
Nachklausur in Experimentalphysik 4

Prof. Dr. L. Fabbietti

Sommersemester 2020

06.10.2020

Zugelassene Hilfsmittel:

- 1 Doppelseitig handbeschriebenes DIN A4 Blatt
- 1 nichtprogrammierbarer Taschenrechner

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

Aufgabe A (10 Punkte)

- (a) Wie viele Energieniveaus sind für eine gegebene Hauptquantenzahl n möglich?
- (b) Was zeichnet den Singulett-Zustand eines Mehrelektronensystems aus?
- (c) Für welche Elemente ist die Ionisationsenergie am größten, für welche am geringsten?
- (d) Woher kommt die Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$?
- (e) Erklären Sie, warum der Übergang $J = 0 \Rightarrow J = 0$ nicht möglich ist.
- (f) Was kann man über die mittlere quadratische Schwankung eines Messwertes sagen, wenn die Wellenfunktion eine Eigenfunktion zum zugehörigen Operator ist?
- (g) Was unterscheidet die Molekülorbital- von der Heitler-London-Näherung?
- (h) Nennen Sie drei makroskopisch messbare Größen eines Gases.
- (i) Warum führt die relativistische Korrektur immer zu einer Absenkung der Energieniveaus?
- (j) Wieso kann man das Stern Gerlach Experiment nicht mit der Quantenzahl l beschreiben?

Lösung

- (a) Für eine gegebene Hauptquantenzahl n kann l die Werte 0 bis $n-1$ annehmen. Für jedes l gibt es $2l+1$ Zustände für m . Durch Summation erhält man, dass es insgesamt n^2 Energieniveaus für ein gegebenes n gibt.

[1]
- (b) Im Singulett-Zustand sind die Spins der Elektronen antiparallel zu einander. Dadurch ist der Gesamtspin $S = 0$.

[1]
- (c) Für Edelgase, d.h. Atom mit ausschließlich abgeschlossenen Elektronenschalen ist die Ionisationsenergie am höchsten, für Alkalimetalle (nur ein Elektron in der Valenzschale) ist sie am geringsten.

[1]

- (d) Ein Elektron, welches von einem auf das andere Orbital wechselt, muss Energie in Form eines Photons emittieren. Dieses besitzt einen Drehimpuls. Wegen des Drehimpulserhaltungssatzes muss sich deswegen auch der Drehimpuls des Elektrons ändern, allerdings nur um ± 1 , da das Photon diesen Drehimpuls besitzt.

[1]

- (e) Es gilt $\Delta L = \pm 1$ und $\Delta S = 0$. Es soll $J = L + S = 0$ gelten, dann müsste der Spin aber flippen, was aber verboten ist!

[1]

- (f) In einem solchen Fall ist die mittlere quadratische Schwankung 0. Die Größe ist zeitlich konstant und man misst abgesehen von Messfehler immer den gleichen Wert.

[1]

- (g) Bei der Molekülorbital-Näherung werden die Elektronen einzeln betrachtet. Bei der Heitler-London-Näherung werden beide gleichzeitig betrachtet. Dadurch können bei letzterer nicht beide Elektrone beim selben Kern sein.

[1]

- (h) Temperatur, Druck, Volumen.

[1]

- (i) Weil der dritte Term in der Taylorentwicklung von $\sqrt{1 + \frac{p^2}{m^2 c^2}}$ immer negativ ist.

[1]

- (j) Man kann es nicht mit l beschreiben, da bei $l = 1$ beispielsweise schon 3 Linien entstehen müssten ($m_l = 2l + 1$). Es entstehen aber zwei Linien im Experiment.

