

# Infrarød-spektroskopi

Sebastian Borgund Hansen  
3r, Nørre Gymnasium

16. december 2016

# Indhold

<b>1</b>	<b>Kovalente bindinger og organiske molekyler</b>	<b>3</b>
1.1	Elektroner . . . . .	3
1.2	Orbitaler . . . . .	4
1.3	MO-teori og hybridisering . . . . .	6
1.3.1	Hybridisering . . . . .	8
1.4	Den Organiske kemi . . . . .	8
1.4.1	Kovalente bindinger . . . . .	8
<b>2</b>	<b>IR-Spektroskopi</b>	<b>10</b>
2.1	Fysikken bag . . . . .	10
2.1.1	Arbejde og Hookes lov . . . . .	10
2.1.2	Udledning af Hookes lov . . . . .	11
2.1.3	Harmoniske svingninger . . . . .	13
2.1.4	Udledning af frekvens og positionsfunktion for harmonisk bevægelse . . .	13
2.2	Forsøg med Hooks lov . . . . .	16
2.2.1	Forsøg 1 . . . . .	16
2.2.2	Forsøg 2 . . . . .	17
2.2.3	Forsøg 3 . . . . .	18
2.2.4	Forsøg 4 . . . . .	18
2.3	Den bagvedlæggende kemi . . . . .	19
2.3.1	Fjederkonstanten for bindingen mellem diatomiske molekyler . . . . .	21
2.4	IR-analyse af stofferne paracetamol, ibuprofen og R-limonen . . . . .	22

# Kapitel 1

## Kovalente bindinger og organiske molekyler

Mange kemiske forbindelser indeholder ikke ioner, men består i stedet af atomer, som er bundet tæt sammen i det vi kalder molekyler. Disse bånd, der holder atomerne sammen, formes når de omkredsede elektroner deles af de to kerner og derfor skaber noget stabilitet. Et sådan bånd kaldes et kovalent bånd. I modsætning til ion-bindinger dannes kovalente bindinger når ingen af de to atomkerner der indgår i bindingen har en stor nok elektronegativitet til at *rive* elektronen væk fra det andet atom. Et af de simpleste eksempler på en kovalent binding er molekylet  $H_2$ . Kovalente bindinger er af stor betydning for den infrarøde-spektroskopi på grund af kovalente bindinger kan betragtes som fjedre som vi fra fysikkens verden kender meget til.

Vi vil se nærmere på dette i de følgende afsnit men først vil vi indledningsvist snakke om atomernes elektronkonfiguration.

### 1.1 Elektroner

Fra fysikkens verden ved vi følgende ting om elektroner.

1. En elektrons position kan ikke bestemmes nøjagtigt. Det vi til gengæld kan sige noget om, er den orbital som elektronen befinder sig i. Vi kan bestemme størrelsen og formen på den orbital hvor der er en relativt stor chance for at finde den enkelte elektron i.
2. De orbitaler som elektronerne bevæger sig i karakteriseres ved en kvantenumrene  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Når  $n$  bliver større bliver afstanden til kernen større. Tilsvarende bliver energierne for orbitalerne også større med et større  $n$ . For  $n$  større end 1 kan der godt være forskellige orbitaler, som har samme værdi for  $n$ . En elektronskal indeholder orbitaler med samme værdi for  $n$ . Vi kan derfor vælge at benævne skallerne ved deres kvantenumre 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 eller respektivt med bogstaverne  $K, L, M, N, O, P, Q$ .
3. Orbitaler, som har den samme værdi for  $n$  har nødvendigvis forskellige former. Her kan der referes til  $2s$  og  $2p$  orbitalerne, der behandles i afsnit 1.2.

4. Da elektroner er fermioner har de en spin-værdi på enten  $\frac{1}{2}$  eller  $-\frac{1}{2}$  som respektivt er værdierne for spin-op og spin-ned elektroner, der tit og ofte skrives som små pile der vender opad eller nedad.
5. Der kan maksimalt være 2 elektroner i hver orbital.

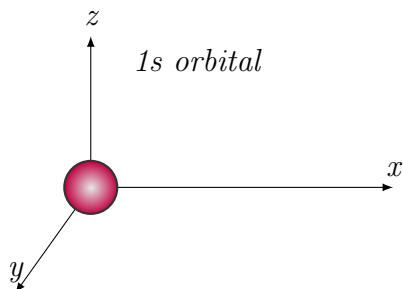
Det er desuden værd at noteres sig, at for et atom med mere end 2 elektroner gælder det for energierne for elektronerne i orbitalerne at:

$$s \text{ elektroner} < p \text{ elektroner} < d \text{ elektroner} < f \text{ elektroner}$$

Da der kan være 2 elektroner i første skal, 8 i anden, 18 i tredje, 32 i den fjerde osv.. og atomer som udgangspunkt gerne vil have en så lav energi som muligt vil elektronerne starte med at fylde de orbitaler ud med lavest energiniveau først. Måden hvorpå elektronerne fylder orbitalerne ud er ved først at fylde en spin-op elektron i orbitalen og dernæst en spin-ned elektron i orbitalen. Dette gør sig gældende for s-orbitalerne, men for de andre orbitaler, navngivligt p, d og f orbitalerne, vil der først blive puttet en elektron i hver orbital før de fortsættes med at blive fyldt op. Dette leder os til orbitaler.

## 1.2 Orbitaler

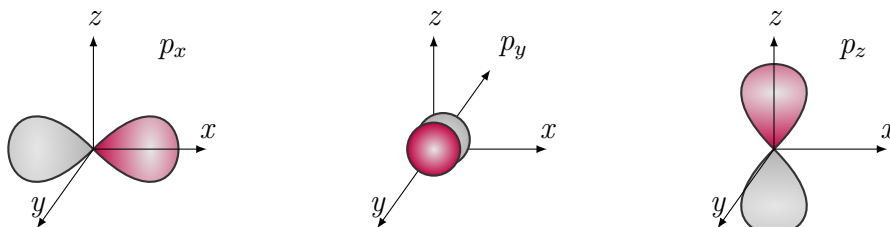
For at opnå en dybere forståelse af hvorfor atomer vælger at gå sammen om at danne kovalente bindinger ser vi os nødsaget til lige at betragte et enkelt atoms elektronkonfiguration. De subatomare entiteter som elektroner er opfører sig ikke lige så pænt som Bohr formulerede i hans atommodel, hvor elektronerne bevæger sig i cirkulære baner, eller skaller, rundt omkring atomets kerne. Ifølge nyere teori har elektronerne en chance for at eksistere i visse områder omkring atomet som forklaret i forrige afsnit. Det laveste energiniveau en elektron kan befinde sig i, når det bevæger sig rundt om atomkernen er kugleformet og har tildelt navnet 1s orbitalen. Figur 1.2 er en skitse af 1s orbitalen plottet i det kartesiske plan.



