

---

# Klausur zur Experimentalphysik 4

Prof. Dr. L. Fabbietti

Sommersemester 2014

18. Juli 2014

---

Zugelassene Hilfsmittel:

- 1 beidseitig hand- oder computerbeschriebenes DIN A4 Blatt
- 1 nichtprogrammierbarer Taschenrechner

Bearbeitungszeit 90 Minuten. Es müssen nicht alle Aufgaben vollständig gelöst sein, um die Note 1,0 zu erhalten.

## Aufgabe 1 (6 Punkte)

- Geben Sie die Formeln für Phasen- und Gruppengeschwindigkeit allgemein für Wellenpakete an, die in Abhängigkeit von Kreisfrequenz  $\omega$  und Wellenzahl  $k$  beschrieben werden. Was beschreiben die beiden Geschwindigkeiten?
- Wie lautet für Materiewellen der Zusammenhang von Teilchenenergie  $E$  und  $\omega$ , sowie Impuls  $p$  und  $k$ ? Wie lauten die entsprechenden quantenmechanischen Operatoren für Energie und Impuls?
- Leiten Sie aus der Dispersionsrelation  $E = \sqrt{m^2 c^4 + p^2 c^2}$  die Ausdrücke für Phasen- und Gruppengeschwindigkeit in Abhängigkeit von  $\beta = pc/E$  ab.

## Lösung

- Die Phasengeschwindigkeit  $v_\phi(\omega) = \frac{\omega}{k}$  entspricht der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfronten der zum Wellenpaket beitragenden Frequenzanteile  $\omega$ .

Die Gruppengeschwindigkeit ist definiert als  $v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{\omega=\omega_0}$ . Dann entspricht die Gruppengeschwindigkeit der Geschwindigkeit, mit der sich das Wellenpaket als Ganzes (d. h. dessen Schwerpunkt) bewegt.

(Dies wird deutlich bei der Überlagerung zweier Wellen  $\psi_1$  und  $\psi_2$  mit ähnlicher Wellenlänge (Schwebung):

$$\begin{aligned}\psi_1 &= \sin[(k - \Delta k)x - (\omega - \Delta\omega)t] \quad \text{und} \quad \psi_2 = \sin[(k + \Delta k)x - (\omega + \Delta\omega)t] \\ \Rightarrow \psi_1 + \psi_2 &= \sin[kx - \omega t] \cos[\Delta kx - \Delta\omega t]\end{aligned}$$

Die entstehende Schwebung besteht aus einer (schnellen) Oszillation mit der gemittelten Frequenz (1. Term), die durch einen (langsam veränderlichen) Term moduliert wird. D. h. die unendlich ausgedehnte ebene Welle  $\psi_1$  wird durch Überlagerung mit  $\psi_2$  in eine Kette von „Wellenpaketen“ verwandelt. Die Grundschiwingung hat eine Phasengeschwindigkeit von  $v_\phi = \frac{\omega}{k}$ , die „Wellenpakete“ bewegen sich entsprechend mit  $v = \frac{\Delta\omega}{\Delta k} \rightarrow \frac{d\omega}{dk}$ .)

(b)

$$(E, \vec{p}) = \hbar \cdot (\omega, \vec{k}) = \hbar \cdot (i\partial_t, -i\nabla) \quad (1)$$

(c)

$$\beta = \frac{pc}{E} = \frac{mvc}{mc^2} = \frac{v}{c} \quad (2)$$

Mit  $\omega = E/\hbar$  und  $k = p/\hbar$  folgt formal:

$$v_\phi = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{c}{\beta} = \frac{c^2}{v} \quad (3)$$

Für kleine Geschwindigkeiten divergiert dieser Ausdruck offensichtlich, was daran liegt, dass bei größer werdender Wellenlänge (kleinen Impulsen entsprechend) die zeitliche Oszillation zwar langsamer wird, aber nicht gegen Null tendiert, sondern gegen den durch die Ruheenergie gegebenen Wert. Beobachtbar sind nur an Wellenpakete gebundene Ausbreitungen, die sich mit der Gruppengeschwindigkeit bewegen:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{dE}{dp} = \frac{2c^2p}{2\sqrt{m_0^2c^4 + p^2c^2}} = \frac{pc^2}{E} = v = \beta \cdot c \quad (4)$$

## Aufgabe 2 (7 Punkte)

Ein Elektronenstrahl habe eine Impulsschärfe von  $\Delta p/p = 10^{-4}$ .

