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 6 vom 04.12.15 —

Aufgabe 6 – 1 (L)

a) Zeichnen Sie die spektrale Energiedichte $\rho(\nu)$ der Strahlung eines schwarzen Strahlers als Funktion der Frequenz ν 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) Zeichnen Sie die spektrale Energiedichte als Funktion der Wellenlänge, $\rho(\lambda)$. 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.

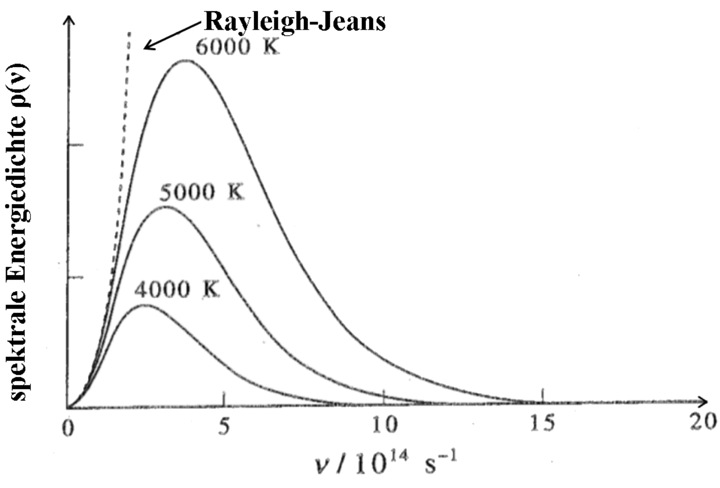
d) Zeichnen Sie die dreidimensionale Geschwindigkeitsverteilung (Maxwell-Boltzmann-Verteilung) der Moleküle eines idealen Gases für zwei Temperaturen auf.

e) Zeichnen Sie in eine 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 Gesetz:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T d\nu$$

Planck'sches Strahlungsgesetz:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} d\nu$$

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

V $\equiv$ Volumen des schwarzen Körpers; Q $\equiv$ ausgestrahlte Energiemenge

$\Rightarrow$ Die Fläche unter den Kurven ist die gesamte Energiedichte der Strahlung.

b)

Die gesamte Energiedichte wird nach Integration erhalten zu:

$$\rho = bT^4 \quad \text{mit:} \quad b = \frac{8}{15}\pi^5 \left(\frac{k_B}{ch}\right)^3 k_B$$

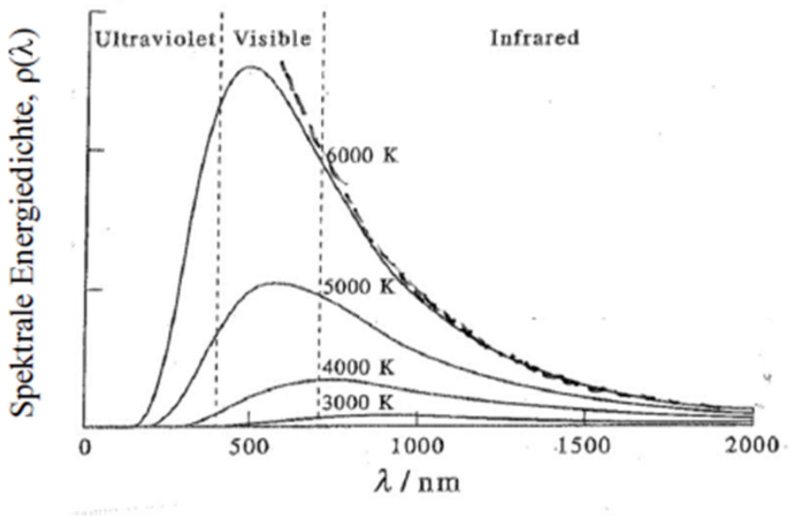
$\Rightarrow$ Die Energiedichte ist proportional zu T^4

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

Zusammenhang mit der spezifischen Ausstrahlung M: Stefan-Boltzmann-Gesetz

$$\begin{aligned} M &= \frac{1}{4}\rho c = \frac{1}{4} b T^4 c = \sigma T^4 \quad \text{mit:} \quad M = \frac{d\phi}{dA} = \frac{dQ}{dA \cdot dt}; \quad \phi = \text{Strahlungsleistung} = \frac{dQ}{dt} \\ \Rightarrow \sigma &= \frac{b \cdot c}{4} = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 c^2 h^3} = \frac{2 \cdot (3.1416)^5 \cdot (1.3807)^4}{15 \cdot (2.9979)^2 \cdot (6.62608)^3} \cdot \frac{10^{-92}}{10^{-102} \cdot 10^{16}} \cdot \frac{J^{\cancel{4}} K^{-4}}{m^2 \cancel{s^{-2}} \cancel{J^3} s^{\cancel{3}}} \\ &= 0.0567 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{Js^{-1}m^{-2}K^{-4}} = 5.67 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}} \end{aligned}$$

c)



