

F-Praktikum II
Experimentelle Physik
Spektroskopische Bestimmung der
Dissotiationswärme des Jods*

Klaudia Herbst

Manfred Thomann

24.11.2004

*Wir erklären, dass wir dieses Protokoll eigenhändig anhand unseres Messprotokolls und der angegebenen Literatur erstellt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretische Grundlagen der Molekülspektren	1
1.1	Aufbau der Molekülspektren	1
1.2	Auswahlregeln	1
1.3	Das Morsepotential	2
1.4	Franck-Condon-Prinzip	3
1.5	Herleitung des Deslandréschen Gesetzes	6
1.6	Die charakteristische Abschattierung - das Fortrat-Diagramm	7
2	Durchführung	7
2.1	Versuchsaufbau	7
3	Auswertung	8
3.1	Justierung	8
3.1.1	Tubuslängeneinstellung	8
3.1.2	Spaltbreiteneinstellung	8
3.2	Aufnahme des Rb-Spektrums	10
3.2.1	Dispersionsrelation für die Spaltbreite von 0 Skt	10
3.2.2	Dispersionsrelation für die Spaltbreite von -160 Skt	13
3.3	Aufnahme des Jodspektrums	14
3.3.1	Erklärung des Abfalls im Infraroten	15
3.4	Bestimmung der Dissoziationswärme des Jods	15
3.4.1	(1) für 0 Skt	15
3.4.2	(1) für -160 Skt	19
4	Resultat	21
5	Berichtigung	21
5.1	Auflösungsvermögen	21
5.1.1	Begrenzung des Auflösungsvermögen im Versuchsaufbau	21
5.1.2	Fokalebene	21
5.1.3	Erklärung für das berechnen der Minima	22
5.1.4	Messung des Bandenspektrum	22
5.2	Auswertung der Banden	23

Abbildungsverzeichnis

1	Morse Potential	2
2	Franck-Condon-Prinzip bei gleicher Lage der Minima	4
3	Franck-Condon-Prinzip bei gleicher Lage der Minima	5
4	Schematische Skizze des Aufbaus	7
5	Einstellung des Spalts	9
6	Einstellung des Spalts	10

7	Beim 1. Versuch ist ein Fehler von ± 70 SKT anzunehmen	11
8	Diese Dispersionsrelation wurde als Mittelwertgleichung angenommen . .	12
9	Beim 2.Versuch sind es nur noch ± 40 SKT	13
10	Diese Relation wurde beim 2.Versuch zur Berechnung des Mittelwertes angenommen	14
11	Beim Anwenden der verschiedenen Relationen kann man die Unterschiede besser sehen	16
12	Diese Relation ergibt den Mittelwert der Energie	17
13	Beim 2.Versuch sind die Unterschiede nicht so groß	19
14	Mittelwertenergie des 2.Versuchs	20

Tabellenverzeichnis

1	Daten des 1.Versuchs	15
2	Energien für Versuch 1	18
3	Daten des 2.Versuchs	18
4	Energien für Versuch 2	20
5	Fokalebenebestimmung	21
6	Besetzungszahl	23

1 Theoretische Grundlagen der Molekülspektren

1.1 Aufbau der Molekülspektren

Molekülspektren erweisen sich als wesentlich komplexer und damit komplizierter als Atomspektren. Für den Bereich des sichtbaren Lichtes beobachtet man unübersichtliche Liniengruppen, die Banden, oder auch kontinuierliche Spektren, die Bandenspektren. Jedes Bandenspektrum besteht aus Bandensystemen. Das Bandenspektrum weist eine dreifach-Struktur auf. Dies deutet darauf hin, dass für ein Molekül drei Energiestufen unterschiedlicher Ursache existieren. Man beobachtet dabei neben der Änderung des Rotationszustandes sowohl eine Änderung des Schwingungszustandes in Verbindung mit Änderung des Rotationszustandes als auch Elektronenübergänge. Die Änderung des Rotationszustandes beider Kerne stellt dabei die kleinste Energieänderung dar. Hierbei werden Photonen großer Wellenlänge absorbiert, es treten also diskrete, äquidistante Linien im Mikrowellenbereich auf, was als charakteristisches Rotationsspektrum bezeichnet wird. Im Infrarotbereich existieren neben den Rotationsübergängen auch Schwingungsübergänge des Moleküls. Betrachtet man ein zweiatomiges Molekül so wird schnell klar, dass die Atome auf ihrer Verbindungslinie gegeneinander schwingen können. Man spricht hierbei vom Rotations-Schwingungs-Spektrum. Da Schwingungsenergien um rund einen Faktor 10 größer sind als die Rotationsenergien, finden bei Schwingungsübergängen auch Rotationsübergängen statt. Aufgrund von Rotationsübergängen ändert sich der Schwingungszustand. Es zeigt sich eine Vielzahl von Liniengruppen, den sogenannten Banden. Die Elektronen der Moleküle lassen sich wie beim isolierten Atom anregen. Diese Anregung liegt auf der höchsten Energiestufe, fällt damit in den Bereich des sichtbaren bis ultravioletten Lichtes. Hier wird das Spektrum zum Bandenspektrum, da auch gleichzeitig Rotations- und Schwingungsübergänge möglich sind. Diese sind in diesem Bereich (sichtbares bis ultraviolettes Licht) sichtbar, da sich der Energiezustand des Elektrons bei Rotations- und Schwingungsübergängen verändert.

1.2 Auswahlregeln

Während es für Schwingungsübergänge keine expliziten Auswahlregeln gibt (hierbei darf lediglich die Änderung der Schwingungsquantenzahl bei einem Übergang nicht zu groß werden), sind Rotationsübergänge nur dann erlaubt, wenn gilt:

$$\Delta J = \pm 1$$

und somit

$$\begin{aligned}\Delta M_J &= 0 \\ &= \pm 1,\end{aligned}$$

wobei J die Rotationsquantenzahl darstellt und gilt: $-J \leq M_J \leq J$.

1.3 Das Morsepotential

Das Potential eines Moleküls lässt sich in der Nähe seines Minimums ($r=r_0$) durch eine Parabel, ähnlich dem Potential des harmonischen Oszillators, beschreiben. Mit steigendem Radius ($r \geq r_0$) weicht der Verlauf jedoch erheblich von dem der Parabel ab. Dies ergibt sich aus der, für größere Radien schwächer werdenden Bindungsenergie der Atome. Wenn $r \rightarrow \infty$ geht zerfällt das Molekül.

$$V(r) = E_{diss} \cdot (1 - e^{-a(r-r_0)})^2$$

E_{diss} stellt dabei den Energiewert der Asymptote für $r = 1$, also die gesuchte Dissoziationsenergie dar. a ist eine die Molekülrotationen beschreibende Konstante.