Figur 1.1: 1s orbital

I s-orbitalerne er der plads til netop 2 elektroner. At den første orbital hedder 1s henviser til at den tilhører skal 1. I 2. skal tilhører elektronerne 2s orbitalen. S på grund af orbitalerne som elektronerne forventes at være i har den samme form som 1s orbitalen og 2 fordi orbitalen knytter sig til den 2. skal. Orbitalen ligner 1s orbitalen til forveksling, men vil have en større

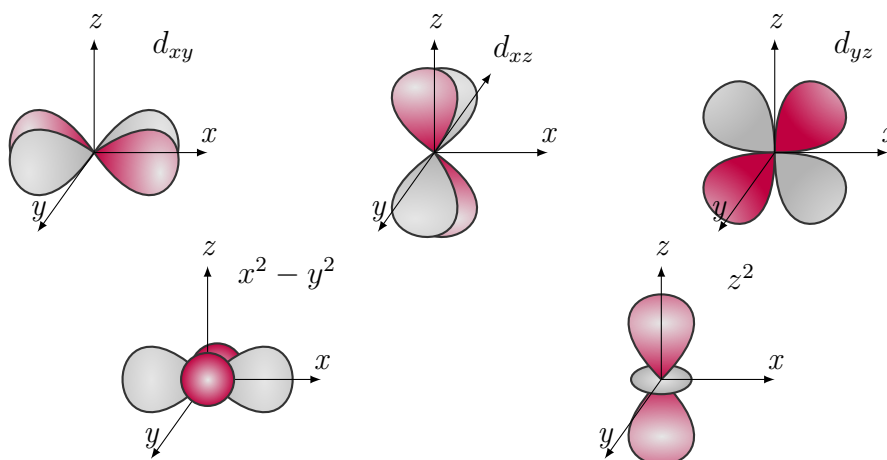
radius da elektronerne der befinder sig i denne orbital har mere energi. Da vi ved, at der skal være 8 elektroner i den 2. skal for, at oktetreglen er opfyldt og atomerne derfor er stabile mangler vi stadigvæk at placere 6 elektroner. Disse elektroner vil befinde sig i de såkaldte p-orbitaler. Der eksisterer 3 forskellige p-orbitaler, som ligner sløjfer og som hver især indeholder 2 elektroner. De tre p-orbitaler benævnes respektivt  $p_x$ ,  $p_y$  og  $p_z$ , de er ortogonale på hinanden og ligger hhv. langs x-, y- og z-aksen. De er på figur 2 illustreret i et kartesisk koordinatsystem.



Figur 1.2:  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  orbital

I 3 skal kan der være 18 elektroner. Disse elektroner bliver først fyldt ind i en 3s orbital, der ligner både 1s og 2s orbitalen i og med, at den er kugleformet. Radius på 3s orbitalen er større end på 2s orbitalen grundet det højere energiniveau. 6 af de resterende 16 elektroner kan dernæst findes i 3p orbitalerne. Der er, ligesom 2p-orbitalerne, også tre 3p-orbitaler -  $3p_x$ ,  $3p_y$  og en  $3p_z$  orbital. For det illustrative formål kan vi bare betragte 2p-orbitalerne. 3p-orbitalerne ligner dem, men elektronerne kan bare befinde sig i større sløjfer end 2p-orbitalerne.

Nu har vi kigget på de simpleste af orbitalerne, s- og p-orbitalerne. Der eksisterer også d og f orbitaler. f-orbitalerne vil jeg ikke beskæftige mig med, men p-orbitalerne er illustreret figur 3. (Se figur 3 og 4)



Figur 1.3:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $x^2 - y^2$ ,  $z^2$  orbitalerne

## 1.3 MO-teori og hybridisering

I molekylær orbital teori ses der på fordelingen af elektroner i molekyler på samme måde som vi ser på fordelingen af elektroner i atomer.<sup>1)</sup> Måden hvorpå vi bestemmer hvordan en elektron opfører sig på i et molekyle er ved hjælp af kvantemekanik og en bølgefunktion  $\Psi$ . På denne måde kan energien af en elektron og formen på det område hvori en elektron bevæger sig i bestemmes. Dette vil jeg kun berøre sporadisk. Som vi i afsnit 1.1 fandt ud af, i hvilke områder elektroner havde størst chance for at eksistere. Disse områder kaldte vi orbitaler. På samme måde som atomer har molekyler også orbitaler hvor elektronerne har en stor chance for at blive fundet i. Forskellen på atomer og molekyler er, at elektroner i molekyler kan findes nær en hvilken som helst kerne i molekylet i stedet for den ene kerne, som orbitalen hører til for et atom. Dette er netop hvorfor vi kalder disse orbitaler for molekylære elektronorbitaler eller bare molekylære orbitaler. Ligesom atomare orbitaler er molekylære orbitaler også fyldt når de indeholder præcist 2 orbitaler med modsat spin.

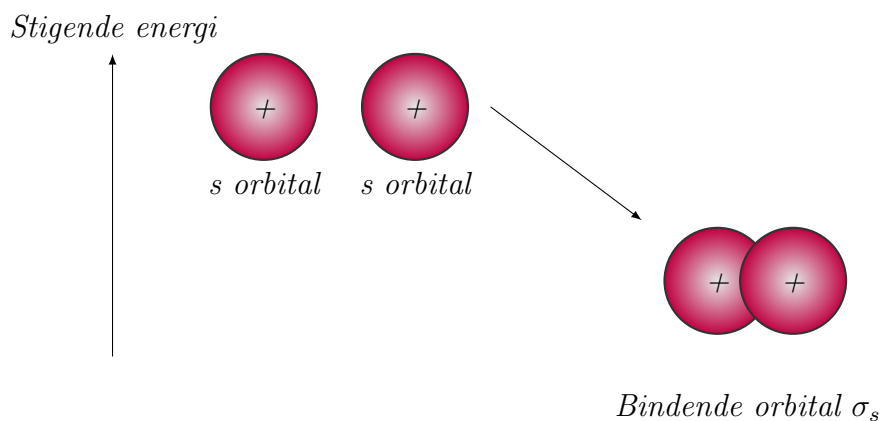
Da vi så de atomare orbitaler gav vi dem navnene, s,p,d og f. Molekylære orbitaler har også navne, men der vil i denne opgave ligge et fokus på  $\pi$ -orbitaler og  $\sigma$ -orbitaler. Lad os som eksempel betragte et eksempel på et homonukleært diatomisk molekyle som  $H_2$ . De to hydrogenatomer der er bundet sammen har hver deres egen elektron, men når de er sig tilpas tæt nok på hinanden vil elektronerne befinde sig mere eller mindre mellem de to kerner. Da elektronerne er negativt ladede og de 2 hydrogenkerner er positivt ladede, vil elektronerne blive tiltrukket af begge kerner og have et lavere niveau af energi end de ville have isolerede.<sup>2.1.3</sup> Da elektronerne søger at have en så lav energi som muligt vil de befinde sig mellem de to kerner og stabilisere molekylet. Denne slags orbitaler kaldes **bindende** orbitaler, da de som navnet antyder binder molekylet sammen. Da der stadigvæk kun er plads til 2 atomer i i en orbital, vil elektroner der ikke kan indgå i bindende orbitaler indgå i anti-bindende orbitaler. Disse orbitaler er med til at destabilisere molekyler og er en af grundene til at alle atomer kan gå i forbindelse med hinanden. De anti-bindende orbitaler findes ved at tage to orbitaler der overlapper hinanden og fjerne deres overlap. Nu er orbitalen ikke mellem atomerne mere og vil derfor ikke stabilisere molekylet længere. På figur 1.3 er det illustreret hvordan to atomare orbitaler går sammen om at danne en bindende  $\sigma_s$  orbital.

Denne bindende  $\sigma$ -orbital er faktisk det vi også kender som en  $\sigma$ -binding eller en kovalent binding. Kovalente bindinger er netop defineret som molekylære bindinger, der involverer at to atomer deler deres elektroner.

