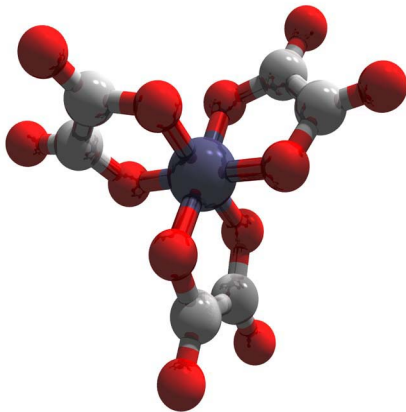


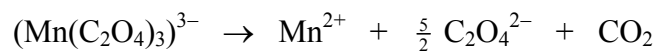
Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsenergie der Mangan(III)trioxalat-

Grundlagen

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante und der Aktivierungsenergie der Mangan(III)trioxalat-Zersetzungsreaktion



Der instabile Mangan(III)trioxalat-Komplex bildet sich bei der Umsetzung von Kaliumpermanganat, Oxalsäure und Mangan(II)sulfat in wässriger Lösung. Er hat eine verzerrte, oktaedrische Struktur und zerfällt rasch nach der folgenden Gleichung:



Der Zerfall erfolgt näherungsweise nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, da der erste Schritt sehr langsam verläuft:

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 \cdot c$$

c = Konzentration zur Zeit t

k_1 = Geschwindigkeitskonstante

Die Integration der Gleichung liefert:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -k_1 \cdot (t - t_0)$$

Da der tiefbraune Komplex im Gegensatz zu den Produkten bei 460 nm eine starke Absorptionsbande aufweist, lassen sich die Konzentration des Komplexes und der Reaktionsablauf gut spektralphotometrisch verfolgen. Durch das Lambert-Beersche-Gesetz wird die Extinktion E mit der Konzentration c verknüpft:

$$E = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

ε = dekadischer Extinktionskoeffizient

d = Schichtdicke der absorbierenden Spezies

I = Intensität eingestrahlt Lichtes

I_0 = Intensität des austretenden Lichtes

Fasst man dies mit dem Geschwindigkeitsgesetz zusammen, erhält man:

$$\ln \frac{E}{E_0} = -k_1 \cdot (t - t_0) \quad \text{und daraus:} \quad \ln E = -k_1 \cdot (t - t_0) + \ln E_0$$

Trägt man $\ln E$ gegen die Zeit t auf, so kann über die Geradensteigung die Geschwindigkeitskonstante k_1 bestimmt werden. Der Ausdruck $\ln E_0$ entspricht dem Achsenabschnitt auf der y-Achse.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante einer chemischen Reaktion wird durch die empirisch gefundene Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k_1 = k_{\max} \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Nach der Stoßtheorie gibt der präexponentielle Faktor k_{\max} die Gesamtzahl aller Stöße an, der exponentielle Faktor stellt den Bruchteil der Moleküle dar, welche die für eine Reaktion nötige Aktivierungsenergie E_a besitzen.

Durch Logarithmieren erhält man eine Geradengleichung aus deren Steigung man nach Auftragung von $\ln k_1$ gegen $\frac{1}{T}$ die Aktivierungsenergie berechnen kann:

$$\ln k_1 = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_{\max}$$

Durchführung

Die drei vorliegenden Stammlösungen von Kaliumpermanganat, Mangansulfat und Oxalsäure werden in einem Thermostat auf eine bestimmte Temperatur aufgewärmt. Nachdem das Spektralphotometer seine Betriebstemperatur erreicht hat, wird zügig die Messlösung in einer Küvette angesetzt.

Messlösung:	3.5 ml	Oxalsäure der Konzentration	0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
	1.0 ml	Mangansulfat der Konzentration	0.1 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$
	0.5 ml	Kaliumpermanganat der Konzentration	0.01 $\frac{\text{mol}}{\text{l}}$

Die Küvette mit der Lösung wird kurz durchgeschüttelt und dann schnellstmöglich in den Küvettenraum eingebracht, um Temperaturverluste zu vermeiden und den Zerfall des Komplexes verfolgen zu können.

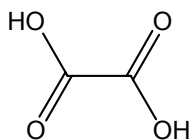
Der Vorgang wird für drei verschiedene Temperaturen der Lösung durchgeführt und die Geschwindigkeitskonstanten der Zerfallsreaktion bestimmt.

Sicherheit**Mangan(II)sulfat**

- R 21/22** Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- S 24/25** Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
- Xn** Gesundheitsschädlich / Mildgiftig

Kaliumpermanganat

- R 8** Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen
- R 22** Gesundheitsschädlich beim Verschlucken
- R 50/53** Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- S 60** Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
- S 61** Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
- O** Brandfördernd
- Xn** Gesundheitsschädlich / Mildgiftig
- N** Umweltgefährlich

Oxalsäure

- R 21/22** Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- S 24/25** Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden
- Xn** Gesundheitsschädlich / Mildgiftig

Messergebnisse

Für die Extinktion der Mangantrioxalat-Lösung wurden bezogen auf die verschiedenen Temperaturen folgende Werte erhalten:

$\vartheta = 30^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 45^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 60^{\circ}\text{C}$	
t in s	E	t in s	E	t in s	E
900.00	0.067	240.00	0.150	120.00	0.127
839.94	0.083	210.00	0.203	105.00	0.198
779.88	0.101	179.94	0.278	90.00	0.281
719.82	0.130	149.94	0.377	75.06	0.393
659.82	0.164	120.12	0.505	60.06	0.533
599.76	0.203	90.06	0.664	45.06	0.705
539.70	0.253	60.06	0.850	30.00	0.910
480.42	0.318	30.00	1.060	15.00	1.137
420.36	0.397	0.00	1.284	0.00	1.401
360.30	0.498				
300.24	0.617				
240.18	0.754				
180.18	0.916				
120.12	1.086				
60.06	1.277				