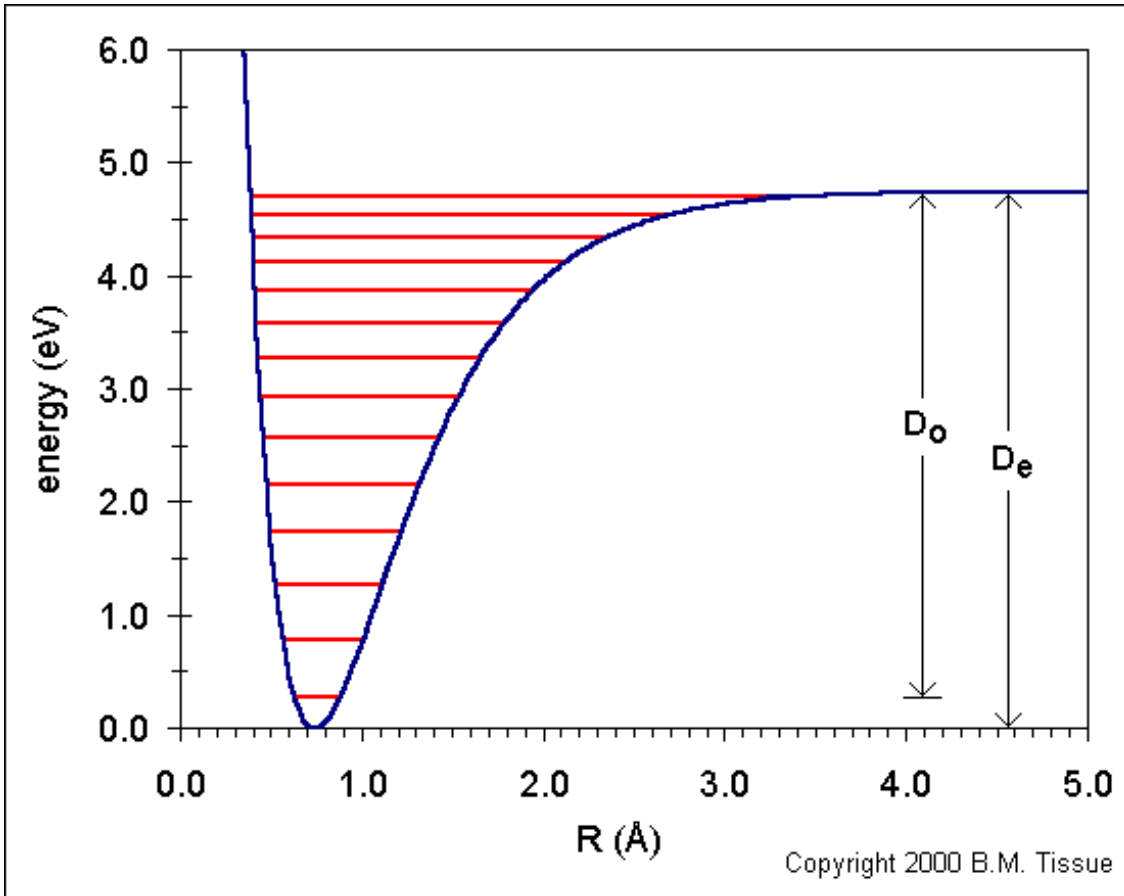


Abbildung 1: Morse Potential

1.4 Franck-Condon-Prinzip

Um das Elektronenübergangs-Spektrum eines Moleküls näher analysieren zu können, muss man wissen, wie Schwingungsterme, die zu verschiedenen Elektronentermen gehören, miteinander kombiniert werden können. Von Franck stammt der Vorschlag, Schwingungsübergänge und Elektronenübergänge getrennt zu behandeln, da Elektronenbewegungen sehr viel schneller erfolgen, als die mit der Masse der Kerne verknüpften Änderungen der Schwingungszustände.

Betrachte man nun Abb.2.

Hier liegen die Maxima der zu verschiedenen Elektronenenergien gehörenden Potentialkurven fast übereinander, d.h. der Elektronenübergang beeinflusst die Gleichgewichtslage der Atomkerne kaum. ν bezeichnet hier die Schwingungsquantenzahl des unteren, ν' die des oberen Zustandes. Sowohl in Absorption als auch in Emission treten Elektronenübergänge dann bevorzugt auf, wenn im oberen und unteren Zustand gleiche Schwingungszustände vorliegen. In Abb.2 sind dies Übergänge $0 \longleftrightarrow 0$ und $1 \longleftrightarrow 1$. Diese Übergänge bezeichnet man als "senkrechte" Übergänge. Ein Übergang von $0 \longleftrightarrow 2$ wäre nur dann möglich, wenn sich die Schwingungslage ändern würde, da dies nicht der Fall ist, ist dieser Übergang unwahrscheinlich. Allgemein gilt, dass Übergänge von $\nu=0$ zu $\nu'=0$ stärker als die Übergänge von $\nu=0$ zu $\nu'=1$ sind. Das Franck-Condon-Prinzip besagt also, dass

- während eines Elektronenübergangs die Änderung der Lage der Kerne unwahrscheinlich ist, dies impliziert dass nur Elektronensprünge senkrecht zur Abszisse im Potenzialkurvenschema erfolgen
- sich bei einem Elektronenübergang die kinetische Energie der Kerne ändert, jedoch nicht deren Geschwindigkeit, also werden Elektronenübergänge bevorzugt zwischen Zuständen gleicher kinetischer Energie (damit gleicher Schwingungsquantenzahl) der Kerne erfolgen

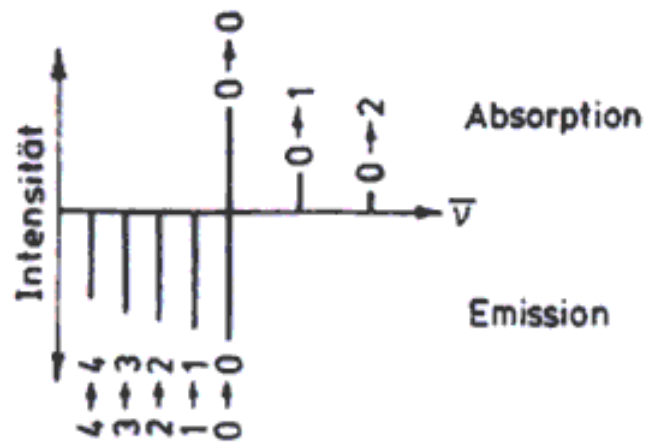
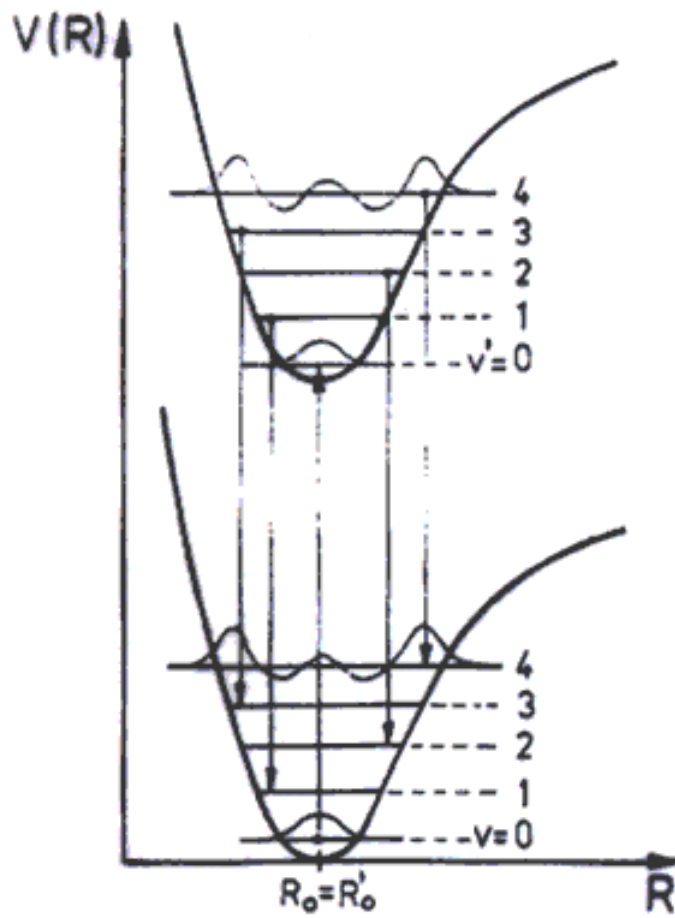


Abbildung 2: Franck-Condon-Prinzip bei gleicher Lage der Minima

Liegen die Maxima der Potentialkurven nebeneinander verschoben (Abb.3), z.B. r_0 kleiner r , so bewirkt der Anregungsprozess eine Lockerung der Bindung. Der Übergang $0 \longleftrightarrow 0$ tritt nun nicht mehr auf. In Emission sind die Linien der Übergänge $0 \longleftrightarrow 2$, $0 \longleftrightarrow 3$ besonders stark, die im Potentialbild zu den äußeren Umkehrpunkten der Schwingungen des elektronischen Grundzustandes laufen.