På samme måde som med  $\sigma$ -orbitalerne dannes  $\pi$ -orbitalerne ved, at to atomers befinder sig tæt på hinanden og elektronerne kan få en lavere energi ved at befinde sig i det sted hvor orbitalerne overlapper.  $\pi$ -orbitalerne adskiller sig alligevel fra  $\sigma$ -orbitalerne ved ikke at kunne

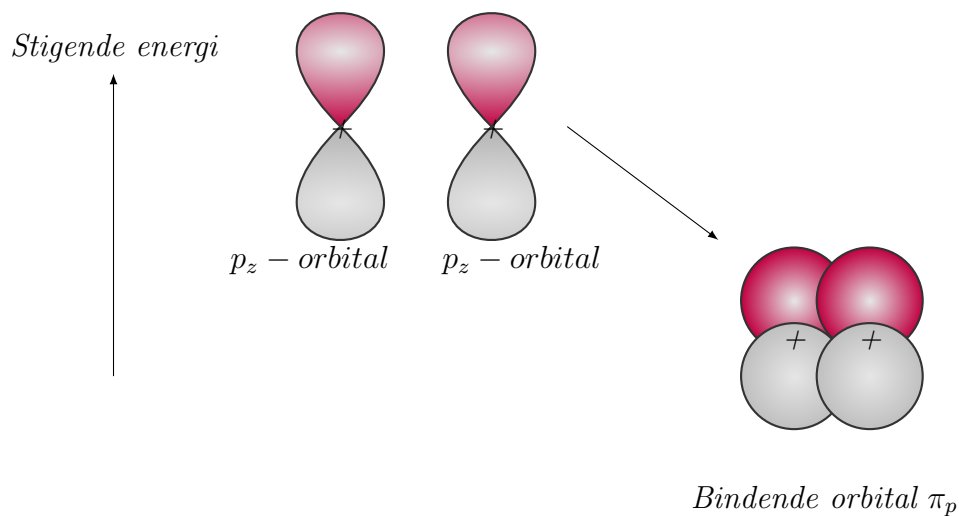
---

<sup>1</sup>Sears, Zemansky, Young, 1987, s. 186 [?]

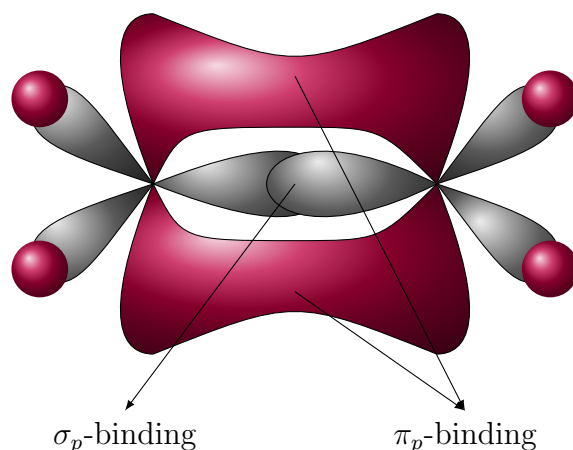


Figur 1.4: 1s orbital

blive dannet af overlap mellem s-orbitaler. En illustration af hvordan  $\pi$ -bindinger dannes ved et overlap af p-orbitaler: se figur 5.

Figur 1.5:  $\pi$  - binding

Nu har vi set på både  $\sigma$ -orbitaler /bindinger og  $\pi$ -orbitaler / bindinger - men hver for sig. Hvis de to orbitaler eksisterer sammentidigt i et molekyle har vi faktisk en dobbeltbinding. Dobbeltbindinger er netop en  $\sigma$ - og en  $\pi$ -binding. Illustret som en tegning ville det se ud på følgende måde, se Figur 6:



figur 6:

$\sigma$ -bindingerne er de stærkeste af de kovalente bindinger. Dernæst kommer  $\pi$ -bindingerne. blabla MO teori...

Det er nemlig ikke alle atomer, der har mulighed for at danne kovalente bindinger imellem sig. Når 2 atomer går sammen om at danne en kovalent binding er det fordi, at de hver især er ustabile. At de er ustabile er ens betydende med, at de ikke har deres orbitaler af højeste energiniveau fyldt ud. Hver orbital vil gerne have en spin-op og en spin-ned elektron. Når nogle atomer så alligevel ikke vælger at gå sammen og danne en kovalent binding er det enten fordi, at de har for mange mange elektroner til, at de kun kan befinde sig mellem atomerne og danne en bindende  $\sigma$ -binding og derfor befinder sig i en orbital, der kræver et højere energiniveau og derfor er anti-bindende.

### 1.3.1 Hybridisering

memes<sup>2</sup>)

## 1.4 Den Organiske kemi

Organisk kemi er *carbonforbindelsernes kemi* (Quote kemi A bog). Når vi ser på organisk kemi vil alle de bindinger vi betragter være kovalente. Vi

### 1.4.1 Kovalente bindinger

Så det vi fandt ud af i dette afsnit var, at når 2 atomer går sammen og deler deres elektroner for at opnå en lavere energitilstand dannes nogle bindinger som vi kalder kovalente bindinger. Kovalente bindinger dannes når atomer, der har lige stor tilbøjelighed til at afgive elektroner mødes. Et eksempel på et organisk molekyle, der dannes kovalente bindinger er ethylen. Her ses det tydeligt hvordan de to p-orbitaler går sammen i midten af molekylet om at lave en  $\sigma_p$ - (se figur 6). Delte elektroner findes primært mellem de positivt ladede atomkerner og den elektrostatiske tiltrækning mellem de to positivt ladede kerner og de to negativt ladede elektroner

<sup>2</sup>Sears, Zemansky, Young, 1987, s. 186 [?]



holder molekylet sammen. Det bånd der bliver dannet som et resultat af førnævnte er meget stærkt.

# Kapitel 2

## IR-Spektroskopi

### 2.1 Fysikken bag

#### 2.1.1 Arbejde og Hookes lov

I den daglige omtale er arbejde et fysisk aktivitet der kræver energi. I fysikken bruger vi derimod arbejde som et udtryk for en kraft der virker på en genstand over en given distance. Arbejdet,  $A$ , som en genstand er blevet tilført på en strækning,  $s$ , med en kraft,  $F$ , er givet ved formelen

$$A = F \cdot s.$$

Dette er dog under antagelse af at kraften der virker på objektet er konstant samt at flytningen af objektet er i samme retning som kraften virker. Vi støder dog ind i problemer med at bestemme energien ud fra denne formel, hvis vi ser på et system hvor kraften bliver større jo længere væk fra startstedet,  $s_0$ , objektet bevæger sig. Formod nu, at vi ser på et objekt der bevæger sig langs en ret linje og hvor kraften bliver større jo længere vi flytter objektet. Da vil det samlede arbejde,  $\sum A$  være lig summen af alle de kræfter der har virket på objektet, siden størrelsen **arbejde** er en skalar.

$$\sum A = A_1 + A_2 + \dots + A_{n-1} + A_n$$

For at bestemme denne størrelse deler vi den afstand,  $s$ , som objektet bevæger sig op i mindre dele  $\Delta x_1$ ,  $\Delta x_2$  osv. Vi deler disse afstande op i tilstrækkeligt små længder sådan at kraften der virker over de enkelte afstande er omtrent konstant. På denne måde kan vi beregne et totale arbejde som:

$$A = F_1 \cdot \Delta x_1 + F_2 \cdot \Delta x_2 + \dots$$

Når vi får tilstrækkeligt mange længder og længderne samtidigt går mod at blive uendeligt små vil denne størrelse gå mod at blive integralet af  $F$  fra  $x_1$  til  $x_2$ :

$$A = \int_{x_1}^{x_2} F dx$$

Det er netop dette princip som Hookes lov benytter sig af. Hookes lov siger, at for en perfekt fjeder vil kraften direkte proportional til afstanden som fjederen er udtrukket.

$$F = kx$$

hvor  $k$  er stivheden af fjederen,  $F$  er kraften og  $x$  er den længde som fjederen er trukket ud. Med en perfekt fjeder skal der forstås at denne formel gælder uanset hvor langt man strækker fjederen ud eller presser den sammen. Dette er naturligvis en grov antagelse, men det er en god fysisk beskrivelse for at beregne størrelsen af en fjederkraft. Vi vil nu se på udledningen af denne sammenhæng.

Der vil her blive taget udgangspunkt i formelen

$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r - r_0)^2 \quad (2.1)$$

Hvor  $V$  beskriver den potentielle energi en fjeder har når den er strukket en distance  $r$  ud fra hvilelængden  $r_0$ .

