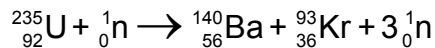


**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

**Lösungen zum Übungsblatt 7
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2007/08 Prof. P. Gräber**

- 7.1 Bei der Explosion einer Atombombe wird Uran-235 ($M = 235,044 \text{ g mol}^{-1}$) mit Neutronen zu Barium ($M = 139,911 \text{ g mol}^{-1}$), Krypton ($M = 92,931 \text{ g mol}^{-1}$) und drei Neutronen ($1,009 \text{ g mol}^{-1}$) gespalten:



Welche Energie wird bei der Explosion einer Atombombe frei, die 50 kg ${}_{92}^{235}\text{U}$ Kernbrennstoff enthält. Nehmen Sie dabei an, dass der bei der Reaktion auftretende Massendefekt vollständig in Energie umgewandelt wird. Wie gross ist der erwartete Massendefekt bei herkömmlichem Sprengstoff (z.B. TNT)? Bei der Explosion von 1 kg TNT eine Energie von 4520 kJ abgegeben.

Lösung:

a) Der Massendefekt ist gegeben durch die Beziehung $\Delta m = \sum_i dm_i$, wobei die

entstehenden Massen positiv, die verschwindenden negativ zu rechnen sind. Wir behandeln die Kernreaktion analog zu den chemischen Reaktionen.

Es gilt:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad dm_i = M_i dn_i$$

Den Ablauf der Reaktion beschreiben wir durch die Reaktionsvariable:

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

und wir erhalten

$$\begin{aligned} \Delta m &= \sum_i M_i dn_i = \sum_i \nu_i M_i d\xi \\ &= d\xi (M(\text{Ba}) + M(\text{Kr}) + 3 M(\text{n}) - M(\text{n}) - M(\text{U})) \end{aligned}$$

Wir nehmen an, dass 50 kg U vollständig umgesetzt werden und berechnen $d\xi$:

$$\begin{aligned} d\xi &= \frac{dn(\text{U})}{\nu(\text{U})} = \frac{dm(\text{U})}{M(\text{U})\nu(\text{U})} = \frac{-50 \text{ kg}}{0,235 044 \text{ kg mol}^{-1} (-1)} \\ &= 212,72613 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\Delta m = 212,72613 \text{ mol} (139,911 \text{ g mol}^{-1} + 92,931 \text{ g mol}^{-1} + 2 \cdot 1,009 \text{ g mol}^{-1} - 235,004 \text{ g mol}^{-1})$$

$$= -40,98 \text{ g}$$

$$E = m c^2$$

$$\Delta E = \Delta m c^2$$

$$= -40,98 \text{ g} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1})^2$$

$$= -3,688 \cdot 10^{15} \text{ J}$$

$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$

$$1 \text{ kg m}^2 \text{s}^{-2} = 1 \text{ J}$$

$$\text{b) } \Delta m = \frac{\Delta E}{c^2} \approx \frac{\Delta_R H}{c^2} = \frac{4520 \cdot 10^3 \text{ J kg m}^2 \text{s}^{-2}}{(3 \cdot 10^8)^2 \text{ m}^2 \text{s}^{-2}}$$

$$= 5,02 \cdot 10^{-11} \text{ kg} = 5,02 \cdot 10^{-8} \text{ g}$$

7.2 Leiten Sie aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.1)$$

die folgenden Beziehungen her:

- a) das Wien'sche Verschiebungsgesetz, $T\lambda_{\max} = \text{const.}$; welchen Wert hat diese Konstante?
- b) das Stefan-Boltzmann-Gesetz, $I(T) = \sigma T^4$; welchen Wert hat σ ?
- c) das Rayleigh-Jeans-Gesetz, $\rho(\lambda) = 8\pi kT / \lambda^4$

Hinweise:

1. Die transzendente Gleichung

$$\frac{x e^x}{e^x - 1} = 5 \quad (1.2)$$

hat die reelle Näherungslösung $x \approx 4,965$.

$$2. \quad \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \quad (1.3)$$

Lösung:

a) Wir suchen den Wert der Wellenlänge (λ_{\max}), bei der die Energiedichte der Strahlung ihr Maximum hat.

Wir differenzieren Gleichung 1.1 nach (λ) (Produktregel und Kettenregel) und setzen die Ableitung Null.

Wir verwenden die Abkürzung $\frac{hc}{kT} = a$ und erhalten

$$\rho(\lambda) = \underbrace{8\pi hc}_{\text{Konstante}} \underbrace{\frac{1}{\lambda^5}}_u \underbrace{\left[\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right]^{-1}}_v$$

$$\frac{d\rho(\lambda)}{d\lambda} = \text{Konstante} [uv' + vu']$$

$$0 = 8\pi hc \left[-\frac{1}{\lambda^5} \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-2} \exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) \left(-\frac{a}{\lambda^2} \right) + \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1} \left(-\frac{5}{\lambda^6} \right) \right] \quad \left| \cdot \frac{\lambda^6}{8\pi hc} \right.$$

$$0 = \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-2} \exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) \left(\frac{a}{\lambda} \right) + \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1} (-5) \quad \left| \cdot \left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right) \right.$$

$$\left(\exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) - 1 \right)^{-1} \exp\left(\frac{a}{\lambda}\right) \left(\frac{a}{\lambda} \right) = 5$$

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

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

Die Lösung dieser Gleichung ist gegeben
 $x = 4,965$

$$x = \frac{a}{\lambda} = \frac{hc}{kT\lambda} = 4,965$$

Wir lösen nach $T\lambda_{\max}$ auf:

$$T\lambda_{\max} = \frac{hc}{4,965 k} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}}{4,965 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} \\ = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mK}$$

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

$$\lambda_{\max} = \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mK}}{310 \text{ K}} \\ = 9,35 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Die Wellenlänge des Emissionsmaximums liegt bei 9350 nm, d.h. im infraroten Bereich (sichtbar 400 – 700 nm).

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

$$\rho = \int_0^{\infty} \rho(\lambda) d\lambda$$

$$\rho = \int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\exp\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right) - 1 \right)^{-1} d\lambda$$

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

$$\begin{aligned} \frac{hc}{\lambda kT} &= x, & dx &= -\frac{hc}{kT\lambda^2} d\lambda \\ \lambda &= \frac{hc}{xkT} & d\lambda &= -\frac{kT\lambda^2}{hc} dx \end{aligned}$$

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:

$$\int_{\lambda=0}^{\lambda=\infty} \dots = \int_{x=\infty}^{x=0} \dots = - \int_{x=0}^{x=\infty} \dots$$

Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} \rho &= - \int_0^{\infty} \frac{8\pi hc (kT)^5 x^5}{(hc)^5} (\exp(x) - 1)^{-1} \left(-\frac{kT\lambda^2}{hc} dx \right) \\ &= \int_0^{\infty} \frac{8\pi hc (kT)^5 x^5 \cdot kT (hc)^2}{(hc)^5 hc x^2 (kT)^2} (\exp(x) - 1)^{-1} dx \\ &= \frac{8\pi (kT)^4}{(hc)^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{(\exp(x) - 1)} dx \end{aligned}$$

Mit dem gegebenen Wert für das Integral ergibt sich schließlich

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

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

$$M = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = \frac{1}{4} \rho c = \frac{1}{4} b T^4 c = \frac{8\pi^5 k^4 c}{4(hc)^3 15} T^4 = \sigma T^4$$

Einheiten:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 h^3 c^2} = \frac{2\pi^5 (1,38 \cdot 10^{-23})^4}{(6,6 \cdot 10^{-34})^3 (3 \cdot 10^8)^2} \quad \left[\frac{\text{J}^4 \text{K}^{-4}}{\text{J}^3 \text{s}^3 \text{m}^2 \text{s}^{-2}} = \text{Js}^{-1} \text{K}^{-4} \text{m}^{-2} = \text{WK}^{-4} \text{m}^{-2} \right]$$

$$\sigma = 5,679 \cdot 10^{-8} \text{WK}^{-4} \text{m}^{-2} \quad (\text{„Stefan-Boltzmann“-Konstante}).$$

Aus σ wurde von Planck erstmals die Größe von h berechnet.

c) Das Rayleigh-Jeans Gesetz ist das Grenzgesetz für große Wellenlängen, d.h.

$\lambda \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 0$. Wir entwickeln die exp-Funktion in eine Reihe

$$\exp(x) \approx 1 + x + \dots$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \rho(x) = \frac{8\pi (kT)^5}{(hc)^4} x^4$$

oder

$$\lim_{\lambda \rightarrow \infty} \rho(\lambda) = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

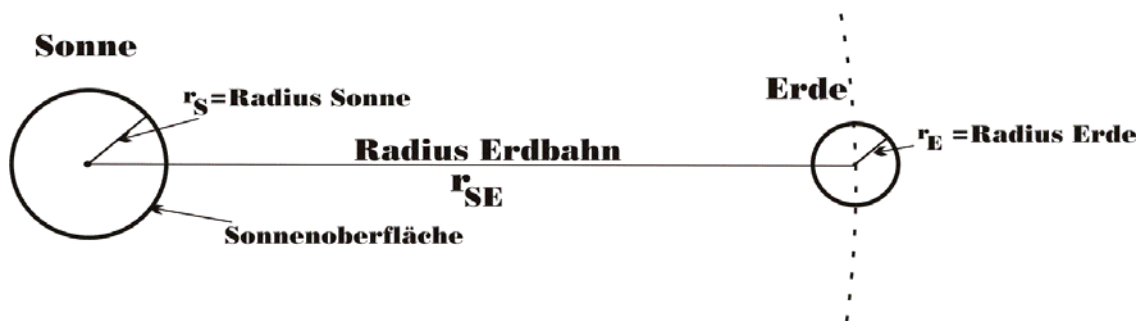
7.3 Die Bestrahlungsstärke (Intensität = Energie pro Flächen- und Zeiteinheit) der Sonnenstrahlung beträgt an der Erdoberfläche $M = 1350 \text{ Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Das Intensitätsmaximum liegt bei einer Wellenlänge λ_{max} von $4,75 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. Berechnen Sie aus diesen Angaben auf zwei verschiedenen Wegen mit den Strahlungsgesetzen die Oberflächentemperatur T_S der Sonne unter der Annahme, dass die Sonne als idealer schwarzer Strahler betrachtet werden kann. Der Abstand von Sonne und Erde beträgt $r_{SE} = 1,49 \cdot 10^{11} \text{ m}$ der Sonnendurchmesser $d_S = 1,391 \cdot 10^9 \text{ m}$.

b) Berechnen Sie die Oberflächentemperatur der Erde unter folgenden Annahmen:

- 1) Die Erde verhält sich wie ein schwarzer Strahler, die gesamte Erdoberfläche strahlt Energie ab (Erdradius: $6,3 \cdot 10^6 \text{ m}$).
- 2) Von der eingestrahnten Energie wird 30 % reflektiert (Albedo). Nur der beleuchtete Teil der Erdoberfläche absorbiert Energie.

Lösung:

Die Bestrahlungsstärke der Sonne im Abstand zur Erde ist gegeben $I = S_0 = 1350 \text{ Wm}^{-2}$. Daraus muss zurückgerechnet werden auf die Strahlungsleistung auf der Sonnenoberfläche.



Wir verwenden die Energieerhaltung: Die von der Sonnenoberfläche abgestrahlte Energie pro Zeit ist gleich der Energie pro Zeit, die die Kugelfläche mit dem Abstand Erde-Sonne durchstrahlt.

$$\frac{\text{Energie}}{\text{Zeit}} = \text{Leistung}, \quad \frac{\text{Energie}}{\text{ZeitFläche}} = M = \frac{dQ}{dtF}$$

$$\frac{\text{Leistung}}{\text{Fläche}} \cdot \text{Sonnenoberfläche} = \frac{\text{Leistung}}{\text{Fläche}} \text{ Kugelfläche der Erdbahn}$$

$$M(\text{Sonne}) \cdot F(\text{Sonne}) = M(\text{Erde}) \cdot F(\text{Fläche Erdbahn})$$

$$\begin{aligned}
M(\text{Sonne}) &= M(\text{Erde}) \cdot \frac{F(\text{Fläche Erdbahn})}{F(\text{Sonne})} \\
&= 1350 \text{ Wm}^{-2} \frac{4\pi r_{SE}^2}{4\pi r_E^2} \\
&= 1350 \text{ Wm}^{-2} \frac{(1,49 \cdot 10^{11} \text{ m})^2}{\left(\frac{1}{2} \cdot 1,39 \cdot 10^9 \text{ m}\right)^2} = 6,2 \cdot 10^7 \text{ Wm}^{-2}
\end{aligned}$$

Nach dem Stefan-Boltzmann'schen-Gesetz gilt:

$$M(\text{Sonne}) = \sigma T^4$$

Auflösung nach T ergibt:

$$T = \left(\frac{M(\text{Sonne})}{\sigma} \right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{6,2 \cdot 10^7 \text{ Wm}^{-2}}{5,67 \cdot 10^8 \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}} \right)^{\frac{1}{4}} = 5750 \text{ K}$$

Wien'sches Verschiebungsgesetz:

$$\begin{aligned}
\lambda_{\text{max}} T &= \text{Konstant} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m K} \\
T &= \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m K}}{4,75 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 6100 \text{ K}
\end{aligned}$$

b) Die auf die Erdoberfläche eingestrahelte Leistung ist:

$$\begin{aligned}
M &= \frac{dQ}{dtF} = S_0 \\
\left(\frac{dQ}{dt} \right)_{\text{ein}} &= S_0 F = 1350 \text{ Wm}^{-2} \cdot \pi r_E^2 \\
&= 1,68 \cdot 10^{17} \text{ Wm}^{-2}
\end{aligned}$$

Wir haben hier den Absorptionsquerschnitt der Erde πr_E^2 statt der Erdoberfläche $4\pi r_E^2$ verwendet. Warum?

Wir betrachten den stationären Zustand der Erde, d.h. die Temperatur der Erde ändert sich mit der Zeit nicht.

Dann muss gelten:

1. Eingestrahlte Leistung = abgestrahlten Leistung

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ein}} &= \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ab}} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ab}} &= M(\text{Erde}) \cdot F_{\text{Erde}}, \quad M_{\text{Erde}} = \sigma T^4 \\ &= \sigma T^4 \cdot 4\pi r_E^2 = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ein}} \\ T &= \left(\frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ein}}}{4\pi r_E^2 \sigma}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{1,68 \cdot 10^{17} \text{ W}}{4\pi (6,3 \cdot 10^6 \text{ m})^2 \cdot 5,68 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}}\right)^{\frac{1}{4}} \\ &= 278 \text{ K} \end{aligned}$$



Eingestrahlt wird nur auf der Tagseite der Erde, abgestrahlt wird von der gesamten Erdoberfläche.

2. Nur ein Teil der eingestrahkten Leistung wird auf der Erdoberfläche absorbiert, ein Teil wird zurückgestreut (Albedo) und geht daher nicht in die Energiebilanz ein.

Die absorbierte Leistung ist:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{absorb}} &= S_0 F (1 - A) = \pi r_E^2 (1 - A) = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ab}} \\ &= 4\pi r_E^2 \sigma T_E^4 \end{aligned}$$

Wir lösen nach T_E auf:

$$\begin{aligned} T_E &= \left(\frac{(1 - A) \pi r_E^2 S_0}{4\pi r_E^2 \sigma}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{(1 - 0,3) \cdot 1350 \text{ Wm}^{-2}}{4 \cdot 5,68 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}}\right)^{\frac{1}{4}} \\ &= 254 \text{ K} \end{aligned}$$

Der Unterschied zur wirklichen Temperatur der Erdoberfläche (282 K) ist auf den natürlichen Treibhauseffekt zurückzuführen (H_2O , CO_2 usw.).

7.4 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:

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

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

$$h\nu = eU_{\max} + W_A \quad \text{oder}$$

$$eU_{\max} = h\nu - W_A$$

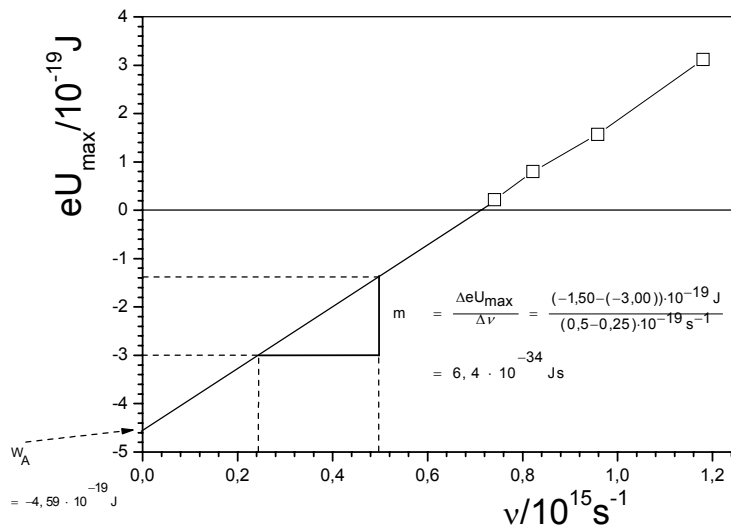
$$y = mx + b$$

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

Tabelle:

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ AsV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

λ /nm	253,6	313,2	365	404,7
$\nu/10^{15} \text{ s}$	1,18	0,958	0,822	0,7401
eU_{\max} / eV	1,95	0,98	0,50	0,14
$eU_{\max} / 10^{-19} \text{ J}$	3,12	1,57	0,80	0,22



Die Austrittsarbeit erhalten wir aus dem Achsenabschnitt (b):

$$b = -W_A = -(-4,59 \cdot 10^{-19}) \text{ J} = 2,86 \text{ eV}$$

Die Steigung entspricht h:

$$m = h = 6,4 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$