

Die Bestimmung der Rydberg - Konstante

Ziel des Experiments

Die Bestimmung der Rydberg - Konstante für die Spektralserien der Wasserstoffatome.

Die Theorie des Experiments

Man bezeichnet als Quantensprünge die Übergänge eines Elektrons von einer Energiestufe zur anderen.

Wir wenden uns nun der Untersuchung dieser Quantensprünge beim Wasserstoffatom zu und berechnen zunächst allgemein die Energiedifferenz zwischen zwei Bahnen mit den Hauptquantenzahlen m und n . Es ist

$$\Delta E = E_m - E_n = -\frac{1}{8} \frac{e^4 m_{ie}}{\epsilon_0^2 h^2 m^2} + \frac{1}{8} \frac{e^4 m_{ie}}{\epsilon_0^2 h^2 n^2} = \frac{1}{8} \frac{e^4 m_{ie}}{\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Wenn man die bei einem solchen Quantensprung frei werdende Energie kennt, kann man nach dem 2. Bohr-Postulat die Frequenz der durch den betreffenden Quantensprung erzeugten Spektrallinien berechnen. Statt der Frequenzen benutzt man meist die Wellenzahlen N , für die gilt:

$$N = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{wegen } c = \nu\lambda) \text{ oder } \nu = c N$$

Nach dem 2-ten. Bohr-Postulat ist dann

$$h\nu = hcN = E_m - E_n = \frac{1}{8} \frac{e^4 m_{ie}}{\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

$$N = \frac{e^4 m_{ie}}{8\epsilon_0^2 h^2 c} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

Der konstante Faktor

$$Ry = \frac{e^4 m_{ie}}{8\epsilon_0^2 h^2 c} = \frac{1,602^4 \cdot 10^{-76} C^4 \cdot 9,108 \cdot 10^{-31} kg_i}{8 \cdot 8,854^2 \cdot 10^{-24} C^4 m^{-4} N^{-2} \cdot 6,625^{33} \cdot 10^{-102} N^3 m^3 sec^3 \cdot 2,998 \cdot 10^8 m sec^{-1}} = 10973730,9 m^{-1}$$

wird als **Rydberg - Konstante** bezeichnet.

Die bisherigen Rechnungen sind nicht ganz exakt, weil sie von der Voraussetzung ausgehen, dass sich das Elektron um einen ruhenden Kern bewegt. Das

ist aber, streng genommen, nicht richtig, denn in Wirklichkeit bewegen sich Kern und Elektron um ihren gemeinsamen Schwerpunkt. Die sich dadurch ergebenden Abweichungen von den im vorhergehenden errechneten Zahlenwerten sind zwar nur gering, den weiteren Rechnungen sollen aber trotzdem die genaueren Zahlen zugrunde gelegt werden. Die Rydberg - Konstante nimmt dann in bester Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung für Wasserstoff den Wert

$$Ry = (10967757,6 \pm 1,2)m^{-1} \text{ an.}$$

Berechnen wir aus der obigen Gleichung die Dimension der Rydberg - Konstante. In welcher Einheit ist diese Konstante deshalb in dem hier verwendeten Einheitensystem zu messen?

Insbesondere ergibt sich für die berechnete Energie des Elektrons auf der 1. Bahn der genauere Wert

$$E_1 = -2,1675 \cdot 10^{-18} \text{ Joule} = -13,53 \text{ eV}$$

Für die Wellenzahlen der Spektrallinien des Wasserstoffatoms ergibt sich die Gleichung

$$N = Ry \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \text{ für ganzzahlige Werte von } n \text{ und } m \text{ und für } n < m$$

Diese aus den Bohr-Postulaten abgeleitete Formel enthält als Spezialfall die von Balmer aus den gemessenen Wellenlängen der Spektrallinien ermittelte Gleichung. Man erhält die Balmer-Formel für $n = 2$ und $m = 3, 4, \dots$. Gleichzeitig haben wir durch die theoretischen Entwicklungen die früher in ihrer Bedeutung undurchsichtige Rydberg - Konstante auf die allgemeinen Naturkonstanten der Ladung und der Masse des Elektrons, der Planck-Wirkungsquantums und der Lichtgeschwindigkeit zurückgeführt. Der für das Wasserstoffatom oben errechnete Wert steht in bester Übereinstimmung mit den Messungen, die im Bereich der Spektroskopie mit außerordentlicher Genauigkeit durchführbar sind und die deshalb einen besonders exakten Vergleich von Theorie und Erfahrung ermöglichen. Die Zurückführung der Balmer-Formel auf die Grundannahmen der Bohr-Theorie und die Berechnung der Rydberg - Konstante stellt einen besonders eindrucksvollen Erfolg des Bohr-Atommodells und damit eine weitere Stütze für seine Brauchbarkeit dar.

