

**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 7
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

7.1 M Leiten Sie aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.1)$$

die folgenden Beziehungen her:

- a) das Wien'sche Verschiebungsgesetz, $T\lambda_{\max} = \text{const.}$; welchen Wert hat diese Konstante? Berechnen Sie $\lambda_{\max}$ für den menschlichen Körper.
- b) Stefans Gesetz, $M(T) = \sigma T^4$. Leiten Sie einen Ausdruck für σ ab.
- c) das Rayleigh-Jeans-Gesetz, $\rho(\lambda) = 8\pi k_B T / \lambda^4$

Hinweise:

Zu a) Setzen Sie $(hc/k_B T) = a$ und verwenden Sie Produkt- und Kettenregel. Die transzendente Gleichung

$$\frac{xe^x}{e^x - 1} = 5 \quad (1.2)$$

hat die reelle Näherungslösung $x \approx 4,965$.

Zu b) Substituieren Sie $hc/\lambda k_B T = x$ und verwenden Sie

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (1.3)$$

Lösung:

a) Wir suchen den Wert der Wellenlänge ($\lambda_{\max}$), bei der die Energiedichte der Strahlung ihr Maximum hat.

Wir differenzieren Gleichung 1.1 nach (λ) (Produktregel und Kettenregel) und setzen die Ableitung Null.

Wir verwenden die Abkürzung $\frac{hc}{k_B T} = a$ und erhalten

$$\rho(\lambda) = \underbrace{8\pi hc}_{\text{Konstante}} \underbrace{\frac{1}{\lambda^5}}_u \underbrace{\left[\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right]^{-1}}_v$$

$$\frac{d\rho(\lambda)}{d\lambda} = \text{Konstante} [uv' + vu']$$

$$0 = 8\pi hc \left[-\frac{1}{\lambda^5} \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-2} \exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) \left(-\frac{a}{\lambda^2} \right) + \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1} \left(-\frac{5}{\lambda^6} \right) \right] \quad \left| \cdot \frac{\lambda^6}{8\pi hc} \right.$$

$$0 = \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-2} \exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) \left(\frac{a}{\lambda} \right) + \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1} (-5) \quad \left| \cdot \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right) \right.$$

$$\left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) \left(\frac{a}{\lambda} \right) = 5$$

Wir nennen $\frac{a}{\lambda} = x$ und erhalten:

$$5 = \frac{x \exp(x)}{\exp(x) - 1}$$

Die Lösung dieser Gleichung ist gegeben

$$x = 4,965$$

$$x = \frac{a}{\lambda} = \frac{hc}{k_B T \lambda} = 4,965$$

Wir lösen nach $T \lambda_{\max}$ auf:

$$\begin{aligned} T \lambda_{\max} &= \frac{hc}{4,965 k_B} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{4,965 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} \\ &= 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mK} \end{aligned}$$

Wir betrachten einen Menschen als schwarzen Körper mit $T = 310 \text{ K}$ und erhalten

$$\begin{aligned} \lambda_{\max} &= \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mK}}{310 \text{ K}} \\ &= 9,35 \cdot 10^{-6} \text{ m} \end{aligned}$$

Die Wellenlänge des Emissionsmaximums liegt bei 9350 nm, d.h. im infraroten Bereich (sichtbar 400 – 700 nm).

b) Zur Berechnung der gesamten Energiedichte der Strahlung müssen wir über die spektrale Energiedichte integrieren.

$$\rho = \int_0^{\infty} \rho(\lambda) d\lambda$$

$$\rho = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} d\lambda$$

Um das Integral in der Form zu erhalten, wie es in der Tabelle gegeben ist, führen wir folgende Substitution durch:

$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda k_B T} &= x, & dx &= -\frac{hc}{k_B T \lambda^2} d\lambda \\ \lambda &= \frac{hc}{x k_B T} & d\lambda &= -\frac{k_B T \lambda^2}{hc} dx = -\frac{\cancel{k_B T} \cdot (hc)^2}{x^2 \cancel{hc} \cdot (k_B T)^2} dx = -\frac{hc}{x^2 \cdot k_B T} dx \end{aligned}$$

Die Integration erfolgt über λ . Wenn wir die Substitution durchführen, erhalten wir für $\lambda = 0 \rightarrow x = \infty$ und $\lambda = \infty \rightarrow x = 0$. Schließlich vertauschen wir obere und untere Grenze, so dass wir erhalten:

$$\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \dots = \int_{x=\infty}^{x=0} \dots = - \int_{x=0}^{x=\infty} \dots$$

Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} \rho &= - \int_0^{\infty} \frac{8\pi hc (k_B T)^5 x^5}{(hc)^5} (\exp(x) - 1)^{-1} \left(-\frac{hc}{x^2 \cdot k_B T} dx \right) \\ &= \int_0^{\infty} \frac{8\pi hc (k_B T)^5 x^5 \cdot hc}{(hc)^5 x^2 \cdot k_B T} (\exp(x) - 1)^{-1} dx \\ &= \frac{8\pi (k_B T)^4}{(hc)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx \end{aligned}$$

Mit dem gegebenen Wert für das Integral ergibt sich schließlich

$$\rho = \frac{8\pi (k_B T)^4}{(hc)^3} \frac{\pi^4}{15} = \frac{8\pi^5 (k_B T)^4}{(hc)^3 15} = b T^4$$

Der Zusammenhang zwischen der Strahlungsdichte im Hohlraum und der nach außen in den Halbraum emittierten Strahlung ist:

$$M = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{4} \rho c = \frac{1}{4} b T^4 c = \frac{8\pi^5 k_B^4 c}{4 (hc)^3 15} T^4 = \sigma T^4$$

Einheiten:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} = \frac{2\pi^5 (138 \cdot 10^{-23})^4}{(6,6 \cdot 10^{-34})^3 (3 \cdot 10^8)^2} \left[\frac{J^4 K^{-4}}{J^3 s^3 m^2 s^{-2}} = J s^{-1} K^{-4} m^{-2} = W K^{-4} m^{-2} \right]$$

$\sigma = 5,679 \cdot 10^{-8} \text{ WK}^{-4} \text{ m}^{-2}$ („Stefan-Boltzmann“-Konstante).

Aus σ wurde von Planck erstmals die Größe von h berechnet.

c) Das Rayleigh-Jeans Gesetz ist das Grenzgesetz für große Wellenlängen, d.h. $\lambda \rightarrow \infty$. Wir setzen

$$x = \frac{hc}{\lambda k_B T}$$

und entwickeln die Exponentialfunktion im Term

$$[\exp(x) - 1]^{-1}$$

Für $x \rightarrow 0$ ($\hat{=} \lambda \rightarrow \infty$) in eine Reihe, die wir nach dem linearen Term abbrechen:

$$\exp(x) \approx 1 + x + \dots \text{ für } x \ll 1.$$

Der Term wird dann zu

$$[\exp(x) - 1]^{-1} = [1 + x - 1]^{-1} = x^{-1} = \frac{\lambda \cdot k_B T}{hc}.$$

Einsetzen in das Plancksche Strahlungsgesetz liefert:

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \rho(\lambda) = \frac{8\pi \cancel{hc}}{\lambda^5} \cdot \frac{\lambda \cdot k_B T}{\cancel{hc}} = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4}$$

7.2 L Die folgenden Daten wurden für die photoelektrische Emission eines Elektrons aus metallischem Calcium erhalten:

λ / nm	253,6	313.2	365.0	404.7
$eU_{\text{max}} / \text{eV}$	1.95	0.98	0.50	0.14

Bestimmen Sie die Austrittsarbeit sowie die Planck'sche Konstante!

Lösung:

Wir betrachten die Energiebilanz:

$$h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + W_A$$

und ersetzen die kinetische Energie der Elektronen durch die potentielle Energie (eU_{max})

$$h\nu = eU_{\max} + W_A \quad \text{oder}$$

$$eU_{\max} = h\nu - W_A$$

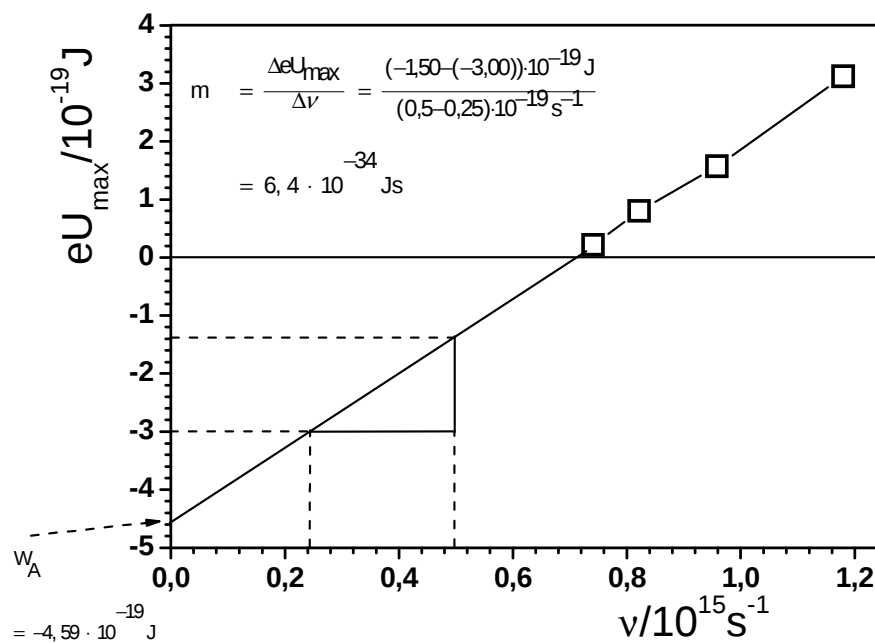
$$y = mx + b$$

Dies ist eine Geradengleichung. Wir berechnen aus der Wellenlänge die Frequenz ($c = \nu\lambda$) und tragen $eU_{\max}$ gegen die Frequenz auf.

