5. Thermodynamik der Wärmestrahlung

Inhalt von Kapitel 5

Inhalt von Kapitel 5 (kont.)

5. Thermodynamik der Wärmestrahlung

5.1 Grundlegendes

Wärmeaustauschvorgänge

An Materie gebundene Transportvorgänge: Wärmeleitung und Konvektion

Beobachtung:

Auch im evakuierten Raum findet Wärmeaustausch mit der Umgebung statt.

$\Leftrightarrow$ Transport durch elektromagnetische Vorgänge: **Strahlung**

Emission, Absorption, Transmission, Reflexion

Intensität und Art der abgegebenen Strahlung $\rightarrow$ Emission

- abhängig von der Temperatur und der Beschaffenheit des Strahlers,
- unabhängig vom Zustand der Umgebung, zum Beispiel ihrer Temperatur

Körper nicht isoliert, Austausch mit der Umgebung:

- Wärme wird durch Strahlung auch von der Umgebung auf den Körper übertragen $\rightarrow$ Absorption.

- Temperatur, Art und geometrische Anordnung der umgebenden Körper spielen eine wichtige Rolle.

Anders als bei Wärmeleitung und Konvektion:

> Emission und Absorption von Strahlungsenergie finden auch statt, wenn der Körper im Wärmegleichgewicht mit der Umgebung ist.

Wegen des 2. Hauptsatzes ist sofort klar, dass im Wärmegleichgewicht mit der Umgebung die absorbierte und emittierte Strahlungsenergien gleich groß sein müssen.

Strahlung kann Körper durchdringen → Transmission

und von ihnen reflektiert werden → Reflexion.

Elektromagnetische Strahlung

- gewöhnlich ein Gemisch verschiedener Wellenlängen oder Frequenzen (im sichtbaren Bereich durch Farben charakterisiert).

- Die Wellenlänge der Strahlung λ und die Frequenz ν sind durch die Ausbreitungsgeschwindigkeit c der Strahlung verknüpft:

$$\lambda = c/\nu$$

- Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c hängt vom Medium und von der Wellenlänge ab $\rightarrow$ Dispersion.

Beispiele: Prisma, Fata Morgana

Im Vakuum ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit die Lichtgeschwindigkeit. Sie eine universelle Konstante c_0.

- Im Vakuum: Ausbreitungsgeschwindigkeit unabhängig von der Wellenlänge:

$$c_0 \approx 300000 \text{ km/s.}$$

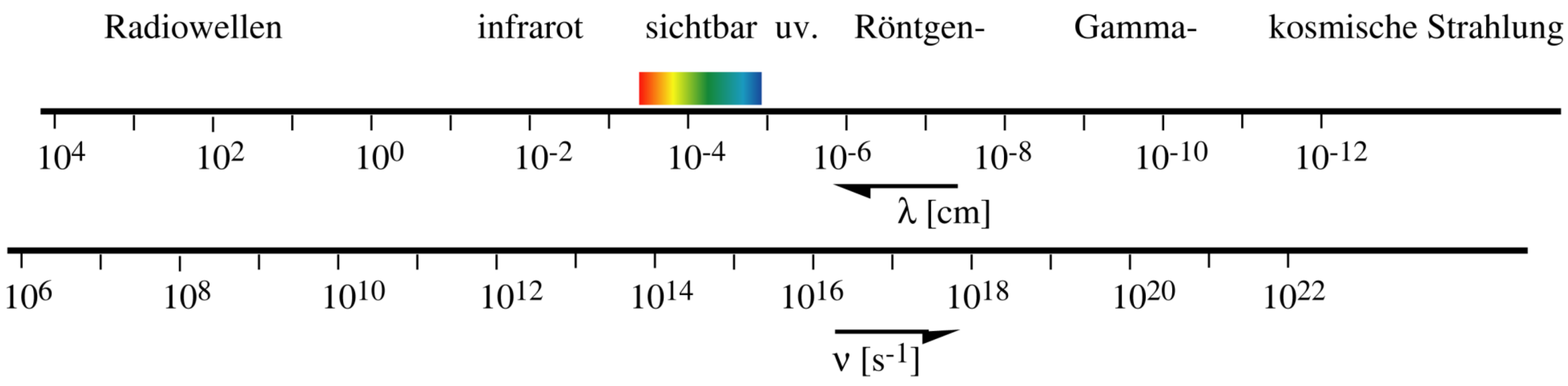
- Erfahrung:

Die Frequenz ν des Lichtes ist unabhängig vom Medium,

Wellenlänge λ und Ausbreitungsgeschwindigkeit c ändern sich.

Wellenlängen und Frequenzen der elektromagnetischen Strahlung variieren in einem sehr weiten Bereich.

Das für Menschen sichtbare Licht deckt nur einen sehr kleinen Bereich ab.



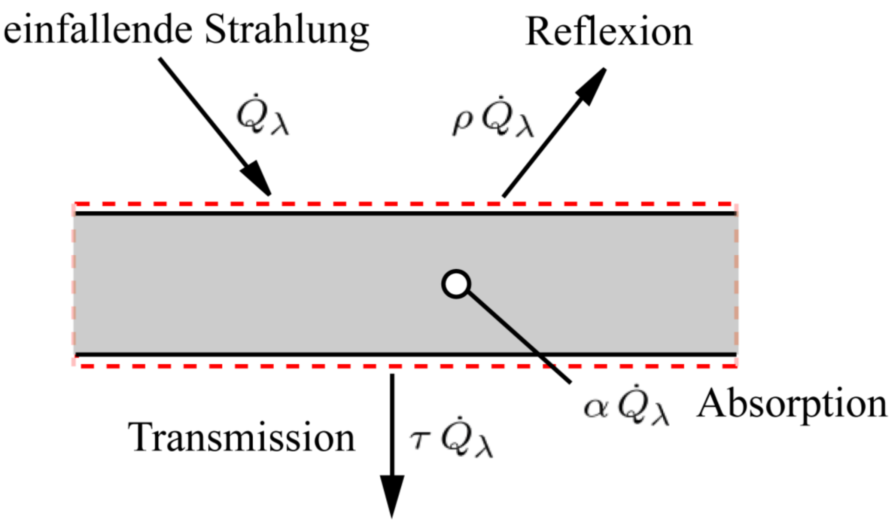
Unterschiedlichen Wellenlängen kommt im Allgemeinen eine unterschiedliche Strahlungsintensität zu:

→ Strahlungsspektrum

5.2 Reflexion, Absorption und Transmission

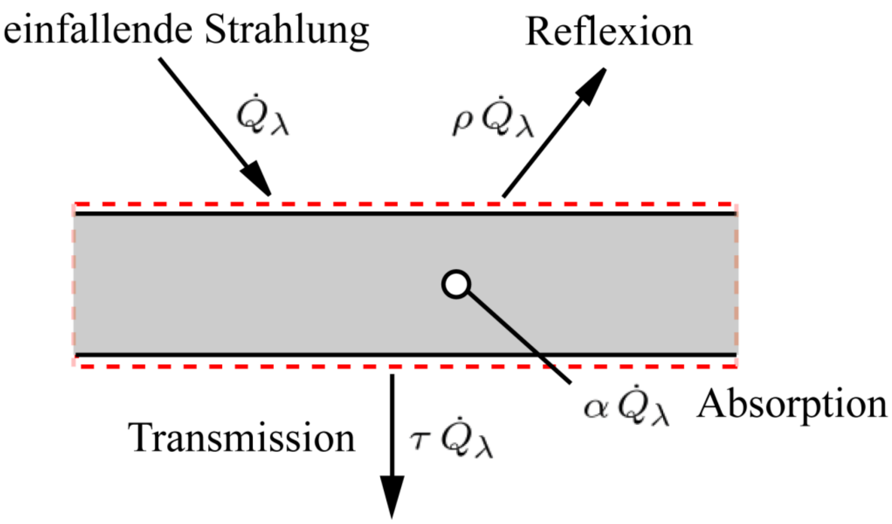
Die von einem Strahlenbündel auf die Oberfläche eines Körper übertragene Energie wird zu einem Teil reflektiert $\rightarrow$ Reflexion.

Das Reflexionsvermögen ρ bezeichnet den Anteil der einfallenden Strahlung, der von der Oberfläche zurückgeworfen wird.



Der nichtreflektierte Teil der Strahlung wird vom Körper zu einem Teil absorbiert $\rightarrow$ Absorption, und durchgelassen $\rightarrow$ Transmission.

Diesen beiden Prozessen zugeordnet sind das Absorptionsvermögen α und das Transmissionsvermögen τ.



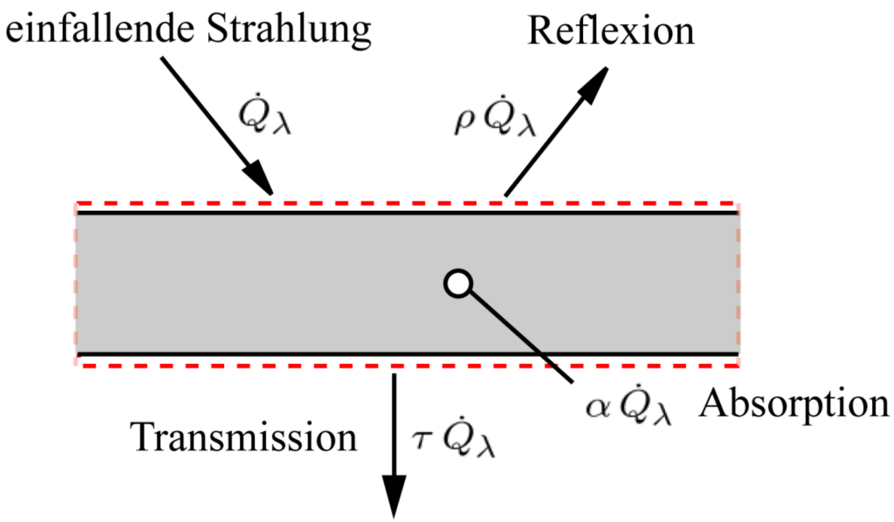
Reflexions-, Absorptions- und Transmissionsvermögen sind i.A. wellenlängenabhängig:

$$\rho_\lambda = \rho(\lambda)\,,\;\; \alpha_\lambda = \alpha(\lambda)\,,\;\; \tau_\lambda = \tau(\lambda)$$

Definitionen: $\rho(\lambda) = \frac{\dot{Q}_{\lambda\rho}}{\dot{Q}_\lambda}\,, \quad \tau(\lambda) = \frac{\dot{Q}_{\lambda\tau}}{\dot{Q}_\lambda}\,, \quad \alpha(\lambda) = \frac{\dot{Q}_{\lambda\alpha}}{\dot{Q}_\lambda}$

Die Bilanz der drei Prozesse liefert:

$$\rho(\lambda) + \alpha(\lambda) + \tau(\lambda) = 1$$



Absorptionsvermögen abhängig von:

- Material und der Wellenlänge des einfallenden Lichtes,
- Oberflächenbeschaffenheit und der Oberflächentemperatur

Jedoch unabhängig von der einfallenden Strahldichte.

Festkörper insbesondere elektrische Leiter:

- absorbieren Strahlung i. A. in sehr dünnen Schichten nahe der Oberfläche.

Diese Körper sind für Strahlung praktisch undurchlässig, $\tau = 0$.

Hier gilt:

$$\rho(\lambda) + \alpha(\lambda) = 1$$

„Schwarze Körper“:

absorbieren <u>alle</u> Strahlung und strahlen wellenlängenunabhängig:

$$\rho = \tau = 0: \qquad \alpha(\lambda) = \alpha = 1$$

„Graue Körper“:

strahlen diffus und wellenlängenunabhängig:

$$\rho(\lambda) = \rho\,, \quad \alpha(\lambda) = \alpha\,, \quad \tau(\lambda) = \tau\,, \quad \rho + \alpha + \tau = 1$$

Gase

- reflektieren im allgemeinen Strahlung nicht, $\rho = 0$:

$$\alpha(\lambda) + \tau(\lambda) = 1$$

Beispiele Kohlendioxid und Wasser:

Gut durchlässig für kurzwellige Strahlung (Sonnenlicht),

absorbiert im tiefen Infraroten $\rightarrow$„Klimagase”

5.2.1 Schwarze Körper

Definition:

Ein Körper, der alle auftreffende Strahlung vollständig absorbiert, wird als vollkommen schwarz bezeichnet.

Ein schwarzer Körper muss drei Bedingungen erfüllen:

- seine Oberfläche darf keine Strahlung reflektieren, $\rho = 0$
- die Streuung innerhalb des Körpers muss so klein sein, dass keine Strahlung unabsorbiert wieder austritt
- die Ausdehnung des Körpers muss ein Mindestmaß aufweisen, damit keine Strahlung unabsorbiert wieder heraustritt

Kein natürlicher Körper erfüllt alle drei Bedingungen bis zur Vollkommenheit.

Approximationen schwarzer Körper: Hohlraumstrahlung

Ein Körper K sei undurchlässig, $\tau = 0$, und von einer ebenfalls undurchlässigen Oberfläche mit gleichmäßiger Temperatur umgeben.

Der Körper soll mit seiner Umgebung im Wärmegleichgewicht stehen.

