

Ir-spectrometrie en dipoolmoment

Ir-spectrometrie komt soms voor in eindexamenopgaven voor het vwo. Leerlingen hebben geleerd om een ir-spectrum te interpreteren en er wordt enige aandacht gegeven aan vibraties in moleculen. Maar er wordt niet uitgelegd hoe je de verandering van het dipoolmoment bij een vibratie kunt laten zien. Dit artikel toont op een grafische manier hoe dit kan gebeuren. Het kan een ondersteuning zijn voor een docent en tegemoetkomen aan de nieuwsgierigheid van leerlingen.

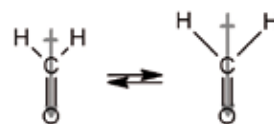
■ Pierre Heldens / Fontys Lerarenopleiding Tilburg

In een veelgebruikt studieboek over Instrumentele Analysetechnieken¹ staat: "Om ir-straling te kunnen absorberen, moet een molecuul een netto verandering in dipoolmoment hebben als gevolg van zijn vibratie- of rotatiebeweging. Alleen onder die omstandigheden kan het alternerende elektrische veld van de straling een interactie aangaan met het molecuul en een verandering in de amplitude van een van zijn bewegingen

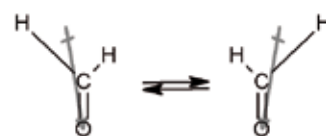
De verandering van het dipoolmoment kan als volgt in beeld worden gebracht:

- Teken² de structuurformule van het molecuul en geef het dipoolmoment aan met een pijl \rightarrow van het zwaartepunt van de positieve ladingen naar dat van de negatieve.
- Teken voor elke mogelijke vibratie de twee uiterste standen die de betrokken atomen kunnen innemen en geef hierin het dipoolmoment aan. Als dit

3. Symmetrische rekvibratie van de H-atomen. Het dipoolmoment verandert van grootte en er is ir-absorptie bij 2785 cm^{-1} .



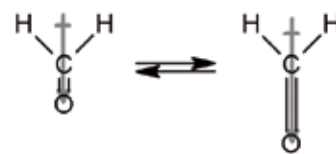
4. Asymmetrische rekvibratie van de H-atomen. Het dipoolmoment verandert van grootte en richting. Dat leidt tot ir-absorptie bij 2850 cm^{-1} .



5. Kwispeldeformatie van de H-atomen en het O-atoom omhoog en omlaag ten opzichte van het C-atoom (*wagging*). De onderste schets geeft een zijaanzicht van de linker en rechter formule. Het dipoolmoment verandert van grootte (links kleiner, bij de middelste wat groter en rechts weer kleiner); ir-actief bij 1165 cm^{-1} .



6. Rekvibratie van de C=O-binding, waardoor het dipoolmoment van grootte verandert; ir-actief bij 1750 cm^{-1} .



Leerlingen vinden het raadselachtig waarom een molecuul ir-straling absorbeert

veroorzaken. (...) Als de frequentie van de straling exact overeenkomt met een natuurlijke vibratiefrequentie van het molecuul, vindt er een netto transfer van energie plaats die een verandering in de amplitude van de moleculaire vibratie veroorzaakt." (vertaling PH)

In gewoon Nederlands: als het dipoolmoment van een molecuul periodiek verandert, kan dat molecuul ir-straling absorberen met dezelfde frequentie als waarmee het dipoolmoment verandert. Deze periodieke verandering van het dipoolmoment is het gevolg van de vibraties die in een molecuul plaatsvinden.

Vibratie en dipoolmoment

Maar hoe kun je aanschouwelijk maken wat de invloed is van een bepaalde vibratie op het dipoolmoment van een molecuul? Daarvoor moeten we de vibraties en hun invloed op het dipoolmoment goed in beeld brengen.

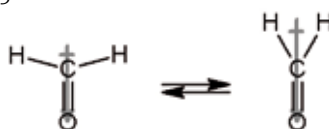
We zullen dat hieronder bespreken aan de hand van een paar voorbeelden. We gaan niet in op de mogelijkheden van complexere moleculen en op het feit dat er heel veel vibratieniveaus zijn.

van grootte of van richting verandert, is die vibratie ir-actief. Dat wil zeggen dat het molecuul ir-straling zal absorberen met dezelfde frequentie als die van de vibratie.

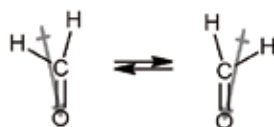
Voorbeeld methanal

Een molecuul methanal heeft vier atomen en dus $(3N - 6) = 6$ onafhankelijke vibraties³:

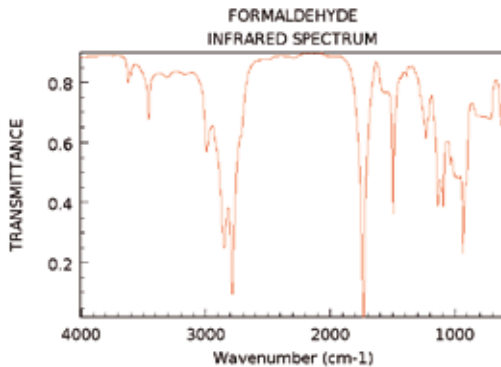
1. Schaarvibratie van de twee H-atomen (*scissoring*). Het dipoolmoment verandert van grootte en er wordt ir-straling geabsorbeerd bij een golfgetal van 1485 cm^{-1} .



2. Schommelvibratie van de twee H-atomen (*rocking*). Het dipoolmoment verandert periodiek van grootte en richting en er is absorptie van ir-straling bij 1250 cm^{-1} .



Al deze zes vibraties zijn dus ir-actief. Het spectrum van methanal³ wordt hieronder weergegeven.