Auswertung

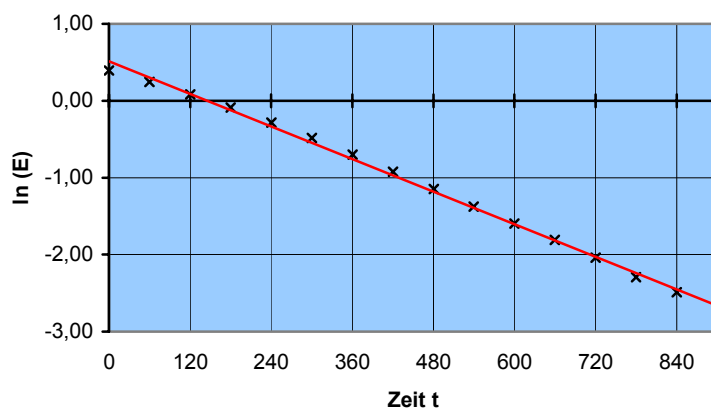
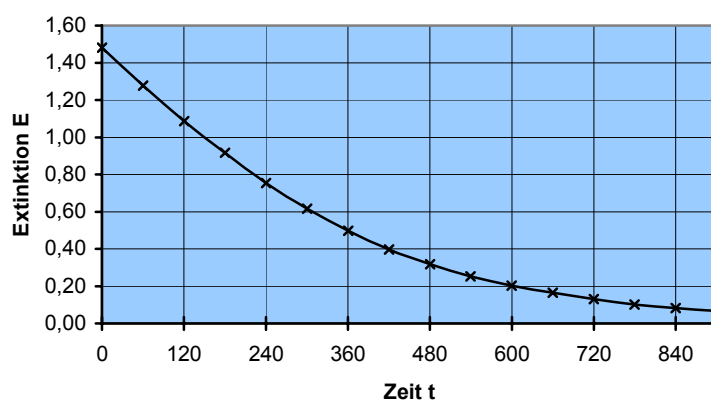
Zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten wird zunächst der natürliche Logarithmus der Extinktion berechnet und gegen die Zeit aufgetragen. Gemäß dem Zusammenhang

$$\ln E = -k_T \cdot (t - t_0) + \ln E_0$$

kann aus der Steigung der Regressionsgeraden die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion bestimmt werden.

Zerfall des Komplexes bei 30°C

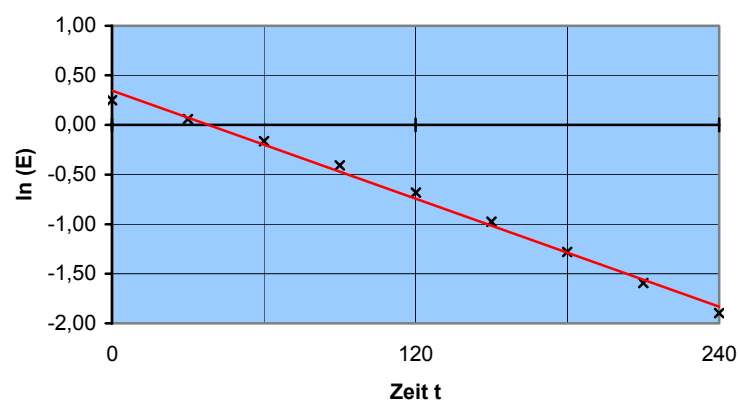
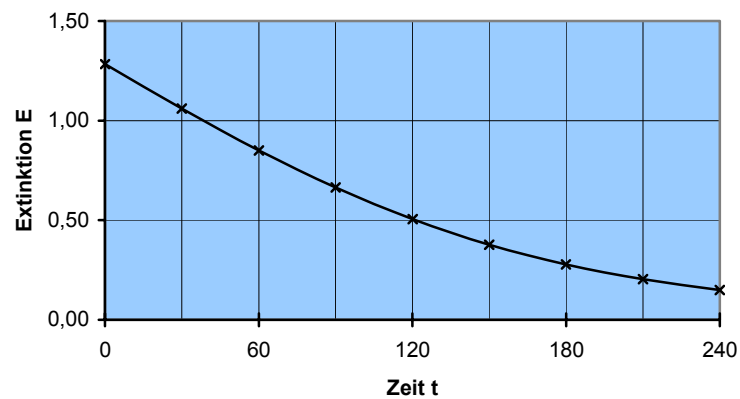
t in s	E	ln (E)
900.00	0.067	-2.7031
839.94	0.083	-2.4889
779.88	0.101	-2.2926
719.82	0.130	-2.0402
659.82	0.164	-1.8079
599.76	0.203	-1.5945
539.70	0.253	-1.3744
480.42	0.318	-1.1457
420.36	0.397	-0.9238
360.30	0.498	-0.6972
300.24	0.617	-0.4829
240.18	0.754	-0.2824
180.18	0.916	-0.0877
120.12	1.086	0.0825
60.06	1.277	0.2445



