

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

**Lösungen zum Übungsblatt 8
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

8.1 L Ein Taucher dringt in der Tiefe in eine dunkle Welt vor. Der mittlere molare Absorptionskoeffizient des Seewassers liegt im Sichtbaren bei $\varepsilon = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$. In welcher Tiefe wird ein Taucher a) die Hälfte der Intensität an der Oberfläche, b) ein Zehntel davon antreffen?

Lösung:

Der Absorptionskoeffizient ist in den Einheiten $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ gegeben. Wir berechnen daher zunächst die Konzentration des Wassers in der Einheit mol L^{-1} .

Das Volumen $V = 1 \text{ L}$ enthält die Masse $m = 1 \text{ kg}$, die Molmasse des Wassers ist $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$. Damit erhalten wir:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{1 \text{ kg}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \cdot 1 \text{ L}} = 55.5 \text{ mol L}^{-1}.$$

Wir verwenden das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c \ell}, \quad \log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon c \ell$$

$$\begin{aligned} \ell &= \frac{1}{-\varepsilon c} \log \frac{I}{I_0} = \frac{1}{\varepsilon c} \log \frac{I_0}{I} \\ &= \frac{1}{6.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1} \cdot 55.5 \text{ mol L}^{-1}} \log \frac{I_0}{I} \\ &= 290.6 \text{ cm} \cdot \log \frac{I_0}{I} \end{aligned}$$

$$\text{a) } I = 0.5 I_0, \quad \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I_0}{0.5 I_0} = \log 2$$

$$\ell = 290 \text{ cm} \cdot \log 2 = 88 \text{ cm}$$

$$\text{b) } I = 0.1 I_0, \quad \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{I_0}{0.1 I_0} = \log 10$$

$$\ell = 290 \text{ cm} \cdot \log 10 = 290 \text{ cm}.$$

8.2 L Ein Lichtstrahl von $3 \cdot 10^{10}$ Photonen pro s und einer Wellenlänge von 400 nm durchdringt 3.5 mm einer Lösung, die eine absorbierende Substanz in der Konzentration $6.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ enthält. Dabei wird eine Transmission von 65.5 % gemessen.

- Wie groß ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient ε der Substanz bei dieser Wellenlänge in den Einheiten $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ und $\text{cm}^2 \text{ mol}^{-1}$?
- Berechnen Sie die Zahl der pro Sekunde absorbierten Photonen.
- Wie groß ist die Erwärmung der Lösung (Volumen 1 ml), wenn das Lösungsmittel Wasser ist ($C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.19 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$) und die Küvette 1h bestrahlt wird?
- Wie groß ist die Erwärmung, wenn Licht von 600 W m^{-2} auf Wasser fällt und in einer Schicht von 3 m Dicke 90 % absorbiert wird (Bestrahlungszeit 1 h)?
- Auf Sand wird in einer Schicht von 5 cm 90 % der Strahlung absorbiert. Wie groß ist hier die Erwärmung, wenn 1 h bestrahlt wird ($c_p(\text{SiO}_2) = 0.74 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$)?

Lösung:

a) Transmission: $T = \frac{I}{I_0}$

Lambert-Beer: $A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c \ell = -\lg T$

$$\varepsilon = -\frac{\log T}{c \ell} = \frac{-\log 0.655}{6.75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0.35 \text{ cm}} = 777.8 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$$

Einheiten: $\left[\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1} = \frac{1}{\text{mol L}^{-1} \text{ cm}} = \frac{\text{L}}{\text{mol cm}} = \frac{10^3 \text{ cm}^3}{\text{mol cm}} = 10^3 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \right]$

$$\varepsilon = 7.778 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

- b) Für gebündelte Lichtstrahlen, wie sie in der Optik und Spektroskopie verwendet werden, gibt man üblicherweise die Intensität der Strahlung an.

$$\text{Intensität} = \frac{\text{Energie}}{\text{Fläche} \cdot \text{Zeit}}, \quad I = \frac{dQ}{A dt}.$$

In Spektrometern gibt man die spektrale Intensität I_λ sowie die Breite $d\lambda$ der Wellenlängenverteilung an.