### 2.1.2 Udledning af Hookes lov

Betragt den potentielle energi af en fjeder givet ved

$$V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r - r_0)^2 \quad (2.2)$$

Sæt nu  $r_0 = 0$  og lad den initiale længde  $r_i = r$  og den endelige udstrækningslængde  $r_e = r + \Delta r$ . Hvis vi ser på ændringen i den potentielle energi for systemet får vi da:

$$\Delta V = V_e - V_i = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r + \Delta r)^2 - \frac{1}{2} \cdot k \cdot r^2 \quad (2.3)$$

Vi skriver  $(r + \Delta r)^2$  ud og får:

$$\Delta V = V_e - V_i = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r^2 + 2r\Delta r + \Delta r^2) - \frac{1}{2} \cdot k \cdot r^2 \quad (2.4)$$

I ligningen betragter vi nu de to størrelser  $\frac{1}{2} \cdot k \cdot r^2$  og  $-\frac{1}{2} \cdot k \cdot r^2$ . Disse to størrelser går ud med hinanden og efterlader os med

$$\Delta V = kr\Delta r + \frac{1}{2} \cdot k \cdot \Delta r^2 \quad (2.5)$$

Vi noterer os nu, at det første led på højresiden af lighedstegnet er lineært i  $\Delta r$  og at det andet led på højresiden af lighedstegnet er kvadreret i  $\Delta r$ .  $\Delta r$  er en infinitesimal i kalkulus, hvilket betyder at størrelsen  $\Delta r$  er meget mindre end 1. Når man så vælger at kvadrere noget der er strengt mindre end 1 og  $\Delta r$  er så lille som muligt, hvilket er naturligt i kalkulusregning, går størrelsen  $\frac{1}{2} \cdot k \cdot \Delta r^2$  mod 0. Så vi ender med

$$\Delta V = kr\Delta r \quad (2.6)$$

Dette udtryk beskriver altså ændringen i den potentielle energi når vi udstrækker fjederen  $\Delta r$ , der er en meget lille størrelse.

Vi ser nu på ændringen for energi i et system, der er givet ved formlen

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta E_{pot} \quad (2.7)$$

Ændringen i energi for et system er lig summen af ændringen i potentiel energi og kinetisk energi.

Dette skulle meget gerne være lig 0 og vi får da

$$\Delta E = \Delta E_{kin} + \Delta V = 0 \quad (2.8)$$

Hvilket, hvis størrelsen for den potentielle energi givet ved  $\Delta V = kr\Delta r$  substitueres ind i stedet for  $V$  i ligning giver

$$\Delta E_{kin} + kr\Delta r = 0 \rightarrow \Delta E_{kin} = -kr\Delta r \quad (2.9)$$

Nu vil vi bruge det fysiske resultat

$$\Delta E_{kin} = A = \mathbf{F} \times \Delta \mathbf{r} = F \cdot \Delta r (\text{Arbejde} - \text{Energiteoremet}) \quad (2.10)$$

Notér at der i dette tilfælde regnes på en fjeder og der da kan ses bort fra at  $F$  og  $\Delta r$  begge normalt er vektorer og arbejdet da skal beregnes som krydsproduktet af de to vektorer da fjederen udstrækkes i samme retning som fjederen trækkes. Vi tillader os da at regne arbejdet som  $F \cdot \Delta r = A$ .

Nu bruger vi resultatet

$$\Delta E_{pot} = \mathbf{F} \times \Delta \mathbf{r} = F \cdot \Delta \mathbf{r} = -kr\Delta r \quad (2.11)$$

Ved division på begge sider af lighedstegnet af ligningen

$$F \cdot \Delta r = -kr\Delta r \quad (2.12)$$

Får vi det ønskede resultat:

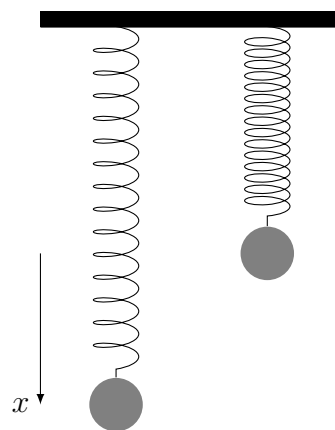
$$F = -k \cdot r \quad (2.13)$$

### 2.1.3 Harmoniske svingninger

En oscillerende bevægelse er en bevægelse hvor et objekt, som bliver flyttet fra sit hvilested og sluppet vil bevæge sig tilbage mod sit hvilested, hvor det vil bevæge sig forbi sit hvilested for igen at foretage gentagelser af netop dette for til slut at ende på sit hvilested igen. Dette kan eksempelvis ses hos penduler og masser bundet til fjedre.

Eksemplet der vil blive betragtet i dette kapitel er oscillerende bevægelse, der er hensigtsmæssig i forhold til at forstå IR-spektroskopier. Vi vil se på en masse der er bundet til en fjeder. se figur 2.1.

Med udgangspunkt i figur 2.1 vil vi se på en masse der i den ene ende er fastgjort til noget stationært og i den anden ende er fastgjort til en kugle med en masse. Når kuglen ikke påvirkes af andre ydre kræfter en tyngdekraften vil kuglen opnå en hviletilstand hvor fjederkraften er lige så stor som tyngdekraften. Vi sætter denne hviletilstand til  $x_0 = 0$ . Når vi så begynder at påvirke system med en ydre kraft ved f.eks. at hive i kuglen vil fjederen svare tilbage ved at trække endnu hårdere i kuglen. Hvis vi op som den positive retning vil vi på figur 2.1 have flyttet kuglen en afstand  $-x$  væk fra sin hvileposition vil fjederkraften givet ved Hookes lov, der blev beskrevet i 2.1.2 være givet ved  $F_x = -k \cdot x$ . Hvor  $F$  er fjederkraften,  $k$  er fjederkonstanten for den givne fjeder og  $x$  er afstanden flyttet fra hvilepositionen  $x_0$



Figur 2.1: Fjeder der trækkes i

### 2.1.4 Udlledning af frekvens og positionsfunktion for harmonisk bevægelse

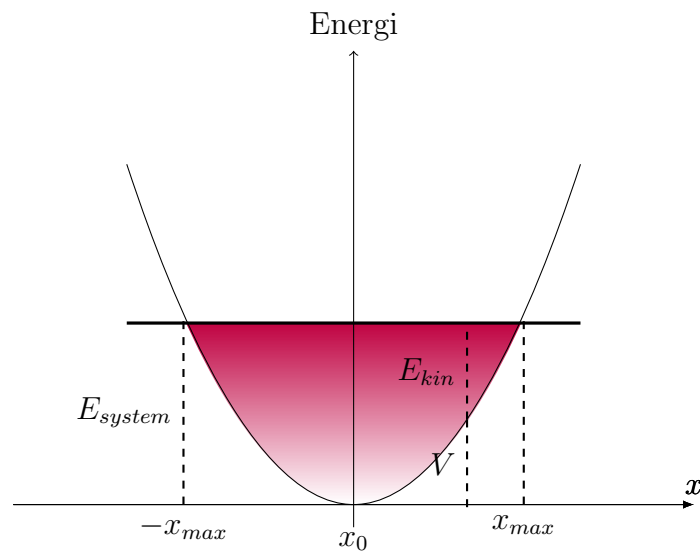
Antag nu at Hookes lov gælder og at bevægelsen udelukkende foregår i y-aksens retning. Newton II giver da

$$F_x = -k \cdot x = m \cdot a_x = m \cdot x'' \rightarrow a_x = -\frac{k}{m} \cdot x$$

Hvis massen,  $m$ , af objektet der er fæstnet til fjederen er konstant er størrelsen  $\frac{k}{m}$  bare en konstant og da er  $a_x \propto x$  til et hvert tidspunkt. Ud fra dette kan vi se at accelerationen er størst når  $x$  har opnået sin højeste positive værdi, kald denne størrelse  $x_{max}$ . Ydermere vil accelerationen være lig 0 når objektet passerer sit hvilepunkt, da  $x$  er lig 0 i det punkt.