- (a) Schätzen Sie die minimalste Ausdehnung eines Elektronen-Wellenpakets dieses Strahls in Strahlrichtung ab, wenn der Strahlimpuls  $162 \text{ keV}/c$ ,  $8 \text{ MeV}/c$  bzw.  $0,855 \text{ GeV}/c$  beträgt. Welche kinetische Energie haben die Elektronen jeweils?

Der Strahl laufe jetzt in ein äußeres Potenzial mit  $V_0 > 0$ , das in Strahlrichtung ( $x$ -Koordinate) näherungsweise stufenförmig sei:

$$V(x) = V_0\theta(x) \text{ mit } \theta(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x < 0 \end{cases} \quad (5)$$

- (b) Für welche/n der oben untersuchten Impulse ist die Teilchengeschwindigkeit  $v \ll c$ , so dass man den Strahl durch die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = -\frac{2m}{\hbar^2}(E - V(x))\Psi(x) \quad (6)$$

beschreiben kann?

- (c) Setzen Sie die komplexwertige Wellenfunktion  $\Psi(x)$

$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + Re^{-ikx} & \text{für } x < 0 \\ Te^{iqx} & \text{für } x > 0 \end{cases} \quad (7)$$

an und bestimmen Sie den Zusammenhang von  $R$  und  $T$  in Abhängigkeit von  $k$  und  $q$ . Nutzen Sie die Stetigkeitsbedingungen für  $\Psi$  und die Ortsableitung  $\Psi'$  an der Potenzialstufe. Beschränken Sie sich in der Richtung auf den Fall, dass die Teilchenenergie größer ist als die Potenzialschwelle, d. h.  $E > V_0$ .

- (d) Wie kann man die einzelnen Terme  $|T|^2$  und  $|R|^2$  interpretieren?

## Lösung

- (a) Erinnerung: Die räumliche Ausdehnung und die Impulsverteilung sind durch Fouriertransformation miteinander verbunden (konjugierte Variablen). Das kompakteste Wellenpaket erhält man für ein Gauß-förmiges Profil (mit Breitenparameter  $\sigma$ ) in räumlicher und Impulsverteilung. Es gilt  $\sigma_x \sigma_{p_x} = \hbar/2$  mit den  $\sigma$  aus den (ebenfalls Gauß-förmigen) Wahrscheinlichkeitsverteilungen (Für die Wellenfunktion bzw. Amplitudenverteilung ist  $\sigma_{x,\text{Ampl}} = \sqrt{2}\sigma_x$ ). Versteht man unter  $\Delta x = \sigma_x$ , so gilt (in natürlichen Einheiten gerechnet)

$$\Delta x = \frac{\hbar}{2\Delta p} = \frac{200 \text{ MeV fm}}{2\Delta p \cdot c} \quad (8)$$

$$= 6,2 \text{ nm} (0,125 \text{ nm}; 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}) \quad (9)$$

Die kinetische Energie ergibt sich jeweils

$$E_{\text{kin}} = \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 = 25 \text{ keV} (7,5 \text{ MeV}; 855 \text{ MeV}) \quad (10)$$

- (b) Nur für den Teilchenimpuls  $0,162 \text{ MeV}$  gilt  $pc \ll m_e c^2$ , sodass die nichtrelativistische Näherung gerechtfertigt ist.
- (c) Es gilt

$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + R e^{-ikx} & \text{für } x < 0 \\ T e^{iqx} & \text{für } x > 0 \end{cases} \quad (11)$$

