Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9–356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

Lösungsblatt 21 **16. 12. 2003**

Lösung zu Aufgabe 21.1

a) Auf der Kreisbahn ist der Betrag der Zentrifugalkraft gleich dem Betrag der Lorentz-Kraft:

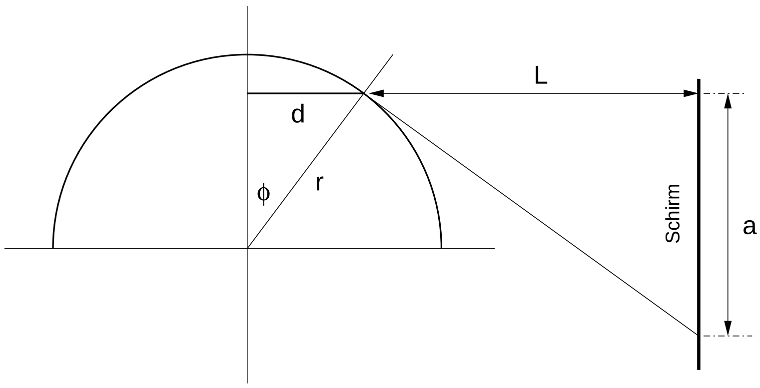
$$e \cdot v \cdot B = \frac{mv^2}{r} \ ,$$

wobei r der Krümmungsradius der Kreisbahn ist. Daraus folgt direkt:

$$\frac{e}{m} = \frac{v}{B \cdot r} \ .$$

b)

Skizze:



Das Magnetfeld wirke über eine Länge d. Dann gilt:

$$\sin\phi = \frac{d}{r}$$

sowie

$$\frac{a}{L} = \tan\phi$$

Die beiden Methyl-Ionen haben die Masse $15u$ bzw. $16u$, wobei $u = 1,66056 \cdot 10^{-27}$ kg die atomare Masseneinheit ist. Ihre Anfangsgeschwindigkeit ist

$$v = \sqrt{\frac{2e \cdot U}{m}} = 3,587 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m/s} \quad \text{für } {}^{12}\mathrm{CH}_3^+ \ ,$$

$$v = \sqrt{\frac{2e \cdot U}{m}} = 3,473 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m/s} \quad \text{für } {}^{13}\mathrm{CH}_3^+ \ .$$

Die Krümmungsradien ihrer Flugbahnen betragen damit

$$r = \frac{mv}{eB} = 0,2788\,\mathrm{m} \quad \text{für } {}^{12}\mathrm{CH}_3^+ \ ,$$

$$r = \frac{mv}{eB} = 0,2700\,\mathrm{m} \quad \text{für } {}^{13}\mathrm{CH}_3^+ \ .$$

Sie fliegen daher nach 2 cm Magnetfeld um die Winkel

$$\phi = \arcsin\frac{d}{r} = 4,114^\circ \quad \text{für } {}^{12}\mathrm{CH}_3^+ \ ,$$

$$\phi = \arcsin \frac{d}{r} = 4,249° \quad \text{für } ^{13}\text{CH}_3^+ \ .$$

Auf einem 1 m entfernten Schirm oder Detektor treffen sie daher im Abstand

$$\Delta a = L(\tan \phi_2 - \tan \phi_1) = 2,37\,\text{mm}$$

auf.

Lösung zu Aufgabe 21.2

Nach der Bohrschen Theorie kann ein Atom nur diskrete Energiestufen innehaben. Beim Übergang von einem angeregten Zustand E_a in einen energetisch tieferen Zustand E_e wird Energie in Form elektromagnetischer Strahlung frei:

$$h\nu = E_a - E_e \quad (1)$$

Mit (1) ergibt sich für die Energie des emittierten Lichts

$$eU = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2)$$

Nach Umformung von (2) und Einsetzen der im Aufgabentext angegebenen Werte erhält man

$$h = \frac{eU\lambda}{c} = \frac{1,6022 \cdot 10^{-19}\ \text{C} \cdot 10,2\ \text{V} \cdot 121,6 \cdot 10^{-9}\ \text{m}}{2,9979 \cdot 10^{8}\ \text{m/s}} = \underline{6,6287 \cdot 10^{-34}\,\text{J s}} \quad (3)$$

Um die Quantenzahlen n_a und n_e der Zustände zu bestimmen, geht man von der Rydberg-Gleichung aus:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_\text{H} \cdot \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) \quad (4)$$

