Studienprojekt

CO_2-Treibhauseffekt

Studienheft
zum Kompetenzerwerb für den Themenkomplex Treibhauseffekt – Klimaalarmismus

Plädoyer für Transparenz der Wissenschaft, für Reproduzierbarkeit, für echte Wissenschaftlichkeit, für Aufklärung und gegen die Ideologisierung der Wissenschaft und der Gesellschaft

Gert Dobrowolski
Fachbereich Naturwissenschaften am Berliner Abendgymnasium
April 2007 [7430]

Vorwort

Chaotische Wetterphänomene und Klimaänderungen haben Menschen schon immer mit Ängsten verfolgt. Kritisch-rational begabte Bürger haben mit Unbehagen die immer bedrohlicher werdende Instrumentalisierung der Klimaängste miterlebt, resignieren aber schnell, weil ihnen der naturwissenschaftliche Durchblick fehlt. So können Sie den unbewiesenen Angstrognosen eines aufgeblasenen Propagandaapparats keine überzeugenden Argumente entgegensetzen.

Das Studienprojekt Treibhauseffekt ist nicht nur eine Unterrichtseinheit für Gymnasien und Studienanfänger an Universitäten; es handelt sich um einen Versuch, allen Interessierten eine naturwissenschaftliche Basis zu bieten und sie zu kritischen Fragestellungen anzuleiten.

Bildungsbereite Zeitgenossen soll das Studienheft in die Lage versetzen, sich ein eigenes kompetentes Urteil zu der Frage zu der bilden, ob eine ernste Bedrohung unserer Lebensgrundlagen vorliegt oder ob ein gigantischer Wissenschaftsbetrug die Menschen verdummt.

Möge sich in unserer Welt eine neue Leitkultur für Bildung, kritische Rationalität und für einen säkular geprägten evolutionären Humanismus durchsetzen! Es ist dringend geboten die Ideale der Aufklärung neu zu beleben. Und es ist geboten, allen Dogmen, dem Aberglauben, der Volksverdummung, der Ideologisierung und neuen Unterdrückungstendenzen mutig den Kampf anzusagen!

Gert Dobrowolski, April 2007

Inhalt des Studienheftes

		Interne Seiten	Heftseite
0	Vorwort und Aufruf	1	2
Teil 1:	**Physikochemische und chemische Grundlagen**		
1.1	**Strahlungsgesetze**	(1-6)	5 - 10
	2. Das elektromagnetische Spektrum		
	3. Drei Größen zur Beschreibung der Wellenart		
	4. Kirchhoffsches Grundgesetz		
	5. Strahlungsleistung (Stephan-Boltzmann-Gesetz)		
	6. Wiensches Verschiebungsgesetz		
	7. Plancksche Gleichung		
1.2	**Sonnenstrahlung auf der Erde und Strahlungsbilanz**	(1-4)	11 – 14
	2. Strahlungsgrößen und Lamberts Cosinusgesetz		
	3. Sonnenstrahlung auf der Erde		
	4. Berechnung und Strahlungsbilanz		
1.3	**Absorption und Absorptionsgesetze**	(1-15)	15 - 29
	1. Lambert-Beersches Gesetz	01	
	2. UV-Vis-Absorption und UV-Vis-Spektroskopie	01	
	3. Zur Feinstruktur der UV-Vis-Spektren	02	
	4. Auswahlregel	04	
	5. Farbigkeit	05	
	6. IR-Absorption und IR-Spektroskopie	07	
	6.1 Theoret.Grundlagen: Molekülschwingungen	08	
	6.2 Mehratomige Moleküle	08	
	6.3 Feinstruktur der Molekülspektren	09	
	6.4 Interpretation von IR-Spektren	10	
	6.5 Beispiele für IR-Spektren	11	
	Exkurs: Raman-Spektren, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Lichtstreuung	12-15	
1.4	**Dynam.Gleichgewichte u. Kohlenstoffkreislauf**	(1-12)	30 - 41
	1. Einleitung: Dynam. Gleichgewichte	1	
	2. Wasserkreislauf; geolog.Basisdaten zur Wasserverteilung	1	
	3. Klimagas CO_2: Physiolog.Daten u. molekulare Struktur	2	
	4. CO_2 und Wasser: Druck-und Temperaturabhängigk. der Löslichkeit	3	
	5. Chemische Carbongleichgewichte (Kohlensäure und deren Ionen)	5	
	6. Bilanz des CO_2-Kreislaufs ; $[CO_2]$ –Anstieg; Anstieg der Globaltemperatur	7	
	7. Über die drei Haupbeiträge:		
	(1) Biosphäre: Photosynthese, Dissimilation, Mineralisation	8	
	(2) CO_2-Austausch mit der Hydrosphäre	8	
	(3) Anthropogene CO_2-Emission	9	
	8. Hypothese vom Treibhauseffekt (1) Gärtnerei-Treibhauseffekt		
	(2) Atmosphärischer Treibhauseffekt	10	
	(3) Das kurzwellige Sonnenspektrum	10	
	(4) Das langwellige Erdspektrum	11	
	9. Informations-/Forschungsbedarf zu Teilaspekten u. unwahrscheinliche Zusatzhypothesen	12	
1.5	**Übungen und Aufgaben zu den Studienblättern**	**1-3**	**42 - 44**
Teil 2:	**Praktikum: Messungen von IR-Spektren und UV-Vis-Spektren**		

© Gert Dobrowolski, 2007

2.1	Praktikum UV-Vis-Spektralphotometrie	(1–2)	45 - 46
2.2	Praktikum IR-Spektralphotometrie	(1–2)	47 – 48

Teil 3: Projektaufgaben Heftseiten

3.0	**Ziel der Projektarbeit: Überprüfung der Hypothese vom CO_2-Treibhauseffekt**		**49**
3.1	**Überprüfung des CO_2-Treibhauseffektes im Ideallabor Mars**		**50**
	Zur Aufgabenstellung und Basisdaten	(1)	
	Berechnungen für die Erde		
	Berechnungen für den Mars		
	Ergebnis		
3.2	**Untersuchung der CO_2-Absorption in der Atmosphäre**	1-6	**51-56**
	Aufgabenstellung und Messung durch **Heinz Hug**		
	Berechnungen und Ergebnisse		
	Erläuterung der Berechnungen und Diskussion der Ergebnisse Hugs		
3.3	**Projekt: Klimaindikatoren**	1-4	**57-60**
	1. Temperaturaufzeichnungen in Berlin		
	2. Wasserhärte als Indikator des [CO_2]-Anstiegs in Berlin		
	3. Berichte über Gletscherschmelzen und „Schmelzen der Polkappen“		
3.4	**Recherche zur Photophysik und Photochemie der IR-CO_2-Absorption** (Arbeiten von **Jack Barrett**)	1-4	**61-64**
3.5	**Projekt: Wärmepuffer Hydrosphäre**	(1)	**65**

Teil 4:	**Ergänzende Kontexthinweise**	**66**
4.1	**Zur Methodologie der Naturwissenschaften**	**66 – 67**
	(1) Wissenschaftstheorie	
	(2) Naturwissenschaftliche Erkenntnisgewinnung	
	(3) Wissenschaftstheorie im 19./20. Jahrhundert	
	(4) Neuere Probleme der naturwissensch. Methodologie	
4.2	**Der unseelige Einfluss von Ideologien auf die Wissenschaft**	**68 –70**
	(1) Kirche im Mittelalter	
	(2) Lyssenkoismus	
	(3) Jüdische Relativistik	
	(4) Kulturrevolution	
	(5) Kreationismus	
	(6) Ökologismus	
	Mentale Giftwirkungen aller fundamentalistischen Religionen/Ideologien	
4.3	**Kontext-Hinweise: „Klimaängste und Machtpolitik“**	**70 – 71**
	(1) Richard Nixon	
	(2) Willy Brandt	
	(3) Neue Eiszeit	
	(4) Grenzen des Wachstums	
	(5) Herbert Gruhl	
	(6) Al Gore et al.	
5.	**Verwendete Literatur**	**72**
6.	**Einige interessante Links**	**72**
7.	**Bücher von Kritikern und von Klimaalarmisten**	**73**
8.	**Lösung der Aufgaben**	**74 - 92**

Bearbeitungsstand: 7430

© Gert Dobrowolski, 2007

1.1 Strahlungsgesetze

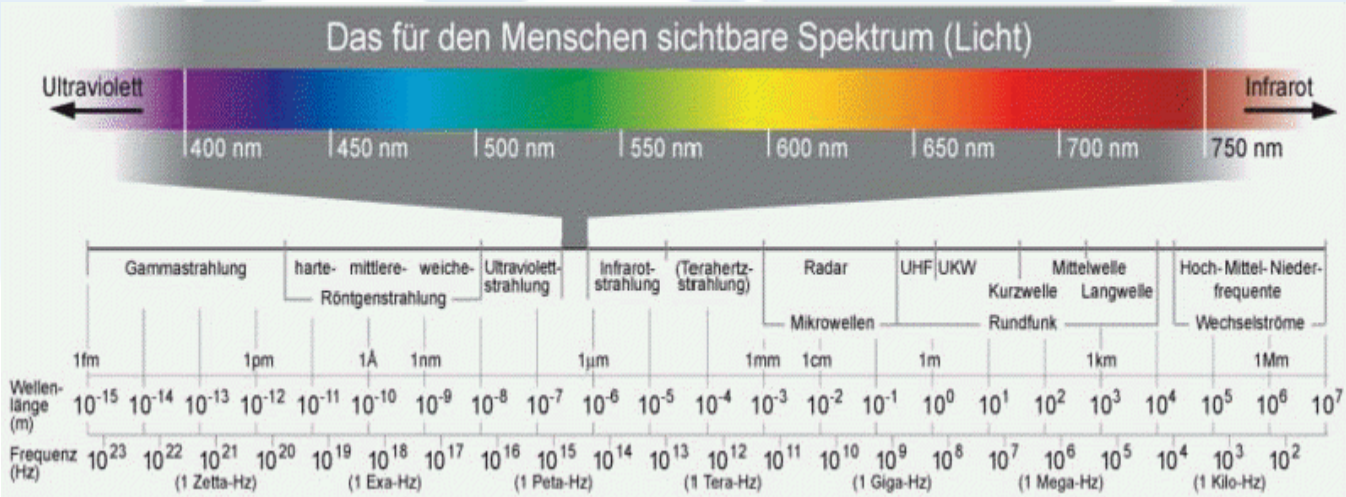
© Gert Dobrowolski, Berlin 2007 g@dobr.de 7412

1. Das elektromagnetische Spektrum
2. Die drei Größen zur Beschreibung der Wellenart
3. Kirchhoffsches Grundgesetz für Absorption und Emission
4. Strahlungsleistung (Stephan-Boltzmann-Gesetz)
5. Wellenlänge des Strahlungsmaximums (Wiensches Gesetz)
6. Spektrale Strahlungsdichte (Plancksche Gleichung)

1. Das elektromagnetische Spektrum

Physikalische Hinweise:
Wissenschaftlich bezeichnet man Wärme- und Lichtstrahlung als **elektromagnetische Wellen** (Energiefelder). Wellen leiten Schwingungsenergie (aber keine Materie) fort.
Alle elektromagnetischen Wellen bewegen sich mit Lichtgeschwindigkeit $c_0 = 3 \cdot 10^8$ m/s durch den Weltraum und durch Luft. Im Wasser beträgt die Lichtgeschw. $c_w = 2 \cdot 10^8$ m/s.
Das elektrische Feld und das magnetische Feld stehen senkrecht aufeinander und haben ein festes Größenverhältnis .
Beide breiten sich stets mit der Lichtgeschwindigkeit c aus. Die sog. Maxwellgleichungen beschreiben die periodisch ablaufenden Umwandlungen: Die zeitliche Änderung des magnetischen Feldes ist mit einer räumlichen Änderung des elektrischen Feldes verknüpft.
Es resultiert die elektromagnetische Welle, die senkrecht zum elektrischen und senkrecht zum magnetischen Feldvektor mit Lichtgeschwindigkeit fortschreitet.
In der Quantentheorie wird die elektromagnetische Strahlung charakterisiert durch kleinste Energieeinheiten der Strahlung. Diese Lichtquanten werden auch als Photonen bezeichnet.

Das elektromagnetische Spektrum umfasst außer Licht und Wärme noch andere Wellenbereiche, die sich in der **Wellenlänge** λ (oder alternativ in der **Frequenz** f) unterscheiden.
Einige wenige dieser unterschiedlichen Wellenbereiche können wir als Farbgebiete des sichtbaren Lichts mit dem Auge grob wahrnehmen: Rot,Orange,Gelb,Grün,Blau, Violett



[Quelle der obigen Abb.: Wikipedia 2006]

Tabelle: Wichtige Bereiche des elektromagnetischen Spektrums

Wellenlängen	Frequenzen	Bezeichnung		Abk.	Anwendung
10–1 m	30–300 MHz	Ultrakurzwellen		VHF	Rundfunk, Fernsehen, Flugfunk, Richtfunk
1 m–1 dm	300–3 000 MHz	Dezimeterwellen[1)]		UHF	Fernsehen, Satellitensteuerung, Mikrowellenherd
10–1 cm	3–30 GHz	Zentimeterwellen[1)]		SHF	Richtfunk, Radar, Satellitenfunk, Maser
10–1 mm	30–300 GHz	Millimeterwellen[1)]		EHF	
1–0,1 mm	300–3 000 GHz	Submillimeterwellen[1)]		–	
1 mm–0,78 µm	$3 \cdot 10^{11}$–$3{,}8 \cdot 10^{14}$ Hz	Infrarot		IR	Wärmeortung, Infrarotnachrichtentechnik, Laser
0,78–0,36 µm	$3{,}8 \cdot 10^{14}$–$7{,}8 \cdot 10^{14}$ Hz	[sichtbares] Licht		–	Beleuchtung, Mikroskopie, Lasertechnik
0,36–0,01 µm	$7{,}8 \cdot 10^{14}$–$3 \cdot 10^{16}$ Hz	Ultraviolett		UV	Photochemie, Leuchtstoffröhre
30–0,1 nm	$3 \cdot 10^{15}$–$3 \cdot 10^{19}$ Hz		weich		Röntgendiagnostik, Kristallstrukturanalyse
10^{-2} – 10^{-3} nm	$3 \cdot 10^{19}$–$3 \cdot 10^{20}$ Hz	Röntgenstrahlen	mittel	X	Materialprüfung
10^{-3} – 10^{-8} nm	$3 \cdot 10^{20}$–$2 \cdot 10^{25}$ Hz		hart		Kern-, Elementarteilchenreaktionen
0,4–10^{-4} nm	$8 \cdot 10^{17}$–$4{,}7 \cdot 10^{21}$ Hz	Gammastrahlen		γ	Strahlentherapie, Materialuntersuchung

[1)] Diese Wellenlängenbereiche werden auch unter der Bezeichnung Mikrowellen zusammengefasst.

2. Physikalische Größen zur Charakterisierung einer Wellenart

Obwohl nur eine physikalische Größe die Energie, die in einem Photon enthalten ist bestimmt, verwendet man in der Praxis immer noch drei unterschiedliche Größen, die aber jederzeit durch die jeweils anderen ausgedrückt werden können:

(1) Die **Frequenz f** hängt von der Wellenlänge ab (umgekehrt proportional zu λ) :

Gl. 1: $f = c \cdot \lambda^{-1}$ [Einheit: s^{-1} bzw. Hz]

Die Frequenz kann man als Basisparameter ansehen, da f die Proportionalitätskonstante in der **Einsteinschen Photonen-Beziehung** **Gl. 2:** $\varepsilon = w_{(photon)} = f \cdot h$ ist.

$\varepsilon = w_{(photon)}$... Photonenenergie; h .. Plancksche Konstante |

Das ältere Symbol für die Größe Frequenz ist ν [*Sprich*: "Nü"] .

(2) Die **Wellenlänge** λ [*Sprich*: "Lambda"] misst man in Meter oder z.B. in µm (Mikrometer).

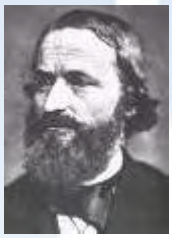
Beispiel: Das Absorptionsmaximum des Wassers liegt bei $\lambda = 3$ µm.

(3) Die **Wellenzahl** $\bar{\nu}$ [Sprich: "Nü-quer"] ist in der Spektroskopie als reziproke Wellenlänge

Gl. 3: $\bar{\nu} = \lambda^{-1}$ definiert und wird meist in cm^{-1} gemessen.

Man beachte, dass die Wellenzahl (wie die Frequenz) der Photonenenergie direkt proportional ist; sie ist aber stets um den Faktor c kleiner als **f** : **Gl. 4:** $f = c \cdot \bar{\nu}$

Beispiel: Das Absorptionsmaximum des Wassers liegt bei $\lambda^{-1} = 3333\ cm^{-1} = 0{,}33\ \mu m^{-1}$.



3. Kirchhoffsches Grundgesetz für Absorption und Emission

Abb.1: Kirchhoff

Gustav Robert Kirchhoff (1824 - 1887) fand 1859, als er zusammen mit Bunsen die Spektralanalyse entwickelte, dass jeder Körper, der elektromagnetische Wellen abstrahlt, nur solche Frequenzen abstrahlt, die er auch absorbieren kann. Absorption und Emission stehen in einem festen Verhältnis zueinander.

4. Strahlungsleistung (Stephan-Boltzmann-Gesetz)

Abb.2: Josef Stefan, 1835 – 1893

Abb.3: Ludwig Boltzmann, 1844 – 1906

Die (über alle Wellenlängen integrierte) **Strahlungsleistung** Φ eines idealen schwarzen Körpers (wird heute oft als **Strahlungsfluss** bezeichnet) ist extrem von der Temperatur T abhängig:

Gl. 5: $\Phi = \sigma A\, T^4$ **(4. Potenz von T !)** [Einheit: W = J/s]

Dieses Gesetz wird als **Stefan-Boltzmann-Gesetz** bezeichnet (dt. Physiker, 1884);

$\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}\ J\ m^{-2}\ K^{-4}\ s^{-1}$ (Naturkonstante); A = Oberfläche [in m^2]

Nichtideale schwarze Körper haben meist einen Absorptionsgrad um $\alpha = 0{,}9$ (außer polierte Metalloberflächen, die deutlich weniger absorbieren).

Es gilt für solche realen Körper: **Gl. 6:** $\Phi = \alpha \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4$

Beispielaufgabe:

Berechnen Sie die integrierte Strahlungsleistung einer Person von h=1,80m Größe und m=100kg Körpermasse (a) unter der Annahme, die Person verhalte sich wie ein schwarzer Körper, (b) unter der Voraussetzung, die Person trage helle Kleidung.

Lösung der Beispielaufgabe (a):

$\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}\ J\ m^{-2}\ K^{-4} s^{-1}$ (Naturkonstante); $A = 2{,}05\ m^2$ (aus einem h - m - A - Nomogramm)

http://www.fwiegleb.de/oberfnor.htm

$T = 36{,}5°C = 310\ K$; $T^4 = 9{,}23 \cdot 10^9\ K^4$; $\Phi_{emiss} = -\ 5{,}67 \cdot 10^{-8}\ J\ m^{-2}\ K^{-4}\ s^{-1} \cdot 2{,}05\ m^2 \cdot 9{,}2 \cdot 10^9\ K^4$

$= -\ \underline{1.047\ J/s}$ (= ca. 1 kW)

Lösung der Beispielaufgabe (b):

Während mattschwarzlckierte Oberflächen einen Emissionsgrad von ca. 1 = 100% haben, emittieren goldene Metalloberflächen nur zu 2% und helle Kleidung zu etwa 50%.

Somit beträgt die reale Strahlungsleistung der Person nur $\Phi_{emiss} = -\ 524\ W$.

Wichtiger Hinweis!
Die Lösungen gelten für eine Person, die sich ungeschützt im Weltraum befindet, denn wir haben nicht die Rückstrahlung der Umgebung berücksichtigt. Jeder Körper strahlt - auch relativ kalte (außer solche am absoluten Nullpunkt). Die Umgebung hat typischerweise eine Temperatur von 23°C = 296 K. Daraus folgt: $\Phi_{absorpt}$= + 435,8 W . Die effektive Abstrahlleistung der Person in normaler Umgebung beträgt

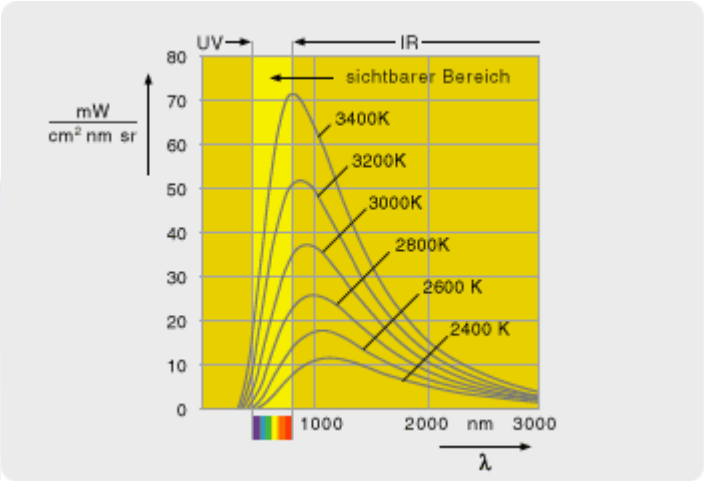
$(\Phi_{emiss})_{eff}$ = -524 W + 436 W = - 88 W

Weitere Hinweise: (1) Das negative Vorzeichen beschreibt Energieabgabe des Systems (+-Vorzeichen eine Energieaufnahme!).
(2) Die Körperoberfläche von 2 m^2 gilt z.B. für einen 180 cm großen Chemiedozenten mit 100 kg Körpermasse.

5. Wellenlänge des Strahlungsmaximums (Wiensches Gesetz)

Die Strahlungsleistung Φ ist allerdings nicht für alle Wellenbereiche gleich, sondern hat ein typisches Maximum λ_{max} , das von der Temperatur abhängt. Je höher die Temperatur ansteigt, desto kleiner wird die Wellenlänge des Energiemaximums. Um z. B. Licht mit einem Strahlungsmaximum bei 600 nm Wellenlänge abzustrahlen, muss ein Körper ca. 6000K heiß sein.
Eine ideale Glühlampe müsste etwa diese Temperatur haben. Da die Glühtemperatur normaler Glühbirnen nur etwa 2500K erreicht, liegt das Strahlungsmaximum im Infrarotbereich; weniger als 5% der Energie wird als sichtbares Licht abgestrahlt.

Wilhelm Wien fand 1893 das berühmte **spektrale Verschiebungsgesetz**: **Gl. 7:**



$$\lambda_{max} = b \cdot T^{-1}$$
b = 0,002898 m K

W. Wien , Uni München
(Nobelpreis 1911)

Abb.5

Abb. 4: Temperaturstrahler mit unterschiedlichem Strahlungsmaximum

Obwohl die Strahlungsmaxima richtig beschrieben werden, konnte die erweiterte Wienformel die spektrale Emission im UV-Bereich nicht korrekt wiedergeben (vgl. S.9 "UV-Katastrophe").

Beispielaufgabe:
Berechnen Sie die Wellenlänge und die Wellenzahl für das Strahlungsmaximum der Erdoberfläche, deren Durchschnittstemperatur bekanntlich bei +15°C liegt.

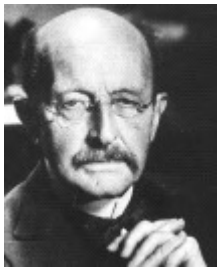
Lösung der Beispielaufgabe:

$\lambda_{max} = b \cdot T^{-1}$ T = 288 K ; $T^{-1} = 3{,}472 \cdot 10^{-3}\ K^{-1}$; $\lambda_{max} = 0{,}0029 \cdot 3{,}472 \cdot 10^{-3}$ m =
b =0,0029 K m ca-Wert: $\lambda_{max} = 10 \cdot 10^{-6}$m = 10 µm (Erdstrahlungsmaximum)

$\bar{\nu} = \lambda^{-1}$ = 100.000 m^{-1} = 1.000 cm^{-1} (gesuchte Wellenzahl der Erdstrahlung)

6. Spektrale Strahlungsdichte (Plancksche Gleichung)

1900 hat **Max Planck** dieses Gesetz erweitert und dabei erstmals das Quantenprinzip angewandt, das sich als ein Fundament der Physik erwies. Er leitete damit ein neues Zeitalter der Wissenschaftsgeschichte ein, die Neue Physik. Auf der Basis des neuen Quantenprinzips formulierte Albert Einstein 1905 die berühmte Photonengleichung, die aussagt, dass ein Lichtquant ε (= Photon) ein „Energieatom" der elektromagnetischen Strahlung ist. Jedes Photon gehört zu einer speziellen Frequenz der Wellenfeldstrahlung und ist dieser Frequenz proportional: $\varepsilon = h \cdot f$;
Die Naturkonstante **h** (Plancksche Konstante) beträgt: $h = 6{,}626.068 \cdot 10^{-34}$ J · s



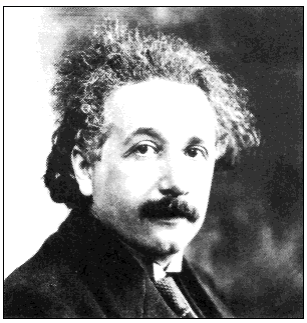


Abb. 6 (links): Max Planck **Abb.7 (rechts): Albert Einstein**

Planck löste die sogenannte "UV-Katastrophe", die darin bestand, dass alle Versuche die UV-Bereiche der empirisch ermittelten Spektralkurven mit den Mitteln der klassischen Physik zu berechnen, fehlschlugen.
Max Planck gelang 1900 die Lösung des gewaltigen Problems. Seine Formel für die spektrale Strahlungsdichte $L^o_{\Omega\nu}(\nu, T)$ ermöglichte die theoret. Berechnung aller empirischen Kurvenverläufe. Für eine bestimmte Wellenlänge(in m) und Temperatur gilt:

spektrale Strahldichte:

$$L^o_{\Omega\nu}(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1}$$

Einheit: W m^{-2} Hz^{-1} sr^{-1}

$$L^o_{\Omega\lambda}(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1}$$

Einheit: W m^{-2} μm^{-1} sr^{-1}

spektrale spezifische Ausstrahlung:

$$M^o_{\nu}(\nu, T) = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)} - 1}$$

Einheit: W m^{-2} Hz^{-1}

$$M^o_{\lambda}(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\left(\frac{hc}{\lambda kT}\right)} - 1}$$

Einheit: W m^{-2} μm^{-1}

Gesamtstrahldichte:

$$L^o_{\Omega}(T) = \frac{2\pi^4 k^4}{15 h^3 c^2} T^4$$

Einheit: W m^{-2} sr^{-1}

1913/14 holte Planck den damals noch wenig bekannten 35-jährigen **Albert Einstein** nach Berlin, wo er dann für ca. 20 Jahre wirken sollte. Einstein erweiterte nicht nur die Quantenphysik sondern erweiterte die Neue Physik grundlegend um die von ihm begründete **physikalische**

Relativistik (Spezielle Relativitätstheorie SRT und Allgemeine Relativitätstheorie ART).
[Das bekannteste Teilgesetz aus der SRT ist das Äquivalenzgesetz:
$W = m \cdot c_0^2$ Im Rahmen der ART beschrieb Einstein vor allem die Wechselbeziehung zwischen Masse und Raumzeit.]

1.2 Sonnenstrahlung auf der Erde

© Gert Dobrowolski, Berlin 2007 g@dobr.de 7418

1. Strahlungsgrößen

Die **Energie W** ist eine der wichtigsten physikalischen Größen . **Maßeinheit**: Joule (J)
1J = 1 W·s = 1 N·m . **Andere Maßeinheiten:** 1 Steinkohleeinheit (SKE) = 29,3076 · MJ;
1 kWh = 3,6 MJ

[**Hinweis:** 1 SKE entspricht der Verbrennungsenthalpie von 1 kg genormter Steinkohle]

Weitere energetische Größen:

Die **Leistung P** ist bekanntlich definiert als **Gl.1**: $P = W/t$ **Einheit**: Watt ; 1W = 1 J/s
Man verwendet synonym zum Fachwort Strahlungsleistung in der Physik heute meist den Fachbegriff **Strahlungsfluss Ø.**

Um die **Strahlungsintensität I** zu beschreiben, muss die Strahlungsleistung pro bestrahlter Flächeneinheit A bekannt sein: **Gl.2:** $I = P/A = W / t \cdot A = D$ Einheit: W/m^2

Die Strahlungsintensität soll eigentlich als **Strahlungsflussdichte D** bezeichnet werden. Selbstverständlich wirkt nicht der volle geometrische Wert der bestrahlten Fläche A sondern nur der vektorielle Anteil E der Fläche , für den die Strahlung senkrecht einwirkt.
Gl.3: $E = D \cdot \cos\alpha$; α = Zenitdistanz ; ß = Sonneneinstrahlwinkel . Um Missverständnisse zu vermeiden, bezeichnet man **E** als **Bestrahlungsstärke** (= effektive Intensität, die die Schrägeinstrahlung durch cos α (oder sin ß) korrigiert). ***Ableitung der Bestrahlungsstärke:***

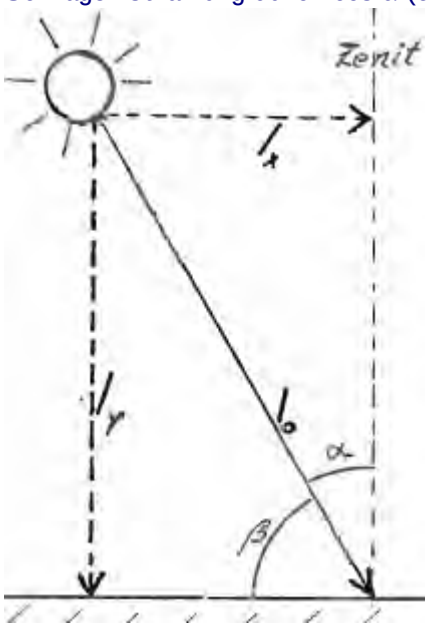


Abb.1:
Lambertsches Cosinusgesetz
Die vektorielle Vertikalkomponente $E = I_y$ der schräg unter der Zenitdistanz a bzw. unter dem Einstrahlwinkel ß) auf die Erdoberfläche auftreffenden Intensität $D = I_0$ beträgt
Gl.4: $I_y = I_0 \cdot \cos\alpha$ bzw. **Gl.5:** $I_y = I_0 \cdot \sin ß$
Dieser Zusammenhang wurde um 1765 von **Johann Heinr. Lambert** aufgefunden. Lambert war ein bedeutender Physiker, Mathematiker u. Philosoph (Begründer des Rationalismus, bedeutendster Vorgänger Kants).
Die Bestrahlungsstärke $E = D \cdot \cos\alpha$ (bzw. in der immer noch überwiegend verwendeten alten Diktion: $I_Y = I_0 \cdot \cos\alpha$) hat natürlich auch die Maßeinheit W/m^2 .
In der Photometrie wird die Bestrahlungsstärke synonym als **photometrische Beleuchtungsstärke** bezeichnet.

Praktisch verwendet man zur Berechnung der Bestrahlungsstärke die Formel
Gl.6: $E = W \cdot t^{-1} \cdot A^{-1} \cdot \cos\alpha$ bzw. moderner u. unter Berücksichtigung des techn. Wirkungsgrads η: **Gl. 7**: $E = \eta\ \Phi \cdot t^{-1} \cdot A^{-1} \cdot \sin ß$.

Max. Sonnenhöhen in Berlin:

AM-Wert	Sonnenhöhe β	Datum / jeweils 12h
AM0	90°	extraterrestrisch
AM1	90°	Sonne im Zenit
AM1,15	60°	21.06. in Berlin

AM2	30°	12.9. oder 2.3. [Berlin]
AM3	21°	30.1. oder 13.11. [Berlin]
AM4	14°	22.12. [Berlin]

Die Abkürzung AM steht für AirMass und kennzeichnet die Abschwächung der Sonnenstrahlung durch den Atmosphärendurchgang. AM2 bedeutet beispielsweise, dass der Lichtweg der Sonnenstrahlen durch die Luftschichten zweimal so lang wie der senkrechte Einfall ist.
Es gilt $AM = l/l_0$. l_0 ... kürzester Strahlungsweg bei der Sonnenhöhe von 90°
l ... tatsächlicher Strahlungsweg bei der aktuellen Sonnenhöhe

ß	90°	65°	50°	45°	40°	35°	30°	25°	20°	15°	10°	5°
AMx	1	1,10	1,3	1,41	1,55	1,74	2,0	2,36	2,90	3,82	5,60	10,4

Solche subjektiven Beobachtungen führten im Altertum zum geozentrischen Weltbild, dem die Begriffe **Himmelsäquator** und **Ekliptik** entstammen:

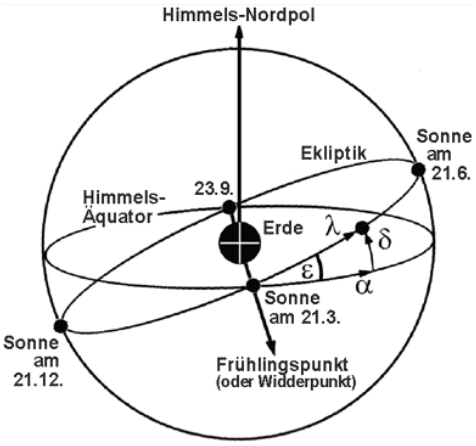


Abb.2:
Die Ekliptik ist eine Himmelsebene, die dem Großkreis aus den vier dargestellten Sonnenorten entspricht. Der Winkel ε bezeichnet man als Schiefe der Ekliptik. ε = 23°24´
Moderne Betrachtung:
Vom Systemmittelpunkt Sonne aus betrachtet, wandert die Erde auf der Ekliptikbahn innerhalb eines Jahres um die Sonne.

2. Sonnenstrahlung auf der Erde

Abb.3

Die Solarkonstante

Im Studienblatt 1.1 wurde herausgearbeitet, dass die Bestrahlungsstärke E beschreibt, in welchem Maße die energetische Bestrahlung einer Oberfläche erfolgt. Da die Sonne pausenlos die Erde bestrahlt, nennt man die (durch die Atmosphäre ungehinderte)Sonnen-Strahlungsflussdichte **Solarkonstante.**
Die Sonnenbestahlung ist aber sehr abhängig vom Ort auf der Erde. Um die maximale Solarkonstante S_{max} zu bestimmen, muss man atmosphärische Störungen ausschließen. Man misst die Strahlungsflussdichte in 20 km Höhe im Erdbereich des **Sonnenzenits**:

Gl.8a: $$S = 1{,}367\ kJ \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$$

Für klimatologische Betrachtungen interessiert man sich für die reale Bestrahlungsstärke im örtlichen statistischen Mittel S(stat), die berücksichtigt, dass nachts keine Sonneneinstrahlung, bei Bewölkung nur Streulichtbestrahlung erfolgt. Man definiert die **Globalstrahlung G**: **Gl.8b:** $G = D + i$ | D .. direkte Sonneneinstrahlung; i .. Streustrahlung

Bei der Berechnung der Strhlungsbilanz muss man berücksichtigen, dass ein Teil der Strahlung an der Erdoberfläche reflektiert wird. Diesen Anteil, der in der Strahlungsbilanz von G abzuziehen ist, bezeichnet man als Albedo.
Die Albedo des terrestrischen Systems wird mit **30%** angegeben; dieser Wert beinhaltet auch die Streueffekte der Wolken, der Moleküle und der Aerosole in der Amosphäre.
Die Albedo lokaler Bereiche der Erdoberfläche ist recht unterschiedlich:
Wasser 7 -30% (je nach Sonnenhöhe), frische Schneedecken .. 75 - 90%, See-Eis .. ca. 35%, feuchte Tonböden .. ca. 15%, Grasland .. 10 - 20%, Nadelwald .. ca. 10%, Laubwald .. ca. 20% , Wüsten .. 25 - 30%, Haufenwolken ..80% usw.

Für die Region Europa beträgt die mittl. Globalstrahlung: $G_{(Europa)} = 900\ Wh/m^2$ pro a
Für den Ortsbereich Berlin wird die folgende **statistische Globalstrahlung G angegeben**:
Gl.8c: $G_{(Berlin)} = 114\ W/m^2$ (entspricht etwa 1000 kWh/a· m²)
Die Formel für die statist. nutzbare Sonnenenergie in Berlin ergibt sich also zu:
Gl.9: $W = G_{(Berlin)} \cdot t \cdot A \cdot \mu$ |μ = techn. Wirkungsgrad (von Solarmodulen) ; μ = 0 ... 1 ;
typischer Wert der Solarmodule: μ = 0,15
Im Süden Dtschlands. liegt die Sonneneinstrahlung bis zu 20% höher:

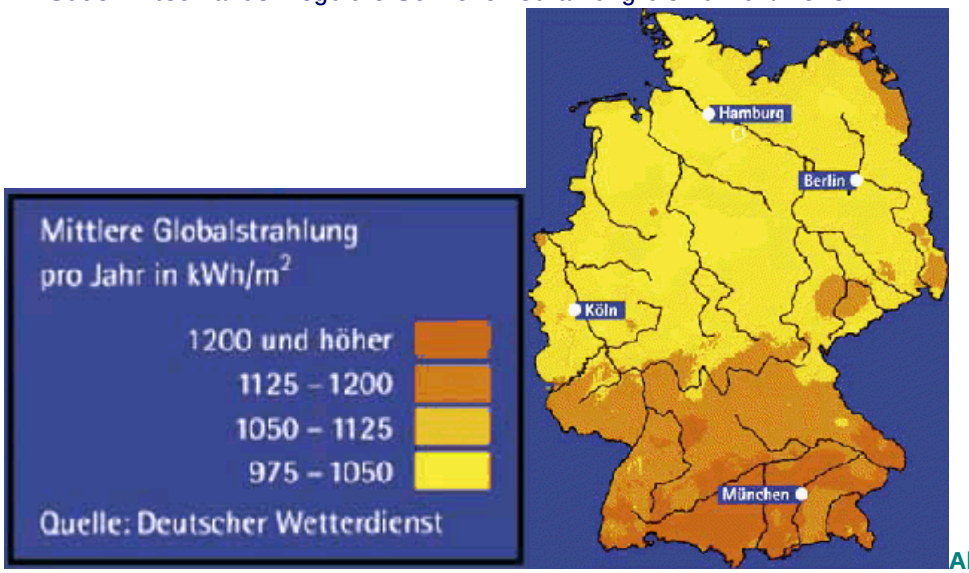


Abb.4

Die Originalkarte finden Sie unter:
http://www.dwd.de/de/wir/Geschaeftsfelder/KlimaUmwelt/Leistungen/Klimakarten/Globalstrahlung/Globalstrahlungskarte_brd_beispiel.htm

3. Berechnungen und Strahlungsbilanz

A Datenbasis :

Erdoberfläche-Durchschn.-Temp.: T = 288K = 15 °C
Entfernung Sonne-Erde: R = 149,6 Mio km ≈ 150 Mio km
Erdradius: r = 6370 km; Erdquerschnittsfläche: $A_{Ø} = \pi \cdot r^2 = 1,275 \cdot 10^{14}\ m^2$
Erdoberfläche $A_{Erde} = 4\pi \cdot r^2 = 5,099 \cdot 10^{14}\ m^2$; Erdmasse: $m = 6 \cdot 10^{24}$ kg;
Mittlere Dichte der Erde = 5,5 g/ml; Erdumfang U = 40.000 km
Die Erde ist ein geschlossenes System: Es findet nämlich kein (bzw. kaum ein) Materialaustausch statt- wohl aber ein Energieaustausch. Solarkonstante $S = 1367\ W/m^2$.
Es herrscht ein dynamisches Gleichgewicht. Es gelten die **Strahlungsgesetze** .

B Berechnungsbasis :

Energetische Berechnungsgrundlage der Erdstrahlenbilanz ist die Solarkonstante S = 1367 W/m^2.
Zunächst sollte man die Fläche A der für die Erde gültigen Sonnensphäre (mit $Ø \approx 300 \cdot 10^6$ km)

ermitteln: **Gl.10:** $A_{sunsph} = 4\pi \cdot R^2 = 4\pi \cdot (149{,}6 \cdot 10^9\ m)^2 = 2{,}812 \cdot 10^{23}\ m^2$

Nun kann man die Gesamtleistung der Sonne P_{ges} über die gesamte Sphärenfläche ermitteln:

Gl.11: $P_{sun\text{-}ges} = A_{sunsph} \cdot S = 2{,}812 \cdot 10^{23}\ m^2 \cdot 1367\ W \cdot m^{-2} = 3{,}8445 \cdot 10^{26}\ W$

In ähnlicher Weise kann man die Gesamt-Sonnenstrahlungsintensität berechnen, die kontinuierlich auf die Erde wirkt. Dabei kann freilich nur die kreisförmige Querschnittsfläche der Erde $A_{Erdø}$ eingehen:

Gl.12: $A_{Erdø} = \pi r^2 = 1{,}2748 \cdot 10^{14}\ m^2$

Gl.13: $P_{Erde\text{-}ges} = A_{Erdø} \cdot S = 1{,}2748 \cdot 10^{14}\ m^2 \cdot 1367\ W \cdot m^{-2} = 1{,}7426 \cdot 10^{17}\ W \approx 174\ PW$

[1 PW („PetaWatt“) = 10^{15}W]

C Strahlungbilanz - Basis der Klimaberechnungen:

Die in jeder Sekunde auf die Erde eingestrahlte Sonnenenergie beträgt also $1{,}7426 \cdot 10^{17}$ Joule. Diese Gesamteinstrahlleistung wird in den Bilanzen als **100%-Wert** dargestellt. Bezogen auf einen duchschnittlichen Quadratmeter der Erdoberfläche entspricht dies einer theoretischen Bestrahlungsstärke von $E_{mittl.} = 341{,}74\ W/m^2$. [Dieser Durchschnittswert für die kugelförmigen Erdoberfläche berücksichtigt Dunkelheit bei Nacht und Verminderung der Beleuchtungsstärke durch das Lambertsche Cosinusgesetz.]