$$y = -0.0035 \cdot x + 0.5156 \quad \Rightarrow \quad k_1^{30^\circ} = 0.0035$$

Zerfall des Komplexes bei 45°C

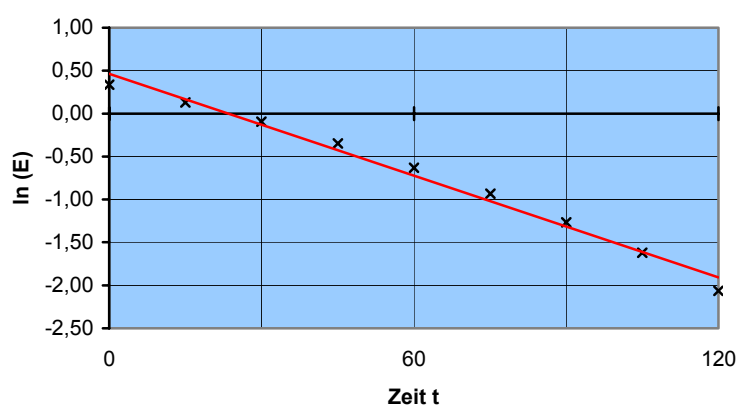
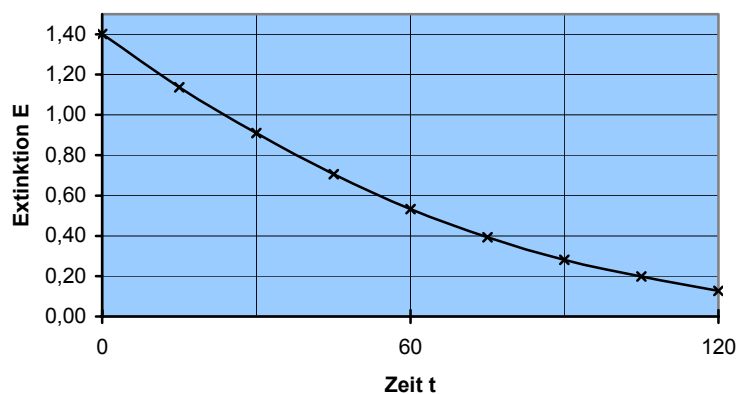
t in s	E	ln (E)
2.000	0.127	-1.8971
1.750	0.198	-1.5945
1.500	0.281	-1.2801
1.251	0.393	-0.9755
1.001	0.533	-0.6832
0.751	0.705	-0.4095
0.500	0.910	-0.1625
0.250	1.137	0.0583
0.000	1.401	0.2500



$$y = -0.0047 \cdot x + 1.1662 \quad \Rightarrow \quad k_1^{45^\circ} = 0.0047$$

Zerfall des Komplexes bei 60°C

t in s	E	ln (E)
4.000	0.150	-2.0636
3.500	0.203	-1.6195
2.999	0.278	-1.2694
2.499	0.377	-0.9339
2.002	0.505	-0.6292
1.501	0.664	-0.3496
1.001	0.850	-0.0943
0.500	1.060	0.1284
0.000	1.284	0.3372



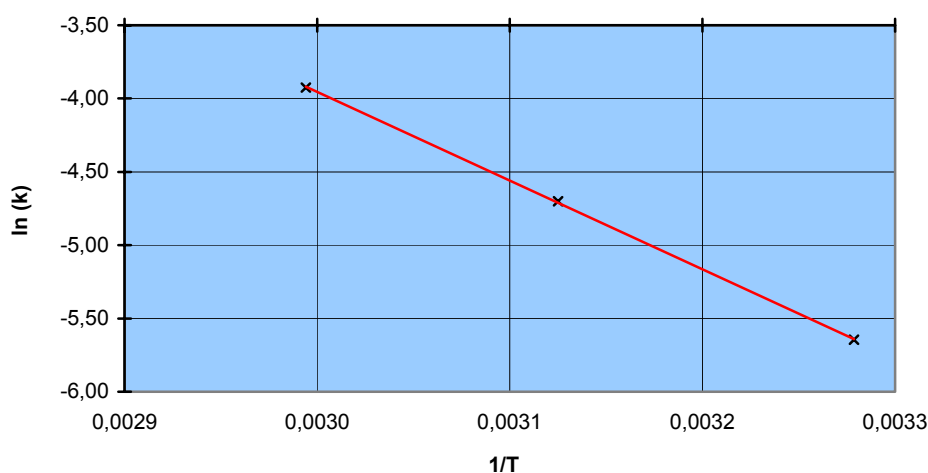
$$y = -0.0198 \cdot x + 0.4642 \quad \Rightarrow \quad k_l^{60^\circ} = 0.0198$$

Die Aktivierungsenergie E_A

Um die Aktivierungsenergie der Reaktion zu bestimmen, wird entsprechend der Gleichung

$$\ln k_T = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_{\max}$$

$\ln k_T$ gegen $\frac{1}{T}$ aufgetragen und die Steigung der Regressionsgeraden mit $-R$ multipliziert.



$$y = -6047.8 \cdot x + 14.188$$

$$E_A = -6047.8 \cdot (-R) = -6047.8 \cdot (-8.314) = 50281.41 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 50.281 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Gesamtdiskussion

Mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie kann ohne großen Messaufwand der zeitliche Verlauf einer Reaktion untersucht werden. Einzige Voraussetzung ist die Bedingung, dass nur einer der Reaktanten bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert.

Zersetzungsreaktion und Bestimmung der Dissoziationsenergie von Iod im angeregten Zustand

Grundlagen

Bestimmung der Dissoziationsenergie von Iod im angeregten Zustand

Zur Erklärung des Schwingungsverhaltens von zweiatomigen Molekülen dienen zwei verschiedene Ansätze: der harmonische und der anharmonische Oszillator.