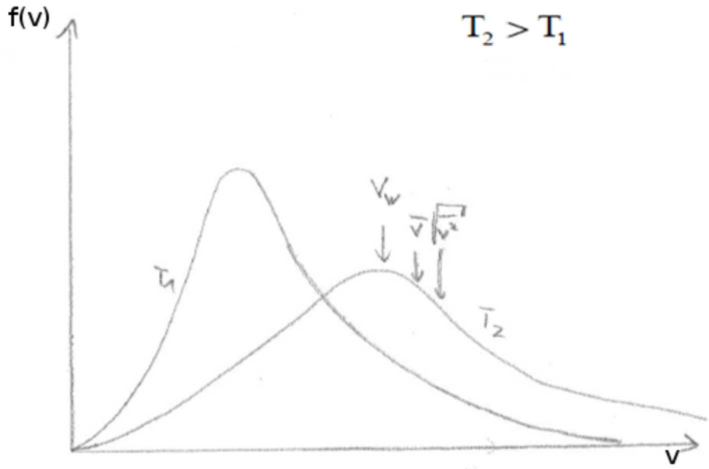
Rayleigh-Jeans-Gesetz in Abhängigkeit von λ

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T$$

Planck'sches Strahlungsgesetz in Abhängigkeit von λ:

$$\rho(\lambda) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}$$

d)



e)

$$\begin{aligned} v_w &= \text{wahrscheinlichste Geschwindigkeit} \\ \bar{v} &= \text{mittlere Geschwindigkeit} \\ \sqrt{\bar{v^2}} &= \text{Wurzel aus mittlerem Geschwindigkeitsquadrat} \end{aligned}$$

f)

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

Die Fläche unter der Kurve entspricht der Gesamtzahl der Moleküle. Diese ändert sich nicht mit der Temperatur (Teilchenzahlerhaltung).

Aufgabe 6 – 2 (L)

Die spektrale Energiedichteverteilung unserer Sonne und des Nordsterns haben Maxima bei den Wellenlängen $\lambda_{max} = 510\,\mathrm{nm}$ und $\lambda_{max} = 350\,\mathrm{nm}$.

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

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

Lösung:

a) Für Schwarze Strahler gilt das Wien'sche Verschiebungsgesetz für das Maximum der spektralen Energiedichte:

$$\lambda_{max} T = \text{const.}; \quad \text{const.} = 2.898 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mK}$$

$$\begin{aligned} \text{Sonne:}\quad T &= \frac{2.898 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mK}}{510 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}} = 5700\,\mathrm{K} \\ \text{Nordstern:}\quad T &= \frac{2.898 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mK}}{350 \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}} = 8300\,\mathrm{K} \end{aligned}$$

b) Für die spezifische Ausstrahlung gilt das Stefan-Boltzmann Gesetz:

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

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

$$\begin{aligned} \text{Sonne:}\quad M &= 5.67 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}} \cdot (5700)^4 = 5.90 \cdot 10^7\,\mathrm{Wm^{-2}} \approx 6000\,\mathrm{Wcm^{-2}} \\ \text{Nordstern:}\quad M &= 5.67 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}} \cdot (8300)^4 = 2.71 \cdot 10^8\,\mathrm{Wm^{-2}} \approx 27000\,\mathrm{Wcm^{-2}} \end{aligned}$$

$\Rightarrow \quad \phi(\text{Sonne}) = 6000\,\mathrm{Watt}$ und $\phi(\text{Nordstern}) = 27000\,\mathrm{Watt}$

Aufgabe 6 – 3 (M)

Die Intensität der Sonnenstrahlung beträgt an der Erdoberfläche $1350\,\mathrm{Jm^{-2}s^{-1}}$. 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: $6.3 \cdot 10^6\,\mathrm{m}$).

b) Von der eingestrahlten Energie wird $30\,\%$ reflektiert (Albedo). Nur der beleuchtete Teil der Erdoberfläche absorbiert Energie.