*Bemerkung:* Die vollständige Wellenfunktion eines einzelnen Teilchens muss im Betragsquadrat auf 1 normiert sein, d.h. enthält einen zusätzlichen Vorfaktor. Dieser ist in der angegebenen Form für  $\Psi$  weggelassen, da er bei der Betrachtung der gegebenen homogenen Wellengleichung herausfällt. Insbesondere für den Fall der im Raum unendlich ausgedehnten ebenen Welle ist der Normierungsfaktor  $1/\sqrt{V} \rightarrow 0$ . Für realistische Impulsschärfen ist das durch die Unschärferelation gegebene Volumen allerdings immer noch mikroskopisch klein.

Stetigkeitsbedingungen:

$$\begin{aligned} \Psi_{<0}(0 \uparrow) &= 1 + R \stackrel{!}{=} \Psi_{>0}(0 \downarrow) = T \\ \Psi'(0 \uparrow) &= ik(1 - R) \stackrel{!}{=} \Psi'(0 \downarrow) = iqT \Rightarrow k(1 - R) = qT \\ \Rightarrow k(1 - R) &= q(1 + R) \Rightarrow R = \frac{k - q}{k + q} \text{ und } T = \frac{2k}{k + q} \\ \text{weiterhin gilt: } k(1 - R^2) &= qT^2 \Rightarrow 1 = \frac{q}{k} T^2 + R^2 \end{aligned}$$

- (d)  $R^2$  kann als Reflexion und  $\frac{q}{k} T^2$  als Transmission interpretiert werden.

## Aufgabe 3 (8 Punkte)

- (a) Zeichnen Sie ein qualitativ korrektes Energieschema von Wasserstoff mit und ohne Feinstruktur bis einschliesslich  $n = 2$ .

- (b) Vor der Aufspaltung eines Energieniveaus des H-Atoms durch die Spin-Bahn-Kopplung hat es einen Energiewert. Berechnen Sie die Verschiebung des Energieniveaus durch die Spin-Bahn-Kopplung in Abhängigkeit von  $l$ .
- (c) Berechnen Sie den „Schwerpunkts“ der Energieniveaus nach der Aufspaltung durch die Spin-Bahn-Kopplung eines einzelnen Niveaus. Gewichten Sie dabei die Verschiebung jedes Niveau  $(n, j)$  mit der Anzahl seiner magnetischen Unterzustände (Entartung).
- (d) Bestimmen Sie die Energieverschiebung durch die Feinstruktur von  $2P_{3/2}$ . Wie gross ist der Spin-Bahn-Kopplung für die Spin-Bahn- Kopplungskonstante von  $a = 3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ?

## Lösung

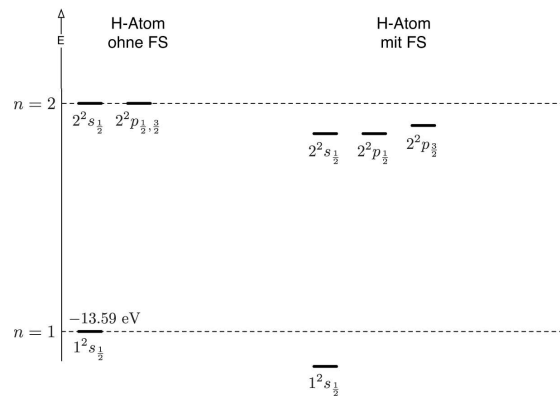


Abbildung 1: Termschema des Wasserstoffatoms ohne und mit Feinstruktur

- (a)
- (b) Die Spin-Bahn-Kopplung ist:

$$\Delta E = \alpha \frac{\vec{l} \cdot \vec{s}}{\hbar^2}$$

$$\vec{l} \cdot \vec{s} = \frac{1}{2} (\vec{j}^2 - \vec{l}^2 - \vec{s}^2) \quad (12)$$

$$= \frac{1}{2} \hbar^2 (j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)) \quad (13)$$

$$\Delta E_{LS} = \frac{a}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (14)$$