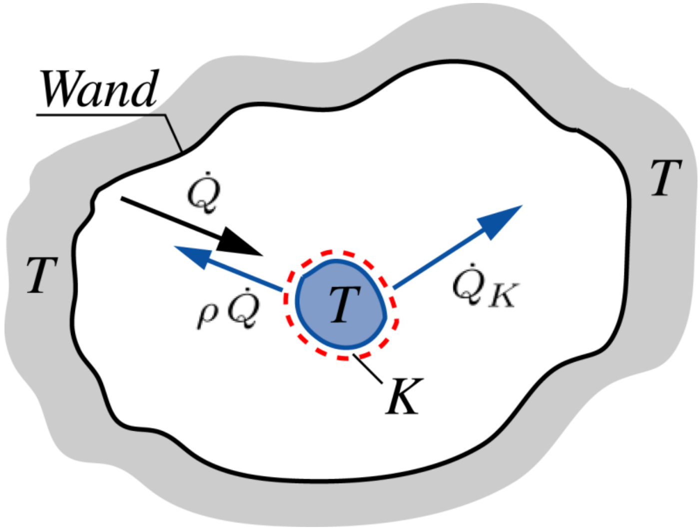
Dem Körper wird dann ein Energiestrom $\dot{Q}$ (in W/m^2) zugeführt.

Auffallende Energie:

Anteil ρ wird reflektiert,

Anteil α absorbiert

(kommt dem Körper als Innere Energie zugute).



Der Körper selbst emittiert einen Energiestrom, dessen Betrag $\dot{Q}_K$ durch den Stoff des Körpers und durch seine Temperatur festgelegt ist.

Körper mit seiner Umgebung im Gleichgewicht:

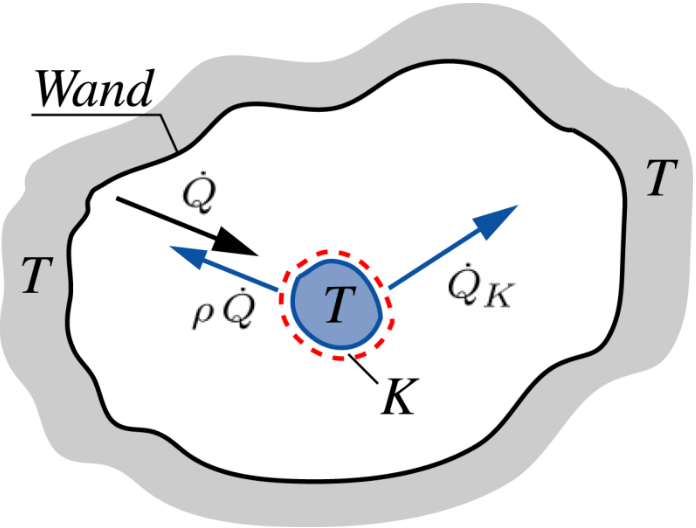
Die zu- und abgeführten Energien müssen gleich groß sein.

Andernfalls würden sich im Widerspruch zum 2. Hauptsatz die Temperaturen des Körpers oder der Umgebung ändern.

Die Bilanz liefert: $\dot{Q} = \dot{Q}_K + \rho\,\dot{Q}$

Da nach Voraussetzung der Körper undurchlässig ist ($\tau = 0$, $\rho + \alpha = 1$), gilt auch:

$$\dot{Q} = (\rho + \alpha)\dot{Q}$$



Es folgt:

$$\dot{Q}_K / \dot{Q} = \alpha \leq 1$$

Im Wärmegleichgewicht ist damit das Verhältnis von emittierter zu eingestrahlter Energie durch das Absorptionsvermögen des strahlenden Körpers bestimmt.

Auf die Wellenlänge der Strahlung wurde bei dieser Ableitung kein Bezug genommen. Die Aussage gilt für jede Wellenlänge und damit auch für die Gesamtstrahlung.

Für einen schwarzen Körper gegebener Temperatur ist wegen $\alpha = 1$ im Wärmegleichgewicht:

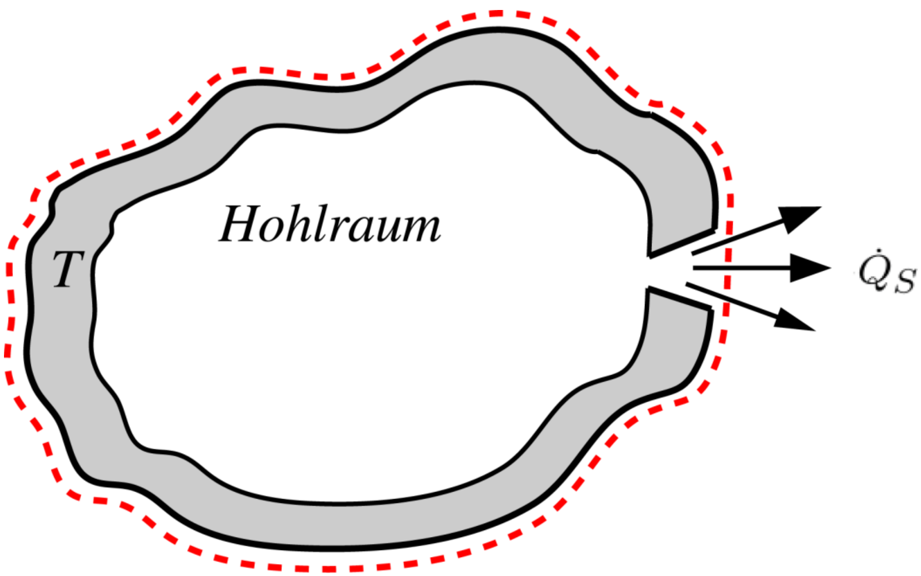
$$\dot{Q}_K = \dot{Q}$$

Das heißt, er emittiert eine in Art und Strahldichte genau gleiche Strahlung, wie sie im Inneren eines Hohlraums gleicher Wandtemperatur herrschen würde.

Die Strahlung eines schwarzen Körpers $K \equiv S$ ist deshalb mit der Strahlung identisch, die ein Hohlraum gleicher Temperatur abgeben würde:

$$\dot{Q}_S = \dot{Q}$$

Die Strahlung eines schwarzen Körpers wird deshalb experimentell dadurch verwirklicht, dass ein Hohlraum auf einer bestimmten gleichmäßigen Temperatur gehalten und eine kleine Öffnung vorgesehen wird, aus der die Schwarzkörperstrahlung austreten kann.



Je größer der Hohlraum und je kleiner die Öffnung, desto besser wird die Schwarzkörperstrahlung approximiert, die durch die genannten drei Bedingungen definiert ist.

5.2.2 Kirchhoffscher Satz

Für reale Strahler ist das Absorptionsvermögen immer kleiner als eins: $\alpha < 1$.

$$\dot{Q}_K / \dot{Q} = \alpha \ < \ 1$$

Existiert Wärmegleichgewicht mit der Umgebung, so fordert der 2. Hauptsatz, dass dann auch das Emissionsvermögen immer kleiner als dasjenige des schwarzen Körpers ist.

Man definiert das Emissionsvermögen deshalb als das Verhältnis der vom Körper ausgestrahlten Energie zu derjenigen des schwarzen Körpers.

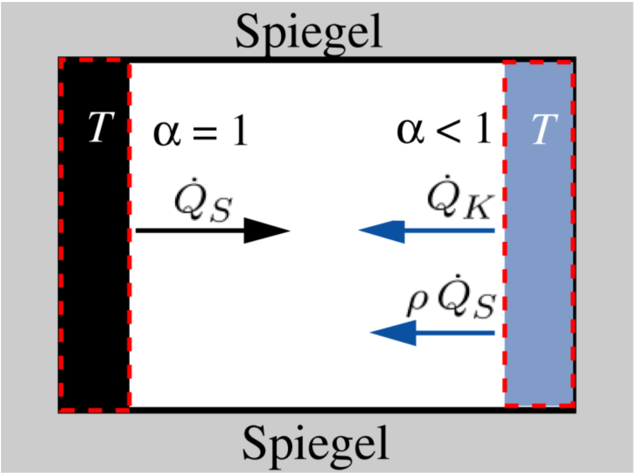
$$\varepsilon = \dot{Q}_K / \dot{Q}_S$$

Wir betrachten ein Gedankenexperiment um einen Zusammenhang zwischen α und ε herzustellen.

Gedankenexperiment zur Bestimmung des Emissionskoeffizienten ε

Zwei Flächen gleicher Temperatur, eine ist schwarzer Strahler.

Der Raum zwischen den Flächen sei nach außen adiabat abgeschlossen, $\tau = 0$, und seitlich ideal verspiegelt, $\rho = 1$.



	Emission	Absorption
Realer Körper	$\dot{Q}_K$	$\alpha\,\dot{Q}_S$
Schwarzer Körper	$\dot{Q}_S$	$\dot{Q}_K + \rho\,\dot{Q}_S$

Im Gleichgewicht gilt Emission = Absorption für jeden der Körper:

$$\dot{Q}_K = \alpha\,\dot{Q}_S\,, \qquad \dot{Q}_S = \dot{Q}_K + \rho\,\dot{Q}_S = \dot{Q}_K + (1-\alpha)\,\dot{Q}_S$$

Daraus folgt das Kirchhoffsche Gesetz:

$$\alpha = \frac{\dot{Q}_K}{\dot{Q}_S} = \varepsilon$$

Kirchhoffsches Gesetz

Emissionsvermögen und Absorptionsermögen einer Oberfläche sind bei gegebener Temperatur gleich.

Die Aussage gilt auch für jede Wellenlänge: $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda$

Daraus ergibt sich, dass ein Körper diejenigen Wellenlängen besonders stark emittiert, in denen er auch stark absorbiert.

Speziell:

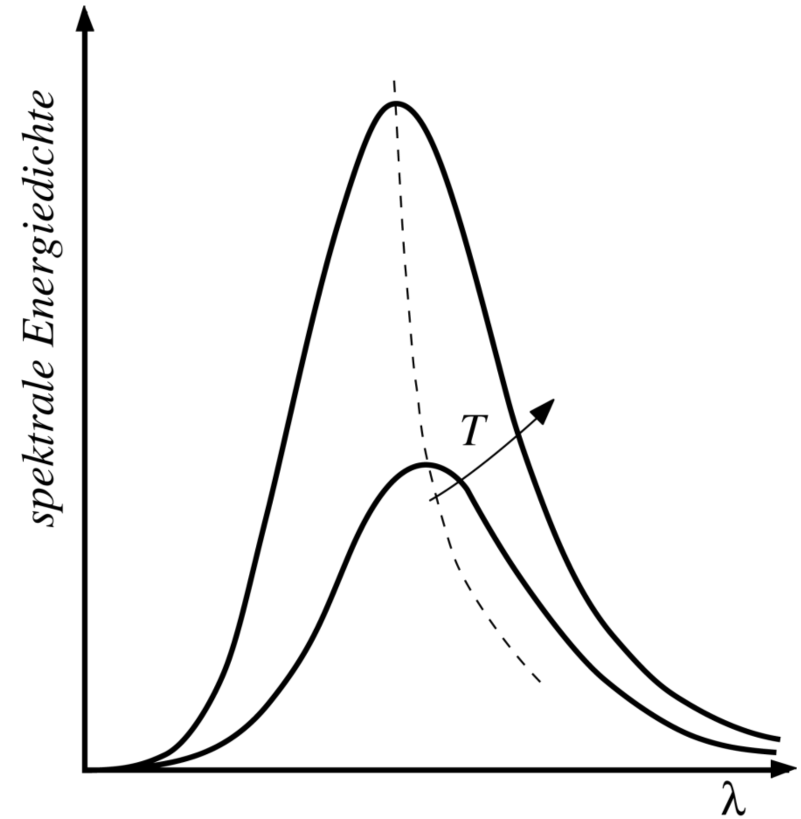
für einen schwarzen Körper ist $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda = 1$

ein Körper, für den für alle Wellenlängen $\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda = const < 1$ gilt, heißt grauer Körper

5.3 Die spektrale Energieverteilung der schwarzen Strahlung

In einem Hohlraum (vgl. 5.2-7 bzw. 5.2-8) befindet sich Strahlung, deren Energie in ganz bestimmter Weise über die Frequenzen verteilt ist:

Spektrale Energiedichte in W/m/m²: $I = I(T, \lambda)$



Messungen liefern qualitativ die nebenstehende Verteilung für die spektrale Energiedichte.

Planck konnte die spektrale Energiedichte des schwarzen Körpers theoretisch ableiten. Das Plancksche Strahlungsgesetz lautet:

$$I(T, \lambda) = \frac{2\pi\, h\, c_0^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{h\, c_0/\lambda}{k\, T}) - 1}$$

Darin sind c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum und k die Boltzmannkonstante.

Für höhere Temperaturen steigt die abgestrahlte Energie für jede Wellenlänge.

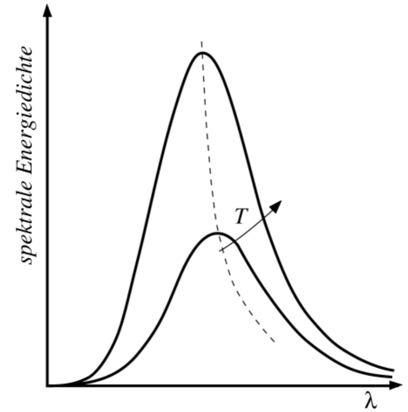
Das Maximum verschiebt sich gleichzeitig zu kürzeren Wellenlängen hin.