Die 100%-Gesamtleistung der eingestrahlten Sonnenenergie wird nicht von der Erde absorbiert, sondern es kommt zur Aufteilung auf die im folgenden Schema gelb dargestellten Anteile von 30% Reflexion/Streuung und 70% Absorption durch Erde/Wasserdampf/Wolken :

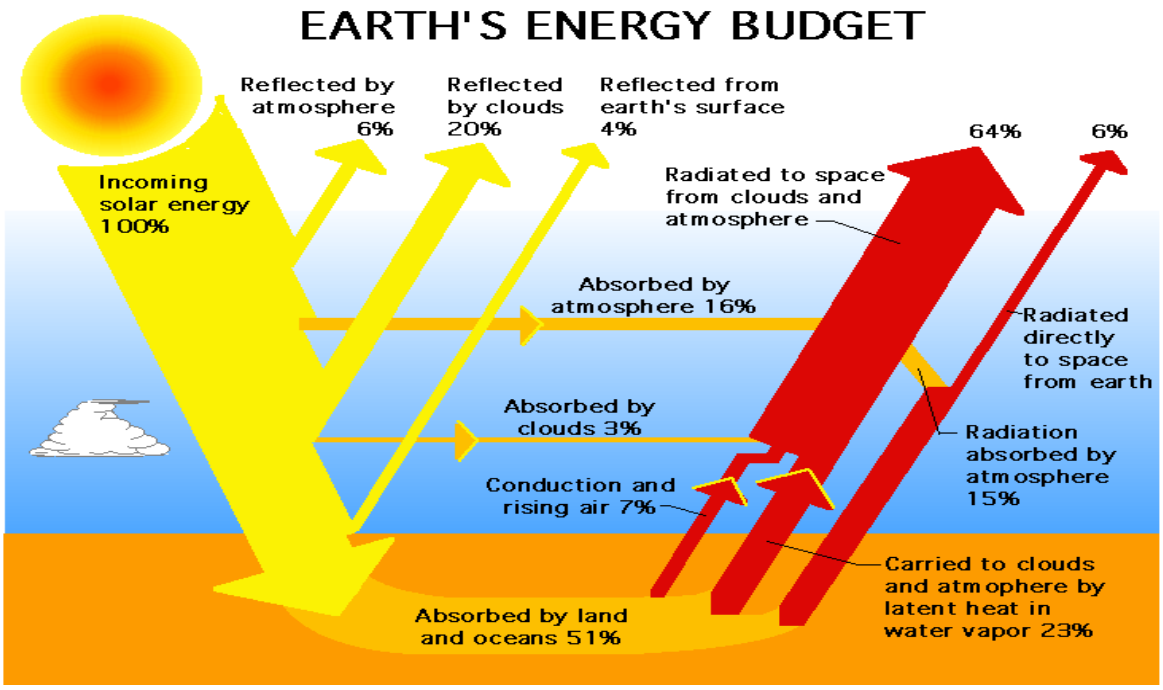


Abb.5: Schema der Strahlungsbilanz der Erde [Quelle: NASA, 2006]

Einige energetische Vergleichswerte: [1 PW = 10^{15} W; 1 TW = 10^{12} W]

Photosynthese:	P = 0,2 PW = 200 TW;
Kraftwerke:	P = 0,003 PW = 3 TW
Verbrauch chem.Energie:	P = 0,01 PW = 10 TW
Vorräte an Öl, Kohle, Gas,Biomasse:	W = 108 PJ
Nahrung für Menschen:	P = $5 \cdot 10^{-7}$ PW = $5 \cdot 10^{-4}$ TW = 0,5 GW

1.3 Absorption und Absorptionsgesetze

© Gert Dobrowolski, April 2007 7424

1. Absorptionsgesetz von Lambert und Beer
2. Absorption im UV- und im Vis-Bereich
3. Zur Feinstruktur von UV-Vis-Spektren
4. Auswahlregeln
5. Farbigkeit
6. IR-Absorption (Theoret. Grundl., mehratomige Moleküle, Feinstruktur, Interpretation von Spektren)
7. Exkurs: Ramanspektren, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, Lichtstreuung

1. Absorptionsgesetz von Lambert und Beer

benannt nach Physikern des dt. Sprachraums:

Johann Heinrich Lambert, (1728-1777), deutscher Mathematiker, Physiker und Philosoph, Wegbereiter des Rationalismus und bedeutendster Vorgänger von Immanuel Kant

August Beer (*1825 in Trier; †1863 in Bonn) war ein deutscher Mathematiker, Chemiker und Physiker.

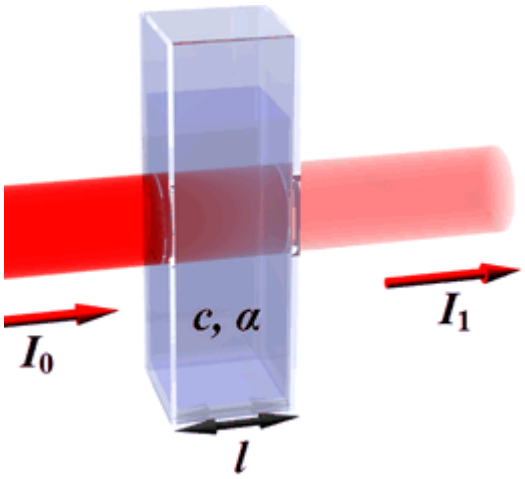


Abb.1: Absorptionsmessung mit Küvette
Quelle: Wikipedia

Gl.1: $I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon c \cdot d}$

Gl.2: $E_\lambda = -\ln(I/I_0) = c \cdot \varepsilon_\lambda \cdot d$

In moderner Diktion:

Gl.3: $\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\kappa c d}$

I .. Intensität (Leistung pro bestrahlter Fläche) in W/m2 nach Durchgang durch eine Absorptionszone

I_0 .. Strahlungsintensität vor Eintritt in die Absorptionszone

ε .. molarer Extinktionskoeffizient (z.B.: $\varepsilon_\lambda = 2{,}055\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

c .. molare Konzentration in mol/l

d .. Schichtdicke der Absorptionsschicht in cm

E .. molare Extinktion (Zahl ohne Maßeinheit zw. 0 und ∞)

Φ .. Strahlungsfluss (= Leistung) in W nach Durchgang durch eine Absorptionszone

Φ_0 .. Strahlungsfluss vor Eintritt in die Absorptionszone

κ .. molarer Absorptionskoeffizient

Heute wird fast nur noch die dekadisch-logarithmische Variante des Lambert-Beer-Gesetzes benutzt: **Gl.2a:** $E_\lambda = -\lg(I/I_0) = c \cdot \varepsilon_\lambda \cdot d$

<u>Gültigkeitsbereich des Gesetzes</u>:

Es handelt sich um ein empirisches Näherungsgesetz.

1. Das Lambert-Beer-Gesetz gilt nur für kleine Konzentrationen .
2. Das Lambert-Beer-Gesetz gilt jeweils nur für eine bestimmte Wellenlänge.
3. Das Lambert-Beer-Gesetz gilt nur bei konstanter Temperatur.

2. Absorption im UV- und im Vis-Bereich

Der **Vis-Spektralbereich** (visible=sichtbar) beschreibt die folgenden Grenzen :

In Wellenzahlen	von 25000 cm^{-1} (Violettgrenze)	bis 12500cm^{-1} (Rotgrenze)
In Anregungsenergien pro Teilchen	von 3,1 eV (=4,97· 10^{-19}J)	bis 1,55 eV (=2,48· 10^{-19} J)
In Anregungsenergien pro mol	von 299 kJ/mol	bis 149,5 kJ/mol
In Wellenlängeneinheiten	von 400 nm (=0,4 µm)	bis 800 nm (= 0,8 µm)

Der wichtige nahe **UV-Spektralbereich** (UV= Ultraviolett) beschreibt die folgenden Grenzen :

In Wellenzahlen	von 50000 cm^{-1}	bis 25000 cm^{-1}
In Anregungsenergien pro Teilchen	von 6,2 eV (=9,93· 10^{-19}J)	bis 3,1 eV (=4,97· 10^{-19} J)
In Anregungsenergien pro mol	von 598 kJ/mol	bis 299 kJ/mol

In Wellenlängeneinheiten von 200 nm (= 0,2 µm) bis 400 nm (= 0,4 µm)

Die Absorption von Photonen deren Energie > 1,5 eV ist, bewirkt die **Anregung von Elektronenübergängen** vom elektronischen Grundzustand eines Moleküls in einen angeregten Zustand.
Größere Moleküle sind energetisch so kompliziert, dass sich die Zustände nur näherungsweise bestimmen lassen. Das **Molekülorbital-Verfahren** (**MO-Methode**) ist eine übliche Methode zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in Molekülen.
Die MO-Methode ist für Moleküle aus wenigen Atomen und für einfache ungesättigte Moleküle und Moleküle mit nb-Atomorbitalen (N-, O-Atome u.a.) anwendbar.
Die Möglichkeit, die Elektronenanregung für ungesättigte Moleküle befriedigend zu beschreiben, beruht darauf, dass für die Anregung vornehmlich π-Elektronen der Doppelbindungen und Elektronen aus einsamen Elektronenpaaren (nonbonding-AOs) verantwortlich sind und diese Elektronen offenbar kaum mit den anderen Elektronen des Moleküls wechselwirken.

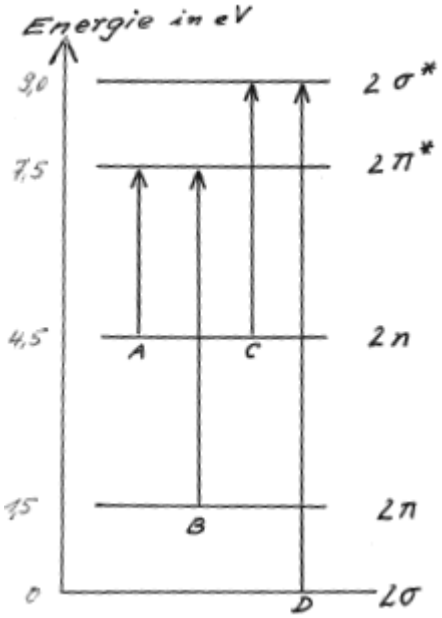


Abb.: 2: Absorption im Molekül (im Termschema)

Die geringste Quantenenergie benötigt der n→π* -Übergang, Dieser ist nach den Quantenregeln nur relativ wenig wahrscheinlich, weil Grund- und Anregungszustand unterschiedliche Orbitalsymmetrien haben. Au s den genannten Gründen bewirkt ein n→π*-Übergang (nebenstehend Fall A) eine relativ langwellige aber wenig intensive Absorptionsbande.

Der in der Praxis sehr wichtige π→π* - Übergang hat quantenphysikalisch eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit; aber die Photonen müssen energiereicher sein.

Der n→σ* - Übergang ist sehr wenig wahrscheinlich und spielt nur eine sehr geringe Rolle.
Der σ→σ* - Übergang ist zwar sehr wahrscheinlich, bedingt aber extrem energiereiche Photonen. Im nebenstehenden Beispiel beträgt $\Delta E_{\sigma \to \sigma^*}$ = 9 eV (entspricht λ = 137 nm im Vakuum-UV).

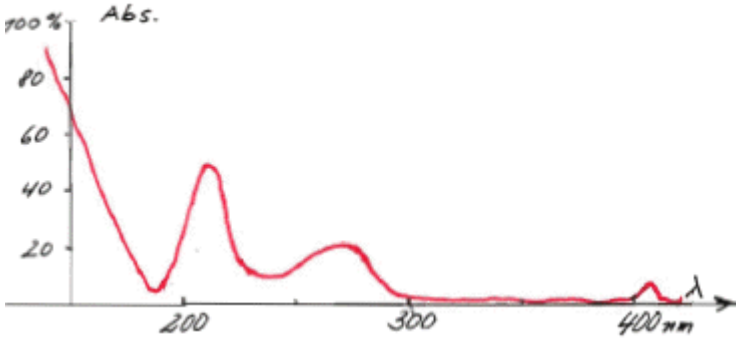


Abb.3: Das nebenstehende UV-Spektrum einer Carbonylverbindung entspricht den Absorptionen im MO-Schema der Abb.2.

Aufgabe:
Versuchen Sie die Maxima den MO-Übergängen
A-D zuzuordnen !

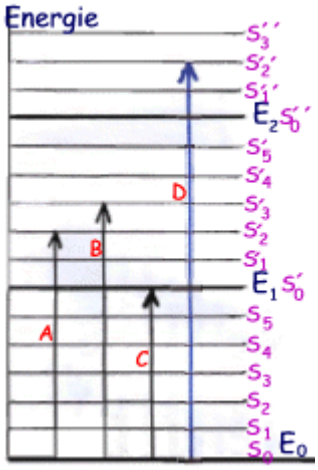
Genauere Vergleiche der Absorptionsintensitäten beziehen die Halbwertsbreiten der Banden mit ein, die (multipliziert mit ε_{max}), die für die Abschätzung der Termübergangswahrscheinlichkeit wichtig sind ; man errechnet sogenannte integrierte Absorptionskoeffizienten.

3. Zur Feinstruktur der UV-Vis-Spektren (Erweiterungsthema)

Die Energie der Moleküle wird vor allem durch die elektronischen Energiezustände bestimmt. Aber zusätzlich spielen **auch Schwingungen** und deren erlaubte Energiezustände eine Rolle. Die Anregungsenergien, die man benötigt, um ein Molekül vom Schwingungsgrundzustand auf den ersten angeregten Schwingungszustand zu heben, liegen typischerweise bei 0,37 eV (Wellenzahl ca. 3000 cm^{-1}) bis 0,05 eV ; die absorbieren Photonen haben also Energien, die ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner sind. Quantenphysikalisch entsprechen die Schwingungszustände vielen erlaubten Energiezuständen, die sich den elektronischen Zuständen überlagern.

Noch geringer sind die Quantensprünge zwischen unterschiedlichen **Rotationszuständen**. Denn auch die Rotation wird durch einen energetischen Grundzustand und energetisch höheren Anregungszustände quantenphysikalisch beschrieben. Normale UV-Vis-Spektren sind nicht genügend aufgelöst, um die Schwingungsniveaus oder gar die um weitere zwei Zehnerpotenzen geringeren **Rotationsanregungen** erkennen zu lassen.

Formal sind Absorptionsfrequenzen also durch sehr viele Kombinationen dreier als Summe wirkenden resultierenden Absorptionsfrequenzen gekennzeichnet: **Gl.4:** $f_{result} = f_{el} + f_{osz} + f_{rot}$



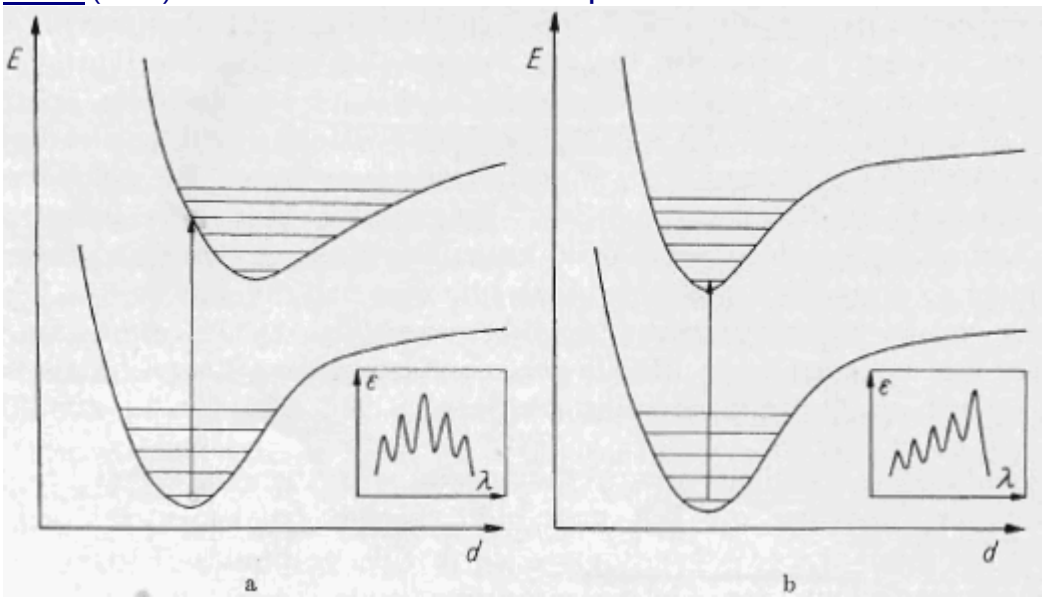
Absorptionsvorgänge sind also nicht auf elektronische Übergänge vom Typ $E_0 \rightarrow E_1$ beschränkt (wie nebenstehend Vorgang C) sondern das absorbierte Photon regt meist gleichzeitig auch Schwingungen an, so dass Vorgänge wie $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_2$ (Vorgang **A** im nebenst. Termschema)
oder $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_3$ (Vorgang **B** im nebenst. Termschema)
oder $E_0;S_0 \rightarrow E_2;\ S''_2$ (Vorgang **D** im nebenst. Termschema)
usw. ablaufen. Im Termschema nicht eingezeichnet sind die angeregten Rotationszustände, die als Energieniveaus zwischen jeweils zwei Schwingungsniveaus liegen. Die Gesamtzahl aller Energieniveaus ist riesig, so dass in Absorptionsbereichen alle möglichen Photonen absorbiert werden und normal aufgelöste Spektren nicht aus tausenden Einzelpeaks bestehen sondern „weiche Spektralkurven" resultieren. Dazu tragen auch gewisse energetische Wechselwirkungen (sogenannte Kopplungen) bei.

Abb. 4: Termschema für Elektronenanregung & Schwingungsanregung

Wenn man hochauflösende Spektrometer verwendet und im Gaszustand misst, kann man die Feinstruktur der Spektren sichtbar machen. Für Quantenchemiker eröffnen solche Spektren dann gute Möglichkeiten zur weitergehenden Strukturforschung.

Der bekannteste Feinstruktureffekt wird mit Hilfe der folgenden Abb.5 beschrieben:

Abb. 5 (unten): **Das Franck-Condon-Prinzip**



In Abb. 5 a/b sind jeweils unten/rechts Feinstrukturspekten in ε–λ-Diagrammen dargestellt !

Im Gegensatz zu den bisherigen eindimensionalen Energieniveaudiagrammen („Termschemata") sind die obigen Hauptdiagramme zweidimensional, da die Abszissen d die physikalische Dimension des Abstands zwischen dem jeweiligen betrachtetem Elektron und dem nächsten Atomkern hat.

In Abb. (5a) wird durch den vertikalen Pfeil die Anregung eines Atoms $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_3$ beschrieben.

Man erkennt, dass das angeregte Elektron im angeregten Zustand eine Potentialkurve hat, die nach außen verschoben ist. Gleichzeitig zur elektronischen Anregung wird dadurch der höhere Schwingungszustand S'_3 angeregt. Dies ist daduch bedingt, dass sich ein fast masseloses Elektron fast trägheitslos bewegt wird und deshalb auch eine extrem kurze Anregungszeit hat, die bei ca. 10^{-16}s liegen sollte. Die Atomschwingung verläuft dagegen recht träge, so dass die Atome sich innerhalb der elektronischen Anregungszeit kaum bewegt haben können.

Kalkulation der Schwingungsdauer von Atomen:
Aus den Resonanzfrequenzen der Schwingungsabsorptionen (= IR-Absorptionen) kennt man die Dauer einer Schwingung zwischen Atomen; die Schwingungsdauer ist gleich der reziroken Frequenz, sie dauert also $T = f^{-1}$
(z.B. für $\tilde{\nu} = 1500\ cm^{-1}$ .... ; $f = c \cdot \tilde{\nu} = 3 \cdot 10^8\ m\ s^{-1} \cdot 150000\ m^{-1} = 4{,}5 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$; $T = 2{,}2\ 10^{-14}\ s$; ist also um zwei Größenordnungen langsamer). Unabhängig von Resonanzfrequenzen kann die Frequenz der Schwingung zwischen zwei Atomen auch aus der mechanischen Schwingungsgleichung u. dem Hookeschen Gesetz berechnet werden, da chemische Bindungen sich ähnlich wie Stahlfedern verhalten.

Die Symmetrie des Feinstrukturspektrum 5a entspricht dem Franck-Condon-Diagramm: Die symmetrisch zur Hauptbande angeordneten Banden rechts und links entsprechen den nicht eingezeichneten Nachbarübergängen z.B. rechtsseitig $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_2$ und $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_1$ und linksseitig (mit höheren Anregungsenergien) $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_4$ und $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_5$.

In Abb. 5b ist das Feinstrukturspektrum typisch asymmetrisch mit der Hauptbande auf der langwelligen Seite. Dieser Typ eines Feinstrukturspektrums wird durch Potentialkurven für Grundzustand und Anregungszustand erklärt, die beim S_0-Zustand gleiche Kernabstände haben. Die Folge sind hauptwahrscheinliche sogenannte 0,0-Übergänge ($S_0 \rightarrow S'_0$-Übergänge) und dann mit immer geringerer Wahrscheinlichkeit die Übergänge $S_0 \rightarrow S'_1$, $S_0 \rightarrow S'_2$, $S_0 \rightarrow S'_3$ ...

Ergebnis: Die Symmetrie des Feinstruktur-UV-Vis-Spektrums ist kennzeichnend für die Lage der Potentialkurve im Anregungszustand. Damit sind meist auch Aussagen über die Bindefestigkeit im angeregten Zustand verbunden.

4. Auswahlregeln

Die geschilderte riesige Vielfalt der Anregungsvarianten bei der Absorption wird in Wahrheit durch **quantenphysikalische Auswahlregeln** für erlaubte und verbotene Übergänge wieder erheblich eingeschränkt.
Die Auswahlregeln gelten zunächst nur für zweiatomige und für gestreckte Moleküle. Für die komplizierteren Moleküle existieren weniger exakte „Übergangsverbote“.
Elektronische Übergänge der Elektronen in den Orbitalen geschehen vornehmlich durch *elektrische Dipolstrahlung*. Für Einelektronenübergänge gelten folgende Auswahlregeln:

Auswahlregel für die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l : $\Delta l = \pm 1$
Auswahlregel für die Magnetquantenzahl m: $\Delta m = 0\ ,\ \pm 1$
Auswahlregel für die Spinquantenzahl s: $\Delta s = 0$

Spin-Verbot: Die sogenannte Multiplizität M = 2S+1 darf sich während eines Übergangs nicht ändern! [S ... Gesamtspin] das bedeutet, dass z.B. bei Absorptionen und Emissionen Ausgangs- und Endzustand Singulettzustände sind oder Ausgangs- und Endzustand sind Triplettzustände.
Man spricht (in übergeordneter Sicht) von **Symmetrie-Verbot**:
Erlaubte Übergänge: g ----> u und u ---- > g
Verbotene Übergänge: g ---- > g und u ---- > u

Überlappungsverbot: Nur wenn die beiden am Übergang beteiligten Orbitale nicht /nur wenig überlappen, kommt es zum Übergang.

Mehrelektronenverbot: Am Übergang darf sich nur ein Elektron beteiligen.

Erläuterung / Exkurs :
Spin = quantenphysikal. Eigenschaft von Elementarteilchen; eine Art von Drehimpuls
Multiplizität = 2S + 1 = Anzahl der verschiedenen Raumrichtungen, in die sich der Spinvektor in Bezug auf eine Vergleichsachse einstellen kann

Wichtigste Fälle :	S=0,	2S+1=1:	**Singulett**
	S=1/2,	2S+1=2:	**Dublett**
	S=1,	2S+1=3:	**Triplett**
	S=3/2,	2S+1=4:	**Quartett**

Normale nicht angeregte Moleküle befinden sich im Singulett-Zustand !
Bekannteste Ausnahme: O_2-Moleküle; diese enthalten zwei ungepaarte Elektronen – jedes mit s = ½ .
S = ½ + ½ = 1; M = 2S + 1 = **3** Also liegen O_2-Moleküle als Tripletts vor !

5. Farbigkeit

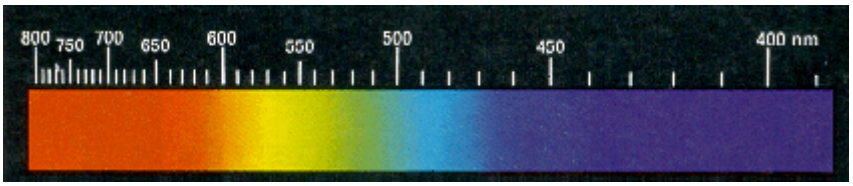


Abb.6: Sichtbares Spektrum

Stoffe, die im sichtbaren Spektralbereich nicht absorbieren, sind nicht farbig.

Wenn alle sichtbaren Spektralbereiche reflektiert/gestreut werden, erscheint der Stoff oder Körper weiß. Dies ist eine gespeicherte Reaktion des Gehirns, das darauf trainiert ist, dann, wenn alle Farben der Sonne gleichzeitig erscheinen, dies vereinfacht mit der Empfindung Weiß zu beantworten. Physikalisch existiert die Farbe Weiß nicht.

Wenn alle sichtbaren Spektralbereiche absorbiert werden, erscheint der Stoff oder Körper schwarz.
Wenn nur selektiv bestimmte Spektralbereiche absorbiert werden, so nehmen wir die sogenannte **Komplementärfarbe** zu der absorbierten Spektralfarbe wahr.

Wellenlänge in nm	Spektralfarbe	Komplementärfarbe
< 400 [UV]	- unsichtbar	farblos
400 - 435	violett	gelbgrün
435 - 480	blau	gelb
480 - 490	grünblau	orange
490 - 500	blaugrün	rot
500 – 560	grün	purpur
560 - 580	gelbgrün	violett
580 - 595	gelb	blau
595 - 605	orange	grünblau
605 - 750	rot	blaugrün

Ursache der Farbigkeit:
Ohne Kenntnis der MO-Theorie hatte Otto Witt (Berlin) vor ca. 100 Jahren eine erste brauchbare Farbtheorie für organische Stoffe aufgestellt, die sog. Wittsche **Chromophor-Theorie**. Witt fand, dass die Farbigkeit organischer Stoffe durch die Struktur der Moleküle bedingt wird.
Bestimmte Atomgruppen, die er **Chromophore** nannte, bedingten die Absorption, die von anderen Gruppen (sogenannten bathochromen Gruppen) noch vertieft und spektral zur langwelligen Seite verschoben werde.
Heute kann man die innerhalb der chromophoren Gruppen stattfindende Absorptionen den im Abschnitt 2 besprochenen quantenphysikalischen Hauptelektronenübergängen in einfachen Kohlenstoffverbindungen zuordnen:

(1) $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang

(2) $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang

Chromophore Gruppen:

Gruppe		λ_{max} in nm
>C=O	Carbonylgruppe	280
>C=S	Thiocarbonylgr.	500
>C=N-	Iminogruppe	240
-N=N-	Azogruppe	350
-N=O	Nitrosogruppe	660

Auxochrome Gruppen (Farbhelfer),
Elektronenpaardonatoren (auch als basische Gruppen bezeichnet): $-CH_3$ Methylgruppe
$-OCH_3$ Methoxygruppe
$-NHCH_3$ Methylaminogr.
$-N(CH_3)_2$ Dimethylaminogruppe
$-NHC_6H_5$ Phenylaminogruppe
Elektronenpaarakzeptoren (Antiauxochrome):
Diese werden auch als saure Gruppen bezeichnet: z. B. R-O**H** Hydroxyl-,
R-COO**H** Carboxyl-,
$R-NO_2$ Nitrogruppe,
R-CHO Aldehydgruppe,
R-C≡N Nitrilgruppe usw.
Die Art der Auxochrome bestimmt die Einteilung in saure und basische Farbstoffe. Sie liegen oft als Salze vor.

Konjugierte π-Systeme
Man weiß heute, dass die Wirkung aller chromophoren Gruppen und speziell auch der von Carbon-π- Systemen umso mehr verstärkt wird, je mehr Mehrfachbindungen konjugiert zueinander sind:

π-System	ΔE für **π→π***	Absorption bei
$H_2=CH_2$ (Ethen)	10,5 eV	84677 cm^{-1} bzw. 118nm
$H_2=CH-CH=CH_2$ (Butadien)	9,07 eV	73145 cm^{-1} bzw. 136nm
$H_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$ (Hexatrien)	8,26 eV	66612 cm^{-1} bzw. 150nm usw.

Im Hückelschen MO-Verfahren kann dieser Effekt dargestellt und berechnet werden. Denn die Vermehrung der Zahl der konjugierten π-MO s bewirkt, dass die MO-Energieniveaus im Energieniveaudiagramm enger zusammenrücken müssen. Dadurch vermindert sich der Energieabstand zwischen dem höchsten mit Elektronen besetzten Molekülorbital (Highest Occupied MO = HOMO) also dem π-MO und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (Lowest Unoccupied MO = LUMO) also dem π*-MO.

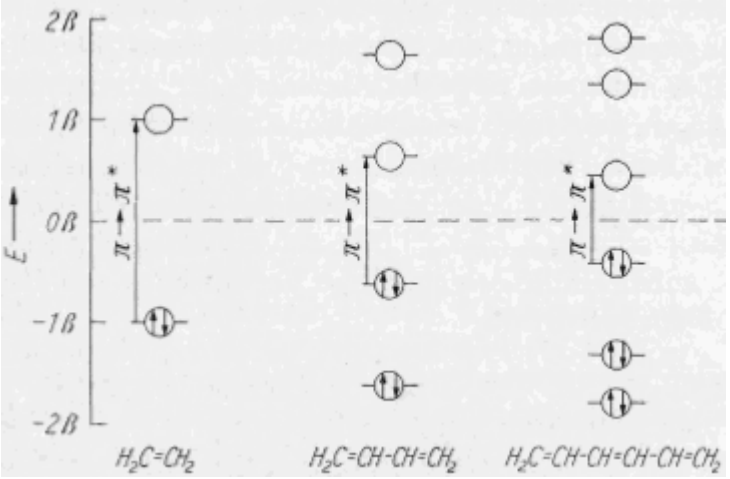
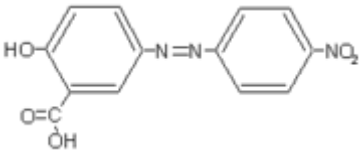
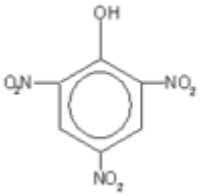


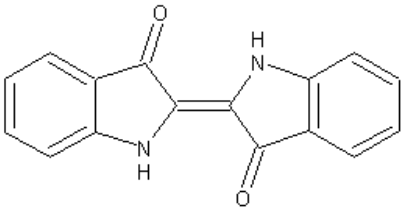
Abb. 7: Hückel HOMO-LUMO-Minderung bei Zunahme der Zahl der konjugierten π-Bindungen

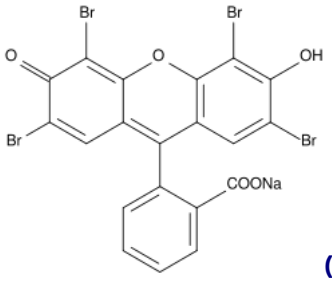
Einige typische Farbstoffstrukturen:



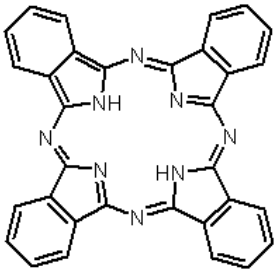


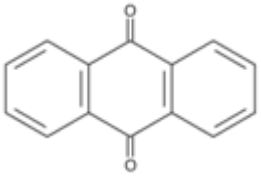
1. **Azofarbstoff Kongorot** **(1)**
2. **Nitrofarbstoff Pikrinsäure** **(2)**



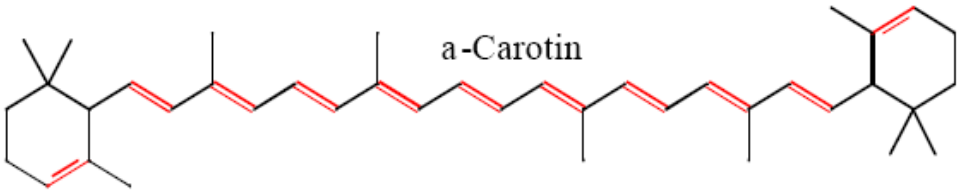


3. **Küpenfarbstoff Indigo** **(3)**
4. **Triphenylmethanfarbstoff Eosin** **(4)**





5. **Phthalocyanin** **(5)**
6. **Anthrachinonfarbstoff Indanthren** **(6)**



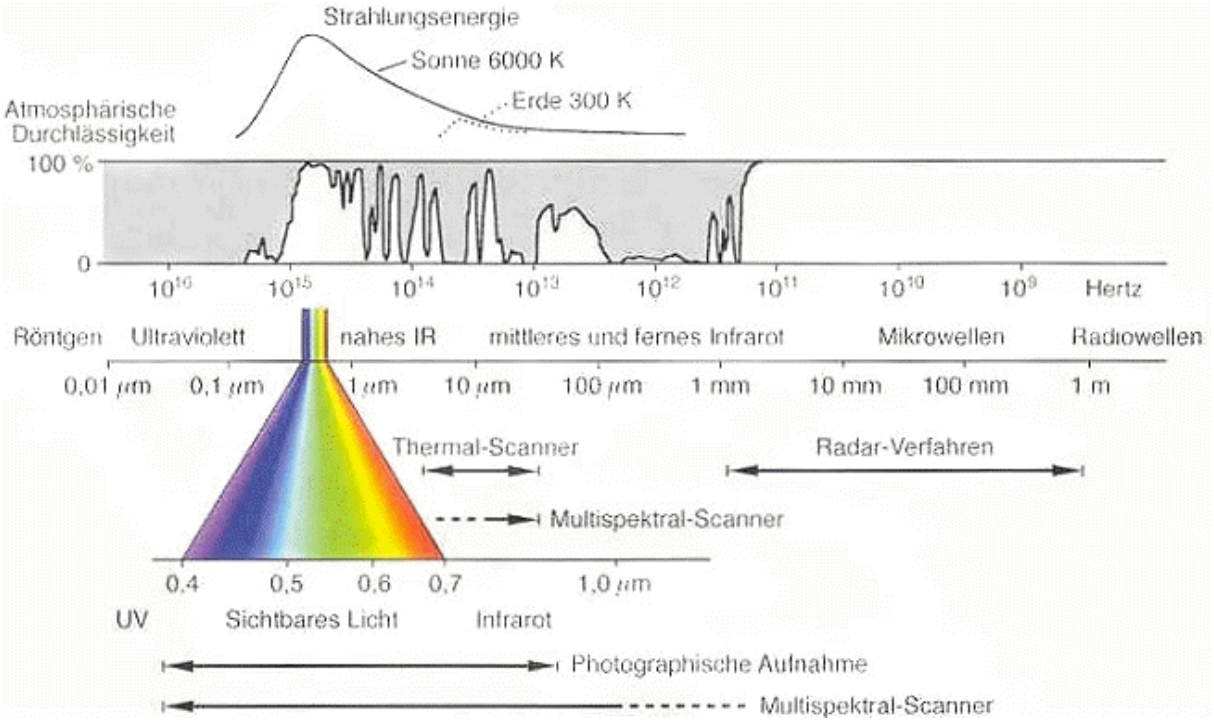
7. **Carotin** **(7)**

[Zum Thema Farbigkeit und Farbstoffe wurden nur Einblicke vermittelt.]

6. IR-Absorption

Die IR-Strahlung (Wärmestrahlung) umfasst alle elektromagnetischen Wellenarten, die langwelliger als sichtbares Licht sind. Oft werden Mikrowellen und Radiowellen als eigene Wellenbereiche in der Wellenskala bezeichnet:

Abb.8: Wellenskala (aus Wikipedia „spektrum.jpg")

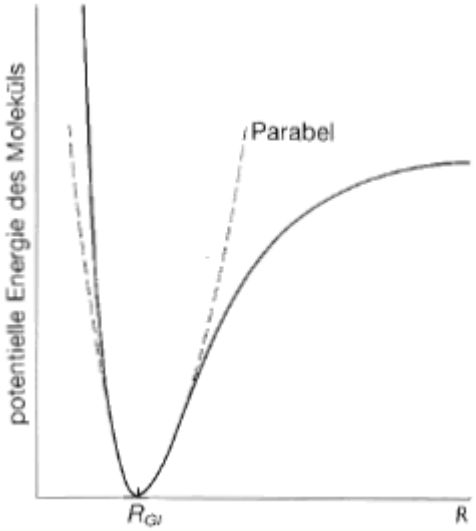


Die Absorption von IR-Photonen bewirkt Schwingungen und Rotationsanregungen.

Im Sinne chemisch-analytischer Anwendungen interessiert man sich vor allem für den N-IR-Bereich: 400...4000 cm^{-1} | 25...2,5 µm | 12...120 THz | 50...500 meV

6.1 Theoret. Grundlagen der Molekülschwingungen

Abb.9: Zweiatomiges Molekül: Energie-Schwingungsabstand



Die potentielle Energie eines zweiatomigen Moleküls wird durch die berühmte Morsekurve wiedergegeben (Energie-Schwingungsabstands-Diagramm)

Man erkennt, dass die Kurve in der Nähe des Gleichgewichtsabstands R_{Gl} die Form einer Parabel hat.
[Mathemat. Parabelfunktion : $y = x^2$]

Gl.5: $E_{Molekül} = ½ k (R - R_{Gl})^2$; Rückstellkraft: $F = - k (R - R_{Gl})$

Wellenmechanische Lösung: ν ...Schwingungsquantenzahl
$\omega = 2\pi f$ ..Winkelgeschwindigkeit

Erlaubte Energien **(Gl.6):** $E_\nu = (\nu + ½)\, h\, \omega/2\pi$; $\nu = 0,1,2,3 \ldots$

Auch dann, wenn im Molekül nur die Grundschwingung angeregt ist (Schwingungsquantenzahl $\nu = 0$) , geht aus Gleichung 6 hervor, dass $E_\nu = ½ \cdot \omega \cdot h/2\pi$ übrig bleibt; dies ist die **Nullpunktsenergie** der Molekülchwingung! Die Atome schwingen selbst bei null Kelvin noch um ihren Gleichgewichtsabstand. (Insofern musste der 3.Hauptsatz der Thermodynamik leicht korrigiert werden.)
requenzen

Gl.7: $\omega = (k/\mu)^{½}$; μ .. reduzierte Masse

Gl.8: $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$

Auswahlregeln:

1. **Dipol-Auswahlregel für die Anregung einer Molekülschwingung**:

Während der Molekülschwingung muss sich das **elektrische Dipolmoment** des Moleküls ändern!
Das vorübergehende Dipolmoment, das nur während des Schwingens auftritt, nennt man Übergangsmoment.

Immer dann, wenn die obige Auswahlregel nicht erfüllt wird, kann das Molekül kein Photon absorbieren – es ist **IR-inaktiv**.
z.B. Zweiatomige homonukleare Moleküle sind IR-inaktiv aber heteronukleare zweiatomige Moleküle sind IR-aktiv.

2. Auswahlregel für den Schwingungsübergang:

$\Delta\nu = \pm 1$

Beispiel: Schwingungsübergang n=1 ---- > n=2 ist erlaubt und sehr wahrscheinlich
Es gilt (**Gl.9**) $\Delta E = (\nu + 1 + ½)\, h\, \omega/2\pi - (\nu + ½)\, h\, \omega/2\pi = h\, \omega/2\pi$

Schwingungsübergang n=1 ---- > n=3 ist nicht erlaubt und nicht wahrscheinlich

6.2 Schwingungen mehratomiger Moleküle

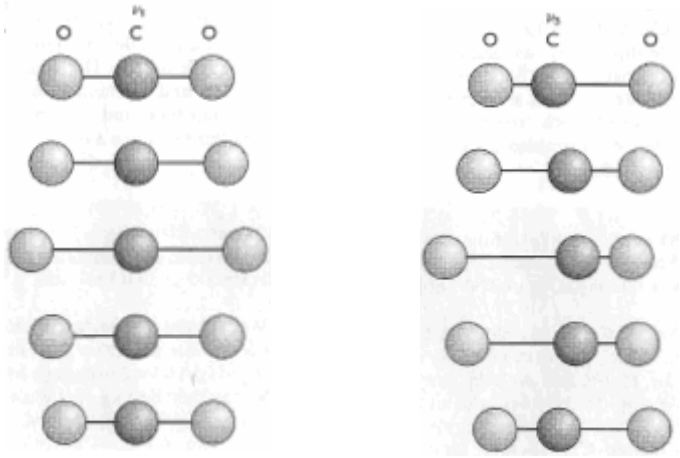
Für zweiatomige Moleküle existiert nur eine Schwingungsart.
Mehratomige nichtlineare Moleküle aus N Atomen haben Z=3N – 6 unterschiedliche Schwingungen. Beispiel: Wassermoleküle haben 3 unterschiedliche Schwingungen.
Jeder realisierbaren Schwingungsart des betrachteten Moleküls entspricht einer Absorption.

Erläuterung: Bei N Atomen und 3 Koordinaten beträgt die Zahl der Freiheitsgrade = 3N.
Man muss 3 Raumkoordinaten für die Beschreibung des Molekülschwerpunktes abziehen und drei weitere Freiheitsgrade, die sich auf Rotationen beziehen. Lineare Moleküle haben einen Rotationsfreiheitsgrad weniger, deshalb gilt für sie Z = 3N-5 .

Schwingungen im Molekül des Kohlenstoffdioxids:

Für das lineare CO_2 –Molekül existieren drei Schwingungsarten:

(a) symmetr.Valenzschwingung (b) asymm.Valenzschwingung (c) Deformationsschwingung. in zwei Raumrichtungen



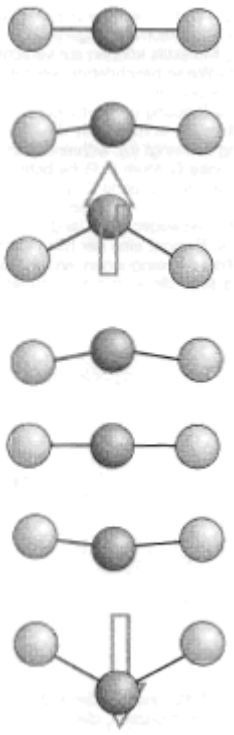


Abb.10: Die vier sog. **Normalschwingungen** des Moleküls werden unabhängig voneinander angeregt (durch unterschiedliche Anregungsenergien)
Nur in den Fällen (b) und (c) **ändert sich das Dipol-Moment** ! Nur diese beiden Schwingungsarten sind IR-aktiv !
Die symmetrische Streckschwingung (a) bleibt hingegen IR-inaktiv.

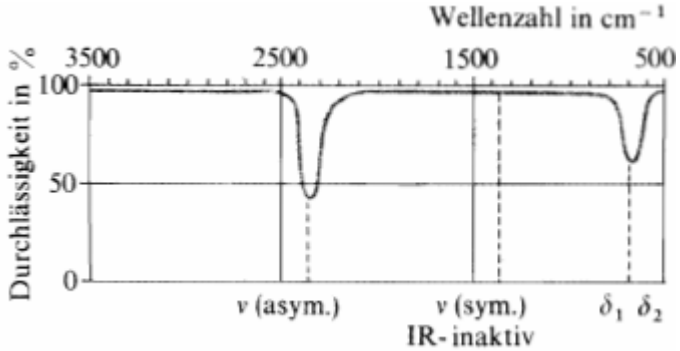


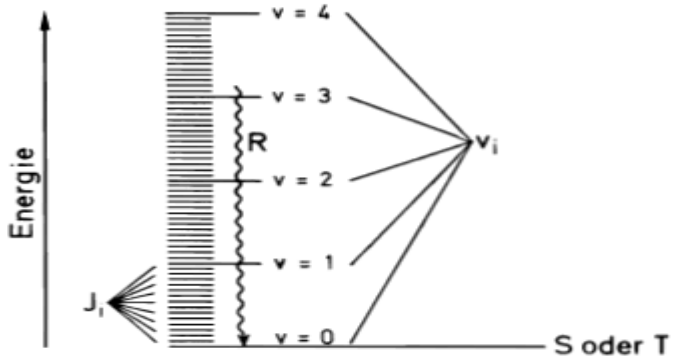
Abb. 11 (links): **CO_2-Spektrum**
ν_{max} (asym.) ... 2349 cm^{-1} (λ_{max} = 4,257µm)

δ max ... 667 cm^{-1} ; (λ_{max} = 14,99 µm)
(δ1 und δ2 sind energiegleich und deshalb als Signal entartet.
(Die Absorptionssignale fallen zusammen.)
[Siehe auch Seite 12 unten >> Raman-Aktivität]

6.3 Feinstruktur der Molekülspektren (Erweiterungsthema)

Mit hochaufgelösten IR-Spektrometern können von gasförmigen Proben hochaufgelösten Spektren erstellt werden, deren Signale aus symmetrischen Einzelsignalen bestehen, wie das in Abb.12 für HCl-Gas abgebildet ist. Die Ursache der Feinstruktur liegt darin, dass energetisch zwischen den Schwingungsniveaus stets etliche Rotationsniveaus liegen, die automatisch stets bei Schwingungsanregungen (und auch bei Elektronenanregungen) mitangeregt werden.

