

## Versuch Nr. 61

### Atomspektren (Bohr'sches Atommodell)

#### Stichworte:

Emissionsspektren, Linienspektren, Spektralserien, Balmer-Serie, Bohr'sche Postulate, Wasserstoffatom nach Bohr, Rydberg-Konstante, Termwerte, Quantenzahlen, sichtbarer Wellenlängenbereich

#### Literatur:

Christen „Grundlagen der allg. und anorg. Chemie“

Lehrbücher der physikalischen Chemie:

Atkins, „Physikalische Chemie“

Gerthsen, Kneser, Vogel: Physik

Lehrbücher der Experimentalphysik, z.B.:

Demtröder: Experimentalphysik 2

Bergmann, Schäfer: Lehrbuch der Experimentalphysik 3, Optik

Haken, Wolf: Atom- und Quantenphysik

#### Grundlagen:

Jede Materie strahlt elektromagnetische Wellen aus, die oft als sichtbares Licht wahrgenommen werden können (z.B.: Sonne, Glühlampe, Leuchtstoffröhre, Erdgasflamme). Man beobachtet, daß die Wellenlängen des ausgestrahlten Lichtes charakteristisch für die Art der emittierenden Materie sind, und teilt die auftretenden Spektren nach ihrer äußeren Erscheinung in Linienspektren, Bandenspektren und kontinuierliche Spektren ein.

Charakteristisch für Atome sind Linienspektren. Zur Erklärung dieser empirisch gefundenen Tatsache muß man die atomare Struktur der Materie betrachten. Das einfachste Spektrum wird von angeregten Wasserstoffatomen emittiert. Das Wasserstoffatom besteht aus einem positiv geladenen Proton als Atomkern (Durchmesser etwa  $10^{-14}$  m) und einem um den Kern kreisenden, negativ geladenen Elektron, das die Atomhülle bildet (Durchmesser etwa  $10^{-10}$  m). Aus seinem wegen dieses einen Elektrons besonders einfachen Linienspektrums im sichtbaren Wellenlängenbereich (etwa 400 bis 700 nm) erkannte der Baseler Realschullehrer Balmer, daß die Lage der sichtbaren Wasserstofflinien einem einfachen gesetzmäßigen Zusammenhang gehorcht.

Man bezeichnet eine solche gesetzmäßige Folge von Linien als Serie und ordnet die Linien bestimmten Energienstufen der Atomhülle zu. J. Rydberg fand 1889, daß sich nicht nur die Lage der Linien im Spektrum des Wasserstoffatoms durch eine Formel beschreiben läßt, sondern daß es auch möglich ist, die Linienspektren z.B. der Alkalimetalle durch eine ähnliche Formel zu berechnen. Ihm zu Ehren wurde die in diesen Gleichungen auftretende Konstante Rydberg-Konstante genannt.

Für die Balmer-Serie des Wasserstoffatoms gilt:

$$(1) \quad \tilde{\nu} = R * \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_2 = 3, 4, 5, \dots$$

und  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \text{Wellenzahl}$

Die Wellenzahl gibt die Anzahl der im Vakuum auf 1 cm Lichtweg fallenden Wellenlängen an (Einheit:  $\text{cm}^{-1}$ ). Die Rydberg-Konstante hat hier ebenfalls die Dimension  $\text{cm}^{-1}$ .  $R/4$  ist der Grundterm,  $R/n_2^2$  ist der Laufterm der Balmer-Serie. Das Wasserstoffatom hat noch mehr Serien, deren Linien sich entsprechend Gl. (1) aus zwei Termen kombinieren lassen:

$$(2) \quad \tilde{\nu} = R * \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{mit } n_1 = 1, 2, 3, 4, \dots \quad n_2 > n_1$$

Eine Serie entsteht, wenn man  $n_1$  festhält und  $n_2$  die ganzen Zahlen von  $n_1 + 1$  an aufwärts durchlaufen läßt. Da die  $1/n^2$  dabei immer kleiner werden, drängen sich die Linien immer mehr zusammen und konvergieren gegen die Seriengrenze  $R/n_1^2$ . Eine Deutung der in den Gl. (1) und (2) dargestellten Zusammenhänge wird von Niels Bohr in seiner Atomtheorie gegeben.

Sie basiert auf folgenden Postulaten:

- a) Wegen der Existenz stabiler Atome muß es stabile Elektronenbahnen geben, auf denen Elektronen strahlungslos umlaufen können. Für diese Bahnen besteht Gleichgewicht zwischen Coulombkraft und Zentrifugalkraft.