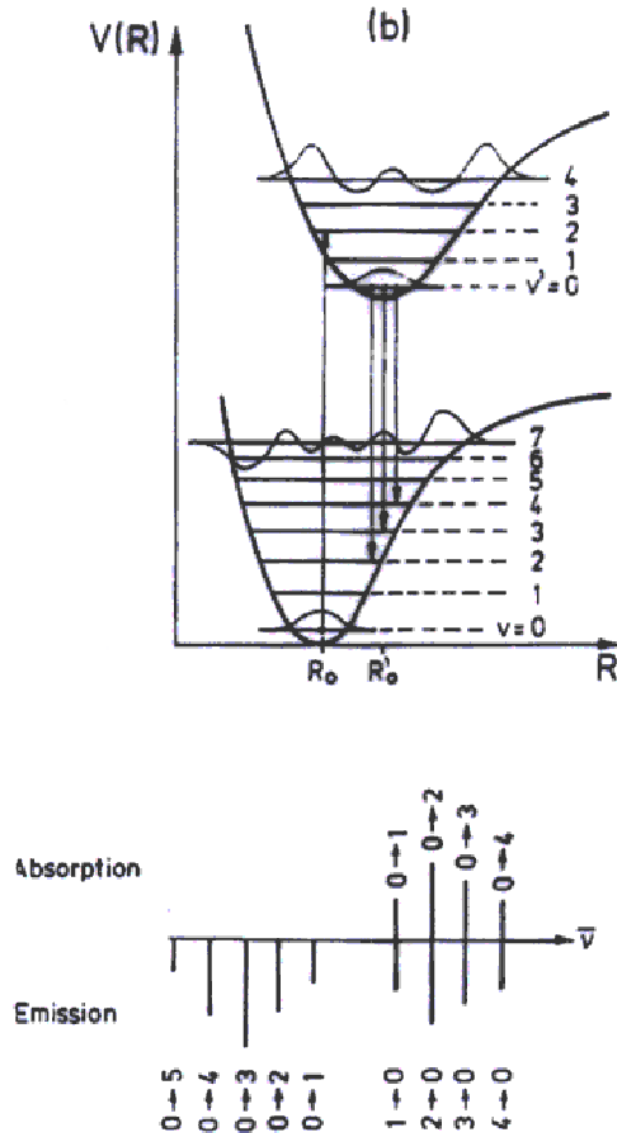


Abbildung 3: Franck-Condon-Prinzip bei gleicher Lage der Minima

Tritt bei einer Elektronenanregung eine Verringerung des Kernabstandes auf, ist also r_0 größer als r , wird die Bindung des Moleküls verfestigt.

1.5 Herleitung des Deslandréschen Gesetzes

Betrachtet man die Schrödingergleichung für ein zweiatomiges Molekül, bei dem sich die Atome im Morse-Potential $V(r) = E_{diss} \cdot (1 - e^{-a(r-r_0)})^2$ befinden, das man durch ein quadratisches Potential annähert, so erhält man die erlaubten Energieniveaus

$E_n = (n + \frac{1}{2})hc\omega_0 - (n + \frac{1}{2})^2 \frac{(hc\omega_0)^2}{4E_{diss}}$, mit $n \in \mathbb{N}$, als Lösung, und damit folgt für die Wellenzahl:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}(n', n'') &= \frac{E_{n'} - E_{n''}}{hc} \\ &= \nu_0 + \omega'(n' + \frac{1}{2}) - \frac{hc\omega'^2}{4E_{diss}}(n' + \frac{1}{2})^2 - (\omega''(n'' + \frac{1}{2}) - \frac{hc\omega''^2}{4E_{diss}}(n'' + \frac{1}{2})^2) \\ &= \left[\nu_0 + \frac{\omega' - \omega''}{2} - \frac{hc}{16E_d}(\omega'^2 - \omega''^2) \right] + \left(\frac{hc\omega'}{4E_d} + 1 \right) \omega' n' - \frac{hc\omega'^2}{4E_d} n'^2 \\ &\quad - \left(\left(\frac{hc\omega''}{4E_d} + 1 \right) \omega'' n'' - \frac{hc\omega''^2}{4E_d} n''^2 \right) \end{aligned}$$

Um diesen Ausdruck zu verkürzen setzen wir:

$$\begin{aligned} \bar{\nu}_0 &:= \nu_0 + \frac{\omega' - \omega''}{2} - \frac{hc}{16E_d}(\omega'^2 - \omega''^2) \\ a' &:= \frac{hc\omega'}{4E_d} + 1 \\ b' &:= \frac{hc\omega'^2}{4E_d} \\ a'' &:= \frac{hc\omega''}{4E_d} + 1\omega'' \\ b'' &:= \frac{hc\omega''^2}{4E_d} \end{aligned}$$

es ergibt sich damit

$$\bar{\nu}(n', n'') = \bar{\nu}_0 + a'n' - b'n'^2 - (a''n'' - b''n''^2)$$

und aufgrund der Anharmonizität der Potentialkurve sind noch Korrekturterme höherer Ordnung zu berücksichtigen:

$$\bar{\nu}(n', n'') = \bar{\nu}_0 + a'n' - b'n'^2 \pm O(n'^3) - (a''n'' - b''n''^2 \pm O(n''^3))$$

das vereinfachte Deslandrésche Gesetz ergibt sich, wenn $n'' = 0$ gesetzt wird.

Für die Differenz zweier benachbarter Banden bedeutet das

$$\begin{aligned} \Delta\bar{\nu}(n') &= \bar{\nu}(n' + 1) - \bar{\nu}(n') \\ &= \bar{\nu}_0 a'(n' + 1) - b'(n' + 1)^2 - (\bar{\nu}_0 + a'n' - b'n'^2) \\ &= -2b'n' + (a' + b') \end{aligned}$$

1.6 Die charakteristische Abschattierung - das Fortrat-Diagramm

Elektronenübergänge, bei denen Rotations- und Schwingungsübergänge stattfinden, gehorchen den Auswahlregeln der Dipolstrahlung. Wie wir schon erwähnten gelten für Schwingungsübergänge keine Auswahlregeln, jedoch für Rotationsübergänge ($J=0, \pm 1$). Diese Übergänge können in folgende Zweige aufgeteilt werden:

Zweig	ΔJ	$\overline{\nu}_{rot}$
P-Zweig	-1	$(B'-B)J^2 - (B'+B)J$
Q-Zweig	0	$(B'-B)J^2 + (B'-B)J$
R-Zweig	+1	$(B'-B)(J+1)^2 + (B'-B)(J+1)$

Mit B wird hier die Rotationsquantenzahl gekennzeichnet.

Betrachten wir die Banden näher, so kann man, je nachdem von welchem Zweig die Grenzwellenlänge erzeugt wird, zwischen zwei Banden unterscheiden. Einerseits der rotabschattierten Bande, wobei der Bandenkopf vom R-Zweig erzeugt wird, und andererseits der violettabschattierten Bande, bei der der Bandenkopf wiederum vom P-Zweig erzeugt wird.

Das von uns zu untersuchende Jod-Molekül besitzt ein rotabschattiertes Bandenspektrum. Dies bedeutet, dass die Bindung der beiden Kerne abnimmt, da die Rotationskonstante bei einem Elektronenübergang in ein höheres Energieniveau kleiner wird. Daher werden Atomabstände größer, wenn das Elektron in einen Zustand höher liegender Energie übergeht. Die Potentialkurve ist damit zu größeren Kernabständen verschoben.