Abb. 12: **Termschema mit Schwingungs-u.Rotationszuständen**



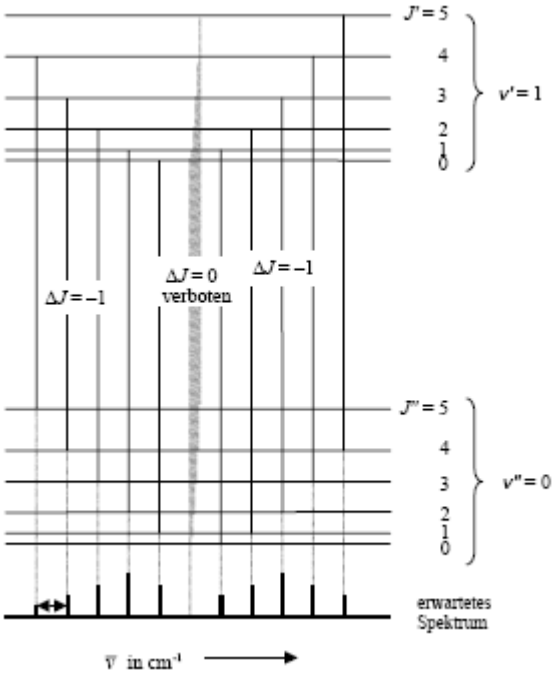


Abb. 13: Theoretisches Rotations-Schwingungs-Spektrum

Die Auswahlregel für Rotationsanregungen lautet :
$\Delta J = \pm 1$; J ... Rotationsquantenzahl

Daraus ergeben sich die Kombinationsmöglichkeiten des Übergangs zwischen den betroffenen Rotationsbanden J´ ---> J" .

Beispiel eines Rotations-Schwingungsspektrums:

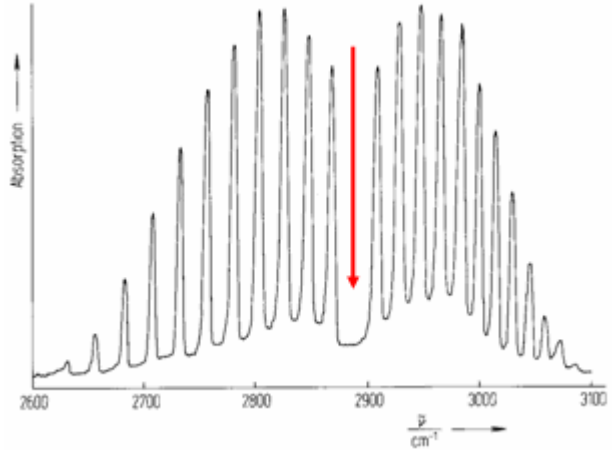
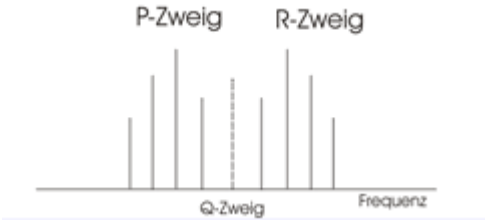


Abb. 14a (links)
Rotations-Schwingungs-Spektrum für HCl-Gas
Die zentrale Absorptionsbande bezeichnet man als Q-Bande; sie ist oft wegen der Bedingung $\Delta J = 0$ verboten.
Abb.14b (unten): [Quelle: Wiki]
Die Seitenbanden bezeichnet man als P-Zweig und R- Zweig .



6.4 Interpretation von IR-Spektren

Die Interpretation der IR-Spektren gelingt modular. Die Module, die man dabei analytisch erkennt, sind charakteristische Atomgruppen. Ihr Schwingungsverhalten wird von den Massen und den Bindungsstärken bestimmt, die an die Hookeschen Federkonstanten der klassischen Physik erinnern. Ein typisches IR-Spektrum wird im Wellenzahl-Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} ausgewertet; häufig beschränkt man sich auf charakteristische Ausschnitte dieses Bereichs.

Ein IR-Spektrum liefert also Informationen über die im Molekül vorhandenen Atomgruppen, die man bei organischen Molekülen teilweise als funktionelle Gruppen bezeichnet.

Unterhalb von 1400 cm^{-1} liegen im IP-Spektrum meist sehr viele, schwer zuzuordnende Banden vor, die für jede Molekülart eine typisches Muster darstellen. Deshalb wird dieser Bereich des Spektrums zur Identifikation eines reinen Stoffes genutzt und als Fingerprintbereich bezeichnet.

Tabelle mit einigen charakteristischen IR-Banden:

C-H:	2850 - 3200 cm^{-1} (Streckschwingung)
C-H:	1400 cm^{-1} (Deformationsschwingung)
C=C:	1650 cm^{-1}
C≡C:	2200 - 2500 cm^{-1}
OH :	3200 - 3600 cm^{-1} sehr typisch: verschmiert über grosse Breite
OH :	2500 - 3000 cm^{-1} in Carboxylen
C=O:	1700 cm^{-1}
C≡N:	2260 - 2200 cm^{-1} Valenzschwingung, z.B. in ABS oder SAN (s. Bild)
NH :	3100 - 3500 cm^{-1}
NO_2:	1500 cm^{-1}
C-X:	<1500 cm^{-1} wobei X für ein Halogen steht
O=C=O:	2349 cm^{-1} Kohlendioxid

Weitere Beispiele für einfache IR-Spektren:

Abb. 15: (1) IR-Spektrum von Wasser

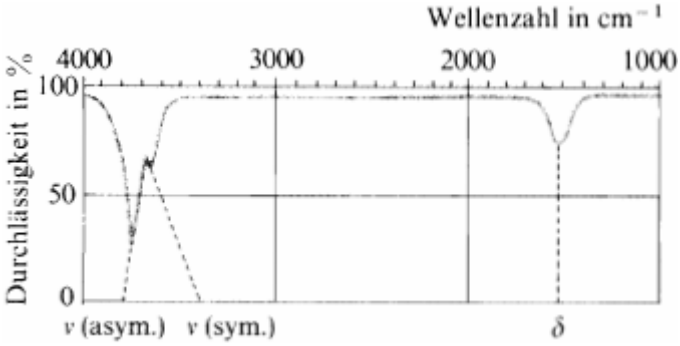


Abb. 16: (2) IR-Spektrum von Ethanol

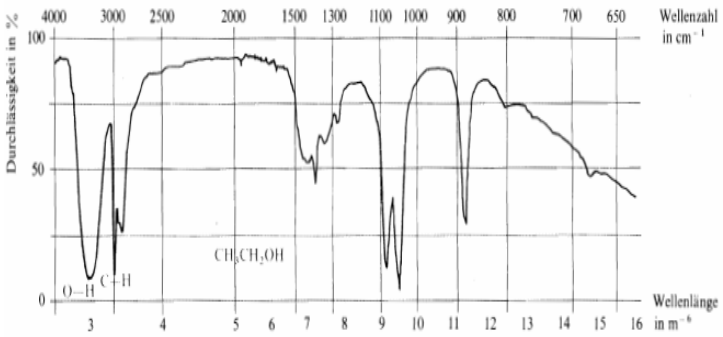


Abb. 17: (3) IR-Spektrum von Acrylsäure $H_2C=CH-COOH$

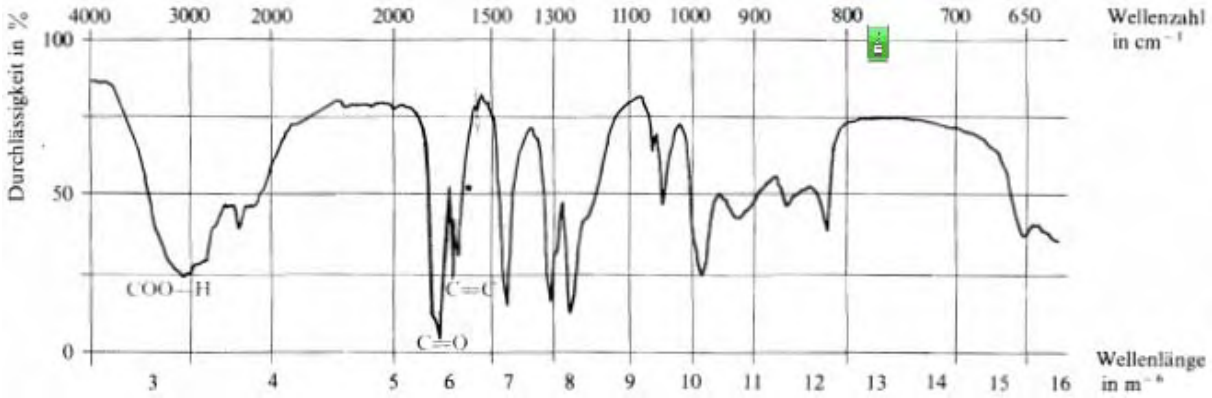


Abb. 18: (3) IR-Spektrum von Methyl-phenyl-keton $H_3C-CO-C_6H_5$

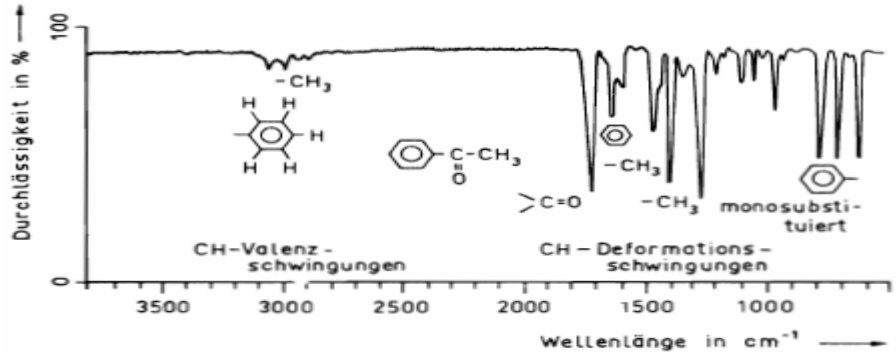
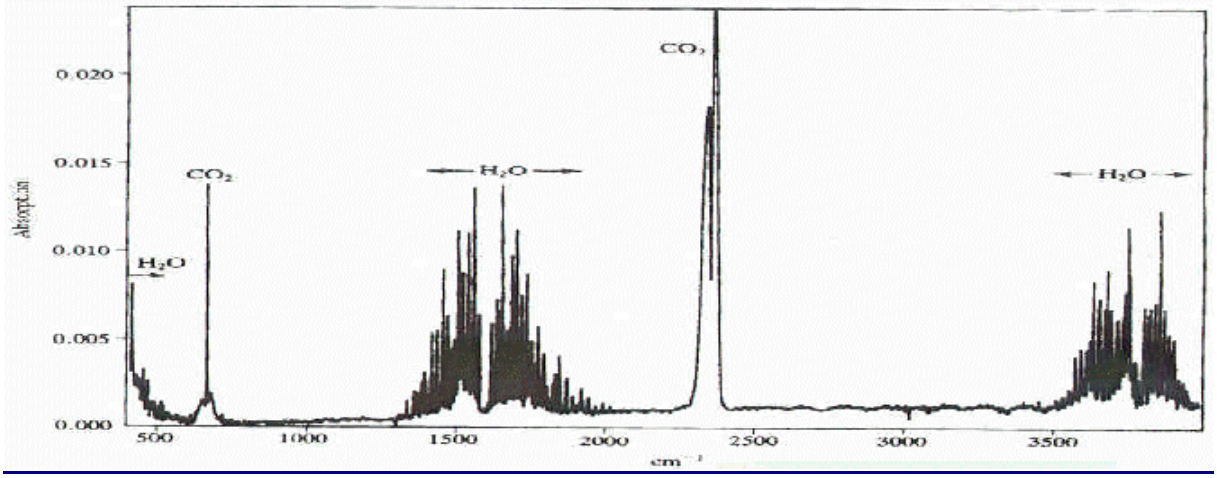


Abb. 19: (3) IR-Spektrum von normaler Luft



7. Exkurs: 7.1 Raman-Spektroskopie

Bei der Raman-Spektroskopie handelt es sich um eine **Streulicht-Emissions-Spektroskopie**. Der Smekal-Raman-Effekt wurde 1923 von **Adolf Smekal** (Wien, Halle) vorausgesagt und 1928 von **C. von Raman** (Indischer Physiker, Nobelpr. 1930) nachgewiesen.
Bestrahlt man eine Probe mit einer starke monochromatischen Lichtquelle, so werden die Hauptanteile der Lichtintensität I_0, die in die Küvette eindringen, einerseits absorbiert und andererseits durchstrahlt die Restintensität die Küvette ungehindert.
Ein geringer Anteil von I_0 (ca. 10^{-4}) wird von den Teilchen in der Probe gestreut. Diese sogenannte **Rayleigh-Streuung** ist bedingt durch elastische Stöße der Photonen mit den Molekülen. Die Frequenz des Streulichtes ist identisch mit der Frequenz der Ausgangsstrahlung.

Ein noch geringerer Anteil der Streustrahlung (ca. 10^{-8}), die für die Raman-Spektroskopie genutzt wird, besitzt eine charakteristische Frequenzverteilung aus niederfrequenten und höherfrequentem Licht, das spektral zerlegt, Aufschluss über die angeregten Schwingungen gibt. Deshalb werden in der Raman-Spektroskopie grundsätzlich (wie in der IR-Spektroskopie) auch IR-angeregte Molekülschwingungen untersucht.
Die Photonen stoßen inelastisch auf schwingende Moleküle, die teilweise bereits höhere Schwingungszustände erreicht haben, so dass der die Absorption begleitende Termübergang nicht aus dem Schwingungs-Grundzustand erfolgt.
Die der Anregung folgenden energetischen Rücksprüngen auf das Grundniveau und auf andere niedere Niveaus ist dann begleitet von einer Reemission eines Photons mit höherer Frequenz im Vergleich zum stoßenden Photon. Dadurch entstehen die Antistokeschen Linien des Spektrums.

Bedeutsam ist, dass die symmetrischen Schwingungen, die z.B. im linearen CO_2-Molekül IR-inaktiv sind, Raman-aktiv sind! Nichtsymmetrische Schwingungen sind IR-aktiv aber Raman-inaktiv. Denn wie oben ausgeführt, kommt es für eine IR-Aktivität auf die Änderung des Dipolmoments an, in der Raman-Spektroskopie ist hingegen die Änderung der **Polarisierbarkeit** wesentlich. Die Polarisierbarkeit wächst mit der Molekülgröße.

Beispiel CO_2-Schwingungen:

Typ	Wellenzahl	IR	Raman
ν_{asym}	2349 cm^{-1}	aktiv	inaktiv
ν_{sym}	1285/1388 cm^{-1}	inaktiv	aktiv
δ	667 cm^{-1}	aktiv	inaktiv

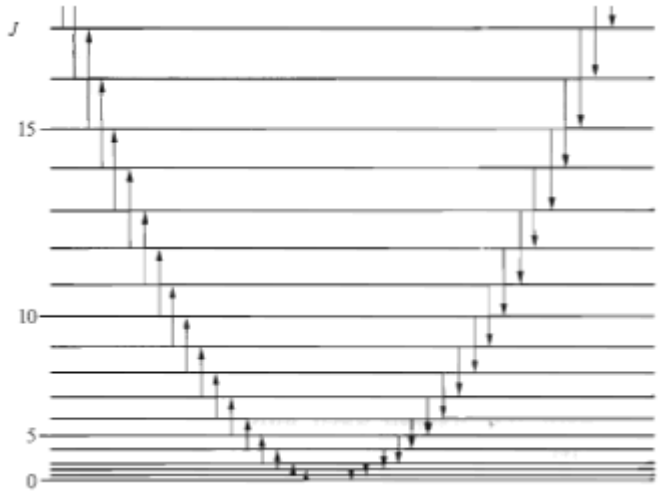


Abb. 20: Termschema für die Übergänge, die zu Stokeschen und Antistokeschen Linien führen

Auswahlregel für Ramanspektern:

$\Delta J = \pm 2$

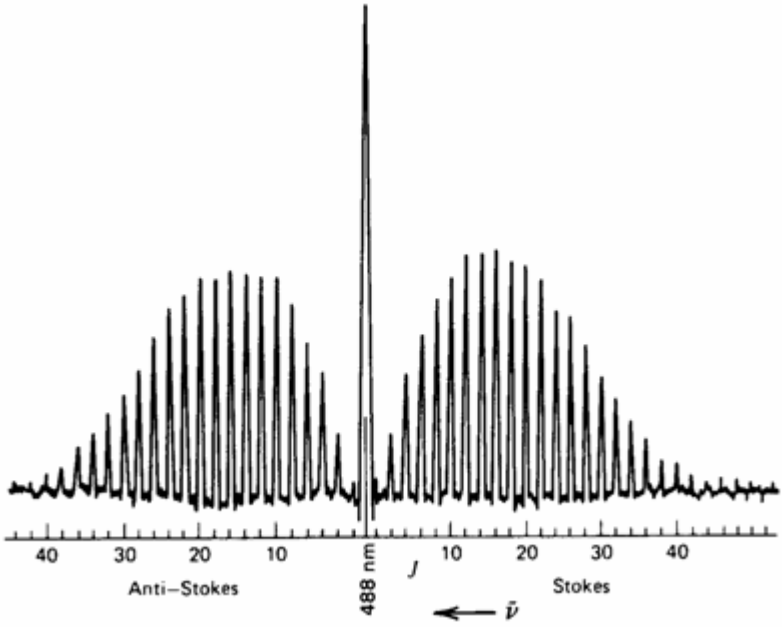
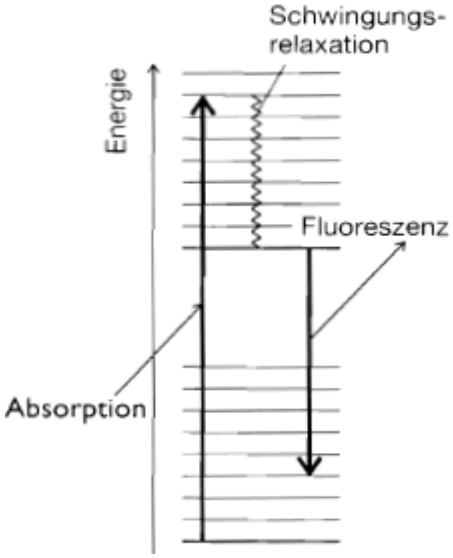


Abb. 20: Raman-Rotations-Schwingungs-Spektrum von CO_2 [Quelle: Wiki]

7.2 Fluoreszenz und Phsphoreszenz



Die Absorption von Photonen bedingt den Energieübergang auf z.B. auf ein höheres elektronisches Energieniveau z.B. E_0,S_0 --- > E_1,S_7 und gleichzeitig auf ein höheres Schwingungsniveau (S_7). Danach kommt es sehr schnell zu einer Abnahme der Energie des Moleküls, indem die Schwingungsenergie strahlungslos desaktiviert wird (in Form von Stoßenergie). Aus dem höheren Grundzustand (z.B. E_1S_0) wird anschließend ein Photon emittiert. Diese Fluoreszenzemission hat logischerweise eine kleinere Frequenz als die ursprüngliche Strahlung. Diesen Effekt nutzt man aus bei Fluoreszenzlampen und Fluoreszenzfarben (Marker, opt.Aufheller usw.) Das Fluoreszenzspektrum ist stets langwellig verschoben:

Abb. 21: **Termschema für Fluoreszenz**

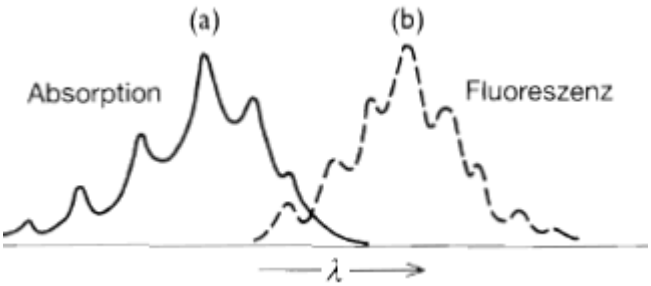


Abb. 22: Fluoreszenzspektrum

Phosphoreszenz

Es gibt einige Stoffe, die zeitverzögert strahlend deaktivieren. Die photophysikalische Erforschung ergab, dass sich angeregte Singulettzustände (S=1) in angeregte Triplettzustände umwandeln („Intersystem crossing", ISC). Solche Übergänge sind eigentlich verboten.

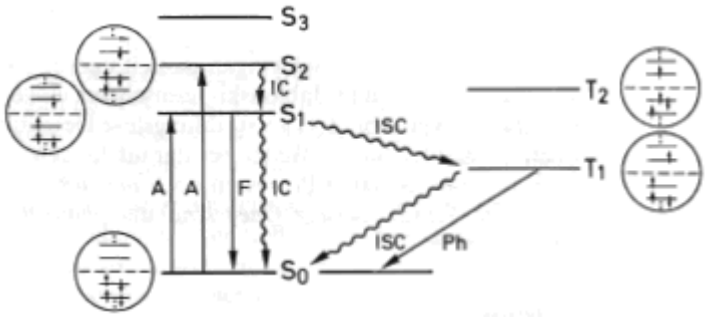


Abb. 23:
Vereinfachtes Jablonski-Schema
Zur Darstellung unterschiedlicher photophysikalischer Teilvorgänge
A .. Absorption
F .. Fluoreszenz
ic .. internal conversion
isc .. intersystem crossing
Ph .. Phosphoreszenz

S .. Singulettzustände
T .. Triplettzustände

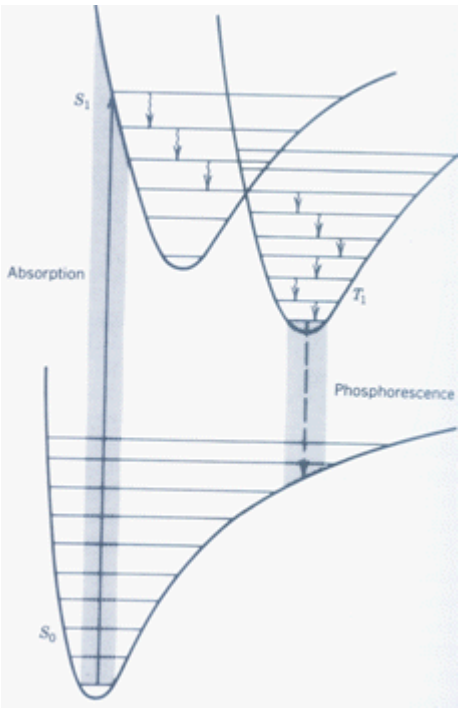


Abb. 24:
Schema der Phosphoreszenz in Potentialkurven-Darstellung (mit S_0, S_1, T_1-Kurve)

7.3 Streueffekte

Ein weiterer optischer Begleiteffekt, der auch in der Atmosphäre wichtig ist, ist die Lichtstreuung.

A Rayleigh-Streuung

Als Streuzentren wirken die Moleküle der Luft. Die elastische Wechselwirkung zwischen Photonen und Molekülen ähnelt der Reflexion an einer Oberfläche. Die Lichtstreuung folgt natürlich nicht dem Reflexionsgesetz, aber die Streuintensitäten sind winkelabhängig. **Gl.10**: $I_{streu} = I_0 \cdot \frac{3}{4} b (1+\cos^2\varphi)$

Der winkelunabhängige (aber wellenlängenabhängige) sog. Rayleigh-Streukoef-fizient b beträgt: **Gl.11**: $b = 8\pi^2 (n^2(\lambda)-1)^2 / 3N \cdot \lambda^4$

Da die Streuintensität proportional zu λ^{-4} ist, ergibt sich für kurzwellige (höherfrequente) Strahlungsarten eine wesentlich stärkere Streuung als für langwellige. Beispielsweise werden violettes und blaues Sonnenlicht wesentlich stärker als rotes gestreut. Deshalb hinterlassen Sonnenstrahlen, die den Erdboden nicht treffen, die aber durch die Lufthülle hindurchtreten, blaues Streulicht, das man als **Himmelsblau** kennt.

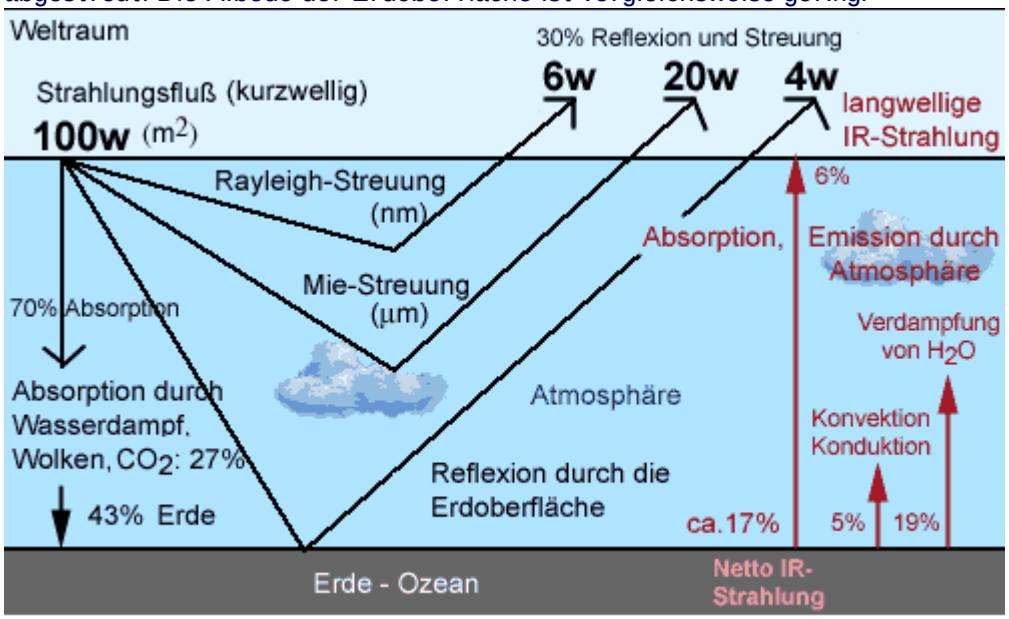
Sonnenstrahlen, die fast parallel über einen besonders langen Weg durch die Lufthülle direkt ins Auge strahlen, erscheinen rot, da der Blauanteil durch Streuung verloren gegangen ist (Morgenrot, Abendrot).
Insgesamt 6% der Sonneneinstrahlung werden durch Moleküle anteilig von der Erde abgestreut.

Der Streueffekt wird in der Chemie auch als **Tyndall-Effekt** bezeichnet. Dieser besteht darin, dass Lichtstrahlen in kolloiden Lösungen gestreut werden.

B Mie-Streuung

Aerosole (z.B. Tabakrauchteilchen) und Objekte , die etwas größer als die Wellenlängen der Lichtstrahlen sind, wirken stark streuend. Die Mie-Streuung ist nicht von der Frequenz der Strahlung abhängig; der Streueffekt ist aber wesentlich stärker.

Wichtige Verursacher der Miestreuung sind unterschiedliche Wüstensandaerosole, Vulkanaerosole und anthropogene Aerosole, sie aus Schornsteinen und Auspuffrohren emittiert werden. Aerosole wirken abkühlend, da das Mie-Streulicht teilweise in den Weltraum abgestrahlt wird, ohne den Erdboden zu erreichen.
Insgesamt 20% der Sonneneinstrahlung werden durch Aerosole anteilig von der Erde abgestreut. Die Albedo der Erdoberfläche ist vergleichsweise gering.



Quelle: http://www.ens-lyon.fr/Planet-Terre/Infosciences/Climats/Rayonnement/ Cours/intro.htm#table
aktualisiert egb 1/03

Abb. 25: Bilanzschema für Sonneneinstrahlung, Streuung, Reflexion, Absorption u.a.

1.4 Dynamische Gleichgewichte und Kohlenstoffkreislauf

© Gert Dobrowolski, Berlin 2007 g@dobr.de 7414

1. Einleitung: Dynamische Gleichgewichte
2. Wasserkreislauf und geologische Basisdaten zur Wasserverteilung
3. Klimagas Kohlenstoffdioxid: Physiologische Daten, molekulare Struktur
4. CO_2 und Wasser - Gaslöslichkeit in Wasser: Druckabhängigkeit, Temperaturabhängigkeit
5. Chemische Carbongleichgewichte (Kohlensäure, Hydrogencarbonate, Carbonate)
6. Photosynthese, Dissimilation, Mineralisation
7. Wechselwirkungen: Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre, Pedosphäre, Lithosphäre
8. Einflussnahme durch den Menschen
9. Treibhauseffekt

1. Einleitung: Dynamische Gleichgewichte

Sehr viele Naturvorgänge sind nicht statisch (wie das Kräftegleichgewicht in einem Bauwerk), sondern gekennzeichnet durch ständige Flüsse und Rückflüsse von Energien und/oder Materieteilchen.
Wenn das Fließen einfach erkennbar ist, spricht man von **Fließgleichgewichten und Zirkulationen**. Das System der großen Meeresstömungen scheint überwiegend im Gleichgewicht zu sein. Großräumig bestehen auf der Erde auch immer wieder Zirkulationen in der Atmosphäre (z.B. Zirkulationen zwischen der äquatorialen Tiefdruckrinne, dem Hochdruckgebiet über den Polen - möglicherweise über sogenannte „Hadley-Zellen“ aufgeteilt- über bodennahe tropische Passatwinde etc.). Durch die Erdrotation wird die Sonneneinstrahlung, die als Antrieb aller Flüsse wirkt, unterbrochen. Die stationäre Flüsse werden durch Wirbel und andere chaotische Ereignisse gestört.

Der Fundamenatalvorgang für die Erde ist der dynamische Gleichgewichtsvorgang zwischen den beiden Temperaturstrahlern Sonne und Erde. Vor Einstellung des Gleichgewichtes wird der kältere Körper so lange erhitzt, bis dessen Temperatur auf einen Wert angestiegen ist, bei dem die pro Zeiteinheit abgegebene Strahlungsenergie genauso groß wie die absorbierte Strahlungsenergie wird. Für die Erde beträgt diese Gleichsgewichtstemperatur 288 K (für die Sonne 5800 K).

2. Wasserkreislauf und geologische Basisdaten zur Wasserverteilung

Für Menschen und die gesamte Biosphäre ist der von der Sonne angetriebene **Kreislauf des Wassers** sehr wichtig. Die Sonnenstrahlung bewirkt (besonders in heißen Erdzonen) die Verdampfung von Wasser und das Aufsteigen des Wasserdampfes (zusammen mit heißer Luft). Vorwiegend in Höhenlagen kommt es zur Kondensation des Dampfes. Wassertröpfchen fallen nicht nur in Form von Niederschlägen (Regen, Schnee..) auf die Erde, sondern es bilden sich vorzugsweise in der Nacht auch Kondensate wie Rau und Reif aus. In Höhenlagen kommt es nachts zu stärkerer Abkühlung als in tiefen Lagen; dadurch kommt es in Höhenlagen in stärkerem Maße zu Kondensationen. Diese Kondensate speisen alle Quellen. Die Wassermassen der Hydrosphäre (dazu gehört auch die Kryosphäre) haben wohl auf der Erde die größte Bedeutung als Wärmespeicher und Klimamoderator; dies wird in den heute anerkann-ten Klimamodellen allerdings nicht adäquat berücksichtigt. Wasserdampf ist unstrittig das domi-nierende Klimagas der Atmosphäre.

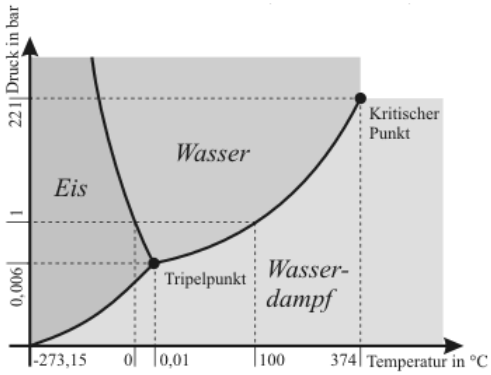


Abb. 1: Zustandsdiagramm des Wassers

Wesentlich sind in diesem Zusammenhang folgende physikalische und physikochemische Zusammenhänge:

(1) Der maximale Wasserdampfpartialdruck p_{Wasser} (=Sättigungsdampfdruck) steigt zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt exponentiell mit der Temperatur. Der Wasserdampfpartialdruck in der Luft wird praktisch von den anderen Luftgasen nicht beeinflusst. Wasserdampf ist der einzige Luftbestandteil, der in unterschiedlichen Konzentrationen vorkommt. Der höchste Wasseranteil der Luft bei extremen +40°C liegt bei 7% (=50g/m^3).

Die in Abb.1 dargestellte p-T-Kurve beschreibt also die Sättigungskonzentration, bei der Wasserdampf und kondensiertes (flüssiges) Wasser im dynamischen Gleichgewicht stehen. Dem entspricht 100% relative Luftfeuchtigkeit.

(2) Von größter Bedeutung sind die sehr hohen spezifischen kalorischen Enthalpien des Wassers:

Tab.1: Einige Basiskonstanten des Wassers

Spezif. Wärmekapazität vonWasserdampf	2,02 kJ/kg · K		
Spezif. Wärmekapazität von flüss. Wasser	4,1855 kJ/kg · K		
Spezif. Wärmekapazität von Eis	2,060 kJ/kg · K		
Verdampfungsenthalpie des Wassers	2260 kJ/kg	=	40,651 kJ/mol
Schmelzenthalpie des Wassers	334 kJ/kg	=	6,010 kJ/mol

(3) Wassermassen der Erde

Tab.2: Verteilung des Wassers auf der Erde

Wasserdampf der Atmosphäre ..	14 · 10^{15} kg	
Bodenfeuchtigkeit	69 · 10^{15} kg	
Salzseen	105 · 10^{15} kg	
Seen und Flüsse	126 · 10^{15} kg	
Grundwasser	8450 · 10^{15} kg	
Meerwasser	1348000 · 10^{15} kg	
Polareis und Gletscher	28200 · 10^{15} kg	(Gletscheranteil nur 0,3%)

[Hinweis: 90% der Eismenge der Erde (70% des gespeicherten Süßwassers) befinden sich in der Antarktis! Im wesentlich größeren ostantarktischen Teil sind die Temperaturen im letzten Jahrzehnt um ca. 5°C gefallen; die Eisdecke ist um ca. 50 cm gewachsen! Diese wesentliche Tatsache wird kaum publiziert. Die Eisschicht der Antarktis ist bis zu **4776** m dick!

[http://de.wikipedia.org/wiki/Ostantarktis]

(4) Wasserbedeckte Erdoberfläche ... 71,2% (ohne Gletschereis)

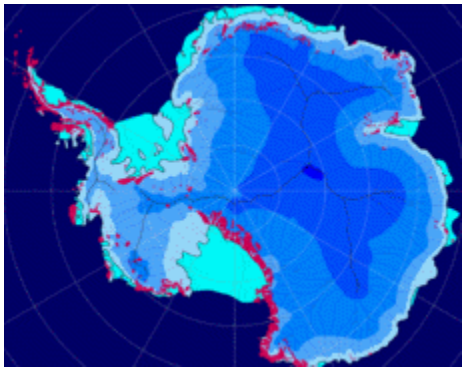


Abb. 2: Die Antarktis enthält 90% des Erdeises (Die Eisschicht wächst)
Der Schwerpunkt liegt in der Ostantarktis.
[Die blau markierten Gebiete stellen die Eisbedeckung dar.
Rot markierte Gebiete sind im Sommer eisfrei.]

3. Klimagas Kohlenstoffdioxid

CO_2 ist ein farbloses, geruchloses, unbrennbares Gas, das bei -57°C (unter 55,5 bar Druck) leicht verflüssigt werden kann.

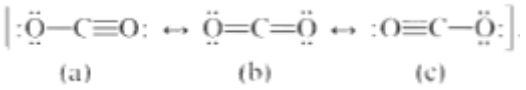
Physiologische Daten:

Physiologisch hat das Gas größte Bedeutung. Im venösen Blut beträgt der CO_2-Anteil über 50%.
In Luft beträgt der CO_2-Anteil derzeit 0,038%. Der Mensch erträgt bis zu 2,5% CO_2-Anteil viele Stunden ohne Schädigungen.

MIK-Wert: 0,3% (keine Bedenken bei dauerhafter Einwirkung)
MAK-Wert: 0,5% (= 9 g/m^3) .. tägl. 8 Sd.
Atemabluft: 4% (Ein Mensch atmet täglich etwa 350 Liter CO_2 aus.)

Ab 5% CO_2-Anteil können physiologische Schadwirkungen auftreten (Kopfschmerzen, Schwindel). Oberhalb 10% kann Bewusstlosigkeit eintreten. Ca. 30 – 60 min danach tritt der Tod ein. Es hat schon viele Unfälle durch unbemerktes CO_2-Gas gegeben (in Brunnen, Jauchegruben, Höhlen, Futtersilos, Weinkellern ..) >> [Vergl. Auch Abb.6 –„Nyossee-Katastrophe“]
Kohlenstoffdioxid sollte als Grundstoff des biologischen Lebens besonders geachtet werden! Alle Nahrungsmittel, alle organischen Baustoffe, alle Energiestoffe entstehen mit Hilfe von CO_2, Wasser und Sonnenlicht bei der pflanzlichen Photosynthese.

Molekülbau:



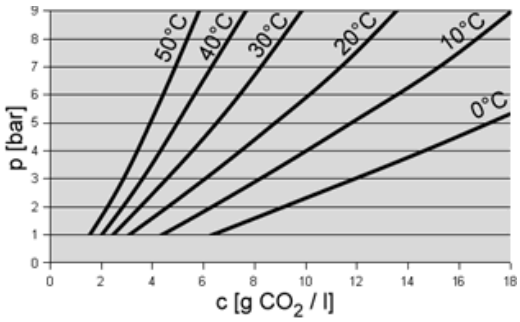
Das Molekül ist wegen der Mesomerie linear; anders könnte die MO-Überlappung nicht funktionieren. Allerdings haben die Grenzstrukturen (a) und (c) nur geringes Gewicht.
Der Bindungsabstand der C-O-Bindungen liegt zwischen den typischen Werten für C=O –Doppelbindungen und C≡O –Dreifachbindungen, so dass man die realen Bindungen im CO_2-Molekül als kovalente Doppelbindungen bezeichnen muss. [Über die Schwingungsanregung der Moleküle lesen Sie bitte im Studienblatt 1.3 Absorption , Abb.11/ Abb.20, Seite 9 v.15)]

4. CO_2-Gas und Wasser

Lösungsgleichgewicht von CO_2 –Gas in Wasser **[Gleich. 1]**: $CO_2\,(g) \rightleftarrows CO_2\,(solv)$

4.1 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von CO_2 in Wasser:

Abb. 3: Druck- u. Temperatureinfluss der Löslichkeit von CO_2



CO_2-Gas ist (wie alle wichtigen Gase) in der Kälte viel besser löslich als bei hohen Temperaturen.
(Im Alltag spürt man den Unterschied z.B. bei kalten oder warmen Sekt- oder Selterflaschen.)
Eine einfach zu handhabende mathematisierte Form eines Naturgesetzes, das die relativ große Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit beschreibt, existiert noch nicht. Da die Henrykonstante H, die unten erläutert wird, vielfach zur Charakterisierung der Gaslöslichkeit verwendet wird, benutzt man zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit hilfsweise die Beziehung **[Gleich. 2]** :

$$\ln H = h_1 + h_2 \cdot T^{-1} + h_3 \cdot \ln T + h_4 \cdot T$$

Man benötigt für diesen Ansatz vier stoffspezifische Konstanten h_1, h_2, h_3, h_4.
Das Phänomen, dass die CO_2-Gaslöslichkeit bei höheren Temperaturen abnimmt, erklärt sich folgendermaßen: Während bei Salzen die Solvatisierung mit einer Ionen-Dipolwirkung verknüpft ist, kommt es zwischen den „Doppeldipolmolekülen“ von CO_2 mit Wasser zu weniger stabilen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Bei Temperaturerhöhung werden Teilchenstöße und Bewegungen heftiger; dadurch werden die Dipol-Dipol-Komplexe zunehmend zerstört. An der Oberfläche der Lösung kommt es (anders als bei Lösungen fester Solvate) beim Verdampfen nicht nur zum Austritt von Solvensteilchen (also von Wassermolekülen) sondern auch zum Phasenübergang der Solvatteilchen (also von CO_2-Molekülen). Thermodynamisch steigt beim Erwärmen die Entropie des Systems. Wenn Gas austritt, steigt die Entropie nochmals, dadurch wird die freie Enthalpie ΔG negativer, d.h. die Entgasung wird begünstigt.

4.2 Druckabhängigkeit der CO_2-Löslichkeit:

Nach dem Henry-Daltonschen Gesetz steigt die Löslichkeit der Gase etwa proportional mit dem Gasdruck oberhalb der Flüssigkeit.
Beispiel für CO_2: Bei 1 bar CO_2-Gasdruck (bei Raumtemp.) lösen sich 1, 8l und bei 5 bar etwa 8,65 Liter Gas in einem Liter Wasser.

Henrysches Gesetz* für CO_2 **[Gleich. 3]** : $p_{CO_2} = H_{CO_2} \cdot b_{CO_2}$

p_{CO_2} .. Partialdruck des CO_2-Gases in Pa

b_{CO_2} .. Molalität an CO_2 (solv) in mol/kg

$H_{CO_2} = 2{,}944\ MPa \cdot kg \cdot mol^{-1}$ (Henry-Konstante für CO_2)

Hinweis: Das selten verwendete Konzentrationsmaß **Molalität b** ist definiert als Quotient aus Stoffmenge n und Masse des Lösemittels m : b = n/m . [Maßeinheit: mol / kg] Gegenüber der Stoffmengenkonzentration(=molaren Konzentration) c = n/V , die sich nicht auf die Masse des Lösemittels sondern auf das Volumen V der Lösung bezieht , ergeben sich bei wässerigen Lösungen nur bei höheren Konzentrationen nennenswerte Abweichungen.