Bevor wir zu einer weiteren Auswertung der obigen Balmer-Formel übergehen, fassen wir die bisher gewonnenen Erkenntnisse über die Energieverhältnisse im Wasserstoffatom noch einmal zusammen.

Als niedrigste Energiestufe hatte sich für die Hauptquantenzahl $n = 1$ der Wert

$$E_1 = -13,53 \text{ eV}$$

ergeben. Wenn man das Elektron nun auf die folgenden höheren Bahnen bringt, so muss Energie zugeführt werden. Die für die Hauptquantenzahlen $n = 2, 3, 4, \dots$ sich ergebenden Werte sind aus der obigen Formel zu berechnen. Sie sind in der Tabelle in der 2. Spalte zusammengestellt.

Aus diesen Werten ergeben sich dann ohne weiteres auch die Energiezunahmen gegenüber der vorhergehenden Bahn (Spalte 3) und gegenüber dem Grundzustand (Spalte 4).

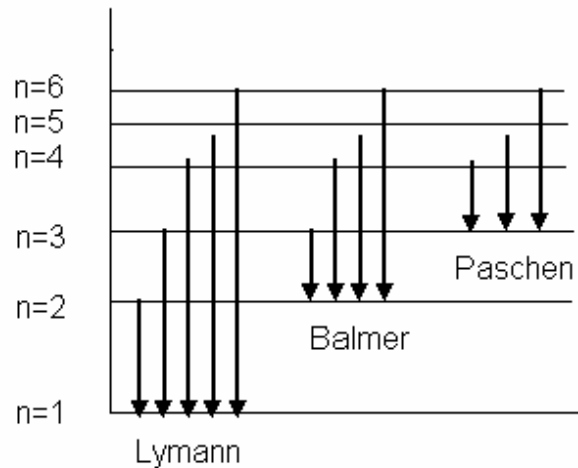
Haupt- Quantenzahl n	Energie (in eV) E_n (bezogen auf $E_\infty = 0$)	Energiezunahme (in eV) gegenüber		Energie (in eV) E_n (bezogen auf $E_1 = 0$)
		der vorher- gehenden Stufe	dem Grundzustand	
1	-13.53	-	-	0
2	-3.38	10.15	10.15	10.15
3	-1.50	1.88	12.03	12.03
4	-0.85	0.65	12.68	12.68
5	-0.54	0.31	12.99	12.99
·	·	·	·	·
·	·	·	·	·
·	·	·	·	·
$n \rightarrow \infty$	0	0	13.53	13.53

Die in Spalte 2 angegebenen Energiewerte sind auf einen Energienullpunkt bezogen, der sich für $n = \infty$ ergibt. Man kann aber auch den Grundzustand $n = 1$ zum Energienullpunkt machen und von hier aus den Energiewert der höheren Stufen zählen. Da die Unterschiede der verschiedenen Stufen gegenüber dem Grundzustand schon berechnet worden sind (Spalte 4), erhalten wir damit auch die jetzt positiv zu rechnenden Energiewerte der höheren Stufen (Spalte 5).

Beide Möglichkeiten der Energiezählung sind praktisch in Gebrauch. Man muss dabei beachten, dass sich die für die gleiche Energiestufe ergebenden Zahlenwerte, bei

den beiden Messverfahren sowohl in bezug auf das Vorzeichen als auch in bezug auf den Betrag, unterscheiden.

Man kann die in der obigen Tabelle zusammengefassten Ergebnisse auch graphisch durch ein Energieniveauschema darstellen. Die zu den Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$ gehörenden Energiestufen sind durch horizontale Geraden dargestellt.