Da mit nur einer Gleichung zwei Unbekannte berechnet werden sollen, wird zunächst eine Größe mit einer Zwischenrechnung abgeschätzt. Aus (4) ergibt sich

$$\left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_a^2} \right) = \frac{1}{\lambda R_\text{H}} = \frac{1}{121,6 \cdot 10^{-9}\ \text{m} \cdot 1,09737 \cdot 10^{7}\ \text{m}^{-1}} = 0,749 \quad (5)$$

Daraus ergibt sich die Ungleichung

$$\frac{1}{n_e^2} \geq 0,749 \quad (6)$$

Da n_e positiv und ganzzahlig ist, läßt sich die Ungleichung nur mit $n_e = 1$ erfüllen, denn für alle größeren n_e gilt

$$\frac{1}{n_e^2} < 0,749$$

Setzt man $n_e = 1$ in (6) ein und löst nach n_a auf, so erhält man

$$n_a = \frac{1}{\sqrt{1 - 0,749}} \approx 2$$

Die beobachtete Spektrallinie entspricht damit der ersten Lyman-Linie (Übergang $2 \rightarrow 1$).

Lösung zu Aufgabe 21.3

a) Plancksches Strahlungsgesetz:

$$E(\nu)\mathrm{d}\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\mathrm{d}\nu \quad (1)$$

E ist die räumliche Energiedichte einer elektromagnetischen Welle im Vakuum; sie steht mit der Strahlungsdichte S (die in der Zeiteinheit senkrecht durch die Einheitsfläche strömende Energiemenge) in folgendem Zusammenhang:

$$\begin{aligned} E(\nu)\mathrm{d}\nu &= \frac{8\pi}{c} \cdot S(\nu)\mathrm{d}\nu \quad (2) \\ S(\nu)\mathrm{d}\nu &= \frac{c}{8\pi} \cdot E(\nu)\mathrm{d}\nu \quad (3) \\ &= \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (4) \end{aligned}$$

$$S_{\mathrm{tot}} = \int_0^\infty S(\nu)\mathrm{d}\nu = \int_0^\infty \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}\mathrm{d}\nu \quad (5)$$

Substitution:

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad \longrightarrow \quad \mathrm{d}x = \frac{h}{kT}\mathrm{d}\nu \quad (6)$$

Mit (6) folgt aus (5):

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{tot}} &= \int_0^\infty \frac{hk^3T^3}{h^3c^2} \cdot \frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1} \cdot \frac{kT}{h}\mathrm{d}x \\ &= \frac{k^4T^4}{h^3c^2} \int_0^\infty \frac{x^3}{\mathrm{e}^x - 1}\mathrm{d}x \quad (7) \\ &= \frac{k^4T^4\pi^4}{15h^3c^2} = \frac{k^4\pi^4}{15h^3c^2} \cdot T^4 \quad (8) \end{aligned}$$

Mit den Werten für die Konstanten

k = 1,38066 $\cdot 10^{-23}$ J/K

h = 6,62618 $\cdot 10^{-34}$ Js

c = 2,99793 $\cdot 10^{8}$ m/s

berechnet sich die Gesamtstrahlungsdichte S_{tot} zu:

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{tot}} &= \underline{\mathrm{const.} \cdot T^4} \quad (9) \\ \mathrm{const.} &= \underline{9,0245 \cdot 10^{-9} \, \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s\,m^2K^4}}} \end{aligned}$$

Gewöhnlich gibt man jedoch nicht wie hier die senkrecht eingestrahlte Energie bezogen auf den Raumwinkel 1, sondern die insgesamt in den Raumwinkel 2π abgestrahlte Energie an. Somit ergibt sich aus (8):

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{tot}} &= \frac{2k^4\pi^5}{15h^3c^2} \cdot T^4 \quad (10) \\ &= \underline{\mathrm{const.}' \cdot T^4} \quad (11) \\ \mathrm{const.}' &= \underline{5,670 \cdot 10^{-8} \, \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{s\,m^2K^4}}} \end{aligned}$$

b) Um das Wellenlängenmaximum $\lambda_{\max}$ zu bestimmen, wandelt man zunächst $E(\nu)$ aus (1) in eine Funktion $E(\lambda)$ um, die die Abhängigkeit der Energiedichte $E(\lambda)$ von der Wellenlänge λ wiedergibt. Es gilt:

$$E(\nu)\mathrm{d}\nu = -E(\lambda)\mathrm{d}\lambda \quad (12)$$

Mit $\nu = c/\lambda$ bzw. $\mathrm{d}\nu = -(c/\lambda^2)\mathrm{d}\lambda$ folgt:

$$\begin{aligned}
E(\lambda)\mathrm{d}\lambda &= -E(\nu)\mathrm{d}\nu = -\frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\cdot\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{h\nu}{kT}}-1}\mathrm{d}\nu \\
&= \frac{8\pi hc^3}{\lambda^3c^3}\cdot\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}\cdot\frac{c}{\lambda^2}\mathrm{d}\lambda \\
&= \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\cdot\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}\mathrm{d}\lambda \quad (13)
\end{aligned}$$