[1]

Aufgabe 1 (8 Punkte)

Berechnen Sie explizit den Erwartungswert $\langle r^{-3} \rangle$ im wasserstoffähnlichen $2p$ -Zustand. Verifizieren Sie, dass Ihr Ergebnis ein Spezialfall der folgenden allgemeinen Formel für wasserstoffähnliche Zustände ψ_{lnm} mit $l \geq 1$ ist:

$$\left\langle \psi_{lnm} \left| \frac{1}{r^3} \right| \psi_{lnm} \right\rangle = \frac{Z^2}{a_0^3} \frac{1}{n^3 (l+1) (l + \frac{1}{2})} \quad (1)$$

Hinweis: $\int_0^\infty x e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2}$

n	l	m	Wellenfunktionen $\Psi_{n,l,m} = R_{n,l} \cdot Y_{l,m}$
2	0	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/(2a_0)} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	1	0	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/(2a_0)} \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
2	1	± 1	$\frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/(2a_0)} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$

Lösung

Berechnung des Erwartungswertes für wasserstoffartige Zustände:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int \psi^* \frac{1}{r^3} \psi dV \quad (2)$$

$$= \int R_{n,l}^*(r) Y_{l,m}^*(\theta, \phi) r^{-3} R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) dV \quad (3)$$

$$= \int R_{n,l}^*(r) r^{-3} R_{n,l}(r) r^2 dr \underbrace{\int Y_{l,m}^*(\theta, \phi) Y_{l,m}(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi}_{=1 \text{ wegen Orthonomierung der } Y_{l,m}} \quad (4)$$

$$= \int_0^\infty R_{n,l}^*(r) R_{n,l}(r) \frac{1}{r} dr \quad (5)$$

Der Radialteil der 2p-Wellenfunktion ist:

$$R_{2,1} = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/(2a_0)} \frac{Zr}{2a_0} \quad (6)$$

[5]

Dies eingesetzt in Gleichung (5) ergibt:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{4}{3} \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^5 \int_0^\infty e^{-Zr/a_0} r dr = \frac{1}{24} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^3 \quad (7)$$

wobei mit dem Hinweis das integral $I_1 \left(\frac{Z}{a_0}\right) = \left(\frac{a_0}{Z}\right)^2$ verwendet. Vergleich mit der allgemeinen Formel: Einsetzen von $n = 2$ und $l = 1$ in der Gleichung aus der Angabe ergibt:

$$\frac{1}{r^3} = \frac{Z^3}{a_0^3} \frac{1}{8 \cdot 2 \cdot \frac{3}{2} \cdot 1} = \frac{Z^3}{24a_0^3} \quad (8)$$

Dies ist identisch mit dem Ergebnis aus Gleichung (7).

[3]

Aufgabe 2 (5 Punkte)

Das negative H^- -Ion ist ein Zweielektronensystem. Wie groß ist die Bindungsenergie des zweiten Elektrons, wenn man folgendes Potential zugrunde legt ($Z = 1$):

$$V_2(r) = -\frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0} \left(1 + \frac{a_0}{r}\right) e^{-2r/a_0}$$

Nehmen Sie bei der Berechnung des Erwartungswertes der potentiellen Energie an, dass sich das zweite Elektron ebenfalls im $1s$ -Zustand $\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3/2}} e^{-r/a_0}$ befindet. Warum ist Ihr Ergebnis kleiner als der experimentelle Wert von $-0,75 \text{ eV}$ für die Bindungsenergie des zweiten Elektrons? *Hinweis:* $\int_0^\infty x^n e^{-\eta x} dx = n! \eta^{-(n+1)}$ *Hinweis:* $E_{kin} = \frac{1}{2} E_{pot}$

Lösung

Das zweite Elektron befindet sich wie das erste im $1s$ -Zustand. Die zugehörige Wellenfunktion lautet für $Z = 1$:

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3/2}} e^{-r/a_0} \quad (9)$$

Als Erwartungswert für die potentielle Energie des zweiten Elektrons ergibt sich:

$$E_{pot} = e \int |\psi(r)|^2 V_2(r) d^3r \quad (10)$$

$$= -\frac{e}{\pi a_0^3} \frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0} \int_0^\infty e^{-2r/a_0} \left(1 + \frac{a_0}{r}\right) e^{-2r/a_0} 4\pi r^2 dr \quad (11)$$

$$= -\frac{4\pi e^2}{4\pi^2 \epsilon_0 a_0} \int_0^\infty (x^2 + x) e^{-4x} dx \quad (12)$$

wobei im letzten Schritt $x = r/a_0$ substituiert wurde. Mit $\int_0^\infty x^n e^{-\eta x} dx = n! \eta^{-(n+1)}$ folgt

$$E_{pot} = -\frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0} \left(\frac{2}{4^3} + \frac{1}{4^2}\right) = -\frac{3}{32} \frac{e^2}{\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{3}{4} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0} = -\frac{3}{4} \mathcal{R} \quad (13)$$

