соответствующего реагента или продукта – исходного, прореагировавшего и оставшегося в равновесии. Исходную концентрацию раствора электролита обозначим буквой c .

	НА	\rightleftharpoons	H ⁺	+	A ⁻
Исходное	cV		0		0
Прореагировало, или образовалось	$x = \alpha cV$		$x = \alpha cV$		$x = \alpha cV$
В равновесии	$cV - \alpha cV =$ $= (c - \alpha c)V$		αcV		αcV

Количество моль продиссоциировавших молекул НА, обозначенное буквой x во второй строчке баланса, связано со степенью диссоциации в соответствии с уравнением (п.7): $\alpha = n_{\text{дисс}} / n_{\text{исходное}} = x / (cV)$, откуда $x = \alpha cV$. Разделим выражения в третьей строке баланса на объём и получим уравнения для равновесных молярных концентраций:

$$c_{\text{НА}} = c - \alpha c, \quad c_{\text{H}^+} = c_{\text{A}^-} = \alpha c$$

подстановка которых в выражение (14.8) для константы диссоциации K_c даёт уравнение, называемое *законом разведения Оствальда*:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{A}^-}}{c_{\text{НА}}} = \frac{\alpha c \cdot \alpha c}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Приложение 4

Распределение цвета по длинам волн в видимом спектре

400 – 420 нм	фиолетовый	560 – 600 нм	жёлтый
420 – 450 нм	синий	600 – 650 нм	оранжевый
450 – 490 нм	голубой	650 – 760 нм	красный
490 – 560 нм	зелёный		

Приложение 5

Молекулярные константы некоторых двухатомных молекул

Молекула	r_e , Å	B_e , cm^{-1}
H^{19}F	0,917	20,896
H^{35}Cl	1,275	10,606
H^{79}Br	1,414	8,485
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	1,1283	1,9313
$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$	1,535	0,8200
$^7\text{Li}^{19}\text{F}$	1,564	1,345
$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$	2,345	0,1844
$^{208}\text{Pb}^{80}\text{Se}$	2,402	0,0506
$^6\text{Li}^{35}\text{Cl}$	2,021	0,7065
$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$	1,929	0,3035
$^{118}\text{Sn}^{32}\text{S}$	2,209	0,1369
$^{207}\text{Pb}^{32}\text{S}$	2,287	0,1163

Приложение 6

Варианты исходных данных к работе № 50

Волновые числа линий вращательных спектров
CO, HCl, HF ([5], табл.105, стр.174)

или

частоты поглощаемого электромагнитного излучения (в МГц), соответствующие линиям чисто вращательного спектра поглощения двухатомного газа (следующая ниже таблица по данным [9]). Указаны вращательные квантовые числа уровней, между которыми происходит переход. Энергия колебаний атомов соответствует нулевому колебательному уровню. Постоянная колебательно-вращательного взаимодействия α дана в м^{-1} . Если в таблице не даны значения для некоторых переходов, это указывает на отсутствие этих данных в источнике [9].

$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ $\alpha=1,75$		$^{12}\text{C}^{32}\text{S}$ $\alpha=0,592$		$^7\text{Li}^{19}\text{F}$ $\alpha=2,03$	
0 → 1	115271,20	0 → 1	48991,00	0 → 1	80048,16
1 → 2	230537,97	1 → 2	97981,01	1 → 2	160096,33
2 → 3	345795,99	2 → 3	146969,04	2 → 3	240123,47
3 → 4	461040,81	3 → 4	195954,16	3 → 4	320125,36
4 → 5	576267,93	4 → 5	244935,74	4 → 5	400095,62
5 → 6	691472,98			5 → 6	480019,73
6 → 7	806651,72				
$^{133}\text{Cs}^{19}\text{F}$ $\alpha=0,118$		$^{208}\text{Pb}^{80}\text{Se}$ $\alpha=0,013$		$^6\text{Li}^{35}\text{Cl}$ $\alpha=0,801$	
1 → 2	22038,51	2 → 3	9089,92	0 → 1	47941,64
2 → 3	33057,27	3 → 4	12119,88	1 → 2	95876,94
8 → 9	99156,07	4 → 5	15149,83	2 → 3	143812,25
9 → 10	110168,82	7 → 8	24239,42	3 → 4	191734,87
12 → 13	143197,76	8 → 9	27269,15	4 → 5	239644,77
15 → 16	176209,64	9 → 10	30298,89	5 → 6	287538,84
16 → 17	187209,28			6 → 7	335413,85
18 → 19	209200,72				
19 → 20	220192,34				
20 → 21	231181,21				
27 → 28	308009,12				
$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ $\alpha=0,144$		$^{118}\text{Sn}^{32}\text{S}$ $\alpha=0,0506$		$^{207}\text{Pb}^{32}\text{S}$ $\alpha=0,044$	
0 → 1	18154,88	1 → 2	16440,11	1 → 2	13931,43
1 → 2	36309,63	2 → 3	24660,08	2 → 3	20897,05
2 → 3	54464,08	3 → 4	32879,97	3 → 4	27862,59
				4 → 5	34828,11

