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 8 vom 18.12.15 —

Aufgabe 8 – 1 (L)

Ein Taucher dringt in der Tiefe in eine dunkle Welt vor. Der mittlere molare Absorptionskoeffizient des Seewassers liegt im Sichtbaren bei $\varepsilon = 6.2 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{Lmol^{-1}cm^{-1}}$. 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 $\mathrm{Lmol^{-1}cm^{-1}}$ gegeben. Wir berechnen daher zunächst die Konzentration des Wassers in der Einheit $\mathrm{molL^{-1}}$. Das Volumen $V = 1\,\mathrm{L}$ enthält die Masse $m = 1\,\mathrm{kg}$, die Molmasse des Wassers ist $M = 18\,\mathrm{gmol^{-1}}$. Damit erhalten wir:

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

Wir verwenden das Lambert-Beersche Gesetz:

$$\begin{aligned}
\log\frac{I}{I_0} &= -\varepsilon c l \\
l &= \frac{1}{-\varepsilon c}\log\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\varepsilon c}\log\frac{I_0}{I} \\
&= \frac{1}{6.2 \cdot 10^{-5}\,\cancel{Lmol^{-1}}\mathrm{cm^{-1}} \cdot 55.5\,\cancel{molL^{-1}}}\log\frac{I_0}{I} \\
&= 291\,\mathrm{cm} \cdot \log\frac{I_0}{I}
\end{aligned}$$

a)

$$\begin{aligned}
I &= 0.5 I_0, \qquad \log\frac{I_0}{I} = \log\frac{I_0}{0.5 \cdot I_0} = log2 \\
l &= 291\,\mathrm{cm} \cdot \log 2 = 88cm
\end{aligned}$$

b)

$$
\begin{aligned}
I &= 0.1 I_0, \qquad \log\frac{I_0}{I} = \log\frac{I_0}{0.1\cdot I_0} = log 10 \\
l &= 291\,\mathrm{cm}\cdot\log 10 = 291 cm
\end{aligned}
$$

Aufgabe 8 – 2 (L)

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

a) Wie groß ist der molare dekadische Absorptionskoeffizient ε der Substanz bei dieser Wellenlänge in den Einheiten $\mathrm{Lmol^{-1}cm^{-1}}$ und $\mathrm{cm^2mol^{-1}}$?

b) Berechnen Sie die Zahl der pro Sekunde absorbierten Photonen.

c) Wie groß ist die Erwärmung der Lösung (Volumen $1\,\mathrm{ml}$), wenn das Lösungsmittel Wasser ist $c_P(H_2O) = 4.19\,\mathrm{JK^{-1}g^{-1}}$ und die Küvette (Volumen $1\,\mathrm{ml}$) $1\,\mathrm{h}$ bestrahlt wird?

d) Wie groß ist die Erwärmung, wenn Licht von $600\,\mathrm{Wm^{-2}}$ auf Wasser fällt und in einer Schicht von $3\,\mathrm{m}$ Dicke $90\,\%$ absorbiert wird (Bestrahlungszeit $1\,\mathrm{h}$)?

e) Auf Sand wird in einer Schicht von $5\,\mathrm{cm}$ $90\,\%$ der Strahlung absorbiert. Wie groß ist hier die Erwärmung, wenn $1\,\mathrm{h}$ bestrahlt wird $(c_P(SiO_2) = 0.74\,\mathrm{JK^{-1}g^{-1}})$?

Lösung:

a)

$$
\begin{aligned}
\text{Transmission:}\quad T &= \frac{I}{I_0} \\
\text{Lambert-Beer:}\quad A &= \log\frac{I_0}{I} = \varepsilon c l = -\log T \\
\varepsilon &= -\frac{\log T}{cl} = \frac{-\log 0.655}{6.75\cdot 10^{-4}\,\mathrm{molL^{-1}}\cdot 0.35\,\mathrm{cm}} = 778\,\mathrm{Lmol^{-1}cm^{-1}} \\
\text{Einheiten:}\quad & \left[Lmol^{-1}cm^{-1} = \frac{L}{mol\ cm} = \frac{10^3 cm^3}{mol\ cm} = 10^3 cm^2 mol^{-1}\right] \\
\varepsilon &= 7.78\cdot 10^5\,\mathrm{cm^2mol^{-1}}
\end{aligned}
$$

b) Die absorbierte Intensität ist gegeben durch:

$$\Delta I = I_0 - I$$

Wobei I_0 die Intensität ist, die vor der Küvette, I die Intensität die hinter der Küvette gemessen werden kann. Durch Einsetzen der Definition der Transmission ($T = \frac{I}{I_0}$)ergibt sich:

$$
\begin{aligned}
\Delta I &= I_0 - I_0 T \\
&= I_0(1-T) \\
&= 3\cdot 10^{10}\,\text{Photonen/s}(1-0.655) \\
&= 1.03\cdot 10^{10}\,\text{Photonen/s}
\end{aligned}
$$