2 Durchführung

2.1 Versuchsaufbau

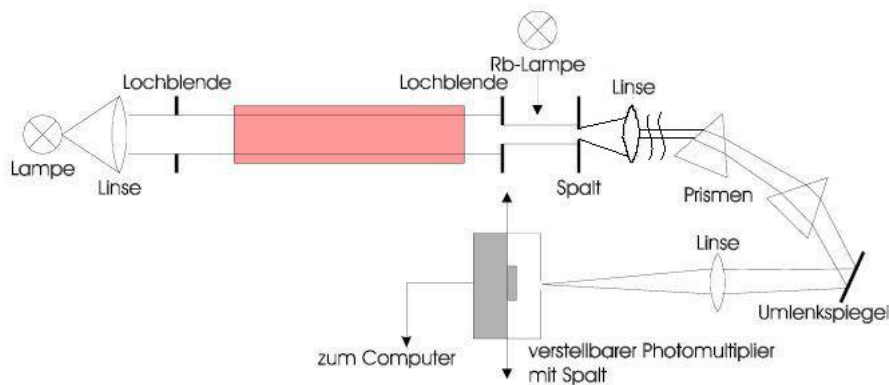


Abbildung 4: Schematische Skizze des Aufbaus

Abb.4 stellt den Aufbau des Versuches dar. Dieser besteht aus einer Glühlampe, einer Rubidiumlampe, einer einsetzbaren Jodzelle und einem Prismenspektrometer mit integriertem Photomultiplier. Durch die Linse-Spalt-Kombination wird das Licht der Glühlampe parallelisiert. Der entstehende Strahl wird zentral auf die Jodzelle justiert, damit diese vollständig durchleuchtet wird. Der Joddampf absorbiert Licht passender Wellenlänge und ein charakteristisches Absorptionsspektrum entsteht. Auf die Jodzelle folgt ein weiterer Spalt zur Begrenzung des aufgefächerten Strahls. Der Lichtstrahl gelangt nun in den Spektrographen. Durch eine Linse wird das Licht parallel auf das erste Prisma, dann auf das zweite, geworfen. Die Prismen erzeugen die Dispersion. Zur Fokussierung des Spektrums auf den Photomultiplier wird der Lichtstrahl erneut durch eine Linse geleitet. Vom Photomultiplier werden die Daten zum Computer geleitet. Nach dem Rayleigh-Kriterium sind zwei Linien gerade noch auflösbar, wenn sich die eine Linie im ersten Beugungsminimum der zweiten Linie befindet. Das Auflösungsvermögen des Spektrographen hängt in unserem Fall von der ersten im System vorkommenden Linse (die das Licht innerhalb des Gerätes parallelisiert) ab, da das Beugungsbild kleiner wird, je größer die die Beugung erzeugende Öffnung ist.

3 Auswertung

3.1 Justierung

Anhand des Rubidiumspektrums soll das Prismenspektrometer kalibriert werden. Dazu wird die größte im Spektrum erkennbare Linie, die der größten Intensität also, durch manuelles Abfahren des Gesamten Bereiches mit dem Schrittmotor aufgesucht. Diese befand sich bei 24870 S_{kt}.

3.1.1 Tubuslängeneinstellung

Um die Fokalebene des Prismenspektrometers exakt zu justieren werden für verschiedene Tubuslängen Amplitude und Halbwertsbreiten der Rb-Linie bestimmt.

3.1.2 Spaltbreiteneinstellung

Auch hier werden Amplitude und Halbwertsbreiten bei verschiedenen Spaltbreiten aufgenommen. Nach der geometrischen Optik nimmt das Auflösungsvermögen, bei Verkleinerung der Spaltbreite zu. Trägt man nun Spaltbreite gegen Halbwertsbreiten auf sollte man am Abknickpunkt die optimale Spaltbreite ablesen können.

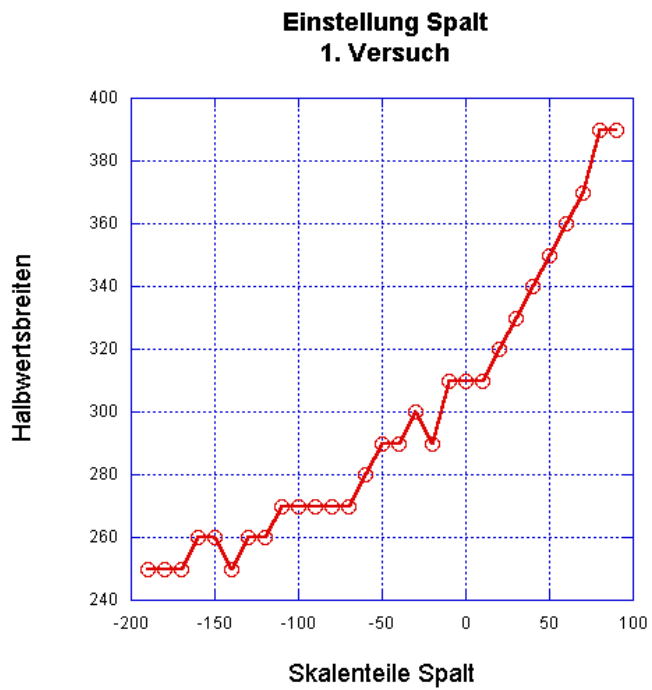


Abbildung 5: Einstellung des Spalts

Wir stellten den Spalt auf 0 Skt ein. Leider zeigte sich bei der Aufnahme des Gesamtspektrums sehr schnell das die Doppellinien nicht aufgelöst werden konnten. Dies deutete auf einen Fehler in der Justage hin, der relativ bald gefunden war. Bei der Justage der Tubuslänge war der Spalt leider zu breit eingestellt, sodass wir insgesamt einen zu großen Spalt hatten. Erneute Justage der Tubuslänge und Spaltbreite war erforderlich.

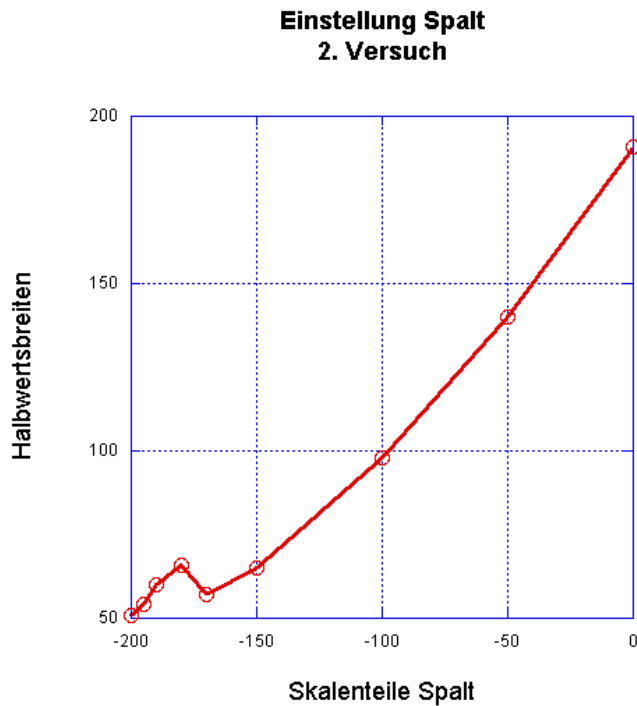


Abbildung 6: Einstellung des Spalts

Hieraus ergab sich nun eine Spaltbreite von -160 Skt.

3.2 Aufnahme des Rb-Spektrums

3.2.1 Dispersionsrelation für die Spaltbreite von 0 Skt

Die Dispersionskurve des Prismenspektrometers ist, aufgrund der Abhängigkeit der Brechungszahl von der auf das Prisma einfallenden Wellenlänge, nicht linear. Blau wird dabei stärker gebrochen als Rot. Um die Dispersionskurve zu bestimmen werden die Spektrallinien der Rb-Lampe unter Zuhilfenahme eines Eichspektrums der jeweiligen Wellenlänge zugeordnet. Die Position der Linien als Schrittzahl wird dabei auch notiert.