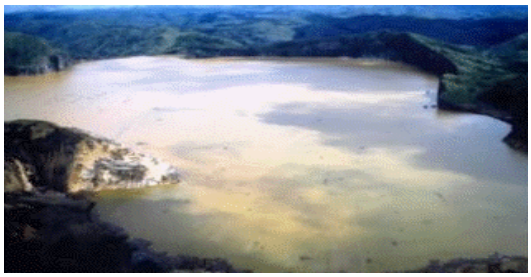
*Da das Henrysche Gesetz auf jede Komponente der Gasmischung Luft anwendbar ist und alle Drücke der Komponenten, die als Partialdrücke bezeichnet werden, nach Dalton additiv sind, ist es besser, von einem Henry-Daltonschen Gesetz zu sprechen.
Leider wird das Gesetz von verschiedenen Verfassern uneinheilich angewandt. Neben der oben beschriebenen (meist in der chemischen Anwendungstechnik üblichen) Form benutzt man in der Thermodynamik meist die Größe Fugazität $f = \gamma \cdot p$ (statt Druck p) und ersetzt die Konzentration oder Aktivität durch den Molenbruch x: **[Gleich. 3a]** : $p_i = k \cdot x_i$ (bzw.: $f_i = k \cdot x_i$)

Das Henry-Gesetz kann nur als grobe Näherungsgleichung verstanden werden. Bei inerten Gasen wie Edelgasen dürfen die Drücke bis etwa 50 bar betragen. Speziell beim CO_2-Gas (wie analog bei SO_2 oder H_2S) ergibt sich das Problem, dass sich bei höheren Konzentrationen die chemische Protolysereaktion (Gleich. 3) von CO_2 mit Wasser störend bemerkbar macht!
[Darauf wird unten noch näher eingegangen (siehe Gleich.7).]

Bei normalem Luftdruck und bei 298K beträgt der CO_2-Patialdruck $p_{CO_2} = 101300\ Pa \cdot 0{,}00036 = 36{,}5\ Pa$
Daraus ergibt sich die Sättigungsmolalität an absorbiertem CO_2-Gas zu:

[Gleich. 3b] : $b_{CO_2} = p_{CO_2} \cdot (H_{CO_2})^{-1} = 36{,}5\ Pa \cdot (2{,}944 \cdot 10^6\ Pa)^{-1}\ mol/kg = 12{,}39\ \mu mol$ an gelöstem CO_2/kg Wasser

Abb. 4: Der Nyos-See in Kamerun - Druck u. Temperatur als tödliche Parameter der CO_2-Löslichkeit:



Der 200m tiefe vulkanische See ist mit CO_2-Gas gesättigt. Die unteren Schichten sind kalt und stehen unter 20 bar Wasserdruck und enthalten deshalb eine zehnfach so hohe CO_2-Konzentration wie die oberen warmen Schichten.

1986 kam es durch das Aufsteigen von CO_2-Gas zur Durchmischung. Dadurch erwärmten sich Teile der Tiefwasserschicht; es kam zur extremen Übersättigung und in der Folge strömten unbemerkt 1,6 Mio. Tonnen geruchloses CO_2-Gas aus. 1500 Menschen und tausende Tiere erstickten, ohne dass man ihnen helfen konnte.

Klimatologische Folge der Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit:

Jedes Ansteigen der Temperatur bedingt, dass die Gewässer weniger an Gasen (auch weniger CO_2-Gas) lösen können. Es kommt bei Erwämung notwendigerweise zur Abgabe von CO_2-Gas an die Atmosphäre.
Da die Gewässer der Erdoberfläche eine CO_2-Menge binden, die die CO_2-Menge in der Atmosphäre um mehr als das 50-fache übersteigt, musste zu allen Zeiten eine Temperaturerhöhung in der Natur mit einem Ansteigen des atmosphärischen CO_2-Gehaltes verbunden sein. Die angeblich besorgniserregende Korrelation von CO_2-Gehalt und Temperatur bedurfte eigentlich keiner aufwendigen Eiskernbohrungen.
Die Korrelationskurve als einen Beweis für den Treibhauseffekt darzustellen ist nur blamabel ! Man sollte mit dieser „Logik“ dann auch die Ausdehnung der Körper bei Temperaturerhöhung zum Beweis des Treibhauseffektes erheben.

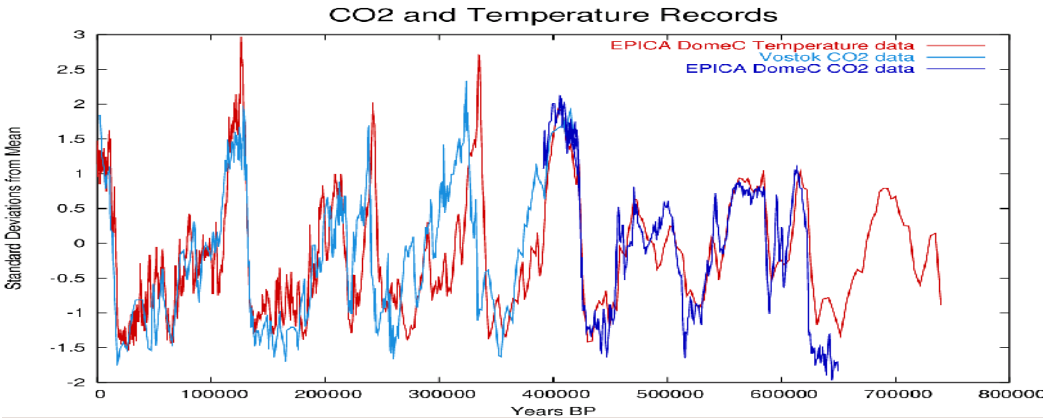


Abb. 5: Korrelation zwischen mittlerer Erdtemperatur und dem CO_2-Anteil der Luft über 800.000 Jahre

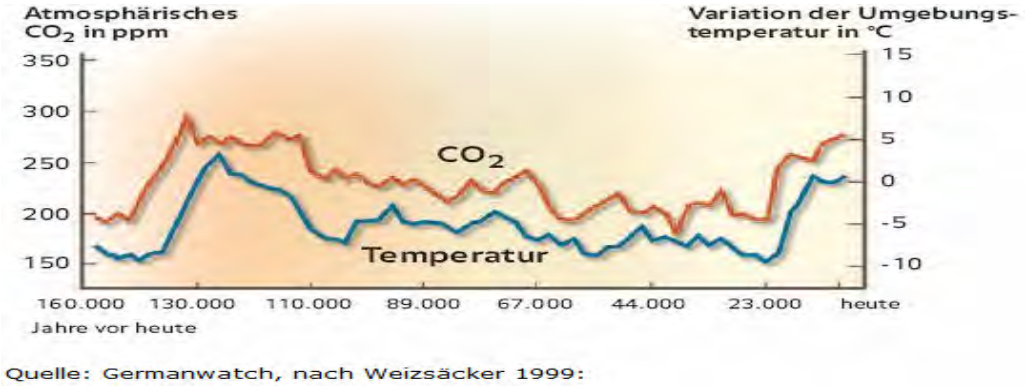


Abb. 6: Korrelation Temp./CO_2-Gehalt seit 160 ka
url: http://www.klimaaktiv.co

Quelle: Germanwatch, nach Weizsäcker 1999:

5. Chemische Gleichgewichte

(1) Kohlensäurebildung:

Gelöstes Kohlenstoffdioxid reagiert teilweise als Anhydrid der Kohlensäure mit Wasser. Das chemische Gleichgewicht liegt allerdings sehr auf der Eduktseite.

[Gleich. 3] : CO_2 (solv) + H_2O ⇌ H_2CO_3 (solv)

Die entstehende Kohlensäure erreicht einen maximale Gleichgewichtsanteil von 0,3% Mol-%). Es sind keine Mittel bekannt, Kohlensäure zu konzentrieren oder gar zu isolieren.

In der Praxis sollte man sich bewusst sein, dass angebliche Kohlensäurelösungen in Wahrheit zu 99,7% aus gelöstem CO_2-Gas bestehen.

(2) Protolyse der Kohlensäure:

[Gleich. 4] : H_2CO_3 (solv) + H_2O ⇌ H_3O^+ (solv) + HCO_3^- (solv)

Die Säurekonstante der Kohlensäure beträgt K_s (H_2CO_3) = 1,318 · 10^{-4} mol/l ; sie ist also eine mittelstarke Säure.

In der Praxis benutzt man aber meist die <u>scheinbare Säurekonstante</u> der Kohlensäure K_S' (H_2CO_3/CO_2) = 4,46 · 10^{-7} mol/l, damit man den realen Säureanteil innerhalb des CO_2/H_2CO_3-Gemisches nicht extra berechnen muss. Man arbeitet so, als seien CO_2 und Kohlensäure identisch. Der kleine Realanteil der Kohlensäure von 0,3% innerhalb des Gemisches wird durch die scheinbare Säurekonstante berücksichtigt.

Es gilt also **[Gleich. 5]** : $K_s' = 10^{-6,35}$ M = $[H_3O^+] \cdot [HCO_3^-] \cdot [CO_2]^{-1}$

Wenn in reinem Wasser CO_2 und Hydrogencarbonat in gleicher Konzentation vorliegen, puffert dieses Sytem auf den pH-Wert 6,35.

Wenn (wie in den Ozeanen) der äußere pH-Wert vorgegeben ist und z.B. bei 8,0 liegt, dann bestimmen Gleich. 4 u. Gleich.5 das Stoffmengenverhältnis zwischen Hydrogencarbonat und gelöstem CO_2-Gas.

[Gleich. 5a] : $[HCO_3^-] / [CO_2] = K_s' / [H_30^+]$

bzw. logarithmiert: **[Gleich. 5b]** : $pH - pK_s' = p(HCO_3^-) - p(CO_2)$ | $p(HCO_3^-) \equiv -\lg [HCO_3^-]$

Tab.3: CO_2- und Ionenanteile in Abh. vom pH-Wert

pH-Wert	5	6,5	8
(CO_2) aq	97,09 mol-%	51,31 mol-%	2, 14 mol-%
HCO_3^-	2,91 mol-%	48,68 mol-%	96,40 mol-%
CO_3^{2-}	0,00 mol-%	0,01 mol-%	0,39 mol-%

In vielen Gewässern, in denen der pH-Wert bei 8 liegt (in den Weltmeeren !), liegt das gelöste CO_2-Gas also praktisch in Form von Hydrogencarbonationen vor. Molverhältnis: $[HCO_3^-]/[CO_2]$ = 45 : 1

(3) Protolyse der Hydrogencabonationen: pK_s = 10,4

[Gleich. 6] : HCO_3^-(solv) + H_2O ⇌ H_3O^+ (solv) + CO_3^{2-} (solv)

Obwohl bei nicht zu hohen pH-Werten nur äußerst wenig Carbonationen entstehen, ist auch dieses Gleichgewicht in der Natur sehr wichtig.

(4) <u>Zur Komplikation der Anwendung des Henryschen Gesetzes durch Protolysen</u>:

Wegen der ineinandergreifenden Gleichgewichtsreaktionen (Gleich. 3-6) liegen gelöstes CO_2-Gas, gelöste Kohlensäure, gelöste Hydrogencarbonationen und gelöste Carbonationen gemischt vor. Die Gesamtkonzentration (in Form der Molalität) beträgt:

$b_{gesamt} = b_{CO_2}' + b(HCO_3^-) + b(CO_3^{2-})$; Der erste Summand enthält das Gemisch CO_2/H_2CO_3.

Die Anteile sind $\alpha_0 = b_{CO_2}' / b_{gesamt}$ || $\alpha_1 = b(HCO_3^-)/ b_{gesamt}$ || $\alpha_2 = b(CO_3^{2-})/ b_{gesamt}$ ||

Bei 25°C, $b_{gesamt} = 10^{-2}$ mol/kg und einem CO_2-Luftanteil von 0,035% ergeben sich die Anteile:

α_0 = 0,84; α_1 = 0,160; α_2 = 0,000 und pH = 5,65

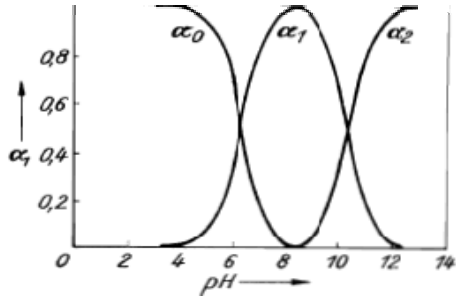
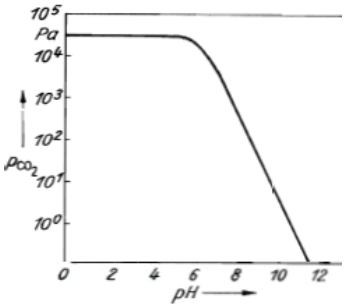


Abb.7 (links): Anteile $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2$ der drei Erscheinungsformen des in Wasser gelösten Kohlendioxids

Abb.8 (rechts): pH-Abhängigkeit des CO_2-Partialdrucks in Wasser



Eine Ableitung finden Sie bei R.Kümmel, S.Papp,"Umweltchemie", S.88f, ISBN 3-342-00313-8 und bei Eckhard Worch, „Klausurtraining Hydrochem.Berechnungen", ISBN 3519003007

(5) Auflösung und Bildung von Carbonatgesteinen

In der Natur finden sich viele Gesteine mit einem hohen Anteil an Calciumcarbonat $CaCO_3$ und Magnesiumcarbonat $MgCO_3$. Luftgesättigtes Wasser (z.B. Regenwasser) enthält einige µmol CO_2 pro Liter. In einer sehr langsm verlaufenden heterogenen Gleichgewichtsreaktion werden solche Carbonatgesteine aufgelöst:

[Gleich. 8] : $(CaCO_3)_{kristallin} + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (Ca(HCO_3)_2)_{solv}$

Es entsteht wasserlösliches Calciumhydrogencarbonat. Dieses Salz findet sich als mineralischer Hauptbestandteil in allen Quellwässern und im Leitungswasser. Dieser natürliche Prozess verstärkt und beschleunigt sich, wenn der CO_2-Gehalt der Luft sich erhöht! Reaktion 8 wirkt dem Anstieg der CO_2-Konzentration der Atmosphäre entgegen und puffert sie in einem gewissen Umfang.
Wenn (wie in **Tropfsteinhöhlen**) das $Ca(HCO_3)_2$-haltige Wasser langsam verdunstet, dann bildet sich wasserunlösliches Calciumcarbonat zurück :

[Gleich. 9] : $(Ca(HCO_3)_2)_{solv} \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow + H_2O \nearrow + CO_2 \nearrow$

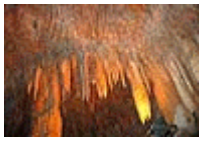
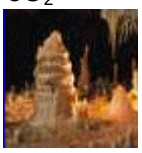


Abb. 9: Stalagtiten (links) und Stalagmiten (rechts)



Die Bildung von wasserunlöslichem Calciumcarbonat (und von Magnesiumcarbonat) wird durch Eritzen des Wassers begünstigt. Deshalb bildet sich Kesselstein in Kochgefäßen und Wasserstein in Wasserrohren.

Sedimentierungen

Bei relativ hohen pH-Werten kann es auch zur Sedimentierung von Calciumcarbonat kommen, indem Ca^{2+}- und CO_3^{2-}-Ionen assoziieren. **[Gleich. 10]** : $(Ca^{2+})_{aq} + (CO_3^{2-})_{aq} \dashrightarrow (Ca\,CO_3)_{krist} \downarrow$

Diese Sedimentierungsreaktion wird regiert vom Löslichkeitsprodukt*: $L_{(Ca\,CO_3)} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}\ M^2$

* Die tabellierten Löslichkeitsprodukte oder p_L-Werte beziehen sich auf reines Wasser (nicht ohne weiteres auf Meerwasser; denn die fremden Ionen beeinflussen die Hydrathüllen und die gegenseitigen Wechselwirkungen der Ionen. Dies führt zu einer Erhöhung der Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes).

Typische Ionenkonzentrationen im Meer unter normalen Bedingungen: $[Ca^{2+}] = 0{,}4$ g/l = 4 mmol/l

$HCO_3^-/CO_3^{2-}] = 0{,}14$ g/l = 2,3 mmol/l [14]

Wie eingangs erwähnt, hängt die Carbonatkonzentration entscheidend vom pH-Wert ab. [14] Bahlburg/Breitkreuz, Grundl.Geologie,1998

Die Gesteine, die sich durch solche Sedimentierungen gebildet haben, bezeichnet man als **Sedimentgesteine**. Außer Kalkstein, der aus den Mineralien Calcit und Aragonit besteht, kommt auch das Doppelsalz Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ sehr häufig vor. Die riesigen Mengen an Carbonatgestein
Von der rein chemisch bedingten Sedimentierung unterscheidet man **biogene Sedimentierungen**.
Nach dem Absterben der verschiedenen kalksteinbildenden Arten (Muscheln, Schnecken, Schwämme, Korallen, Mikrolebewesen verschiedener Art) setzen sich die aus $CaCO_3$ bestehenden Schalen und Skelette am Boden ab, bilden zunächst Schichten und später ganze Gebirge.

Spezielle Sedimentierer sind **Korallen**.

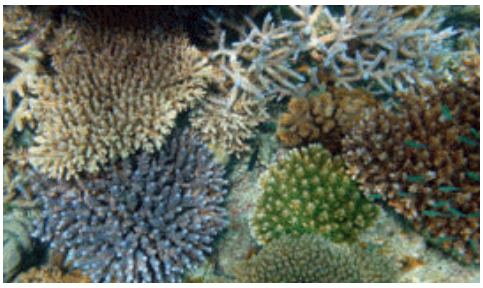


Abb. 10 : Steinkorallen [Quelle: Wiki „Steinkoralle"]

Steinkorallen, die sich in flachen tropischen Gewässern entwickeln, bestehen aus Kolonien von Tausenden von Polypen und einzelligen Algen, die die Photosynthese beherrschen. Diese sind oft mit Pilzen zu Flechten symbiotisch verbunden. Steinalgen bewirken eine biogene Bildung von Aragonit nach Gleich. 10 und bauen damit die größten Bauwerke der Erde. Man schätzt die jährliche Neubildung auf 900 Mio.Tonnen Calciumcarbonat.

6. Bilanz des CO_2-Kreislaufs

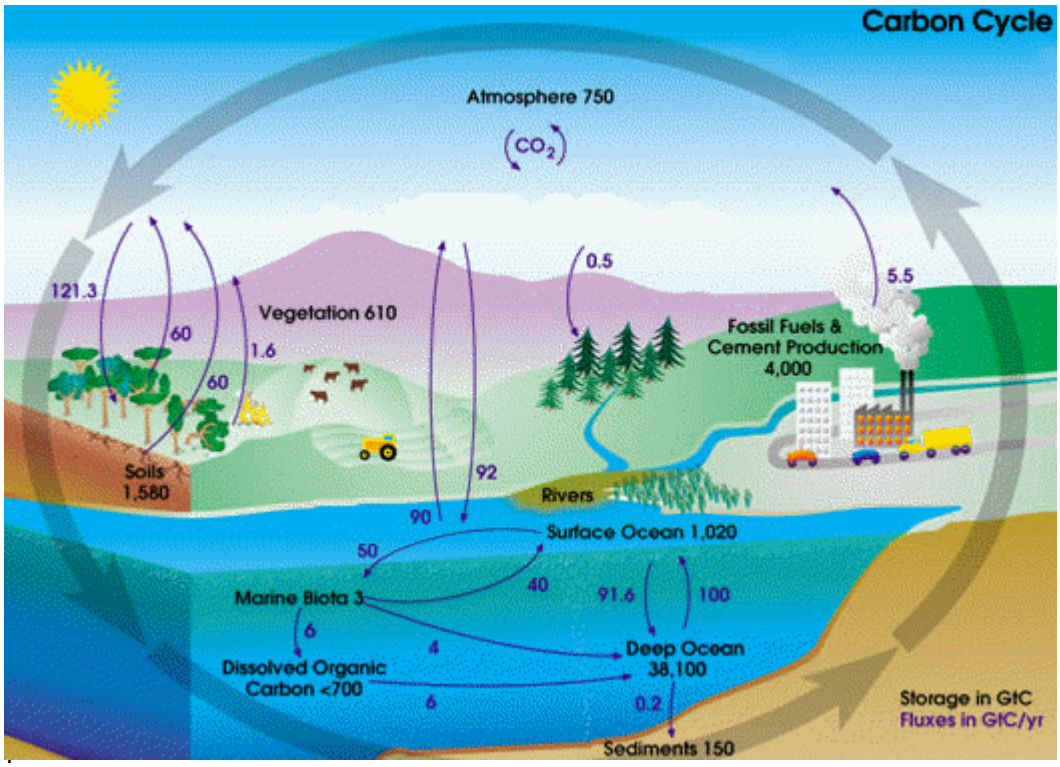


Abb.11: CO_2-Bilanz [Quelle: Wikipedia am 20.03.2007]

Die Atmosphäre enthält 750 Gt an Kohlenstoff (in Form von 2.750 Gigatonnen CO_2)
In den Meeren befinden sich 38500 Gt C (als gelöstes CO_2 –Gas und als Hydrogencarbonationen). Sie nehmen jährlich 92 Gt C auf, geben aber auch 90 Gt ab.
Die Photosynthese nimmt 121 Gt Kohlenstoff als CO_2-Gas auf; durch Dissimilation und Mineralisation wird die gleiche Menge an die Atmosphäre abgegeben. Menschen emittieren 5,5 Gt Kohlenstoff in Form von CO_2-Gas.

Die Grafik sagt aus, dass aus der Biosphäre 120 Gt emittiert werden und aus der Hydrosphäre 100 Gt.
Summe der natürlichen Emissionen = 220 Gt C (= 807 Gt CO_2)
Natürliche CO_2-Senken: 121,3 Gt (Biosphäre) + 91,6 Gt (Hydrosphäre) + 0,5 Gt (?) = 213,4 Gt C (= 849 Gt CO_2).
Demnach erhöht sich der CO_2-Gehalt auch ohne menschliches Zutun jährlich um 6,6 Gt.
Die anthropogenen CO_2-Emissionen betragen nach der Tafel jährlich 5,5 Gt C zusätzlich.

[CO_2]-Anstieg

Sowohl global als auch regional beobachtet man seit einigen Jahrzehnten einen Anstieg des CO_2-Gehalts der Atmosphäre:

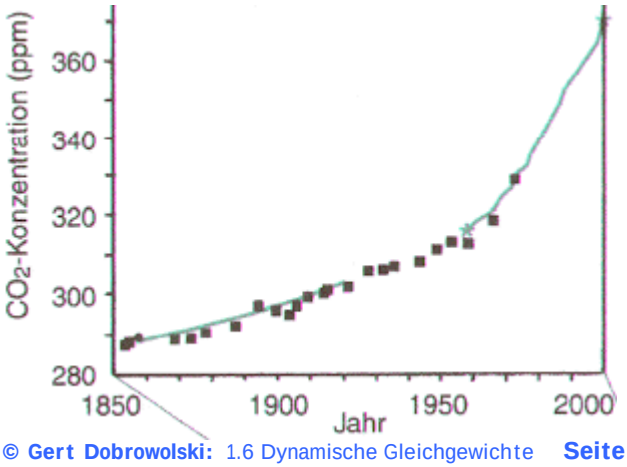


Abb. 12:
Die atmosphärische CO_2-Konzentration stieg in den letzten hundert Jahren um ca. 31% an.
Im Jahre 1907 betrug sie 0,029 Vol.-%.
2007 beträgt die CO_2-Konzentration etwa 0,038 Vol.-% (380 ppm).
[Quelle: Schönwiese, Klimatologie 2002]

Die offiziellen Institutionen der Klimaforschung betonen stets die Korrelation mit dem globalen Temperaturanstieg. Sie folgern, dass der Anstieg der CO_2-Konzentration ein wesentlicher Grund für den Temperaturanstieg sei und fordern energisch, im „Interesse des Klimaschutzes“ die CO_2-Emissionen zu vermindern. [Vergl. klimatolog. Hinweise auf Seite 4 dieses Studienblatts]

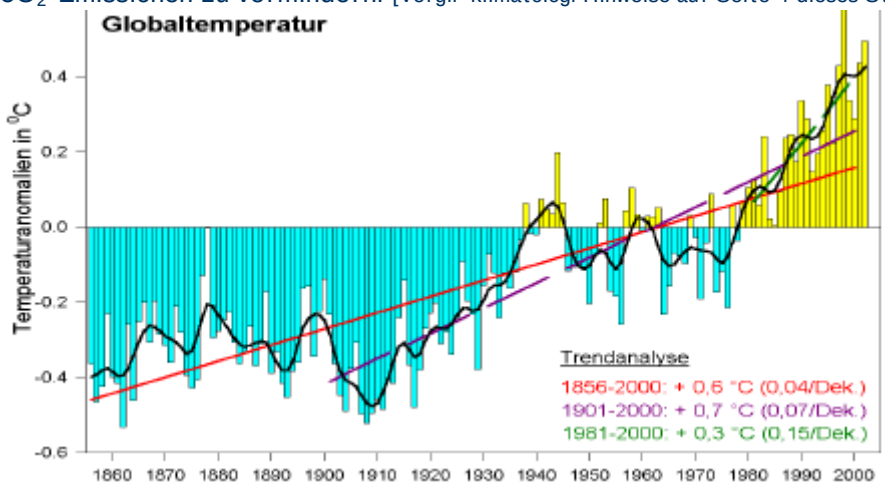


Abb. 13: Die globale Durchschnittstemperatur ist in den letzten hundert Jahren um 0,6°C angestiegen. [Quelle: Schönwiese, Klimatologie 2002]

7. Über die drei Hauptbeiträge zum globalen CO_2-Kreislauf:

1. Beitrag der Biosphäre: Photosynthese, Dissimilation, Mineralisation
2. Beitrag der Hydrosphäre (Nachtrag)
3. Beitrag des Menschen

(7.1) Photosynthese, Dissimilation, Mineralisation

[Gleich. 11] : $6\ H_2O + 6\ CO_2 + 2{,}88\ MJ \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$

Aus Wasser + Kohlenstoffdioxid + Sonnenenergie entstehen Glucose* + Sauerstoff !

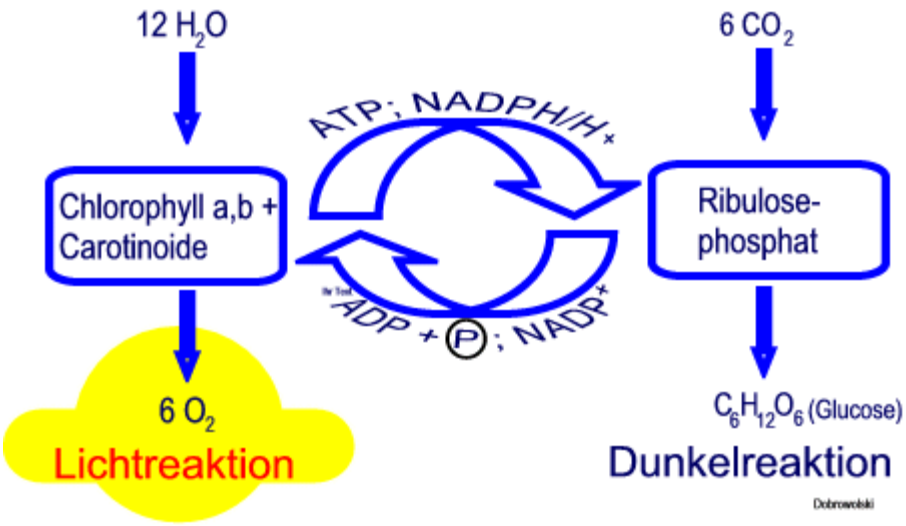


Abb.14: Photosynthese

Die Hinreaktion der Gleich. 11 nennt man **Assimilation** oder **Photosynthese,** die die Nutzung der Sonnenenergie beschreibt. Die in dieser bedeutendsten chemischen Reaktion auf der Erde erzeugte Glucose ist ein chemischer Energiespeiherstoff und gleichzeitig „organisches Baumaterial“.
Die Rückreaktion beschreibt die **Dissimilation,** die es den Pflan-zen (in der Nacht) und vor allem den tierischen Lebewesen ermöglicht, die in Glucose gespeicherte chemische Energie umzuwandeln und nutzbar zu machen. Es sei daran erinnert, dass alle Nahrungsmittel aller Lebewesen und alle Treibstoffe Produkte der Photosynthese sind !

Wie aus Abb. 14 hervorgeht, zerfällt der Mechanismus der Reaktion 11 in zwei Teile:
Die Primärreaktion besteht in der Photolye des Wassers.
Der zweite große Teilprozess der Rückführung von CO_2 aus der Atmosphäre läuft als Dunkelreaktion der Photosynthese ab, indem CO_2 unter Wasseraufnahme zu Kohlenhydraten assimiliert wird. Obwohl der sehr komplizierte Mechanismus der Photosynthese inzwischen in großen Teilen geklärt wurde, bleiben noch etliche Detailprobleme ungeklärt.

Man vermutet, dass der Vorgang der Kohlenstoffbindung aber weitgehend reversibel verläuft, indem die spätere **CO_2-Respiration** (Dissimilation) und die **Mineralisation** beim Verwesen nahezu den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff wieder als CO_2 an die Atmosphäre abgibt.
Bislang galten folgende Umsetzungsraten: 150 .. 200 Gt C pro Jahr in Form von CO_2 (aufgenommen aus der Atmosphäre) [Quelle: Römpp,9.Aufl., Stichwort „Photosynthese"] . Die offizielle Klimaforschung behauptet neuerdings, nur 121 Gt C werden der At-mosphäre entnommen. [Vgl. Abb. 11].
Schullehrbuchautoren senken den Wert gar auf 100 Gt C/a. [z.B. Cornelsen, Chemie im Kontext,Sek2, 2006, Seite 65]

(7.2) CO_2-Austausch mit der Hydrosphäre

Die grundlegenden Gleichgewichtsvorgänge wurden oben (Gleich. 1 – 6) bereits ausführlich dargelegt. Aus Tab. 2 geht hervor, dass über 96% des globalen Wassers Salzwasser in den Ozeanen ist. Deshalb ergeben sich einige Besonderheiten, die damit zusammenhängen,

dass Salzionen die Wassereigenschaften verändern,
dass das Meer geschichtet ist und
dass in den Ozeanen gewaltige Ströme und Tiefenströme den Stoffaustausch mitbestimmen.

Die Ozeanologie ist allerdings in weiten Teilen noch unerforscht.
Einige typische Daten zu den Schichtungen der Temperatur und des CO_2-Gehaltes:

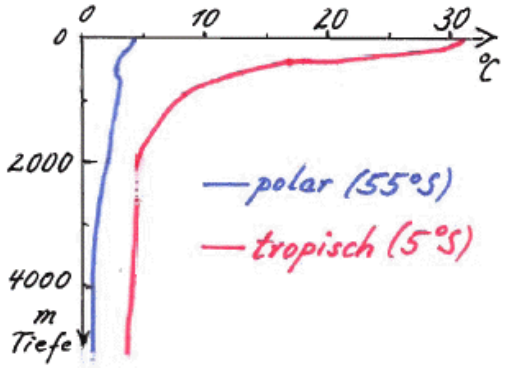


Abb. 15a: Typische Meerestemperaturen 1 .. 35°C
[Quelle: http://zmk.uni-hamburg.de]

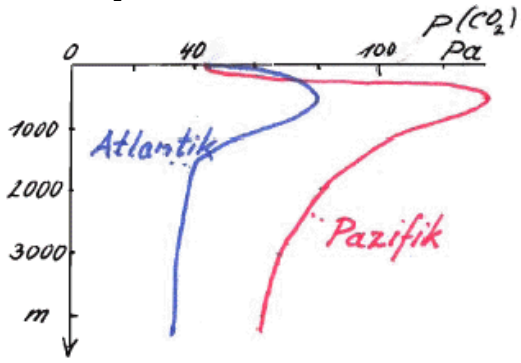


Abb. 15b: CO_2-Partialdrücke im Meer betragen 40 .. 140 Pa
[Quelle: Cornelsen, Chemie im Kontext, 2006]

Im Oberflächenwasser dominiert der Einfluss der Photosynthese, deshalb ist die CO_2-Konzentration relativ gering. Bis zur Tiefe von ca. 1000m nimmt die CO_2-Konzentration zu, da in diesem Bereich Dissimilation und Zersetzung überwiegen.
pH-Wert des Meerwassers ... pH ≈ 8
Durchschnittl. Salzgehalt: .. 3,5% ; Gefrierpunkt .. ca. -2°C
Prinzipiell finden sich im Meerwasser alle Elemente; doch überwiegen deutlich die folgenden Salze: Natriumchlorid (ca. 60% des Salzgehalts), Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Calciumsulfat, Kaliumchlorid, Calciumkarbonat.
Für die Biosphäre wichtig sind die im Meerwasser gelösten Gase O_2 und CO_2. Die Löslichkeit des Sauerstoffs ist um ca. eine Zehnerpotenz geringer als die Löslichkeit von CO_2.

(7.3) Anthropogene CO_2-Emission

Erst seit der industriellen Revolution emittieren Menschen im nennenswerten Umfang Kohlenstoffdioxid durch das Verbrennen von Kohle und den fossilen Brennstoffen Erdgas und Erdöl, aber auch durch Holzverbrennung, durch das Kalkbrennen und durch Brandrodung. Chemische Reaktionsbeispiele:

Kohleverbrennung **[Gleich. 12]** : $C + O_2 \rightarrow CO_2$; $\Delta_R H° = -394$ kJ/mol

Verbrennung von Ottokraftstoff **[Gleich. 13]** : $C_8H_{18} + 12{,}5O_2 \rightarrow 8\,CO_2 + 9\,H_2O$; $\Delta_{Verbr} H° = -5464$ kJ/mol

Kalkbrennen **[Gleich. 14]** : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$; $\Delta_R H° = +178$ kJ/mol

Die globale Jahresemission liegt z.Zt. bei 6 Mrd. t Kohlenstoff = $6 \cdot 10^{12}$ kg C (= $29 \cdot 10^9$ t CO_2); durchschnittlich emittiert jeder Mensch jährlich eine Tonne CO_2.
Die globale jährl. Gesamtemission an CO_2 beträgt 300 Mrd. t C = $300 \cdot 10^{12}$ kg C.
Demnach erreicht die Emission des Menschen 2% der Gesamtemission.

Leider beschränken sich viele Klimatologen nicht auf die Erforschung des Klimas und der klimatischen Veränderungen. Klimatologen verstehen sich längst als Missionare, die die Menschheit vor einer selbstverschuldeten Apokalypse retten wollen. Diese Warnmentalität der Klimawissenschaftler hat dieser Fachschaft nicht nur größte Aufmerksamkeit, einen Geldregen und akademische Würden gebracht, sondern die vorgeblichen, dogmatischen Kassandrarufe haben in den letzten Jahren als Katalysator bei der ökologistischen Gleichschaltung der Gesellschaft gewirkt. Inzwischen hat die Synergie mit den politischen Grünen, den Politikern und mit den Medien, die eine gigantische Hype entwickelt hat, eine internationale ökologistische Ideologie erstarken lassen. Eine Basis des antiproduktiven Eiferertums und der Hype ist die anthropogene Treibhaushypothese, die wissenschaftlich mehr als zweifelhaft ist, die aber eine quasireligiöse Zentralfunktion erfüllt.

8. Der Treibhauseffekt

Tatsächlich hat man in den letzten 50 Jahren (von 1950 bis 2000) eine Zunahme von 0,006% CO_2-Anteil an trockener Luft auf heute 0,038% festgestellt. Dies entspricht einer relativen Zunahme von ca. 19,4%. Allerdings ist bislang wissenschaftlich umstritten, ob diese reale Zunahme wirklich nur anthropogen verursacht wurde.
Die in Deutschland dominierende Fraktion der "grünen Wissenschaftler" und mit Ihnen die Medien warnen vor gefährlichen Klimaveränderungen durch eine **anthropogen verursachte Verstärkung des natürlichen Treibhauseffektes** (siehe unten), der eine Klimaerwärmung und somit eine Störung des biologischen Gleichgewichts und das „Abschmelzen der Poleiskappen“ bewirken könnte und fordern energisch die Rückführung der anthropogenen CO_2-Emission durch Reduzierung der industriellen Produktion, Reduzierung des Verkehrs und Zurückdrängung der thermochemischen Energieerzeugung zugunsten der regenerativen Formen der Energiegewinnung.

8.1 Treibhauseffekt in der Gärtnerei und im Alltag

Abb.16: Gärtnerei-Treibhaus

Licht, das durch eine **Glasscheibe** in einen geschlossenen Raum dringt, erwärmt den Boden und dadurch den ganzen Raum, da nur ein geringer Anteil des Lichtes reflektiert wird, um wieder die Glasscheibe zu passieren und nach außen zu gelangen. Der größere Anteil des Lichtes wird innen an Oberflächen absorbiert und anschließend in Wärme umgewandelt.
Die Wärmestrahlen können die Glasscheiben nicht durchdringen, da diese für IR-Strahlung undurchlässig sind. Sie werden deshalb reflektiert und tragen zur Temperatursteigerung im Raume bei.
Über Konvektionen und Wärmeleitung wird (auf höherem Temperaturniveau) die eingestrahlte Wärme schließlich nach außen abgegeben, so dass dann ein dynamisches Strahlungsgleichgewicht herrscht. Es ist also die Glasscheibe (oder Plastikfolie) die als Lichtfilter und als Wärmesperrschicht wirkt.

8.2 Hypothese vom atmosphärischen Treibhauseffekt

In Analogie zum oben beschriebenen Treibhauseffekt benutzt man heute die Hypothese, es gebe einen natürlichen atmosphärischen Treibhauseffekt, der weitestgehend die relativ hohe mittlere Temperatur der Erdoberfläche von +15°C erklären könne. Nach dem Stephan-Boltzmann-Gesetz ergibt sich mit der Solarkonstante eine Erdmitteltemperatur von -18°C (vgl. „1.2 Sonnenstrahlung auf der Erde“-Abschnitt 3).

8.2.1 Das kurzwllige Sonnenspektrum

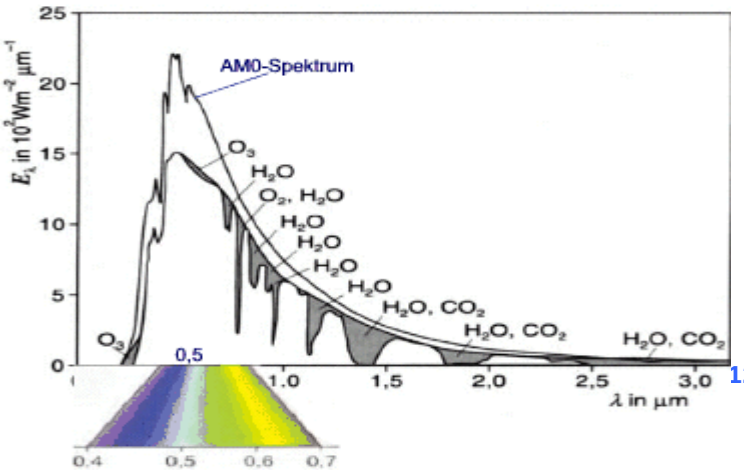


Abb.17: Das kurzwellige Sonnenspektrum

Abb. 17 zeigt das kurzwellige Sonnenspektrum in 20 km Höhe (AM0) und darunter das für Erdbewohner wichtige Spektrum an der Erdoberfläche (≈AM1,5).

Man erkennt, dass die Bestrahlungsstärke **E** des AM1,5-Spektrums für alle Wellenlän-gen geringer ist als beim AM0-Spektrum. Das ist

12

die Folge der beiden **Streueffekte** (Rayleigh-Streuung durch O_2- und N_2-Moleküle und Miestreuung durch Aerosole). Bei sehr kurzwelligem Sonnenlicht ist die Rayleigh-Streuintensität I_{Rayl} stärker als für relativ langwelligere Sonnenstrahlung ($I_{Rayl} \sim \lambda^{-4}$). Im sichtbaren Spek-tralbereich (0,38 – 0,78 µm) gibt es kaum Absorptionen außer eine eine sehr geringe Absorption durch Ozon-moleküle ($\lambda_{max.} \approx 0{,}55$ µm). Die Hauptbestandteile der Luft N_2, O_2, Ar, Wasser und CO_2 sind im sichtbaren Spektralbereich praktisch vollständig transparent. Erst im IR-Bereich (0,7 – 3 µm) kann man die Absorptionen durch Wasser- und CO_2-Moleküle als grau schraffierte Flächen erkennen. Die kurzwelligen Photonen werden zu etwa 70% an der Erdoberfläche absorbiert.
Die Absorption der energiereichen Photonen des Sonnenlichts regt höhere Elektronenniveaus der Moleküle der Erdoberfläche an – aber gleichzeitig auch höhere Schwingungs- und Rotationsniveaus gemäß „1.3 Absorption..“ , Abb.4. Es kommt zu verschiedenen Energieübertragungsmechanismen, aber nicht zur Resonanz-Fluoreszenz und auch nicht zur normalen Fluoreszenz.

8.2.2 Das langwellige Erdspektrum

Die Energie der Moleküle wird letztlich durch die erwärmte Erde, die als mehr oder weniger schwarzer Temperaturstrahler wirkt, abgegeben. Deshalb wird auch das Stephan-Boltzmann-Gesetz als gültige Beschreibungsgrundlage allgemein akzeptiert. Die sich aus dieser Basisannahme abgeleiteten Planckschen spektralen Verteilungskurven für die emittierte Intensität der Erd-IR-Strahlung werden in Abb.18 dargestellt:

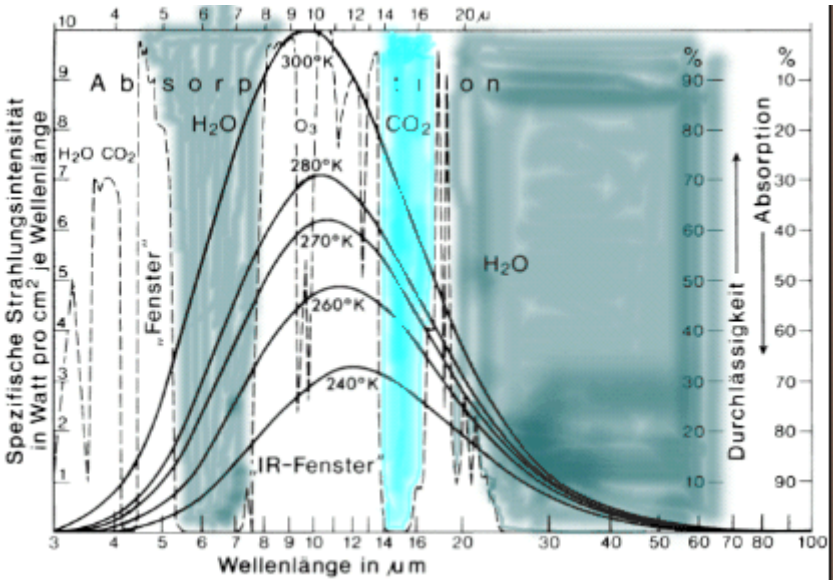


Abb.18: [Quelle: Weischet, Einf.Allg.Klimatologie]
Das langwellige IR-Spektrum der Erde

Die Isotherme für die durchschnittliche Erdoberflächentemperatur von 288 K sollte also zwischen den eingezeichneten Isothermen für 300K und für 280 K liegen.