Allgemein enthält man bei einer Aufspaltung in Zwei Niveaus durch die Spin-Bahn- Kopplung mit  $s = \frac{1}{2}, j = l \pm s$  als Vorfaktor

$$\Delta E_{l+\frac{1}{2}} = \frac{a}{2} \left( \left( l + \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{3}{2} \right) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (15)$$

$$= \frac{a}{2} \left( l^2 + 2l + \frac{3}{4} - l^2 - l - \frac{3}{4} \right) \quad (16)$$

$$= \frac{a}{2} l \quad (17)$$

$$\Delta E_{l-\frac{1}{2}} = \frac{a}{2} \left( \left( l - \frac{1}{2} \right) \left( l + \frac{1}{2} \right) - (l+1) - \frac{3}{4} \right) \quad (18)$$

$$= \frac{a}{2} \left( l^2 - \frac{1}{4} - l^2 - l - \frac{3}{4} \right) \quad (19)$$

$$= -\frac{a}{2} (l+1) \quad (20)$$

(c) Die Anzahl der magnetischen Unterzustände ist  $2j + 1$ . Damit erhält man für die beiden Niveaus:

$$N_{j+\frac{1}{2}} = 2 \left( l + \frac{1}{2} \right) + 1 \quad (21)$$

$$= 2(l+1) \quad (22)$$

$$N_{l-\frac{1}{2}} = 2 \left( l - \frac{1}{2} \right) + 1 \quad (23)$$

$$= 2l \quad (24)$$

Das gewichtete Energiemittel ist nun

$$\langle \Delta E \rangle = \frac{1}{N_{\text{ges}}} (\Delta E_{l+\frac{1}{2}} N_{l+\frac{1}{2}} + \Delta E_{l-\frac{1}{2}} N_{l-\frac{1}{2}}) \quad (25)$$

$$= \frac{1}{N_{\text{ges}}} \frac{a}{2} \cdot 2 \cdot (l(l+1) - (l+1)l) \quad (26)$$

$$= 0 \quad (27)$$

Der „Energieschwerpunkt“ wird also nicht verschoben.

(d) und für die Feinstruktur:

$$\Delta E_{\text{FS}} = E_{LS} + E_r = E_n \frac{\alpha^2}{n} \left( \frac{1}{j+1/2} - \frac{3}{4n} \right) \quad (28)$$

$$\Delta E_{\text{FS}}(2P_{3/2}) = -\frac{3,4 \text{ eV}}{2 \cdot 137^2} \left( \frac{1}{3/2+1/2} - \frac{3}{4 \cdot 2} \right) = -1,13 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (29)$$

$$\Delta E_{LS}(2P_{3/2}) = \frac{3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}}{2} \cdot 1 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \quad (30)$$

$$(31)$$

#### Aufgabe 4 (6 Punkte)

Wird in einem freien Atom ein Elektron in einen Zustand mit sehr kleiner Bindungsenergie gebracht, so nimmt die Wellenfunktion einen sehr großen Raum ein, und die Struktur des restlichen Atoms spielt fast keine Rolle mehr. Man spricht dann von Rydberg-Zuständen.

- (a) Zur Anregung der Rydberg-Zustände von Wasserstoff-Atomen werden zwei Laser benutzt. Der erste Laser hat die feste Frequenz mit der Photonenenergie  $E = 11,50 \text{ eV}$ , der zweite Laser sei durchstimmbar. Welche Wellenlängen muss man an diesem einstellen, um die Zustände mit  $n = 20$  und  $n = 100$  aus dem Grundzustand anzuregen?
- (b) Wie groß sind die Radien und Bindungsenergien dieser Zustände?
- (c) Welche Frequenzunschärfe dürfen die Laser jeweils maximal haben, um nur den Zustand  $n = 100$  und nicht den Zustand  $n = 101$  anzuregen?