Fehler Dispersion 1.Versuch

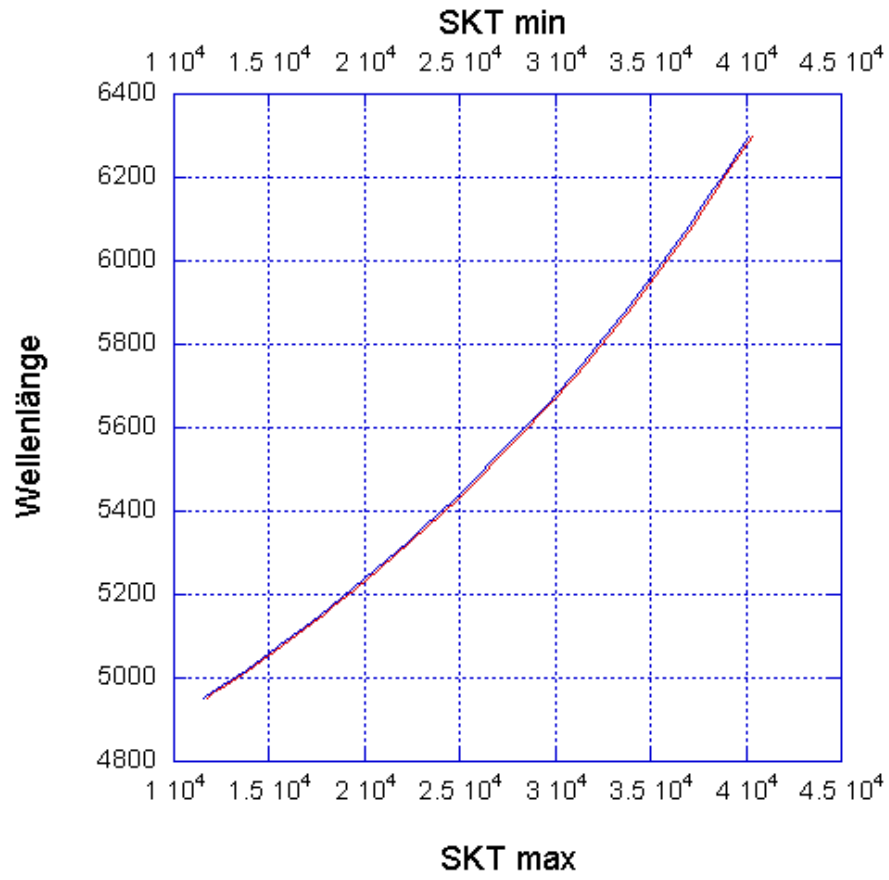


Abbildung 7: Beim 1. Versuch ist ein Fehler von ± 70 SKT anzunehmen

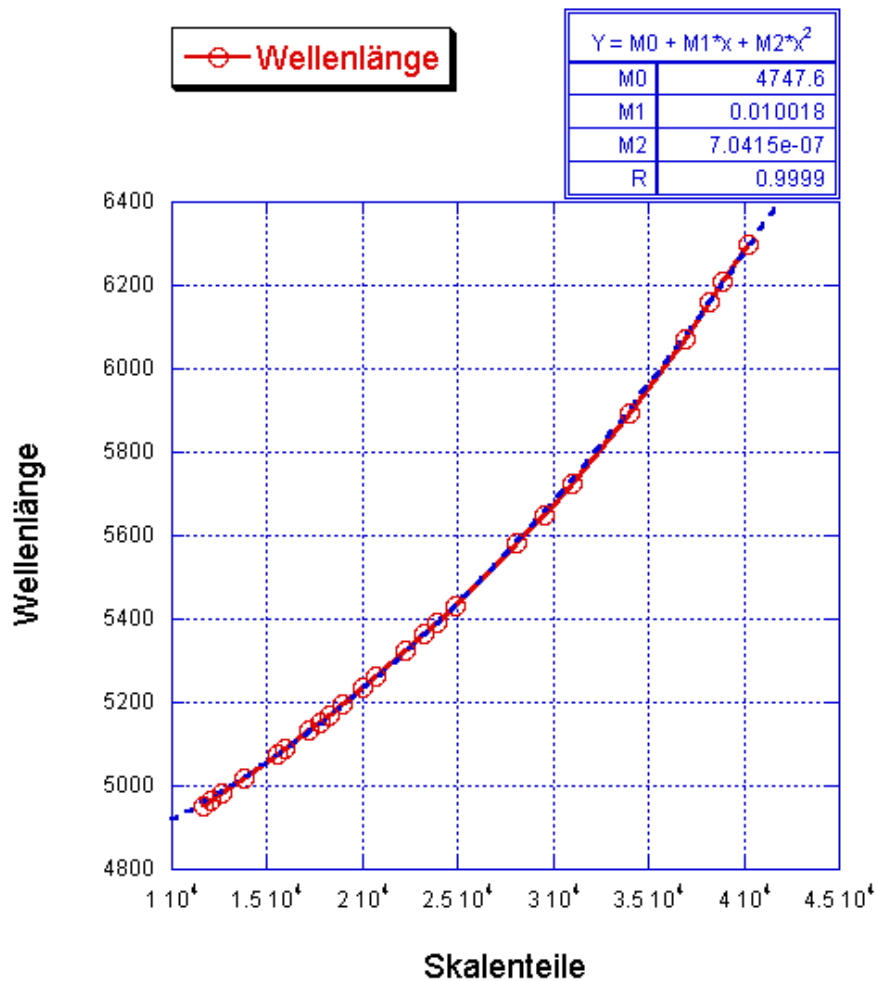


Abbildung 8: Diese Dispersionsrelation wurde als Mittelwertgleichung angenommen

Dispersion für kleine SKT

$$\lambda[\text{\AA}] = 4748.8 + 10.012 \cdot 10^{-3} \cdot x[\text{SKT}] + 704.27 \cdot 10^{-9} \cdot x^2[\text{SKT}]$$

Dispersion für Mittelwert

$$\lambda[\text{\AA}] = 4747.6 + 10.018 \cdot 10^{-3} \cdot x[\text{SKT}] + 704.15 \cdot 10^{-9} \cdot x^2[\text{SKT}]$$

Dispersion für große SKT

$$\lambda[\text{\AA}] = 4746.5 + 9.9154 \cdot 10^{-3} \cdot x[\text{SKT}] + 704.02 \cdot 10^{-9} \cdot x^2[\text{SKT}]$$

