Institut für Physikalische Chemie

Lösungen zu den Übungen zur Vorlesung „Physikalische Chemie II" im WS 2015/2016

Prof. Dr. Eckhard Bartsch / Marcel Werner M.Sc.

— Aufgabenblatt 7 vom 11.12.15 —

Aufgabe 7 – 1 (M)

Leiten Sie aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz

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

die folgenden Beziehungen her:

a) Das Wien'sche Verschiebungsgesetz, $T\lambda_{max} = const.$; welchen Wert hat diese Konstante? Berechnen Sie λ_{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

$$\frac{xe^x}{e^x - 1} = 5 \tag{2}$$

hat die reelle Näherungslösung $x \approx 4.965$.

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

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}dx = \frac{\pi^4}{15}. \tag{3}$$

Lösung:

a) Wir suchen den Wert der Wellenlänge λ_{max} , bei der die Energiedichte der Strahlung ihr Maximum hat. Wir differenzieren Gleichung (1) nach λ (Produktregel und Kettenregel) und setzen die Ableitung Null. Wir verwenden die Abkürzung $\frac{hc}{k_B T} = a$ und erhalten

$$\rho(\lambda) = 8\pi hc \cdot \frac{1}{\lambda^5} \cdot \left[\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1\right]^{-1}$$
$$= \text{Konstante} \cdot \text{u} \cdot \text{v}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho(\lambda)}{d\lambda} &= \text{Konstante} \cdot [uv' \cdot vu'] \\
0 &= 8\pi hc \left[-\frac{1}{\lambda^5}\left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)-1\right)^{-2}\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)\left(-\frac{a}{\lambda^2}\right) + \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)-1\right)^{-1}\left(-\frac{5}{\lambda^6}\right)\right] \quad \Big| \cdot \frac{\lambda^6}{8\pi hc} \\
0 &= \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)-1\right)^{-2}\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 5\left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)-1\right)^{-1} \quad \Big| \cdot \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)-1\right); \;\; +5 \\
5 &= \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)-1\right)^{-1}\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right)\left(\frac{a}{\lambda}\right)
\end{aligned}$$

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

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

Die Lösung dieser Gleichung ist gegeben mit $x = 4.965$

$$x = \frac{a}{\lambda} = \frac{hc}{k_B T\lambda} = 4.965$$

Wir lösen nach $T\lambda_{max}$ auf:

$$\begin{aligned}
T\lambda_{max} &= \frac{hc}{4.965k_B} = \frac{6.6\cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}\cdot 3\cdot 10^{8}\,\mathrm{ms}^{-1}}{4.965\cdot 1.38\cdot 10^{-23}\,\mathrm{JK}^{-1}} \\
&= 2.9\cdot 10^{-3}\,\mathrm{mK}
\end{aligned}$$

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

$$\lambda_{max} = \frac{2.9\cdot 10^{-3}\,\mathrm{mK}}{310\,\mathrm{K}} = 9.35\cdot 10^{-6}\,\mathrm{m}$$

Die Wellenlänge des Emissionsmaximums liegt bei $9350\,\mathrm{nm}$, d.h. im infraroten Bereich (sichtbar $400 - 700\,\mathrm{nm}$).

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

$$\begin{aligned}
\rho &= \int_0^\infty \rho(\lambda)d\lambda \\
\rho &= \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \frac{8\pi hc}{\lambda^5}\left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)-1\right)^{-1} d\lambda
\end{aligned}$$

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

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

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:

$$
\int\limits_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \cdots = \int\limits_{x=\infty}^{x=0} \cdots = -\int\limits_{x=0}^{x=\infty} \cdots
$$

Damit erhalten wir:

$$
\begin{aligned}
\rho &= -\int\limits_0^\infty \frac{8\pi hc (k_B T)^5 x^5}{(hc)^5} (\exp(x) - 1)^{-1} \left(-\frac{hc}{x^2 k_B T} dx \right) \\
&= \int\limits_0^\infty \frac{8\pi \cancel{hc} (k_B T)^{\cancel{5}4} x^3 \cdot \cancel{hc}}{(hc)^3 \cancel{x^2} \cancel{k_B T}} (\exp(x) - 1)^{-1} dx \\
&= \frac{8\pi (k_B T)^4}{(hc)^3} \int\limits_0^\infty \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx
\end{aligned}
$$