Der harmonische Oszillator

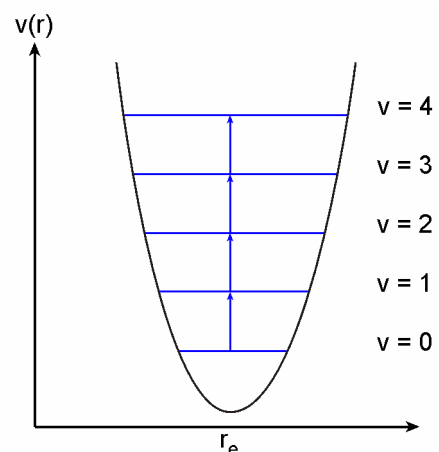
Der **harmonische Oszillator** hat die makroskopische Betrachtung zweier durch eine elastische Feder verbundenen Massen (zweiatomiges Molekül) zur Grundlage. Werden die Massen m_1 und m_2 aus ihrer Ruhelage um den Betrag Δr ausgelenkt, so schwingen sie aufgrund einer der Auslenkung entgegen wirkenden Kraft K um die Ruhelage. Dieses Verhalten wird durch das Hook'sche Gesetz beschrieben:

$$K = -k \cdot \Delta r$$

Die Proportionalitätskonstante k stellt ein Maß für die Stärke der Feder oder der Bindung der Atome dar, das Minuszeichen soll andeuten, dass die Kraft der Auslenkung entgegenwirkt. Die potentielle Energie der Schwingungsbewegung $V(r)$ ergibt sich aus:

$$V(r) = \frac{1}{2} \cdot k \cdot (r - r_e)^2 \quad r_e = \text{Gleichgewichtsabstand}$$

$$r = r_e + \Delta r$$



Es handelt sich um die Gleichung einer Parabel, wie auch aus dem Diagramm ersichtlich ist. Die zugehörige Schwingung wird daher als harmonisch bezeichnet.

Für die **Eigenfrequenz ν_0** folgt nach der klassischen Mechanik:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{mit reduzierter Masse } \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Aus der Formel ist ersichtlich, dass die Schwingungsfrequenz ν umso höher liegt, je stärker die Bindung ist (desto größer ist auch die Kraftkonstante k) und je kleiner die Massen der beteiligten Atome sind (desto kleiner ist die reduzierte Masse μ).

Quantenmechanische Betrachtungen liefern für die **Energie-Eigenwerte** E_v des harmonischen Oszillators folgende Gleichung:

$$E_v = h \cdot \nu_0 \cdot \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Schwingungsquantenzahl } v = 0, 1, 2, \dots$$

Die Schwingungsquantenzahl v beschreibt die Energieniveaus der Schwingung, welche stets den gleichen Abstand $h \cdot \nu_{\text{vib}}$ besitzen. Die Energieänderung ist demnach

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h \cdot \nu_{\text{vib}}$$

Aufgrund der **Auswahlregel** $\Delta v = \pm 1$ sind nur Übergänge zwischen benachbarten, äquidistanten Energieniveaus erlaubt. Das würde jedoch bedeuten, dass nur bei einer einzigen Frequenz absorbiert werden würde. Kombinations- und Oberschwingungen sind ebenfalls nicht zu erklären.

Des Weiteren berücksichtigt das Modell des harmonischen Oszillators keine Dissoziation des Moleküls, da die potentielle Energie bis ins unendliche ansteigt.

Um diese Unzulänglichkeiten des Modells zu korrigieren, muss der harmonische Ansatz erweitert werden.

Der anharmonische Oszillator

Das Modell des harmonischen Oszillators stößt beim Auftreten von Kombinations- und Oberschwingungen, d.h. Übergänge mit $\Delta v > \pm 1$, und der Dissoziation von Molekülen bei hoher Energiezufuhr an seine Grenzen. Diese Phänomene sind im Modell des **anharmonischen Oszillators** berücksichtigt. Zunächst wird das Morse-Potential eingeführt:

$$V(r) = D \cdot \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2$$

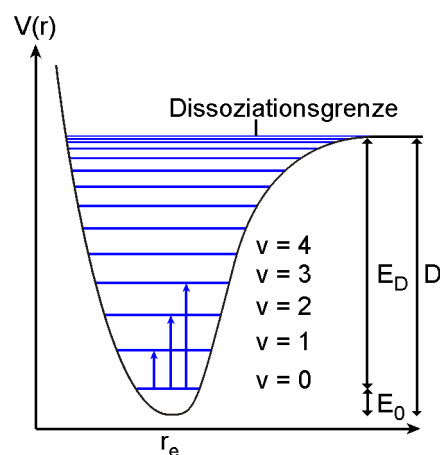
a : Morseparameter
(Krümmung)

$$a = \sqrt{\frac{k}{2D}}$$

E_0 : Nullpunktsenergie

E_D : Dissoziationsenergie

$$D = E_0 + E_D = \frac{1}{2} \cdot h\nu + E_D$$



Damit ergibt sich das nebenstehende Diagramm. Die Anregung einer Schwingung führt dazu, dass das Molekül durch Absorption eines Lichtquants vom Schwingungszustand $v = n$ in einen höheren Zustand wie z.B. $v = n + 1$ übergeht. Die Energiedifferenz der Zustände entspricht dann aufgrund der Resonanzbedingung der Energie des Lichtquants.

Bei quantentheoretischer Behandlung findet man für die Energie-Eigenwerte des anharmonischen Oszillators die Näherung (die Reihenentwicklung wurde nach dem quadratischen Term abgebrochen):

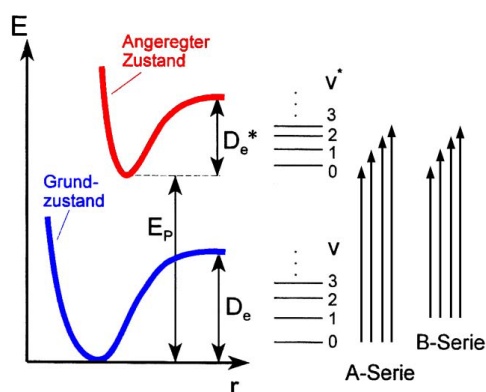
$$E_v = h \cdot \nu_0 \left[\left(v + \frac{1}{2} \right) - \frac{h\nu_0}{4D} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