#### Lösung

- (a) Im Rydberg-Atom sind die Bedingungen für das Bohrsche Korrespondenzprinzip gut erfüllt, d. h. dass für große Quantenzahlen  $n$  und Prozesse, bei denen nur kleine Energieänderungen  $E_n$  auftreten, die quantenmechanische Beschreibung in die klassische übergeht.

Aus der Bohrschen Beschreibung für das Wasserstoffatom ist bekannt, dass für die Anregung vom Niveau  $i$  zu  $f$  die Energie

$$E_{\text{Anr}} = E_{\text{H}} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (32)$$

erforderlich ist. Für die Anregung steht die Energie

$$E_{\text{Anr}} = E_{\text{Laser1}} + E_{\text{Laser2}} = \frac{hc}{\lambda_1} + \frac{hc}{\lambda_2} \quad (33)$$

zur Verfügung. Somit muss die Wellenlänge des zweiten Lasers

$$\lambda_2 = \frac{2\pi\hbar c}{E_{\text{H}} \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) - E_{\text{Laser1}}} \quad (34)$$

betragen. Mit  $\hbar c = 197,327 \text{ MeV fm}$ ,  $E_{\text{H}} = -13,60 \text{ eV}$ ,  $n_i = 1$  (Grundzustand) und  $E_{\text{Laser1}} = 11,50 \text{ eV}$  erhält man die folgenden Werte:

|                         |       |       |
|-------------------------|-------|-------|
| $n_f$                   | 20    | 100   |
| $\lambda_2 [\text{nm}]$ | 600,1 | 590,8 |

- (b) (i) Der Radius der Elektronenbahnen ist nach dem Bohrschen Atommodell:

$$r_n = n^2 \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = n^2 a_{\text{B}} \quad (35)$$

Der Radius der ersten Bahn (Bohrscher Radius) berechnet sich zu

$$a_{\text{B}} = 0,529 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (36)$$

(ii) Die Bindungsenergie  $E_n$  des  $n$ -ten Niveaus berechnet sich aus

$$E = E_H \left( \frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (37)$$

im Grenzfall  $n_i \rightarrow \infty$ :

$$E_n = \frac{E_H}{n^2} \quad (38)$$

Folgende Radien und Bindungsenergien werden für das Rydbergatom berechnet:

| $n_f$ | $r_n [10^{-10} \text{ m}]$ | $E_n [\text{meV}]$ |
|-------|----------------------------|--------------------|
| 20    | 212                        | -34,0              |
| 100   | 5290                       | -1,4               |

(c) Die maximale Linienbreite, die ein Laser haben darf, um nur einen Zustand (z. B.  $n = 100$ ) anzuregen, ist bestimmt durch die Energiedifferenz zum nächsten Niveau (im Beispiel  $n = 101$ ):

$$\Delta E = E_{101} - E_{100} = E_H \left( \frac{1}{101^2} - \frac{1}{100^2} \right) \approx 0,027 \text{ meV} \quad (39)$$

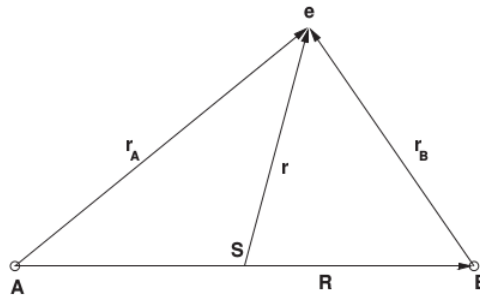
Dies entspricht einer Frequenzunschärfe von

$$\Delta f = \Delta E/h \approx 6,5 \text{ GHz} \quad (40)$$

Laser 1 emittiert Licht mit der Frequenz  $f_1 = 11,50 \text{ eV}/h \approx 2,8 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$ , Laser 2 mit  $f_2 = c/590,9 \text{ nm} \approx 5,1 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$ . Die Auflösung von Laser 1 muss also  $\Delta f/f_1 \lesssim 2 \cdot 10^{-6}$  sein und die des zweiten Lasers  $\Delta f/f_2 \lesssim 10^{-5}$ .