[3]

Dabei ist $\mathcal{R} = 13,6 \text{ eV}$ die Rydbergkonstante. Die Bindungsenergie ist die Summe aus potentieller und kinetischer Energie. Wegen $E_{pot} = -2E_{kin}$ ist die Bindungsenergie:

$$E_B = E_{pot} + E_{kin} = \frac{1}{2} E_{pot} = -5,1 \text{ eV} \quad (14)$$

Es kommt insgesamt eine negative Energie für das zweite Elektron heraus, d.h. das Wasserstoffatom kann ein zweites Elektron an sich binden und so ein negatives Ion bilden. Der berechnete Wert ist kleiner als der experimentelle Wert von $-0,754 \text{ eV}$, da die Rückwirkung von Elektron 2 auf Elektron 1 vernachlässigt wurde. Außerdem ist die Annahme unrealistisch, dass sich beide Elektronen in einem $1s$ -Zustand befinden.

[2]

Aufgabe 3 (10 Punkte)

Die Feinstrukturaufspaltung wird bei wasserstoffähnlichen Ionen wie beim neutralen Wasserstoff näherungsweise beschrieben durch

$$E_{\text{FS}} = \frac{E_n}{n} (\alpha Z)^2 \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

- In wieviele Energieniveaus spalten die Terme des doppelt ionisierten Lithiums mit den Hauptquantenzahlen $n = 3$ und $n = 4$ durch die Feinstruktur-Wechselwirkung auf?
- Geben Sie die Verschiebung (in eV) an für die in (a) bestimmten Niveaus beim doppelt ionisierten Lithium mit $n = 3$.
- Zeigen Sie, dass der Korrekturwert für keinen der möglichen Werte von n und j verschwindet, sondern immer zu einer Absenkung gegenüber dem unkorrigierten Energieniveau führt.

Lösung

- Bei wasserstoffähnlichen Systemen hängt die Energie der elektronischen Zustände nur von n und $j = |l \pm \frac{1}{2}|$ ab. Für $l > 1$ gilt $l - \frac{1}{2} = (l - 1) + \frac{1}{2}$. Für $l = 0$ ist nur $j = \frac{1}{2}$ möglich. Da $l_{\text{max}} = n - 1$ gibt es zu gegebenem n gerade n verschiedene j -Werte, und zwar

$$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}.$$

Die Terme zu $n = 3$ und $n = 4$ spalten somit in 3 bzw. 4 Energieniveaus auf.

[3]

- Für doppelt ionisiertes Lithium mit $Z = 3$, $E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{eV}$ und $\alpha = \frac{1}{137,036}$ ergibt sich

$$E_{\text{FS}} = -13,6 \text{eV} \cdot \frac{3^4 \alpha^2}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) = -0,05866 \text{eV} \cdot \frac{1}{n^3} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right)$$

Für die Feinstrukturkorrektur erhält man dann die Werte aus Tabelle 1.

n	j	$\frac{1}{j+1} - \frac{3}{4n}$	$\frac{E_{\text{FS}}}{\text{eV}}$
3	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$-1,63 \cdot 10^{-3}$
	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{4}$	$-5,43 \cdot 10^{-4}$
	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{12}$	$-1,81 \cdot 10^{-4}$
	$\frac{7}{2}$	$\frac{1}{12}$	$-1,81 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 1: Werte für doppelt ionisiertes Lithium.

[4]

- Für wasserstoffähnliche Systeme gilt

$$l_{\text{max}} = n - 1 \qquad s = \frac{1}{2} \qquad j_{\text{max}} = l + \frac{1}{2} = n - \frac{1}{2}$$

Da für $j < j_{\max}$ gilt $\frac{1}{j} > \frac{1}{j_{\max}}$ ergibt sich

$$\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} > \frac{1}{j_{\max} + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} = \frac{1}{n} - \frac{3}{4n} = \frac{1}{4n} > 0$$

Damit ist E_{FS} für alle erlaubten Werte von n und j immer ungleich Null und mit $E_n < 0$ negativen, d.h. die Energieniveaus werden abgesenkt.

[3]

Aufgabe 4 (9 Punkte)

Die Hyperfeinaufspaltung von Energieniveaus wird hervorgerufen durch die Wechselwirkung des magnetischen Moments $\vec{\mu}_I$ des Atomkerns mit dem durch die Hülle am Kernort erzeugten Magnetfeld (hier für 1s-Elektronen)

$$\vec{B}(0) = \frac{2}{3}\mu_0 \frac{d\vec{\mu}}{dV} = -\frac{2}{3}\mu_0 \frac{Z^3}{\pi a_0^3} g_J \mu_B \frac{\vec{J}}{\hbar} \quad (15)$$

Das magnetische Moment des Kerns lässt sich ausdrücken als

$$\vec{\mu}_I = g_I \mu_K \frac{\vec{I}}{\hbar} \quad (16)$$

mit dem Kerndrehimpuls \vec{I} , dem g -Faktor g_I des Kerns und dem Kernmagneton $\mu_K = \mu_B/1836$.

- (a) Leiten Sie die durch diese Hyperfeinwechselwirkung verursachte Energieaufspaltung des Wasserstoff-1s-Niveaus her (Sie können als Abkürzung die Hyperfeinkonstante

$$A = \frac{2\mu_0 Z^3}{3\pi a_0^3} g_I \mu_K g_J \mu_B \text{ nutzen}).$$

- (b) Wie groß ist diese Aufspaltung (in eV oder cm^{-1})? Welche Wellenlänge hat die Strahlung, die beim Übergang vom oberen zum unteren Hyperfeinniveau emittiert wird?

Lösung

- (a) Der Operator für die Hyperfeinwechselwirkung lautet:

$$V_{HFS} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}(0) \quad (17)$$

Mit den beiden Gleichungen aus der Angabe erhält man für den Wasserstoff-1s-Zustand:

$$V_{HFS} = g_I \mu_K \frac{1}{a} \frac{2}{3} \mu_0 \frac{Z^3}{\pi a_0^3} g_J \mu_B \frac{1}{\hbar} (\vec{I} \cdot \vec{J}) \quad (18)$$

Die durch die Hyperfeinwechselwirkung verursachte Energieverschiebung ist der Erwartungswert dieses Operators:

$$E_{HFS} = \langle V_{HFS} \rangle = \frac{2\mu_0 Z^3}{3\hbar^2 \pi a_0^3} g_I \mu_K g_J \mu_B \langle \vec{I} \cdot \vec{J} \rangle \quad (19)$$

[3]

Quadrieren der Gleichung $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ für die Drehimpulse ergibt:

$$\vec{F}^2 = \vec{I}^2 + \vec{J}^2 + 2\vec{I} \cdot \vec{J} \quad (20)$$

und damit:

$$\langle \vec{I} \cdot \vec{J} \rangle = \frac{\hbar^2}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (21)$$

Einsetzen in Gleichung (19) liefert:

$$E_{HFS}(F) = \frac{A}{2} [F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)] \quad (22)$$

mit der Hyperfeinkonstanten:

$$A = \frac{2\mu_0 Z^3}{3\pi a_0^3} g_I \mu_K g_J \mu_B \quad (23)$$

Wegen $I = 1/2$ und $J = 1/2$ kann $F = |J \pm I|$ nur zwei Werte annehmen: $F = 0, 1$. Die Hyperfeinaufspaltung ist daher:

$$\Delta E_{HFS} = E_{HFS}(1) - E_{HFS}(0) = \frac{A}{2} \left(1 - \frac{3}{2}\right) - \frac{A}{2} \left(-\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{4}A + \frac{3}{4}A = A \quad (24)$$

[4]

- (b) Für den Wasserstoff-1s-Zustand ist der g -Faktor der Hülle gleich dem g -Faktor des Elektrons, d.h. $g_J \approx 2$. Einsetzen in Gleichung (23) ergibt mit $Z = 1$ und $g_I = g_P$ (g -Faktor des Protons:)

$$A = \frac{4\mu_0}{3\pi a_0^3} g_P \frac{\mu_B^2}{1836} \quad (25)$$

Zahlenwert für A :

$$A = 9,43 \cdot 10^{-25} \text{ J} = 5,88 \cdot 10^{-6} \text{ eV} = 0,047 \text{ cm}^{-1} \quad (26)$$

Die Hyperfeinaufspaltung des Wasserstoff 1s-Zustandes beträgt $0,047 \text{ cm}^{-1}$. Die gesuchte Wellenlänge ist der Kehrwert dieser Wellenzahl, d.h.:

$$\lambda = \frac{1}{0,047} \text{ cm} = 22,4 \text{ cm} \quad (27)$$

[2]

Aufgabe 5 (9 Punkte)

In der Sonnenkorona befinden sich u.a. vierfach geladene Siliziumionen im Grundzustand $\text{Si}^{4+}(1s^2 2s^2 2p^6 \ ^1S_0)$. Wenn die Si^{4+} -Ionen mit einem Elektron stoßen, kann dieses von den Si^{4+} -Ion eingefangen werden. Dabei kommt es zur Bildung eines angeregten Zwischenzustandes im Si^{3+} , beispielsweise mit der Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^5 3s 5p$.

- Welche Gesamtdrehimpulse sind für diese Konfiguration $\text{Si}^{4+}(1s^2 2s^2 2p^5 3s)$ möglich?
- Welche Gesamtdrehimpulse sind für diese Konfiguration $\text{Si}^{3+}(1s^2 2p^2 2p^5 3s 5p)$ möglich?
- Welche spektroskopischen Zustände sind insgesamt möglich (Spektroskopische Symbole)?

Lösung

- (a) Allgemein gilt im LS -Kopplungsschema für die Drehimpulskopplung zweier Elektronen:

$$\text{Gesamtbahndrehimpuls : } |l_1 - l_2| \leq L \leq l_1 + l_2 \quad (28)$$

$$\text{Gesamtspin : } |s_1 - s_2| \leq S \leq s_1 + s_2 \quad (29)$$

$$\text{Gesamtdrehimpuls : } |L - S| \leq J \leq L + S \quad (30)$$

wobei sich sukzessive Werte von L , S und J sich jeweils um 1 unterscheiden.

$\text{Si}^{4+}(1s^2 2s^2 2p^5 3s)$ -Konfiguration:

Die $1s^2$ und die $2s^2$ -Schalen sind abgeschlossen und tragen daher nicht zum Drehimpuls bei. Die Drehimpulse eines Lochs in der $2p$ -Schale ($l_1 = 1, s_1 = 1/2$) und eines $3s$ -Elektrons ($l_2 = 0, s_2 = 1/2$) koppeln zu $L = 1$ und $S = 0, 1$. Es sind also die Gesamtdrehimpuls $J = 0, 1, 2$ möglich.

[4]

- (b) $\text{Si}^{3+}(1s^2 2p^2 2p^5 3s 5p)$ -Konfiguration:

Jetzt wird ein drittes Elektron hinzugefügt. Im LS -Kopplungsschema kann der Gesamtdrehimpuls berechnet werden zu:

$$\text{Gesamtbahndrehimpuls : } |L - l_3| \leq L_{ges} \leq L + l_3 \quad (31)$$

$$\text{Gesamtspin : } |S - s_3| \leq S_{ges} \leq S + s_3 \quad (32)$$

$$\text{Gesamtdrehimpuls : } |L_{ges} - S_{ges}| \leq J_{ges} \leq L_{ges} + S_{ges} \quad (33)$$

Für das $5p$ -Elektron ist $l_3 = 1$ und $s_3 = 1/2$ und damit ist $L_{ges} = 0, 1, 2$, $S_{ges} = 1/2, 3/2$ und $J_{ges} = 1/2, 3/2, 5/2, 7/2$.

[2]

- (c) Die möglichen spektroskopischen Zustände sind $^2S_{1/2}$, $^2P_{1/2,3/2}$, $^2D_{3/2,5/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4P_{1/2,3/2,5/2}$ und $^4D_{1/2,3/2,5/2,7/2}$.

[3]

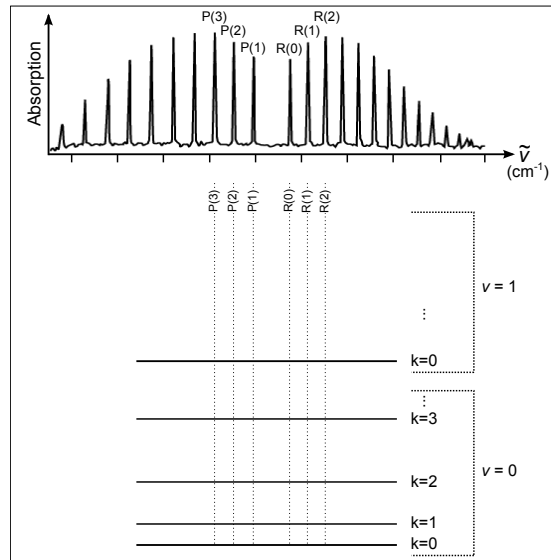
Aufgabe 6 (10 Punkte)

Betrachten Sie das unten abgebildete Absorptionsspektrum von gasförmigem Bromwasserstoff. Gezeigt sind Absorptionslinien der Übergänge zwischen verschiedenen Rotationszuständen (k) beim Vibrationsübergang $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$ innerhalb des elektronischen Grundzustands.

Hinweis: die Massen der Atome seien $m_H = 1 \text{ u}$, $m_{Br} = 80 \text{ u}$, der Bindungsabstand im Molekül ist $R_0 = 141.4 \text{ pm}$.

- Die Federkonstante der Molekülbindung sei $D = 380 \frac{\text{N}}{\text{m}}$. Berechnen Sie die Frequenz der Streckschwingung. Welcher Stelle im Spektrum entspricht diese Frequenz und warum?
- Geben Sie den quantenmechanischen Ausdruck für die Rotationsenergie des Moleküls an. Benutzen Sie dazu das Modell des klassischen starren Rotators.

- (c) Zeichnen sie das angegebene Termschema und ergänzen Sie das Termschema qualitativ richtig für $\nu = 1$ um die Niveaus der fehlenden Rotationszustände $k = 1..3$.
- (d) Bestimmen Sie den Linienabstand zwischen $R(0)$ und $R(1)$.
- (e) Warum ist die Absorption nicht bei allen Übergängen gleich stark?



Lösung

- (a) Die reduzierte Masse des Moleküls ist

$$\mu = \frac{m_H \cdot m_{Br}}{m_H + m_{Br}} = 0.988 \text{ u} = 1.64 \cdot 10^{-27} \text{ kg}.$$

Für die Frequenz der Streckschwingung gilt

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{D}{\mu}} = 2\pi \cdot 7.66 \cdot 10^{13} \text{ Hz}.$$

[2]

Dies entspricht einer Wellenzahl $\tilde{\nu} = \frac{\omega_0}{2\pi c} = 2553.7 \text{ cm}^{-1}$. Die dazugehörige Absorptionslinie in der Mitte des Spektrums fehlt, da dies einem reinen Vibrationsübergang (ohne Änderung der Rotation oder des elektronischen Zustands) entsprechen würde. Solche Übergänge sind für Dipolstrahlung aus Drehimpulserhaltungsgründen verboten.

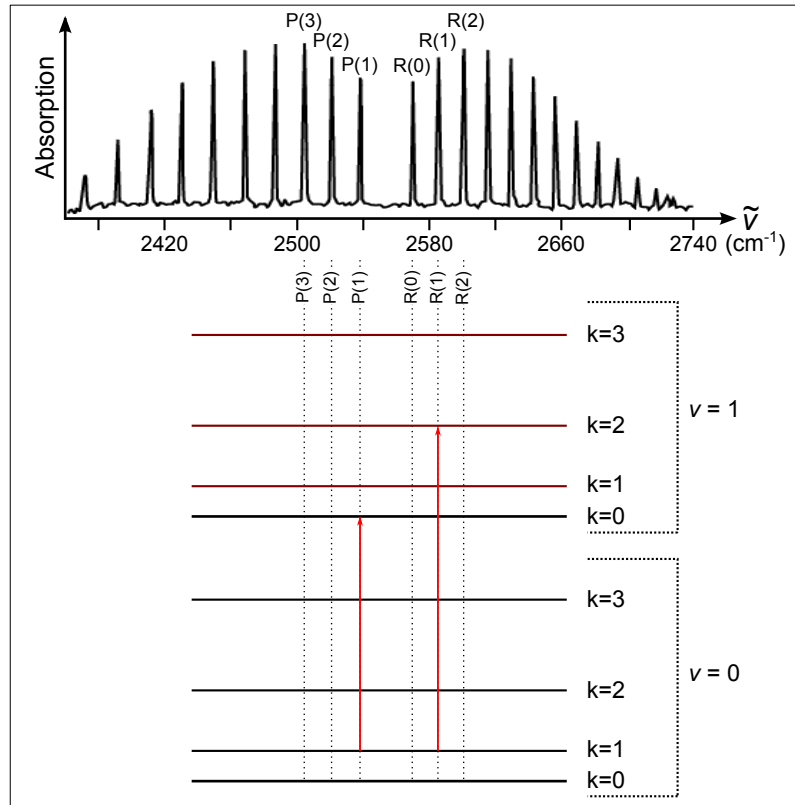
[1]

- (b) Der klassische Ausdruck für die Rotationsenergie eines starren Rotators ist $\frac{1}{2I} K^2$, wobei I das Trägheitsmoment und K der Drehimpuls ist. Mit dem quantisierten Drehimpuls erhält man

$$\langle E_{rot} \rangle = \left\langle \frac{1}{2I} \hat{K}^2 \right\rangle = \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2I}.$$

[1]

- (c) Die Struktur der Vibrationszustände für $\nu = 1$ ist in erster Näherung gleich zu der von $\nu = 0$ (es gilt $E_{rot} = \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2I}$, bei genauerer Betrachtung ist $I_1 > I_0$). Die Absorptionslinien entsprechen den Übergängen, wo die Rotationsquantenzahl k jeweils um 1 erhöht (R-Zweig) oder um 1 gesenkt wird (P-Zweig). Details siehe Bild.



[2]

- (d) Wegen $E_{rot} = \frac{\hbar^2 k(k+1)}{2I}$ ist der Abstand zwischen den Absorptionslinien gleich $\Delta E = \frac{\hbar^2}{I} =: 2B$. Für das Trägheitsmoment gilt $I = \mu R_0^2 = 3.28 \cdot 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$. Damit bekommt man einen Abstand zwischen den Linien

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{I} = 3.36 \cdot 10^{-22} \text{ J} = h \cdot 5.074 \cdot 10^{11} \text{ Hz} \triangleq 16.91 \text{ cm}^{-1}.$$

[3]

- (e) Dies liegt an der thermischen Besetzung der Rotationszustände von $\nu = 0$. Aus dem Boltzmann-Faktor zusammen mit der Multiplizität der Zustände ergibt sich eine Verteilung, die von der Absorptionsstärke wiedergespiegelt wird. Das Übergangs-Dipolmoment ist dagegen für alle Rotationsübergänge gleich!

[1]

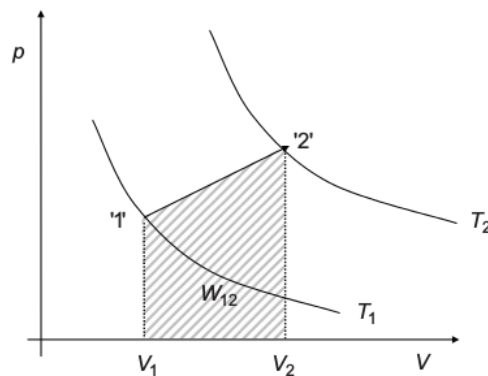
Aufgabe 7 (14 Punkte)

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 $p_1 = 1\text{ bar}$ auf $p_2 = 2\text{ bar}$.

- Skizzieren Sie den Vorgang in einem $p - V$ -Diagramm und beschriften Sie es. 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.
- Bestimmen Sie die Anzahl der Moleküle des Gases und die zugehörige Stoffmenge.
- Bestimmen Sie das Gasvolumen V_2 nach Abschluss des Vorgangs und den Betrag ΔU der Änderung der Inneren Energie. Nimmt diese zu oder ab?
- 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)



[3]

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

$$pV = Nkt = nR_m T \quad (34)$$

daraus erhält man die Anzahl der Moleküle

$$N = \frac{pV}{kT} = \frac{10^5 \text{N/m}^2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{m}^3}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{Nm/K} \cdot 300 \text{K}} \quad (35)$$

$$= 2,4 \cdot 10^{23} \quad (36)$$

die Stoffmenge des Gases ergibt sich damit zu

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{2,4 \cdot 10^{23}}{6,02 \cdot 10^{23} / \text{mol}} \quad (37)$$

$$= 0,40 \text{mol} \quad (38)$$

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

$$pV = nR_m T \quad (39)$$

daraus ergibt sich die Stoffmenge des Gases zu

$$n = \frac{pV}{R_m T} = \frac{10^5 \text{N/m}^2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} \text{m}^3}{8.31 \text{Nm/mol/K} \cdot 300 \text{K}} \quad (40)$$

$$= 0.40 \text{mol} \quad (41)$$

und die Anzahl der Moleküle wird damit

$$N = nN_A = 0.40 \text{mol} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / \text{mol} \quad (42)$$

$$= 2.4 \cdot 10^{23} \quad (43)$$

[3]

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

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (44)$$

daraus

$$V_2 = \frac{p_1 V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2} = \frac{1 \text{bar} \cdot 10 \text{L} \cdot 900 \text{K}}{300 \text{K} \cdot 2 \text{bar}} \quad (45)$$

$$= 15 \text{L} \quad (46)$$

[2]

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

$$f_{\text{ges}} = f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} = 3 + 2 = 5 \quad (47)$$

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

$$C_{mV} = \frac{f_{\text{ges}}}{2} R_m = \frac{5}{2} \cdot 8.31 \text{J/mol/K} = 20.78 \text{J/mol/K} \quad (48)$$

Damit ergibt sich die Änderung der Inneren Energie

$$\Delta U = n C_{mV} (T_2 - T_1) = 0.40 \text{mol} \cdot 20.78 \text{J/mol/K} \cdot (900 - 300) \text{K} \quad (49)$$

$$= 4998 \text{J} \quad (50)$$

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

[3]

- (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)

$$W_{12} = - \int p dV = - \left[\frac{p_1 + p_2}{2} (V_2 - V_1) \right] = - \frac{(1 + 2) \cdot 10^5 \text{N/m}^2}{2} (15 - 10) \cdot 10^{-3} \text{m}^3 \quad (51)$$

$$= -750 \text{J} \quad (52)$$

[2]

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 ΔU , die umgesetzte Wärme Q_{12} und die umgesetzte Arbeit W_{12} sind über den 1. Hauptsatz miteinander verknüpft; es gilt allgemein:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12} \quad (53)$$

Hat man zwei der physikalischen Größen ΔU , 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

$$Q_{12} = \Delta U - W_{12} = 4998 \text{J} - (-750 \text{J}) \quad (54)$$

$$= 5748 \text{J} \quad (55)$$

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

[2]

Konstanten

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

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

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

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

$$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{As/V/m}$$

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

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

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

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

$$R = 8,314 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

$$\mu_K = 5,051 \cdot 10^{-27} \text{Am}^2$$

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{VsA}^{-1} \text{m}^{-1}$$

$$g_I = g_P = 5,586$$