Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 20 **20. 12. 2005**

Lösung zu Aufgabe 20.1

a)

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

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

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):

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

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

Welcher Wert richtig 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.

Lösung zu Aufgabe 20.2

a)

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

$$\rightarrow v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} = 1,168 \cdot 10^5\,\text{m/s}$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\lambda}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} = \underline{\underline{6,23\,\text{nm}}}$$

b)

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T}{m_H}} = 2726\,\text{m/s}$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\lambda}} = \frac{h}{p} = \frac{h}{m_H v} = \underline{\underline{0,145\,\text{nm}}}$$

c)

$$m = 1000\,\mathrm{kg/m^3} \cdot 100 \cdot 10^{-18}\,\mathrm{m^3} = 10^{-13}\,\mathrm{kg}$$
$$v = 0{,}1\,\mathrm{mm/s} = 10^{-4}\,\mathrm{m/s}$$
$$\rightarrow \underline{\underline{\lambda = 6{,}6 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{m}}}$$

d) $600\,\mathrm{km/h} = 166{,}67\,\mathrm{m/s} \rightarrow \underline{\underline{\lambda = 4 \cdot 10^{-33}\,\mathrm{m}}}$

Beugung an einem Spalt kann nur erfolgen, wenn einerseits die de Broglie-Wellenlänge etwa so groß wie der Spalt ist, andererseits das gebeugte Objekt (makroskopisch) durch den Spalt paßt. Dies ist bei Elektron und H-Atom möglich, bei Amöbe und Gewehrkugel nicht (Amöbe ist um ca. 11 Größenordnungen, Gewehrkugel um ca. 30 Größenordnungen zu groß).

Lösung zu Aufgabe 20.3

a) Balmer-Formel:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

Z.B. aus der ersten Linie der Lyman-Serie:

$$\tilde{\nu}_{12} = 8{,}226 \cdot 10^6\mathrm{m}^{-1} = R\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{4}\right) = \frac{3}{4}R \rightarrow \underline{\underline{R = 109\,679{,}4\mathrm{cm}^{-1}}}$$

Zweite Linie:

$$\tilde{\nu}_{13} = 9{,}749 \cdot 10^6\mathrm{m}^{-1} = R\left(\frac{1}{1} - \frac{1}{9}\right) = \frac{8}{9}R \rightarrow \underline{\underline{R = 109\,679{,}4\mathrm{cm}^{-1}}}$$

usw.

b) Diese Wellenlänge ist für jede Serie verschieden. Für die Lyman-Serie gilt:

$$\lambda_\infty = \frac{hc}{R(1 - 1/\infty)} = \frac{hc}{R} = 91{,}2\,\mathrm{nm}$$

Für die Balmer-Serie gilt:

$$\lambda_\infty = \frac{hc}{R(1/4 - 1/\infty)} = \frac{4hc}{R} = 364{,}7\,\mathrm{nm}$$

Für die Paschen-Serie gilt:

$$\lambda_\infty = \frac{hc}{R(1/9 - 1/\infty)} = \frac{9hc}{R} = 820{,}6\,\mathrm{nm}$$

usw.

c)

$$E = e \cdot U = \frac{hc}{\lambda}$$
$$\rightarrow h = \frac{e \cdot U \cdot \lambda}{c} = \frac{1{,}602 \cdot 10^{-19}\mathrm{C} \cdot 10{,}2\,\mathrm{V} \cdot 121{,}6 \cdot 10^{-9}\mathrm{m}}{2{,}9979 \cdot 10^8\mathrm{m/s}} = 6{,}628 \cdot 10^{-34}\mathrm{Js}$$

Übergang: $n = 2 \rightarrow n = 1$ (erste Linie der Lyman-Serie)

Lösung zu Aufgabe 20.4

Für die spektrale Dichte in Abhängigkeit von der Wellenlänge gilt:

$$E(\lambda) = \frac{hc^2}{\lambda^5(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT} - 1)}$$

Umrechnung in eine Abhängigkeit von der Frequenz:

$$\begin{aligned} E(\lambda)\mathrm{d}\lambda &= \tilde{E}(\nu)\mathrm{d}\nu \\ \tilde{E}(\nu) &= E(\lambda)\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\nu} \end{aligned}$$

Mit der Beziehung $\lambda = c/\nu$ gilt:

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\nu} = -\frac{c}{\nu^2}$$

$$\begin{aligned}
\rightarrow \tilde{E}(\nu) &= \frac{hc^2}{\lambda^5\left(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1\right)} \cdot \left(-\frac{c}{\nu^2}\right)\mathrm{d}\nu \\
&= \frac{h\nu^3}{c^2(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1)}
\end{aligned}$$

Jetzt bestimmen wir zunächst durch Ableiten nach λ das Maximum von $E(\lambda)$:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}E(\lambda)}{\mathrm{d}\lambda} &= \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\lambda}\left[\frac{hc^2\lambda^{-5}}{\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1}\right] \\
&= hc^2\frac{(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1)(-5\lambda^{-6}) - \lambda^{-5}\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}(-hc/\lambda^2 kT)}{(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1)^2} \\
\rightarrow 5(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1)\cdot\frac{5}{\lambda^6} &= \frac{hc}{\lambda^7 kT}\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}
\end{aligned}$$

Mit der Substitution $x = hc/\lambda kT$ erhalten wir die transzendente Gleichung

$$x = 5(1-\mathrm{e}^{-x}) \quad ,$$

die z.B. durch Iteration mit dem Taschenrechner gelöst werden kann. Die Lösung ist $\underline{\underline{x = 4,96511}}$. Durch Auflösen nach λ_{max} erhalten wir mit T = 5800 K

$$\lambda_{\mathrm{max}} = \frac{hc}{xkT} = 0,0028978\,\mathrm{K/m}\cdot\frac{1}{T} = 499,6\,\mathrm{nm}$$

Jetzt wiederholen wir die ganze Prozedur für die Frequenz:

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}\tilde{E}(\nu)}{\mathrm{d}\nu} &= -\frac{h}{c^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\nu}\frac{\nu^3}{\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1} \\
&= -\frac{h}{c^2}\frac{(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1)3\nu^2 - \nu^3\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}h/kT}{(\mathrm{e}^{hc/\lambda kT}-1)^2}
\end{aligned}$$

Hier lautet die transzendente Gleichung (mit gleicher Substitution)

$$x = 3(1-\mathrm{e}^{-x}) \quad ,$$

und ihre Lösung ist $\underline{\underline{x = 2,82144}}$. Damit ergibt sich die maximale Frequenz

$$\nu_{\mathrm{max}} = \frac{xkT}{h} = 3,41\cdot 10^{14}\,\mathrm{Hz}$$

Rechnet man dies in Wellenlängen um, so kommt man auf $\lambda'_{\mathrm{max}} = c/\nu_{\mathrm{max}}$ = 879,2 nm.

Wie kann das sein?

Die Lösung des Rätsels besteht darin, daß wir zueinander inverse Skalen haben und daß die spektrale Dichte je Skaleneinheit mit der Breite eben dieser Skaleneinheit zusammenhängt. Beim Umrechnen einer in die andere Skala wird mit verschieden breiten Skaleneinheiten gewichtet.