ЛИТЕРАТУРА

1. Белевский С. Ф. Спектрохимия. Двухатомные молекулы: учебное пособие/ под ред. Ю. Я. Харитонова.– М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1985.– 72 с.
2. Белевский С. Ф. Введение в практические работы по спектрохимии. Колебательные спектры многоатомных молекул. Электронные спектры: учебное пособие/ под ред. Ю. Я. Харитонова.– М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1982.– 80 с.
3. Белевский С. Ф., Саруханов М. А. Практические работы по физической химии. Вып. I. Колебательные спектры. Практическое руководство/ под ред. Ю. Я. Харитонова.– М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.– 48 с.
4. Белевский С. Ф., Саруханов М. А. Практические работы по физической химии. Вып. 2. Электронные спектры. Практическое руководство/ под ред. Ю. Я. Харитонова.– М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980.– 44 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин/ под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой.– Л. : Химия, 1983. – 232 с.
6. Вишняков А. В., Кизим Н. Ф. Физическая химия: учебник. – М.: Химия, 2012. – 840 с.
7. Мальцев А. А. Молекулярная спектроскопия.– М. : Изд-во МГУ, 1980. – 272 с.
8. Кизель В. А. Практическая молекулярная спектроскопия. – М. : Изд-во МФТИ, 1998.– 256 с.
9. Lovas F. J, Tiemann E. Microwave spectral tables. J. Phys. Chem. Ref. Data. V. 3, No. 3. 1974. pp. 609–769.
10. Молекулярные постоянные неорганических соединений: справочник/ К. С. Краснов, Н. В. Филиппенко, В. А. Бобкова и др.; под ред. К. С. Краснова – Л. : Химия, 1979.– 448 с.
11. Физические величины: справочник/А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991.– 1232 с.
12. Практикум по физической химии. учеб. пособие для вузов/ под ред. С. В. Горбачёва, – М. : Высшая школа, 1974.– 496 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение, постановка задачи	3
1. Спектры и их классификация	4
2. Молекулярные спектры поглощения – основное уравнение	6
3. Описание вращения двухатомных молекул газа	7
4. Вращательные спектры поглощения двухатомных газов	9
5. Описание колебаний атомов в двухатомных молекулах	12
6. «Жесткий осциллятор» или как соединить несоединимое?	17
7. Колебательно-вращательные спектры поглощения двухатомных газов	18
8. Энергия вращения и вращательные спектры многоатомных молекул	25
9. Колебательные состояния многоатомных молекул	27
10. Общие представления о колебательных спектрах поглощения многоатомных газов	30
11. Расчет заселенности квантовых уровней энергии молекул газа	37
12. Расчет теплоёмкости идеального газа квантово-статистическим методом	39
13. Закон светопоглощения Ламберта–Бугера–Беера	44
14. Изучение равновесия диссоциации слабых электролитов в растворах	49
15. Практические работы по спектроскопии	54
Работа №42. Расчет константы диссоциации слабого электролита по электронным спектрам поглощения растворов	54
Работа №50. Изучение чисто вращательных спектров поглощения двухатомных газов, расчет момента инерции молекулы и равновесного межъядерного расстояния	59
Работа №51. Изучение колебательно-вращательных спектров поглощения двухатомных газов, расчет момента инерции молекулы и равновесного межъядерного расстояния	62
Работа №52. Изучение колебательно-вращательных спектров поглощения многоатомных газов, расчет моментов инерции молекул и равновесных межъядерных расстояний	67
Работа №47. Расчет теплоёмкости многоатомного газа по волновым числам основных полос в колебательно-вращательном спектре поглощения	69
Приложение	72
Литература	77

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
СПЕКТРОХИМИЯ
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Составители: ГРЕБЕННИК Андрей Владимирович,
КРЮКОВ Александр Юрьевич

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 06.09.2017 г. Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. 4,7. Уч.-изд. л. 5,9. Тираж 200 экз. Заказ №
Российский химико-технологический университет имени Д. И.
Менделеева
Издательский центр
Адрес университета и издательского центра
125047 Москва, Миусская пл., 9