Sie entsprechen also bestimmten stationären Energiezuständen E.

$$(3) \quad \frac{e^2}{4 * \pi * \epsilon_0 * r^2} = \frac{m * v^2}{r} \quad \Rightarrow \quad E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{e^2}{8 * \pi * \epsilon_0 * r}$$

- b) Strahlung wird nur beim Übergang zwischen zwei stationären Zuständen emittiert oder absorbiert. Die Frequenz  $\nu$  der Spektrallinien ergibt sich aus der Energiedifferenz der stationären Zustände:

$$(4) \quad \Delta E = h \cdot \nu = E(n_2) - E(n_1), \quad \text{wo} \quad \begin{array}{l} E(n_2) \rightarrow E(n_1) = \text{Emission} \\ E(n_1) \rightarrow E(n_2) = \text{Absorption} \end{array}$$

- c) Nicht jeder beliebige Bahnradius ist erlaubt, sondern nur solche, auf denen der Drehimpuls des Elektrons ein ganzzahliges Vielfaches von  $\hbar$  ist:

$$(5) \quad m \cdot v \cdot r = n \cdot \hbar \quad \text{wobei} \quad \hbar = h/2\pi$$

$n$  heißt Hauptquantenzahl und kann die Werte 1,2,3,... annehmen.

Aus Gl. (3) und (5) erhält man für die erlaubten Radien:

$$(6) \quad r = n^2 \cdot \frac{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \hbar^2}{m \cdot e^2}$$

Auf der  $n$ -ten Bahn hat das Elektron die potentielle Energie

$$(7) \quad E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot r} = -\frac{m \cdot e^4}{4 \cdot \epsilon_0^2 \cdot n^2 \cdot h^2}$$

Da die kinetische Energie des Elektrons bis auf das Vorzeichen genau halb so groß ist wie  $E_{\text{pot}}$  (Gl. (3)), wird die Gesamtenergie auf der  $n$ -ten Bahn:

$$(8) \quad E_{\text{ges}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = -\frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot h^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Die Wellenzahlen der Spektrallinien, die beim Übergang von der Bahn  $n_2$  zur Bahn  $n_1$  emittiert werden, ergeben sich zu:

$$(9) \quad \bar{\nu}_{21} = \frac{E(n_2) - E(n_1)}{h \cdot c} = \frac{m \cdot e^4}{8 \cdot \epsilon_0^2 \cdot c \cdot h^3} \cdot \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Die Naturkonstanten werden zusammengefaßt und ergeben die Rydberg-Konstante in  $\text{cm}^{-1}$ :

$$(10) \quad R = \frac{m * e^4}{8 * \epsilon_0^2 * c * h^3}$$

In den Emissionsspektren anderer Atome überlappen die einzelnen Serien stärker als beim Wasserstoffatom, wodurch die Deutung der Spektren sehr erschwert wird. Die Emission der Alkali- und Erdalkalielemente im sichtbaren Wellenlängenbereich wird häufig für Zwecke der qualitativen und quantitativen Analyse verwendet (z.B. in Flammenphotometern). Schwermetalle (z.B. Hg) haben besonders linienreiche Emissionsspektren, die häufig für photochemische Experimente und zu Eichzwecken benutzt werden.

#### Aufgabe:

- Aus der spektralen Lage der Balmerlinien des Wasserstoffatomspektrums wird die Rydberg-Konstante bestimmt.
- Anhand des Emissionsspektrums wird ein unbekanntes Alkali- oder Erdalkalielement identifiziert (optional).

#### Zum Versuchsaufbau:

Das Emissionsspektrum des Wasserstoffatoms wird mittels einer  $\text{H}_2$ -Entladungslampe erzeugt.

Als Quelle für die Emissionsspektren der Alkali- und Erdalkalielemente dient ein spezieller Bunsenbrenner, der kontinuierlich mit geringen Mengen geeigneter Salze beschickt wird (Abb.1).