Als Hintergrund der Emissionsisothermen wurden die bläulich schraffierten Absorptionsspektren von Wasser und von CO_2 eingezeichnet:
Man erkennt, dass auf der kurzwelligen Seite eine H_2O-Bande im Bereich 5 .. 7,5 µm liegt.
Im Emissionsmaximum bei etwa 10µm absorbiert Ozon, dass aber nur in Spuren in der Stratosphäre vorkommt und dort auch nicht vermindert werden sollte.
Im Bereich 14 .. 16,5 µm liegt die türkisfarben schraffierte CO_2-Bande, der man die Hauptwirkung des anthropogenen Treibhauseffektes zuschreibt. Oberhalb von 20 µm absorbieren Wassermoleküle praktisch die längerwelligen IR-Strahlen vollständig. Zwischen 7,5 und 14 µm liegt das große Strahlungsfenster (weiß-unschraffiert), innerhalb dessen nur geringe Absorptionsanteile wirksam sind. Innerhalb dieses großen Strahlungsfensters wird der Hauptteil der Erdwärme in den Weltraum abgestrahlt. Kleinere Abstrahlungsfenster sind die Spektralbereiche 16-23 µm und 4-5,3 µm.

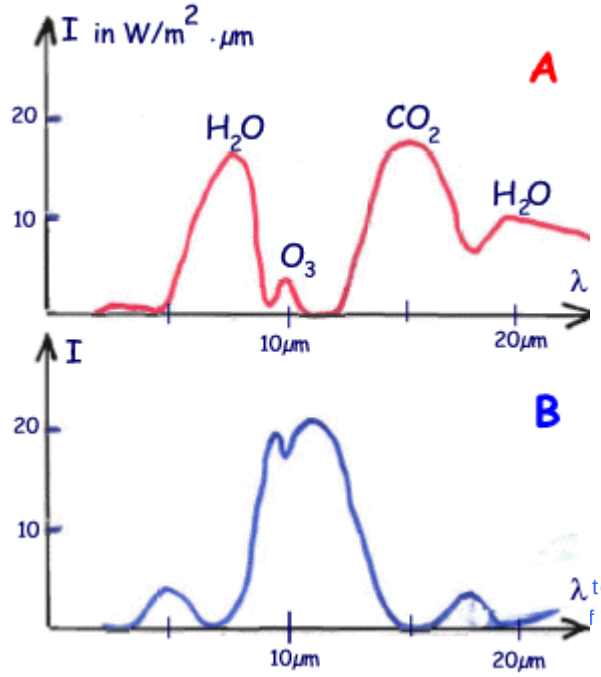


Abb. 19: **Konstruktion des Erd-IR-Emissionsspektrums**

(A) Die vier (oben) diskutierten Hauptbanden (Wasser, Ozon, Kohlendioxid, Wasser), die die Erd-IR-Strahlung mindern, wurden in roter Farbe eingezeichnet. Die Intensität bezieht sich auf absobiertes IR-Licht.

(B) Mit blauer Tinte wurde das resultierende Erd-IR-Spektrum dargestellt. In dieser Grafik bezieht sich I auf die in den Weltraum emittierte Strahlung.

Im Gegensatz zu diesem realen Erdspektrum, das man nur außerhalb der Edatmosphäre messen kann, sind die Isothermen in Abb 18 theoretische Wärmestrahlspektren, die man auffinden könnte, wenn die Erde keine Atmosphäre hätte.
Das reale Erdspektrum B kann also dadurch konstruiert werden, dass man von der 288K-Isotherme die rot gezeichneten absorbierten Anteile subtrahiert.

[Leider fehlen dem Autor und der interessierten wissenschaftl. Öffentlichkeit Publikationen, in denen Klimaforscher das gemessene Erd-IR-Spektrum genau abbilden !]

Der Anteil der Klimagase am mutmaßlichen Treibhauseffekt haben die Klimatologen tabellarisch beziffert:

Tab. 4: Anteil der Klimagase am Treibhauseffekt

Treibhausgas:	H_2O	CO_2	O_3*	N_2O	CH_4	FCKW
Anteil am nat.Treibhauseffekt:	60%	26%	8%	4%	2%	0%
Anteil am anthr. Treibhseff.	indir.	61%	9%	4%	15%	11%

[Quelle: Schönwiese, Klimatologie,2.Aufl. S.337] *Hinweis: Im Ozonanteil werden auch die Wirkungen anderer Spurengase miterfasst.

Die Anteile beziehen sich beim natürlichen Treibhauseffekt auf 32,2°C als 100%-Wert.
Die Anteile beziehen sich beim anthropogenen Treibhauseffekt auf 0,8°C als 100%-Wert.
Der Gesamt-Treibhauseffekt beträgt $\Delta T = 33$ °C .
Das bedeutet, dass die Klimatologen davon ausgehen, dass die von Menschen in den letzten hundert Jahren erzeugten Emissionen einen zusätzlichen Treibhauseffekt von 0,8°C bewirken; das wäre ein Anteil von 2,5% am Gesamt-Treibhauseffekt.
Die Kernaussage der Klimamodell-Prognosen ist der sogenannte $2\cdot CO_2$-Wert (auch als spezif. Klimasensibilität $\Delta_{2CO2}T$ bezeichnet) , also der Prognosewert, der die Erhöhung der mittleren Erdtemperatur bei Verdopplung der CO_2-Konzentration angibt. Der Mittelwert der IPCC-Modellberechnungen beträgt $\Delta_{2CO2}T = 3$°C.

Zur Erinnerung: Die IPCC-Modelle und die Aussagen über den Treibhauseffekt stützen sich hauptsächlich auf die Korrelationen zwischen [CO_2]-Anstieg und dem Anstieg der mittleren Erdtemperatur. Diese Korrelation ignoriert, dass naturbedingt jeder Temperaturanstieg einen [CO_2]-Anstieg erzeugt. Der IPCC interpretiert das Ansteigen der CO_2-Konzentration hingegen als anthropogen!

Zusammenfassung:

Der Treibhauseffekt wird physikalisch erklärt als eine relative Behinderung der Abstrahlung der Erdwärme durch eine Begrenzung des von den Absorptionen der Klimagase begrenzten Strahlungsfensters.
Die Gleichgewichtseinstellung entspricht einer bestimmten Gleichgewichtstemperatur, die ansteigen muss, wenn die effektive Intensität der Einstrahlung erhöht wird bzw. der Abfluss der Strahlung behindert wird.
Der IPCC interpretiert die gesamte Temperaturpufferwirkung der Erde ($\Delta T = 33$ °C) als Treibhauseffekt.
Wasser hat etwa 60% Anteil, CO_2 26%. Am anthropogenem Effekt hat CO_2 angeblich 61% Anteil.

Experimentell sorgfältig untersucht werden sollten:

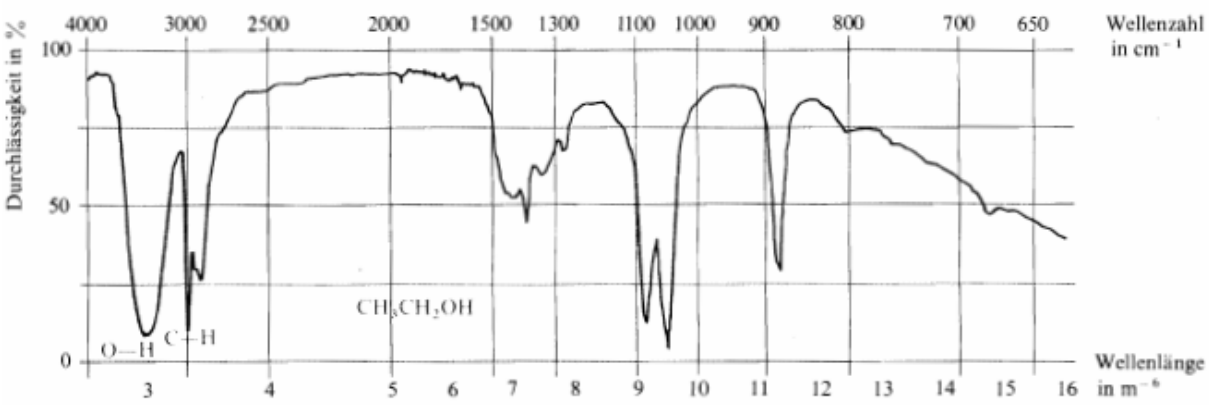
1. das tatsächliche Ausmaß des atmosphärischen Treibhauseffektes,
2. die reale physikalische Abhängigkeit zwischen [CO_2] und ΔT
3. alle dynamischen, photophysikalischen und photochemischen Mechanismen in der Folge der IR-Absorption durch Klimagase
4. alle Teilaspekte der Wärmepufferwirkung der Hydrosphäre

Unbewiesene und wenig wahrscheinliche Hypothesen:

1. Die Wärmepufferwirkung der Erde stamme nur vom Treibhauseffekt.
2. Die Erhöhung des CO_2-Gehaltes der Atmosphäre bedinge ein katastrophales Ansteigen der Erdtemperatur und damit einen Klimawandel.
3. Die Korrelation zwischen [CO_2] und Temperauranstieg sei ein Beweis dafür, dass der Treibhauseffekt größer werde, wenn die CO_2-Konzentration ansteige [Ursache-Wirkung verwechselt!]
4. Die Menschen seien Hauptverantwortliche für das Ansteigen des CO_2-Gehaltes.
5. Der Klimawandel werde zum Abschmelzen der Polkappen führen.

Im Rahmen des Teils 3 dieses Studienheftes wird versucht, den Treibhauseffekt durch Studienprojekte zu überprüfen und möglichst Aufklärungsbeiträge zu den oben skizzierten ungelösten Problemen zu leisten.

1.5.1 Übung © Gert Dobrowolski



Absolutes Ethanol (CH_3CH_2OH) wurde mit reinem n-Hexan verdünnt, so dass eine 10%-ige Ethanollösung entstand. Von dieser Ethanollösung wurde das oben abgebildete IR-Spektrum mit einer 1mm-Küvette aufgenommen. [$\rho_{Ethanol}$ = 0,789 g/ml]

Aufgaben:

1. Berechnen Sie den dekadischen Extinktionskoeffizienten am Maximum der für die OH-Gruppe charakteristischen Bande bei 3µm. Erläutern Sie die Lösung.
2. In zunehmendem Maße wird den Ottokraftstoffen Ethanol zugefügt. Mit einem IR-Spektralphotometer wurde solch ein Kraftstoff untersucht; dabei ergaben sich folgende Messdaten: $E(_{\lambda=3\mu m})$ = 1,3 ; Küvettendicke= 1 mm
   Das IR-Spektrum des Ottokraftstoffes zeigte vor der Zugabe von Ethanol bei 3 µm keine Absorption.
   Bestimmen Sie die Konzentration (und möglichst auch den Prozentanteil) an Ethanol in dem neuen ethanolhaltigen Ottokraftstoff.

Lösungen:

(1) T (λ = 3 µm) = 100 · 3,3mm/41 mm = 8% ; E = - lg T = - lg (0,08) = - (- 1,0969)
Die Extinktion beträgt also E≈ 1,1. Es gilt in Annäherung*
$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$ bzw. $\varepsilon = E \cdot c^{-1} \cdot d^{-1}$
Zur Berechnung von c : Reines Ethanol hat die Dichte ρ = 0,789 g/ml = 789 g/l=
$M_{Ethanol}$ = 46 g/l ; c = 17,152 mol/l
Da Ethanol 1:10 verdünnt wurde, beträgt die Konzentration c = 1,715 mol/l .
Die optische Weglänge beträgt d = 0,1 cm .
$\varepsilon = E \cdot c^{-1} \cdot d^{-1} = 1{,}0969 \cdot (1{,}715\ mol/l)^{-1} \cdot (0{,}1\ cm)^{-1}$
$\varepsilon = 6{,}396\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (gesuchter dekad. Extinktionskoeffizient)

(2) Es gilt grob das Lambert-Beersche Gesetz (*das exakt nur für verdünnte Lösungen gilt): $c = E \cdot \varepsilon^{-1} \cdot d^{-1} = 1{,}3 \cdot 0{,}156\ mol \cdot cm^{-1} \cdot l^{-1} \cdot 0{,}1\ cm = 0{,}2\ mol/l$
Ergebnis: Die Ethanolkonzentration beträgt etwa c = 0,1 mol/l.
Da reines Ethanol die Konzentration c = 1,715 mol/l hat entspricht die gemessene Ethanolkonzentration einem Anteil von 0,1/1,715 = 0,058 = 5,8% .

1.5.2 Aufgaben zum Studienblatt 1.1 (Strahlungsgesetze)

1. Nennen Sie Eigenschaften elektromagnetischer Wellen.
2. Berechnen Sie die Wellenlänge und die Wellenzahl für die E-Mobilnetzfrequenz von 1,808 GHz.
3. Beschreiben Sie den Strahlungsfluss eines Temperaturstrahlers in Abhängigkeit von der Temperatur. Geben Sie Hinweise auf die Entdecker.
4. Berechnen Sie den Strahlungsfluss der Erde. T= 15°C; R=6370 km; α = 0,85
5. Das Strahlungsmaximum einer basaltischen Lava lag bei 1,967 µm. Ermitteln Sie die Temperatur und benennen Sie den Entdecker des berühmten Verschiebungsgesetzes.
6. Erläutern Sie, weshalb die neue Gleichung von Max Planck für die spektrale Strahlungsdichte von Temperaturstrahlern eine Neue Physik einleitete.
7. Gasförmige Iodmoleküle dissoziieren in Atome, wenn Sie Licht der Wellenlänge 499,5nm (oder kürzerer Wellenlänge) absorbieren. Berechnen Sie die Energie, die erforderlich ist, um ein mol Iod photochemisch zu spalten.

Aufgaben zum Studienblatt 1.2 (Sonnenstrahlung auf der Erde)

8. Geben Sie die neue Bezeichnung für Strahlungsintensität an, ferner das neue Größensymbol und die Maßeinheit.
9. Leiten Sie das Lambertsche Cosinusgesetz $E = D \cdot \cos \alpha$ ab.
10. Erklären Sie die Bezeichnung AM2.
11. Erläutern Sie die Schiefe der Ekliptik.
12. Definieren Sie die Fachbegriffe Solarkonstante , Nettostrahlung, mittlere Globalstrahlung.
13. Berechnen Sie die Nettostrahlung unter Benutzung der Abb. 5 (NASA-Strahlenbilanz); Solarkonstante $S = 1367\ W/m^2$.

Aufgaben zum Studienblatt 1.3 (Absorption u. Absorptionsgesetze)

14. Formulieren Sie das Lambert-Beersche Gesetz in dekadisch-logarithmischer Form.
15. Benennen Sie die Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes.
16. Die Extinktion betrage 0,25. Ermitteln Sie die Transparenz und die Absorption.
17. Erklären Sie die große Bedeutung des Lambert-Beerschen Gesetzes für Chemiker.
18. Beschreiben Sie den Vis-Bereich und den UV-Bereich durch die zugehörigen Photonenenergien in eV.
19. Skizzieren Sie die wichtigsten Anregungsarten in UV-Vis-Spektren mit Hilfe eines MO-Termschemas.
20. Erläutern Sie, weshalb Molekülspektren keine Linienspektren sein können.
21. Erklären Sie das Franck-Condon-Prinzip (für unterschiedliche Potentialkurven im Anregungszustand).
22. Erläutern Sie die quantenphysikalischen Auswahlregeln am Beispiel der Multiplizität M.
23. Erläutern Sie den Begriff Komplementärfarbe.
24. Mit der Zahl der konjugierten Doppelbindungen in einem Molekül verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu höheren Wellenlängen hin. Erklären Sie dies mit Hilfe der Hückelschen MO-Betrachtung.
25. Skizzieren Sie die Struktur eines typisches Farbstoffmoleküls.
26. Beschreiben Sie die Grenzen des N-IR-Gebietes in Wellenzahlen und in Wellenlängeneinheiten µm.
27. Nennen Sie die Dipol-Auswahlregel für die Anregung einer Molekülschwingung.

28. Nennen Sie die Auswahlregel für den Schwingungsübergang.
29. Beschreiben Sie die Molekülschwingungen des CO_2-Moleküls.
30. Erläutern Sie das CO_2-Spektrum (Abb.11) , indem Sie die Banden den drei Grundschwingungsarten des Moleküls zuordnen.
31. Erklären Sie P-Zweig und R-Zweig eines Rotations-Schwingungs-Spektrums.
32. Geben Sie Hinweise, wie man IR-Spektren in schematischer Weise interpretiert.
33. Definieren Sie den Begriff Raman-Spektroskopie.
34. Geben Sie an, welche Bedingung erfüllt sein muss, damit eine Molekülschwingung ramanspektroskopisch wahrnehmbar ist.
35. Erläutern Sie Fluoreszenz mit Hilfe eines Termschemas.
36. Erläutern Sie eine Phosphoreszenz mit Hilfe eines erweiterten Termschemas.
37. Erklären Sie das Himmelsblau.
38. Geben Sie ein praktisches Beispiel für atmosphärische Miestreuung.

Aufgaben zum Studienblatt 1.6 (Dynam. Gleichgew. u. C-Kreislauf)

39. Beschreiben Sie ein dynamisches Gleichgewicht, dass man als Fundamentalvorgang für die Erde bezeichnen sollte.
40. Beurteilen Sie die Warnung: „Es wird als Folge der Klimaerwärmung zum Abschmelzen der Polkappen kommen“ .
41. Beschreiben Sie die Wärmepufferfunktion der Hydrosphäre.
42. Beschreiben Sie die Löslichkeit von CO_2-Gas in Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur.
43. Erklären Sie die Ursache der Katastrophe am Nyossee im Jahre 1986.
44. Beurteilen Sie den folgenden Beweis:
    „Eine Korrelation zwischen der CO_2-Konzentration in der Luft und der mitt-lerer Erdtemperatur konnte über hunderttausende Jahre nachgewiesen werden. Daraus ergibt sich eindeutig, dass der Temperaturanstieg der letzten Jahrzehnte auf das Ansteigen der CO_2-Konzentration zurückzuführen ist. Damit wird klar, dass der heutige Klimawandel Menschenwerk ist!“
45. Formulieren Sie drei chemische Gleichungen, die die Folgegleichgewichte beschreiben, die mit dem Lösen von CO_2-Gas in Wasser verbunden sind.
46. Gehen Sie näher auf die Kohlensäure und ihre pK_s-Werte ein.
47. Geben Sie an, welcher pH-Wert in den Weltmeeren herrscht.
48. Beschreiben Sie den Einfluss des pH-Wertes auf die CO_2-Löslichkeit und die Verteilung der Solvatkomponenten.
49. Beschreiben Sie die Bildung und Auflösung von Carbonatgesteinen durch CO_2/Wasser.
50. Erläutern Sie Sedimentierungen am Beispiel von Korallen.
51. Formulieren und erläutern Sie die Photosynthese.
52. Formulieren Sie chemische Gleichungen, die anthropogene Einwirkungen auf den CO_2-Kreislauf beschreiben.
53. Erklären Sie das auf der Erde gemessene kurzwellige Sonnenspektrum (Abb.17 – AM1,5).
54. Erläutern Sie das langwellige Erdspektrum Abb.18/19.
55. Geben Sie eine zusammenfassende Beschreibung des hypothetischen Treibhauseffektes.
56. Welche wissenschaftlichen Überprüfungen sind erforderlich, um die Treibhauseffekt-Hypothese zu beweisen.
57. Benennen Sie Zusatzhypothesen zum Treibhauseffekt, die unbewiesen und wenig wahrscheinlich sind.

2.1 Praktikum UV-Vis-Spektralphotometrie

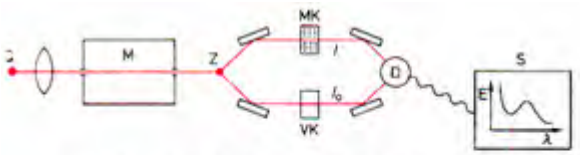
© Gert Dobrowolski, Berlin 7316

Herrn Dr. Roman Flesch danken wir für seine Hilfe und Anleitung im Praktikum am Institut für Physikalische und theoretische Chemie der FU-Berlin

1. Einführung
2. Bedienung des Spektralphotometers
3. Messung: Spektrum und Eichkurve für das Analgeticum ®Aspirin

1. Einführung

Prinzipieller Aufbau eines Spektralphotometers:
Lichtquelle (Glühlampe für Vis, Deuteriumlampe für UV)
Monochromator (bestehend aus Prisma und beweglichem Spalt oder Gitter u.Spalt)
Küvette mit Solvens und zu analysierendem Solvat
Lichtemppfänger mit Verstärker (und Schreiber)



Schematischer Aufbau eines Zweistrahl-Spektrometers

Q Strahlungsquelle (UV: Wasserstoff- oder Deuteriumlampe, Vis: Wolframlampe, Umschaltbereich bei ca. 360 nm)
M (Doppel-)Monochromator aus Prisma und/oder Gitter zur spektralen Dispersion
Z Zerlegung in zwei Strahleingänge (rotierender Spiegel)
Mk Meßkuvette mit Lösung
Vk Vergleichsküvette mit reinem Lösungsmittel
D Detektor (Photoelektronenvervielfacher)
S Schreiber, der die Transmission oder die Extinktion registriert

Methodisches Vorgehen:

(a) Zuerst werden Lösungsversuche unternommen. Geeignete Lösungsmittel sind

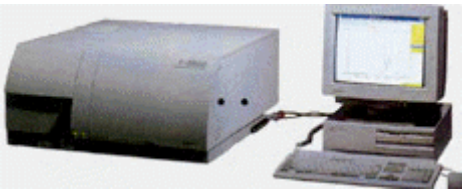
Cyclohexan	λ_{min} = 196 nm
n-Hexan	λ_{min} = 201 nm
Methanol	λ_{min} = 203 nm
Ethanol	λ_{min} = 204 nm
Chloroform	λ_{min} = 237 nm

Typische Ausgangskonzentration:
c = 10 mmol/l
Unterhalb von 300 nm muss man Quarzküvetten (oder Küvetten aus Uviolglas) verwenden, da viele andere Küvettenmaterialien im harten UV-Bereich opak (undurchlässig) sind!

(b) Der zweite Arbeitsschritt sollte die Erstellung eines Spektrum sein. Primitive Geräte können nicht automatisch ein Spektrum durchfahren; man muss ersatzweise bei einigen Wellenlängen messen (z.B. 200nm (oder λ_{min}) , 250 nm, 300 nm, 350 nm ...) um dann grob den Bereich von Absorptionsbanden aufzuspüren.
Wenn ein professionelles Spektralphotometer zur Verfügung steht, wird ein komplettes Spektrum aufgezeichnet.

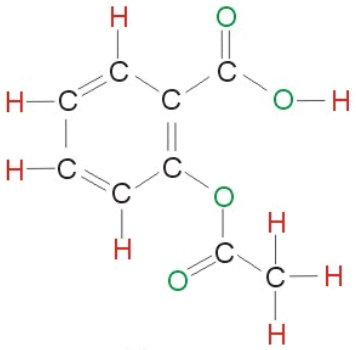
(c) Nach dem groben Vorversuch wird ein geeigneter Ausschnitt des Spektrums genauer gemessen.

(d) Für eine bestimmte Wellenlänge mit hoher Absorption wird eine Eichgerade erstellt, indem ca. acht unterschiedliche Konzentrationen aus der Stammlösung durch Verdünnen hergestellt werden. Für jede Konzentration wird die Extinktion bestimmt. Man trägt E als Ordinate und c als Abszisse ab.
Für reine Stoffe, die man auf diese Weise vorbereitend untersucht hat, können nun Konzentrationsmessungen mit Lösungen unbekannter Konzentration vorgenommen werden.



2. Messung : Spektrum und Eichkurve für das Analgetikum Aspirin

Die wirksame Komponente des „Medikaments des Jahrhunders“ ist Acetyl-salicylsäure

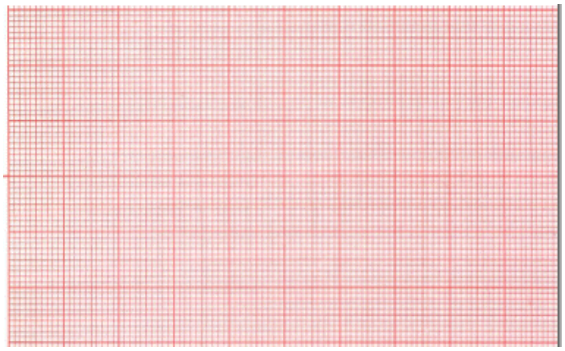


M = ... g/mol

(D) Bestimmen Sie die Konzentration für eine ethanolische Aspirinlösung unbekannter Konzentration.

Anleitung: Sie sollten zunächst die Extinktion dieser Lösung messen .

(A) Erstellen Sie ein Spektrum (230 – 700 nm) für das reine Lösemittel Methanol und für Acetylsali-cylsäure in Methanol.

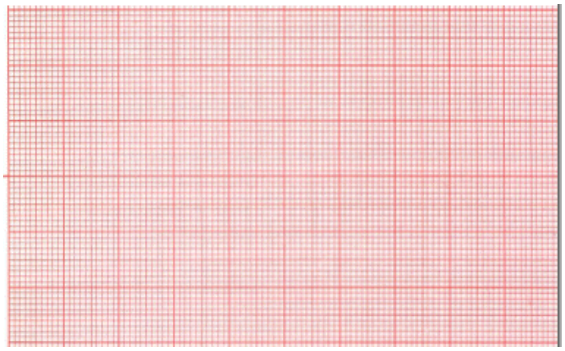


(B) Zeichnen Sie mit Hilfe der Wertetabelle ein Extinktions-Konzentrations-Diagramm beim Absorptionsmaximum

λ = ... µm

Basislösung: c = ...

Verdünnung	c in mmol/l	E
1 :		
1 :		
1 :		
1 :		
1 :		
1 :		



(C) Bestimmen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten ε_{max} von Acetyl-salicylsäure .

2.2 Praktikum IR-Spektralphotometrie

© Gert Dobrowolski, Berlin 7316 2.5_IR-Praktikum_7316.doc

Herrn Dr. Roman Flesch danken wir für seine Moderierung im Praktikum am Institut für physikalische und theoretische Chemie der FU-Berlin

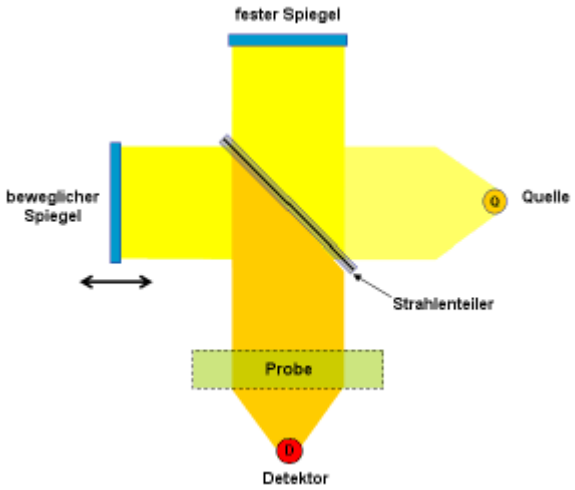
1. Einführung
2. Moderne IR-Spektralphotometer
3. Spezielle IR-Messung: Spektrum von CO_2 –Gas

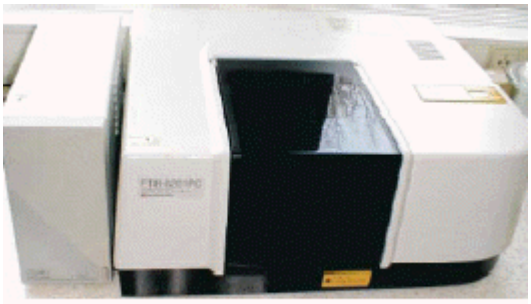
1. Einführung

IR-Spektroskopie und IR-Spektralphotometrie ähneln in technischer Hinsicht den analogen Methoden der UV-Vis-Spektroskopie und UV-Vis-Spektralphotometrie, indem auch das Lambert-Beersche Gesetz (mit den gleichen Einschränkungen) gilt und die gleichen optischen Größen Absorption A, Transparenz T (bzw. die zur Transparenz reziproke Opazität O), dekadische Extinktion E, Wellenlänge λ, Frequenz f und Wellenzahl ν verwendet werden.

2. Moderne IR-Messgeräte

Zur Messung verwendet man heute überwiegend FT-IR-Spektrometer (Fourier Transformations Infrarot-Spektrometer) mit Rechneranbindung.
Diese Geräte haben eine IR-Lichtquelle (geeignete schwarze Temperaturstrahler) und ein Interferometer: [Quellen: Prinzipbild aus Wikipedia, Foto: Firmenprospekt]

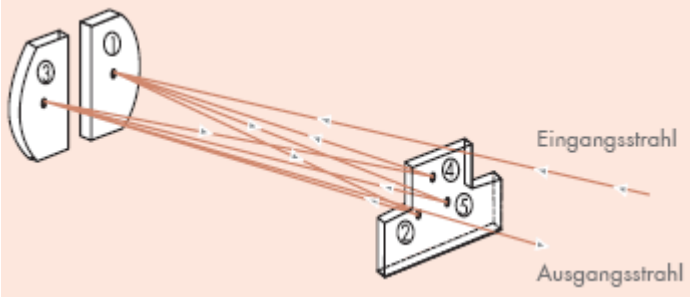




IR-Spectrometer SHIMADSU FTIR 800

Der Strahlenteiler erzeugt zwei Lichtstrahlen, die jeweils an einem Spiegel reflektiert werden. Da einer dieser Spiegel sich bewegt, ändert sich die entsprechende optische Weglänge. Beide Strahlen durchsetzen die Probe und interferieren dann zu einem Interferenzmuster, das am Detektor gemessen wird. Diese komplexen Phasen- und Intensitätsinformationen des Lichtes werden digitalisiert und mit Hilfe eines Rechners zurückgerechnet zu einem kompletten Spektrum, das man auf diese Weise als Gesamtergebnis erhällt - ohne vorher für jede einzelne monochromatische IR-Lichtart getrennt zu messen.

Abb.: Gasküvette [Quelle: Wikipedia, 7313]



Eine besondere Herausforderung stellt das Messen der Lichtabsorption in Gasen dar, wenn deren Absorption gering ist; denn Gase sind bei einem Bar Druck fast um den Faktor 1000 weniger konzentriert als kondensierte Phase.
Deshalb wird der Lichtstrahl innerhalb der Gasküvetten typischerweise mehrere Male reflektiert bevor er die Küvette verlässt.

3. Spezielle Messung: IR-Absorption der 15 µm-Bande von CO_2-Gas

Für die derzeit diskutierte Klimaproblematik spielt die IR-Abstrahlung der Erde und die Absorption dieser Strahlung durch die sogenannten Klimagase Wasserdampf, CO_2 und Ozon eine entscheidende Rolle:

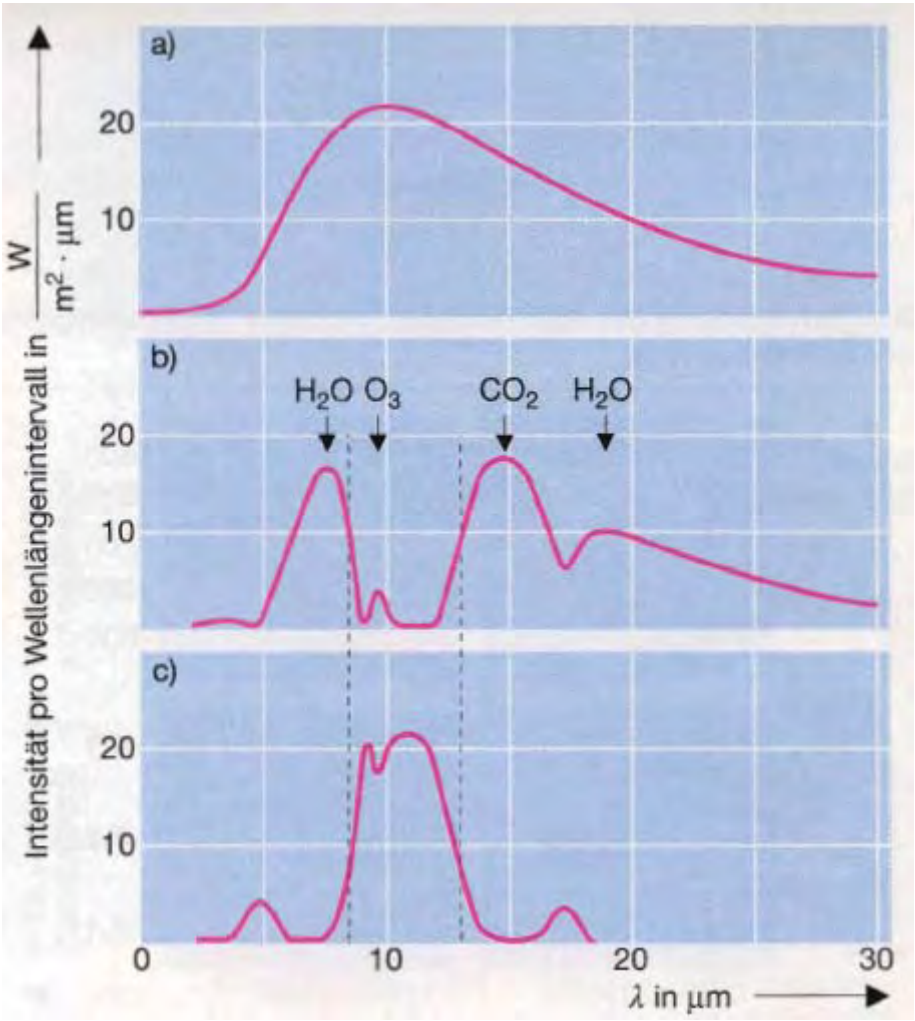


Bild (a) zeigt die Temperaturstrahlung der Erde (T = 288K).

λ_{max} = 10 µm (entsprechend dem Wienschen Gesetz)

Abb. (b) zeigt die Absorptionsbanden der Klimagase H_2O, O_3 und CO_2. Diese bewirken, dass beträchtliche Anteile der Erdemission in der Atmosphäre absorbiert werden.

Abb (c) zeigt das resultierende IR-Emissionsspektrum der Erde. Im Strahlungsfenster zwischen 7,5 µm und 14 µm wird Strahlungsenergie ungehindert in den Weltraum abgestrahlt

Die von Herrn Dr. Flesch für uns durchgeführte IR-Messung von CO_2-Gas bedingt den Einsatz einer Quarzküvette.

Das Arbeiten mit Gasen ist stets aufwendiger als mit den von Chemikern üblicherweise untersuchten Stoffen in kondensierter Phase (Lösungen, kristalline und amorphe feste Phasen). Letztere kann man z.B. mit Hilfe von Reflexionsspektren untersuchen. Unsere CO_2-Probe wurde vorher mit Heliumgas verdünnt.

Spektroskopische Daten zum atmosphär. Kohlendioxid

wie verabredet sende ich Ihnen den dekadischen molaren Extinktionskoeffizienten von CO_2 für das Maximum der 667 cm^{-1} -Bande : $\varepsilon = 20{,}2\ m^2 \cdot mol^{-1}$

[Quelle: Hug, H. Klima 2000 2, 23-26 (1998)]

Hinweise zur Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes:

Die mittlere molare CO_2-Konzentration der Atmosphäre wird z.B. dadurch ermittelt, dass die in der Atmosphäre vorhandene Gesamtmasse an CO_2 auf das Volumen der ca. 100 km hohen Homosphäre bezogen wird (oder auf den Troposphärenbereich):

$m(CO_2) = 2{,}3 \cdot 10^{15}$ kg ; $n = 5{,}23 \cdot 10^{13}$ mol CO_2

$V = 1{,}275 \cdot 10^{14}\ m^2 \cdot 10^5\ m = 1{,}275 \cdot 10^{19}\ m^3$.

$c = 4{,}1 \cdot 10^{-6}$ mol · m^{-3} (mittlere molare atmosphärische CO_2-Konzentration für die Homosphäre von h = 100 km)

$d = 10^5$ m (optische Weglänge)

Teil 3 PROJEKTAUFGABEN

3.0 Zielsetzung der Projektarbeit

Das Studienmaterial der Heftteile 1/2 enthält wesentliche physikochemische und chemische Basiskenntnisse, um Klimawarnungen, Klimaargumente und Maßnahmen im Zusammenhang mit dem Klimagas CO_2 kritisch begleiten zu können.

Die kleinen Projektaufgaben im Teil 3 des Studienheftes sollen zur investigativen, aktiven Arbeitsweise anregen und zur Lösung der auf der Seite 40 festgelegten Kontrollaufgaben beitragen.
Relevante Aussagen der Klimaexperten, Politiker, Journalisten sollten im demokratischen Gemeinwesen generell überprüft und gegebenenfalls falsifiziert werden.

Da kaum eigene experimentelle Forschungsarbeiten durchführbar sind, sollen eigene überschlagsmäßige Berechnungen durchgeführt werden. Und es sollen Daten und Experimentalergebnisse unabhängiger Wissenschaftler zur Überprüfung der unbewiesenen Treibhauseffekt-Hypothese und einiger Zusatzhypothesen recherchiert und ausgewertet werden.

3.1 Überprüfung des CO_2-Treibhauseffektes im Ideallabor Mars

© Gert Dobrowolski , 2007, 7410

1. Zur Aufgabenstellung
2. Basisdaten
3. Berechnungen
4. Ergebnis

1. Zur Aufgabenstellung:

Klimaforscher behaupten, CO_2 –Gas sei ein Hauptverursacher eines bedrohlichen Klimawandels, der angeblich durch den anthropogenen Treibhauseffekt herbeigeführt werde. Die Warner erschüttern die ängstliche Weltöffentlichkeit – aber sie legen keine experimentellen Beweise für die über hundertjährige Hypothese vor.

Der Mars erfüllt glücklicherweise Idealbedingungen als Labor zur Untersuchung des CO_2-Anteils des Treibhauseffektes, da dieser Planet eine beinahe 17-fache CO_2-Konzentration, eine noch vergleichbare Sonneneinstrahlung aber keine Störung durch andere Klimagase hat !

2. Vergleich wesentlicher Daten

	Erde	Mars
Abstand Sonne-Planet	150 Mio.km	228 Mio.km
Durchmesser der Planeten	12.756 km	6.786 km
Atmosphärendruck am Boden	101.300 Pa	640 Pa
CO_2-Anteil in der Atmosphäre	0,038%	95%
Andere Klimagase i.d. Atmosph.	H_2O (ca.2%) Methan (1,7 ppm) Lachgas (0,3 ppm)	keine !
CO_2-Partialdruck	36 Pa	608 Pa
Solarkonstante –AM0	1.367 W/m²	589,4 W/m²
Effektive Einstrahlung (= ¼ der Solarkonstante – Reflexion)	239 W/m²	125,2 W/m²

3. Berechnungen

Berechnungen für die Erde:

$\Phi = \eta \cdot \sigma T^4$; $\Phi = 239$ W/m² ; $\eta = 70\%$; $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ J $m^{-2}K^{-4}s^{-1}$; T = ?

$T^4 = \Phi \cdot \eta^{-1} \cdot \sigma^{-1} = 239\ (W/m^2) \cdot 0{,}70^{-1} \cdot 5{,}67^{-1} \cdot 10^8\ J^{-1}\ m^2K^4s^1 = 42{,}2825 \cdot 10^8\ K^4$

T = 255 K = - 18°C; der Unterschied zu den beobachteten 288K = +15°C beträgt 33°C und wird als natürlicher Treibhauseffekt bezeichnet.

Berechnungen für den Mars:

$\Phi = \eta \cdot \sigma T^4$; $\Phi = 125{,}2$ W/m² ; $\eta = 85\%$; $\sigma = 5{,}67 \cdot 10^{-8}$ J $m^{-2}K^{-4}s^{-1}$; T = ?

$T^4 = \Phi \cdot \eta^{-1} \cdot \sigma^{-1} = 125{,}2\ (W/m^2) \cdot 0{,}85^{-1} \cdot 5{,}67^{-1} \cdot 10^8\ J^{-1}\ m^2K^4s^1 = 25{,}9778 \cdot 10^8\ K^4$

T = 225,76 K **= - 47°C** Die theoretische Durchschnittstemperatur an der Marsoberfläche sollte also - 47°C betragen.

4. Ergebnis

Praktische Messungen durch Marsmissionen ergaben jedoch einen Temperaturmittelwert von T_{mars} = - 63 °C (bei extremen Höchstwerten von +24°C und Tiefstwerten bei -123°C).

Das bedeutet: Trotz einer um den Faktor 16,9 (= 1690%) erhöhten CO_2-Konzentration ist die Marsoberfläche keinesfalls wärmer als berechnet. Im Gegenteil: Die Marsoberfläche ist sogar um 16°C kälter als theoretisch berechnet. **Die Hypothese vom sogenannten Treibhauseffekt durch CO_2-Gas erscheint mit diesem Ergebnis falsifiziert!**

3.2 Projekt CO_2-Absorptionsmessung durch Heinz Hug

© Gert Dobrowolski , 2007, 7409

1. Abdruck der Originalarbeit von Heinz Hug
2. Erläuterung der Berechnungen
3. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Originaltext von H.Hug: http://uploader.wuerzburg.de/mm-physik/klima/artefact.htm
[Dem Verfasser wird gedankt für die freundliche Genehmigung zum Abdruck.]

Die Klimakatastrophe - ein spektroskopisches Artefakt?

von Dr. rer. nat. Heinz Hug 31. Juli 1998

Quantitative Untersuchungen der IR-Absorption von Kohlendioxid mittels eines FT-IR-Spektrometers im Labor legen nahe, den zusätzlichen Treibhauseffekt bei CO2-Verdoppelung weit geringer einzuschätzen, als er von den Klimatologen bisher angenommen wurde. Es kann von einer Reduktion um den Faktor 80 ausgegangen werden.

Einleitung

Ursprünglich ging es beim anthropogenen Treibhauseffekt durch CO_2 offensichtlich um die "ganz normale" Infrarot-Absorption (1). Angenommen, die Extinktion würde bei der heutigen CO_2-Konzentration in der Größenordnung von $E = 4$ im Maximum der Absorptionspeaks liegen, d.h. die Transmission $T = I / I_0 = 10^{-E}$ wäre auf 0,0001 reduziert. Dann wäre es für jeden, der mit den Grundlagen der quantitativen IR-Spektroskopie aus der analytischen Chemie her vertraut ist, offensichtlich, daß eine Verdopplung zu einer *merklichen* Temperaturerhöhung führt. Tatsächlich liegt aber die Extinktion um Zehnerpotenzen höher. Deshalb ist nach Jack Barrett (2) der maximal mögliche Treibhauseffekt schon nach 100 m über dem Erdboden gegeben.
In der Literatur werden vielfach Emissionsspektren (3) oder gelegentlich auch Absorptionsspektren (4) des CO_2 gezeigt. Was für den interessierten Chemiker aber vollkommen fehlt, ist die Angabe *molarer Extinktionsgrößen*. CO_2 ist zwar das mit am intensivsten untersuchte Molekül, weshalb man auch genügend quantitative Angaben aus der Literatur beziehen kann (5) und natürlich gibt es die HITRAN-Spektren. Dennoch existieren offensichtlich unterschiedliche Vorstellungen. Auch wurden die Vorhersagen zur Klimaerwärmung ständig zurückgenommen. Dies war Anlaß zu eigenen überschlags-mäßigen Messungen (6).