3.2.2 Dispersionsrelation für die Spaltbreite von -160 Skt

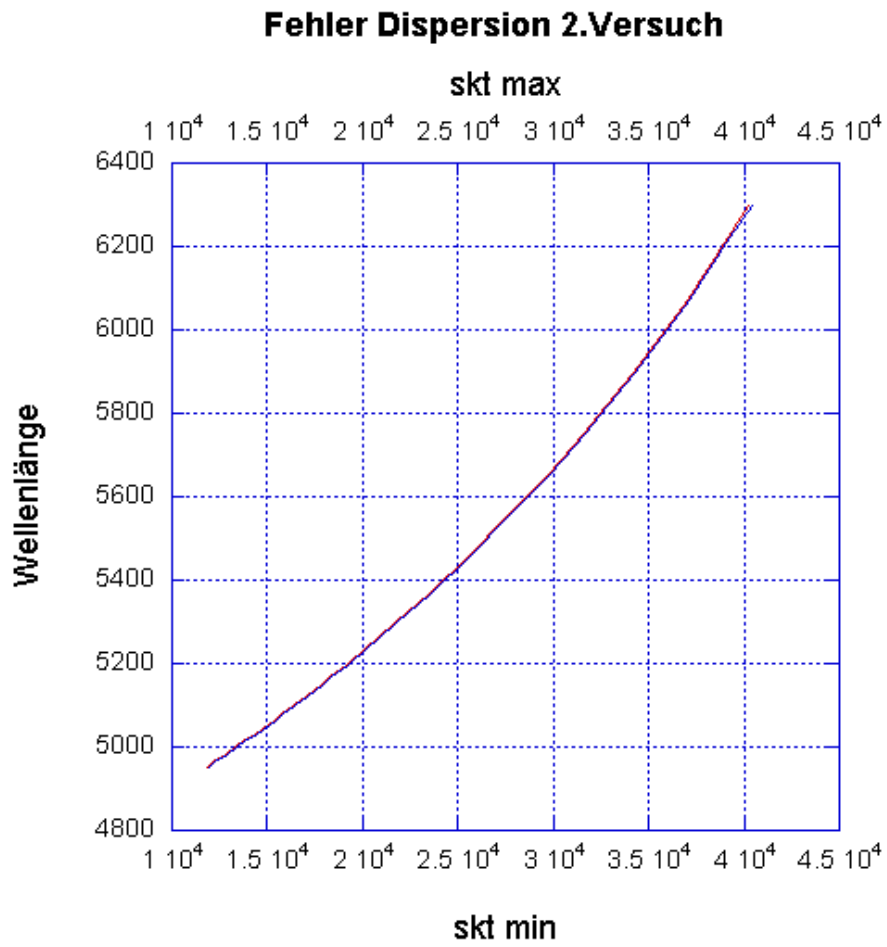


Abbildung 9: Beim 2.Versuch sind es nur noch ± 40 SKT

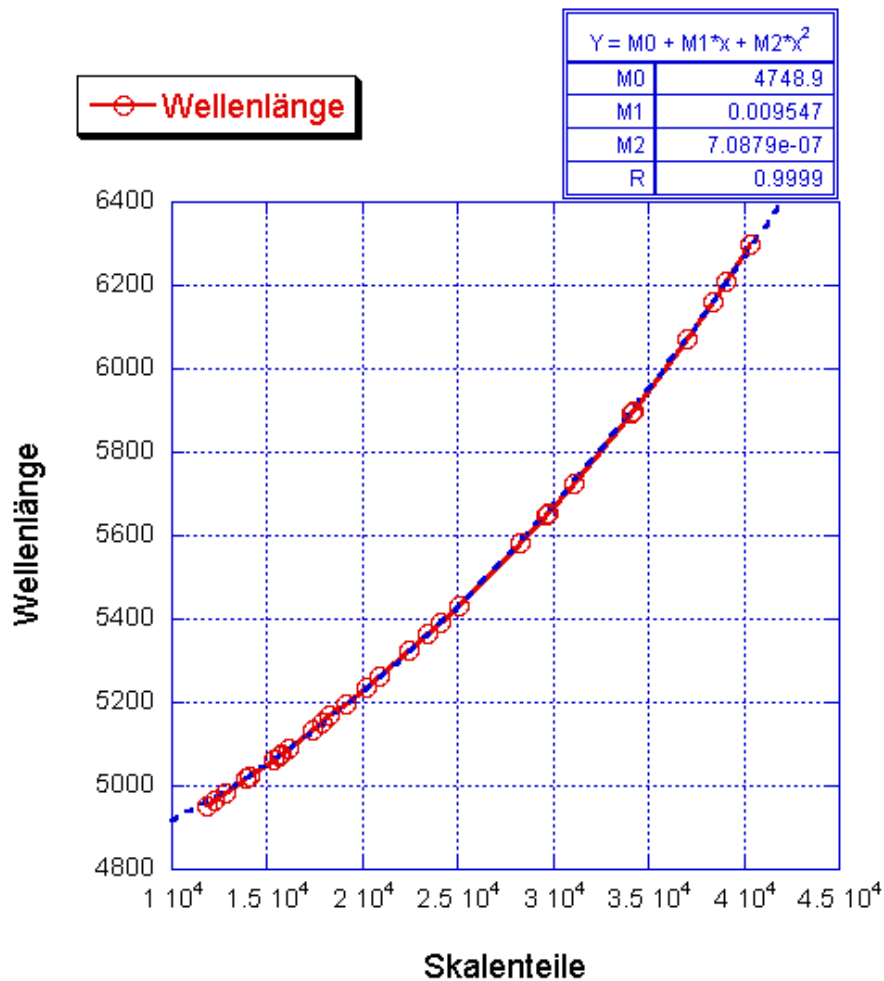


Abbildung 10: Diese Relation wurde beim 2.Versuch zur Berechnung des Mittelwertes angenommen

Dispersion für kleine SKT

$$\lambda[\text{\AA}] = 4750.2 + 9.5447 \cdot 10^{-3} \cdot x[\text{SKT}] + 710.25 \cdot 10^{-9} \cdot x^2[\text{SKT}]$$

Dispersion für Mittelwert

$$\lambda[\text{\AA}] = 4748.9 + 9.547 \cdot 10^{-3} \cdot x[\text{SKT}] + 708.79 \cdot 10^{-9} \cdot x^2[\text{SKT}]$$

Dispersion für große SKT

$$\lambda[\text{\AA}] = 4747.6 + 9.55 \cdot 10^{-3} \cdot x[\text{SKT}] + 707.32 \cdot 10^{-9} \cdot x^2[\text{SKT}]$$

3.3 Aufnahme des Jodspektrums

Das aufgenommene Jodspektrum enthält zwei Banden. Des weiteren ist auch der deutliche Abfall der Intensität im Infraroten zu erkennen.

3.3.1 Erklärung des Abfalls im Infraroten

Eigentlich erwartet man eine Planck-Verteilung zwischen Intensität und Wellenlänge für das Absorptionsspektrum des Jods. Stattdessen ist nur ein Teil dieser Verteilung zu erkennen. Ursache hierfür liegt in dem Aufbau des Spektrographen der so eingestellt ist, dass das rote Licht nicht mehr komplett zum Photomultiplier gelangen kann. Es ist also ein reines Aufbauphänomen und nicht auf die zu niedrige Energie des roten Lichts zurückzuführen.

3.4 Bestimmung der Dissoziationswärme des Jods

3.4.1 (1) für 0 Skt

SKT 1.Versuch	Wellen- länge mittel	Wellen- länge max	Wellen- länge min	Kante
25930	5481,5	5484,7	5477,0	0
25390	5456,6	5459,8	5452,1	1
24850	5432,0	5435,2	5427,6	2
24330	5408,8	5411,9	5404,5	3
23830	5386,9	5389,9	5382,6	4
23300	5364,0	5366,9	5359,7	5
22820	5343,6	5346,5	5339,4	6
22330	5323,1	5325,9	5319,0	7
21850	5303,3	5306,2	5299,3	8
21390	5284,7	5287,5	5280,7	9
20940	5266,8	5269,5	5262,8	10
20500	5249,5	5252,2	5245,6	11
20090	5233,7	5236,4	5229,8	12
19660	5217,3	5220,0	5213,6	13
19280	5203,1	5205,7	5199,4	14
18930	5190,2	5192,7	5186,5	15
18550	5176,3	5178,9	5172,7	16
18220	5164,5	5167,0	5160,9	17

Tabelle 1: Daten des 1.Versuchs

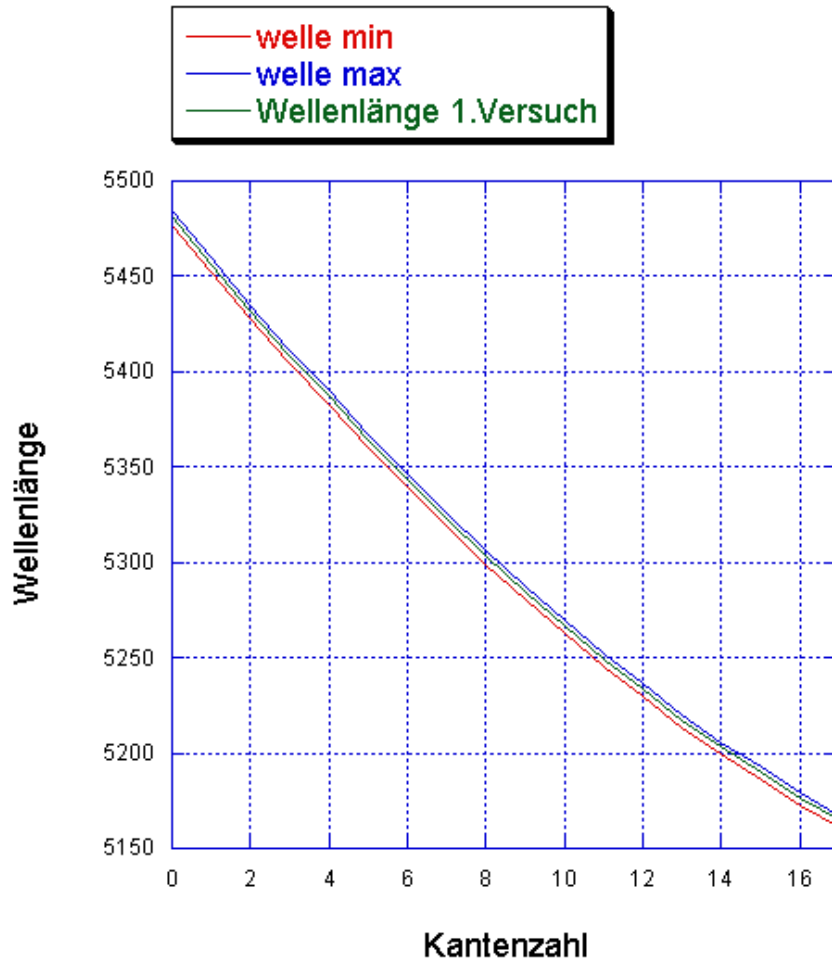


Abbildung 11: Beim Anwenden der verschiedenen Relationen kann man die Unterschiede besser sehen