Für den Abstand benachbarter Energieniveaus ergibt sich damit:

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v = h \cdot \nu_0 - \frac{(h\nu_0)^2}{2D} - \frac{(h\nu_0)^2}{2D} \cdot v$$

Mit wachsendem v wird der Abstand benachbarter Schwingungsniveaus bis zum Erreichen der Dissoziationsgrenze immer kleiner. Die **Auswahlregel** lautet als Folge der Anharmonizität nun $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

Elektronische Übergänge



Durch die Bestrahlung mit Licht der Frequenzen des UV/Vis-Bereiches werden Elektronen zu Übergängen in höhere Niveaus angeregt. Geht man davon aus, dass bei der Messtemperatur nach der Boltzmann-Verteilung nur die ersten beiden Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes ($v = 0$ und $v = 1$) bedeutsame Besetzungszahlen aufweisen, so ergeben sich für die durch Absorption von Lichtquanten hervorgerufene elektronische

Anregung zwei Serien. Dabei bezeichnet $v = 0$ die A-Serie und $v = 1$ die B-Serie. Jede Serie besteht aus einer Anzahl von Linien, die vom gleichen Grundzustand ausgehen, aber in verschiedenen angeregten Zuständen enden.

Nach der **Born-Oppenheimer-Näherung** können die Kerne bei elektronischen Übergängen als relativ zu ihrer gegenseitigen Lage stationär angesehen werden. Aufgrund ihrer Größe im Verhältnis zu den kleinen und schnellen Elektronen können die Kerne nicht auf das veränderte Kraftfeld der Elektronenhülle nach der Anregung reagieren und beginnen zu schwingen, wodurch sich die Schwingungsquantenzahl v ändert. Diese Bewegung lässt sich als Schwingung zwischen dem alten und dem neuen Gleichgewichtszustand beschreiben.

Das **Franck-Condon-Prinzip** macht Aussagen darüber, wie wahrscheinlich ein bestimmter Übergang auftreten wird. Danach werden bei einer Anregung der Elektronenhülle diejenigen Übergänge bevorzugt, bei denen die Maxima der Wellenfunktionen des Grund- und des angeregten Zustandes bei gleichen Kernabständen auftreten.

Da die Kerngeometrie als stabil angesehen werden kann und Übergänge aus dem Grundzustand in mehrere angeregte Niveaus stattfinden, gibt es keine strengen Auswahlregeln. Die Intensität eines Überganges (also seine Wahrscheinlichkeit) hängt nur vom Überlappungsintegral der Wellenfunktionen des Anfangs- und des Endzustandes ab. Dieses Integral wird als **Franck-Condon-Integral** bezeichnet und stellt die Übergangswahrscheinlichkeit für einen bestimmten Zustand dar:

$$\int \Psi_v(R) \Psi_{v^*}(R) dV_{\text{Kerne}}$$

V_{Kerne} : Molekylvolumen

Ψ_v : Wellenfunktion im Grundzustand

Ψ_{v^*} : Wellenfunktion im angeregten Zustand

Die Dissoziation von Iod

Bestimmt werden sollen die Dissoziationsenergie D^* , die Schwingungsfrequenz ν_0^* und die Quantenzahl der Dissoziation ν_{Diss}^* im elektronisch angeregten Zustand.

Die Schwingungsenergie im elektronisch angeregten Zustand kann analog zu der im elektronischen Grundzustand beschrieben werden:

$$E_v = h \cdot \nu_0^* \left[\left(v^* + \frac{1}{2} \right) - \frac{h\nu_0^*}{4D} \left(v^* + \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad v^* = 0, 1, 2, \dots$$

Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand mit $v = 0$ und einem angeregten Zustand mit $v^* = 1$ berechnet sich wie folgt:

$$\Delta E_{0 \rightarrow v^*} = E_p + h \cdot \nu_0^* \left[\left(v^* + \frac{1}{2} \right) - \frac{h\nu_0^*}{4D} \left(v^* + \frac{1}{2} \right)^2 \right] - h \cdot \nu_0^* \left[\frac{1}{2} - \frac{h\nu_0^*}{16D} \right]$$

mit E_p = Energiedifferenz der Minima der Potentialkurven der elektronischen Zustände.

Analog dazu lässt sich die Anregungsenergie in höhere Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes ($v^* = 2, 3, \dots$) berechnen, woraus für die Energiedifferenzen benachbarter Spektralübergänge innerhalb der A-Serie folgt:

$$A = \Delta E_{0 \rightarrow v^*+1} - \Delta E_{0 \rightarrow v^*} = h \cdot \nu_0^* - \frac{(h\nu_0^*)^2}{2D} - \frac{(h\nu_0^*)^2}{2D} \cdot v^*$$

Aus dieser Geradengleichung können durch Auftragung von A gegen v^* alle übrigen Größen bestimmt werden.

Sicherheit

Iod	I ₂
	R 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut
	R 50 Sehr giftig für Wasserorganismen
	S 23 Dampf nicht einatmen
	S 25 Berührung mit den Augen vermeiden
	S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
	Xn Gesundheitsschädlich / Mindergiftig
	N Umweltgefährlich

Durchführung



Der Thermostat des Spektralphotometers wird auf 60°C eingestellt und nach einer Eichmessung mit Luft eine luftdicht verschlossene Küvette mit festem, elementarem Iod eingebracht. Das Erreichen der Versuchstemperatur der Probe ist an einem konstanten Extinktionswert erkennbar. Das Iod ist dann vollständig sublimiert. Daraufhin wird der Bereich zwischen 500 und 570 nm durchgemessen.