Die Energiestufen für Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, \dots$

Die oben abgeleitete Balmer-Formel enthält aber wesentlich mehr als die 1885 von Balmer aufgestellte Gleichung. Es ergibt sich nun die Frage, ob auch dieser weitergehende Inhalt eine reale Bedeutung hat. Um diese Frage zu beantworten, wenden wir uns nun einer quantitativen Auswertung der Gleichung zu. Die Balmer-Formel lässt sich auch in der Form

$$N = \frac{Ry}{n^2} - \frac{Ry}{m^2} = T_n - T_m$$

schreiben, wobei

$$T_n = -\frac{E_n}{hc} \text{ und } T_m = -\frac{E_m}{hc} \text{ ist}$$

Die Ausdrücke T_n und T_m , die eng mit den durch die Hauptquantenzahlen n und m bestimmten Energiestufen zusammenhängen, bezeichnet man als Terme. Die Wellenzahl der Spektrallinien ergibt sich dann als Termdifferenz.

Wir betrachten nun der Reihe nach allen möglichen Quantensprünge und verfahren dabei so, dass wir zunächst die Sprünge untersuchen, die auf der innersten Bahn enden. Dazu ist also zu setzen:

$$\text{a) } n = 1 \quad m = 2, 3, 4,$$

Es ergibt sich dann¹⁾:

$$N_{2,1} = Ry \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = Ry \cdot \frac{3}{4} \approx 82258 \cdot 10^2 m^{-1}$$

$$N_{3,1} = Ry \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = Ry \cdot \frac{8}{9} \approx 97491 \cdot 10^2 m^{-1}$$

Alle diese Wellenzahlen gehören also zu Quantensprüngen, die auf den gleichen Endzustand ($n = 1$) führen. Man fasst die zu diesen Wellenzahlen gehörigen Spektrallinien zu einer Serie zusammen. Jede Serie besteht aus unendlich vielen Linien, deren Abstand mit wachsendem m , immer kleiner wird; für $m \rightarrow \infty$ ergibt sich ebenfalls eine ganz bestimmte endliche Wellenzahl, die man als Seriengrenze bezeichnet. Es ist

$$N_{\infty,1} = Ry \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = Ry \approx 109678 \cdot 10^2 m^{-1}$$

Die hier berechnete Serie von Spektrallinien ist tatsächlich vorhanden. Die angegebenen Wellenzahlen, aus denen sich die Frequenzen oder die Wellenlängen leicht berechnen lassen, zeigen, dass diese Linien im ultravioletten Teil des Spektrums liegen. Dort sind sie von dem Physiker Th. Lyman (1874 - 1954) auch wirklich gefunden worden. Diese Serie wird deshalb als Lyman - Serie bezeichnet.

Allgemein bezeichnet man Spektrallinien, bei denen die zugehörigen Quantensprünge auf dem Grundzustand enden, als Resonanzlinien.

$$\text{b) } n = 2 \quad m = 3, 4, 5,$$

Man erhält folgende Wellenzahlen:

$$N_{3,2} = Ry \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = Ry \cdot \frac{5}{36} \approx 15233 \cdot 10^2 m^{-1}$$

Daraus folgt für die Wellenlänge:

$$\lambda_{3,2} = \frac{1}{N_{3,2}} \approx 6565 \cdot 10^{-10} m \approx 6565 \text{ \AA}$$

Die zugehörige Frequenz ist:

¹⁾ Die Bezeichnung $N_{2,1}$ bedeutet, dass es sich um die Wellenzahl einer Spektrallinie handelt, die bei einem Quantensprung von der 2. auf die 1. Stufe ausgesandt wird.

$$v_{3,2} = cN_{3,2} \approx 456,67 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1} \approx 457 \text{ Billionen Hertz}$$

Es handelt sich hierbei um die als H_α bezeichnete Linie des Wasserstoffspektrums.

Die übrigen Linien dieser Serie ergeben sich in entsprechender Weise.

$$\text{Für } H_\beta \text{ ist } N_{4,2} = Ry \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{16} \right)$$

$$\text{Für } H_\gamma \text{ ist } N_{5,2} = Ry \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{25} \right)$$

$$\text{Für } H_\delta \text{ ist } N_{6,2} = Ry \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{36} \right)$$

.....

Diese Serie ist mit der früher von Balmer untersuchten Gruppe von Spektrallinien identisch und wird als Balmer - Serie bezeichnet.