Der bruges nu princippet om energibevarelse med den potentielle energi af systemet givet ved  $V = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$ , ligesom i afsnit 2.1.2 om Hookes lov, og den kinetiske energi af systemet givet ved  $E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$ .

$$E_{system} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 + \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 = konstant$$



Figur 2.2:  $E_{system}$  for oscilerende bevægelse

Den totale energi  $E_{system}$  er ydermere også relateret til amplituden af  $x_{max}$  sådan at når objektet når sin maksimale flytning  $\pm x_{max}$  vil objektet stoppe og vende om. I dette punkt hastigheden  $v = 0$  og objektet har altså ikke nogen kinetisk energi. I dette punkt er  $E_{system} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2$ . Derfor må det gælde at

$$E_{system} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 + \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (x_{max})^2$$

eller

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 + \frac{1}{2} \cdot k \cdot x^2 &= \frac{1}{2} \cdot k \cdot (x_{max})^2 \rightarrow m \cdot v^2 = k \cdot (x_{max})^2 - k \cdot x^2 = k \cdot ((x_{max})^2 - x^2) \\ \rightarrow v^2 &= \frac{k}{m} \cdot ((x_{max})^2 - x^2) \rightarrow v = \pm \sqrt{\frac{k}{m}} \cdot \sqrt{(x_{max})^2 - x^2} \end{aligned}$$

Med forbehold for fortegnet kan vi bruge denne relation til at bestemme hastigheden af objektet til en hver position  $x$ . Vigtigheden af det fundne udtryk  $v = \pm \sqrt[2]{\frac{k}{m}} \cdot \sqrt{(x_{max})^2 - x^2}$  gør sig tydeligt på Figur (MANGLER) hvor energien er plottet op ad 2. akse og udstrækningen fra hvilepositionen  $x_0$  ad 1. akse. Kurven repræsenterer den potentielle energi givet ved forskriften  $V = \frac{1}{2} \cdot kx^2$  og dette er en parabel. I højden  $E$  er der en tyk sort streg, som repræsenterer den energibevarelse der er for systemet, da den skærer parabelen i netop  $-x_{max}$  og  $x_{max}$  som er yderpositionerne for bevægelsen. Til en vilkårlig udstrækning af fjederen kan vi også bestemme den kinetiske energi som længden af den linje, der går fra den horisontale linje ned til parabelen ved netop den  $x$ -værdi. Der hvor den kinetiske energi er størst og altså farten er størst er ved hvilepositionen  $x_0$ . Det gælder altså at

$$\frac{1}{2} \cdot m \cdot (v_{max})^2 = E_{system} \text{ eller } v_{max} = \sqrt[2]{\frac{2 \cdot E_{system}}{m}}$$

Men da det netop gjorde sig gældende at den maksimale potentielle og kinetiske energi begge er lig systemets energi  $E_{system}$ , og derfor også til hinanden, kan vi relatere  $v_{max}$  til  $x_{max}$ .

$$E_{system} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (x_{max})^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot (v_{max})^2 \rightarrow v_{max} = \sqrt[2]{\frac{k}{m}} \cdot x_{max} \quad (2.14)$$

I ligning (MANGLER) fandt vi udtrykket  $v = \pm \sqrt[2]{\frac{k}{m}} \cdot \sqrt{(x_{max})^2 - x^2}$ . Dette beskrev hastigheden til en udstrækning  $x$ . Vi ser os ikke tilfredse med en hastighedsfunktion. Vi vil også have stedsfunktionen. Denne findes ved at skrive den fundne ligning op som

$$\frac{dx}{dt} = v = \pm \sqrt[2]{\frac{k}{m}} \cdot \sqrt{(x_{max})^2 - x^2} \quad (2.15)$$

Men da kan ligningen integreres og løses for  $x$ , hvilket giver

$$x = x_{max} \cdot \sin\left(\sqrt[2]{\frac{k}{m}} \cdot t + C\right) \quad (2.16)$$

Hvor  $C$  er en konstant. Notér at sinus er en periodisk funktion og at positionen af  $x$  altså også er en periodisk funktion af tiden, som vi forventede. Perioden for bevægelsen,  $T$ , er den tid det tager for systemet at lave en oscilation. Da sinusfunktionen gentager sig selv, hver eneste gang vi øger udtrykket inden i parantesen  $\sin(\sqrt[2]{\frac{k}{m}} \cdot t + C)$  må det altså gælde, hvis vi starten til  $t = 0$  at en oscilation må tage

$$\sqrt[2]{\frac{k}{m}} \cdot T = 2\pi \rightarrow T = 2\pi \sqrt[2]{\frac{m}{k}} \quad (2.17)$$

Hvilket hvis  $f = \frac{1}{T}$  giver

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt[2]{\frac{k}{m}} \quad (2.18)$$

Hvilket er et vigtigt resultat, som vi vil bruge til at bestemme bølgetal for funktionelle grupper i IR-spektroskopian.

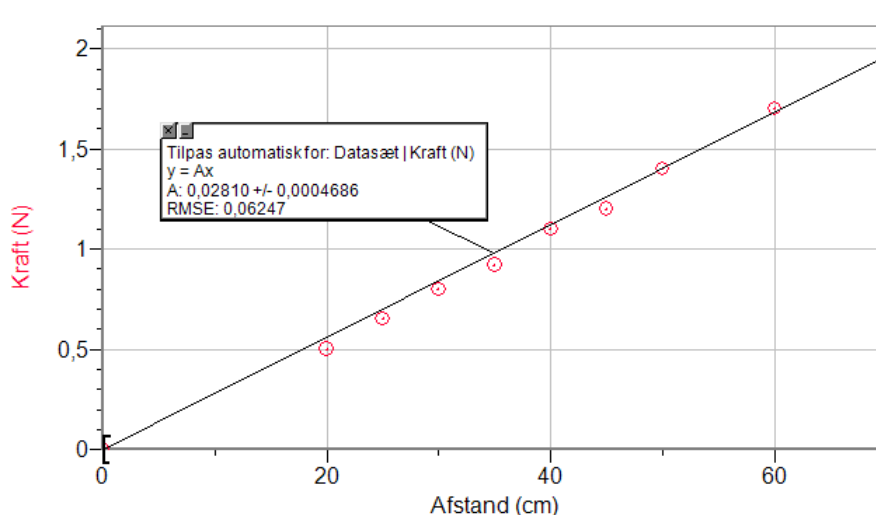
## 2.2 Forsøg med Hooks lov

I anledning af vigtigheden af Hookes' lov har jeg opstillet nogle forsøg. Forsøgene har dels til formål at eftervise validiteten af Hookes lov samt at anskueliggøre ideen om at kovalente bindinger kan betragtes som fjedre. Der er i alt 4 forsøg, det første skal vise at kraften som en fjeder trækker med når den bliver trukket i er direkte proportionelt med afstanden som fjederen bliver trukket ud og at proportionalitetsfaktoren er fjederkonstanten  $K$ . Det andet forsøg skal vise at stedfunktionen for et objekt der laver en oscillerende bevægelse kan skrives på formen  $x(t) = A \cdot \sin(Bt + C) + D$ , hvor  $A$ ,  $B$ ,  $C$  er konstanter.  $A$  bestemmes som amplituden på udslagene og  $B$  bestemmes som  $B = \sqrt[2]{\frac{k}{m}}$ . Det tredje forsøg skal vise, at hvis vi har et system af to fjedre, som er helt ens og vi hænger en masse i de to fjedre vil fjederkonstanten for systemet blive lig summen af de to fjedres fjederkonstanter. Det fjerde forsøg skal vise, at hvis vi har et system med flere forskellige fjedre og betragter dem som én samlet fjeder vil fjederkonstanten for systemet af fjedre være lig summen af de fjederkonstanter for fjedrene, som er med i systemet. Det fjerde forsøg er en generaliserende version af forsøg 3, da der indgår forskellige fjedrer.