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.

$$
\begin{aligned}
\frac{dQ_{abs}}{dt} &= \frac{dN_{abs}}{dt}\cdot\varepsilon_i = \frac{dN_{abs}}{dt}\cdot h\nu = \frac{dN_{abs}}{dt}\cdot\frac{hc}{\lambda} \\
&= \frac{1.03\cdot 10^{10}\,\cancel{s^{-1}}\cdot 6.6\cdot 10^{-34}\,\mathrm{J}\cancel{s}\cdot 3\cdot 10^{8}\,\cancel{m}\mathrm{s}^{-1}}{400\cdot 10^{-9}\,\cancel{m}} \\
&= 5.1\cdot 10^{-9}\,\mathrm{Js^{-1}}
\end{aligned}
$$

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

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

Enthält die Küvette $1\,\mathrm{mL} = 1\,\mathrm{g}$ Wasser, so erwärmt sie sich folgendermaßen:

$$
\begin{aligned}
c_P(\mathrm{H_2O}) &= 4.19\,\mathrm{JK^{-1}g^{-1}} \\
\Delta H &= C_P\Delta T = Q \\
\Delta T &= \frac{Q}{C_P} = \frac{Q}{m\cdot c_P} = \frac{1.8\cdot 10^{-5}\,\cancel{J}}{4.19\,\cancel{J}\mathrm{K}^{-1}\cancel{g^{-1}}1\,\cancel{g}} = 4.3\cdot 10^{-6}\,\mathrm{K}
\end{aligned}
$$

d) Die absorbierte Intensität ist

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

Wir verwenden die Definition der Intensität und berechnen die absorbierte Energie

$$
\begin{aligned}
I &= \frac{dQ}{Adt} \\
dQ_{abs} &= \Delta I A dt = 0.9 I_0 A dt
\end{aligned}
$$

Die absorbierte Energie führt zu einer Erwärmung des Wassers

$$dQ = C_P dT = m c_P dT$$

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

$$m = \rho V = \rho A l$$

Damit ergibt sich

$$dQ = \rho A l c_P dT$$

und wir erhalten eine Erwärmung von

$$\begin{aligned}
dQ &= dQ_{abs} = \rho A l c_P dT = 0.9 I_0 A dt \\
dT &= \frac{0.9 I_0 \cancel{A} dt}{\rho \cancel{A} l c_P} = \frac{0.9 I_0 dt}{\rho l c_P} \\
&= \frac{0.9 \cdot 600\,\mathrm{Wm^{-2}} \cdot 3600\,\mathrm{s}}{10^3\,\mathrm{kgm^{-3}} \cdot 3\,\mathrm{m} \cdot 4.19\,\mathrm{JK^{-1}g^{-1}}} \\
\text{Einheiten:} \quad & \left[\frac{\cancel{J}\cancel{s^{-1}}\cancel{m^{-2}}\cancel{s}}{kg\cancel{m^{-3}}\cancel{m}\cancel{J}K^{-1}g^{-1}} = \frac{gK}{kg} = \frac{10^{-3}\,\cancel{kg}\mathrm{K}}{\cancel{kg}}\right] \\
dT &= 0.15 K
\end{aligned}$$

e) Die analoge Rechnung für Sand ergibt eine Erwärmung von

$$\begin{aligned}
\rho(\text{Sand}) &\approx \rho(\mathrm{SiO_2}) = 2.6\,\mathrm{gcm^{-3}} \\
\Rightarrow \quad dT &= 20K
\end{aligned}$$

Aufgabe 8 – 3 (L)

Deuterium unterscheidet sich vom Wasserstoffatom nur durch seine Kernmasse. Die erste Linie der Lyman-Serie liegt für Wasserstoff H bei $82259.098\,\mathrm{cm^{-1}}$, für Deuterium D bei $82281.476\,\mathrm{cm^{-1}}$. Berechnen Sie aus diesen Angaben die Masse des Deuterons.