Wir können nun fortfahren und alle Quantensprünge betrachten, die auf der 3. Energiestufe enden. Auf diese Weise entsteht eine neue Serie von Spektrallinien. Ebenso kann man die 4. oder 5. Energiestufe als Endzustand betrachten. Alle auf diese Weise theoretisch erwarteten Spektrallinien sind auch gefunden worden. Sie liegen, mit Ausnahme eines Teiles der Balmer – Serie, sämtlich nicht im sichtbaren Teil des Spektrums, teilweise sogar weit im ultraroten Bereich, so dass ihr Nachweis und ihre Messung nicht ganz einfach war. Wir kennen heute die folgenden, nach ihren Entdeckern benannten Spektralserien des Wasserstoffatoms:

$$1. N = Ry \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m = 2, 3, 4, \quad \text{Lyman - Serie (1906) Ultraviolett}$$

$$2. N = Ry \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m = 3, 4, 5, \quad \text{Balmer - Serie (1885) Rot bis Ultraviolett}$$

$$3. N = Ry \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m = 4, 5, 6, \quad \text{Wien - Serie (1908) Ultrarot}$$

$$4. N = Ry \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m = 5, 6, 7, \quad \text{Brackett - Serie (1922) Ultrarot}$$

$$5. N = Ry \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad m = 6, 7, 8 \quad \text{Pfund - Serie (1924) Ultrarot}$$

Bei einer Glimmentladung in Wasserstoff werden die Linien aller hier genannten Serien wirklich ausgesendet. Dies kommt daher, dass nach der Zerschlagung der H_2 -Molekeln in H-Atome durch Elektronenstöße die verschiedensten Anregungszustände der Wasserstoffatome entstehen, die alle das Bestreben haben, in den Grundzustand zurückzukehren. Dabei werden bei der großen Zahl der Atome einige Milliarden von der 3. auf die 2. Bahn, andere Milliarden von der 4 auf die 2. Bahn, wieder andere von der 3. auf die 1. springen usw. Auf diese Weise entstehen gleichzeitig die verschiedenen Spektrallinien, die im Wasserstoffspektrum sichtbar sind.

Wir haben bisher die Übergänge der Elektronen von höherer Energie auf niedrigere untersucht, wobei Beträge bestimmter Größe abgegeben werden. Nach der Bohr-Theorie muss aber auch umgekehrt, jedes Wasserstoffatom in der Lage sein, entsprechende Energiebeträge aufzunehmen und dadurch auf die zugehörige höhere Energiestufe zu gelangen. Wenn also Wasserstoff (von dem wir der Einfachheit halber voraussetzen, dass er im atomaren Zustand vorliegt) mit Energiequanten verschiedenster Art bestrahlt wird, so müsste er diejenigen Quanten aufnehmen, die den in Abb. dargestellten Quantensprüngen entsprechen, wobei die Sprünge jetzt eben nur von unten nach oben erfolgen. Die Wasserstoffatome müssten also genau die Wellenlängen verschlucken, die sie auch aussenden. Das Absorptionsspektrum ist gleich dem Emissionsspektrum. Dies ist aber für Wasserstoffatome bei normaler Temperatur nur teilweise richtig. Da die Atome sich unter normalen Bedingungen im Grundzustand befinden, können sie nur solche Wellenlängen absorbieren, die der Hebung eines Elektrons aus dem Grundzustand auf eine höhere Energiestufe entsprechen; beim Wasserstoff sind das lediglich die zur *Lyman - Serie* gehörigen Wellenlängen. Die durch Quantensprünge von irgendeiner Energiestufe auf den Grundzustand entstehenden Spektrallinien hatten wir als Resonanzlinien bezeichnet. Resonanzlinien treten unter normaler Temperatur also sowohl bei der Absorption als auch bei der Emission auf, die übrigen Linien dagegen nur bei der Emission. Diese Feststellung steht keineswegs mit der Tatsache in Widerspruch, dass die Spektren vieler Fixsterne auch die Balmer-Linien des Wasserstoffs, die durch andere Quantensprünge entstehen, als Absorptionslinien enthalten, denn der Wasserstoff auf den Sternen besitzt eine Temperatur von mehreren Tausend Grad, so dass wegen den thermischen Stößen ein Teil der Wasserstoffatome dauernd angeregt ist. Alle diejenigen Atome, die sich im

ersten angeregten Zustand befinden, können natürlich Energiequanten absorbieren, die zur Balmer - Serie gehören. Die Unterschiede in bezug auf die bei der Emission und bei der Absorption auftretenden Linien sind also mit Hilfe des Bohr-Atommodells ohne weiteres verständlich.