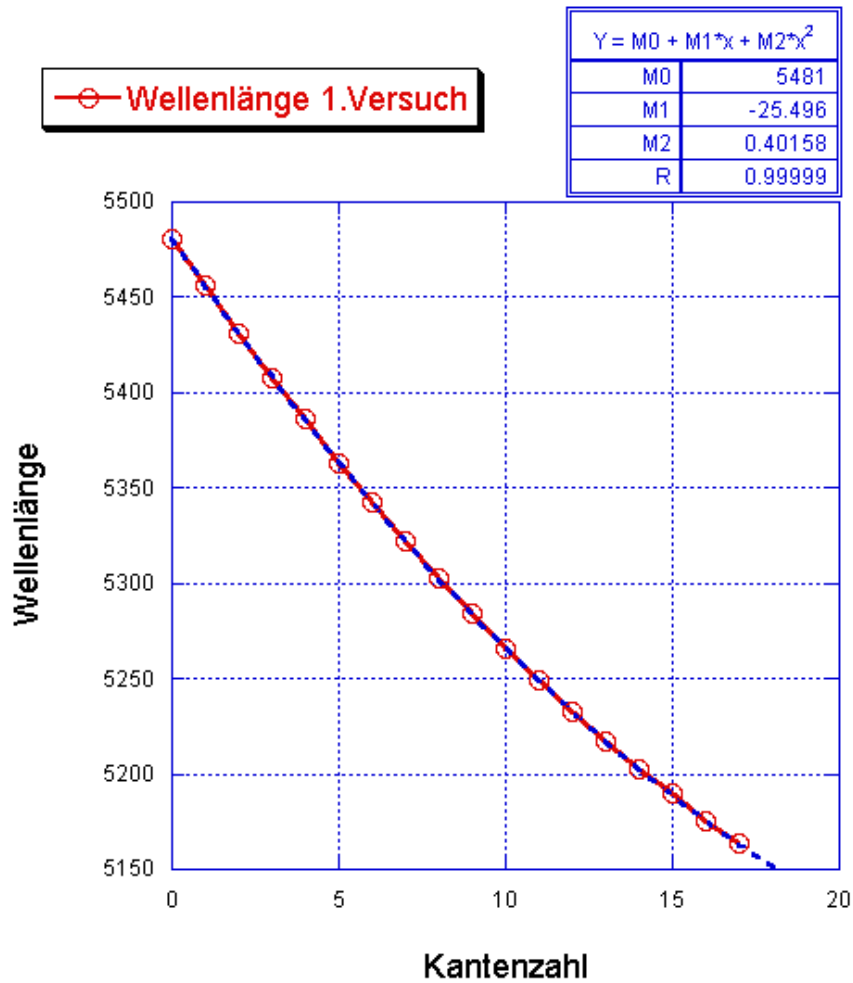


Abbildung 12: Diese Relation ergibt den Mittelwert der Energie

Parabel für kleine Wellenlängen

$$\lambda[\text{\AA}] = 5477.2 - 25.434 * x[\text{Kante}] + 0.40087 * x^2[\text{Kante}]$$

Parabel für Mittelwert

$$\lambda[\text{\AA}] = 5481.7 - 25.502 * x[\text{Kante}] + 0.40166 * x^2[\text{Kante}]$$

Parabel für große Wellenlängen

$$\lambda[\text{\AA}] = 5484.9 - 25.557 * x[\text{Kante}] + 0.40228 * x^2[\text{Kante}]$$

Damit ergeben sich die Energien wie folgt:

Parabel für	Tiefpunkt der Parabel [Kante]	zugehörige Wellenlänge [Å]	zugehörige Energie in [eV]	Energie nach Abzug in [eV]
kleine W.	31,72	5073,77	2,444	1,501
Mittelwert	31,75	5076,91	2,442	1,499
große W.	31,77	5078,99	2,441	1,498

Tabelle 2: Energien für Versuch 1

Kante	SKT 1.Versuch	Wellenlänge mittel	Wellenlänge max	Wellenlänge min
0	23470	5363,1	5365,4	5361,4
1	22990	5342,7	5345,0	5341,0
2	22480	5321,4	5323,7	5319,7
3	21990	5301,3	5303,5	5299,6
4	21570	5284,3	5286,5	5282,7
5	21130	5266,8	5269,0	5265,2
6	20670	5248,8	5250,9	5247,2
7	20230	5231,8	5234,0	5230,3
8	19850	5217,4	5219,5	5215,9
9	19460	5202,8	5204,9	5201,3
10	19070	5188,4	5190,5	5186,9
11	18680	5174,3	5176,3	5172,8
12	18340	5162,1	5164,1	5160,7
13	17980	5149,4	5151,4	5148,0
14	17660	5138,2	5140,3	5136,8
15	17330	5126,9	5128,9	5125,5
16	17040	5117,1	5119,1	5115,7
17	16740	5107,0	5109,0	5105,7
18	16460	5097,8	5099,7	5096,4
19	16210	5089,6	5091,5	5088,3