Tabelle:

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{AsV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{J}$$

λ/nm	253,6	313,2	365	404,7
$\nu/10^{15} \text{s}^{-1}$	1,18	0,958	0,822	0,7401
$eU_{\max}/\text{eV}$	1,95	0,98	0,50	0,14
$eU_{\max}/10^{-19} \text{J}$	3,12	1,57	0,80	0,22



Die Austrittsarbeit erhalten wir aus dem Achsenabschnitt (b):

$$b = -W_A = -(-4,59 \cdot 10^{-19} \text{J}) \cdot \frac{1\text{eV}}{1,602 \cdot 10^{-19} \text{J}} = 2,86 \text{eV}$$

Die Steigung entspricht h:

$$m = h = 6,4 \cdot 10^{-34} \text{Js}$$

7.3 L Eine Kaliumplatte wird in 1 m Entfernung von einer schwachen Lichtquelle mit einer Leistung von 1 W aufgestellt. Mit welcher Rate R pro Einheitsfläche ($= 1\text{m}^2$) treffen die Photonen der Lichtquelle auf die Platte auf? Nehmen Sie an, das Licht sei monochromatisch mit einer Wellenlänge von 589 nm und geben Sie die Rate in $\text{eV m}^{-2} \text{s}^{-1}$ und in Zahl der Photonen/ (m^2s) an.

Lösung:

Die Fläche einer Kugel von 1 m Radius um die Lichtquelle beträgt $4\pi r^2 = 4\pi(1\text{ m})^2 = 4\pi\text{ m}^2$. Über diese Fläche verteilt sich die von der Quelle ausgesandte Energie im Abstand Quelle – Metallplatte. Damit ergibt sich

$$R = \frac{1\text{Js}^{-1}}{4\pi\text{ m}^2} = 8 \cdot 10^{-2} \cancel{\text{J}} \text{ m}^{-2} \text{s}^{-1} \cdot \frac{1\text{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19} \cancel{\text{J}}} = 5 \cdot 10^{17} \text{eV m}^{-2} \text{s}^{-1}$$

Jedes Photon hat eine Energie von

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cancel{\text{J}} \cdot 3 \cdot 10^8 \cancel{\text{m}} \cancel{\text{s}^{-1}}}{5.89 \cdot 10^{-7} \cancel{\text{m}}} = 3.4 \cdot 10^{-19} \cancel{\text{J}} \cdot \frac{1\text{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19} \cancel{\text{J}}} = 2.1\text{eV}.$$

Damit ergibt sich für die Rate, mit welcher die Photonen eine Einheitsfläche der Metallplatte treffen

$$R = 5 \cdot 10^{17} \text{eV m}^{-2} \text{s}^{-1} \cdot \frac{1\text{Photon}}{2.1\text{eV}} = 2.4 \cdot 10^{17} \frac{\text{Photonen}}{\text{m}^2 \text{s}}.$$

Bemerkung: Diese Rechnung zeigt, dass die Lichtintensität aufgefasst werden kann als das Produkt von N , der Zahl der Photonen pro Flächeneinheit pro Zeiteinheit (der Photonenflussdichte), und $h\nu$, der Energie eines einzelnen Photons. Man sieht, dass selbst bei einer sehr geringen Intensität wie hier ($\approx 10^{-1} \text{Wm}^{-2}$) die Zahl N extrem hoch ist ($\approx 10^{17}$ Photonen/ $(\text{m}^2\text{s}^{-1})$), so dass die Energie pro Photon sehr klein ist. Dies macht die extreme Feinheit der Granularität der Strahlung aus und erklärt warum diese normalerweise so schwer zu beobachten ist.

7.4 L Ein Röntgenstrahl mit einer Wellenlänge $\lambda = 100\text{ pm}$ ($= 1\text{ Å}$) und ein Gammastrahl aus einer ^{137}Cs -Quelle mit einer Wellenlänge von 1.88 pm werden an einem freien Elektron gestreut. Betrachten Sie die Strahlung, die in einen Winkel von 90° relativ zum einfallenden Strahl gestreut wird.