## Aufgabe 5 (6 Punkte)

Das einfachste Molekül besteht aus zwei Protonen und einem Elektron – das einfach ionisierte Wasserstoff-Molekül  $\text{H}_2^+$ .



- Formulieren Sie die stationäre, elektronische Schrödingergleichung für das  $\text{H}_2^+$  Molekül (siehe Abb.) in der adiabatischen Näherung, d. h. der Abstand der Protonen  $R$  wird zunächst als konstant angenommen. Rechtfertigen Sie diese Näherung.
- Zeigen Sie am Beispiel des  $\text{H}_2^+$  (Grundzustand), dass der Ansatz der LCAO Näherung (linear combination of atomic orbitals) zu zwei verschiedenen Molekülorbitalen führt und geben Sie diese an.

## Lösung

(a)

Die potentielle Energie aus dem Coulomb-Potential der drei Teilchen ist:

$$E_{\text{pot}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \quad (41)$$

$R$  ist der Abstand der beiden Protonen,  $r_A$  und  $r_B$  die Abstände des Elektrons zu den Protonen. Bei Vernachlässigung der Elektronenmasse erhält man bezogen auf den Massenschwerpunkt  $S$  des Systems

$$r = \frac{1}{2}(r_A + r_B) \quad (42)$$

$$r_A = r + \frac{1}{2}R \quad (43)$$

$$r_B = r - \frac{1}{2}R \quad (44)$$

Da die Masse des Elektrons deutlich kleiner als die des Protons ist, kann man näherungsweise annehmen, dass sich das Elektron fast instantan auf Bewegungen der Protonen einstellen kann. Damit kann die Position der Protonen als fest betrachtet werden und man erhält für jeden Kernabstand  $R$  eine Schrödingergleichung für den Elektronenzustand:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_e^2(r) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} - \frac{1}{R} \right) \right] \Psi^{\text{el}}(r, R) = E \Psi^{\text{el}}(r, R) \quad (45)$$

Diese Gleichung lässt sich numerisch beliebig genau lösen, eine analytische Lösung ist allerdings nicht bekannt.

- (b) In der LCAO Näherung wird angenommen, dass das Molekülproblem durch lineare Überlagerung von Atomorbitalen gelöst wird, was für große Kernabstände sicher relativ gut erfüllt ist. Hierfür wird die bekannte  $1s$  Wellenfunktion des Wasserstoffs verwendet:

$$\phi_A(r_A) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_A/a_B} \quad (46)$$

$$\phi_B(r_B) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_B^3}} e^{-r_B/a_B} \quad (47)$$

Da im Molekülzustand nicht mehr unterschieden werden kann, bei welchem Kern sich das Elektron aufhält, müssen beide Möglichkeiten kombiniert werden:

$$\Psi(r, R) = c_A \phi_A(r_A) + c_B \phi_B(r_B) \quad (48)$$

Die Normierungsbedingung

$$\int |\Psi(r, R)|^2 dV = c_A^2 \int |\phi_A(r_A)|^2 d^3r + c_B^2 \int |\phi_B(r_B)|^2 d^3r + 2c_A c_B \int \phi_A \phi_B d^3r = 1 \quad (49)$$

liefert

$$c_A^2 + c_B^2 + 2c_A c_B S_{AB} = 1 \quad (50)$$



mit dem Überlappungsintegral der beiden Wellenfunktionen

$$S_{AB} = \int \phi_A(r_A) \phi_B(r_B) d^3r \quad (51)$$

Hierbei wurde verwendet, dass die Atomwellenfunktionen  $\phi_A$  und  $\phi_B$  normiert sind. Dieser Normierungsfaktor hängt von  $R$  ab, aber nicht von  $r$ .