Mit dem gegebenen Wert für das Integral ergibt sich schließlich

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

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

$$
\begin{aligned}
M &= \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{4} \rho c = \frac{1}{4} b T^4 c = \frac{8\pi^5 k_B^4 c}{4 (hc)^3 15} T^4 = \sigma T^4 \\
\sigma &= \frac{2\pi^5 k_B^4}{h^3 c^2 15} = \frac{2\pi^5 (1.38 \cdot 10^{-23})^4}{(6.6 \cdot 10^{-34})^3 (3 \cdot 10^8)^2} \qquad \left[\frac{J^4 K^{-4}}{J^3 s^3 m^2 s^{-2}} = J s^{-1} K^{-4} m^{-2} = W K^{-4} m^{-2} \right] \\
\sigma &= 5.679 \cdot 10^{-8} W K^{-4} m^{-2} \quad \text{(„Stefan-Boltzmann“-Konstante).}
\end{aligned}
$$

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 $x \to 0 (\equiv \lambda \to \infty)$ in eine Reihe, die wir nach dem linearen Term abbrechen:

$$\exp(x) \approx 1 + x + ... \quad \text{für } x << 1.$$

Der Term wird dann zu

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

Einsetzen in das Planck'sche Strahlungsgesetz liefert:

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

Aufgabe 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_{max} [eV]	1.95	0.98	0.50	0.14

Bestimmen Sie die Austrittsarbeit sowie die Planck'sche Konstante.

Lösung:

Wir betrachten die Energiebilanz

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

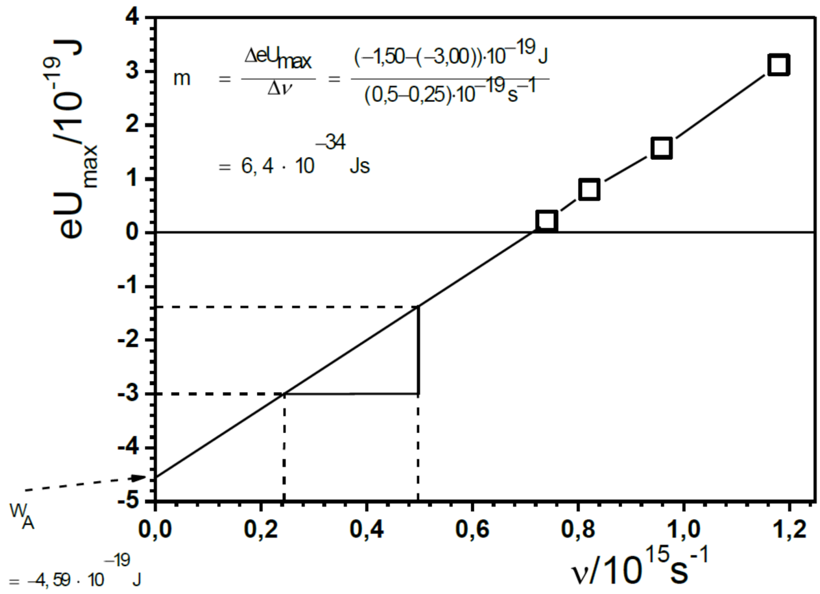
und ersetzen die kinetische Energie der Elektronen durch die potentielle Energie eU_{max}

$$\begin{aligned} h\nu &= eU_{max} + W_A \quad \text{oder} \\ eU_{max} &= h \cdot \nu - W_A \\ y &= m \cdot x + b \end{aligned}$$

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

λ [nm]	253.6	313.2	365.0	404.7
ν [10^{15} s]	1.18	0.958	0.822	0.7401
eU_{max} [eV]	1.95	0.98	0.50	0.14
eU_{max} [10^{-19} J]	3.12	1.57	0.80	0.22

$$1\,\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19}\,\text{AsV} = 1.6 \cdot 10^{-19}\,\text{J}$$



Die Austrittsarbeit erhalten wir aus dem Achsenabschnitt (b):

$$b = -W_A = -4.59 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J} \cdot \frac{1\,\mathrm{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{J}} = 2.86\,\mathrm{eV}$$

Die Steigung entspricht h:

$$m = h = 6.4 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}$$

Aufgabe 7 – 3 (L)

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

Lösung:

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

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

Jedes Photon hat eine Energie von

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

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

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

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 ($\approx 10^{-1} W m^{-2}$) die Zahl N extrem hoch ist ($\approx 10^{17} Photonen/(m^2 s)$), 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.

Aufgabe 7 – 4 (L)

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

a) Wie groß ist die jeweilige Compton-Verschiebung der Wellenlänge?

b) Berechnen Sie die kinetische Energie, die jeweils auf das Elektron bertragen wird.
Hinweis: Verwenden Sie einen Ausdruck für die kinetische Energie der Photonen, in dem die relativistische Masse nicht vorkommt.

c) Wieviel Prozent der Photonenenergie geht bei der Kollision jeweils verloren?