Verwendet man das Photonenbild zur Beschreibung der Strahlung, so gibt man die Zahl der Photonen und deren Energie an, d.h.:

$$Q = \sum N_i \varepsilon_i \quad \text{wobei } N_i \text{ die Zahl der Photonen mit der Energie } \varepsilon_i \text{ ist.}$$

Wenn es sich um eine monochromatische Strahlung handelt, haben alle Photonen die gleiche Energie und wir erhalten:

$$dQ = \varepsilon_i dN \quad \text{und} \quad I = \frac{\varepsilon_i dN}{F dt}$$

Die Zahl der absorbierten Photonen berechnet sich wie folgt:

$$\frac{dN}{dt}(\text{abs}) = \frac{dN}{dt}(\text{ein}) - \frac{dN}{dt}(\text{aus})$$

$$I(\text{abs}) = I_0 - I(\text{aus}) .$$

Die Intensität der austretenden Strahlung $I(\text{aus})$ berechnen wir nach dem Lambert-Beerschen Gesetz.

$$I(\text{aus}) = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c \ell}$$

Damit ergibt sich für $I(\text{abs})$

$$I(\text{abs}) = I_0 (1 - 10^{-\varepsilon c \ell}) \quad \left| \cdot \frac{F}{\varepsilon_i} \right.$$

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt}(\text{abs}) &= \left(\frac{dN}{dt} \right)_0 (1 - 10^{-\varepsilon c \ell}) \\ &= 3 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} (1 - 10^{-777.8 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1} \cdot 6.74 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \cdot 0.35 \text{ cm}}) \\ &= 1.03 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} . \end{aligned}$$

- c) Da wir die Energie eines Photons kennen, können wir auch die pro Zeit absorbierte Energie ausrechnen, die letztlich zu einer Erwärmung der absorbierenden Lösung führt.

$$\begin{aligned} \frac{dQ(\text{abs})}{dt} &= \frac{dN}{dt}(\text{abs}) \cdot \varepsilon_i = \frac{dN}{dt}(\text{abs}) \cdot h\nu = \frac{dN}{dt}(\text{abs}) \cdot \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{1.03 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{400 \cdot 10^{-9} \text{ m}} \\ &= 5.1 \cdot 10^{-9} \text{ Js}^{-1} \end{aligned}$$

Bestrahlen wir die Küvette 1 Stunde lang, so ist die absorbierte Energie:

$$\Delta E = 5.1 \cdot 10^{-9} \text{ Js}^{-1} \cdot 3600 \text{ s} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ J} .$$

Enthält die Küvette 1 mL (= 1g) Wasser, so erwärmt sie sich folgendermaßen:

$$(c_p(\text{H}_2\text{O}) = 4.19 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}) :$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = Q$$

$$\Delta T = \frac{Q}{C_p} = \frac{Q}{c_p m} = \frac{1.8 \cdot 10^{-5} \text{ J}}{4.19 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1} \cdot 1 \text{ g}} = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}$$

d) Die absorbierte Intensität ist

$$\Delta I = I_0 - I = 0.9 I_0$$

Wir verwenden die Definition der Intensität und berechnen die absorbierte Energie

$$I = \frac{dQ}{A dt}$$

$$dQ_{\text{abs}} = \Delta I A dt = 0.9 I_0 A dt$$

Die absorbierte Energie führt zu einer Erwärmung des Wassers

$$dQ = C_p dT = mc_p dT$$

Die Masse des erwärmten Wassers ergibt sich aus der Dichte des Wassers und dem Volumen

$$m = \rho V = \rho A \ell$$

Damit ergibt sich

$$dQ = \rho A \ell c_p dT$$

und wir erhalten eine Erwärmung von

$$dQ = dQ_{\text{abs}} = \rho A \ell c_p dT = 0.9 I_0 A dt$$

$$\begin{aligned} dT &= \frac{0.9 I_0 \cancel{A} dt}{\rho \cancel{A} \ell c_p} = \frac{0.9 I_0 dt}{\rho \ell c_p} = \\ &= \frac{0.9 \cdot 600 \text{ W m}^{-2} \cdot 3600 \text{ s}}{10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 3 \text{ m} \cdot 4.19 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}} \left[\frac{\cancel{\text{J}} \cancel{\text{s}^{-1}} \cancel{\text{m}^2} \cancel{\text{s}}}{\text{kg} \cancel{\text{m}^{-3}} \cancel{\text{m}} \cancel{\text{J}} \text{K}^{-1} \cancel{\text{g}^{-1}}} = \frac{\text{gK}}{\text{kg}} = \frac{10^{-3} \cancel{\text{kg}} \text{K}}{\cancel{\text{kg}}} \right] \end{aligned}$$

$$= 0.15 \text{ K}$$

e) Die analoge Rechnung für Sand ergibt sich eine Erwärmung von

$$\rho(\text{Sand}) \approx \rho(\text{SiO}_2) = 2.6 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\begin{aligned} dT &= \frac{0.9 I_0 dt}{\rho \ell c_p} \\ &= \frac{0.9 \cdot 600 \cancel{\text{W}} \cancel{\text{m}^{-2}} \cdot 3600 \cancel{\text{s}}}{2.6 \cdot 10^3 \cancel{\text{kg}} \cancel{\text{m}^{-3}} \cdot 5 \cdot 10^{-2} \cancel{\text{m}} \cdot 0.74 \cancel{\text{J}} \text{K}^{-1} \cancel{\text{g}^{-1}}} [10^{-3} \text{ K}] = \\ &= 20 \text{ K} \end{aligned}$$

8.3 L Deuterium unterscheidet sich vom Wasserstoffatom nur durch seine Kernmasse. Die erste Linie der Lyman-Serie liegt für Wasserstoff H bei $82259.098 \text{ cm}^{-1}$, für Deuterium

D bei $82281.476 \text{ cm}^{-1}$. Berechnen Sie aus diesen Angaben die Masse des Deuterons.