Aus Symmetriegründen ist  $|c_A|^2 = |c_B|^2 = |c|^2$ , ausserdem müssen die entstehenden Wellenfunktionen entweder symmetrisch oder antisymmetrisch beim Vertauschen der Atomorbitale sein, also  $c_A = \pm c_B$ . Dadurch bleibt auch die notwendige Spiegelsymmetrie des Moleküls erhalten.

Daraus folgen die beiden Lösungen

$$\phi^+ = \frac{\phi_A + \phi_B}{\sqrt{2 + 2S_{AB}}} \quad (52)$$

$$\phi^- = \frac{\phi_A - \phi_B}{\sqrt{2 - 2S_{AB}}} \quad (53)$$

### Aufgabe 6 (9 Punkte)

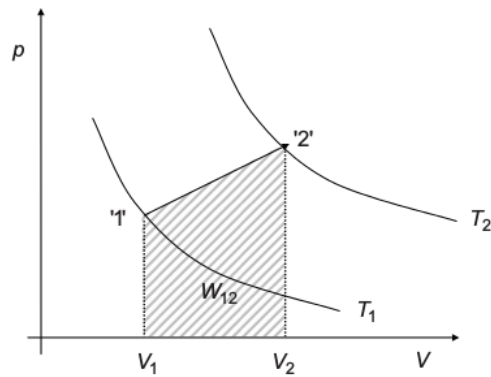
Bei einem thermodynamischen Prozess werden  $V_1 = 0,01 \text{ m}^3$  eines (idealen) Gases aus Molekülen mit fünf Freiheitsgraden von einer Temperatur  $T_1 = 300 \text{ K}$  auf eine Temperatur  $T_2 = 900 \text{ K}$  ( $V_2 > V_1$ ) gebracht. Dabei ergibt sich eine Druckerhöhung von  $p_1 = 1,0 \text{ bar}$  auf  $p_2 = 2,0 \text{ bar}$ .

- (a) Skizzieren Sie den Vorgang in einem  $p, V$ -Diagramm; wählen Sie dabei den kürzesten, linearen Weg zwischen Start- und Endpunkt und zeichnen Sie die beiden Isothermen für  $T_1$  und  $T_2$  qualitativ ein.
- (b) Bestimmen Sie die Anzahl der Moleküle des Gases und die zugehörige Stoffmenge.
- (c) Bestimmen Sie das Gasvolumen  $V_2$  nach Abschluss des Vorgangs und den Betrag  $\Delta U$  der Änderung der Inneren Energie; nimmt diese zu oder ab?
- (d) Berechnen Sie für diesen Prozess die verrichtete Arbeit  $W_{12}$  und die umgesetzte Wärme  $Q_{12}$ . Werden sie zugeführt oder abgegeben?

Markieren Sie im  $p, V$ -Diagramm die Fläche, die die umgesetzte Arbeit repräsentiert.

### Lösung

- (a)



(b) *Variante 1:* Die Zustandsgleichung (in der Schreibweise für Einzelmoleküle) lautet

$$pV = Nkt = nR_m T \quad (54)$$

daraus erhält man die Anzahl der Moleküle

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{10^5 \text{ N m}^{-2} 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ N m K}^{-1} 300 \text{ K}} \quad (55)$$

$$= 2,4 \cdot 10^{23} \quad (56)$$

die Stoffmenge des Gases ergibt sich damit zu

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{2,4 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \quad (57)$$

$$= 0,40 \text{ mol} \quad (58)$$

*Variante 2:* Die Zustandsgleichung (in der üblichen molaren Schreibweise) lautet:

$$pV = nR_m T \quad (59)$$

daraus ergibt sich die Stoffmenge des Gases zu

$$n = \frac{pV}{R_m T} = \frac{10^5 \text{ N m}^{-2} 10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{8,31 \text{ N m mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 300 \text{ K}} \quad (60)$$

$$= 0,40 \text{ mol} \quad (61)$$

und die Anzahl der Moleküle wird damit

$$N = nN_A = 0,40 \text{ mol} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (62)$$

$$= 2,4 \cdot 10^{23} \quad (63)$$

(c) Die allgemeine Zustandsgleichung für ein ideales Gas liefert für die beiden Zustände den Zusammenhang