Lösung:

a) Die auf die Erdoberfläche eingestrahlte Leistung ist:

$$\begin{aligned} M &= \frac{dQ}{dtF} = S_0 \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ein} &= S_0F = 1350\,\mathrm{Wm^{-2}} \cdot \pi r_E^2 \\ &= 1.68 \cdot 10^{17}\,\mathrm{W} \end{aligned}$$

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 nicht mit der Zeit. Dann muss gelten: Eingestrahlte Leistung = abgestrahlte Leistung

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ein} &= \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ab} \\ \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ab} &= M_{Erde} \cdot F_{Erde}; \qquad M_{Erde} = \sigma T^4 \\ &= \sigma T^4 \cdot 4\pi r_E^2 = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ein} \\ T &= \left(\frac{\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ein}}{4\pi r_E^2 \sigma}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{1.67 \cdot 10^{17}\,\mathrm{W}}{4\pi \cdot (6.3 \cdot 10^6\,\mathrm{m})^2 \cdot 5.68 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}}\right)^{\frac{1}{4}} \\ &= 278\,\mathrm{K} \end{aligned}$$

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:

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{absorb} &= \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{ab} \\
S_0 F(1-A) &= 4\pi r_E^2 \sigma T_E^4 \\
S_0 \pi r_E^2 (1-A) &= 4\pi r_E^2 \sigma T_E^4 \\
T_E &= \left(\frac{(1-A)\pi \cancel{r_E^2} S_0}{4\pi \cancel{r_E^2}\sigma}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{(1-0.3)\cdot 1350\,\mathrm{Wm^{-2}}}{4\cdot 5.67\cdot 10^{-8}\,\mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}}\right)^{\frac{1}{4}} \\
&= 254\,\mathrm{K}
\end{aligned}
$$

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

Aufgabe 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. $E = nh\nu$ mit n=0,1,2,3,... (S)

Hinweis zu a):

$$\int_0^\infty x^n e^{anx} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}.$$

Hinweis 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:

$$(1-X)^{-1} = 1 + X + X^2 + X^3 + ..., \quad \text{mit} \quad X = e^{-\alpha}.$$

Lösung:

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

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

Wir betrachten Nenner und Zähler separat.

Nenner:

$$\frac{1}{k_BT}\int\limits_0^\infty \exp(-E/k_BT)dE = \frac{1}{k_BT}\int\limits_0^\infty \exp(-\alpha)k_BTd\alpha \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{E}{k_BT} \quad \text{und} \quad \frac{d\alpha}{dE} = \frac{1}{k_BT}$$

$$\int\limits_0^\infty \exp(-\alpha)d\alpha = [-\exp(-\alpha)]_0^\infty = 0-(-1) = 1 \quad \Rightarrow \quad \text{Die Verteilung ist auf 1 normiert.}$$

Zähler:

$$\frac{1}{k_BT}\int\limits_0^\infty E\exp(-E/k_BT)dE = \frac{1}{k_BT}\int\limits_0^\infty E\exp(-\alpha)k_BTd\alpha = k_BT\int\limits_0^\infty \alpha\exp(-\alpha)d\alpha = k_BT$$

$$\text{da} \quad \int\limits_0^\infty \alpha\exp(-\alpha)d\alpha = \frac{1!}{(-1)^2} = 1; \quad \text{mit} \quad x=\alpha, n=1, a=-1$$

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

b) Für einen Oszillator mit den diskreten Energiewerten $E = nh\nu, n = 0,1,2,...,\infty$ gilt für die mittlere Energie

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum\limits_{n=0}^\infty nh\nu\exp(-nh\nu/k_BT)}{\sum\limits_{n=0}^\infty \exp(-nh\nu/k_BT)} = k_BT\cdot\frac{\sum\limits_{n=0}^\infty n\alpha\exp(-n\alpha)}{\sum\limits_{n=0}^\infty \exp(-n\alpha)}; \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{h\nu}{k_BT}$$

Eine elegante Lösung dieses Problems liefert der Zusammenhang:

$$-\alpha\frac{d}{d\alpha}\ln\sum_{n=0}^\infty \exp(-n\alpha) = \frac{-\alpha\frac{d}{d\alpha}\sum\limits_{n=0}^\infty \exp(-n\alpha)}{\sum\limits_{n=0}^\infty \exp(-n\alpha)} = \frac{-\sum\limits_{n=0}^\infty \alpha\frac{d}{d\alpha}\exp(-n\alpha)}{\sum\limits_{n=0}^\infty \exp(-n\alpha)} = \frac{\sum\limits_{n=0}^\infty n\alpha\exp(-n\alpha)}{\sum\limits_{n=0}^\infty \exp(-n\alpha)}$$

Damit wird

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

Die Summe lässt sich mit der Substitution $X = \exp(-\alpha)$ als geometrische Reihe schreiben,

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

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:

$$
\begin{aligned}
\bar{\varepsilon} &= -h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln(1-\exp(-\alpha))^{-1} \\
&= \frac{-h\nu}{(1-\exp(-\alpha))^{-1}} (-1)(1-\exp(-\alpha))^{-2} \exp(-\alpha) \\
&= \frac{h\nu \exp(-\alpha)}{(1-\exp(-\alpha))} = \frac{h\nu}{\exp(\alpha)-1} = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/k_B T)-1}
\end{aligned}
$$