Lösung:

Die Rydbergkonstante bei unendlich schwerem Kern ist:

$$R_\infty = \frac{e^4 m_e}{8\varepsilon_0^2 h^3 c}$$

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:

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

Dann lautet die Rydbergkonstante für das H-Atom:

$$\begin{aligned}
R_H &= R_\infty \frac{\mu_H}{m_e} = R_\infty \frac{m_e m_p}{m_e(m_e + m_p)} = R_\infty \frac{m_p}{m_e + m_p} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_p}} \\
R_D &= R_\infty \frac{\mu_D}{m_e} = R_\infty \frac{m_D}{m_e + m_D} = R_\infty \frac{1}{1 + \frac{m_e}{m_D}}
\end{aligned}$$

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 undD erhalten wir also:

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

Auflösen nach m_D ergibt:

$$\begin{aligned}
m_D &= m_e\left(\frac{\tilde{\nu}_H}{\tilde{\nu}_D}\left(1+\frac{m_e}{m_p}\right) - 1\right)^{-1} \\
&= 0.00055 m_u\left(\frac{82259.098\,\mathrm{cm}^{-1}}{82281.476\,\mathrm{cm}^{-1}}\left(1+\frac{0.00055 m_u}{1.0073 m_u}\right) - 1\right)^{-1} \\
&= 0.00055 m_u (0.999728 \cdot (1 + 5.46 \cdot 10^{-4}) - 1)^{-1} \\
&= 2.00828 m_u = 2.00828 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg} = 3.33 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}
\end{aligned}$$

Aufgabe 8 – 4 (L)

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

a) Wie groß ist die Geschwindigkeit des Elektrons in Bruchteilen der Lichtgeschwindigkeit?

b) Wie lange braucht das Elektron, um genau einmal den Kern zu umkreisen?

c) Wie viel mal pro Sekunde umkreist das Elektron den Kern?

d) 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 ($r_n = 5.295 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m}$, $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg}$).

Lösung:

a) Bohrsches Postulat

$$\begin{aligned}
mvr &= n\hbar \\
v &= \frac{n\hbar}{mr} = \frac{1 \cdot 6.6 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{Js}}{2\pi 9.11 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg} 5.3 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m}} = 2.19 \cdot 10^6\,\mathrm{ms}^{-1} \quad \text{für} \quad n = 1
\end{aligned}$$

v relativ zur Lichtgeschwindigkeit:

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

b) Dauer einer Umkreisung:

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

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

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

c) Zahl der Umkreisungen pro Sekunde (Frequenz):

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

d) De Broglie-Wellenlänge:

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

Verhältnis Kreisbahn zu De Broglie-Wellenlänge:

$$\frac{2\pi r}{\lambda} = \frac{2\pi \cdot 5.295 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m}}{3.33 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}} = 1.00$$

Aufgabe 8 – 5 (L)

Myonen (μ^-) sind Elementarteilchen mit der Ladung $-e$ 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 Z, um welches sich ein Myon bewegt.

a) Berechnen Sie den Myon-Kern-Abstand r_{μ^-} des ersten Bohrschen Orbits eines myonischen Atoms mit der Kernladungszahl $Z = 1$.

b) Berechnen Sie die Bindungsenergie eines myonischen Atoms mit $Z = 1$.

c) Wie groß ist die Wellenlänge der ersten Linie der Lyman-Serie für solch ein myonisches Atom?

Lösung:

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

$$r_1 = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

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

$$
\begin{aligned}
r_{\mu^-} &= \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{186 m_e e^2} = \frac{4\cdot 3.14\cdot 8.854\cdot 10^{-12}\,\cancel{J^{-1}}\cancel{C^2}\mathrm{m}^{-1}\cdot(1.05\cdot 10^{-34})^2\,\mathrm{J}^{\cancel{2}}\mathrm{s}^2}{186\cdot 9.1\cdot 10^{-31}\,\mathrm{kg}\cdot(1.6\cdot 10^{-19})^2\,\cancel{C^2}} \\
&= 0.0283\cdot 10^{-11}\cdot\frac{\cancel{m^{-1}}\cancel{kg}m^{\cancel{2}}\cancel{s^{-2}}\cancel{s^2}}{\cancel{kg}} = 2.83\cdot 10^{-13}\,\mathrm{m} = 0.283\,\mathrm{pm} = 2.83\cdot 10^{-3}\,\text{Å}.
\end{aligned}
$$

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:

$$E_n = -\frac{\mu e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2}\frac{1}{n^2}$$

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

$$E_{\mu^-} = -\frac{186\cdot m_e e^4}{(4\pi\varepsilon_0)^2 2\hbar^2} = -186\cdot 13.6\,\mathrm{eV} = -2530\,\mathrm{eV}$$

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

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

$$R = \frac{\mu}{m_e}R_\infty$$

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

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

Für die Wellenzahl des Übergangs ergibt sich damit

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{\lambda} &= 186\cdot R_\infty\left(1 - \frac{1}{4}\right) = 139.5\cdot R_\infty = 1.531\cdot 10^7\,\mathrm{cm}^{-1} \\
\lambda &= 6.53\cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm} = 6.53\cdot 10^{-10}\,\mathrm{m} = 653\,\mathrm{pm} = 6.53\,\text{Å}
\end{aligned}
$$

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.