### 2.2.1 Forsøg 1

En luftpudebænk blev sat op og 2 kroge blev monteret. 1 for enden af luftpudebænken og en på en vogn. Der blev fastgjort en fjeder mellem de to kroge. Derefter blev der trukket i vognen og målt sammenhørende værdier mellem afstanden som vognen blev trukket ud og kraften målt på et newtonmeter, som blev brugt til at hive i vognen med. Efter indtastning af data i programmet LoggerPro blev følgende graf tegnet ved at prøve at passe en proportionel regression ned over den målte data.



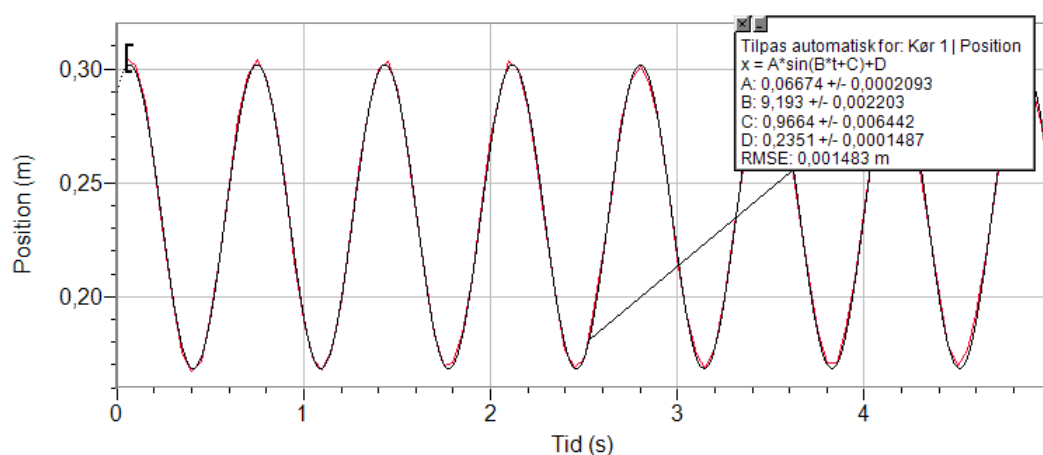


Vi kan konkludere ud fra *Root – mean – square*-værdien, der er på 0.06247, at en proportional regression passer godt på den målte data. Altså må Hookes lov  $F = k \cdot x$  gælde. Ydermere kan vi sige at fjederkonstanten for den pågældende fjeder har en værdi på  $k = 0.0281 \frac{N}{cm} = 2.81 \frac{N}{m}$

Den data, der ligger til grunde for forsøget kan ses i bilag (MANGLER)

### 2.2.2 Forsøg 2

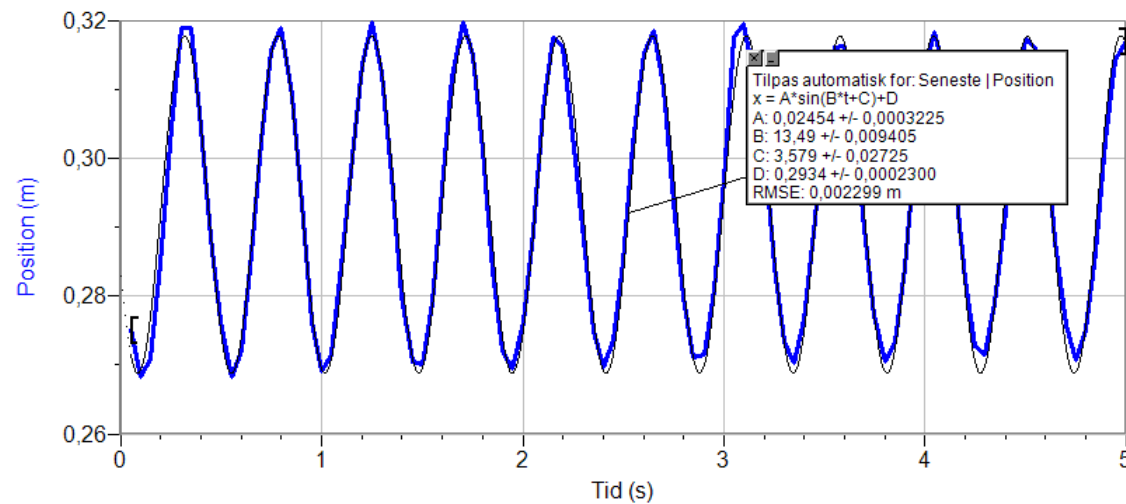
I dette forsøg blev en fjeder, ikke den samme som i forsøg 1, monteret til et stativ og et lod blev hængt i fjederen. Med en Go!Motion ultralydssensor blev afstanden til loddet målt til en sammenhørende tid. Ultralydssensoren var sat til en computer og sendte automatisk data ind i programmet LoggerPro der behandlede dataen og plottede den. Der blev foretaget en regression på datapunkterne på formen  $x = A \cdot (B \cdot t + C) + D$ . Dette kan ses på følgende billede:



Som det fremgår af *root – mean – square*-værdien af den regression der er lavet over dataen passer den definerede funktion fantastisk. Det var dette vi gerne ville vise. Herved har vi vist at en oscillerende bevægelse kan skrives på formen:  $x = A \cdot (B \cdot t + C) + D$ , hvor  $B = \sqrt[2]{\frac{k}{m}}$ . Vi definerer nogle gange  $\omega = \sqrt[2]{\frac{k}{m}}$  så forskriften kommer til at blive  $x(t) = A \cdot (\omega t + C) + D$ .

### 2.2.3 Forsøg 3

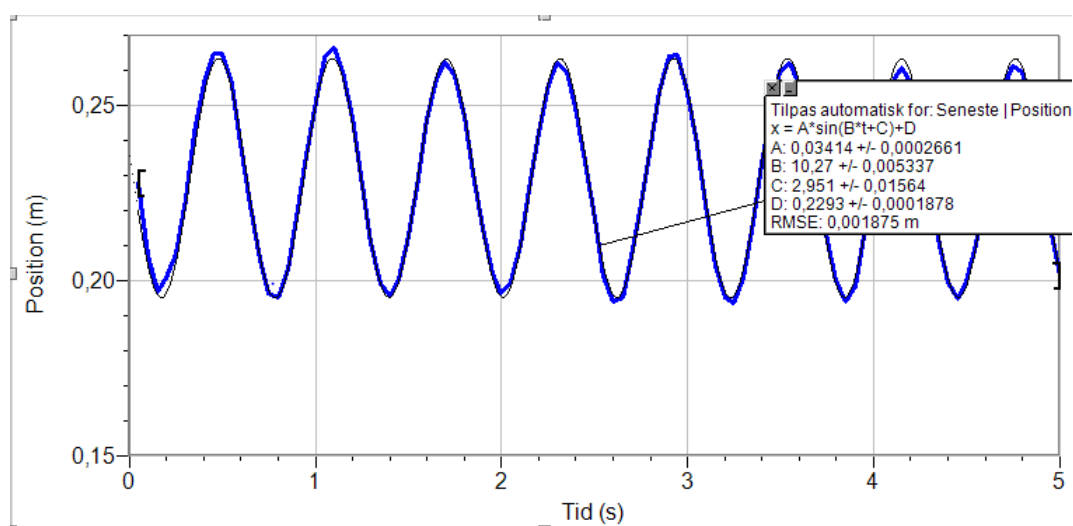
I dette forsøg blev 2 fjedre, identiske til den som blev brugt i forsøg 1, hængt op på et stativ og et lod blev sat til dem og loddet blev sat i bevægelse. En Go!Motion ultralydssensor målte afstanden til loddet til en tid og plottede det i programmet LoggerPro. Plottet så sådan ud:



Her kan vi se, at værdien for B eller  $B = \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 13.49$ . Men da vi kender massen af loddet som blev brugt som  $m = 32.45g$  (Denne værdi blev målt inden forsøget) Kan vi beregne fjederkonstanten af dette system som:  $k = \omega^2 \cdot m = \frac{13.49}{s} \cdot 32.45g = 5.879 \frac{N}{m}$ . Men da vi fandt ud af at fjederkonstanten for forsøg 1 var  $k = 2.81 \frac{N}{m}$  skulle den forventede fjederkonstant for dette forsøg være  $2 \cdot 2.81 \frac{N}{m} = 5.62 \frac{N}{m}$ . Det målte viste sig at være  $5.879 \frac{N}{m}$ , hvilket er meget tæt på den forventede værdi. Vi konkluderer da at et system bestående af 2 af de samme fjedre får en fjederkonstant der er lig summen af de 2 fjedre der er med i systemet.

### 2.2.4 Forsøg 4

I dette forsøg skulle der undersøges fjederkonstanten for en dobbeltbinding, som består af 2  $\pi$  – bindinger og en enkelt  $\sigma$  – binding. I forsøget blev der derfor brugt 3 fjedre, hvor 2 af fjedrene var ens. Fjedrene blev hængt op på et stativ og en lodbåd med en vægt i blev sat sammen med fjedrene. De enkelte fjederkonstanter for fjedrene var hhv.  $k_1 = 2.74 \frac{N}{m}$  og  $17.03 \frac{N}{m}$ . Der var 2 fjedre med fjederkonstanten  $k_1$  og vi forventede da at fjederkonstanten for systemet blev  $k_{system} = 2 \cdot k_1 + k_2$ . Lodbåden med vægten i blev sat i bevægelse og en Go!Motion ultralydssensor sendte data til computeren, der i programmet LoggerPro behandlede dataen og plottede følgende:



## 2.3 Den bagvedlæggende kemi

Her har du brug for harmoniske svingninger [2.1.3](#)

Stort set alle kemiske forbindelser, der indeholder kovalente bindinger absorberer nogle specielle frekvenser af elektromagnetisk stråling i den infrarøde del af det elektromagnetiske spektrum. Det infrarøde lys har en længere bølgelængde end det lys menneskets øjne kan opfange  $400\text{nm} - 800\text{nm}$  men kortere end det vi bruger i vores mikroovne, der er længere end  $1\text{mm}$ . Det interval vi beskæftiger os med når vi ser på IR-spektroskopi ligger i intervallet  $2,5\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$ . Det er de bølgelængder af det infrarøde lys, som giver den vibrationelle effekt på atomerne og molekylerne som vi søger. Når vi i afsnit (MANGLER) skal se på de 3 forskellige IR-spektra, vil der hen af x-aksen være plottet reciprokke centimeter i stedet. Dette skyldes, at kemikere af konvention laver bølgelængder om til **bølgetal**,  $\bar{\nu}$ , ved at tage den reciprokke værdi af bølgelængden i cm.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Den primære grund til at vi vælger at bruge bølgetal i stedet for en bølgelængde er, at bølgetallene er direkte proportionelle til energien af de fotoner, som lyset består af. På den måde vil et højere bølgetal repræsenterer en højere energi. Bølgetal kan laves om til en frekvens ved at gange det med lysets hastighed,  $c$ , for så at puttes ind i formelen for fotonenergi  $E_{\text{fot}} = h \cdot \nu$

Dette ses da at fotonenergien bliver større ved et større bølgetal

$$\nu = \bar{\nu} \cdot c \rightarrow \bar{\nu} \cdot c \cdot h = E_{\text{fot}}$$

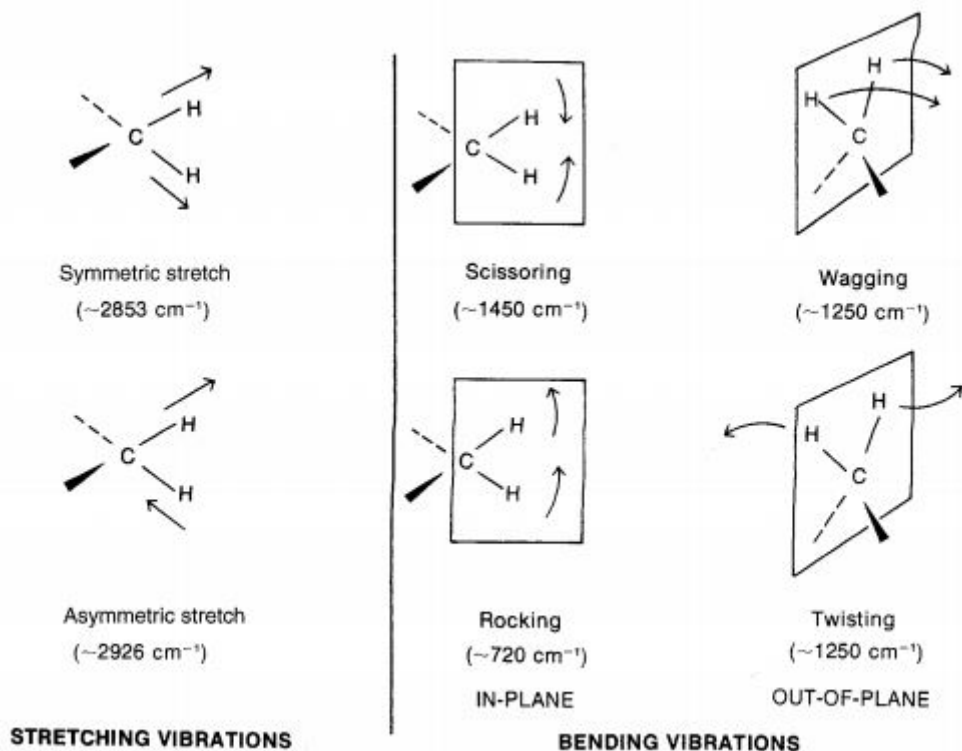
Som med alle former for stråling vil molekyler der rammes blive exciteret til et højere energiniveau ved absorption af den infrarøde stråling. Det resultat der gør IR-spektroskopi interessant er, at molekyler absorberer energi af forskellige frekvenser. De frekvenser som molekylerne absorberer svarer lige præcist til de egenfrekvenser som molekylerne får når atomerne, der er bundet sammen af kovalente bindinger, enten bøjer eller svinger som vist på figur (MANGLER FIGUR DER ILLUSTRERER SVING OG BØJ). Dette er med forbehold for, at der er visse molekyler,

der ikke giver sig til kende på IR-spektra grundet årsager som vi skal behandle i et senere afsnit.

Siden alle slags bånd har en forskellig egenfrekvens, i og med at de befinder sig i lidt forskellige *miljøer*, vil to molekyler give forskellige udslag på et infrarødt spektrum. Selvom nogle absorptionsmønstre kan være de samme, hvis begge molekyler eksempelvis indeholder en fælles funktionel gruppe, vil de to molekyler stadigvæk give nogle udslag som adskiller sig fra hinanden. IR-spektra for kemiske forbindelser kan på den måde betragtes den kemiske pendant til menneskets fingeraftryk. Dette betyder at bindinger mellem atomer vil give udslag i små intervaller, der så er kendetegnende for netop disse atomer. Eksempelvis vil et udslag i området  $2150\text{cm}^{-1}$  formegentligt være 2 carbonatomer, der er tribbeltbundet til hinanden, hvor vi vil finde 2 carbonatomer der er dobbeltbundet til hinanden i området omkring  $1650\text{cm}^{-1}$ . Vi kan slå disse værdier op i en databog

Atomerne i molekylerne der er bundet sammen af kovalente bånd kan svinge på forskellige måder. De simpleste vibrationelle bevægelser i molekyler, som er *infrarøde aktive* er bindinger som strækker sig eller bøjer. Se figur (MANGLER)

Der er andre, mere komplicerede måder, som bindingerne mellem atomerne i molekylerne kan opføre sig på. De kan også *sakse* (scissoring), *rokke* (rocking), *twiste* (twisting) og *rykke* (wagging).



Det gælder desuden, at for et hvilket som helst molekyle, der er større eller har netop 3 atomer, hvor 2 af dem er ens at der er en asymmetrisk og en symmetrisk node.

Lad os nu se på hvordan vi kan beregne bølgetal for bestemte atom- og funktionelle grupper. Hvis vi nu ser på et af de simpleste eksempler for vibrationelle noder, et diatomisk molekyle med en strækkende vibration, kan vi betragte den kovalente binding mellem de to atomer som en fjeder. Et diatomisk molekyle kan betragtes som en fjeder hvor båndlængden bliver ved med at ændre sig. Dette betyder nødvendigvis at den kovalente binding, eller fjederen, må have en frekvens som den vibrerer med. Det gælder at energien for en harmonisk oscillator er direkte proportionelt med frekvensen for den harmoniske oscillator givet ved formelen

$$E_{osc} \propto h\nu_{osc} \quad (2.19)$$

For et diatomisk molekyle er det, der bestemmer frekvensen i den harmonisk oscillerende bevægelse størrelserne,  $K$  (fjederkonstanten) og masserne af de to atomer der indgår i bindingen  $m_1$  og  $m_2$ .

Men da er frekvensen for en harmonisk oscillator er givet ved formelen

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Denne formel er udledt fra Hookes lov for vibrerende fjedre. (FODNOTE TIL s8 spectroscopy). her er  $K$ , fjederkonstanten,  $\bar{\nu}$  er bølgetallet og  $\mu$  er den reducerede masse givet ved formelen  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ . Vi vil lige diskutere betydningen af  $K$ .

### 2.3.1 Fjederkonstanten for bindingen mellem diatomiske molekyler

I normale fjedre vil fjederkonstanten, som navnet antyder, være konstant lige gyldigt hver vi hænger i den. Dette gør sig egentligt også gældende for de kovalente bindinger mellem molekyler, hvis de vel at mærke er underlagt præcist de samme betingelser. Så kovalente bånd er ikke én fjeder, men adskillige vis af forskellige fjedre og dette er utroligt vigtigt at have i mente, når vi skal se på forskellige værdier af  $K$ .

Et større  $K$  medfører et større bølgetal, da tælleren bliver større og værdien for  $\sqrt{\frac{K}{\mu}}$  da bliver større. Det er derfor nødvendigt at betragte hvad der har betydning for værdien af  $K$ .

#### Betydninger for værdien af $K$

1. Det gælder som en grov regel at værdien af fjederkonstanten,  $K$ , er tre gange så høj for tripeltbindinger som for enkeltbindinger og at  $K$  er dobbelt så høj for dobbeltbindinger som for enkeltbindinger. Vi sætter disse værdier af  $K$  til at være henholdsvis 5, 10 og 15 for enkelt-, dobbelt- og trippeltbindinger. Vi vil senere diskutere i hvor stor grad denne grove fingerregel for beregninger af bølgetal holder.
2. Hybridisering har også en effekt på værdien af  $K$ . Som en regel er

For det andet vil store atomer der er bundet til atomer der er relativt mindre til dem selv vibrerer ved højere frekvenser da værdien af  $\mu$  vil være mindre og gøre  $\sqrt{\frac{K}{\mu}}$  større.

Vi kan tjekke om dette passer ved at slå op i en databog og se på bølgetal for forskellige atomer bundet sammen:

C-H	C-C	C-O	C-Cl	C-Br	C-I
3000 $\text{cm}^{-1}$	1200 $\text{cm}^{-1}$	1100 $\text{cm}^{-1}$	750 $\text{cm}^{-1}$	600 $\text{cm}^{-1}$	500 $\text{cm}^{-1}$
$\xrightarrow{\text{Increasing } \mu}$					

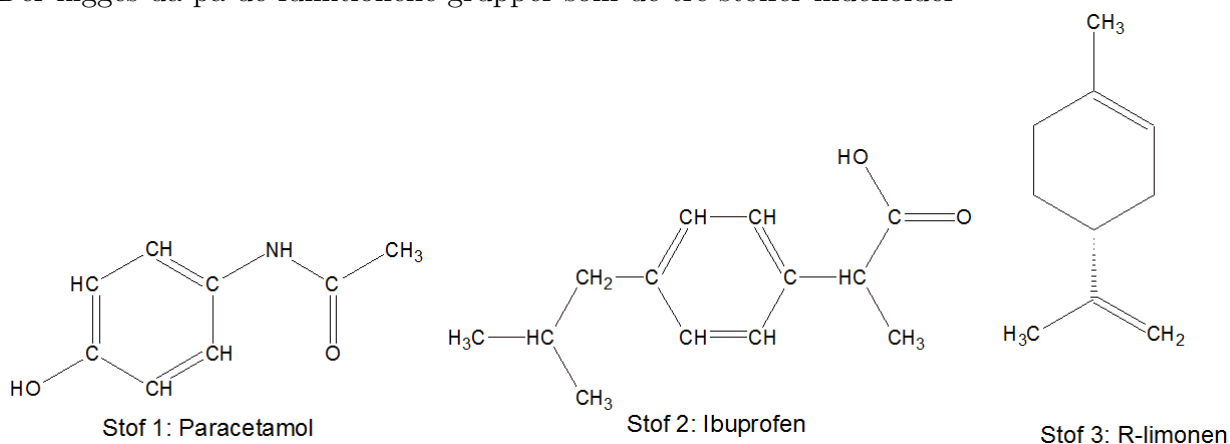
Vi kan se jo større et atom som carbon er bundet til jo større bliver  $\mu$  og derfor også bølgetallet  $\bar{\nu}$ .

Bevægelser mellem atomer, der er bøjende vil også optræde ved en lavere energi, og altså også ved et lavere  $\bar{\nu}$ , end de strækkende bevægelser. Eksempelvis vil C-H stræk give udslag ved et bølgetal på ca. 3000  $\text{cm}^{-1}$  mens C-H bøj vil give et udslag omkring 1340  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.4 IR-analyse af stofferne paracetamol, ibuprofen og R-limonen

Vi vil i dette afsnit se nærmere på hvordan man i praksis bestemmer hvilket stof et bestemt IR-spektrogram hører til. Der vil ses på de tre stoffer: paracetamol, som er et udbredt smertestillende middel, ibuprofen, der også er smertestillende og til sidst stoffet R-limonen, som er en farveløs væske der ved stuetemperatur dufter kraftigt af appelsin (FODNOTE WIKI). Vi har tre forskellige stoffer vi skal tildele til tre forskellige IR-spektre. Man kan indledningsvist se på molekylernes opbygning og gøre det klart for sig selv, hvilke steder man forventer at se absorption.

Der kigges da på de funktionelle grupper som de tre stoffer indeholder



**Stof 1** Stof 1 er paracetamol. De karakteristiske bølgetal for funktionelle grupper vi har tænkt at at kigge efter, når vi skal slå op i vores tabel for bølgetal er følgende: Fenol, da vi har en alkoholgruppe, som sidder på en aromatisk ring.

**Stof 2**

**Stof 3**