Messergebnisse

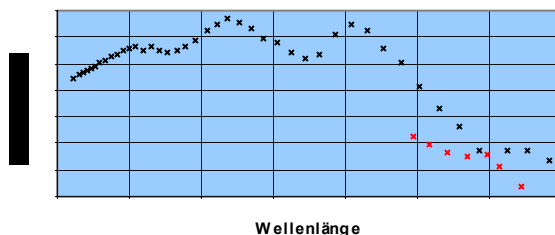
Extinktion E	Wellenlänge λ
1.238	568.2
1.273	565.2
1.140	564.4
1.272	562.4
1.213	561.4
1.257	559.6
1.275	558.5
1.247	556.9
1.360	555.7
1.264	554.3
1.431	553.0
1.297	551.8
1.512	550.4
1.323	549.4
1.602	547.9
1.659	545.4
1.726	543.1
1.746	540.8
1.709	538.6
1.637	536.4
1.620	534.4
1.642	532.5
1.677	530.6
1.698	528.7
1.736	527.0

Extinktion E	Wellenlänge λ
1.752	525.3
1.773	523.7
1.745	522.1
1.725	520.7
1.687	519.2
1.662	517.9
1.647	516.6
1.640	515.3
1.648	514.1
1.668	513.0
1.650	511.9
1.668	510.9
1.660	510.0
1.652	509.1
1.632	508.2
1.624	507.4
1.615	506.7
1.606	505.9
1.591	505.3
1.581	504.7
1.572	504.1
1.565	503.5
1.558	503.0
1.546	502.2

Auswertung

Die Linie bei 547.9 nm wurde laut Versuchsvorschrift der Schwingungsquantenzahl $v^* - 24$ der A-Serie zugeordnet. Die Linie bei 554.4 nm wurde der B-Serie zugeordnet. Höhere Übergänge benötigen eine höhere Energie, erfolgen also bei niedrigeren Wellenlängen.

Die Maxima der Messwerte repräsentieren Elektronen-Schwingungsübergänge sowohl der A- als auch der B-Serie. Die Übergänge der B-Serie sind wesentlich schwächer, da sich im Verhältnis nur wenige Atome im angeregten Zustand befinden, die dann nochmals angeregt werden. Anhand der Auftragung der Maxima in einem Diagramm der Extinktion gegen die Wellenlänge konnten zunächst die Peaks der B-Serie (rot) optisch von denen der A-Serie (schwarz) getrennt werden.



Die Wellenlänge wurde gemäß dem Zusammenhang

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

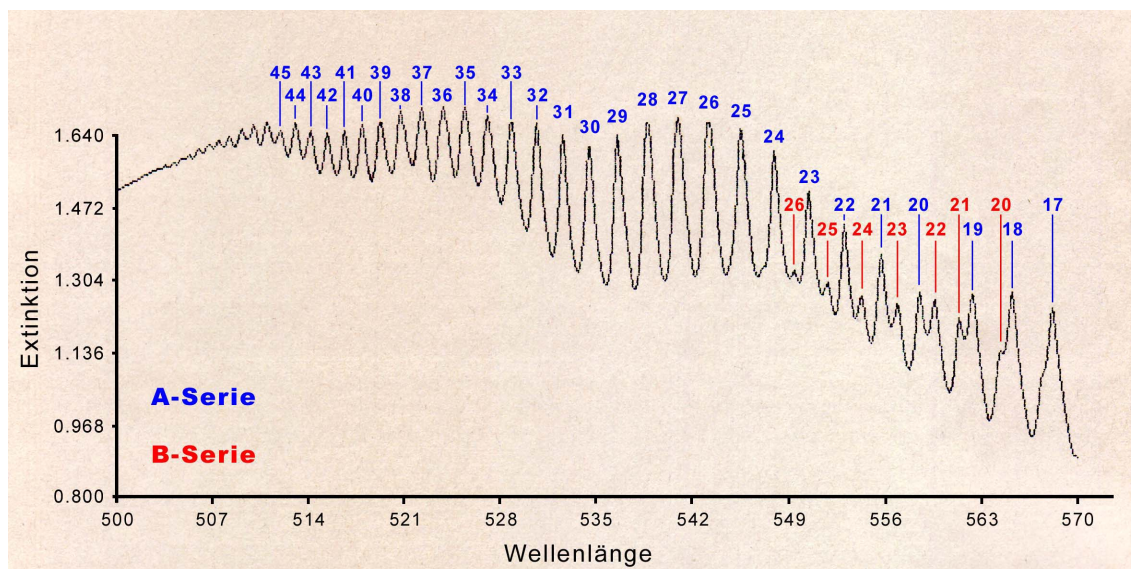
in die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ umgerechnet.

Der Wert ΔT stellt die Differenz der Wellenzahl zwischen v^* und $v^* - 1$ dar. Für die Birge-Spöner-Auftragung ist die Umrechnung in eine Energiedifferenz nötig. Dies geschieht nach der Gleichung

$$c = \lambda \cdot \nu \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

Die Zuordnung der Peaks im Diagramm wurde wie nachfolgend durchgeführt:



Die errechneten Daten aus den Messwerten lauten:

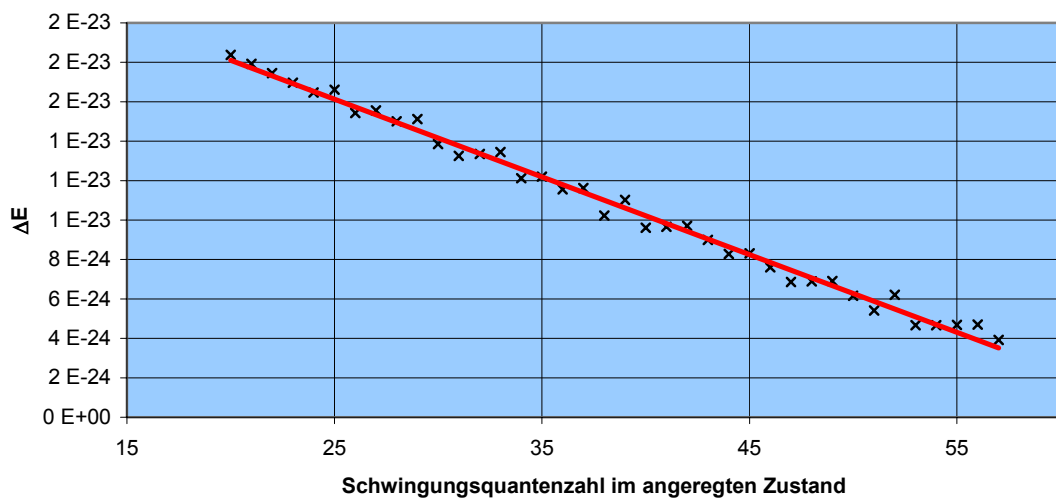
ν^*	Extinktion E	Wellenlänge	Wellenzahl	ΔT	ΔE
		nm	cm^{-1}	cm^{-1}	J
19	1.213	561.4	17812.61		–
20	1.275	558.5	17905.10	92.492	$1.84 \cdot 10^{-21}$
21	1.360	555.7	17995.32	90.218	$1.79 \cdot 10^{-21}$
22	1.431	553.0	18083.18	87.861	$1.75 \cdot 10^{-21}$
23	1.512	550.4	18168.60	85.422	$1.70 \cdot 10^{-21}$
24	1.602	547.9	18251.51	82.901	$1.65 \cdot 10^{-21}$
25	1.659	545.4	18335.17	83.661	$1.66 \cdot 10^{-21}$
26	1.726	543.1	18412.82	77.648	$1.54 \cdot 10^{-21}$
27	1.746	540.8	18491.12	78.309	$1.56 \cdot 10^{-21}$
28	1.709	538.6	18566.65	75.530	$1.50 \cdot 10^{-21}$
29	1.637	536.4	18642.80	76.150	$1.51 \cdot 10^{-21}$
30	1.620	534.4	18712.57	69.771	$1.39 \cdot 10^{-21}$
31	1.642	532.5	18779.34	66.768	$1.33 \cdot 10^{-21}$
32	1.677	530.6	18846.59	67.246	$1.34 \cdot 10^{-21}$
33	1.698	528.7	18914.32	67.729	$1.35 \cdot 10^{-21}$
34	1.736	527.0	18975.33	61.014	$1.21 \cdot 10^{-21}$
35	1.752	525.3	19036.74	61.409	$1.22 \cdot 10^{-21}$
36	1.773	523.7	19094.90	58.161	$1.16 \cdot 10^{-21}$
37	1.745	522.1	19153.42	58.517	$1.16 \cdot 10^{-21}$
38	1.725	520.7	19204.92	51.498	$1.02 \cdot 10^{-21}$
39	1.687	519.2	19260.40	55.484	$1.10 \cdot 10^{-21}$
40	1.662	517.9	19308.75	48.346	$9.60 \cdot 10^{-22}$
41	1.647	516.6	19357.34	48.590	$9.65 \cdot 10^{-22}$
42	1.640	515.3	19406.17	48.835	$9.70 \cdot 10^{-22}$
43	1.648	514.1	19451.47	45.297	$9.00 \cdot 10^{-22}$
44	1.668	513.0	19493.18	41.709	$8.29 \cdot 10^{-22}$
45	1.650	511.9	19535.07	41.888	$8.32 \cdot 10^{-22}$
46	1.668	510.9	19573.30	38.237	$7.60 \cdot 10^{-22}$
47	1.660	510.0	19607.84	34.541	$6.86 \cdot 10^{-22}$
48	1.652	509.1	19642.51	34.663	$6.89 \cdot 10^{-22}$
49	1.632	508.2	19677.29	34.786	$6.91 \cdot 10^{-22}$
50	1.622	507.4	19708.32	31.025	$6.16 \cdot 10^{-22}$
51	1.615	506.7	19735.54	27.227	$5.41 \cdot 10^{-22}$
52	1.606	505.9	19766.75	31.209	$6.20 \cdot 10^{-22}$
53	1.591	505.3	19790.22	23.471	$4.66 \cdot 10^{-22}$
54	1.581	504.7	19813.75	23.527	$4.67 \cdot 10^{-22}$
55	1.572	504.1	19837.33	23.583	$4.68 \cdot 10^{-22}$
56	1.565	503.5	19860.97	23.639	$4.70 \cdot 10^{-22}$
57	1.558	503.0	19880.72	19.743	$3.92 \cdot 10^{-22}$

Birge-Sponer-Auftragung

Für die Energiedifferenzen benachbarter Spektralübergänge innerhalb einer Serie erhält man für die A-Serie den Ausdruck

$$A = \Delta E_{0 \rightarrow v^*+1} - \Delta E_{0 \rightarrow v^*} = \underbrace{h\nu_0^*}_{\text{Achsenabschnitt}} - \underbrace{\frac{(h\nu_0^*)^2}{2 \cdot D_e^*}}_{\text{Steigung}} \cdot v^*$$

Die Auftragung der Energiedifferenzen ΔE von A gegen die Schwingungsquantenzahl v^* bezeichnet man als **Birge-Sponer-Diagramm**.