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (64)$$

daraus

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2} = \frac{1 \text{ bar} \cdot 101 \cdot 900 \text{ K}}{300 \text{ K} \cdot 2 \text{ bar}} \quad (65)$$

$$= 151 \quad (66)$$

Bei der Bestimmung der Änderung der Inneren Energie benötigt man die molare Wärmekapazität  $C_{mV}$ . Nimmt man für die Moleküle des Sauerstoffs und des Stickstoffs an, dass im betrachteten Temperaturbereich auch die Freiheitsgrade der Rotation angeregt sind, dann ist die Anzahl der Freiheitsgrade

$$f_{\text{ges}} = f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} = 3 + 2 = 5 \quad (67)$$

Die molare isochore Wärmekapazität  $C_{mV}$  bestimmt sich aus  $f_{\text{ges}}$  zu

$$C_{mV} = \frac{f_{\text{ges}}}{2} R_m = \frac{5}{2} \cdot 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 20,78 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad (68)$$

Damit ergibt sich die Änderung der Inneren Energie

$$\Delta U = n C_{mV} (T_2 - T_1) = 0,40 \text{ mol} \cdot 20,78 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot (900 - 300) \text{ K} \quad (69)$$

$$= 4998 \text{ J} \quad (70)$$

Positives Vorzeichen bedeutet nach der Vorzeichenkonvention eine Zunahme der Inneren Energie ( $\Delta T > 0$ , Temperaturerhöhung).

- (d) Die am Gas verrichtete Arbeit wird repräsentiert durch die Fläche unter der  $p, V$ -Kurve, also der Fläche eines Trapezes. Dabei ist die Vorzeichenkonvention zu berücksichtigen; bei einer Expansion wird Arbeit abgegeben, das Vorzeichen ist negativ.

Man erhält (unter Einbezug des Vorzeichens)

$$W_{12} = - \int p dV = - \left[ \frac{p_1 + p_2}{2} (V_2 - V_1) \right] = - \frac{(1 + 2) \cdot 10^5 \text{ N m}^{-2}}{2} (15 - 10) \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (71)$$

$$= -750 \text{ J} \quad (72)$$

Das negative Vorzeichen ( $W_{12} < 0$ ) bedeutet nach der Vorzeichenkonvention „abgegebene Arbeit“.

Die Ergebnisse der Teilaufgaben (c) und (d) sind nicht unabhängig voneinander. Die Änderung der Inneren Energie  $\Delta U$ , die umgesetzte Wärme  $Q_{12}$  und die umgesetzte Arbeit  $W_{12}$  sind über den 1. Hauptsatz miteinander verknüpft; es gilt allgemein:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12} \quad (73)$$

Hat man zwei der physikalischen Größen  $\Delta U$ ,  $Q_{12}$  und  $W_{12}$  unabhängig voneinander bestimmt, dann erhält man die dritte Größe aus dem 1. Hauptsatz. Zur Probe kann natürlich dann die dritte Größe ebenfalls unabhängig bestimmt werden.

Für die umgesetzte Wärme erhält man

$$Q_{12} = \Delta U - W_{12} = 4998 \text{ J} - (-750 \text{ J}) \quad (74)$$

$$= 5748 \text{ J} \quad (75)$$

Ein positives Vorzeichen ( $Q_{12} > 0$ ) bedeutet nach der Vorzeichenkonvention „zugeführte Wärme“.

## Konstanten

$$\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$$

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \frac{\hbar^2}{m_e} = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

$$R_\infty = \frac{m_e e^4}{8c\epsilon_0^2 \hbar^3} = 1,10 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$$

$$R_M = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$m_e = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_p = 1.67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\alpha = 7.3 \cdot 10^{-3}$$

$$\mu_B = \frac{e \cdot \hbar}{2m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$