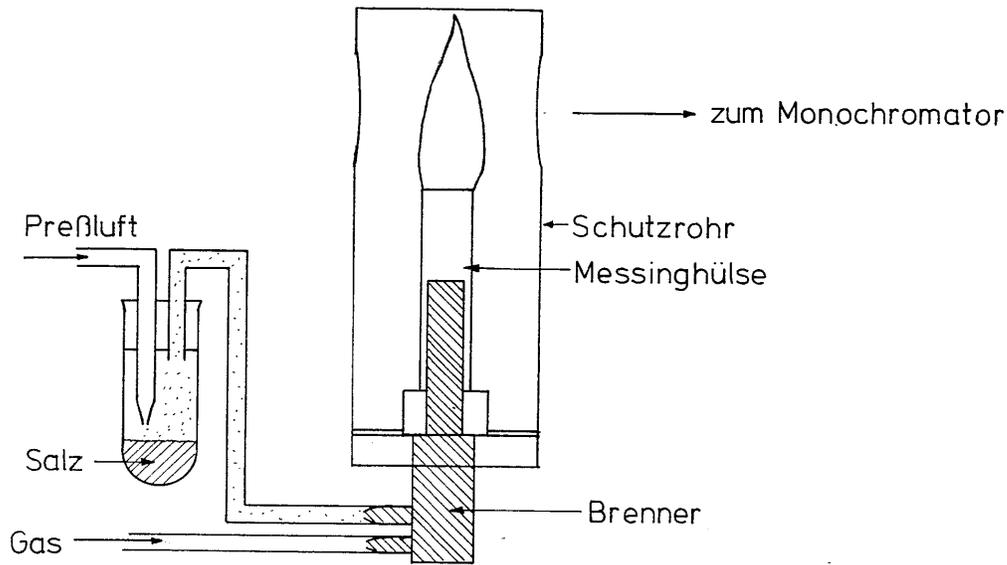


Abb.1: Erzeugung von Alkali- und Erdalkaliumspektren

Emissionslinien des Quecksilbers (in nm):

253,6	365,0	546,1	626,4 *
296,7	404,7	577,0	730,0 *
302,2	407,8	579,1	760,8 **
313,2	435,8	593,5 *	
334,1	507,3 *	604,3 *	

\* 2. Ordnung

\*\* 3. Ordnung

Zur spektralen Zerlegung der Emission und zum Nachweis der erhaltenen Spektren wird die gleiche Anordnung aus Gittermonochromator, Photomultiplier und Kompensationsschreiber benutzt wie in Versuch 54.

### Durchführung:

- 1) Geräteparameter werden wie bei Versuch 54 eingestellt. Beachten Sie die Vorsichtsmaßnahmen!
- 2) Die Wellenlängenskala des Monochromators wird mit Hilfe bekannter Linien des Quecksilberspektrums kalibriert (siehe Tabelle).  
Benötigt werden:
  - a) ein Übersichtsspektrum zwischen 200 und 800 nm.
  - b) ein Spektrum zwischen 500 und 700 nm mit größerer Empfindlichkeit als a). Die beiden Emissionen zwischen 577 und 580 nm werden auf 3/4 bzw. vollen Schreiberausschlags eingestellt.
  - c) ein Spektrum zwischen 500 und 700 nm, wobei ein Kantenfilter, das nur Licht mit  $\lambda > 475$  nm durchläßt, vor den Monochromator gestellt wird.
- 3) Betrachten Sie die Emissionsspektren zunächst durch das Handspektroskop.
- 4) Das Entladungsspektrum der Wasserstoffröhre wird aufgenommen (Lampe nicht länger als nötig brennen lassen):
  - a) zwischen 350 und 700 nm
  - b) zwischen 350 und 450 nm mit größerer Empfindlichkeit als a).
- 5) Mit Hilfe des Spezialbrenners wird das Emissionsspektrum eines unbekanntes Alkali- oder Erdalkalielements zwischen 200 und 800 nm aufgenommen.
- 6) Nach dem Versuch bitte Brenner und Tischplatte gründlich reinigen!!!

### Auswertung:

- 1) Die aus den Quecksilberspektren erhaltenen Wellenlängen werden im Spektrum eingetragen, in einer Tabelle den Literaturwerten gegenübergestellt und auf Millimeterpapier als Funktion der bekannten (tabellierten) Emissionslinien aufgetragen.
- 2) Mittels linearer Regression erhält man eine Eichkurve für den Monochromator und aus dieser bestimmen Sie die genauen Wellenlängen der Linien der Balmer-Serie.  
Ordnen Sie in einer Tabelle die beobachteten Linien den entsprechenden Übergängen im Atom zu.
- 3) Rechnen Sie die Wellenlängen in Frequenzen bzw. Wellenzahlen um und berechnen Sie die Rydberg-Konstante [ $\text{cm}^{-1}$ ] nach Gl. (1). Setzen Sie dazu in Gl. (1) die Laufzahl  $n_2$  ein (beginnend mit  $n = 3$ ).
- 4) Zeichnen Sie auf Millimeterpapier ein **maßstabgetreues Termschema** des Wasserstoffatoms (Energie in  $\text{cm}^{-1}$ ).
- 5) Welche physikalische Bedeutung hat die Rydberg-Konstante?  
Schätzen Sie die Genauigkeit des Wertes für die Rydberg-Konstante ab.
- 6) Diskutieren Sie das Spektrum des Alkali- (bzw. Erdalkali-) elemente.  
Verwenden Sie zum Vergleich das Spektrum der reinen Erdgasflamme aus Versuch 54.

### Zubehör:

Gittermonochromator, Photomultiplier mit Netzgerät, Flachsreiber, Wasserstoffentladungslampe, Quecksilberdampf Lampe, Spezialbrenner, Handspektroskop, Kantenfilter ( $\lambda > 475 \text{ nm}$ ).