Von besonderem Interesse sind schließlich noch die Seriengrenzen. Es handelt sich hierbei um Linien, die durch Sprünge von einer sehr hohen Energiestufe auf die Endstufe der betreffenden Serie entstehen. Das Elektron befindet sich vor dem Quantensprung in so großem Abstand vom Kern, dass es praktisch dem Atomverband gar nicht mehr angehört. Für seine Energie gilt daher:

$$E_{\infty} = 0$$

Wenn das Elektron von diesem Zustand auf den Grundzustand springt, so beträgt der Energieunterschied

$$E_{\infty} - E_1 = - E_1$$

D.h., die Energie E_1 wird abgegeben. Um andererseits ein Elektron aus dem Grundzustand beliebig weit vom Kern und damit aus dem Atomverband zu entfernen, muss dem Atom die Energie E_1 zugeführt werden. Diese Energie bezeichnet man als die Ionisierungsenergie, weil das Atom durch die Entfernung eines Elektrons in ein Ion übergeht.

Die Bohr-Postulate haben sich bisher bewährt und zu einem Verständnis zahlreicher Erscheinungen geführt.

Die experimentelle Vorrichtung

Das Spektrum des Wasserstoffs ist auf einer Fotoplatte aufgenommen. Das heißt das Spektrogramm. Auf derselben Fotoplatte ist auch das Spektrogramm des Quecksilbers, zum Vergleich. Für die Durchführung dieser Laborarbeit braucht man:

Das Spektrogramm (mit den Spektren vom Wasserstoff und Quecksilber);

Ein Mikroskop.

Die Ausführung des Experiments

Man stellt die Wellenlänge fest für die Spektrallinien H_{α} , H_{β} , H_{γ} , H_{δ} und H_{ϵ} aus dem Bild:

	Wasserstoff	Quecksilber	
H _α	—————	=====	579,7nm
		=====	577,0nm
H _β	—————	=====	546,0nm
		=====	491,6nm
H _γ	—————	=====	435,0nm
		=====	434,7nm
		=====	433,9nm
H _δ	—————	=====	407,7nm
		=====	404,8nm
H _ε	—————		

1. Ansehend durch das Okular passt man den Spiegel des Mikroskops für eine gute Beleuchtung an. Am Anfang ist das Objektiv des Mikroskops sehr nah zum Spektrogramm, dann hebt man allmählich das optische System des Mikroskops, bis die Spektrallinien klar erscheinen.
2. Man prüft den Parallelismus zwischen den Spektrallinien und dem Markierungsfaden. Die parallele Verlegung des Markierungsfaden macht man durch die Umdrehung des Okulars.
3. Man identifiziert auf dem Spektrogramm das Spektrum des Wasserstoffs und des Quecksilbers: zuerst ohne Mikroskop, dann durchs Mikroskop.
4. Man liest auf dem gradierten Lineal (durch die Übereinanderlegung des Markierungsfaden auf jede Spektrallinie) die Position x_i der 9 Linien des Quecksilbers; für jede Linie ist die Wellenlänge gegeben. Man liest auf dem gradierten Lineal auch die Positionen x der 5 Linien (H_α, H_β, H_γ, H_δ und H_ε) des Wasserstoffs.

Die Bearbeitung der Experimentaldaten

1. Man zeichnet auf dem Millimeterpapier die Eichungskurve $\lambda = f(x_i)$ für Quecksilber.
2. Wenn man die Positionen x_i der 5 Linien des Wasserstoffs hat, ergeben sich (aus der Eichungskurve $\lambda = f(x_i)$ des Quecksilbers) die Wellenlängen der Linien H.

$H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$ und H_ϵ , die für die Berechnung der Rydberg - Konstante notwendig sind.

- Die gemessenen Daten für die Linien $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta$, werden in der Tabelle eingeschrieben.
- In dieser Laborarbeit studiert man die Balmer - Spektralserie. In diesem Fall ergibt sich für die Rydberg – Konstante

$$Ry = \frac{1}{\lambda_{n,m}} \frac{4m^2}{4 - m^2}$$

Man berechnet die Rydberg - Konstante gemäss der obigen Gleichung, und man schreibt die Ergebnisse in der Tabelle ein.

Linie	x (mm)	λ (nm)	m	Ry
H_α				
.				
.				
.				

Man rechnet danach den durchschnittlichen Wert für die Rydberg - Konstante:

$$\langle R_y \rangle = \sum_{i=1}^5 \frac{R_y}{5}$$

Fragen

- Was ist eine Spektrallinie?
- Was ist ein Spektralterm?
- Welche sind die Bohr-Postulate?