Messmethode

Eine 10 cm-Küvette mit IR-durchlässigem Fenster wurde mit synthetischer CO_2-freier und wasserfreier Luft gefüllt. Danach wurde soviel CO_2 mit einer Mikrolitersprize zugegeben, daß 357 ppm CO_2 zugegen waren (Konzentration von 1993). Weiter wurden 2,6 % Wasserdampf zugegeben. Als IR-Strahlungsquelle diente ein *Globar*, ein elektrisch auf 1000-1200 ºC geheizter Siliziumkarbid-Stab mit nachgeschaltetem variablen Interferenzfilter. Nach der Aufnahme dieses Spektrums wurde mit CO_2 aufgestockt, so daß 714 ppm enthalten waren. Die Messung erfolgte mit einem FTIR-Spektrometer "Bruker IFS 48". Als Auswertungssoftware diente das Programm OPUS. Ein Nullwert wurde ebenfalls aufgenommen und entsprechend subtrahiert.
Messung und Auswertung

Bild 1 zeigt das unbearbeitete Spektrum der 15 µm-Bande für 357 ppm CO_2 und 2,6% H_2O.

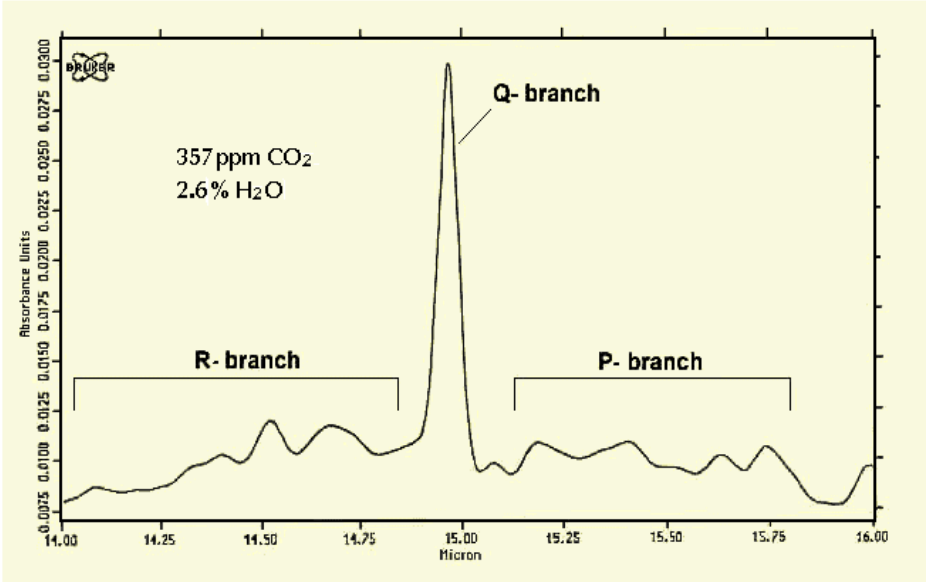


Bild 1: Unbearbeitetes Spektrum der 15 µm-Bande

Deutlich sind der R- ($\Delta J = +1$) und der P- ($\Delta J = -1$) sowie der Q-Zweig ($\Delta J = +0$) der ν_3-Bande zu erkennen. Die ν_2-Bande (4,2 µm), die nur einen R- und P-Zweig besitzt, wurde ebenfalls vermessen. Die Extinktionskoeffizienten in den *Maxima* der Banden ergaben sich zu:

$$\varepsilon = 29{,}9\ m^2\ mol^{-1}\ (\nu_2 = 2349\ cm^{-1}) \quad \text{und} \quad \varepsilon = 20{,}2\ m^2\ mol^{-1}\ (\nu_3 = 667\ cm^{-1})$$

Um die Absorption zu berechnen, wurde der durchschnittliche CO_2-Gehalt der Atmosphäre mit

$c = 1{,}03 \cdot 10^{-3}\ mol/m^3$ angenommen (aus der Gesamtstoffmenge und dem Volumen der Homosphäre). Setzt man die oben gemessenen molaren Extinktionen nebst der Konzentration und der Schichtdicke der Homosphäre ($h = 10^5$ m) in das *Lambert-Beer'sche*-Gesetz ein, so erhält man

$E(\nu_2) = 29{,}9\ m^2\ mol^{-1} \times 1{,}03 \cdot 10^{-3}\ mol/m^3 \times 10^5\ m =$ **3080** (Extinktion bei $\nu_2 = 2349\ cm^{-1}$)

Für die ν_3-Bande resultiert analog $E(\nu_3) =$ **2080** (Extinktion bei $\nu_3 = 666\ cm^{-1}$)

Dies bedeutet, dass die Transmissionen bei den heute gegebenen 357 ppm CO_2 in den Peakmaxima bei $T(\nu_3) = 10^{-2080}$ bzw. $T(\nu_2) = 10^{-3080}$ liegen. <u>Dies ist ein extrem geringer Transmissionswert, der eine Steigerung des Treibhauseffektes bei Verdopplung des klimawirksamen Spurengases vollkommen ausschließt.</u>

Ähnliche Ergebnisse hat Jack Barrett anhand spektroskopischer und kinetischer Überlegungen (2) gefunden und damit prompt in ein Wespennest gestochen, weshalb von ihm eine äußerst heftige noch andauernde stattfindende Diskussion angefacht wurde (7 - 10).

Setzt man ε für die ν_3-Bande, den molaren Wert für 357 ppm CO_2 sowie z.B. eine Schichtdicke von 10 m in das *Lambert-Beersche* Gesetz ein, so ergibt sich die Extinktion zu

$$E = 20{,}2\ m^2\ mol^{-1} \times 0{,}0159\ mol/m^3 \times 10\ m = 3{,}21$$

Damit wird die Transmission $T = 10^{-3.21}$ = 0,6 Promille. Dies entspricht einer relativen Absorption von 1 - T = 99,94%. Natürlich wurde hier nur die Absorption eines IR-Strahls betrachtet und es erhebt sich die Frage, ob nicht innerhalb des 15 µm-Bands eine Re-Emission bei den CO_2-Molekülen stattfindet. Nach Jack Barrett (2) wird die absorbierte Energie i.w. bei Zusammenstößen mit anderen Molekeln (N_2, O_2, H_2O) abgegeben (thermalisiert) - lange bevor eine Re-Emission stattfindet. Damit fällt der größte Teil der Energie aus dem CO_2-Band heraus. Etwa die Hälfte der absorbierten Energie dürfte somit die Luft und über die verstärkte Gegenstrahlung auch den Boden entsprechend erwärmen. Aber da sich diese bei einer CO_2-Verdoppelung kaum mehr erhöht, erklärt das den extrem geringen Effekt.

Das Argument der Totalsättigung kann man sophistisch umgehen, wenn man die Thermalisierung ignoriert und annimmt, dass ein zusätzlicher Treibhauseffekt durch ein *Schicht-* oder *Kaskadenmodell* bedingt ist, bei dem eine ständige Absorption (***I***) und Emission (***B***) stattfindet. Dann gilt - nur für den Bereich um 15 µm - die Strahlungstrans-portgleichung (11) mit infinitesimalem Weg dz, dem Absorptionskoeffizienten σ_a und der Teilchenzahl n:

$$d\,I = \boldsymbol{I} \times n \times \sigma_a \times dz \;-\; \boldsymbol{B} \times n \times \sigma_a \times dz$$

Man kommt zu einem komplexen Gleichungssystem (12). Ein Problem ist, dass der Strahlungstransport vom Temperaturgradienten der Atmosphäre abhängt, dieser aber erst iterativ berechnet werden muss.

Bei der Absorption an den Peakflanken ist die Extinktion naturgemäß kleiner. IPCC schreibt 1990 "*The effect of added carbon dioxide molecules is, however, significant at the edges of the 15 µm band, and in particular around 13,7 and 16 µm* (13)".

Um dies zu überprüfen wurde als *Arbeitshypothese* angenommen, die Extinktion soll sich bei Verdopplung des CO_2-Gehalts um die Größenordnung $E = 3$ ($T = 10^{-3}$) erhöhen. Hierzu wurde das *Gesamtintegral* der Banden bis zu den auslaufenden Enden des R- und P-Zweiges bei $E = 0$ ermittelt (s. Bild. 2).

Bild 2: Spektrales Auswertungsschema

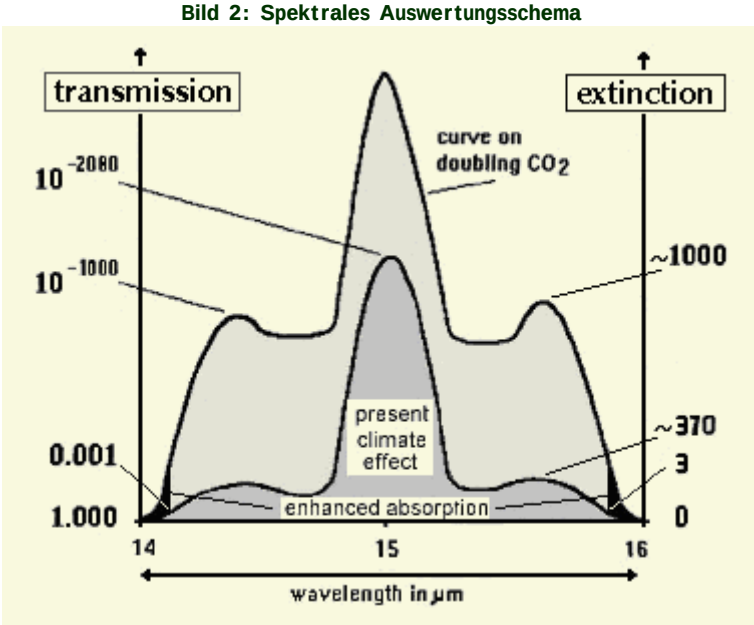


Bild 2: Spektrales Auswertungsschema

Dann wurden die digital abgespeicherten Spektren ab einer Extinktion, die dem Wert *E* = 3 (auf den Gesamtweg innerhalb der Troposphäre bezogen) entsprachen, bis zu den auslaufenden Enden (*E* = 0) des R- und P-Zweiges integriert. Damit waren die *edges* erfasst. Diese *edges* begannen beim P-Zweig bei 14,00 µm und beim R-Zweig bei 15,80 µm und liefen jeweils bis zur Grundlinie *E* = 0. IPCC läßt die Banden bei 13,7 und 16 µm beginnen (13). Für die ν_3-Bande ergab sich folgendes:

15 µm-Bande	357 ppm	714 ppm
Gesamtintegral 624,04 cm^{-1} - 703,84 cm^{-1}	0,5171/cm	1,4678/cm
Summe der Flanken-Integrale	$1{,}11 \cdot 10^{-4}$/cm	$9{,}79 \cdot 10^{-4}$/cm

Tabelle: 15 µm-Bande (Gesamtintegral und Flankenintegrale *E* = 0 bis *E* = 3)

Der *relative Zuwachs des Treibhauseffekts* ist entscheidend. Er entspricht der Differenz der Flankenintegrale bei 714 ppm und 357 ppm im Verhältnis zum Gesamtintegral bei 357 ppm.

$(9{,}79 \cdot 10^{-4}/cm - 1.11 \cdot 10^{-4}/cm) / 0{,}5171/cm = 0{,}17\ \%$

Diskussion und Schlußbemerkung

Eine feststellbare globale Erwärmung durch eine Erhöhung der Infrarot-Absorption für die 15 µm-Bande um 0,17% bei CO_2-Verdoppelung ist nicht zu erwarten.

Man kann auch das *radiative forcing* mit den obigen Angaben berechnen wenn man dem Gesamtintegral (Fläche) der ν_3-Bande von 0,5171 cm^{-1} bei 357 ppm CO_2 ein *radiatives forcing* von 32 W/m^2 (14) über 180° Raumwinkel aus Satellitenmessungen (Hanel et al., 1971) für eine *Standard-atmosphäre* zumisst.

Nach der hier dargestellten Messung und Auswertung für CO_2-Verdoppelung erhöht sich das *radiative forcing* nur um 0,054 W/m^2 und nicht um 4,3 W/m^2.

Dies ist etwa um den Faktor 80 weniger als das IPCC-forcing.

Gehen wir von dem behaupteten natürlichen Treibhauseffekt von 7,2 °C aus, so würde eine CO_2-Verdoppelung 0,17% davon ergeben, das sind nur 0,012 °C. Rechnet man 1/80 von den 1,2 °C, die gemäß *Stefan-Boltzmann* aus dem Strahlungsantrieb von 4,3 W/m^2 resultieren, so ergibt sich ein ähnlicher Wert von 0,015 °C.

Abschließend möchte ich die Leser darauf aufmerksam machen, dass dem gegenwärtigen CO_2-Gehalt je nach Literaturstelle ein unterschiedlicher Temperatureffekt zugeordnet wird. In dem von von J.T. Houghton herausgegebenen Buch "The Global Climate" geben Kondratjew und Moskalenko 7,2 K an (14).

Die Autoren zitieren sich dabei selbst (15). Besorgt man sich das in Kyrillisch geschriebene Buch und schaut auf der angegebenen Seite nach, so findet man nichts. Die angebene Seite ist eine Seite des Sachwortverzeichnisses. Auch die weitere Suche in dem Buch bringt kein Ergebnis. Andererseits scheint man sich doch recht sicher zu sein, denn die Angaben der Autoren werden gerne zitiert (16). Allerdings gibt es Widersprüche, denn K.P. Shine gibt einen anderen Wert an, nämlich 12 K (17) und R. Lindzen (18) geht davon aus, daß dem CO_2 nur etwa 5% des natürlichen Treibhauseffekts zuzuordnen sind. Das wären 1,65 K und weniger als ein *Viertel* des bei IPCC benutzten Werts von 7,2 K.

Was stimmt denn jetzt? Gibt es irgend jemanden, der hierzu eine Grundlagenarbeit kennt oder einmal *logisch nachvollziehbar* vorrechnen kann, welchen Beitrag das gegenwärtig vorhandene CO_2 an dem *greenhouse effect* von 33 K hat und weshalb entweder Shine, Lindzen oder Kondratjew nd Moskalenko recht haben?

Literatur

[1] Roger Revelle, *Scientific American*, 247, No.2, Aug. 1982, 33-41
[2] Jack Barrett, *Spectrochim. Acta* Part A, 51, 415 (1995)
[3] R.A. Hanel et al. *Journal of Geophysical Research*, 77, 2629-2641 (1972)
[4] Hermann Flohn, *Nachr. Chem.Tech.Lab,* 32, 305-309 (1984)
[5] L.S.Rothman et al., *Appl.Opt.* 26, 4058 (1987)
[6] Heinz Hug, *Chemische Rundschau*, 20. Febr., p. 9 (1998)
[7] Paul S. Braterman, *Spectrochim. Acta* Part A, 52, 1565 (1996)
[8] Keith Shine, *Spectrochim. Acta* Part A, 51, 1393 (1995)
[9] John Houghton, *Spectrochim. Acta* Part A, 51, 1391 (1995)
[10] Richard S. Courtney, *Spectrochim. Acta* Part A, 53, 1601 (1997)
[11] Richard P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres*, Oxford University Press, 2nd. Edition, 44-49 (1991),
[12] Murry L. Salby, *Fundamentals of Atmospheric Physics*, Academic Press, 198-257 (1996)
[13] Climate Change 1990. *The IPCC Scientific Assessment*, p. 49
[14] K.Ya. Kondratyev, N.I. Moskalenko in J.T.Houghton, *The Global Climate*, Cambridge Universitiy Press, 225-233 (1984)
[15] K.Ya. Kondratyev,N.I. Moskalenko, *Thermal Emission of Planets*, Gidrometeoizdat, 263 pp (1977) (Russisch)
[16] C.D. Schönwiese, *Klimaänderungen*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 135 (1995)
[17] Keith P. Shine, A. Sinha, *Nature* 354, 382 (1991)
[18] Richard S. Lindzen, *Proc. Nat. Acad. of Sciences*, 94, 8335 (1997)

Wiesbaden, 31. Juli 1998
Heinz Hug
Fax +49/611-543301

---

2. Erläuterung der Berechnungen von H.Hug:

Primär hat Hug die molare Extinktion des atmosphärischen CO_2-Gases in einer 10cm-Küvette gemessen und aus dieser Messung den molaren Extiktionskoeffizienten bestimmt:

Messwerte: E = 0,02948
d = 10 cm = 0,1 m
p = 357 ppm · 101300 Pa = 36,16 Pa; Nach dem idealen Gasgesetz

$p \cdot v = n \cdot R \cdot T$ kann man die Konzentration $c = n/v$ ermitteln zu: $c = p / R \cdot T$

$c = 36{,}16\ Pa \cdot (8{,}3145\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} \cdot 298K)^{-1} = 0{,}016\ mol/m^3$ (CO_2-Konz. in der Küvette)

Hug berechnete daraus den molaren Extinktionskoeffizienten von CO_2-Gas bei λ = 15 µm:

$\varepsilon = E / c \cdot d$; $\varepsilon = 0{,}02948 \cdot (0{,}016\ mol \cdot m^{-3} \cdot 0{,}1\ m)^{-1} = 20{,}2\ m^2\ mol^{-1}$

Mit dieser wichtigen Naturkonstante, die man in der allgemein zugänglichen Literatur vergeblich sucht, konnte Hug nun ein sinnvolles einfaches Atmosphärenmodell berechnen:
Das Lambert-Beersche-Gesetz verlangt zur Berechnung von E auch die Konzentration $c = n/v$ und den optischen Lichtweg d. Die Konzentration des Kohlenstoffdioxids in der Atmosphäre nimmt bekanntlich mit der Höhe exponentiell ab (nach der bekannten „barometrischen Höhenformel“). Deshalb ermittelte Hug einen Durchschnittswert, indem er die Atmosphärenhöhe mit 100 km festlegte. Innerhalb dieser 100km-Schicht oberhalb der Erde nimmt die Temperatur linear ab und ca. 99,999% aller Luftmoleküle werden erfasst.
Hug verwendete offenbar den bekannten Wert der Gesamtmasse an m (CO_2) in der Atmosphäre [z.B. laut Römpp-Chemielexikon, 9.Aufl. , S.2279: $m(CO_2) = 2{,}3 \cdot 10^{12} t = 2{,}3 \cdot 10^{15}$ kg ;
Molare Masse: $M(CO_2) = 0{,}044 kg/mol$; $n(CO_2) = m/M = 5{,}23 \cdot 10^{16}$ mol .

Das Atmosphärenvolumen $V_{Atmosph}$ ergibt sich aus der Erdoberfläche $A_{Erde} = 4\pi \cdot R_{Erde}^2$ multipliziert mit der Höhe h = 100km: $V_{Atmosph} = A_{Erde} \cdot h = 4\pi \cdot R_{Erde}^2 \cdot h = 4\pi \cdot 6370^2 km^2 \cdot 100km =$

$V_{Atmosph} = \quad = 5{,}099 \cdot 10^{19}\ m^3$.

$c\ (CO_2) = n/v = 5{,}23 \cdot 1016\ mol / 5{,}099 \cdot 10^{19}\ m^3 = 1{,}026 \cdot 10^{-3}\ mol/m^3$

$h = 100.000\ m$

$E\ (CO_2;\ 15\mu m) = \varepsilon \cdot c \cdot d = 20{,}2\ m^2\ mol^{-1} \cdot 1{,}026 \cdot 10^{-3}\ mol/m^3 \cdot 100.000m = 2073$

$E = -\lg T = 2073$; daraus ergibt sich die Transparenz: $T = 10^{-2073} \approx 0$

$A = 100\%$ (!)

Spezielle Aufmerksamkeit widmet Hug den sogenannten „edges“ der beiden Spektren in Abb.2 . Denn nur in diesen Grenzbereichen existieren kleine Flächen unterhalb der Spektren, in denen die IR-Absorption Extinktionswerte zwischen 0 und 3 annehmen [mit zugeordneten IR-Transmissionen zwischen T=1 (=100%) und T = 0,001 (= 0,1%)]. Diese Flächen hat der Verfasser schwarz markiert. Der Flächenzuwachs entspricht dem Zuwachs an Absorptionsintensität in W/m² , den Hug mit 0,17% beziffern konnte; dieser wird durch die automatische Integrierfunktion der Messgeräte sehr viel zuverlässiger bestimmt als durch herkömmliche Flächenwägungen. *[Deshalb wurde auf eine Überprüfung der Integration verzichtet.]*

3. Zusammenfassung:

Hug bewies, dass eine Verdopplung der atmosphärischen CO_2-Konzentration nur einem winzigen Zuwachs an IR-Strahlungsabsorption (in den „edges“) entspricht. Dies entspricht nur einem Strahlungsantrieb von 0,054 W/m² bzw. einer 0,012°C-Temperaturerhöhung. Diese realistischen Werte liegen um den Faktor 80 niedriger als die IPCC - Werte !

Sollten sich nicht sehr grundlegende, tiefere Erkenntnisse ergeben, bedeutet dies, der sogenannte anthropogene CO_2-Treibhauseffekt ist nachweislich eine Lüge bzw. ein Mythos einer erstarkten ökologistischen Religion.

3.3 Projekt Klimaindikatoren

© Gert Dobrowolski , 2007, 7409

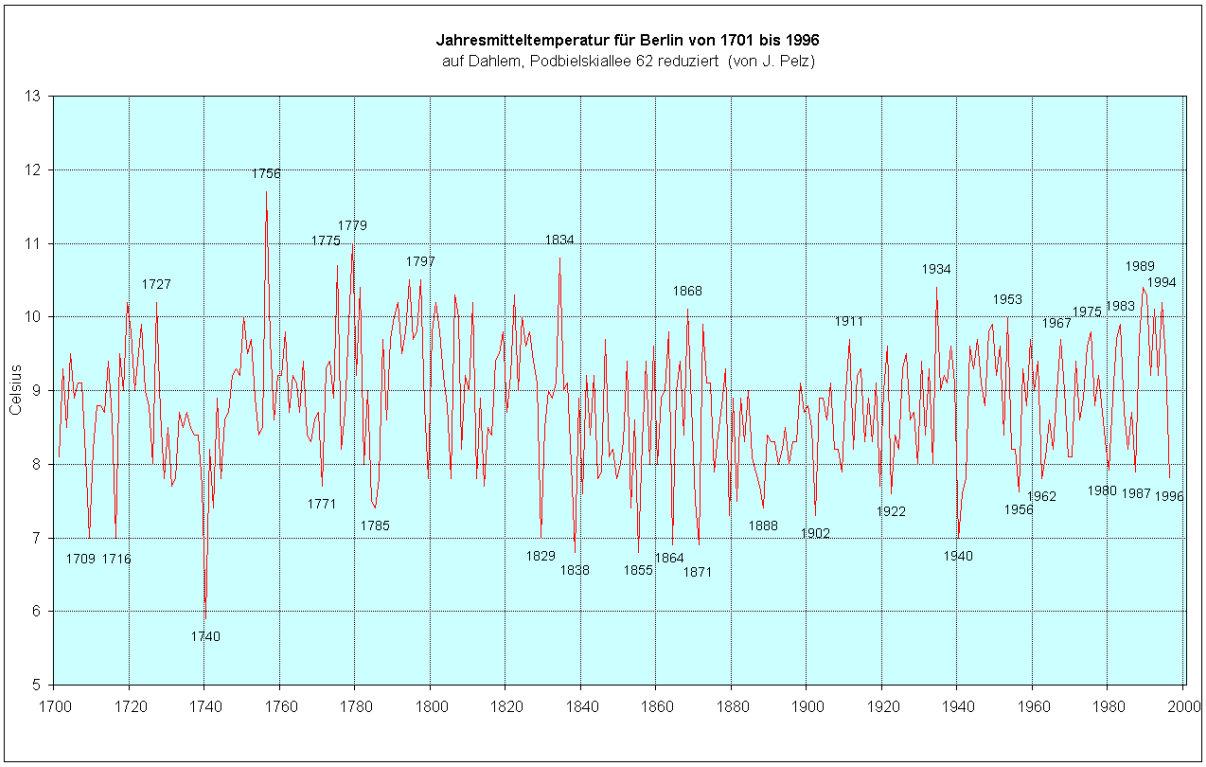
1. Temperaturaufzeichnung in Berlin
2. Entwicklung der Wasserhärte als Klimaindikator
3. Berichte über Gletscherschmelzen und das „Schmelzen der Polkappen“

Die Klimatologen, die Medien und die Politiker behaupten, der Klimawandel sei eine wissenschaftlich akzeptierte Realität.
Bekanntlich verbindet man mit dem Begriff Klima die Temperatur-, Wind-, Luftdruck- und Niederschlagsphänomene, die sich im statistischen Mittel über mehrere Jahrzehnte nachweisen lassen.
Lokale Messungen und Beobachtungen sind zwar nicht unmittelbar relevant zur Beurteilung der Entwicklung der Großklimate der Welt, aber sie können sehr wohl als Indikatoren der Klimaentwicklung dienen. Deshalb wurden in Berlin lokale wissenschaftliche Daten über die langfristige Temperaturentwicklung und die Entwicklung des CO_2-Gehaltes der Luft recherchiert.

1. Temperaturaufzeichnung in Berlin

Die Meteorologen in Berlin können sich rühmen, über die bei weitem ältestens wissenschaftlich fundierten Temperaturmessungen der Welt zu verfügen !
Die Aufzeichnung der mittleren Temperaturen der Wetterwarte Dahlem begann im Jahre 1701 – also vor mehr als dreihundert Jahren. Sie enden mit der Aufgabe der Wetterwarte Dahlem im Jahre 1996.

Abb.1:



Ergebnis: Die Daten der ältesten lokalen wissenschaftlichen Temperaturmessstation der Welt zeigen eine schwache Periodizität der Durchschnittstemperaturen aber keinen erkennbaren (geschweige denn sensationellen) Temperaturanstieg!

Abb2: Historische Bemerkungen zu den Temperaturaufzeichnungen

Ein kleiner geschichtlicher Abriss der Meteorologischen Messungen in Berlin

1700/1701

„Schon im August des Jahres 1700 begann der aus Guben nach Berlin gerufene Astronom Gottfried Kirch im Auftrage der Akademie mit regelmäßigen Wetterbeobachtungen." „Mit den Aufzeichnungen und instrumentellen Beobachtungen in den Jahren 1700 und 1701" „beginnen also die langjährigen Temperaturreihen Berlins, die somit zu den ältesten und kontinuierlichsten von ganz Deutschland bzw. der Erde gehören."

(Quelle: 300 Jahre Wetterforschung in Berlin von Paul Schlaak)

1739/40

„Der Winter 1739/40 war in ganz Europa unerhört streng und Lang. Er war wohl neben 1607/08 der kälteste des ganzen Jahrtausends. Er dauerte etwa vom 24. Oktober bis 13. Juni"

„Noch im April waren in Deutschland die Brunnen gefroren. Im Mai gab es noch viele, starke Schneefälle."

(Quelle: SO 4/82 Ein Beitrag zum Preußenjahr 1981 in Berlin von Paul Schlaak)

„so dass ausgerechnet in diesem Jahre 1740 eine Hungersnot in den preußischen Staaten herrschte, von der besonders Berlin auf das schwerste betroffen war. Die Bäume und Sträucher bekamen erst im Juni Blätter."

(Quelle: 300 Jahre Wetterforschung in Berlin von Paul Schlaak)

1756

„Der Winter seit 1755 ungewöhnlich mild, auch der Frühling und Sommer sehr warm"

(Quelle: SO 4/82 Ein Beitrag zum Preußenjahr 1981 in Berlin von Paul Schlaak)

„Einen wesentlichen Anteil am Zustandekommen der nahezu kontinuierlichen fast 300 jährigen Berliner Temperaturreihe hatte zweifellos auch der am 7. Juni 1742 in Berlin geborene Karl Ludwig Gronau."

„Den bedeutendsten Ansatz in Deutschland zum Aufbau eines einheitlich arbeitenden Meß- und Beobachtungsnetzes hatte es unter der Regentschaft des Kurfürsten der Pfalz und Bayerns, Karl Theodor, gegeben" „die Pfälzische Meteorologische Gesellschaft, die Societas Meteorologica Palatina, im Jahre 1780 gegründet. Sie hatte Ihren Sitz in Mannheim."

(Quelle: 300 Jahre Wetterforschung in Berlin von Paul Schlaak

1847/1884/1894

„Durch Kabinettsorder vom 17. Oktober 1847 wurde das Königliche Meteorologische Institut unter Einfügung in das Königliche Statistische Bureau definitiv genehmigt. Zum ersten Chef des Preußischen Meteorologischen Instituts in Berlin wurde der von Humboldt sehr empfohlene Dr. phil. Wilhelm Mahlmann ernannt." „Der weitere Ausbau der von Mahlmann begonnene Einrichtung des Beobachtungsnetzes wie die übrigen Aufgaben hatte Dove dann fast zwei Jahrzehnte allein geleistet." „In Berlin wurde im Jahre 1884 das „Berliner Wetterbureau gegründet, das sich mit dem Vertrieb von Wetterkarte und Wetterprognosen befasste"

„Der erste Registrierballonaufstieg, bei dem das Alkoholthermometer nach dem Aspirationsprinzip von Richard Aßmann ventiliert wurde, erfolgte am 11. Mai 1894 in Gegenwart „Seiner Majestät des Kaisers" in Berlin."

(Quelle: 300 Jahre Wetterforschung in Berlin von Paul Schlaak

1949

„Eine eigene Berliner Wetterkarte gab es dann erst wieder nach dem Ende des Zweiten Weltkriegs, und zwar vom 1. November 1952 ab. Sie wurde herausgegeben vom Institut für Meteorologie und Geophysik der Freien Universität Berlin, die im Jahre 1948 nach der politischen Spaltung der Stadt gegründet worden war. Die Leitung dieses Instituts wurde dem in Fachkreisen sehr bekannten Direktor der Abteilung Synoptik des Deutschen Wetterdienstes in der damaligen US-Zone, Dr. Richard Scherhag angeboten. Scherhag entschloss sich 1949, diese einmalige Chance zu nutzen, aus dem Nichts ein Modernes wissenschaftliches und gleichzeitig praxisbezogenes Institut für Meteorologie aufzubauen."

(Quelle: 300 Jahre Wetterforschung in Berlin von Paul Schlaak

2. Härtegrad des Wassers als Klimaindikator

Nach der Gleich.8 im Studienblatt 1.4 wirken CO_2-Gas und Niederschläge lösend auf die in den Gebirgen und Böden reichlich vorhandenen Carbonate des Calciums und Magnesiums:

$$(CaCO_3)_{kristallin} + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (Ca(HCO_3)_2)_{solv}$$

Bekanntlich erklärt diese Gleichung das Vorhandensein der Hauptsalzkomponente im Quellwasser und im Trinkwasser. Das heterogene Gleichgewicht sollte abhängig von der Konzentration des gelösten CO_2-Gases sein. Diese CO_2-Konzentration sollte wiederum nach dem Henry-Daltonschen Gesetz direkt proportional zum Partialdruck an CO_2-Gas sein, der angeblich in den letzten Jahrzehnten spektakulär angestiegen sein soll.

Den Anteil an Calciumhydrogencarbonat im Trinkwasser bezeichnen die Wasserfachleute als **temporäre Härte des Wassers**, der als wesentliches Merkmal des Trinkwasser regelmäßig von den verantwortlichen Berliner Wasserbetrieben BWB gemessen werden muss.

Zwischenbericht:
Das Labor der BWB wurde seit ca. einem Monat um Daten zur Entwicklung der temporären Wasserhärte gebeten. Leider arbeitet das Wasserlabor defacto stets nur im Schneckentempo. [Die drei Damen seien in Kur, im Urlaub und krank …]
Das Labor lehnte es ab, dass man ohne Mitwirkung der Labordamen in der Bibliothek recherchiere. Das Berliner Landesamt für Umweltschutz verweist auf die Wasserbetriebe, die allein die Wassehärte bestimmen. Dem Landesamt ist die Indikatorfunktion der Wasserhärte für die CO_2-Konzentration der Luft bisher nicht bekannt!

3. Berichte über die Gletscherschmelze und das angebliche Schmelzen der „polaren Eiskappen“

Übereinstimmend (aber ohne Hinweis auf den Weltanteil des Eises) berichten Glaziologen und die Medien vom weltweiten Rückgang der Gletscher seit Mitte des 19. Jahrhunderts. Einige der Berichte erwecken den Eindruck, als sei dieses Abschmelzen eine direkte Folge des Klimawandels.

Tatsächlich ist das bei der Mehrzahl der Gletscher beobachtete Abschmelzen offenbar auf eine Temperaturerhöhung zurückzuführen. Zumindest existiert keine andere Erklärung.

Ein Beweis für eine anthropogene Klimaveränderung ist das Phänomen keinesfalls, da es naturgeschichtlich viele Veränderungen der Vergletscherung gegeben hat. Beispielsweise kann „Ötzi“ , eine im Jahre 1991 in den Ötztaler Alpen aufgefundene 5300 Jahre alte Mumie, nur deshalb in 3210 m Höhe gelebt haben, weil sich damals dort keine Gletscher befanden. Ötzi war mit der Kupfergewinnung beschäftigt und mit Sandalen bekleidet. Er wurde durch einen Pfeil getötet. Die Mumie ist heute im Archäologiemuseum Bozen ausgestellt.

Die Bewertung einer Klimaerwärmung sollte in erster Linie von realistischem Optimismus geprägt sein. Eine langfristige Erwärmung ermöglicht die im nördlichen Europa gewaltigen Aufwendungen für das Beheizen der Wohn- und Arbeitsräume zu mindern. Mehr Sonnenschein, höhere CO_2-Anteile und höhere Temperaturen fördern in den dichtbewohnten nördlichen Ländern das Pflanzenwachstum und die Ernteerträge.

Das Hauptargument der notorischen Klimawarner lautet: Das Abschmelzen der Gletscher und der „Polkappen“ werde zum Ansteigen der Meere führen und große Teile der tiefgelegenen Landmassen überschwemmen.

Eine etwas gründlichere Analyse kann diese geschürten Ängste nicht bestätigen.
Alle Gletscher der Welt machen etwa 300000km³ (ca. 1% der Eismassen der Erde) aus.

90% der Eismassen (=30 Mio. km³) sind in der Antarktis konzentriert; dort hauptsächlich als Schelfeismassen, als riesiger Eisschild, der z.Zt. anwächst.
9% der Eismassen (= 3 Mio. km³) sind im zweiten Eisschild der Erde auf Grönland lokalisiert.
Selbst mit den pessimistischen Zahlen der Warner würde das Abschmelzen der großen Eisschilde bei der angegebenen Schmelzrate ca. 450.000 Jahre dauern !

Das möglicherweise schnelle Schmelzen des arktischen Poleises würde mit Sicherheit keinen nennenswerten Anstieg des Meeresspiegels bewirken, denn das arktische Eis besteht ausschließlich aus Meereis, schwimmt also auf dem Nordpolarmeer. Nach dem Prinzip des Archimedes verdrängt das Eis nur soviel Wasser, dass der Auftrieb dem eigenen Eisgewicht entspricht.

> Beispiel: Eine Eisscholle aus 11 m³ Eis wiegt 10 Tonnen, verdrängt 10 m³ Wasser und ragt nur mit 1 m³ aus dem Wasser heraus. Beim Schmelzen entstehen aus der Eisscholle 10 m³ flüssiges Wasser. **Ergo**: Es gibt beim Schmelzen von Meereis praktisch keinen Anstieg des Flüssigkeitsniveaus!

Auch das Argument, nach dem Abschmelzen der Himalayagletscher und anderer Gletscher gebe es für bestimmte Trockenländer kein Wasser mehr, erscheint als reine Panikmache. Denn der Wasserkreislauf ist unabhängig von der Vergletscherung. Im hohen Gebirge kondensiert Wasserdampf an den sich schnell abkühlenden Gesteinsoberflächen unabhängig davon, ob schon Schnee und Eis vorhanden sind. Das Hochgebirgswasser speist die Flüsse auch ohne Gletscher.

Zusammenfassung:
Das Gletscherschmelzen ist ein Indiz für eine weltweite Erwärmung.
Ein schnelles weltweites Ansteigen der Meere ist bei der gegenwärtigen Schmelzrate nicht ernstlich zu befürchten. Die manipulierten Bilder von im Meer versinkenden Metropolen sind so zu bewerten wie manipulierte Bilder von 10m großen Killerameisen, Mörderspinnen etc.

3.4 Recherche: Photophysik und Photochemie der IR-CO_2-Absorption und kinetische Folgevorgänge

© Gert Dobrowolski, 2007 7415

In Lehrbüchern und allgemein zugänglichen Quellen wird wenig über den Erkenntnisstand der Forschung auf dem Gebiet der Photochemie und Photophysik der IR-Absorption durch CO_2 berichtet.

In den zurückliegenden zwanzig Jahren lieferte der britische Physiker **Jack Barrett** mehrere Beiträge, die auf diesem Gebiet höchst bedeutsam sind, die auch im Rahmen wissenschaftlicher Tagungen unwidersprochen vorgetragen wurden:

Kurze Zusammenfassung der **kinetischen Vorgänge** und Erläuterungen:

Dr. Jack Barrett beschreibt die sogenannte **Thermalisierung**. Diese besteht in der Tatsache, dass es praktisch kaum zur Reemission der von CO_2-Molekülen aufgenommenen Strahlungsenergie kommt, da es während der Excitationszeit von 10^{-5}s zu ca. 10.000 Stößen mit Stickstoff- und Sauerstoffteilchen kommt. Einige dieser Stöße verlaufen unelastisch, was bedeutet, dass die Schwingungsenergie der CO_2-Moleküle auf die N_2 und O_2-Moleküle übergeht. Letztere sind aber (nach dem Kirchhoffschen Gesetz) außerstande, diese Energie in Form von Strahlung zu emittieren. So kommt es zu Kettenreaktionen, die die Energie immer wieder anders verteilen, auch durch Rückübertragung auf CO_2-Moleküle. Das Atmosphärengasgemisch wird also aufgeheizt, ohne dass die Wärmeenergie sofort abgestrahlt werden kann. Die erwärmte Luft steigt in höhere Schichten der Atmosphäre auf.

Die quantenphysikalisch bestimmte Wahrscheinlichkeit, dass eine eigentlich verbotene **spontane Quantenemission** erfolgt, steigt mit der Temperatur der Teilchen. Die Emissionswahrscheinlichkeit steigt aber auch in den oberen atmosphärischen Schichten, da dort mit fallender Luftdichte auch die Stoßrate abnimmt. Dadurch wird die Anregungsenergie der Moleküle nicht so schnell durchStöße abgegeben.
Die Anregungsenergie der CO_2-Moleküle wird also bevorzugt in der oberen Atmosphäre abgestrahlt!
Energieabstrahlung bedingt natürlich, dass die Moleküle wieder Energie verlieren – es gibt eine Abkühlung.
Ein spektraler Anteil dieser IR-Strahlung liegt im Strahlungsfenster und wird dadurch in der Atmosphäre nicht noch einmal absorbiert. Die emittierte IR-Strahlung anderer Wellenlängen wird in tieferen Schichten wieder von anderen Klimagasmolekülen absorbiert; in den oberen Schichten der Atmosphäre steigt die Wahrscheinlichkeit, dass solche Quanten die Erde verlassen können.
Alle emittierten Quanten werden in alle Raumrichtungen emittiert. Grundsätzlich können nur die Quanten die Erdatmosphäre verlassen, die eine erdabgewandte Richtung haben. Die andere Hälfte der Quanten mit erdzugewandter Strahlrichtung wird in jedem Fall wieder absorbiert. Das gilt auch für die Quanten, deren Wellenlängen im Strahlungsfenster liegen; diese werden von der Erdoberfläche absorbiert, wirken also wieder im Sinne des Treibhauseffektes.

Auch Barrett berichtet (wie Hug und andere) über die **Absorptionssättigung** durch CO_2-Gas und Wasserdampf. Diese Sättigung bewirkt, dass durch eine Verdoppelung der CO_2-Konzentration die IR-Absorption lediglich um 0,7% zunimmt.

Es folgt auf den nächsten Seiten eine Originalarbeit von Jack Barrett (in englischer Sprache):

Pergamon

Spectrochimica Acta, Vol. 51A, No. 3, pp. 415–417, 1995
Copyright © 1995 Elsevier Science Ltd
Printed in Great Britain. All rights reserved
0584–8539/95 $9.50 + 0.00

0584–8539(94)E0110–V

The roles of carbon dioxide and water vapour in warming and cooling the Earth's troposphere

JACK BARRETT

Department of Chemistry, Imperial College London, South Kensington, London SW7 2AY, U.K.

(*Received* 5 *January* 1994; *in revised form* 5 *April* 1994; *accepted* 8 *April* 1994)

INTRODUCTION

The currently perceived mechanism of operation [1–3] of the so-called greenhouse gases, carbon dioxide and water, is dependent upon the atmosphere behaving as an emitter of continuous radiation as would a cavity of the same temperature and upon vibrationally excited carbon dioxide and water molecules being de-activated mainly by the emission of fluorescence radiation at all altitudes. This article maintains that carbon dioxide and gaseous water molecules cannot behave as cavity radiators and presents evidence for vibrational fluorescence of carbon dioxide occurring substantially only at the very low pressures (lower than 0.1 Pa) found in the thermosphere at altitudes above 95 km. Substantial concentrations of water vapour exist only in the troposphere where pressures are too great to allow significant emission of vibrational fluorescence radiation.

DISCUSSION

The Earth's surface is warmed by the absorption of the fraction of solar radiation which penetrates the atmosphere. The heated Earth warms the atmosphere by a combination of the processes of convection and the emission of terrestrial cavity-type radiation over a broad wavelength range which is dependent upon the surface temperature. The fraction of the emitted radiation within the approximate wavelength range 7.5–14 μm escapes into space unless it is reflected by clouds or absorbed by particulate matter. At sea level the lowest 30 m of the atmosphere usually contain sufficient water vapour and carbon dioxide to absorb totally the remainder of the radiation emitted by the Earth's surface [2]. This initial absorption of terrestrial radiation contributes to the eventual warming of the atmosphere at altitudes up to around 16 km, the upper limit of the troposphere in which the Earth's weather occurs.

There is an apparent general acceptance [1–3] that an increase in atmospheric carbon dioxide content will lead to a significant enhancement of the warming of the atmosphere. This conclusion is based upon the assumptions that the atmosphere behaves as a continuous emitter of broad spectrum cavity-type radiation as it re-emits the initially absorbed terrestrial radiation and that vibrational fluorescence of carbon dioxide occurs substantially at all altitudes. A fraction of this re-emitted radiation, that which travels in a direction away from the Earth, either escapes through the 7.5–14 μm window or, if it has wavelengths outside that range, is absorbed and emitted many more times in a reverse cascade process [2] and contributes to atmospheric cooling. An increase in the atmospheric carbon dioxide level would hinder the reverse cascade process and would possibly cause an enhancement of atmospheric warming.