Je heißer ein Strahler wird, desto weiter verschiebt sich das Maximum aus dem infraroten in den sichtbaren Bereich, über das Rote ins Gelbe und weiter ins Blaue → Wiensches Verschiebungsgesetz.

Aus der Bedingung $\frac{\partial I(T,\lambda)}{\partial \lambda}|_{\lambda=\lambda_W} = 0$ folgt $\frac{h\,c_0/\lambda_W}{k\,T} \frac{\exp(\frac{h\,c_0/\lambda_W}{k\,T})}{\exp(\frac{h\,c_0/\lambda_W}{k\,T}) - 1} = 5$

mit der Lösung:

$$\lambda_W = \frac{1}{4,965} \frac{h\,c_0}{k\,T}$$



Beispiel Sonnenlicht:

- nahezu schwarze Strahlung bei 6000 K,

- Maximum im Bereich des sichtbaren grünen Lichtes!

- Die Empfindlichkeit der Rezeptoren unserer Augen sowie die Photosynthese, sind also optimal auf das Sonnenlicht angepasst.

5.3.1 Stefan-Boltzmannsches Gesetz

Die Fläche unter der Kurve, also die Gesamtintensität der vom schwarzen Körper abgestrahlten Energie, nimmt mit steigender Temperatur sehr stark zu.

$$\dot{Q}(T) = \int_0^\infty I(T,\lambda)\,\mathrm{d}\lambda\,, \qquad [\dot{Q}] = \mathrm{W/m^2}$$

Stefan fand dafür 1879 empirisch ein Gesetz, das von seinem Schüler Boltzmann 1884 theoretisch abgeleitet wurde:

$$\dot{Q}_S = \sigma\, T^4$$

Die darin auftretende Konstante σ heißt Stefan-Boltzmann-Konstante.

Sie ergibt sich mit der Planckschen Formel zu:

$$\sigma = \frac{2\pi^5}{15}\frac{k^4}{c_0^2\,h^3} = 5{,}6703\cdot 10^{-8}\,\mathrm{W/(m^2\,K^4)}$$

Approximiert man den Strahler als grauen Körper, so ist die abgestrahlte Wärmestrom gegeben durch

$$\dot{Q}_{\varepsilon}(T) = \varepsilon(T)\,\sigma\,T^4$$

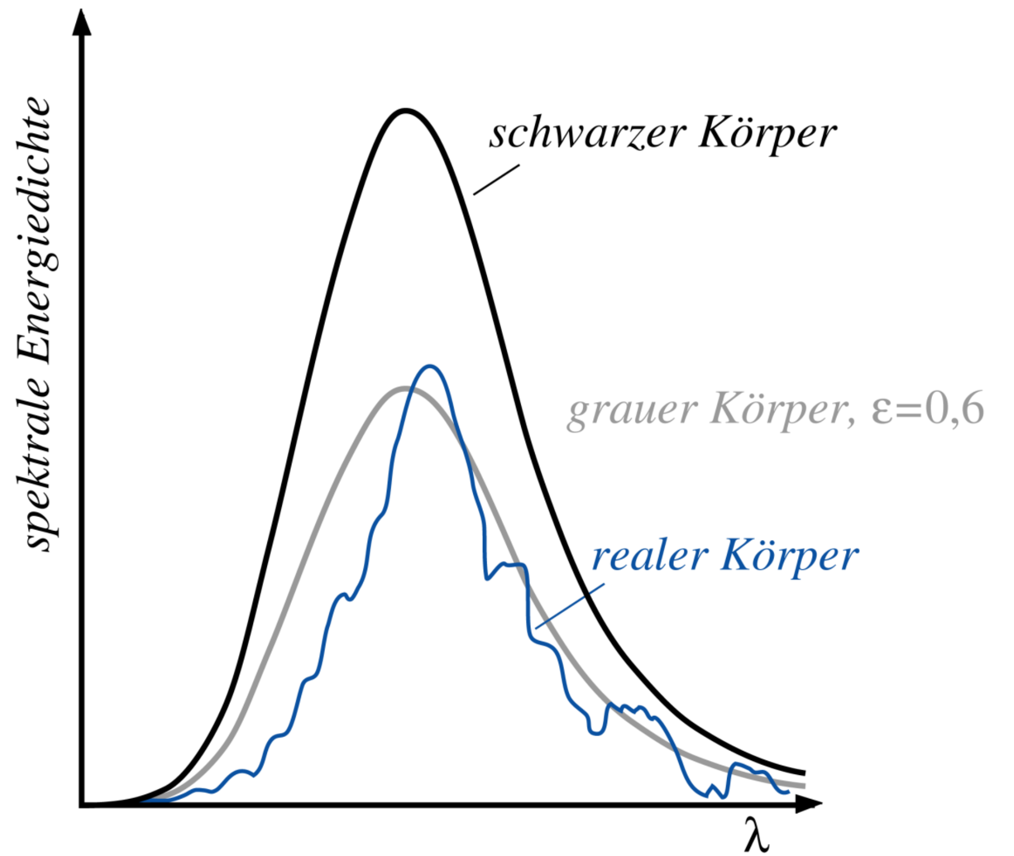
Nach dem Kirchhoffschen Gesetz ergibt sich für die Gesamtwärmebilanz eines grauen Körpers beim Wärmeaustausch mit einer Umgebung der Temperatur T_u:

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\varepsilon}(T) - \dot{Q}_{\alpha}(T_u) = \varepsilon(T)\,\sigma\,(T^4 - T_u^4)$$

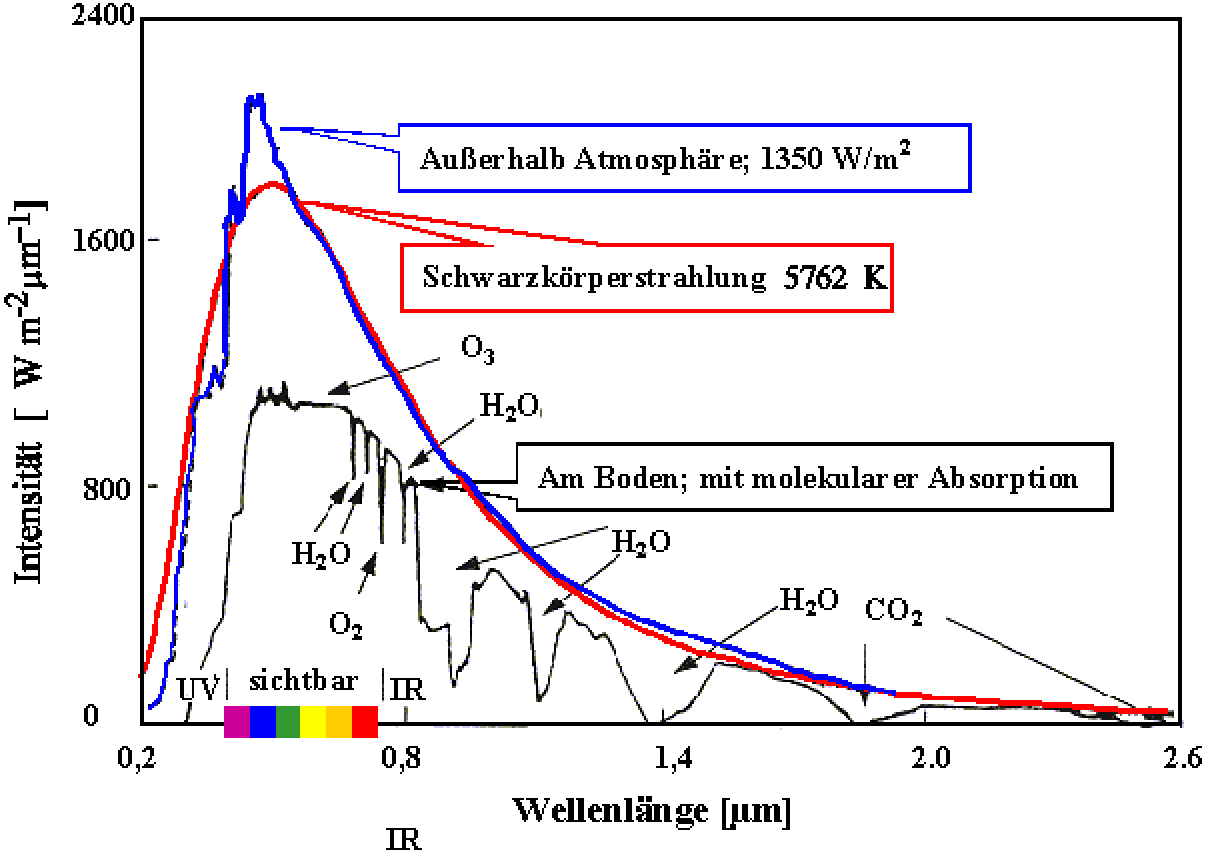
5.4 Die spektrale Energieverteilung realer Körper

Wirkliche Körper zeigen ein sehr komplexes Strahlungsverhalten, dass durch den molekularen Aufbau des Stoffes bestimmt ist.

Schematisch ist die spektrale Energiedichte eines realen Körpers für eine bestimmte Temperatur im Vergleich zum Strahlungsverhalten eines schwarzen und grauen Körper gleicher Temperatur nach dem Planckschen Strahlungsgesetz dargestellt.



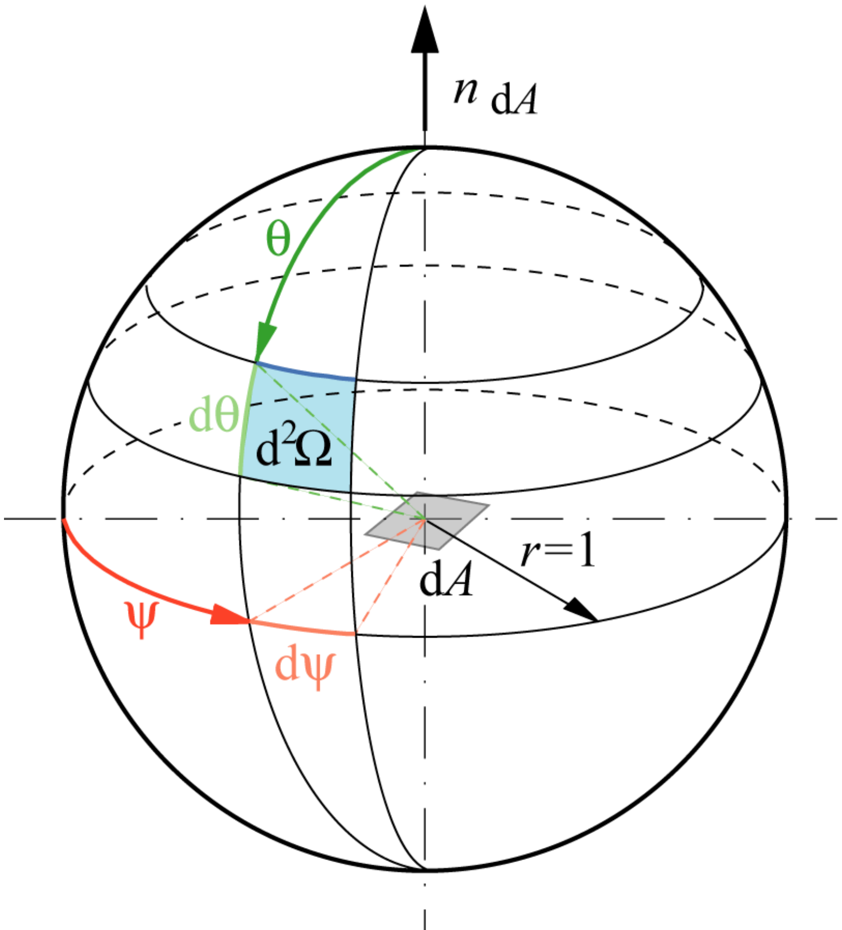
Beispiel: Strahlungsspektrum der Sonne



5.5 Strahldichte

Bisher haben wir die insgesamt von einem Körper emittierte Strahlung betrachtet.

Strahlungsaustausch erfolgt jedoch richtungsabhängig.

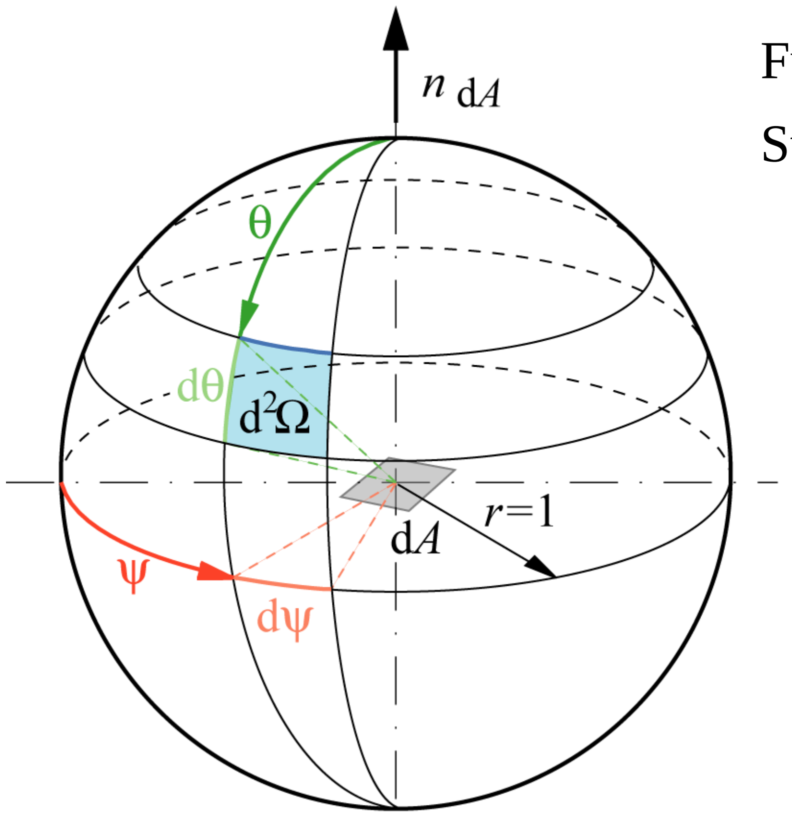


Zur Diskussion der Richtungsabhängigkeit der Strahlung ausgesandt von einem Flächenelement dA, legen wir um das Flächenelement eine Kugel mit dem Einheitsradius $r = 1$.

Die Normale des Flächenelement definiert die Polachse $\boldsymbol{n}_{\mathrm{d}A}$ der Kugel.

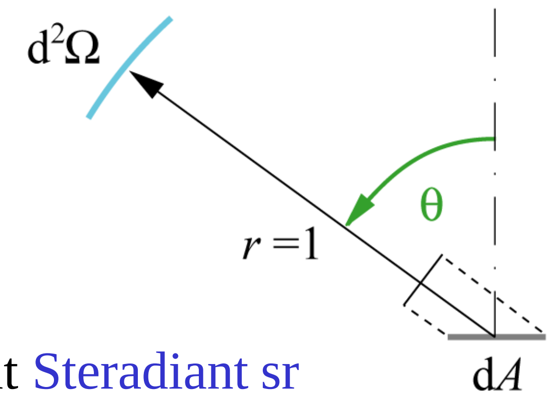
Da die Strahlung einen endlichen Raum ausfüllt, kann sie nicht von einem einzigen Punkt ausgesandt werden.

Jeder Punkt des gegenüber der Kugeloberfläche verschwindend kleinen, aber doch endlichen Flächenelementes bildet einen Strahlenkegel mit dem räumlichen Öffnungswinkel $d^2\Omega$, auch Raumwinkel genannt .



Für den Öffnungswinkel eines solchen Strahlenkegels gilt:

$$d^2\Omega = \sin\theta \, d\psi \, d\theta$$



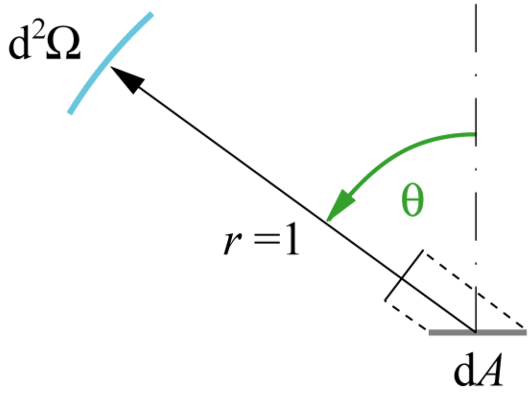
Seine Einheit wird mit Steradiant sr angegeben.

Die Gesamtheit aller dieser Strahlenkegel aus dA liefert den endlichen Beitrag an Strahlung durch den Raumwinkel. Diese Gesamtheit bildet ein Strahlenbündel.

Obwohl sich die Strahlung in verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich ausbreitet, ist die Strahlung in allen Strahlenkegeln des Strahlenbündels mit höherer Ordnung gleich, wenn dA differentiell klein ist.

Die Energie, die das Raumwinkelelement durchstrahlt, wird Strahlungsfluss genannt.

Dieser Strahlungsfluss $\mathrm{d}^3\dot{\phi}$ ist nach dem Lambertschen Gesetz zur Strahldichte L in W/(m²sr) aus dA, zum Raumwinkel und zur Projektion der Ebene auf das Strahlenbündel proportional:



$$\mathrm{d}^3\dot{\phi} = L\,\mathrm{d}^2\Omega\,\cos\theta\,\mathrm{d}A = L\sin\theta\,\cos\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\psi\,\mathrm{d}A$$

Die insgesamt in den oberen Halbraum HR je Flächen- und Zeiteinheit ausgestrahlte Strahlungsflussdichte ergibt sich aus Integration zu:

$$\dot{Q} = \iint_{\mathrm{HR}} \mathrm{d}^3\dot{\phi} = \iint_{\mathrm{HR}} L \cos\theta \, \mathrm{d}^2\Omega = \int_{\psi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} L \sin\theta \, \cos\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\psi$$

Die Einheit ist:

$$[\dot{Q}] = \frac{\mathsf{W}}{\mathsf{m}^2}$$

Ist die Strahldichte L von der Richtung unabhängig, liefert die Integration:

$$\dot{Q} = \pi L$$

Schwarze Körper und graue Körper strahlen richtungsunabhängig, diffus.

Beispiel: <u>Nichtleiter</u> zeigen in guter Näherung ein solches Verhalten.

Bei vielen technischen Oberflächen ist dagegen eine Richtungsabhängigkeit der Strahlung zu beobachten.

Beispiel: <u>Elektrisch leitende Materialien</u> strahlen richtungsabhängig (metallischer Glanz).

5.6 Energiedichte der Strahlung

Die von einer Fläche ausgehende Strahlung verteilt sich mit Lichtgeschwindigkeit in den gesamten Raum.

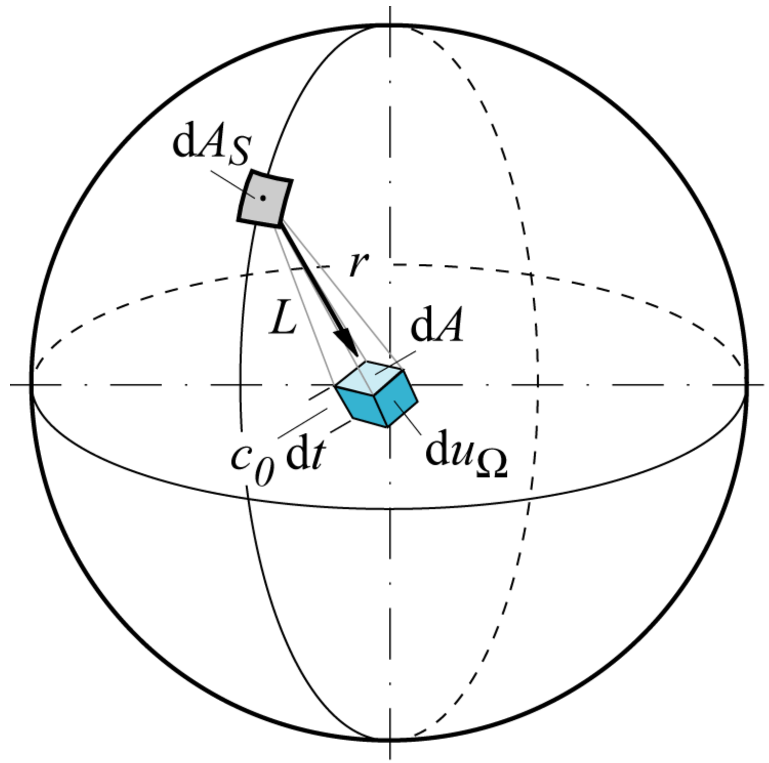
Die lokale Energiedichte im Raum hängt von der Strahldichte ab, die von der Oberfläche ausgeht sowie von der Geometrie der Oberfläche.

Zwei geometrische Extremfälle können unterschieden werden:

Der Raum wird ganz von einer strahlenden Oberfläche umschlossen → Hohlraumstrahlung

oder

die Strahlung kommt nur aus einer Richtung → Strahlung von der Sonne zur Erde .



Voraussetzung:

Abmessungen der strahlenden Flächen sehr klein gegenüber ihrem Abstand.

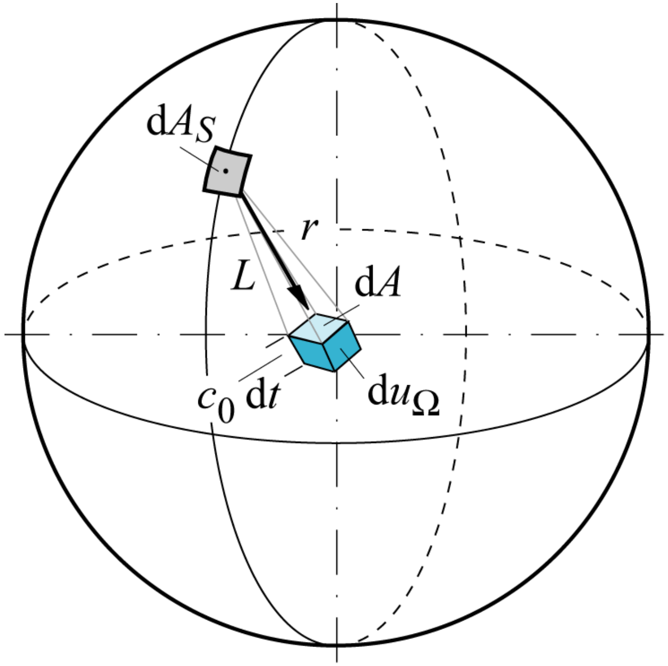
Im Zeitintervall dt wird vom Flächenelement dA_S durch die von dort ausgehende Strahldichte L in W/(m^{2}sr) die Energie

$$L\,\mathrm{d}A_S\,\frac{\mathrm{d}A}{r^2}\,\mathrm{d}t$$

durch das Flächenelement dA geschickt, die sich auf das Volumen

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}A\,c_0\,\mathrm{d}t$$

verteilt.



Definiert man eine lokale Energiedichte du_Ω in J/m^3, so gilt für die Energie im Volumen dV aus dem Flächenelement dA_S :

$$\mathrm{d}u_\Omega\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}u_\Omega\,\mathrm{d}A\,c_0\,\mathrm{d}t = L\,\mathrm{d}A_S\,\frac{\mathrm{d}A}{r^2}\,\mathrm{d}t \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}u_\Omega = \frac{L}{c_0}\,\frac{\mathrm{d}A_S}{r^2}$$

Für die lokale Energiedichte

$$\mathrm{d}u_\Omega = \frac{L}{c_0} \frac{\mathrm{d}A_S}{r^2}$$

erhalten wir mit dem Raumwinkel

$$\mathrm{d}^2\Omega = \frac{\mathrm{d}A_S}{r^2}\,,$$

unter dem das Flächenelement dA_S von dA aus gesehen wird, den Zusammenhang

$$\mathrm{d}u_\Omega = \frac{L}{c_0}\,\mathrm{d}^2\Omega\,.$$

Eine endliche Energiedichte wird erst durch die Bestrahlung aus einem endlich großen Raumwinkel Ω, zum Beispiel durch die Sonnenscheibe, hervorgerufen:

$$u_\Omega = \int_\Omega \frac{L}{c_0}\, \mathrm{d}^2\Omega'$$

Ist die Strahldichte L auf dem Flächenelement für einen geschlossenen Hohlraum richtungsunabhängig, so ergibt die Integration über den gesamten Raumwinkel $\Omega = 4\pi$:

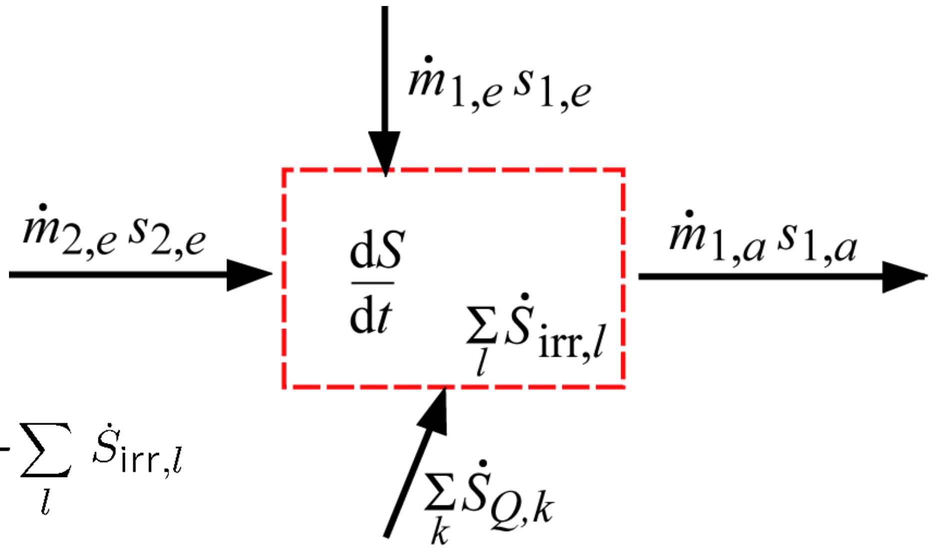
$$u = 4\pi\, \frac{L}{c_0}$$

Diese Verhältnisse liegen bei einem Hohlraum konstanter Themperatur vor, wie wir ihn zur Darstellung eines schwarzen Körpers benutzt haben (vergl. 5.5-4 und 5.3-4):

$$u_S = 4\pi\, \frac{L_S}{c_0} = 4\, \frac{\dot{Q}_S}{c_0} = 4\, \frac{\sigma\, T^4}{c_0}\,, \qquad [u_S] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3}$$

5.7 Entropie der Strahlung eines schwarzen Körpers

Für die Entropie eines Bilanzraumes gilt nach dem 2. Hauptsatz allgemein:

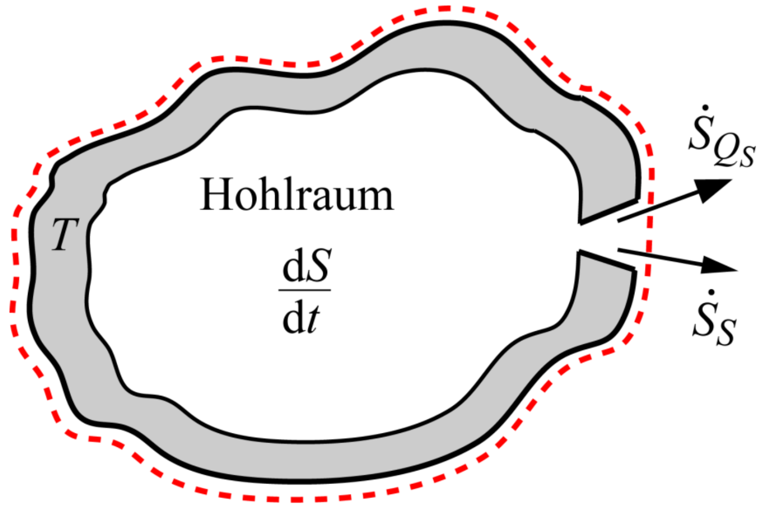


$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \sum_i \dot{m}_{i,e}\,s_{i,e} - \sum_j \dot{m}_{j,a} s_{j,a} + \sum_k \dot{S}_{Q_k} + \sum_l \dot{S}_{\mathrm{irr},l}$$

Danach ändert sich die Entropie durch ein- und austretende Massenströme, durch Wärmeübergang aus der Umgebung und durch Irreversibilitäten im System.

Wir wollen diese Bilanz auf den strahlenden Hohlraum anwenden und uns dadurch überzeugen, dass die Strahlung einen Entropiestrom mit sich führen muss.

Aus dem Hohlraum entweicht ein Strahlungsstrom, der Energie mit sich führt. Wird dem Körper keine Wärme zugeführt, muss die Temperatur seiner Wandungen kontinuierlich abnehmen.



Da keine Massenströme ein- oder austreten, liefert die Entropiebilanz:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \dot{S}_S + \sum_l \dot{S}_{\mathrm{irr},l}$$

Da sich der strahlende Hohlraum abkühlt, muss seine Entropie abnehmen.

Die austretende Strahlung muss also eine Entropie mitführen, die größer ist als eine durch den Strahlungsaustausch vorhandene, irreversible Entropieproduktion:

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} < 0 \quad \Rightarrow \quad -\dot{S}_S > \sum_l \dot{S}_{\mathrm{irr},l} = \dot{S}_{\mathrm{irr}}$$

Für den einfachen Fall der schwarzen Strahlung können wir eine Formel für den Entropiestrom herleiten.

5.7.1 Entropiestrahldichte und Entropiedichte

Der Entropiestrom $\dot{S}$ in W/(m²K), der von einer Oberfläche in den Halbraum ausgestrahlt wird, lässt sich in Analogie zur Strahldichte *L* (vgl. 5.5-3) mit der Entropiestrahldichte *K* formulieren. Für den schwarzen Strahler, Index *s*, gilt:

$$\dot{S}_S = \pi K_S \;, \qquad [K_S] = \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2\,\mathrm{K}}$$

Und analog zur Energiedichte (vgl. 5.6-4) kann auch die Entropiedichte in J/(m³K) der schwarzen Strahlung im Raumelement Ω angegeben werden:

$$s_{S\Omega} = \int_{\Omega} \frac{K_S}{c_0}\,\mathrm{d}^2\Omega = 4\pi\,\frac{K_S}{c_0}$$

In einem Hohlraum vom Volumen *V* ist demnach eine schwarze Strahlung mit der Energie $U_S = u_S\,V$ und einer Entropie $S_S = s_S\,V$ enthalten.

Da wir schon einen analytischen Ausdruck für die Energie U_S kennen, können wir leicht die Formel für die Entropie S_S ableiten (Methoden aus Kap. 1).

Energie $U_S = u_S\, V$ und Entropie $S_S = s_S\, V$ sind durch die Fundamentalgleichung für die Entropie miteinander verknüpft:

$$T\,\mathrm{d}S_S = \mathrm{d}U_S + p\,\mathrm{d}V \qquad (*)$$

Darin kommen noch die Temperatur T und der Strahlungsdruck p vor.

Andererseits lässt sich, da die Entropie eine Zustandsgröße ist, ihr vollständiges Differential anschreiben:

$$S = S(U,V) \quad \Rightarrow \quad \mathrm{d}S_S = \left(\frac{\partial S_S}{\partial U_S}\right)_V \mathrm{d}U_S + \left(\frac{\partial S_S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$

Wir betrachten dazu den isochoren Prozess der Hohlraumstrahlung.

Findet die Änderung im Gleichgewicht statt, also so langsam, dass zu jedem Zeitpunkt wieder Schwarzkörperstrahlung vorliegt, so gilt aus dem Vergleich von Fundamentalgleichung (*) und vollständigem Differential bei isochorer Zustandsänderung:

$$\left(\frac{\partial S_S}{\partial U_S}\right)_V = \left(\frac{\partial s_S}{\partial u_S}\right)_V = \frac{1}{T}$$

Die Integration liefert mit $u_S = 4\,\frac{\sigma\,T^4}{c_0}$:

$$s_S = \int \frac{\mathrm{d}u_S}{T} = \int \frac{1}{T}\,\frac{\mathrm{d}u_S}{\mathrm{d}T}\,\mathrm{d}T = \int \frac{1}{T}\,16\,\frac{\sigma}{c_0}\,T^3\,\mathrm{d}T = \frac{16}{3}\,\frac{\sigma\,T^3}{c_0}\,, \qquad [s_S] = \frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}^3\,\mathrm{K}}$$

Aus dem Vergleich mit

$$s_{S\Omega} = 4\pi\,\frac{K_S}{c_0}$$

folgt für die Entropiestrahldichte: $K_S = \frac{4}{3}\,\frac{\sigma}{\pi}\,T^3$

5.7.2 Weitere Eigenschaften der Schwarzkörperstrahlung

Die Kenntnis der Inneren Energie der Schwarzkörperstrahlung

$$U_S = u_s V = 4\,\frac{\sigma}{c_0}\,T^4\,V$$

und der Entropie der Schwarzkörperstrahlung:

$$S_S = s_s V = \frac{16}{3}\,\frac{\sigma\,T^3}{c_0}\,V$$

erlaubt es uns einen Strahlungsdruck p_S zu definieren*).

Mit der Freien Inneren Energie $A = U - TS$ gilt allgemein $p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ und daher

$$p_S = \frac{4}{3}\,\frac{\sigma}{c_0}\,T^4$$

Wir finden, dass der Strahlungsdruck keine Funktion des Volumens ist und mit der 4. Potenz der Temperatur steigt.

*) vergl. das Beispiel Photonengas in Kap. 1

Diskussion der Größenordung des Strahlungsdruckes

Bei gewöhnlichen Temperaturen ist der Strahlungsdruck außerordentlich klein.

Mit $\sigma \approx 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ W/m^2/K^4 und $c_0 \approx 300.000$ km/s ergibt sich bei T ≈ 300 K lediglich ein Strahlungsdruck von $p_S\,(300\text{ K}) \approx 2 \cdot 10^{-8}$ bar.

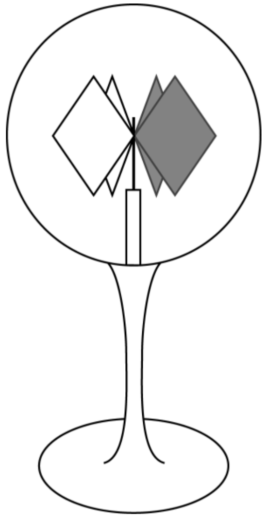
Im Kern der Sonne, wo Temperaturen von $15 \cdot 10^6$ K herrschen, ergibt sich dagegen ein Strahlungsdruck von $p_S\,(15 \cdot 10^6\text{ K}) \approx 1{,}3 \cdot 10^{11}$ bar. Dieser Druck ist für das Gleichgewicht der Sonne entscheidend, da er den Gravitationsdruck ausgleichen kann.

Diskussion der Volumenunabhängigkeit

Die Tatsache, dass der Druck nicht vom Volumen abhängt, ähnelt den Verhältnissen, die wir vom Dampfdruck über einer Flüssigkeit im Zweiphasengebiet kennen.

Dies kann wie folgt verstanden werden: Wird das Volumen eines (evakuierten) Hohlraums bestimmter Temperatur T isotherm verringert (vergrößert), werden genau eine bestimmte Anzahl von Photonen der Schwarzkörperstrahlung von den Wänden absorbiert (emittiert), so dass $p_S = U_S/V = u_S$ sich nicht ändert.

Beispiel Lichtmühle

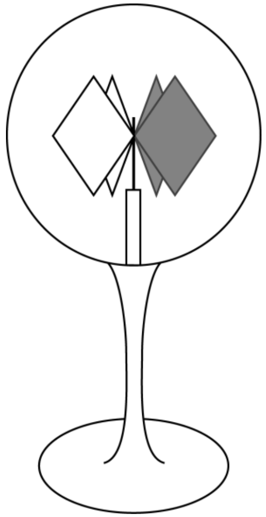


In einem Glaskolben mit sehr geringem Innendruck ist ein Flügelrad drehbar gelagert.

Die Flügel sind einseitig geschwärzt und auf der anderen Seite verspiegelt. Wird eine Lichtquelle auf den Glaskolben gerichtet, so beginnt sich das Flügelrad zu drehen.

Durch welche Phänomene kann das Drehen erklärt werden? Wie hängt die Drehrichtung von den Phänomenen ab? Lagerreibung soll nicht auftreten!

Antwort:

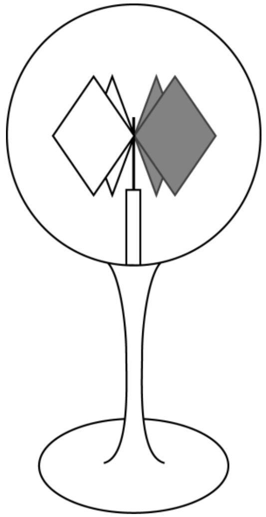


Strahlungsdruck: Das einfallende Licht wird von den geschwärzten Flächen stärker absorbiert als von den verspiegelten. Werden die Photonen als Teilchen betrachtet, so muss von den verspiegelten Flächen eine größere Kraft auf die Photonen übertragen werden als auf die geschwärzten. Der Strahlungsdruck sollte also die Lichtmühle so drehen, dass die verspiegelten Flächen sich von der bestrahlenden Lampe wegdrehen.

Beobachtet im Experiment: eine umgekehrte Drehrichtung ← Radiometereffekt nach Crookes

Außerdem: Mit Licht von Leuchtstofflampen funktioniert die Lichtmühle schlecht, wogegen ein erwärmter Glaskolben die Lichtmühle in Bewegung setzt, ein gekühlter sie sogar in die andere Richtung drehen lässt.

Erklärung durch den Gasdruck:

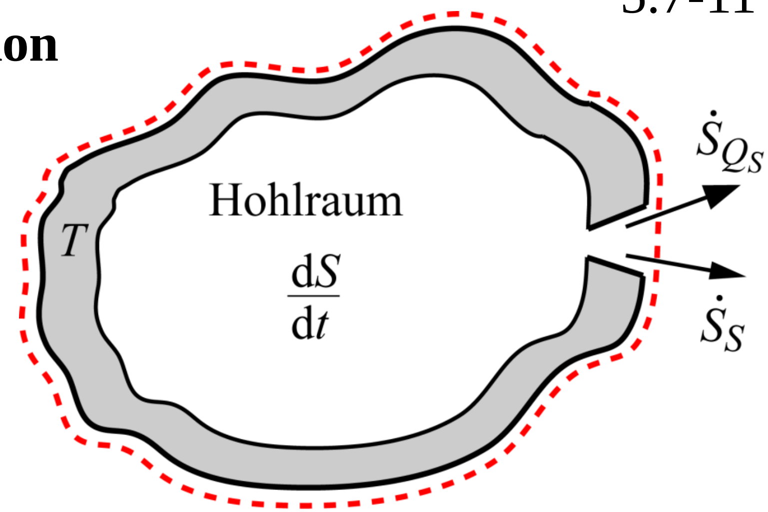


Die Drehrichtung lässt sich aus der mit der Absorption der Strahlung einhergehenden Erwärmung der schwarzen Oberflächen erklären.

Die im Glaskolben befindlichen Gasatome haben deshalb in der Nähe der wärmeren schwarzen Oberflächen eine etwas höhere mittlere kinetische Energie.

Der daraus resultierende Impulsübertrag durch Stöße, interpretiert als Druck, erklärt die beobachtete Drehrichtung.

5.7.3 Entropieproduktion der Strahlungsemission



Für die Entropiestrahlung einer schwarzen Oberfläche -gemeint ist die Öffnung- gilt:

$$\dot{S}_S = \pi K_S = \frac{4}{3}\sigma T^3 = \frac{4}{3}\frac{\dot{Q}_S}{T}$$

Dem Körper wird über die Oberflächenabstrahlung die Strahlungswärme entzogen, damit verbunden ist ein Entropieänderung:

$$\frac{dS}{dt} = \dot{S}_{Q_S} = -\frac{\dot{Q}_S}{T}$$

Aus der Entropiebilanz $\frac{dS}{dt} = -\frac{\dot{Q}_S}{T} = -\dot{S}_S + \dot{S}_{irr}$ lässt sich die Entropieproduktion errechnen:

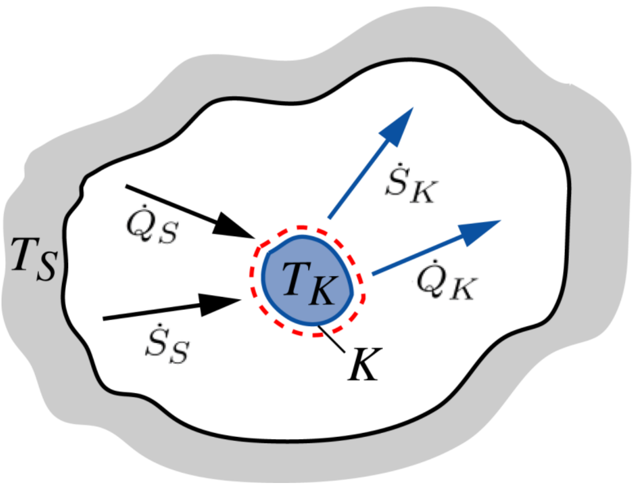
$$\dot{S}_{irr} = \frac{4}{3}\frac{\dot{Q}_S}{T} - \frac{\dot{Q}_S}{T} = \frac{1}{3}\frac{\dot{Q}_S}{T} = \frac{1}{3}\sigma T^3$$

Die Strahlungsemission ist demnach ein irreversibler Prozess.

5.7.4

Strahlungsaustausch zwischen schwarzen Körpern verschiedener Temperatur

Steht ein schwarzer Körper der Temperatur T_K allseitig im Strahlungsaustausch mit einer schwarzen Strahlung der Temperatur T_S, so emittiert er nicht nur Strahlung, sondern absorbiert gleichzeitig Strahlung aus der Umgebung.



	Emission	Absorption
Strahlung	$\dot{Q}_K = \sigma T_K^4$	$\dot{Q}_S = \sigma T_S^4$
Entropie	$\dot{S}_K = \frac{4}{3}\sigma T_K^3$	$\dot{S}_S = \frac{4}{3}\sigma T_S^3$

Die Energie- und Entropiebilanz für den Körper liefern:

Energiebilanz: $$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \dot{Q}_S - \dot{Q}_K = \sigma\,(T_S^4 - T_K^4)$$

Entropiebilanz: $$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \dot{S}_S - \dot{S}_K + \dot{S}_{\mathrm{irr}} = \frac{4}{3}\sigma\,(T_S^3 - T_K^3) + \dot{S}_{\mathrm{irr}}$$

Die Entropieerhöhung des Körpers lässt sich andererseits berechnen, wenn die netto übertragene Wärme reversibel zugeführt wird (rev. Vergleichsprozess):

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T_K}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} = \frac{\dot{Q}_S - \dot{Q}_K}{T_K} = \sigma\,\frac{T_S^4 - T_K^4}{T_K}$$

Gleichsetzen der Ausdrücke ergibt für die Entropieproduktion:

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}} = \sigma\, T_K^3 \left[\left(\frac{T_S}{T_K} \right)^3 \left(\frac{T_S}{T_K} - \frac{4}{3} \right) + \frac{1}{3} \right]$$

Der Ausdruck in eckigen Klammern ist für jede Temperaturkombination T_K , T_S mit T_K , $T_S > 0$ positiv.

- Eine negative Temperatur des Körpers T_K ist ausgeschlossen!

- Im Einklang mit dem 2. Hauptsatz ist die Entropieproduktion größer Null.

Die Entropieproduktion verschwindet nur im Gleichgewicht für $T_K = T_S$.

Bei Strahlungsaustausch mit einer sehr kalten Umgebung, $T_S = 0$, geht die hier aufgestellte Gleichung für die Entropieproduktion bei Strahlungsaustausch über in diejenige, die im vorigen Abschnitt für die irreversible Emission abgeleitet wurde.

5.8 Ist CO_2 mit 0,04 Vol.-% Anteil ein unbedeutendes Spurengas?

„Heuristisches” Argument:

Stellen wir uns eine Glasschicht vor.

Diese ist für „sichtbare“ elektromagnetische Strahlung (Licht) fast vollständig transparent.

Würde man einen dünnen Film Farbe auftragen, würde es einen großen Unterschied für die Transparenz der Glasscheibe ausmachen, auch wenn diese Schicht sehr viel dünner als die Glasscheibe wäre.

Übertragen auf die Atmosphäre bedeutet dies:

Die meisten atmosphärischen Gase, insbesondere die vorherrschenden O_2 und N_2 bewirken keinen Widerstand gegenüber infraroter Strahlung (Wärmestrahlung).

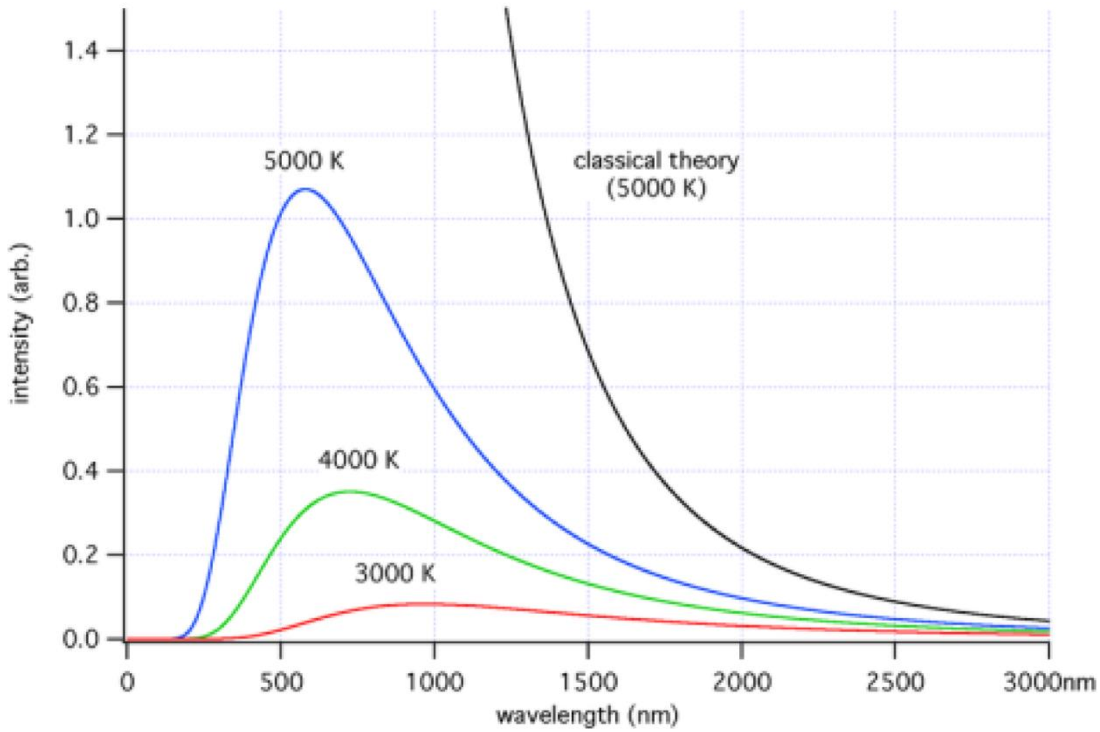
Es hat also keinen Sinn den CO_2-Anteil mit dem Anteil dieser Gase in der Atmosphäre hinsichtlich des Wärmehaushaltes des Planeten zu vergleichen.

5.8.1 Ein einfaches Modell für das Strahlungsgleichgewicht der Erde*)

Betrachtung des Gleichgewichts zwischen der Einstrahlung der Sonne auf die Erde und der Kühlung der Erde durch Abstrahlung in den Weltraum.

Energie von der Sonne ausschließlich durch **Strahlung**

Strahlungsspektrum nahezu Schwarzer Strahler mit ca. 5800 K.



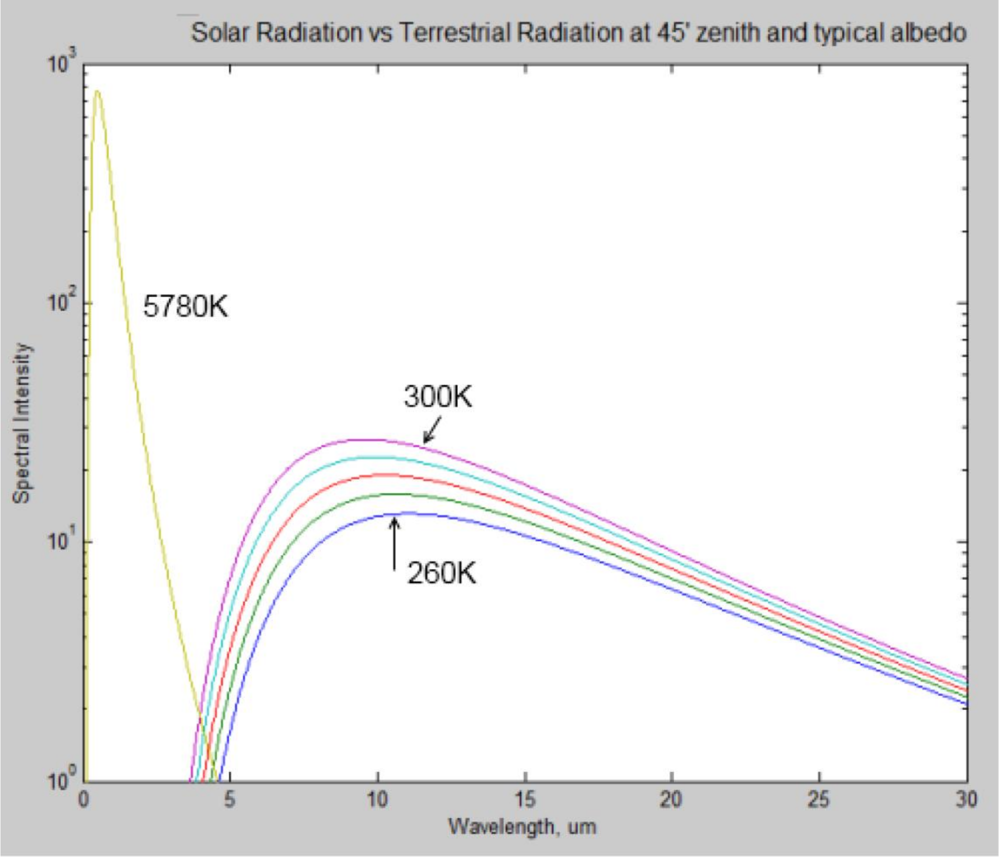
*) Quelle: https://scienceofdoom.com/roadmap/atmospheric-radiation-and-the-greenhouse-effect/

Ein einfaches Modell (kont.)

Vergleich zwischen dem Strahlungsspektrum der Sonne und dem der Erdoberfläche (logarithmische Skalierung der Ordinate!).

Wichtig:

Die Strahlung der Erde kann ganz klar von der der Sonne unterschieden werden!

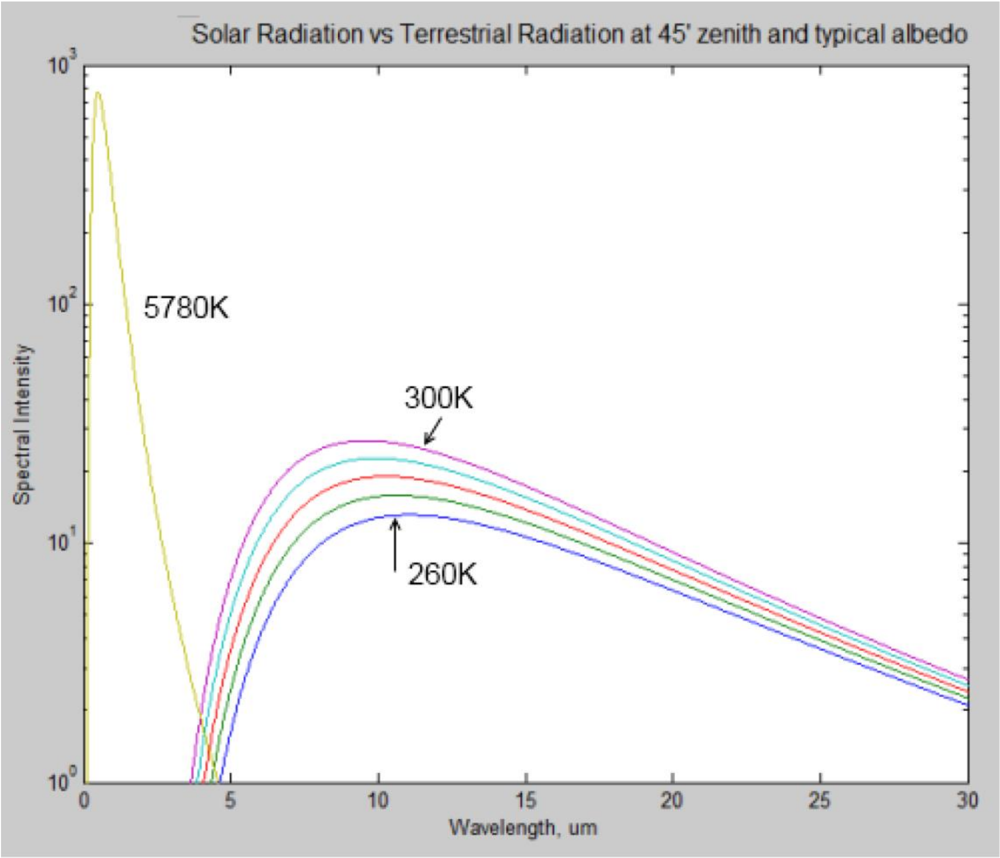


Ein einfaches Modell (kont.)

Dies ist entscheidend für die Interpretation von Strahlungsmessdaten:

-Langwellige Strahlung (4 µm und länger) ⇒ Strahlung der Erdoberfläche

- Kurzwellige Strahlung (kleiner 4 µm) ⇒ Strahlung von der Sonne

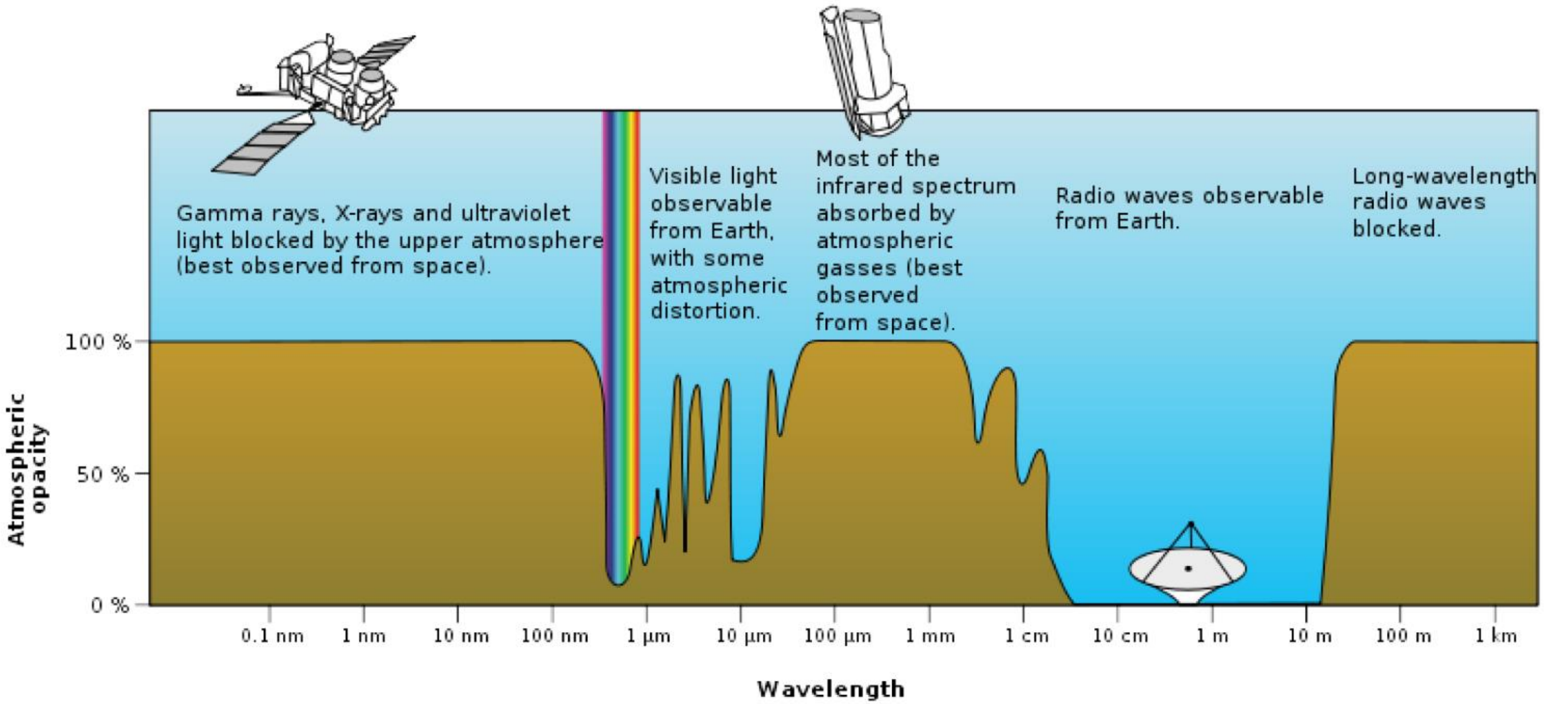


Ein einfaches Modell (kont.)

Folgerungen:

Wir können sicher unterscheiden, welche Strahlung in Bodennähe (Transmission) oder oberhalb der Atmosphäre (Reflektion) von der Sonne oder der Erdatmosphäre stammt.

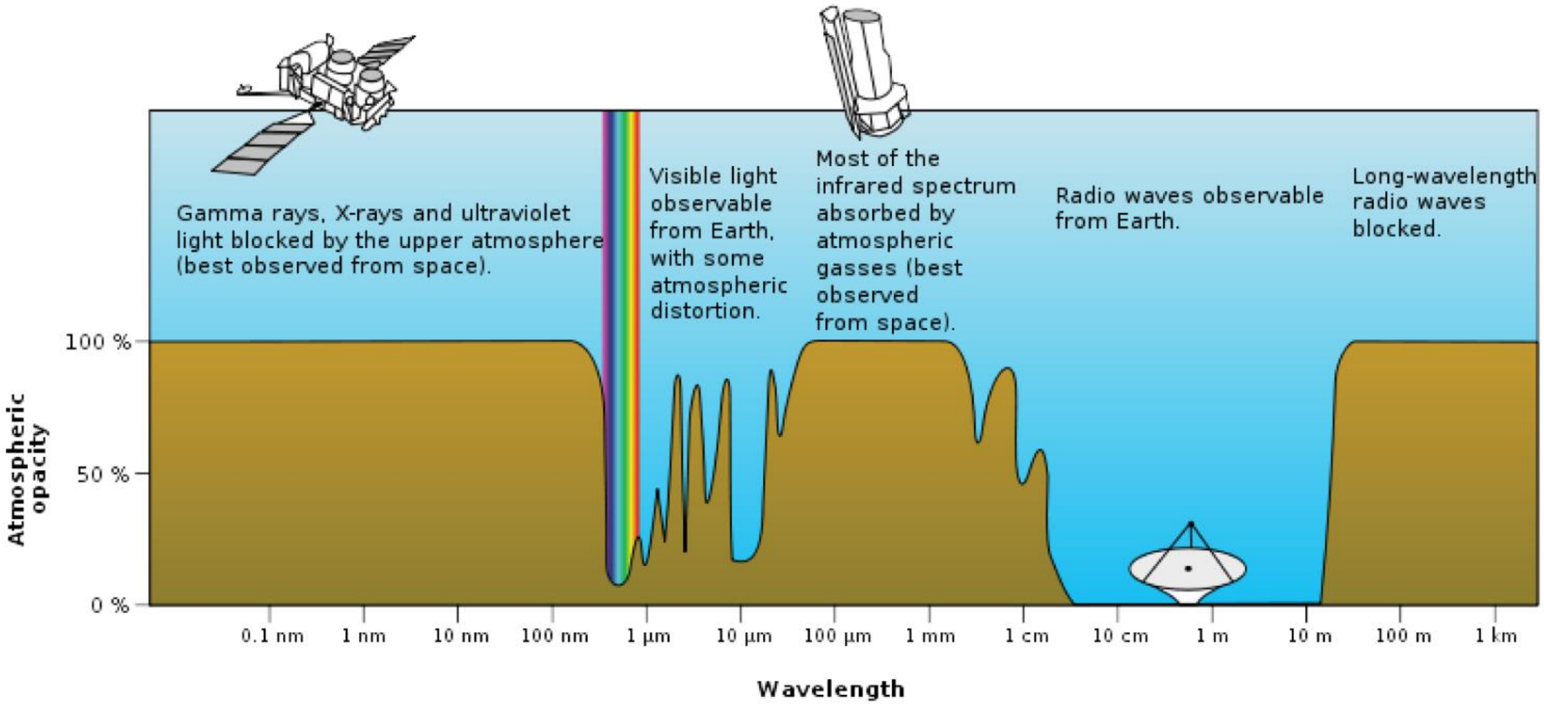
Satellitenmessungen der langwelligen Strahlung von der Erdoberfläche



Ein einfaches Modell (kont.)

Energieabsorption durch Gase:

Jedes Gas der Atmosphäre hat andere Absorptionseigenschaften, die die Durchlässigkeit der Atmosphäre bestimmen.



Ein einfaches Modell (kont.)

Solarstrahlung oberhalb der Atmosphäre und am Erdboden:

Die Absorption von Sonnenstrahlung durch verschiedene Gasmoleküle ist hier eingetragen.

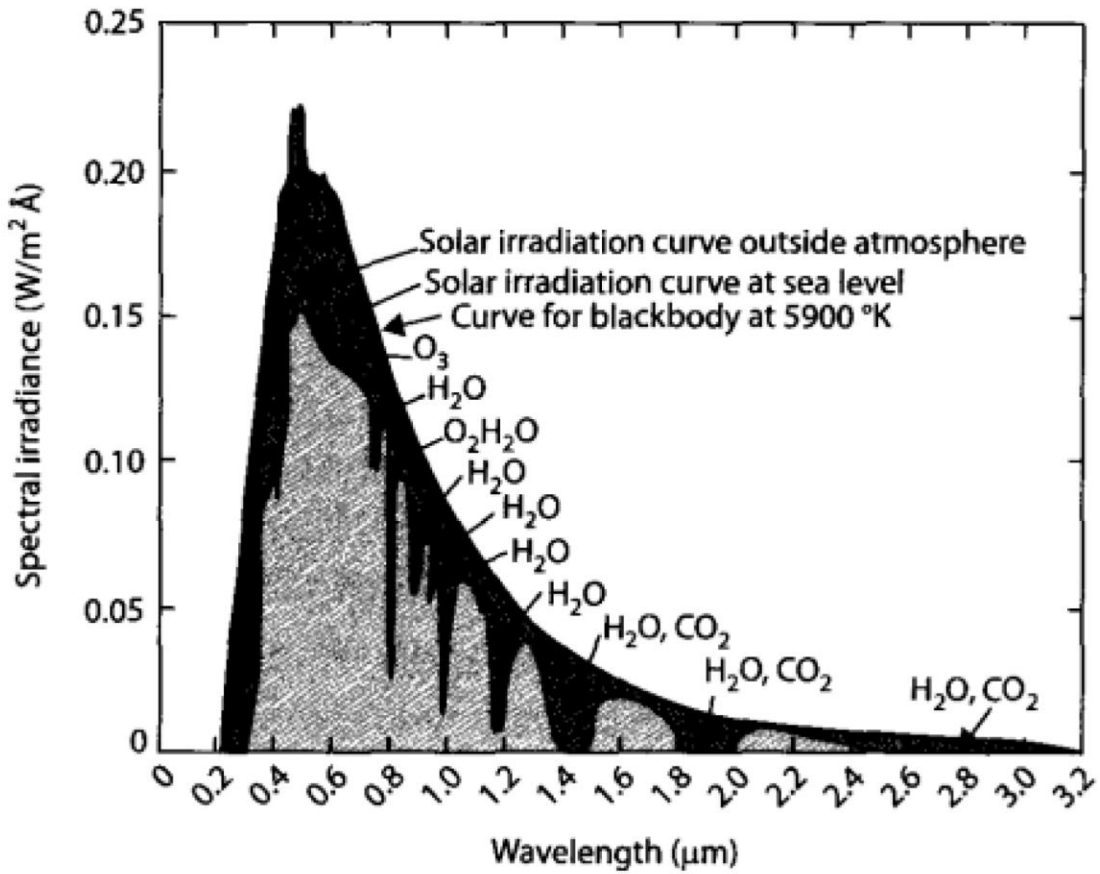
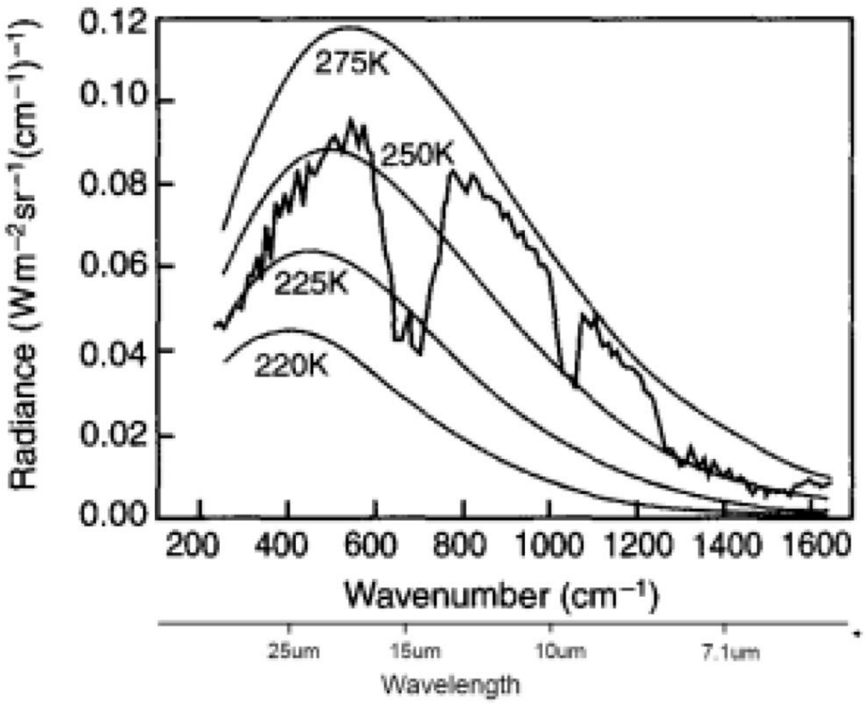


FIG. 6.3. Low–resolution solar irradiance and atmospheric absorption. (Source: CSR University of Texas, based on the original from Valley 1965, Air Force Cambridge Research Laboratories)

Ein einfaches Modell (kont.)

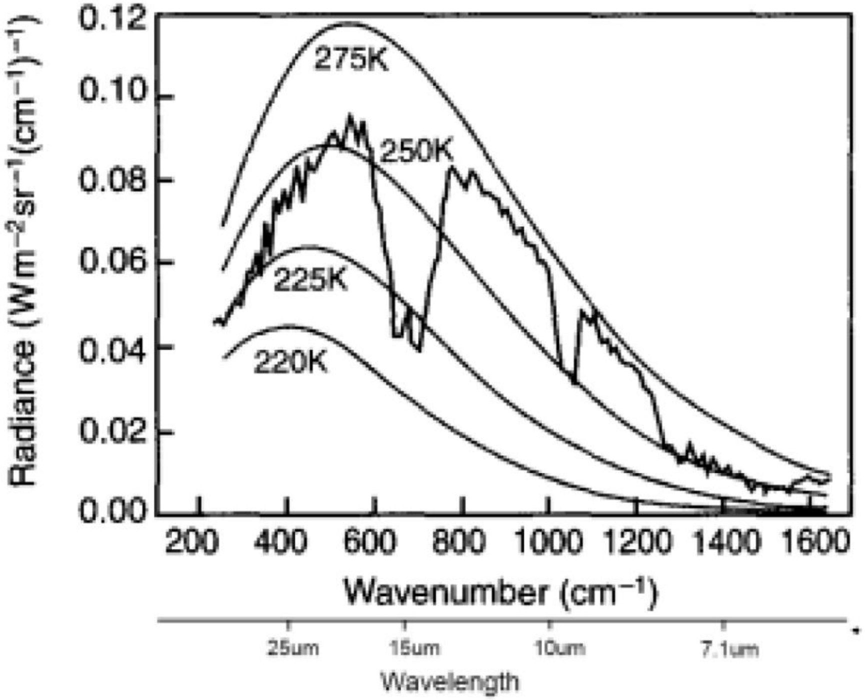
Messung der von der Erde emittierten Strahlung und Vergleich mit Schwarzkörperstrahlung gleicher Gesamtemission.

Bei ca. 255 K ist die Fläche unter der Kurve der Schwarzkörperstrahlung mit derjenigen unter dem realen Strahlungsspektrum identisch!



Ein einfaches Modell (kont.)

Im Gleichgewicht - Erde heizt sich nicht auf oder kühlt sich ab- muss die Emission die einfallende Sonnenstrahlung ausbalanzieren.



Ein einfaches Modell (kont.)

Die Sonneneinstrahlung liefert im Mittel 239 W/m^2.

Der Mittelwert der oberhalb der Atmosphäre durch die Erde in den Weltraum emittierten Strahlung muss für Gleichgewicht im Mittel den gleichen Wert haben.

Würde die Atmosphäre nichts absorbieren, würde die Erdoberfläche ebenfalls diesen Wert emittieren. Dies entspricht der Schwarzkörperstrahlung im Langwelligen bei 255 K

Mit Absorption muss die Oberflächentemperatur jedoch deutlich höher sein. Gemessen wird an der Oberfläche ein Wert von 396 W/m2!

Ein einfaches Modell (kont.)

Einfluss verschiedener Gase auf die Strahlungsabsorption in der Atmosphäre für terrestrische Strahlung.

⇒ Stickstoff (N_2) ist nahezu transparent sowohl für solare als auch terrestrische Strahlung.

⇒ O_2 absorbiert nicht im langwelligen (bei 9,6 µm ist O_3 der Absorber).

⇒ Für kurzwellige Strahlung (< 0,3 µm) sind beide O_2 und O_3 Absorber

(Chapman Zyklus der Ozon-Erzeugung.)

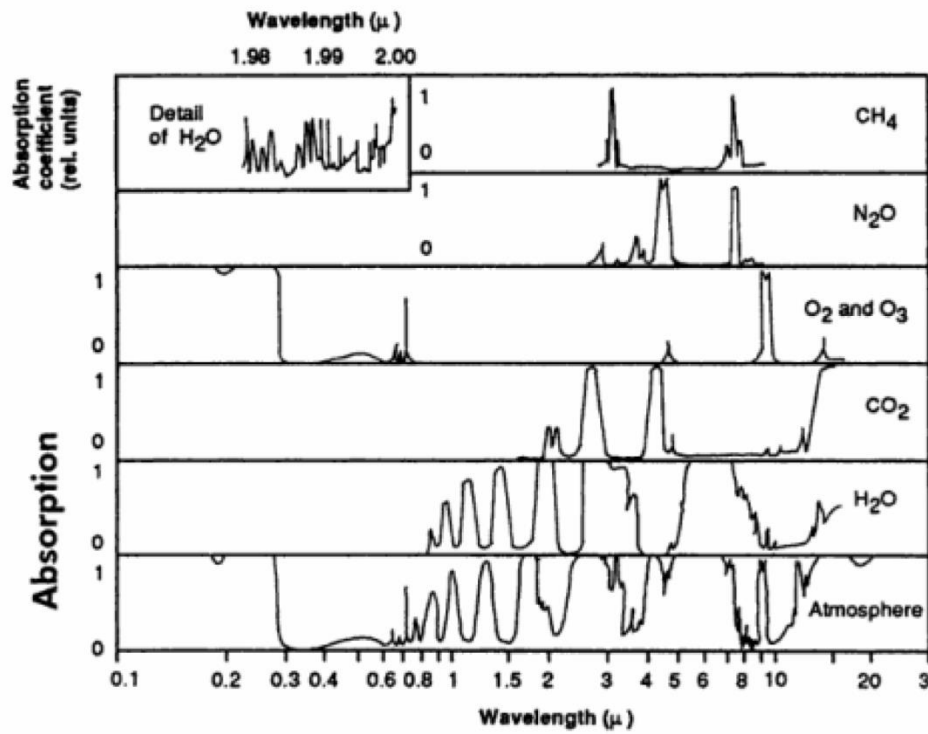


Figure 5-2. Absorption spectra for CH_4, NO_2, O_2, O_3, CO_2, and H_2O, and of the atmosphere. (From R. G. Fleagle and J. A. Businger [2006] after J. H. Howard [519] and R. M. Goody and G. D. Robinson [514])

Ein einfaches Modell (kont.)

Wichtige Absorber:

Wasserdampf (H_2O), Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4), Ozon (O_3)

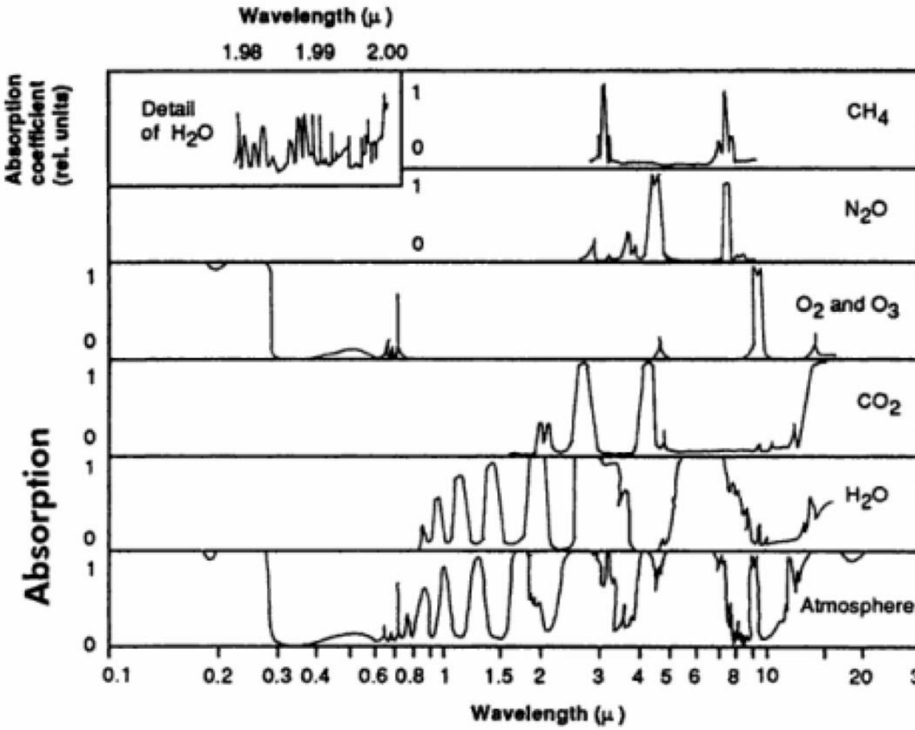


Figure 5-2. Absorption spectra for CH_4, NO_2, O_2, O_3, CO_2, and H_2O, and of the atmosphere. (From R. G. Fleagle and J. A. Businger [2006] after J. H. Howard [519] and R. M. Goody and G. D. Robinson [514])

Ein einfaches Modell (kont.)

Wir können nun die Frage beantworten, ob CO_2 als Spurengas bedeutungslos für den Energiehaushalt der Erde ist.

Die Antwort ist nein.

> CO_2 und Wasserdampf sind sehr bedeutend, sonst wäre es, wie wir gesehen haben, sehr viel kälter auf der Oberfläche.

Ein einfaches Modell (kont.)

Fazit:

Die beobachteten, deutlich höheren mittleren Temperaturen der Erdoberfläche erfordern eine Atmosphäre, die die abgestrahlte Energie absorbiert und teilweise wieder auf die Erdoberfläche reflektiert.

Da die Hauptbestandteile N_2 und O_2 der Atmosphäre dafür nicht in Frage kommen, muss den Gasen der Atmosphäre diese Rolle zukommen, die im Strahlungsspektrum der Erde absorbieren, dies sind im wesentlichen die Spurengase CO_2, H_2O-Dampf und CH_4.

Kritik des einfachen Modells (kont.)

- Dieses vereinfachte Modell beinhaltet keinerlei Feedback-Mechanismen (zum Beispiel H_2O-Gehalt und Wolkenbildung).

- Es ist sehr einfach, zeigt aber, dass es einen erwärmenden Mechanismus durch die Spurengase gibt.

- Die Anwesenheit der Hauptkomponenten N_2 und O_2, die verantwortlich sind, dass CO_2 etc. Spurengase sind, spielen bei diesem Mechanismus überhaupt keine Rolle..

- Die Hauptkomponenten N_2 und O_2 sind vollkommen transparent, ihre Anwesenheit macht CO_2 etc lediglich zu Spurengasen, beeinflussen aber nicht den Energiehaushalt.

Kritik des einfachen Modells (kont.)

Fazit:

Die beobachteten, deutlich höheren mittleren Temperaturen der Erdoberfläche erfordern eine Atmosphäre, die die abgestrahlte Energie absorbiert und teilweise wieder auf die Erdoberfläche reflektiert.

Da die Hauptbestandteile N_2 und O_2 der Atmosphäre dafür nicht in Frage kommen, muss den Gasen der Atmosphäre diese Rolle zukommen, die im Strahlungsspektrum der Erde absorbieren, dies sind im wesentlichen die Spurengase CO_2, H_2O-Dampf und CH_4.

Kritik des einfachen Modells (kont.)

Das Konzept mittlerer Temperaturen ist plakativ und angreifbar.

Wegen des Exponenten 4 im Strahlungsgesetz ist die mittlere Abstrahlung nicht einfach durch eine mittlere Temperatur auszudrücken, da warme Regionen deutlich mehr Energie abstrahlen als die kalten Pole.

Literatur

- Bosnjakovic, F. & Knoche, K. F.: *Technische Thermodynamik Teil I*. Steinkopff, Darmstadt
- https://scienceofdoom.com/roadmap/atmospheric-radiation-and-the-greenhouse-effect/

Ende

der Vorlesung

Thermodynamik II