Lösung:

a) Die Comptonverschiebung bei einem Streuwinkel von $90\,^\circ$ beträgt

$$\begin{aligned}\Delta\lambda &= \frac{h}{m_e c}(1-\cos\theta) = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}\,\cancel{J}\cancel{s}}{9.11 \cdot 10^{-31}\,\cancel{kg} \cdot 3 \cdot 10^8\,\cancel{m}\cancel{s^{-1}}} \cdot \frac{1\,\cancel{kg}m^{\cancel{2}}\cancel{s^{-2}}}{1\,\cancel{J}} \cdot (1-\cos 90\,^\circ) \\ &= 2.43 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m} = 2.43\,\mathrm{pm} = 0.0243\,\text{Å}\end{aligned}$$

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:

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda'} \\
\text{da} \quad \lambda' &= \lambda + \Delta\lambda, \quad \text{folgt} \\
K &= \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda + \Delta\lambda} = hc\left(\frac{\cancel{\lambda} + \Delta\lambda - \cancel{\lambda}}{\lambda(\lambda+\Delta\lambda)}\right) = \frac{hc \cdot \Delta\lambda}{\lambda(\lambda+\Delta\lambda)}.
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{6.63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J}\cancel{\mathrm{s}} \cdot 3 \cdot 10^{8}\,\cancel{\mathrm{ms^{-1}}} \cdot 2.43 \cdot 10^{-12}\,\cancel{\mathrm{m}}}{100 \cdot 10^{-12}\,\cancel{\mathrm{m}} \cdot (100 + 2.43) \cdot 10^{-12}\,\cancel{\mathrm{m}}} = 4.72 \cdot 10^{-17}\,\cancel{\mathrm{J}} \cdot \frac{1\,\mathrm{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19}\,\cancel{\mathrm{J}}} \\
&= 295\,\mathrm{eV} = 0.295\,\mathrm{keV}
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
K &= \frac{6.63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J}\cancel{\mathrm{s}} \cdot 3 \cdot 10^{8}\,\cancel{\mathrm{ms^{-1}}} \cdot 2.43 \cdot 10^{-12}\,\cancel{\mathrm{m}}}{1.88 \cdot 10^{-12}\,\cancel{\mathrm{m}} \cdot (0.0188 + 0.0243) \cdot 10^{-10}\,\cancel{\mathrm{m}}} = 5.965 \cdot 10^{-14}\,\cancel{\mathrm{J}} \cdot \frac{1\,\mathrm{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19}\,\cancel{\mathrm{J}}} \\
&= 372 \cdot 10^{3}\,\mathrm{eV} = 372\,\mathrm{keV}
\end{aligned}
$$

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

$$
\begin{aligned}
E_{Photon} &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J}\cancel{\mathrm{s}} \cdot 3 \cdot 10^{8}\,\cancel{\mathrm{ms^{-1}}}}{10^{-10}\,\cancel{\mathrm{m}}} = 19.9 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{J} \\
&= 1.99 \cdot 10^{-15}\,\cancel{\mathrm{J}} \cdot \frac{1\,\mathrm{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19}\,\cancel{\mathrm{J}}} = 1.24 \cdot 10^{4}\,\mathrm{eV} = 12.4\,\mathrm{keV}
\end{aligned}
$$

Die verloren gegangene Photonenenergie ist gleich der kinetischen Energie des freien Elektrons, $0.295\,\mathrm{keV}$. Damit ergibt sich der prozentuale Verlust an Photonenenergie zu

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

Die kinetische Energie eines einfallenden Gamma-Photon beträgt:

$$
\begin{aligned}
E_{\gamma-Photon} &= h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J}\cancel{\mathrm{s}} \cdot 3 \cdot 10^{8}\,\cancel{\mathrm{ms^{-1}}}}{1.88 \cdot 10^{-12}\,\cancel{\mathrm{m}}} = 10.58 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{J} \\
&= 1.06 \cdot 10^{-13}\,\cancel{\mathrm{J}} \cdot \frac{1\,\mathrm{eV}}{1.602 \cdot 10^{-19}\,\cancel{\mathrm{J}}} = 0.66 \cdot 10^{6}\,\mathrm{eV} = 660\,\mathrm{keV}
\end{aligned}
$$

Die verlorengegangene Photonenenergie beträgt hier $372\,\mathrm{keV}$. Damit ergibt sich der prozentuale Verlust an Photonenenergie zu

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

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 klar machen, der einfach gegeben ist durch

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

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