It is claimed [3, 4] that the temperature of the Earth's atmosphere has risen by as much as 0.8°C (0.3%) over the last 100 years. Such an increase is arguably well within the limits of error of such a measurement and, even if it is a real effect, may be due to causes unconnected with variations in the carbon dioxide concentration. During the same time the carbon dioxide content of the atmosphere [5] has increased significantly by 25%, mainly in the last 25 years.

Computer models of the climate give rise to predictions [3, 4] of significant temperature increases of between 2 and 4.5°C which might result from further increases in the carbon dioxide content of the atmosphere.

When carbon dioxide and water molecules absorb terrestrial radiation the populations of their vibrationally excited states are rapidly reduced to their equilibrium values which are governed by the magnitudes of the respective Boltzmann factors at the ambient temperature. The values of the Boltzmann factors for the anti-symmetric stretching vibration of carbon dioxide (2349 cm^{-1}) at 288 K (mean temperature of the atmosphere at sea level [6]) and 217 K (mean temperature at an altitude [6] of 16 km) are 8×10^{-6} and 1.7×10^{-7}, respectively. The corresponding figures for the bending modes (667 cm^{-1}) are 0.036 and 0.012. The equilibria are established mainly by collisional processes at the pressures which exist in the troposphere (10–100 kPa). The radiative lifetimes of vibrationally excited states of gaseous molecules are not short enough to allow fluorescence emission to compete effectively with collisional deactivation unless the total pressure is sufficiently low [7]. The half-life of the first excited state of the anti-symmetric stretching mode of carbon dioxide [8] is 10 μs at 1 atm pressure. At sea level the mean free time [6] before a molecule undergoes a collision is 0.1 ns so that a molecule would participate in 10^5 collisions during one radiative half-lifetime. At an altitude of 16 km that figure reduces to 10^4 collisions. At both altitudes radiative return to the ground state is insignificant.

The excess of vibrational energy is converted to the kinetic energy of all the atmospheric components as is evident from the warming which occurs. Such an assemblage of gaseous molecules cannot radiate energy over a continuous range of wavelengths as would a cavity with the same temperature. The main components of the warmed atmosphere, N_2 and O_2, are quantum mechanically forbidden from participating in radiative interactions in the infra-red region. The infra-red spectrum of carbon dioxide, even at 1 atm pressure of the gas, consists of discrete bands [9]. Any exchange of energy between molecules in the troposphere or between the atmosphere and the cooling Earth is almost entirely non-radiative. A major contribution to the cooling of the atmosphere results from the collisional transfer of kinetic energy from the molecules of the heated atmosphere to the cooling Earth's surface as radiation escapes through the 7.5–14 μm window.

Rodgers *et al.* [10] report that local thermodynamic equilibria, governed by the values of the appropriate Boltzmann factors, between vibrationally excited and ground states of carbon dioxide exist at altitudes below 95 km. This indicates that only in the thermosphere (which begins at around 88 km above the Earth's surface) does significant vibrational fluorescence occur. These figures are in good agreement with those given by Dickenson [11] who reports that local thermodynamic equilibria for vibrational transitions of carbon dioxide begin to break down in the altitude range from 80 to 93 km.

The water content of the atmosphere is restricted to the troposphere, at which pressures the majority of any vibrationally excited states would be collisionally deactivated. Vibrational fluorescence of water molecules cannot be considered as contributing significantly to the cooling of the troposphere.

CONCLUSIONS

The implication of this re-interpretation of the roles of carbon dioxide and water in atmospheric warming and cooling is that any increase in the carbon dioxide content of the atmosphere will not affect the average temperature of the troposphere. Measurements of the Earth's temperature made by instruments carried by a network of satellites [12] since 1978 show that random variations of as much as ±0.5°C occur, some changes of as much as 0.5°C occurring over periods of only two weeks. It would seem inadvisable to attribute variations of this magnitude over the course of a century to the greenhouse effect. A proper scientific conclusion would be that any effects of the 25% increase in atmospheric carbon dioxide on the Earth's average surface temperature

cannot be distinguished from the background of natural variability. All the energy that can be absorbed by the atmosphere is being absorbed under present conditions. Any additional carbon dioxide cannot alter the 100% absorption of terrestrial radiation, nor will it interfere with the main mechanism of cooling which is the direct radiative loss of energy from the Earth via the 7.5–14 μm window.

Acknowledgements—The author thanks Professor S. F. Mason, F.R.S., for valuable discussion of the subject matter and Dr K. Shine for his constructive criticism of a previous version of this paper.

References

[1] J. S. Sawyer, *Nature* **239**, 23 (1972).
[2] R. McIlveen, *Fundamentals of Weather and Climate*, pp. 250–251. Chapman & Hall (1992).
[3] J. T. Houghton, B. A. Callander and S. K. Varney (Eds), *Climate Change 1992: The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment*, p. 7. Cambridge University Press, London (1992).
[4] J. T. Houghton, J. G. Jenkins and J. J. Ephraums (Eds), *Climate Change: The IPCC Scientific Assessment*. Cambridge University Press, London (1990).
[5] D. Elsom, *Atmospheric Pollution*, 2nd edn, p. 147. Blackwell, Oxford (1992).
[6] *Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd edn. CRC Press (1992–93).
[7] R. M. Goody and Y.-L. Yung, *Atmospheric Radiation*, p. 32. Oxford University Press, Oxford (1989).
[8] C. B. Moore, *Fluorescence: Theory, Instrumentation and Practice* (Edited by G. G. Guilbault) p. 175. Edward Arnold (1967).
[9] J. Barrett, unpublished work.
[10] C. D. Rodgers, F. W. Taylor, A. H. Muggeridge, M. López-Puertas and M. A. López-Valverde, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 589 (1992).
[11] R. E. Dickenson, *J. Atmos. Terrest. Phys.* **46**, 995 (1984).
[12] R. P. Wayne, *Chemistries of Atmospheres*, 2nd edn, p. 413. Oxford University Press, Oxford (1991).

3.5 Projekt:
Abschätzung der Wärmepufferfunktion der Hydrosphäre

© Gert Dobrowolski. 2007 7424

Da fast ¾ der Erde wasserbedeckt ist und Wasser eine

extrem hohe spezifische Wärmekapazität von $c = 4{,}2\ kJ/kg \cdot K$ und

eine extrem hohe spezifische Verdampfungsenthalpie von $\Delta W_{verd} = 2260\ kJ/kg$ hat,

entsteht eine enorme Wärmepufferwirkung :

Die Sonneneinstrahlung bewirkt nur eine relativ geringe Erwärmung des Wassers und ermöglicht das Verdampfen von flüssigem Wasser, ohne dass die Erde dadurch eine sehr große Temperatursteigerung erfährt.

In der Nacht gibt das erwärmte Wasser die gewaltigen gespeicherten Wärmemengen wieder an die Umgebung ab, ohne sich dabei extrem abzukühlen. Der Wasserdampf kondensiert (insbesondere in Höhenlagen) unter Abgabe gewaltiger Mengen an Kondensationswärme, die ebenfalls an die Umgebung abgegeben wird. Dadurch sinkt die Nachttemperatur nicht allzu extrem.

Beispielrechnung:

Es wird fiktiv angenommen, dass 80% der Meeresoberflächen [A = 361 Mio.km²] beim Auftreffen der Sonnenstrahlung täglich eine Erwärmung der 2 m tiefen Oberflächenschicht von 2K erfährt und dass zusätzlich pro Tag 1 Liter Wasser pro m² Wasseroberfläche verdampfen:

[Zur Vereinfachung wird mit den physikalischen Konstanten von reinem Wasser kalkuliert; Meer-Wasser hat vermutlich eine noch höhere Wärmekapazität u. Verd.-Enthalpie.]

$1\ km^2 = 10^6\ m^2$; $A = 0{,}80 \cdot 361\ 10^6 \cdot 10^6\ m^2 = 289 \cdot 10^{12}\ m^2$; $h = 2m$; $V = A \cdot h = 5{,}8 \cdot 10^{14}\ m^3$;

Gespeicherte Energie durch Erwärmung des Wassers $\Delta W_{kalor} = c \cdot m \cdot \Delta T$; $m = \rho \cdot V$ (Dichte · Volumen)

$$\Delta W_{kalor} = c \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta T = 4{,}2\ kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1000\ kg \cdot m^{-3} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{14}\ m^3 \cdot 2\ K/d \approx 4{,}9 \cdot 10^{18}\ kJ/d$$
$$\approx 4{,}9\ 10^{21}\ J/d$$

$$\Delta W_{verd} = 2260\ kJ \cdot kg^{-1} \cdot 1\ kg \cdot 289 \cdot 10^{12}/d = 0{,}65 \cdot 10^{18}\ kJ/d = 0{,}65 \cdot 10^{21}\ J/d$$

Speichersumme der Hydrosphäre pro Tag: $\underline{\Delta W \approx 5{,}6 \cdot 10^{21}\ J}$

Diesen Wert muss man vergleichen mit der Gesamteinstrahlung der Sonne pro Tag (t=86400s) ;

Solarkonstante $S = 1367\ J\ s^{-1}\ m^{-2}$; $W_{Sonneneinstr} = \mu \cdot S \cdot A_{Erdquerschnitt} \cdot t$

[$\mu = 70\%$; $A_{Erdqu} = 1{,}275 \cdot 10^{14} m^2$]

$$W_{Sonneneinstr} = 0{,}7 \cdot 1367\ J\ s^{-1}\ m^{-2} \cdot 1{,}275\ 10^{14} m^2 \cdot 86400s = \underline{10{,}5 \cdot 10^{21}\ J/d}$$

Die fiktive Überschlagsrechnung zeigt, dass die Wärmespeicherwirkung der Hydrosphäre etwa 50% der gesamten Sonneneinstrahlung entspricht !

Dieser gewaltige Effekt wird von den Klimaexperten praktisch ignoriert;
die Wärmespeicherwirkung wird ausschließlich den Klimagasen zugeordnet !!!!!

[Für eine seriöse Berechnung werden Daten über die tatsächliche durchschnittliche Erwärmung der Wasseroberflächenschichten durch Sonnenbestrahlung benötigt!]

4. Methodologie – Ideologie - Alarmismus

© Gert Dobrowolski, 2007 7411

4.1 Zur Methodologie der Naturwissenschaften

(1) Philosophische Basis - Wissenschaftstheorie

Unter Wissenschaftstheorie versteht man ein Teilgebiet der Philosophie, das sich mit den Voraussetzungen, Methoden und Zielen der Wissenschaften beschäftigt. Der Begriff ist seit etwa 50 Jahren gebräuchlich. Im englischen Sprachraum verwendet man meist den Terminus „Philosophy of Science" .

Wichtige Grundlegungen der Wissenschaftstheorie gehen auf den „Fürsten unter den altgriechischen Philosophen" **Aristoteles** zurück. Aristoteles beschrieb in seinen Werken zur Metaphysik und zur Logik wesentliche methodische Ansätze wie Schluss, Beweis und Definition und prägte viele der bis heute gebräuchlichen Fachbegriffe. Aristoteles setzte Standards zur wissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung, die (mit Unterbrechung im Mittelalter) fast zweitausend Jahre dogmatisch galten. Die enorme Autorität des großen Philosophen, der physikalisch durchaus falsche Ansätze vertrat und die Autoritätsgläubigkeit der Menschen haben vermutlich dazu beigetragen, dass sich eine moderne Naturwissenschaft erst seit etwa vierhundert Jahren entwickeln konnte.

(2) Naturwissenschaftliche Erkenntnisgewinnung

G. Galilei war um 1600 der Begründer der methodologisch modernen Naturwissenschaft, die sich in höchstem Maße um objektive und quantitative Erkenntnisse bemüht und bevorzugt die Erkenntnismittel **Experiment** und **Messung** einsetzt und sich von dogmatischen Vorgaben zu befreien versucht. Wesentliche methodologische Techniken liegen in der **Transparenz** der naturwissenschaftlicher Forschung und dem Gebot der **Reproduzierbarkeit** durch andere unabhängige Forscher bzw. Institutionen.

(3) Wissenschaftstheorie im 19./20. Jahrhundert

Einer der Begründer der **positivistischen Schule**, die wesentlichen Anteil an der Entstehung der modernen Wissenschaftstheorie hatte, ist der französische Philosoph **Auguste Comté (1798 - 1857)**.
Die im 19. Jahrhundert u. a. von **Wilhelm Dilthey** und **Friedrich Schleiermacher** vertretene Schule einer geisteswissenschaftlich orientierten, hermeneutischen Wissenschaftstheorie wurde von **Edmund Husserl** und der von ihm begründeten phänomenologischen Schule sowie von **Nicolai Hartmann** aufgegriffen. Herausragende Bedeutung für die Hermeneutik erlangte **Hans-Georg Gadamer** (Wahrheit und Methode, 1960).

In der Folge konzentrierte sich die wissenschafts- und erkenntnistheoretische Forschung auf die **Wiener Philosophie**, die repräsentiert wurde durch den logisch-empiristisch orientierten **Neopositivismus** des nach einer von ihm herausgegebenen Programmschrift so genannten „Wiener Kreises" um Moritz Schlick und Rudolf Carnap auf der einen und den Vertretern des **kritischen Rationalismus** von **Karl R. Popper** auf der anderen Seite. Nach der popperschen Auffassung, die bei Naturwissenschaftlern erhebliche Resonanz fand, muss sich die Wissenschaftstheorie darauf beschränken, die Bedingungen für die Widerlegung der immer nur als Arbeitshypothesen gültigen wissenschaftlichen Theorien zu untersuchen. Popper forderte, die **Falsifizierbarkeit** zum strengen Kriterium der Wissenschaftlichkeit zu machen. Das seriöse Falsifizierbarkeits-Kriterium bereicherte die Methodologie der Naturwissenschaften, konnte aber keine Anerkennung als notwendige Wissenschaftlichkeits-Bedingung erlangen.

Relativ großen Einfluss erlangte auch der in Wien geborene Philosoph **Ludwig Josef J. Wittgenstein,** (1889-1951). Er leistete bedeutende Beiträge zur analytischen Philosophie und Sprachphilosophie. „Worüber man nicht reden kann, darüber muss man schweigen"

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts waren es zum einen Logiker wie Gottlob Frege und **Bertrand Russel,** zum anderen Naturwissenschaftler wie **Hermann von Helmholtz oder Ernst Mach**, die sich der erkenntnisphilosophischen Theoriebildung widmeten.
Mach vertrat die Ansicht, dass sich die Wissenschaft auf die Beschreibung von Phänomenen beschränken sollte, die durch die Sinne erfahrbar seien. In diesem Zusammenhang begründete er den Empiriokritizismus, eine Variante des Positivismus, die metaphysische Theorien ablehnt und sich allein auf die kritische Erfahrung beruft. Die wissenschaftliche Methodenlehre, die er entwickelte, ebnete u. a. den Weg zur Relativitätstheorie.
Helmholtz vertrat die Auffassung, dass physiologische und auch anorganische Parameter beobachtbar sind und mit Mitteln der Mechanik erfasst und gemessen werden können. Diese Auffassung bildete die Grundlage für seine späteren Forschungen und die darauf beruhenden Erkenntnisse.

In der Bundesrepublik Deutschland, in der die Wiener Konstellation in den beiden führenden Wissenschaftstheoretikern Wolfgang Stegmüller und Hans Albert abgebildet wurde, gewann nach 1945 neben dem vor allem an Frege anknüpfenden **Konstruktivismus** die neomarxistisch orientierte **Kritische Theorie** an Bedeutung, als deren führende Repräsentanten **Max Horkheimer, Theodor W. Adorno sowie Jürgen Habermas** zu nennen sind.

(4) Neuere Probleme der naturwissenschaftlichen Methodologie

Namentlich die neuere Klimatologie entwickelt sich zu einer neuen Form von Wissenschaft, der viele Naturwissenschaftler das Attribut Wisssenschaftlichkeit absprechen. Im Vordergrund stehen nicht die Experimente und die die Aufklärung der physikalischen Mechanismen sondern eine neue Form von selbstprogrammierten **Rechnermodellen**, die eher den Glauben der Programmierer als die komplizierte Wirklichkeit abbilden. Eine halbwissenschaftliche Basis sind die Korrelationen zwischen Parametern, denen grundsätzlich nur eine sehr beschränkte Beweiskraft zukommen sollte.
Die Kritiker verweisen mit Recht auf die infame List der Klimatologenzunft, angeblich nur sehr langfristige Prognosen (etwa für hundert Jahre) abgeben zu können aber angsterregende oder gar apokalyptische Vorhersagen ableiten zu können. Die Modellierer geben keine kritischen Auskünfte über Ihre Modelldetailes, sondern beschränken sich auf ihre vermessenen rechnergestützten Klimaprognosen.
Beispiel: Kritik von Prof. G. Gerlich, Dir. d. Inst.f. mathemat.Physik, Braunschweig

Der wesentliche Trick der modernen CO_2-Treibhausgas-Verteidiger besteht darin, daß man sich immer weiter hinter "Erklärungen" versteckt, die nicht zum Allgemeingut der akademischen Ausbildung oder sogar der Physikausbildung gehören. Deshalb habe ich auch die Strahlungstransportrechnungen aufgeführt, die vermutlich nur wenigen bekannt sind. Außerdem lehnen die Verteidiger der CO_2-Treibhaushysterie inzwischen jede nachvollziehbare Rechnung als Erklärung ab und ziehen sich nur noch auf nicht nachvollziehbare zurück. Früher hätte man so etwas als absichtlichen wissenschaftlichen Betrug eingestuft. Heutzutage ist jede wirre Behauptung eine wissenschaftliche These und, wenn sie oft genug wiederholt wird, eine Theorie oder feststehende Tatsache. Unabhängig von der speziellen Disziplin sollte in den Wissenschaften aber eine minimale Grundregel eingehalten werden, auch wenn die Bereiche methodisch so weit auseinander liegen, wie die Physik und Meteorologie: *Mindestens für den Kreis der Fachkollegen sollten Ergebnisse und Folgerungen nachvollziehbar bzw. reproduzierbar sein.* Wenn Folgerungen aus Computersimulationsrechnungen mehr als simple Spekulationen sein sollen, müßten neben der Untersuchung der numerischen Stabilität, der Abschätzung der Auswirkungen der Unsicherheit der zahlreichen Eingabeparameter zumindest die Vereinfachungen an den physikalischen Ausgangsgleichungen kritisch dargelegt werden. Bei dem hier angesprochenen Beispiel der Wärmeleitfähigkeit hat nicht der Kritiker die Auswirkungen der Näherung abzuschätzen, sondern der, der die Computersimulationen macht.

Was macht leider dieses Vorgehen in unserem modernen Wissenschaftsbetrieb notwendig? So wenig, wie normale Bürger jemandem für das Beobachten der Sterne oder Planeten eine müde Mark geben würden, würde man heute einem Atmosphären- oder Klimamodellrechner eine müde Mark geben. Aber genauso, wie sich früher die Astrologen überlegen mußten, wie man aufgrund der Stern- und Planetenpositionen wichtige Ereignisse auf der Erde sollte voraussagen können, damit sie sich den schönen Sternenhimmel auf Staatskosten ansehen durften - sie waren wirklich "Weise", die mit geschickten Formulierungen den Königen die Zukunft "richtig" voraussagten, genauso mußten die Klimamodellrechner etwas finden, womit man von den modernen Königen Geld für Computer bekommt. Dazu eignet sich besonders der CO2-Treibhauseffekt: Man muß nur die Prognosen so weit in die Zukunft legen, daß versiegt, verändert man immer in der politisch vertretbaren Bandbreite mit neuen sorgfältigen, nicht nachvollziehbaren Rechnungen seine Prognosen.

© Gert Dobrowolski, 2007

Schließen möchte ich mit einem völlig unverfänglichen Beispiel, das zeigt, daß es oft auch in der Physik nicht anders ist. Ich greife auf einen der ganz Großen der Physik zurück: Galilei. Wenn er nicht die Bewegungen der Erde und Sonne zu einem wichtigen theologischen Problem hochstilisiert hätte, hätte sich kein Bischof für diese Sachen interessiert. Er wollte gerne -wie Kepler - so etwas wie ein Hofastronom werden. Dummerweise hatte sich Galilei aber über die Machtverteilung bei den damaligen Bischöfen geirrt. Er glaubte, der intelligente Bischof könnte ihn vor dem dümmeren schützen. Leider haben aber oft die dümmeren mehr Macht und nutzen sie auch rücksichtsloser aus.

4.2 Der unseelige Einfluss der Ideologien auf die Wissenschaft

(1) Im europäischen Mittelalter war der Einfluss der Religion so dominierend, dass Wissenschaft im heutigen Sinne unmöglich war. Der Machtapparat der Kirche unterdrückte alle Geistesentwicklungen, die nicht ausdrücklich von der Kurie legitimiert waren. Galilei musste widerrufen, dass es ein heliozentrisches Planetensystem gibt, sonst wäre er so wie der aufrechte Philosoph Giordano Bruno von der Inquisition als Häretiker verbrannt worden. Erst die Aufklärung, die großartige Befreiung der Europäer aus der „selbstverschuldeten Unmündigkeit“ ermöglichte die fruchtbare Entfaltung der Wissenschaften.

Die brutalsten und absolutesten Diktatoren Stalin, Hitler, Mao vergewaltigten nicht nur ihre Völker sondern erzwangen auch massiven ideologischen Einfluss auf die Wissenschaften – mit fatalen Folgen:

(2) Mitschurin und Lyssenko waren sowjetische Botaniker, die neue „sozialistische Obst- und Gemüsesorten“ durch Erziehung (!) und Pfropfung erblich frostresistent machen wollten. Namentlich der nichtstudierte Bauer Lyssenko erwarb die Gunst Stalins und wurde defacto zum Botanikdiktator der Sowjetunion. Seine Diffamierungen der bürgerlichen Genetiker, die „dekadente mendelsche Genetik mit Fliegen“ betrieben, wurden als antisozialistische Parasiten diffamiert und ermordet. Das angebliche Sowjetgenie Lyssenko führte ständig neue unsinnige, ideologisch begründete Methoden ein, die alle Bauern im Sowjetimperium nachzuvollziehen hatten. Die Erfolgsbeweise wurden manipuliert und gefälscht, die steigenden Missernten vertuscht und Saboteuren angelastet. Der volkswirtschaftliche Schaden für die Sowjetunion war so groß, dass er fast den Zusammenbruch des Imperiums verursacht hätte.

(3) Die fanatische Rassenideologie der Hitlerdiktatur diffamierte die „**jüdische Relativitätstheorie** Einsteins“. Deshalb wurde die Entwicklung der auf dem Äquivalenzprinzip $E = m c^2$ beruhenden Kernfissionsbombe ideologisch unterdrückt und praktisch nicht gefördert. Ideologisch begründet wurden alle jüdischen Wissenschaftler aus ihren Ämtern entlassen und später teilweise ermordet. Ohne die ideologische Verblendung hätte der Diktator die Entdeckung der Kernspaltung von Hahn und Meitner vor den Amerikanern durch den Bau von Atombomben nutzen können. Mit Atombomben hätte eine Nazi-Weltherrschaft begründet werden können.

(4) Der Diktator Mao Tse Tung diffamierte im Rahmen seiner „Kulturrevolution“ alle bürgerlichen Wissenschaftler , lies sie erniedigen und über Jahre zur Feldarbeit abkommandieren. Unterdessen sollte eine kommunistische Industrie aufgebaut werden, den der große Vorsitzende als Basis des „**Sprunges nach vorn**“ befohlen hatte. Die Landarbeit wurde vernachlässigt; stattdessen wurden hunderttausende von kleinen Hochöfen unter der Aufsicht von Roten Garden und Parteisekretären errichtet. Die Hochöfen wurden von einheitlich gekleideten, unausgebildeten Zwangsarbeitern betrieben. Die gesamte Stahlproduktion erwies sich dann als völlig unbrauchbar; alle Hochöfen mussten wieder abgerissen werden. Es folgten die „drei bitteren Hungerjahre“ und Mao erklärte, dass das überlegene Prinzip des Maoismus Versuch und Fehlschlag als fortschrittliche Methode des Lernens akzeptiere. Man schätzt, dass Mao den Tod von ca. 30 Millionen Chinesen zu verantworten hatte.

© Gert Dobrowolski, 2007

Die kommunistische Partei Chinas sieht die Einführung der kapitalistischen Wirtschaftsform durch Deng Xiaoping im Jahre 1976 als Fortsetzung des überlegenen lernenden maoistischen Weges an. [Eine prominente Parteigängerin Maos war die heutige Ministerin Ulla Schmidt.]

(5) Alle religiösen Fundamentalisten (ca. 1 Mrd. Islamisten, bibeltreue Christen, Hinduisten, Teile des orthodoxen Judentums, Zeugen Jehovas usw.) vertreten einen entschiedenen „**Kreationismus**", teilweise mit gewissen Kompromissthesen* neuaufgelegt. Die Kreatonisten stehen der von Charles Darwin begründeten wissenschaftliche Lehre von der Evolution feindlich und unversöhnlich gegenüber, denn sie geben das Dogma von der Schöpfung als Lehrinhalt vor. Die Menschheit sei vor 6000 Jahren von Gott geschaffen worden.
In der Türkei wird der Kreationismus sehr aggressiv vertreten. In bestimmten muslimischen Ländern wie Pakistan und Saudiarabien müssen Lehrer, die Evolution unterrichten, mit schweren Strafen rechnen.
*Bestimmte religiöse Gruppen versuchen in den U.S.A. das „**Intelligent Design-Konzept**" durchzusetzen, das behauptet, dass es während der Evolution bestimmte, bedeutsame Schnittstellen gegeben habe, die markant die Handschrift eines „intelligenten Schöpfers" trügen und nicht als vom Zufall getragene Mutationen gedeutet werden könnten.

(6) Die Ideologie (bzw. Religion), die erst in jüngster Zeit Deutschland und große Teile Westeuropas und auch des amerikanischen Kontinents erobert hat, ist der **alarmistische Ökologismus**.
Der Ökologismus beeinflusst in fataler Weise die Menschen, die Wissenschaften, die politischen Entscheidungen. Die falsche Treibhausgashypothese wird als ökologistische Wahrheit vermarktet und mit hochprofessioneller Propaganda verkündet. Millionen von Menschen, deren Angstsyndrome ausgenutzt werden, werden durch missionarisch wirkende Medien mit selektiven Umweltnachrichten in Angst versetzt und verdummt. Den Menschen wird Mitschuld zugesprochen an den fatalen Klimaszenarien, die von den offiziellen Angstpropheten immer wieder mit gigantischen, vorgeplanten PR-Aktionen angekündigt werden.
Zeitungsmeldung am 27.03.2007:
McKinsey-Studie: Klimaschutz kostet EU bis zu 1,1 Billionen € [Bln Morgenp., Seite1; Dienstag, 27.03.07]
Täglich werden von den eifererden Gläubigen und von den Mainstream-Politikern neue gutgemeinte Vorschläge zur „Rettung des Klimas" gemacht. Dazu gehören Ablasszahlungen, Einschränkungen/Verteuerung des Reisens usw. Die teuersten Vorschläge zielen auf die irre Technologie des Einlagerns von CO_2-Verbrennungsgas aus neuen Kraftwerken. Unisono verkünden alle Politiker entschiedene, tiefgreifende Maßnahmen und die Fanatiker der bestens organisierten Ökologisten kontern jeweils mit Erklärungen, die besagen, dass die Massnahmen noch lange nicht ausreichten.

Dass die großen Volkswirtschaften der Welt (USA, Russland, Indien, China) sich nicht am „ehrenhaften Don Quijotischen Kampf für den Klimaerhalt" beteiligen, erweckt nur den kämpferischen Trotz der wackeren um Weltrettung bemühten Politiker und Medienvertreter.

Die selektive Auswahl der Nachrichten, offensichtlich manipulierte wissenschaftliche Berichte, die Auswahl der sogenannten Experten, die Aktivitäten der von ökologistischen Politikern installierten Institutionen (z.B. IPCC, PIK-Klimafolgeinstitut usw.) und die Sensationsberichterstattung durch die Medien, die frühzeitig ideologisch gleichgeschaltet wurden, heizen die Angstemotionen der Menschen fortwährend an und verfestigen den Mythos der Religion.

© Gert Dobrowolski, 2007

Mentale Giftwirkung aller fundamentalistischen Religionen und Ideologien:
In der ersten Phase bewirken die fundamentalistischen Lehren eine Gehirnwäsche durch emotional wirkende Höllenvisionen, Weltgefahren- und Weltrettungslügen, die persönliche Empörung/Abkehr vom Bösen und positives Engagement stimulieren.
In der zweiten Phase wird ein Mythos suggeriert und rituell durch periodisch inszenierte Erneuerungen oder Kulthandlungen verinnerlicht und immer wieder aufgefrischt. Die Bewusstseinsveränderungen bewirken eine Immunisierung gegenüber äußerer Aufklärung und gegenüber der eigenen kritischen Vernunft.
In der dritten Phase werden weitergehende Persönlichkeitsveränderungen bei fortgeschrittenen Gläubigen erreicht, die diese in die Schamanenkaste erhebt. Für Gläubige, die spüren, dass sie den Schamanenstatus erreicht haben, gilt dann das Priestergebot „Tu es sacerdos in aeternum"; die Gotteskämper oder Kämpfer zur Weltrettung missionieren, lügen, manipulieren und unterdrücken fortan im Dienste ihrer Religion.

4.3 Historische Hinweise zum Kontext: Klimaangst in Politik u. Medien

(1) Am 10.April 1969 erklärte **Richard Nixon** den überraschten Außenministern der NATO , dass das Atlantische Bündnis einer „neuen sozialen Dimension" bedürfe. Darunter verstand Nixon die Einbringung des neuen Umweltschutzgedankens, die ihm neue Popularität im liberalen Lager (Lager der damaligen Vietnamkriegsgegner) einbringen sollte. Das Artensterben der Vögel sollte aufgehalten werden und die Atemluft der Menschen, die die Luft jährlich mit 12 Mrd. Tonnen CO_2 verseuchten und Auswirkungen auf das Klima haben könnte, sollte gereinigt werden. Der Kampf gegen Ölverschmutzungen der Meere und die Verseuchung der Gewässer wurden ab 1969 in zahllosen internationalen Konferenzen beschlossen und dann auch in Angriff genommen.

(2) Im Bundestagswahlkampf Ende September 1969 warb **Willy Brandt** erstmals in der Geschichte der Bundesrepublik mit einem Umweltschutzthema : *„Möge der Himmel über der Ruhr wieder blau werden !"* Der Wahlkampf hatte Brandt einen enormen Sympatiezuwachs gebracht; er wurde zum ersten SPD-Bundeskanzler gewählt.

(3) Im Jahre 1970 waren die Temperaturen gefallen. Die Klimaexperten (allen voran Stephen S. Schneider, Stanford) warnten vor einer **neuen Eiszeit**. Die Modellierungen bewiesen, dass spätestens im Jahre 2000 die Temperaturen um 3,5°C gefallen sein werden. Die Schrecken der neuen Eiszeit seien selbst durch eine 800%-ige Erhöhung der CO_2-Konzentration nicht aufzuhalten. Alle Medien schlossen sich an. Die FAZ berichtete noch im Februar 1977:

„Frost bis minus 50°C, Schnee bis sechs Meter Höhe .. haben die USA bereits in diesem Winter in eine Polarlandschaft verwandelt…Nach Auskunft von Prof. Bryson sank die Durchschnittstemperatur seit 1945 um 0,4 .. 1,5°. Schnee- und Eisflächen in den Polar- und Gebirgsregionen seien in den letzten 30 Jahren um 15% angewachsen. Einer CIA-Studie zufolge sind die Vorboten der Eiszeit mit künftigen Hungerkatastrophen unverkennbar." [Quelle: Heinz Hug, Die Angsttrompeter, S.232]

(4) Die intellektuelle Geburtsstunde der ökologistischen Bewegung:
Im Jahre 1973 erschien das Bestsellerbuch von Dennis u. Donella Meadows, Erich Zahn und Peter Milling „**Die Grenzen des Wachstums**" (Friedenspreis d. dt. Buchhandels). Die MIT-Autoren des „Club of Rome" formulierten auf der Umschlagseite: *„Die Autoren der berühmtesten westlichen Denkfabrik nutzen erstmals die neuartigen Techniken der wissenschaftl. Systemanalyse u. Computersimulation, um präzise Prognosen über die Langzeitentwicklung der*

© Gert Dobrowolski, 2007

weltweit verflochtenen Probleme Industrialisierung, Bevölkerungszunahme, Unterernährung, Rohstoffverknappung, Umweltzerstörung abzugeben. Fazit: Das Produktionswachstum ist ein Wachstum zum Tode."

Die präzisen Langzeitprognosen besagten, dass Erdöl im Jahre 1992 aufgebraucht sei, Erdgas spätestens 1994, Kupfer reiche höchstens bis 1993, Aluminium bis 2003, Zinn bis 1987 usw.

Sämtliche „präzisen Prognosen" erwiesen sich als vollkommen falsch, aber eine neue Ideologie war geboren, fand bereits damals zehntausende eifernde Anhänger, die fortan die Welt retten wollten und gegen den „Produktionswahn" und für Umweltschutz kämpften.

(5) Gestützt auf die exakten Prognosen des MIT warnte **Herbert Gruhl** im Jahre 1975 eindringlich die Öffentlichkeit: „Das 20. Jh. wird zur Verelendung des gesamten Erdballs im 21.Jh. führen !" Zwei Jahre später bekräftigte er: „Dass die Völker schon sehr bald ihre Güter rationieren werden, ist so gewiss, wie zwei mal zwei gleich vier ist !"

(6) Die erzkonservative britische Prmierministerin **Margaret Thatcher** (Chemikerin) förderte den britischen Physiker John Houghton, der in Großbritanien vor dem Treibhauseffekt und der Klimakatastrophe warnte. Im Jahre 1984 /85 legte sich Frau Thatcher mit den britischen Gewerkschaften an, die die damaligen Privatisierungen des Bergbaus und den Abbau der Kohlesubventionierungen verhindern wollten. Die Bergarbeiter streikten über ein Jahr. Frau Thatcher blieb hart und nutzte das Argument, die Kohlenverbrennung fördere die Erhöhung der CO_2-Konzentration und werde eine Klimakatastrophe auslösen. Damit gelang es ihr, große Teile der Medien und der öffentlichen Meinung auf ihre Seite zu ziehen. Die Gewerkschaften mussten schließlich den Streik aufgeben. Der Mitkämpfer John Houghton wurde geadelt und wurde Leiter der Arbeitsgruppe I beim IPCC. [Quelle: Heinz Hug, Die Angsttrompeter, S.230]

(7) Der demokratische US-Präsidentschaftskandidat Al Gore instrumentalisiert das Thema Treibhausgas und Klimakatastrophe als Wahlkampfthema der kommenden Präsidentschaftswahlen.
Auch viele europäische Spitzenpolitiker haben offenbar die populistische Wirkung, die Kämpfer gegen die Klimabedrohung erzielen, erkannt. Beonders öffentlichkeitswirksam waren 2007 Kampagnen von José Zapatero, Jacques Chirac und Angela Merkel.

© Gert Dobrowolski, 2007

5. Verwendete Literatur:

1. Chemie der Nichtmetalle. Mit Atombau, Molekülgeometrie und Bindungstheorie von Ralf Steudel
2. Umweltchemie von Claus Bliefert, Florian Bliefert, und Frank Erdt von Wiley-VCH,2002
3. Einführung in die Theoretische Chemie von Werner Kutzelnigg von Wiley-VCH ,2002
4. Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Nils Wiberg, Egon Wiberg, und Arnold Fr. Holleman von Gruyter , 2007
5. Anorganische Chemie von Duward F. Shriver, Peter W. Atkins, Cooper H. Langford, und Jürgen Heck von Wiley-VCH , 1997
6. Ökotoxikologie. Umweltchemie, Toxikologie, Ökologie von Karl Fent von Thieme, Stuttg,,2003
7. Analytische Chemie von Georg Schwedt von Wiley-VCH , 2004
8. IR - Spektroskopie. Eine Einführung von Helmut Günzler und Hans-Ulrich Gremlich von Wiley-VCH,2003
9. Kurzlehrbuch Physikalische Chemie von Peter W. Atkins von Wiley-VCH, 2001
10. Taschenatlas der Analytik von Georg Schwedt von Wiley-VCH, 2007
11. Quantentheorie der Moleküle. Eine Einführung von Joachim Reinhold von Teubner,2006
12. Lehrbuch der Physikalischen Chemie: 5.Aufl. von Gerd Wedler von Wiley-VCH , 2004
13. Physikalische Chemie. (Lernmaterialien) (Europa-Fachbuchreihe) von Heinz Hug und Wolfgang Reiser von Europa-Lehrmittel,2000
14. Physikalische Chemie. Arbeitsbuch. Lösungen zu den Aufgaben: Losungen Zu Den Aufgaben von Peter W. Atkins und Charles A. Trapp von Wiley-VCH,2001
15. Instrumentelle Analytik. Grundlagen, Geräte, Anwendungen (Springer-Lehrbuch) von Douglas A. Skoog und James J. Leary von Springer, Berlin,1996
16. Allgemeine und Anorganische Chemie von Michael Binnewies, Manfred Jäckel, und Helge Willner von Spektrum Akademischer Verlag,2003
17. Freispruch - für CO2! Wie ein Molekül die Phantasien von Experten gleichschaltet von Wolfgang Thüne von Steinherz, G , 2002
18. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie von Gerhart Jander, Ewald Blasius, Joachim Strähle, und Eberhard Schweda von Hirzel, Stuttgart,2006
19. Römpp-Chemielexikon, 9.Aufl.(Bd.2-6)/10.Aufl.(Bd.1), Thieme
20. Umweltchemie, R.Kümmel/Sandor Papp, Dt.Vlg.Grundstoffindustrie,1990
21. Die Angsttrompeter, Heinz Hug, Signum,2006
22. Lexikon der Ökoirrtümer, Dirk Maxeiner/Michael Miersch,Eichborn-Vlg,1999
23. Klimatologie, Chr.-Dietr.Schönwiese, Ulmer-2.Aufl,2003
24. Einf.i.d.Allgem.Klimatologie, Wolfg.Weischet, 6.Aufl., Bln.-Stuttgt.,2002
25. Allgemeine Geologie (De Gruyter Lehrbuch), Dieter Richter von Gruyter,1992
26. Grundl.d.Geologie, Heinrich Bahlburg und Christoph Breitkreuz,Spektrum- August 2004
27. Einf.i.d.Dynamik d.Atmosphäre, H.-J. Barth, Paderborn, 2002
28. Klimamodelle, Markus Disse, PDF-Skript der Uni der Bundeswehr,München,2005

6. Kleine Auswahl interessanter Beiträge im Internet (Links):

1. http://www.konservativ.de/epoche/135/epo_135j.htm Prof.H.Metzner,Tübingen (gemäßigter Kritiker der Treibhaushypothese)
2. http://www.sfv.de/lokal/mails/wvf/klimazwe.htm Stefan Rahmstorf (Chefideologe der Klimakatastrophe am PIK)
3. http://www.sfv.de/lokal/mails/wvf/klimakat.htm Fanatischer Beitrag zur Katastrophenbeschwörung
4. http://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/0,1518,418165,00.html Ein typischer Pressebeitrag: Planmäßig von Profi-PR-Managern verteilte Katastrophenprophezeiung der internationalen Klimabetrugsmafia
5. http://www.gerhard-wisnewski.de/modules.php?name=News&file=article&sid=345 Vernünftiger Beitrag des Wissenschaftsjournalisten Gerhard Wisnewski

6. http://www.welt.de/politik/article759237/Warum_ich_nicht_an_die_Klimakatastrophe_glaube.html Intelligenter Beitrag des Zukunftsforschers Matthias Horx in Welt-online
7. http://www.greenpeace.de/themen/klima/nachrichten/artikel/fuehrende_industrienationen_steuern_in_die_klimakatastrophe/ Greenpeace-Die Fundamentalisten der ökologistischen Religion
8. http://www.oekologismus.de/index.php/archives/2006/11/05/klimakatastrophe-abgesagt/ Sehr engagierte Kritik an der Klimahysterie Mit guten online-Beiträgen von Christopher Monckton (z.B. „Apocalypsis cancelled“) und Hunderten weiterer Beiträge. Man kann die Site als erstes **Ökologismus-Kritik-Portal** bezeichnen.
9. http://www.novo-magazin.de/86/novo8624.htm Kompetenter Bericht von Hans Labohm über die Argumente der Kritiker der Klima-Kassandras
10. http://fahrradsternfahrt.info/pages/kritik-und-alternativen/klimakatastrophe.php Bilderbuch der manipulierten Klimaangst mit pseudowissenschaftlichen Aussagen
11. http://www.schulphysik.de/klima.html Kompetente Site / naturwiss. Portal von Peter Krahmer
12. http://www.zum.de/Faecher/Materialien/beck/wplanet/wp/index.htm Ernst-Georg Beck, Bestellmöglichkeit für seine weitreichenden Informationen auf CD zum Thema Klimabetrug
13. http://www.umweltbundesamt.de/ Umweltbundesamt: Eine der offiziellen (vom Steuerzahler finanzierten) staatlichen Institutionen, die die Klimakatastrophenlüge zur Staatsdoktrin erheben
14. http://de.liberty.li/articles/klimawandel.php Kritische Beiträge eines liberalen österr. Online-Magazins
15. http://www.schulphysik.de/klima/alvens/klima.html Alvo v. Alvensleben erklärt den Treibhauseffekt
16. http://www.oekologismus.de/wp-content/upload/CO2_Bericht.pdf Beitrag von Prof.Lüdecke (Physiker)
17. http://idw-online.de/pages/de/news71434 idw/Ruhr-Universität: Schlagabtausch über Die Ursachen der Treibhauseffektes
18. http://www.gaertner-online.de/aktuell2/index.html Über Ökodogmatismus (Fa. Gärtner)
19. http://www.ipcc.ch/ Site des IPCC
20. http://www.algore.com/ Al Gore, der Präsidentschaftskandidat, der mit Hilfe des Klimapopulismus ins Weiße Haus kommen will

Der kritische MIT-Klimaforscher S. Lindzen berichtet über **Al Gore**: Treffen der Geophysiker im Winter 2006/07 in San Francisco. Al Gore sprach. Und seine Botschaft lautete: «Haben Sie den Mut, dem Konsens beizutreten, machen Sie das öffentlich, und nehmen Sie sich die Freiheit, Abtrünnige zu unterdrücken.» Das Publikum war begeistert. [Quelle: Interview der Weltwoche.ch (Ausgabe 13/07]

7. Einige Bücher von Kritikern des Klimaalarmismus

Manfred J. W. Müller (1997): *Klimalüge?* ISBN-13: 978-3980604802
Michael Crichton et. al. (2005): *Welt in Angst.*
Ulrich Berner, Hansjörg Streif: *Klimafakten. Der Rückblick, ein Schlüssel für die Zukunft*. Schweizerbart, Stuttgart 2004, ISBN 3-510-95913-2
Arnold Hanslmeier: *Gefahr von der Sonne*. blv, 2000, ISBN 3-405-15892-3
Heinz Hug: *Die Angsttrompeter*. Signum Verlag München 2006, ISBN 3-7766-8013-X
Treibhauseffekt. Klimakatastrophe oder Medienpsychose? (Taschenbuch)
von Gerd R. Weber, ISBN-10: 3925725164

Einige Bücher der Topideologen des Alarmismus

Der Klimawandel. (Taschenbuch) von Stefan Rahmstorf (Autor), Hans-Joachim Schellnhuber, 4.Aufl., 2006, ISBN-10: 3406508669
Klima. von Mojib Latif, 2.Aufl., 2004, ISBN-10: 3596161258
Eine unbequeme Wahrheit ,DVD ~ Al Gore, (18€)

8. Lösungen zu den Aufgaben 1.5.2 (siehe Seite 43 ff)

© Gert Dobrowolski 2007 7430

[Benutzen Sie bitte eine Heftversion ab 7430.]