- Wie groß ist die Compton-Verschiebung der Wellenlänge jeweils?
- Berechnen Sie die kinetische Energie, die jeweils auf das Elektron übertragen wird. Hinweis: verwenden Sie einen Ausdruck für die kinetische Energie der Photonen, in dem die relativistische Masse nicht vorkommt.
- Wieviel Prozent der Photonenenergie geht bei der Kollision jeweils verloren?

Lösung:

a) Die Comptonverschiebung bei einem Streuwinkel von 90° beträgt

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}}{9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}}{1 \text{ J}} \cdot (1 - \cos 90^\circ) =$$

$$= 2.43 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 2.43 \text{ pm} = 0.0243 \text{ \AA}$$

Dieses Ergebnis ist unabhängig von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung, d.h. $\Delta\lambda$ ist für Gammastrahlen und für Röntgenstrahlen identisch.

b) Für die kinetische Energie eines Photons gilt:

$$E_{\text{photon}} = mc^2 = pc = \frac{hc}{\lambda}.$$

Aufgrund des Energieerhaltungssatzes muss die kinetische Energie des Elektrons K gleich sein der Differenz der kinetischen Energien des Photon vor und nach der Kollision:

$$K = \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'}.$$

Da $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$, folgt

$$K = \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda + \Delta\lambda} = hc \left(\frac{\lambda + \Delta\lambda - \lambda}{\lambda(\lambda + \Delta\lambda)} \right) = \frac{hc \cdot \Delta\lambda}{\lambda(\lambda + \Delta\lambda)}.$$

Für den Röntgenstrahl mit $\lambda = 100 \text{ pm}$ ergibt so damit:

$$K = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 2.43 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{100 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot (100 + 2.43) \cdot 10^{-12} \text{ m}} = 4.72 \cdot 10^{-17} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} =$$

$$= 295 \text{ eV} = 0.295 \text{ keV}$$

Für den Gammastrahl mit $\lambda = 1.88 \text{ pm}$ erhält man:

$$K = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \cdot 2.43 \cdot 10^{-12} \text{ m}}{1.88 \cdot 10^{-12} \text{ m} \cdot (0.0188 + 0.0243) \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 5.965 \cdot 10^{-14} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} =$$

$$= 372 \cdot 10^3 \text{ eV} = 372 \text{ keV}$$

c) Für die kinetische Energie eines einfallenden Röntgen-Photons gilt:

$$E_{\text{Photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{10^{-10} \text{ m}} = 19.89 \cdot 10^{-16} \text{ J} =$$

$$= 1.99 \cdot 10^{-15} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 1.24 \cdot 10^4 \text{ eV} = 12.4 \text{ keV}.$$

Die verlorengegangene Photonenenergie ist gleich der kinetischen Energie des freien Elektrons, 0.295 keV. Damit ergibt sich der prozentuale Verlust an Photonenenergie zu

$$\frac{0.295 \text{ keV}}{12.4 \text{ keV}} \cdot 100\% = 2.4\%.$$

Die kinetische Energie eines einfallenden Gamma-Photon beträgt:

$$E_{\text{Photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.88 \cdot 10^{-12} \text{ m}} = 10.58 \cdot 10^{-14} \text{ J} =$$

$$= 1.06 \cdot 10^{-13} \text{ J} \cdot \frac{1 \text{ eV}}{1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 0.66 \cdot 10^6 \text{ eV} = 660 \text{ keV}.$$

Die verlorengegangene Photonenenergie beträgt hier 372 keV. Damit ergibt sich der prozentuale Verlust an Photonenenergie zu

$$\frac{372 \text{ keV}}{660 \text{ keV}} \cdot 100\% = 56.4\%.$$

Man sieht, dass die energiereicheren Photonen (welche kleinere Wellenlängen haben) einen größeren *prozentualen* Energieverlust bei der Comptonstreuung erfahren. Dies entspricht der Beobachtung, dass Photonen mit kleinerer Wellenlänge eine größere *prozentuale* Erhöhung der Wellenlänge beim Streuprozess erfahren. Dies kann man sich auch am Ausdruck für den relativen Energieverlust klarmachen, der einfach gegeben ist durch

$$\frac{K}{E_{\text{Photon}}} = \frac{hc \Delta\lambda / (\lambda + \Delta\lambda)}{hc / \lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda + \Delta\lambda}.$$

Anhand dieses Ausdrucks lässt sich zeigen, dass bei einer Wellenlänge von 589 nm, die Photonen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums entspricht, der prozentuale Verlust (bei $\theta = 90^\circ$) weniger als Eintausendstel von 1% beträgt, während bei einer Wellenlänge von 1.25 pm, was Röntgenphotonen mit einer Energie von 1 MeV entspricht, der prozentuale Verlust (bei $\theta = 90^\circ$) 67% beträgt.