Tabelle 3: Daten des 2.Versuchs

3.4.2 (1) für -160 Skt

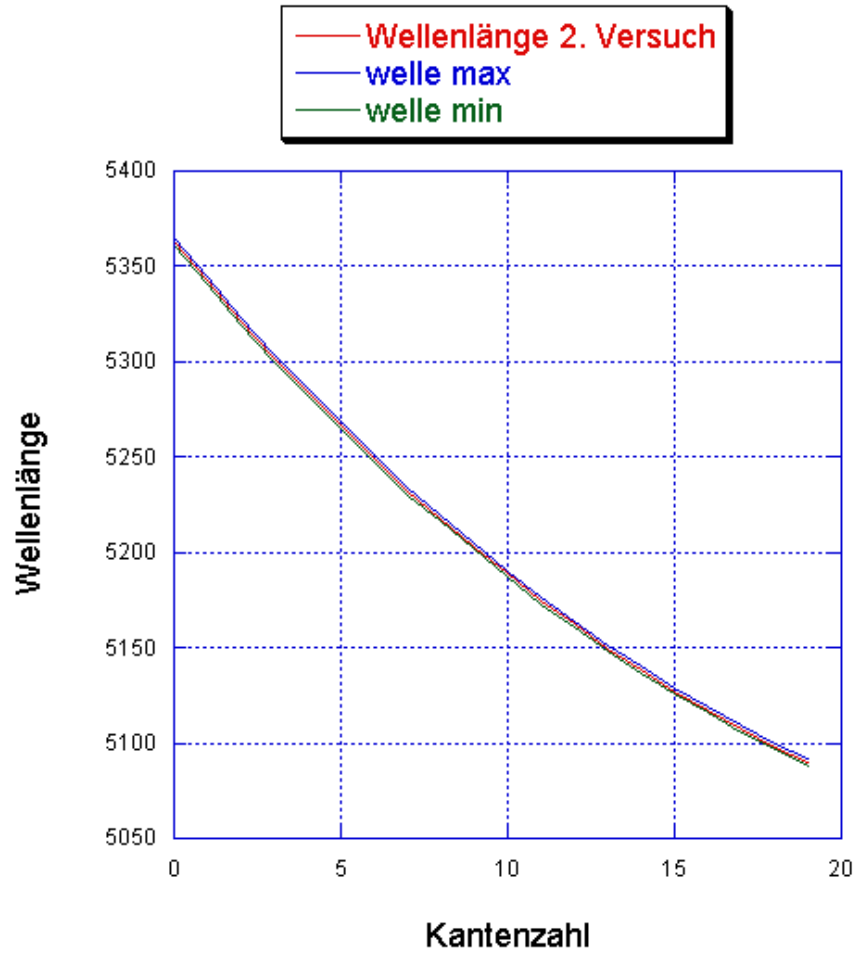


Abbildung 13: Beim 2.Versuch sind die Unterschiede nicht so groß

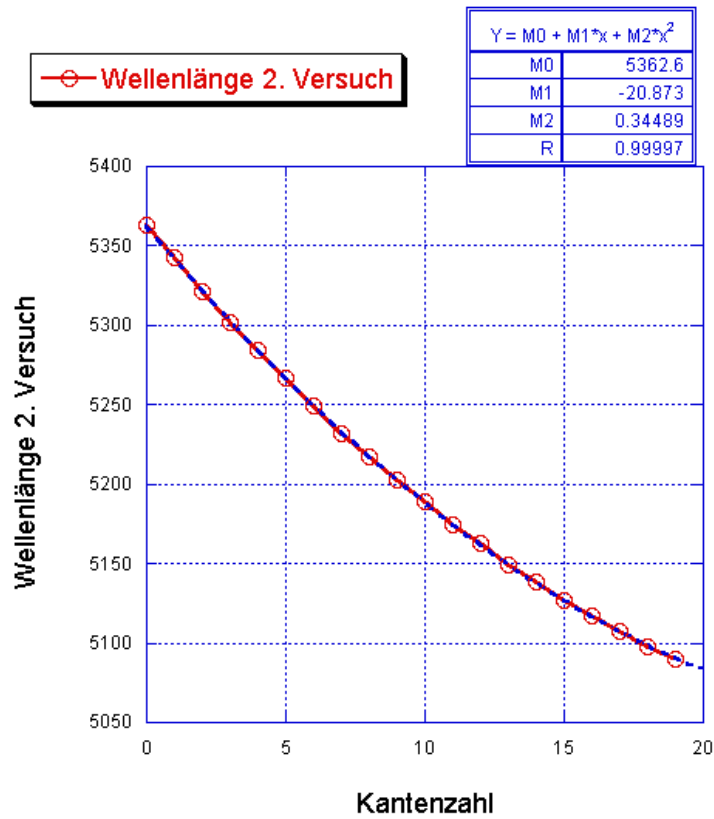


Abbildung 14: Mittelwertsenergie des 2.Versuchs

Parabel für kleine Wellenlängen

$$\lambda[\text{\AA}] = 5460.5 - 20.842 * x[\text{Kante}] + 0.34432 * x^2[\text{Kante}]$$

Parabel für Mittelwert

$$\lambda[\text{\AA}] = 5462.3 - 20.87 * x[\text{Kante}] + 0.34468 * x^2[\text{Kante}]$$

Parabel für große Wellenlängen

$$\lambda[\text{\AA}] = 5464.6 - 20.905 * x[\text{Kante}] + 0.34545 * x^2[\text{Kante}]$$

Damit ergeben sich die Energien wie folgt:

Parabel für	Tiefpunkt der Parabel [Kante]	zugehörige Wellenlänge [Å]	zugehörige Energie in [eV]	Energie nach Abzug in [eV]
kleine W.	30,27	5145,1	2,41	1,467
Mittelwert	30,27	5146,39	2,409	1,466
große W.	30,26	5148,33	2,408	1,465

Tabelle 4: Energien für Versuch 2

4 Resultat

Wie man sieht sind die Ergebnisse ähnlich. Der größere Fehler aufgrund der schlechten Einstellung des Spalts und des Tubus ist im Ergebniss kaum zu finden. Die große Überraschung ist das die ungenauere Messung die besseren Werte ergibt. Beide sind allerdings unter dem Literaturwert von 1,54 eV und dieser liegt auch nicht in den Grenzen.

5 Berichtigung

5.1 Auflösungsvermögen

5.1.1 Begrenzung des Auflösungsvermögen im Versuchsaufbau

Die Qualität der aufgenommenen Linien ist abhängig von den Beugungseffekten an Eintrittsspalt und dem kleinsten im System vorkommenden Blendendurchmesser. Dieser Blendendurchmesser ist in unserem Versuchsaufbau als die kleinste im System vorkommende Linsenberandung zu verstehen.

5.1.2 Fokalebene

Umdrehungen	Peakintensität[Skt]	FWHM [10^5 Steps]
0.5	5.0	2,8
1.0	5.16	2,8
1.5	5.30	2,75
2.0	5.298	2,8
2.5	5.06	2,8
3.0	4.54	3,2

Tabelle 5: Fokalebenenbestimmung

Zur Bestimmung der Fokalebene des Prismenspektrometers werden für verschiedene Einstellungen des Justierrades die Amplituden und Halbwertsbreiten der Rb-Linie bestimmt. Eine gute Fokalebene ist erreicht, wenn die Halbwertsbreite minimal ist, denn dann ist der Eintrittsspalt scharf auf das Prisma abgebildet.

Man sieht bei unseren Messwerten kaum einen Einfluss der Tubuslänge, dies deutet auf einen Fehler hin. Der Fehler war, dass die Einstellung bei einem viel zu breit eingestellten Spalt gemacht wurde. Es gilt also den Spalt schon sehr klein zu wählen, bevor man die Tubuslänge einstellt, danach kann die Spaltbreite feinjustiert werden.

5.1.3 Erklärung für das berechnen der Minima

Für die Bestimmung der Minima wurden die gefitteten Parabelgleichungen 2. Grades abgeleitet und gleich Null gesetzt. Die gefundenen Werte entsprechen den Minima der Parabel, eine Überprüfung, ob wirklich ein Minimum gefunden wurde, ist nicht nötig, da die Terme 2. Grades positiv sind.

5.1.4 Messung des Bandenspektrum

Die Aufnahme des Jodspektrums weist nur zwei Bandensysteme auf. Um diese Tatsache zu verstehen, muss die Boltzmann-Verteilung betrachtet werden. Diese lautet wie folgt:

$$\begin{aligned} N(\nu'') &= C \cdot e^{-\frac{hc\omega_0(\nu''+\frac{1}{2})}{k_B T}} \\ &= C \cdot e^{-\frac{E_{\nu''}}{k_B T}} \end{aligned}$$

Dabei ist C eine Konstante, $E_{\nu''}$ die Energie der jeweiligen Schwingung und ω_0 die Schwingungsfrequenz des Moleküls ($\omega_0 = 21460 \text{ m}^{-1}$).

Aufgrund der Normierungseigenschaften gilt

$$\sum_{\nu''=0}^{\infty} N(\nu'') = 1.$$

Umformen ergibt also:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu''=0}^{\infty} N(\nu'') &= \sum_{\nu''=0}^{\infty} C \cdot e^{-\frac{hc\omega_0(\nu''+\frac{1}{2})}{k_B T}} \\ &= C \cdot e^{-\frac{hc\omega_0}{2k_B T}} \sum_{\nu''=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{hc\omega_0}{k_B T}\right)} \end{aligned}$$

$\sum_{\nu''=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{hc\omega_0}{k_B T}\right)}$ ist eine geometrische Reihe. Die Relation lässt sich also vereinfachen.

$$\begin{aligned} 1 &= C \cdot e^{-\frac{hc\omega_0}{2k_B T}} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\omega_0}{k_B T}}} \\ &= C \cdot 0.59 \cdot \frac{1}{1 - 0.34} \end{aligned}$$

Für die noch unbekannt Konstante C ergibt sich also folgender Wert:

$$C = 1.12$$

Damit ist es uns nun möglich die verschiedenen Besetzungszahlen zu bestimmen. Durch einsetzen in die Boltzmann-Verteilung erhält man die in Tabelle 1 gegebenen Werte. Anhand dieser Daten erkennt man, dass nur Übergänge von $\nu''=0 \rightarrow \nu'=1$ und

Zustand	Besetzungszahl
N(0)	66%
N(1)	23%
N(2)	8%

Tabelle 6: Besetzungszahl

$\nu''=1 \rightarrow \nu'=2$ zu sehen sind, da die anderen Zustände zu schwach besetzt sind. Ist ein Zustand schwach besetzt ist auch seine Intensität nicht ausreichend hoch genug, um mit dem Detektor des uns zur Verfügung stehenden Versuchsaufbaus registriert zu werden. Eines der beiden Bandensysteme haben wir ausgemessen, indem wir die Lage der steil abfallenden Flanke jeder Bande bestimmt haben.

5.2 Auswertung der Banden

Zur Bestimmung der Dissotiationswärme des Jods benutzen wir die Linien der ersten Bande, den Übergang von $\nu''=0 \rightarrow \nu'=1$. Dies ist die energetisch höhere Bande von beiden, und man kann die Annahme machen, dass das Jod bei diesem Übergang im Grundzustand war. Die Bande wird mit Laufzahlen versehen, und die Position als Schrittzahl notiert.

Literatur

- [1] Klaudia Herbst Manfred Thomann. *Spektroskopische Bestimmung der Dissotiationswärme des Jods*. Jan. 2004.
- [2] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*.
- [3] W. Finkelburg. *Einführung in die Atomphysik*.