Durch Logarithmieren erhält man:

$$\begin{aligned}
\ln E(\lambda) &= \ln\left(\frac{8\pi hc}{\lambda^5}\right) + \ln\left(\frac{1}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1}\right) \\
&= \ln(8\pi hc) - 5\ln\lambda - \ln\left(\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1\right) \quad (14)
\end{aligned}$$

Das Wellenlängenmaximum findet man aus der Bedingung

$$\frac{\mathrm{d}\ln E(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} = 0 \quad (15)$$

Mit (15) folgt aus (14):

$$-\frac{5}{\lambda} + \left(\frac{hc}{\lambda^2kT}\right)\cdot\frac{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}}{\mathrm{e}^{\frac{hc}{\lambda kT}}-1} = 0 \quad (16)$$

Mit $x = \frac{hc}{\lambda kT}$ folgt aus (16):

$$\begin{aligned}
-\frac{5}{\lambda} + \frac{x}{\lambda}\cdot\frac{\mathrm{e}^x}{\mathrm{e}^x-1} &= 0 \\
-5 + \frac{x\mathrm{e}^x}{\mathrm{e}^x-1} &= 0 \\
\frac{x\mathrm{e}^x}{\mathrm{e}^x-1} &= 5 \\
x\mathrm{e}^x &= 5\mathrm{e}^x - 5 \\
(5-x)\mathrm{e}^x - 5 &= 0 \quad (18)
\end{aligned}$$

Die transzendente Gleichung (18) hat die Näherungslösung

$$x \approx 4,965 \quad (19)$$

Daraus folgt durch Rücksubstitution:

$$\begin{aligned}
\frac{hc}{\lambda_{\max}kT} &\approx 4,965 \quad (20) \\
\lambda_{\max}T &\approx \frac{hc}{4,965\cdot k} \quad (21) \\
\lambda_{\max}T &\approx \underline{2,8979\cdot 10^{-3}\,\mathrm{K\,m}} \quad (22)
\end{aligned}$$

c)

$$T = \frac{2,8979\cdot\cdot 10^{-3}\,\mathrm{Km}}{475\cdot 10^{-9}\mathrm{m}} = 6100,84\mathrm{K}$$

Lösung zu Aufgabe 21.4

a)

$$E_{\text{kin}} = e_0 \cdot U = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$\rightarrow v = \sqrt{\frac{2 e_0 U}{m_e}} = 1,39 \cdot 10^8\,\text{m}/\text{s} = 1,39 \cdot 10^8 \frac{0,001\,\text{km}}{\frac{1}{3600}\,\text{h}} = 5 \cdot 10^8\,\text{km}/\text{h}$$

Anmerkung: Erhaltene Geschwindigkeit ist genaugenommen zu hoch, da man bei größeren Energien bereits die relativistische Massenzunahme berücksichtigen muß.

b)

$$\begin{aligned} \lambda_2 &= \lambda_1 + \frac{h}{m_e c_0}(1 - \cos\varphi) \\ &= 0,7104\,\text{Å} \end{aligned}$$

c) Zwei Lösungsmöglichkeiten:

1. Ausprobieren: Minimaler Wert des cos ist -1, zugehöriger Wert ist 180°
2. Man leite die Verschiebung der Wellenlänge nach dem Streuwinkel ab und setze die Ableitung gleich Null (klassische Extremwertaufgabe):

$$\frac{\mathrm{d}\Delta\lambda}{\mathrm{d}\varphi} = \lambda_c \cdot \sin\varphi = 0$$

$$\rightarrow \sin\varphi = 0 \rightarrow \varphi = 0^\circ \text{oder} 180^\circ$$

Welcher Wert richitg ist, sieht man erst an der 2. Ableitung. Bei einem Maximum ist diese kleiner als Null (Abwärtskrümmung der zugehörigen Funktion).

$$\frac{\mathrm{d}^2\Delta\lambda}{\mathrm{d}\varphi^2} = \lambda_c \cdot \cos\varphi$$

Nun ist cos(0°) = +1, aber cos(180°) = -1, also ist 180° das Maximum.