Lösung:

Die Rydbergkonstante bei unendlichem schwerem Kern ist:

$$R_{\infty} = \frac{e^4 m_e}{8 \epsilon_0^2 h^3 c}$$

Wenn wir berücksichtigen, dass Elektron und Kern um einen gemeinsamen Schwerpunkt kreisen, muss man die Masse m_e des Elektrons durch die reduzierte Masse ersetzen:

$$\mu_H = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p}$$

Dann lautet die Rydbergkonstante fürs H-Atom:

$$R_H = R_{\infty} \frac{\mu_H}{m_e} = R_{\infty} \frac{m_e \cdot m_p}{m_e (m_e + m_p)} = R_{\infty} \frac{m_p}{m_e + m_p} = R_{\infty} \frac{1}{\frac{m_e}{m_p} + 1}$$

$$R_D = R_{\infty} \frac{\mu_D}{m_e} = R_{\infty} \frac{m_D}{m_e + m_D} = R_{\infty} \frac{1}{\frac{m_e}{m_D} + 1}$$

Die Wellenzahl einer Spektrallinie beim Übergang n_2 nach n_1 ist gegeben durch:

$$\tilde{\nu} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Für das Verhältnis der Wellenzahlen des gleichen Übergangs n_2 nach n_1 für H und D erhalten wir also:

$$\frac{\tilde{\nu}_H}{\tilde{\nu}_D} = \frac{R_H}{R_D} = \frac{R_{\infty} \left(\frac{m_e}{m_p} + 1 \right)^{-1}}{R_{\infty} \left(\frac{m_e}{m_D} + 1 \right)^{-1}} = \frac{\frac{m_e}{m_D} + 1}{\frac{m_e}{m_p} + 1}$$

Auflösen nach m_D ergibt:

$$m_D = \frac{m_e}{\left(\frac{\tilde{\nu}_H}{\tilde{\nu}_D} \left(\frac{m_e}{m_p} + 1 \right) - 1 \right)}$$

$$m_D = 0.00055 m_u \left(\frac{82259.098 \text{ cm}^{-1}}{82281.476 \text{ cm}^{-1}} \left(\frac{0.00055 m_u}{1.0073 m_u} + 1 \right) - 1 \right)^{-1}$$

$$m_D = 0.00055 m_u \cdot (0.999728 \cdot (5.46 \cdot 10^{-4} + 1) - 1)^{-1}$$

$$m_D = 2.00828 m_u = 2.00828 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 3.33 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

8.4 L Berechnen Sie die Geschwindigkeit eines Elektrons im Grundzustand eines Wasserstoffatoms nach dem Bohrschen Atommodell.

- Wie groß ist die Geschwindigkeit des Elektrons in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit?
- Wie lange braucht das Elektron, um genau einmal den Kern zu umkreisen?
- Wie viel mal pro Sekunde umkreist das Elektron den Kern?
- Berechnen Sie die De Broglie Wellenlänge für das Elektron im Grundzustand des H-Atoms und zeigen Sie, dass diese Wellenlänge dem Umfang der Kreisbahn entspricht, auf der es sich bewegt ($r_n = 5.29510^{-11} \text{ m}$), ($m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$).

Lösung:

- a) Bohrsches Postulat

$$m v r = n \hbar$$

$$v = \frac{n \hbar}{m r} = \frac{1 \cdot 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{2\pi \cdot 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}} = 2.19 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1} \quad \text{für } n = 1$$

v relativ zur Lichtgeschwindigkeit:

$$\frac{v}{c} = \frac{2.19 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}}{3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}} = 7.29 \cdot 10^{-3}$$

- b) Dauer einer Umlaufzeit:

$$v = \frac{\text{Weg}}{\text{Zeit}} = \frac{dx}{dt}$$

Der Weg dx ist der Umfang des Kreises mit Radius r, $dx = 2\pi r$, die Zahl dt ist die Dauer der Umlaufzeit:

$$dt = \frac{dx}{v} = \frac{2\pi r}{v} = \frac{2\pi \cdot 5.295 \cdot 10^{-11} \text{ m}}{2.19 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}} = 1.52 \cdot 10^{-16} \text{ s}$$

- c) Zahl der Umläufe pro Sekunde (Frequenz):

$$v = \frac{1}{dt} = \frac{1}{1.52 \cdot 10^{-16} \text{ s}} = 6.58 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

- d) De Broglie-Wellenlänge:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 2.19 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}} = 3.33 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Verhältnis Kreisbahn zu de-Broglie-Wellenlänge:

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = \frac{2\pi \cdot 5.3 \cdot 10^{-11} \text{ m}}{3.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 1.0$$

8.5 L Myonen (μ^-) sind Elementarteilchen mit der Ladung $-1 e$ und mit einer Masse, welche das 207-fache der Elektronenmasse beträgt. Stellt man sich vor, dass ein solches Myon von einem Atomkern eingefangen wird, so entsteht ein myonisches Atom, d.h. ein Teilchen mit der Kernladung Ze , um welches sich ein Myon bewegt.