Aus der Birge-Sponer-Auftragung wurde folgende Geradengleichung ermittelt:

$$y = -4 \cdot 10^{-25} \cdot x + 3 \cdot 10^{-23}$$

$$\text{Aus: } \Delta E = \underbrace{h\nu_0^*}_{3 \cdot 10^{-23}} - \underbrace{\frac{(h\nu_0^*)^2}{2 \cdot D_e^*}}_{-4 \cdot 10^{-25}} v^*$$

$$\text{folgt: } h\nu_0^* - \frac{(h\nu_0^*)^2}{2 \cdot D_e^*} = h\nu_0^* - \frac{(h\nu_0^*)^2}{2 \cdot D_e^*}$$

$$h\nu_0^* - 4 \cdot 10^{-25} = 3 \cdot 10^{-23}$$

$$\nu_0^* = \frac{3.04^{-23}}{h} = 4.58794 \cdot 10^{10} \frac{1}{s}$$

$$\tilde{\nu}_0^* = 1.53037 \frac{1}{\text{cm}}$$

Die Steigung entspricht $-\frac{(h\nu_0^*)^2}{2 \cdot D_e^*}$. daraus folgt

$$-4 \cdot 10^{-25} = -\frac{(h\nu_0^*)^2}{2 \cdot D_e^*}$$

$$2 \cdot D_e^* = \frac{(h\nu_0^*)^2}{4 \cdot 10^{-25}}$$

$$D_e^* = \frac{(h\nu_0^*)^2}{8 \cdot 10^{-25}} = 1.1552 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$D_e^* = h \cdot \nu_{\text{Diss}}^* \Rightarrow \nu_{\text{Diss}}^* = \frac{D_e^*}{h} = 1.74342 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}} \Rightarrow \tilde{\nu}_{\text{Diss}}^* = 5815.4127 \frac{1}{\text{cm}}$$

Setzt man die Energiedifferenz gleich 0 ($y = 0$ in der Geradengleichung). so erhält man die Schwingungsquantenzahl ν_{Diss}^* bei der Dissoziation:

$$0 = -4 \cdot 10^{-25} \cdot \nu_{\text{Diss}}^* + 3 \cdot 10^{-23}$$

$$\nu_{\text{Diss}}^* = \frac{3 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 10^{-25}} = 75$$

Schwingungsfrequenz ν_0

Die Schwingungsfrequenz ν_0 entspricht der Frequenz des Übergangs eines Elektrons vom $\nu = 0$ in das $\nu = 1$ – Niveau. Im Rahmen der harmonischen Näherung sind die Abstände der Energieniveaus äquidistant. Zur Berechnung von ν_0 können daher die Werte für die Schwingungsquantenzahlen $\nu^* = 22$ der beiden Serien verwendet werden.

	A-Serie	B-Serie
Wellenlänge $\lambda_{\nu^*=24}$	547.9 nm $\hat{=}$ $547.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}$	554.3 nm $\hat{=}$ $554.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}$
Frequenz ν_{24}	$5.47166 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}}$	$5.40849 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}}$
$\nu_0 = \nu_{24}(\text{A}) - \nu_{24}(\text{B})$	$6.31726 \cdot 10^{12} \frac{1}{\text{s}}$	
$\tilde{\nu}_0$	$210.734 \frac{1}{\text{cm}}$	

Besetzungszahlen

Da nun die Schwingungsfrequenz ν_0 bekannt ist, können die Besetzungszahlen der einzelnen Schwingungsniveaus bei der jeweiligen Temperatur berechnet werden. Diese statistische Aussage kann über die **Boltzmann-Verteilung** berechnet werden. Es gilt die Formel:

$$\beta\varepsilon = \frac{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_0}{k \cdot T}$$

h = Planck-Konstante

c = Lichtgeschwindigkeit

k = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur

Daraus berechnet sich dann die Besetzungswahrscheinlichkeit nach

$$P_v = (1 - e^{-\beta\varepsilon}) \cdot e^{-v\beta\varepsilon}$$

Berechnung des konstanten Faktors $\beta\varepsilon$:

$$\beta\varepsilon = \frac{h \cdot c \cdot \tilde{\nu}_0}{k \cdot T} = \frac{6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 2.9979 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot 210.734 \frac{1}{\text{cm}}}{1.381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 333 \text{ K}} = 0.9105071$$

$$v = 0 \quad P_0 = (1 - e^{-0.9105071}) \cdot e^{-0 \cdot 0.9105071} = 0.59768$$

$$v = 1 \quad P_1 = (1 - e^{-0.9105071}) \cdot e^{-1 \cdot 0.9105071} = 0.24046$$

$$v = 2 \quad P_2 = (1 - e^{-0.9105071}) \cdot e^{-2 \cdot 0.9105071} = 0.09674$$

$$v = 3 \quad P_3 = (1 - e^{-0.9105071}) \cdot e^{-3 \cdot 0.9105071} = 0.03892$$

Gesamtdiskussion

Messgröße	Einheit	Messwert	Literaturwert	Abweichung
D_e^*	$\frac{1}{\text{cm}}$	5815.4127	4391.0	32.4 %
v_{Diss}^*		75	76	1.3 %
v_0^*	$\frac{1}{\text{s}}$	$4.5879 \cdot 10^{10}$	–	
\tilde{v}_0	$\frac{1}{\text{cm}}$	210.734	–	

Für die Frequenz des angeregten Schwingungszustandes und die Wellenzahl der Grundschiwingung wurden leider keine Literaturangaben gefunden.

Die Dissoziationsquantenzahl konnte mit einer sehr guten Näherung bestimmt werden, jedoch zeigen sich starke Abweichungen bei der Dissoziationsenergie. Dies ist vor allem auf Probleme bei der Sublimation des Iods zurückzuführen, das auch nach längerer Wartezeit noch teilweise in fester Form vorlag und so Konzentrationsänderungen in der Küvette verursacht haben könnte. Diese verändern dann die Absorption während der Messung und damit die Gerade im Birge-Sponer-Diagramm, aus der die Dissoziationsenergie berechnet wurde.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller