Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

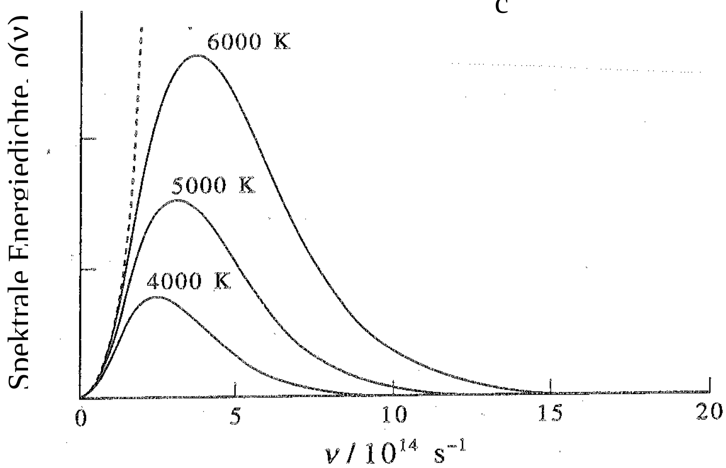
Lösungen zum Übungsblatt 6
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch

6.1 L a) Zeichnen Sie die spektrale Energiedichte ρ(ν) der Strahlung eines schwarzen Strahlers als Funktion der Wellenlänge bei drei verschiedenen Temperaturen. Was bedeuten die Flächen unter den Kurven?
b) Nach welchem Gesetz verändert sich die Fläche unter den Kurven (Gleichung angeben)? Welcher Zusammenhang besteht zur spezifischen Ausstrahlung M? Wie ist M definiert? Berechnen Sie die Stefan-Boltzmann-Konstante σ.
c) Zeichen Sie die spektrale Energiedichte als Funktion der Wellenlänge, ρ(λ). Zeichnen Sie (gestrichelt) hier und in eine der Kurven unter a) den Verlauf nach dem Rayleigh-Jeans-Gesetz ein und geben Sie die zugehörige Gleichung an.
d) Zeichnen Sie die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung (Maxwell-Boltzmann-Verteilung) der Moleküle eines idealen Gases für zwei Temperaturen auf.
e) Zeichnen Sie in einer der Kurven die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, die mittlere Geschwindigkeit und die Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat ein.
f) Was bedeuten die Flächen unter den Kurven?

Lösung:

a)

Rayleigh-Jeans $\rightarrow \rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T$



$$\rho = \frac{Q}{\nu}, \quad \left(\frac{d\rho}{d\nu}\right) = \rho_\nu, \quad \left(\frac{d\rho}{d\lambda}\right) = \rho_\lambda \quad \rightarrow \int_0^\infty d\rho = \int_0^\infty \rho_\nu d\nu$$

⇒ Fläche unter der Kurve ist die gesamte Energiedichte der Strahlung.

.

b) $\rho = bT^4$ mit $b = \frac{8}{15}\pi^5 \left(\frac{k_B}{c\ h}\right)^3 k_B$

$\Rightarrow$ Die Energiedichte ist proportional zu T^4

$\Rightarrow$ Die Energiedichte (= Zahl der Photonen pro Volumen) ändert sich stark mit der Temperatur. Keine Teilchenzahlerhaltung!

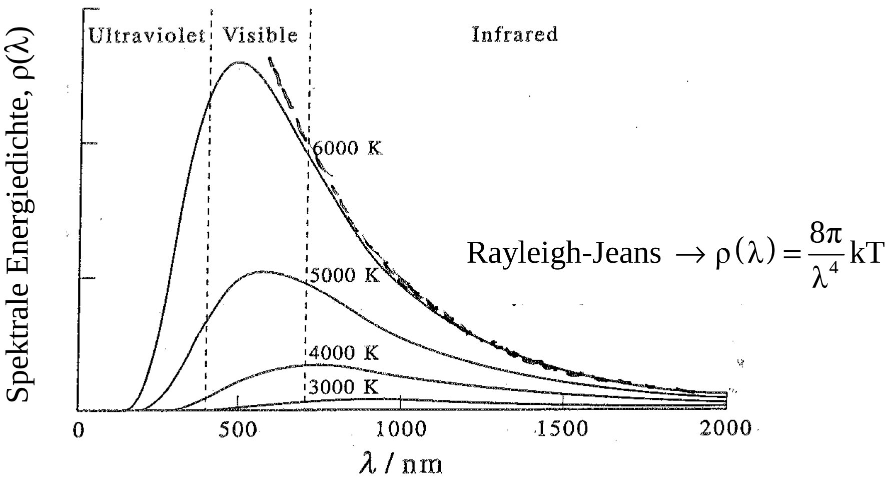
Zusammenhang mit der spezifischen Ausstrahlung $\Rightarrow$ Stefan – Boltzmann–Gesetz:

$$M = \frac{1}{4}\rho c = \sigma T^4 \qquad \text{mit } M = \frac{d\phi}{dA} = \frac{dq}{dA \cdot dt} \mathrel{\hat{=}} \text{Strahlungsfluss; } \phi = \text{Strahlungsleistung}$$

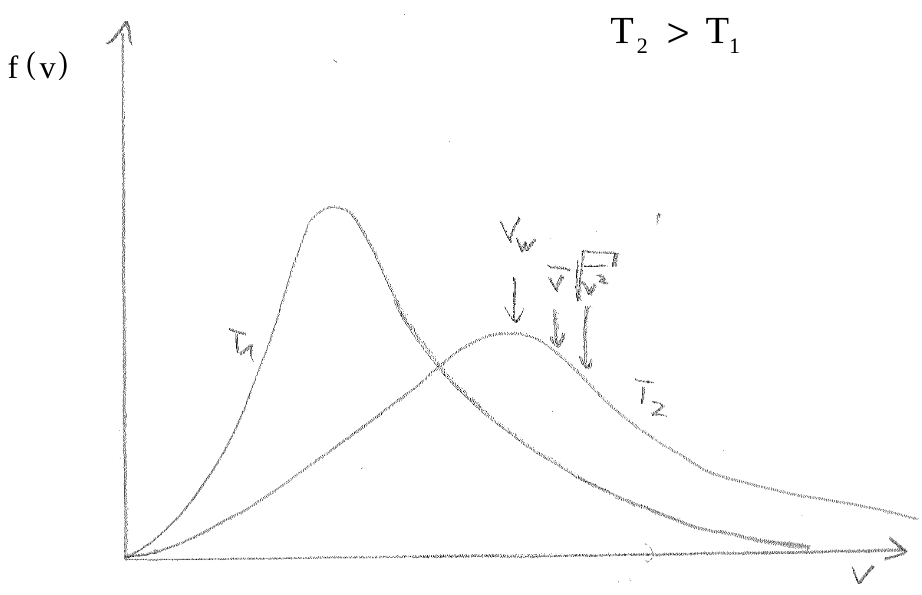
$$\Rightarrow \sigma = \frac{b \cdot c}{4} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} = \frac{2 \cdot (3.1416)^5 \cdot (1.3807)^4}{15 \cdot (2.9979)^2 \cdot (6.62608)^3} \cdot \frac{10^{-92}}{10^{16} \cdot 10^{-102}} \cdot \frac{J^{\cancel{4}} K^{-4}}{m^2\, \cancel{s^{-2}}\, \cancel{J^3}\, s^{\cancel{3}}} =$$

$$= 0.0567 \cdot 10^{-6}\ Js^{-1}m^{-2}K^{-4} = 5.67 \cdot 10^{-8}\ Wm^{-2}K^{-4}$$

c)



d)



e) $v_W =$ wahrscheinlichste Geschwindigkeit

$\bar{v}$ = mittlere Geschwindigkeit

$\sqrt{\overline{v^2}} =$ Wurzel aus mittlerem Geschwindigkeitsquadrat

f)

$$\frac{dN}{dv} = f(v) \rightarrow \int_0^{N_{ges}} dN = \int_0^{\infty} f(v)\,dv$$

Die Fläche unter der Kurve bedeutet die Gesamtzahl der Moleküle. Diese ändert sich mit der Temperatur nicht wegen der Teilchenzahlerhaltung.

6.2 L Die spektrale Energiedichteverteilung unserer Sonne und des Nordsterns haben Maxima bei den Wellenlängen λ_{max} = 510 nm und λ_{max} = 350 nm.

a) Berechnen Sie Oberflächentemperaturen dieser Sterne unter der Annahme, dass die stellaren Oberflächen wie Schwarze Strahler verhalten.

b) Berechnen Sie unter derselben Annahme für beide Sterne die Strahlungsleistung, die von 1 cm^2 stellarer Oberfläche ausgeht.

Lösung:
a) Für Schwarze Strahler gilt das Wiensche Gesetz für das Maximum der spektralen Energiedichte:

$$\lambda_{max} T = const; \quad const = 2.898 \cdot 10^{-3}\, m\, K$$

Sonne: $T = \frac{2.898 \cdot 10^{-3}\, m\, K}{510 \cdot 10^{-9}\, m} = 5700\, K$ Nordstern: $T = \frac{2.898 \cdot 10^{-3}\, m\, K}{350 \cdot 10^{-9}\, m} = 8300 K$

b) Für die spezifische Ausstrahlung gilt das Stefan-Boltzmann Gesetz (= Stefans G.):

$$M = \sigma \cdot T^4; \quad \sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}\, W\, m^{-2} K^{-4}$$

Die Strahlungsleistung ist gegeben durch $d\phi = M \cdot dA$ oder $\phi = M \cdot A$

Sonne: $M = 5.67 \cdot 10^{-8}\, W\, m^{-2} K^4 \times (5700)^4 = 5.90 \cdot 10^7 W m^{-2} \simeq 6000\, W cm^{-2}$

Nordstern $M = 5.67 \cdot 10^{-8}\, W\, m^{-2} K^4 \times (8300)^4 = 2.71 \cdot 10^8 W m^{-2} \simeq 27000\, W cm^{-2}$

$\Rightarrow$ ϕ(Sonne) = 6000 Watt und ϕ(Nordstern) = 27000 W

6.3 M Die „Intensität“ der Sonnenstrahlung beträgt an der Erdoberfläche 1350·J m^{-2} s^{-1}. Berechnen Sie die Oberflächentemperatur der Erde unter folgenden Annahmen:

a) Die Erde verhält sich wie ein schwarzer Strahler, die gesamte Erdoberfläche strahlt Energie ab (Erdradius: 6.3·10^6 m).
b) Von der eingestrahlten Energie wird 30 % reflektiert (Albedo). Nur der beleuchtete Teil der Erdoberfläche absorbiert Energie. Wie ist der „Treibhauseffekt“ zu erklären?

Lösung:

a) Die auf die Erdoberfläche eingestrahlte Leistung ist:

$$M = \frac{dq}{dtF} = S_0$$

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{ein} = S_0 F = 1350\ \text{Wm}^{-2} \cdot \pi r_E^2$$

$$= 1{,}68 \cdot 10^{17}\ \text{W}$$

Wir haben hier den Absorptionsquerschnitt der Erde $\pi\ r_E^2$ 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 = abgestrahlte Leistung

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{ein} = \left(\frac{dq}{dt}\right)_{ab}$$

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{ab} = M_{Erde} \cdot F_{Erde} = \quad ; \qquad M_{Erde} = \sigma T^4$$

$$= \sigma T^4 \cdot 4\pi\ r_E^2 = \left(\frac{dq}{dt}\right)_{ein}$$

$$T = \left(\frac{\left(\frac{dq}{dt}\right)_{ein}}{4\pi\ r_E^2 \sigma}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{1{,}68 \cdot 10^{17}\ \text{W}}{4\pi \left(6{,}3 \cdot 10^6 \text{m}\right)^2 \cdot 5{,}68 \cdot 10^8\ \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-4}}\right)^{\frac{1}{4}}$$

$$= 278\ \text{K}$$

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

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

Die absorbierte Leistung ist:

$$\left(\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}}\right)_{\mathrm{absorb}} = \mathrm{S_0 F}(1-\mathrm{A}) = \mathrm{S_0}\pi\,\mathrm{r_E^2}(1-\mathrm{A}) = \left(\frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}}\right)_{\mathrm{ab}}$$
$$= 4\pi\,\mathrm{r_E^2}\sigma\mathrm{T_E^4}$$

Wir lösen nach T_E auf:

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

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

6.4 M Berechnen Sie die mittlere Energie eines Oszillators (z.B. e^- in den Wänden eines Schwarzkörperstrahlung emittierenden Hohlraums)
a) in der Näherung der klassischen Physik (L)
b) unter Berücksichtigung der Energiequantisierung, d.h. E = nhν mit n = 0, 1, 2, 3,..... (S)

Hinweis zu a): $\int_0^\infty x^n e^{an} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

Hinweise zu b): Setzen Sie $\alpha = h\nu/k_B T$ und berechnen Sie als Zwischenschritt $-\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}$. Berücksichtigen Sie dann:
$(1-X)^{-1} = 1 + X + X^2 + X^3 + \cdots$, mit $X = e^{-\alpha}$

Lösung:
a) die mittlere Energie $\bar{\varepsilon}$ eines klassischen Oszillators ist gegeben durch

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^\infty E \cdot P(E) dE}{\int_0^\infty P(E) dE}, \quad mit\, P(E) = \frac{1}{k_B T} e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

Wir betrachten Nenner und Zähler separat.

Nenner:

$$\frac{1}{k_B T}\int_0^\infty e^{-E/k_B T} dE = \frac{1}{k_B T}\int_0^\infty e^{-\alpha} k_B T\, d\alpha = \int_0^\infty e^{-\alpha} d\alpha \quad \text{mit } \alpha = \frac{E}{k_B T} \quad und \quad \frac{d\alpha}{dE} = \frac{1}{k_B T}$$

$$\int_0^\infty e^{-\alpha} d\alpha = \left[-e^{-\alpha}\right]_0^\infty = 0-(-1) = 1 \qquad \text{Die Verteilung ist auf 1 normiert.}$$

Zähler:

$$\frac{1}{k_B T}\int_0^\infty E\, e^{-E/k_B T} dE = \frac{1}{k_B T}\int_0^\infty \alpha k_B T\, e^{-\alpha} k_B T\, d\alpha = k_B T \int_0^\infty \alpha e^{-\alpha} d\alpha = k_B T$$

da $\int_0^\infty \alpha e^{-\alpha} d\alpha = \frac{1!}{(-1)^2} = 1$

Damit erhalten wir das klassische Resultat $\bar{\varepsilon} = k_B T$.

b) Für einen Oszillator mit den diskreten Energiewerten E = nhν, n = 0, 1, 2, ...,∞ gilt für die mittlere Energie

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^\infty nh\nu\, e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-nh\nu/k_B T}} = k_B T \frac{\sum_{n=0}^\infty n\alpha e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-n\alpha}}; \quad mit\, \alpha = \frac{h\nu}{k_B T}$$

Eine elegante Lösung dieses Problems liefert der Zusammenhang:

$$-\alpha \frac{d}{d\alpha} \ln \sum_{n=0}^\infty e^{-n\alpha} = \frac{-\alpha \frac{d}{d\alpha} \sum_{n=0}^\infty e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-n\alpha}} = \frac{-\sum_{n=0}^\infty \alpha \frac{d}{d\alpha} e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-n\alpha}} = \frac{\sum_{n=0}^\infty n\alpha\, e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^\infty e^{-n\alpha}}$$

Damit wird

$$\bar{\varepsilon} = k_B T\left(-\alpha \frac{d}{d\alpha}\ln\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}\right) = -h\nu \frac{d}{d\alpha}\ln\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}$$

Die Summe lässt sich mit der Substitution $X = e^{-\alpha}$ als geometrische Reihe schreiben,

$$\begin{aligned}\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} &= 1 + e^{-\alpha} + e^{-2\alpha} + e^{-3\alpha} + \cdots \\ &= 1 + X + X^2 + X^3 + \cdots\end{aligned}$$

Mit dem Summenwert der geometrischen Reihe

$1 + X + X^2 + X^3 + \cdots = \frac{1}{1-X}$ (die unendliche Reihe lässt sich auch als Taylorentwicklung von $(1+X)^{-1}$ auffassen) erhalten wir schließlich:

$$\bar{\varepsilon} = -h\nu \frac{d}{d\alpha}\ln(1-e^{-\alpha})^{-1} =$$

$$= \frac{-h\nu}{(1-e^{-\alpha})^{-1}}(-1)(1-e^{-\alpha})^{-2}e^{-\alpha} =$$

$$= \frac{h\nu e^{-\alpha}}{(1-e^{-\alpha})} = \frac{h\nu}{e^{\alpha}-1} = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T}-1}$$