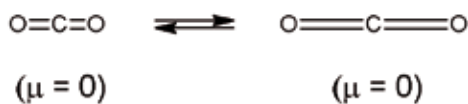
NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

Op internet⁴ staat een prachtige animatie van de zes vibraties, gekoppeld aan het ir-spectrum. Hierin is ook goed te zien dat de verschillende vibraties van het methanal-molecuul niet geheel onafhankelijk van elkaar zijn.

Het geval CO₂

Het CO₂-molecuul laat zien dat ook moleculen met een dipoolmoment van nul ir-straling kunnen absorberen. Tevens zien we dat golfgetallen van bindingen sterk kunnen afwijken van de 'normale' waarde en dat sommige vibraties van een molecuul niet ir-actief zijn. CO₂ is een lineair molecuul en heeft $(3N - 5) = 4$ onafhankelijke vibraties¹:

1. Een symmetrische rekvibratie van de C=O-bindingen.



Deze is niet ir-actief, omdat het dipoolmoment (μ) door deze vibratie niet verandert.

2. Een asymmetrische rekvibratie van de C=O-bindingen.



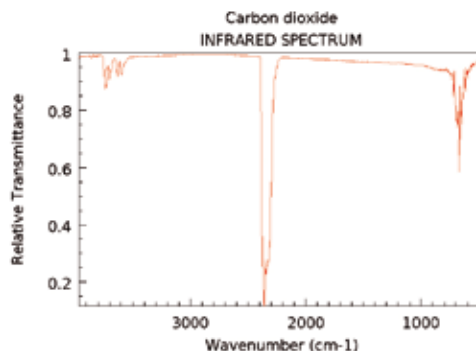
Het dipoolmoment varieert hier rondom de (gemiddelde) waarde nul. Deze vibratie is ir-actief bij 2350 cm⁻¹, een waarde veel hoger dan de normale waarde voor een C=O-binding (ca. 1700 - 1800 cm⁻¹). Dit komt door de koppeling van de twee C=O-bindingen. Hierdoor is de vibratiefrequentie en dus het golfgetal waarbij absorptie plaatsvindt hoger.

3. Een buigvibratie van de twee C=O-bindingen.



Deze kan in twee onafhankelijke, loodrecht op elkaar staande richtingen optreden, met dezelfde absorptie bij circa 670 cm⁻¹ (men noemt dat 'gedegeneerd'). Hoewel er vier onafhankelijke vibraties zijn, zien we drie absorptiepieken!

Het spectrum³ staat hieronder weergegeven. De grote absorptiepiek van C=O en de kleinere van de buigvibratie zijn meteen te herkennen. De kleinere pieken bij ca. 3700 cm⁻¹ zijn lastiger te duiden⁵.



NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)

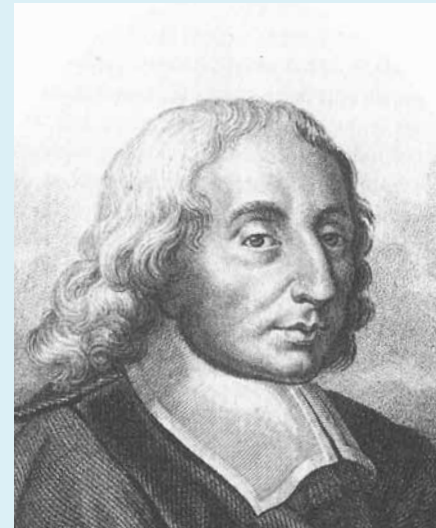
Voor veel leerlingen is het altijd een beetje raadselachtig waarom een molecuul nu eigenlijk ir-straling absorbeert en hoe de absorptie samenhangt met de vibraties die er plaatsvinden. Hopelijk werpt bovenstaande aanpak een nieuw licht op dit probleem. Maar u merkt dat wel als u dat met uw leerlingen bespreekt.

Noten

1. Skoog, Holler, Crouch (2007). *Principles of Instrumental Analysis*, 6th Edition, blz. 433 - 438. Toronto: Thomson Brooks/Cole.
2. De molecuulformules zijn getekend met het onvolprezen Chemskech. Zoek op: <http://www.acdlabs.com/home/>.
3. Zie de website van het National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
4. <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/InfraRed/infraRed.htm>.
5. http://science.widener.edu/svb/ftir/ir_co2.html. Weergave van het ir-spectrum van CO₂ en animated gifs van de vibraties. Onderaan staat een link naar prof. Scott van Bramer, Department of Chemistry, Widener University, Chester, PA 19013. Een e-mail (in mijn bezit) met de vraag om opheldering levert de reactie op: "Sorry, I am not sure".

Humor

In het programmaboek van het 60^e congres van leraren natuur- en scheikunde in Frankrijk trof ik onderstaand verhaal aan.



Blaise Pascal (1623-1662)

Newton, Archimedes, Pascal en Einstein besluiten verstoppertje te gaan spelen. Einstein begint met het aftellen en het zoeken. Als hij een van de drie anderen vindt, noemt hij deze bij naam en dan is deze af. Als hij zich vergist in de naam is Einstein af. Terwijl Einstein begint te tellen, gaat Pascal zich in een doos verstoppen, Archimedes in een badkuip, terwijl Newton zich middenin het gebied installeert en met een krijtje rondom hem een vierkant van 1 meter bij 1 meter tekent. Einstein komt aan het eind van het tellen en schreeuwt honderd, honderdtien, wie niet weg is wordt gezien. Hij draait zich om en roept snel "Newton, ik heb je gezien!" De ander antwoordt: "Verloren! Eén Newton per vierkante meter is een Pascal! Jij bent af!"

Willem Vis