- Berechnen Sie den Myon-Kern-Abstand r_{μ^-} des ersten Bohrschen Orbits eines myonischen Atoms mit der Kernladungszahl $Z=1$.
- Berechnen Sie die Bindungsenergie eines myonischen Atoms mit $Z=1$.
- Wie groß ist die Wellenlänge der ersten Linie der Lyman-Serie für so ein myonisches Atom?

Lösung:

a) Der erste Bohrsche Orbit, der Bohrsche Radius ist gegeben durch:

$$r_1 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{\mu e^2}$$

Die reduzierte Masse des Systems mit $m_{\mu^-} = 207 m_e$ und $m_p = 1836 m_e$ ist

$$\mu = \frac{207 m_e \cdot 1836 m_e}{207 m_e + 1836 m_e} = 186 m_e$$

Eingesetzt in den Ausdruck für den Bohrschen Radius r_1 erhält man

$$\begin{aligned} r_{\mu^-} &= \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{186 m_e e^2} = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cancel{\text{J}^{-1}} \cancel{\text{C}^2} \text{ m}^{-1} \cdot (1.05 \cdot 10^{-34})^2 \text{ J}^2 \text{ s}^2}{186 \cdot 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2 \cancel{\text{C}^2}} = \\ &= 0.0283 \cdot 10^{-11} \frac{\cancel{\text{m}^{-1}} \cdot \cancel{\text{kg}} \cancel{\text{m}^2} \cancel{\text{s}^2} \cdot \cancel{\text{s}^2}}{\cancel{\text{kg}}} = 2.83 \cdot 10^{-13} \text{ m} = 0.283 \text{ pm} = 2.83 \cdot 10^{-3} \text{ Å}. \end{aligned}$$

Das Myon wäre somit viel näher an der Kern(Proton)-Oberfläche als ein Elektron in einem Wasserstoffatom. Es ist diese Eigenschaft, die myonische Atome interessant macht, da ihre Untersuchung Informationen über Kerneigenschaften liefern könnte.

b) Für die Energiezustände eines Wasserstoffatoms findet man im Bohrschen Atommodell den folgenden Ausdruck:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2 n^2}$$

Die Grundzustandsenergie eines myonischen Atoms erhält man mit $n = 1$ und $\mu = 186 \cdot m_e$:

$$E_{\mu^-} = -\frac{186 \cdot m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} = -186 \cdot 13.6 \text{ eV} = -2530 \text{ eV}$$

Da die Bindungsenergie gerade die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand und dem Kontinuum $E = 0$ ($n \rightarrow \infty$; $E \rightarrow 0$) ist, beträgt die Bindungsenergie des Myons im myonischen Atom mit $Z = 1$ gerade -2530 eV.

c) Die Wellenzahl einer Atomemissionslinie ist im Bohrschen Atommodell gegeben durch

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right),$$

wobei R die Rydbergkonstante für das jeweilige Atom ist und über

$$R = (\mu / m_e) R_\infty$$

mit der Rydbergkonstante für einen unendlich schweren Kern, R_∞ , zusammenhängt. Für die erste Lyman-Linie gilt $n_i = 2$ und $n_f = 1$. Für das betrachtete myonische Atom ergibt sich die Rydbergkonstante zu

$$R_{\mu^-} = 186 \cdot R_\infty, \text{ wobei } R_\infty = 109737 \text{ cm}^{-1}.$$

Für die Wellenzahl des Übergangs ergibt sich damit

$$\frac{1}{\lambda} = 186 \cdot R_\infty \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 139.5 \cdot R_\infty = 1.531 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = 6.53 \cdot 10^{-8} \cancel{\text{cm}} \cdot \frac{1 \text{ m}}{100 \cancel{\text{cm}}} = 6.53 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 653 \text{ pm} = 6.53 \text{ \AA}.$$

Die Lyman-Linien eines myonischen Atoms liegen folglich nicht im UV-Bereich wie beim H-Atom, sondern im Röntgenbereich des Spektrums. Daher sind Röntgenabsorptionsexperimente erforderlich, um das Spektrum myonischer Atome zu messen.