L zu Aufg. 1 (Eigenschaften elektromagnetischer Wellen)

Alle elektromagnetischen Wellen bewegen sich mit Lichtgeschwindigkeit $c_0 = 3 \cdot 10^8$ m/s durch den Weltraum und durch Luft. Im Wasser beträgt die Lichtgeschw. $c_w = 2 \cdot 10^8$ m/s.
Das elektrische Feld und das magnetische Feld stehen senkrecht aufeinander und haben ein festes Größenverhältnis. Wie alle Wellen, so transportieren auch elektromagnet. Wellen Energie . Im Quantenmodell bezeichnet man die energetischen Einheiten elektromagnetischer Wellenfelder als Photonen; für diese gilt die Einsteinsche Photonengleichung $\varepsilon = h \cdot f$.

L zu Aufg. 2 (Berechnung der Wellenlänge und der Wellenzahl)

$f = 1{,}808$ GHz $= 1{,}808 \cdot 10^9\ s^{-1}$; $\lambda = c / f = 3 \cdot 10^8\ m\ s^{-1} / 1{,}808 \cdot 10^9\ s^{-1} = \underline{0{,}166\ m}$
Die Wellenzahl ν ist die reziproke Wellenlänge: $\nu = \lambda^{-1} = \underline{6{,}027\ m^{-1}}$

L zu Aufg. 3/4 (Berechnung des Temperaturstrahlungsflusses der Erde)

$T = 15°C = 288$ K ; $R = 6370$ km; $\eta = 0{,}85$
$\Phi = \eta \cdot \sigma \cdot A\ T^4$ (Stephan-Boltzmann-Gesetz)
$\Phi = 0{,}85 \cdot 5{,}67 \cdot 10^{-8}\ J\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-4} \cdot 288^4\ K^4 = \underline{331{,}6\ W\ m^{-2}}$

L zu Aufg. 5 (Berechnung der Temperatur aus dem Spektrum der Wärmestrahlung)

$\lambda_{max} = 1{,}967\ \mu m$; $T = b \cdot \lambda^{-1}$ (Wiensches Verschiebungsgesetz); $b = 0{,}002898$ m K
$T = 0{,}00\ 2898\ m\ K / 1{,}967\ 10^{-6}\ m = 1473{,}3K = \underline{1200°C}$

L zu Aufg. 6 (Über Max Plancks neue Strahlungsformel und die Neue Physik)

Planck führte das diskontinuierliche Quantenprinzip in die Physik ein. Die Naturkonstante h steht mit diesem Prinzip im engen Zusammenhang. Das Quantenmodell beschreibt alle energetischen Vorgänge und Zustände. Die Gesetze der klassischen Physik wurden inzwischen als vereinfachte Grenzfälle der Quantenphysik erkannt.

L zu Aufg. 7 (Berechnung der Energie zur Spaltung der Iodmoleküle)

Lichtwellenlänge $\lambda = 499{,}5$ nm (bzw. $\lambda < 499{,}5$ nm)

(1) Diese Wellenlänge entspricht der Photonenenergie $\varepsilon = h \cdot c/\lambda =$
$\varepsilon = 6{,}626 \cdot 10^{-34}\ Js \cdot 2{,}9979 \cdot 10^8\ m\ s^{-1} \cdot 499{,}5^{-1}\ 10^9\ m^{-1} = 3{,}973 \cdot 10^{-19}\ J$

(2) Um ein mol der Iodmoleküle zu spalten, benötigt man <u>1 mol</u> dieser Photonen.
$6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1} \cdot 3{,}973 \cdot 10^{-19}\ J = \underline{239{,}25\ kJ/mol}$

L zu Aufg. 8 (offizielle Bezeichnung der Größe Strahlungsintensität)

Die Größe Strahlungsintensität I hat die Maßeinheit W/m².
Offiziell wurde die Größe umbenannt in „Bestrahlungsstärke“ E
Diese hat natürlich auch die Maßeinheit W/m^2 .

L zu Aufg. 9 (Ableitung des Lambertschen Cosinusgesetzes)

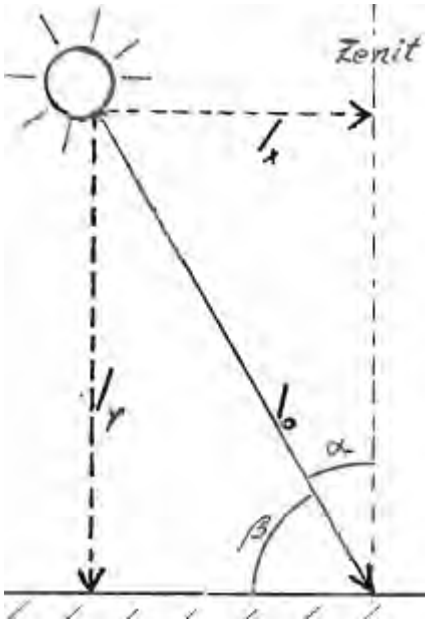


Abb.1:
Lambertsches Cosinusgesetz
Die vektorielle Vertikalkomponente $E = I_y$ der schräg unter der Zenitdistanz a bzw. unter dem Einstrahlwinkel ß) auf die Erdoberfläche auftreffenden Intensität $D = I_0$ beträgt

Gl.4: $I_y = I_0 \cdot \cos \alpha$ bzw. **Gl.5:** $I_y = I_0 \cdot \sin ß$

Dieser Zusammenhang wurde um 1765 von **Johann Heinr. Lambert** aufgefunden. Lambert war ein bedeutender Physiker, Mathematiker u. Philosoph (Begründer des Rationalismus, bedeutendster Vorgänger Kants).

L zu Aufg. 10 (Bezeichnung AM2)

Zwischen den Breitenkreisen 23,5° Nord und 23,5° Süd steht die Sonne zweimal pro Jahr im Zenit, jedoch bei exakt 23,5° Nord und 23,5° Süd jeweils nur einmal. Diese Breitenkreise bei 23,5° nennt man nördlichen und südlichen Wendekreis. Außerhalb der Wendekreise steht die Sonne nie im Zenit.

Steht die Sonne im Zenit, dann haben die Sonnenstrahlen die kürzeste Entfernung durch die Erdatmosphäre; diesen Fall bezeichnet man als AM1 (Airmass 1). Beträgt die Sonnenhöhe statt 90° nur 30° (das ist in Berlin am 12.9. und am 2.3. der Fall), dann ist der Weg der Sonnenstrahlen doppelt so lang wie bei 90°; man spricht von AM2. Bei AM4 ist der Weg der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre gar viermal so lang; das ist in Berlin etwa am 21.12. jedes Jahres der Fall.

L zu Aufg. 11 (Die Schiefe der Ekliptik)

Alle Planeten kreisen etwa auf der gleichen Ebene um die Sonne.Diese Ebene der Umlaufbahnen nennt man **Ekliptik** oder **Planetenebene**. Diese Ebene hat gegenüber der Erdnormalen einen Winkel von 23,5°.
Bevor Kopernikus, Kepler und Galilei das heliozentrische Planetensystem beschrieben, wurde das falsche ptolemäische geozentrische Planetenmodell gelehrt, das dem subjektiven Eindruck entspricht, dass sich die Sonne innerhalb eines Jahres einmal um die Erde bewege. Diese vermeintliche Sonnenbahn beschreibt eine um 23,5° gegen die Erdnormale geneigte Ebene - die Ekliptik. Diese Neigung („Schräge") erklärt u.a. die unterschiedliche Einstrahlung der Sonne zu den unterschiedlichen Jahreszeiten. [Vgl. Abb. 2 im Studienblatt 1.2]

L zu Aufg. 12 (Definitionen zu Strahlungssummen)

Solarkonstante: $S = 1367\ W/m^2$ ist die Sonnen-Strahlungsflussdichte in 20 km Höhe im Erdbereich des **Sonnenzenits**. Dieser Wert entspricht der maximalen Sonneneinstrahlungsflussdichte, ohne Störung der atmosphärischen Effekte (wie Streuung, Absorption usw.).

Nettostrahlung: Die Nettostrahlung N ist die aus der Summe von kurzwelliger und langwelliger Strahlungs-bilanz resultierende Energieabsorption:

$$N = \Sigma (Q_{kw} + Q_{lw}) = 0$$

Die Nettostrahlung beträgt bei Einstellung des dynamischen Gleichgewichts immer Null.

Gelegentlich werden auch die **„kurzwellige Nettostrahlung“** oder die **„langwellige Nettostrahlung“** diskutiert. Diese Begriffe beschreiben die jeweiligen Effektivstrahlungen, die im kurzwelligen Fall eine effektive Absorption durch die Erdoberfäche meint und im Falle der langwelligen Strahlung eine effektive Energieemission von der Erdoberfläche.

Globalstrahlung: Die Globalstrahlung ist die lokale Sonnen-Gesamtstrahlung, die im statistischen Mittel an der Erdoberfläche ankommt und dort genutzt werden kann.

L zu Aufg. 13 (Berechnung der Nettostrahlung N)

S = 1367 W/m² ;

Kurzwellige Strahlungsbilanz: $Q_{kw} = G - R$ | Q_{kw} .. kurzwell. Strahlungsbilanz; G .. Globalstrahlung; R .. durch Reflexion und Streuung abgestrahler Anteil

Langwellige Strahlungsbilanz: $Q_{lw} = A_{eff} = A_0 - A_G$ | Q_{lw} .. langwell. Strahlungsbilanz; A_{eff} .. effektive langwell. Ausstrahlung der Erde; A_0 .. Temperaturstrahlung der Erde; A_G .. langwellige Rückstrahlung der Atmosphäre, die von der Edoberfl. absorbiert wird

Beim Einsetzen konkreter Werte müssen alle Energieemissionen negativ und alle Energieabsorptionen müssen mit positivem Vorzeichen gesetzt werden.

Die Nettostrahlung N ist dann die aus der Summe von kurzwelliger und langwelliger Strahlungsbilanz resultierende Energieabsorption: $N = \Sigma (Q_{kw} + Q_{lw}) = 0$

Die Nettostrahlung beträgt bei Einstellung des dynamischen Gleichgewichts immer Null.

Die Behinderung der Abstrahlung bedingt aber, dass sich das dynamische Gleichgewicht auf einem höheren Temperaturniveau der Erdoberfläche einpegelt.

L zu Aufg. 14 (Formulierung des Lambert-Beerschen Gesetzes)

Gl.2a: $E_\lambda = - \lg (I / I_0) = c \cdot \varepsilon_\lambda \cdot d$

I .. Intensität (Leistung pro bestrahlter Fläche) in W/m² nach Durchgang durch eine Absorptionszone

I_0 .. Strahlungsintensität vor Eintritt in die Absorptionszone

ε_λ .. molarer Extinktionskoeffizient (extrem abhängig von der Wellenlänge λ) z.B.: $\varepsilon_\lambda = 2{,}055\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

c .. molare Konzentration in mol/l

d .. Schichtdicke der Absorptionsschicht in cm

E .. molare Extinktion (Zahl ohne Maßeinheit zwischen 0 und ∞)

Heute wird fast nur noch die dekadisch-logarithmische Variante des Lambert-Beer-Gesetzes benutzt

Dringender Hinweis: *Im neuesten Studienheft 7424 wurden auf Seite 15 (Mitte) fehlerhafte Formulierungen korrigiert. Die hier in L 14 verwendeten Formulierungen sind bereits korrigiert!*

L zu Aufg. 15 (Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes)

Es handelt sich um ein empirisches Näherungsgesetz.

1. Das Lambert-Beer-Gesetz gilt nur für kleine Konzentrationen .
2. Das Lambert-Beer-Gesetz gilt jeweils nur für eine bestimmte Wellenlänge.
3. Das Lambert-Beer-Gesetz gilt nur bei konstanter Temperatur.

L zu Aufg. 16 (Berechnung der Transparenz und der Absorption aus der Extinktion)

E = 0,25 ; E = - lgT = 0,25 ; T = 0,562 = 56,2%

A = 0,438 = 43,8%

L zu Aufg. 17 (Bedeutung des Lambert-Beerschen Gesetzes für Chemiker)

Gl.2a: $E_\lambda = -\lg(I/I_0) = c \cdot \varepsilon_\lambda \cdot d$

(1) Mit Hilfe einer Eichkurve für eine geeignete Wellenlänge, die den Zusammenhang zwischen dem molaren Extinktionskoffizienten ε_λ und der Konzentration c festlegt, kann man spektralphotometrisch schnell und ohne Substanz zu verbrauchen, die Konzentration einer Komponente messen (z.B. die Konzentration einer Wirkkomponente in einem Arzneimittel).

(2) In ähnlicher Weise kann man auch in einem Reaktor die Konzentration eines Eduktes oder eines Produktes messen. Man benutzt Durchflussküvetten oder arbeitet mit Proben, die man dem Reaktor in regelmäßigen Abständen entnimmt. Auf diese Weise kann man den Fortschritt der Reaktion verfolgen.

L zu Aufg. 18 (Photonenenergien im UV-Vis-Bereich)

Der **Vis-Spektralbereich** (visible=sichtbar) beschreibt die folgenden Grenzen :

In Wellenzahlen	von 25000 cm^{-1} (Violettgrenze)	bis 12500cm^{-1} (Rotgrenze)
In Anregungsenergien pro Teilchen	von 3,1 eV (=4,97· 10^{-19}J)	bis 1,55 eV (=2,48· 10^{-19} J)
In Anregungsenergien pro mol	von 299 kJ/mol	bis 149,5 kJ/mol
In Wellenlängeneinheiten	von 400 nm (=0,4 µm)	bis 800 nm (= 0,8 µm)

Der wichtige nahe **UV-Spektralbereich** (UV= Ultraviolett) beschreibt die folgenden Grenzen :

In Wellenzahlen	von 50000 cm^{-1}	bis 25000 cm^{-1}
In Anregungsenergien pro Teilchen	von 6,2 eV (=9,93· 10^{-19}J)	bis 3,1 eV (=4,97· 10^{-19} J)
In Anregungsenergien pro mol	von 598 kJ/mol	bis 299 kJ/mol
In Wellenlängeneinheiten	von 200 nm (= 0,2 µm)	bis 400 nm (= 0,4 µm)

L zu Aufg. 19 (MO-Termschema für elektronische Anregungsarten)

Die Absorption von Photonen deren Energie > 1,5 eV ist, bewirkt die **Anregung von Elektronenübergängen** vom elektronischen Grundzustand eines Moleküls in einen angeregten Zustand.
Größere Moleküle sind energetisch so kompliziert, dass sich die Zustände nur näherungsweise bestimmen lassen. Das **Molekülorbital-Verfahren** (**MO-Methode**) ist eine übliche Methode zur Beschreibung der elektronischen Verhältnisse in Molekülen.
Die MO-Methode ist für Moleküle aus wenigen Atomen und für einfache ungesättigte Moleküle und Moleküle mit nb-Atomorbitalen (N-, O-Atome u.a.) anwendbar.
Die Möglichkeit, die Elektronenanregung für ungesättigte Moleküle befriedigend zu beschreiben, beruht darauf, dass für die Anregung vornehmlich π-Elektronen der Doppelbindungen und Elektronen aus einsamen Elektronenpaaren (nonbonding-AOs) verantwortlich sind und diese Elektronen offenbar kaum mit den anderen Elektronen des Moleküls wechselwirken.

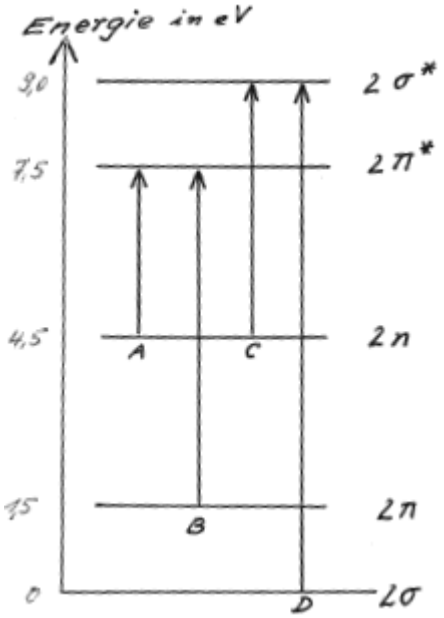


Abb.: 2: Absorption im Molekül (im Termschema)

Die geringste Quantenenergie benötigt der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang, Dieser ist nach den Quantenregeln nur relativ wenig wahrscheinlich, weil Grund- und Anregungszustand unterschiedliche Orbitalsymmetrien haben. Au s den genannten Gründen bewirkt ein $n \rightarrow \pi^*$-Übergang (nebenstehend Fall A) eine relativ langwellige aber wenig intensive Absorptionsbande.

Der in der Praxis sehr wichtige $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang hat quantenphysikalisch eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit; aber die Photonen müssen energiereicher sein.

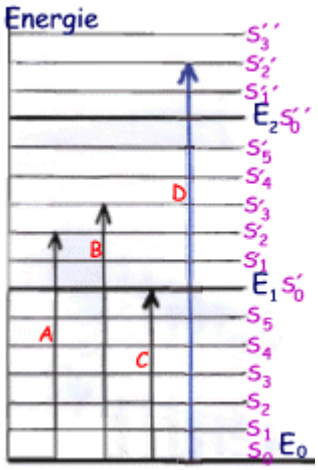
Der $n \rightarrow \sigma^*$ - Übergang ist sehr wenig wahrscheinlich und spielt nur eine sehr geringe Rolle.
Der $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - Übergang ist zwar sehr wahrscheinlich, bedingt aber extrem energiereiche Photonen. Im nebenstehenden Beispiel beträgt $\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$ = 9 eV (entspricht λ = 137 nm im Vakuum-UV).

L zu Aufg. 20 (Molekülspektren können keine Linienspektren sein!)

Die Energie der Moleküle wird vor allem durch die elektronischen Energiezustände bestimmt. Aber zusätzlich spielen **auch Schwingungen** und deren erlaubte Energiezustände eine Rolle. Die Anregungsenergien, die man benötigt, um ein Molekül vom Schwingungsgrundzustand auf den ersten angeregten Schwingungszustand zu heben, liegen typischerweise bei 0,37 eV (Wellenzahl ca. 3000 cm^{-1}) bis 0,05 eV ; die absorbieren Photonen haben also Energien, die ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner sind. Quantenphysikalisch entsprechen die Schwingungszustände vielen erlaubten Energiezuständen, die sich den elektronischen Zuständen überlagern.

Noch geringer sind die Quantensprünge zwischen unterschiedlichen **Rotationszuständen**. Denn auch die Rotation wird durch einen energetischen Grundzustand und energetisch höheren Anregungszustände quantenphysikalisch beschrieben. Normale UV-Vis-Spektren sind nicht genügend aufgelöst, um die Schwingungsniveaus oder gar die um weitere zwei Zehnerpotenzen geringeren **Rotationsanregungen** erkennen zu lassen.

Formal sind Absorptionsfrequenzen also durch sehr viele Kombinationen dreier als Summe wirkenden resultierenden Absorptionsfrequenzen gekennzeichnet: **Gl.4:** $f_{result} = f_{el} + f_{osz} + f_{rot}$



Absorptionsvorgänge sind also nicht auf elektronische Übergänge vom Typ $E_0 \rightarrow E_1$ beschränkt (wie nebenstehend Vorgang C) sondern das absorbierte Photon regt meist gleichzeitig auch Schwingungen an, so dass Vorgänge wie $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_2$ (Vorgang **A** im nebenst. Termschema)

oder $E_0;S_0 \rightarrow E_1;\ S'_3$ (Vorgang **B** im nebenst. Termschema)

oder $E_0;S_0 \rightarrow E_2;\ S''_2$ (Vorgang **D** im nebenst. Termschema)

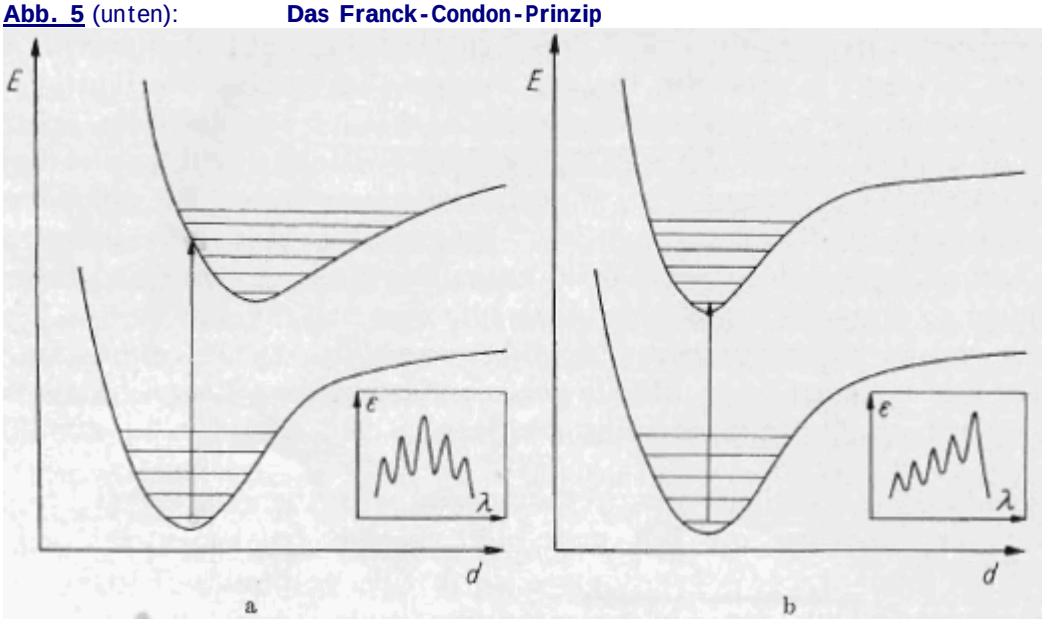
usw. ablaufen. Im Termschema nicht eingezeichnet sind die angeregten Rotationszustände, die als Energieniveaus zwischen jeweils zwei Schwingungsniveaus liegen. Die Gesamtzahl aller Energieniveaus ist riesig, so dass in Absorptionsbereichen alle möglichen Photonen absorbiert werden und normal aufgelöste Spektren nicht aus tausenden Einzelpeaks bestehen sondern „weiche Spektralkurven" resultieren. Dazu tragen auch gewisse energetische Wechselwirkungen (sogenannte Kopplungen) bei.

L zu Aufg. 21 (Franck-Condon-Prinzip)

Wenn man hochauflösende Spektrometer verwendet und im Gaszustand misst, kann man die Feinstruktur der Spektren sichtbar machen. Für Quantenchemiker eröffnen solche Spektren dann gute Möglichkeiten zur weitergehenden Strukturforschung.

Der bekannteste Feinstruktureffekt wird mit Hilfe der folgenden Abb.5 beschrieben:

Abb. 5 (unten): **Das Franck-Condon-Prinzip**



In Abb. 5 a/b sind jeweils unten/rechts Feinstrukturspekten in ε–λ-Diagrammen dargestellt !

Im Gegensatz zu den bisherigen eindimensionalen Energieniveaudiagrammen („Termschemata“) sind die obigen Hauptdiagramme zweidimensional, da die Abszissen d die physikalische Dimension des Abstands zwischen dem jeweiligen betrachtetem Elektron und dem nächsten Atomkern hat.
In Abb. (5a) wird durch den vertikalen Pfeil die Anregung eines Atoms $E_0;S_0 \rightarrow E_1; S'_3$ beschrie-ben. Man erkennt, dass das angeregte Elektron im angeregten Zustand eine Potentialkurve hat, die nach außen verschoben ist. Gleichzeitig zur elektronischen Anregung wird dadurch der höhere Schwingungszustand S'_3 angeregt. Dies ist daduch bedingt, dass sich ein fast masseloses Elektron fast trägheitslos bewegt wird und deshalb auch eine extrem kurze Anregungszeit hat, die bei ca. 10^{-16}s liegen sollte. Die Atomschwingung verläuft dagegen recht träge, so dass die Atome sich innerhalb der elektronischen Anregungszeit kaum bewegt haben können.
Kalkulation der Schwingungsdauer von Atomen:
Aus den Resonanzfrequenzen der Schwingungsabsorptionen (= IR-Absorptionen) kennt man die Dauer einer Schwingung zwischen Atomen; die Schwingungsdauer ist gleich der reziroken Frequenz, sie dauert also $T = f^{-1}$
(z.B. für $\tilde{\nu} = 1500\ cm^{-1}$ .... ; $f = c \cdot \tilde{\nu} = 3 \cdot 10^8\ m\ s^{-1} \cdot 150000\ m^{-1} = 4{,}5 \cdot 10^{13}\ s^{-1}$; $T=2{,}2\ 10^{-14}$ s; ist also um zwei Größenordnungen langsamer). Unabhängig von Resonanzfrequenzen kann die Frequenz der Schwingung zwischen zwei Atomen auch aus der mechanischen Schwingungsgleichung u. dem Hookeschen Gesetz berechnet werden, da chemische Bindungen sich ähnlich wie Stahlfedern verhalten.

Die Symmetrie des Feinstrukturspektrum 5a entspricht dem Franck-Condon-Diagramm: Die symmetrisch zur Hauptbande angeordneten Banden rechts und links entsprechen den nicht eingezeichneten Nachbarübergängen z.B. rechtsseitig $E_0;S_0 \rightarrow E_1; S'_2$ und $E_0;S_0 \rightarrow E_1; S'_1$
und linksseitig (mit höheren Anregungsenergien) $E_0;S_0 \rightarrow E_1; S'_4$ und $E_0;S_0 \rightarrow E_1; S'_5$.

In Abb. 5b ist das Feinstrukturspektrum typisch asymmetrisch mit der Hauptbande auf der langwelligen Seite. Dieser Typ eines Feinstrukturspektrums wird durch Potentialkurven für Grundzustand und Anregungszustand erklärt, die beim S_0-Zustand gleiche Kernabstände haben.
Die Folge sind hauptwahrscheinliche sogenannte 0,0-Übergänge ($S_0 \rightarrow S'_0$-Übergänge) und dann mit immer geringerer Wahrscheinlichkeit die Übergänge $S_0 \rightarrow S'_1$, $S_0 \rightarrow S'_2$, $S_0 \rightarrow S'_3$ ...

L zu Aufg. 22 (Zu den Auswahlregeln: Spin und Multiplizität)

Auswahlregel für die Spinquantenzahl s: $\Delta s = 0$

Spin-Verbot: Die sogenannte Multiplizität M = 2S+1 darf sich während eines Übergangs nicht ändern!
[S ... Gesamtspin] das bedeutet, dass z.B. bei Absorptionen und Emissionen Ausgangs- und Endzustand Singulettzustände sind oder Ausgangs- und Endzustand sind Triplettzustände.
Man spricht (in übergeordneter Sicht) von **Symmetrie-Verbot**:
Erlaubte Übergänge: g ----> u und u ---- > g
Verbotene Übergänge: g ---- > g und u ---- > u
Überlappungsverbot: Nur wenn die beiden am Übergang beteiligten Orbitale nicht /nur wenig überlappen, kommt es zum Übergang.
Mehrelektronenverbot: Am Übergang darf sich nur ein Elektron beteiligen.

Erläuterung / Exkurs :
Spin = quantenphysikal. Eigenschaft von Elementarteilchen; eine Art von Drehimpuls
Multiplizität = 2S + 1 = Anzahl der verschiedenen Raumrichtungen, in die sich der Spinvektor in Bezug auf eine Vergleichsachse einstellen kann

Wichtigste Fälle :	S=0,	2S+1=1:	**Singulett**
	S=1/2,	2S+1=2:	**Dublett**
	S=1,	2S+1=3:	**Triplett**
	S=3/2,	2S+1=4:	**Quartett**

Ergebnis: Die Symmetrie des Feinstruktur-UV-Vis-Spektrums ist kennzeichnend für die Lage der Potentialkurve im Anregungszustand. Damit sind meist auch Aussagen über die Bindefestigkeit im angeregten Zustand verbunden.

L zu Aufg. 23 (Begriff Komplementärfarbe)

Wenn alle sichtbaren Spektralbereiche reflektiert/gestreut werden, erscheint der Stoff oder Körper weiß. Dies ist eine gespeicherte Reaktion des Gehirns, das darauf trainiert ist, dann, wenn alle Farben der Sonne gleichzeitig erscheinen, dies vereinfacht mit der Empfindung Weiß zu beantworten. Physikalisch existiert die Farbe Weiß nicht.

Wenn alle sichtbaren Spektralbereiche absorbiert werden, erscheint der Stoff oder Körper schwarz. Wenn nur selektiv bestimmte Spektralbereiche absorbiert werden, so nehmen wir die sogenannte **Komplementärfarbe** zu der absorbierten Spektralfarbe wahr.

Wellenlänge in nm	Spektralfarbe	Komplementärfarbe
< 400 [UV]	- unsichtbar	farblos
400 - 435	violett	gelbgrün
435 - 480	blau	gelb
480 - 490	grünblau	orange
490 - 500	blaugrün	rot
500 – 560	grün	purpur
560 - 580	gelbgrün	violett
580 - 595	gelb	blau
595 - 605	orange	grünblau
605 - 750	rot	blaugrün

L zu Aufg. 24 (Hückel-Erklärung zur Bathochromie der Polyene)

Man weiß heute, dass die Wirkung aller chromophoren Gruppen und speziell auch der von Carbon-π- Systemen umso mehr verstärkt wird, je mehr Mehrfachbindungen konjugiert zueinander sind:

π-System	ΔE für π→π*	Absorption bei
$H_2{=}CH_2$ (Ethen)	10,5 eV	84677 cm^{-1} bzw. 118nm
$H_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (Butadien)	9,07 eV	73145 cm^{-1} bzw. 136nm
$H_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (Hexatrien)	8,26 eV	66612 cm^{-1} bzw. 150nm usw.

Im Hückelschen MO-Verfahren kann dieser Effekt dargestellt und berechnet werden. Denn die Vermehrung der Zahl der konjugierten π-MO s bewirkt, dass die MO-Energieniveaus im Energieniveaudiagramm enger zusammenrücken müssen. Dadurch vermindert sich der Energieabstand zwischen dem höchsten mit Elektronen besetzten Molekülorbital (Highest Occupied MO = HOMO) also dem π-MO und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (Lowest Unoccupied MO = LUMO) also dem π*-MO.

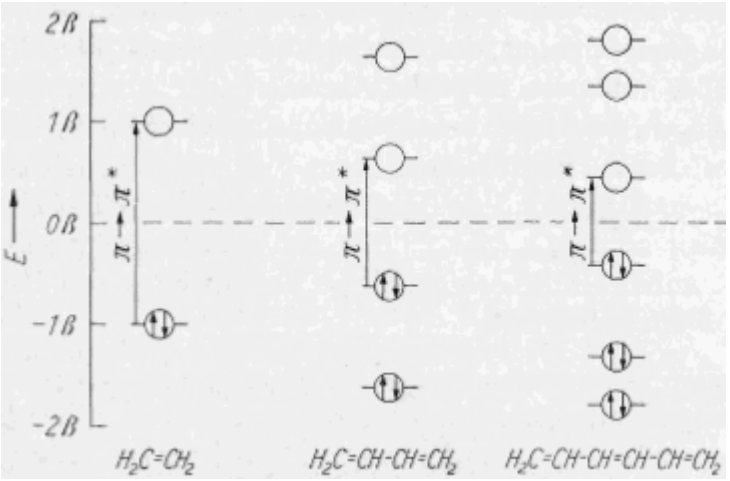
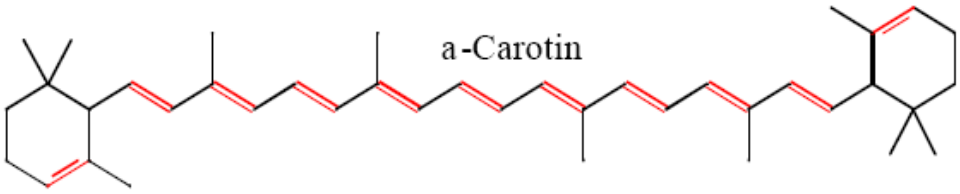


Abb. 7: Hückel HOMO-LUMO-Minderung bei Zunahme der Zahl der konjugierten π-Bindungen

L zu Aufg. 25 (Struktur eines typischen Farbstoffmoleküls)



Carotin

L zu Aufg. 26 (Grenzen des N-IR)

Im Sinne chemisch-analytischer Anwendungen interessiert man sich vor allem für den N-IR-Bereich: 400...4000 cm^{-1} | 25...2,5 µm | 12...120 THz | 50...500 meV

L zu Aufg. 27 (Zur Dipol-Auswahlregel)

Dipolauswahlregel: **Während der Molekülschwingung muss sich das elektrische Dipolmoment des Moleküls ändern!**

Das vorübergehende Dipolmoment, das nur während des Schwingens auftritt, nennt man Übergangsmoment.

Immer dann, wenn die obige Auswahlregel nicht erfüllt wird, kann das Molekül kein Photon absorbieren – es ist **IR-inaktiv**.

z.B. Zweiatomige homonukleare Moleküle sind IR-inaktiv aber heteronukleare zweiatomige Moleküle sind IR-aktiv.

L zu Aufg. 28 (Auswahlregel für den Schwingungsübergang)

$\Delta\nu = \pm 1$

Beispiel: Schwingungsübergang n=1 ---- > n=2 ist erlaubt und sehr wahrscheinlich

Es gilt (**GI.9**) $\Delta E = (\nu + 1 + ½)\, h\, \omega/2\pi - (\nu + ½)\, h\, \omega/2\pi = h\, \omega/2\pi$

Schwingungsübergang n=1 ---- > n=3 ist nicht erlaubt und nicht wahrscheinlich

L zu Aufg. 29/30 (Beschreibung u. Zuordnung der Absorptionsbanden im CO_2-Spektrum)

Für das lineare CO_2 –Molekül existieren drei Schwingungsarten:

(a) symmetr.Valenzschwingung (b) asymm.Valenzschwingung

(c) Deformationsschwingung.

In zwei Raumrichtungen :

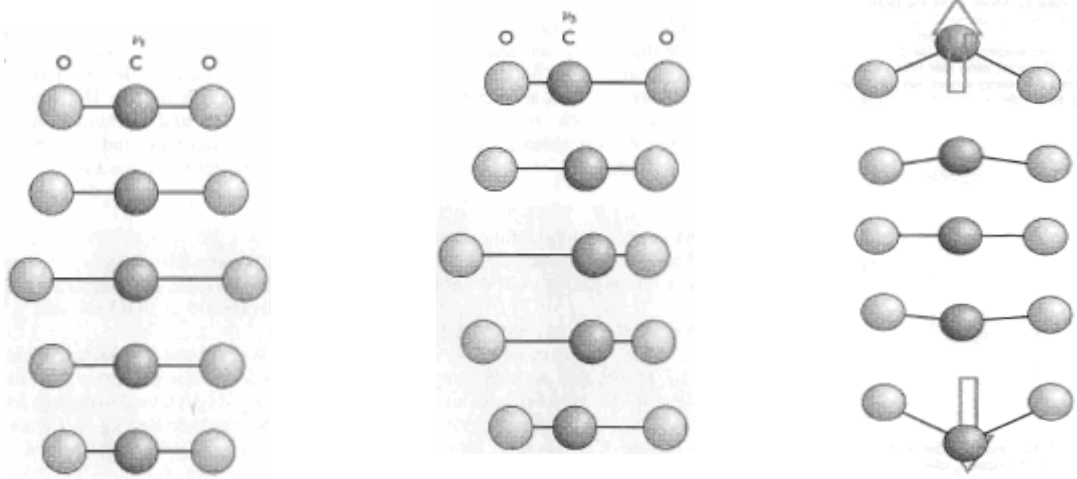


Abb.10: Die vier sog. Normalschwingungen des Moleküls werden unabhängig voneinander angeregt (durch unterschiedliche Anregungsenergien)

Nur in den Fällen (b) und (c) ändert sich das Dipolmoment! Deshalb sind nur diese beiden

Schwingungen IR-aktiv ! Die symmetrische Streckschwingung (a) bleibt hingegen IR-inaktiv.

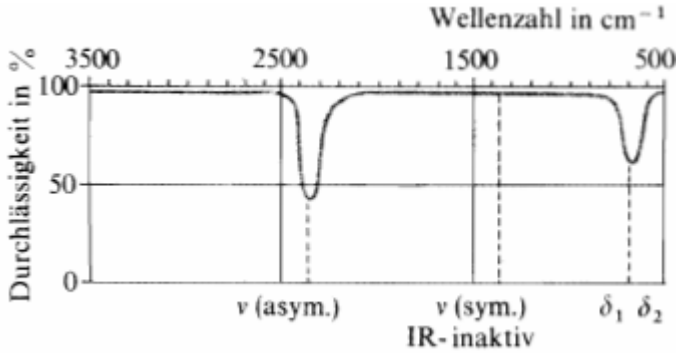


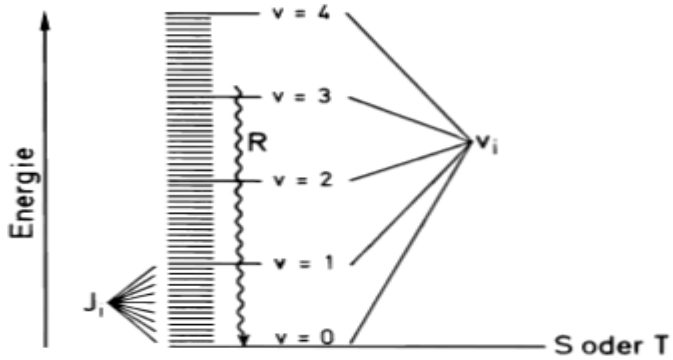
Abb. 11 (links): **CO_2-Spektrum**
ν_{max} (asym.) ... 2349 cm^{-1} (λ_{max} = 4,257µm)

δ max ... 667 cm^{-1} ; (λ_{max} = 14,99 µm)
(δ1 und δ2 sind energiegleich und deshalb als Signal entartet.
(Die Absorptionssignale fallen zusammen.)
[Siehe auch Seite 12 unten >> Raman-Aktivität]

L zu Aufg. 31 (P-und R-Zweig im Rotations-Schwingungs-Spektrum)

Mit hochaufgelösten IR-Spektrometern können von gasförmigen Proben hochaufgelösten Spektren erstellt werden, deren Signale aus symmetrischen Einzelsignalen bestehen, wie das in Abb.12 für HCl-Gas abgebildet ist. Die Ursache der Feinstruktur liegt darin, dass energetisch zwischen den Schwingungsniveaus stets etliche Rotationsniveaus liegen, die automatisch stets bei Schwingungsanregungen (und auch bei Elektronenanregungen) mitangeregt werden.

Abb. 12: Termschema mit Schwingungs-u.Rotationszuständen



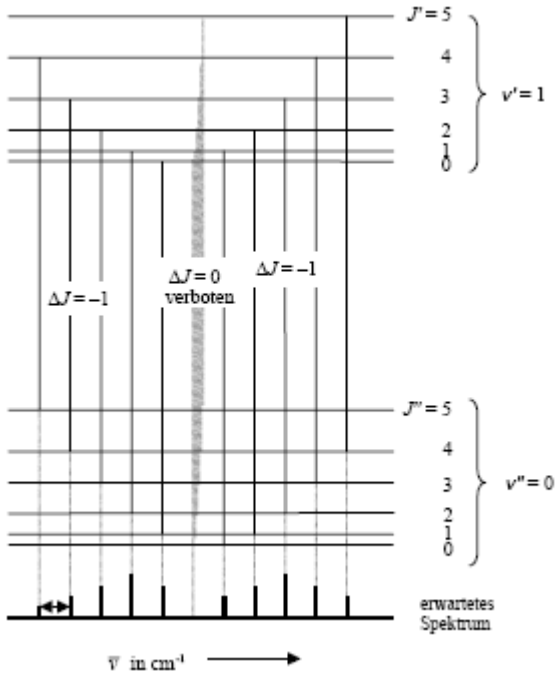


Abb. 13: Theoretisches Rotations-Schwingungs-Spektrum

Die Auswahlregel für Rotationsanregungen lautet :
$\Delta J = \pm 1$; J ... Rotationsquantenzahl

Daraus ergeben sich die Kombinationsmöglichkeiten des Übergangs zwischen den betroffenen Rotations-banden J´ ---> J“ .

Beispiel eines Rotations-Schwingungsspektrums:

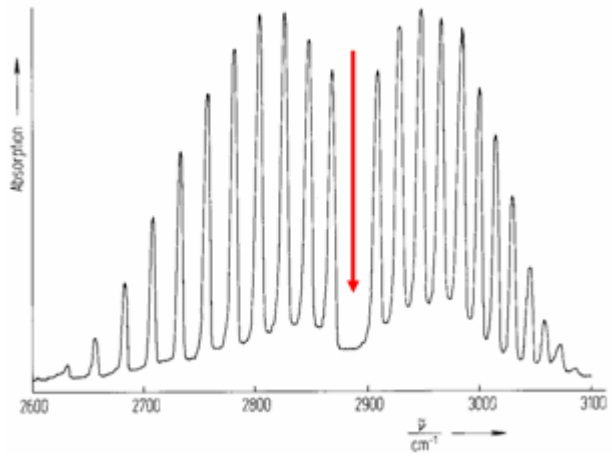
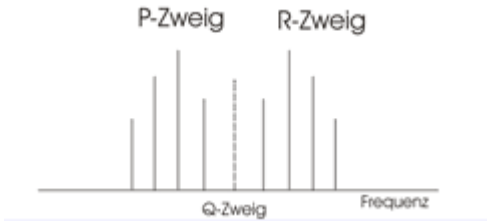


Abb. 14a (links)
Rotations-Schwingungs-Spektrum für HCl-Gas
Die zentrale Absorptionsbande bezeichnet man als Q-Bande; sie ist oft wegen der Bedingung $\Delta J = 0$ verboten.
Abb.14b (unten): [Quelle: Wiki]
Die Seitenbanden bezeichnet man als P-Zweig und R- Zweig .



L zu Aufg. 32 (Zur Interpretation von IR-Spektren)

Die Interpretation der IR-Spektren gelingt modular. Die Module, die man dabei analytisch erkennt, sind charakteristische Atomgruppen. Ihr Schwingungsverhalten wird von den Massen und den Bindungsstärken bestimmt, die an die Hookeschen Federkonstanten der klassischen Physik erinnern. Ein typisches IR-Spektrum wird im Wellenzahl-Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} ausgewertet; häufig beschränkt man sich auf charakteristische Ausschnitte dieses Bereichs.

Ein IR-Spektrum liefert also Informationen über die im Molekül vorhandenen Atomgruppen, die man bei organischen Molekülen teilweise als funktionelle Gruppen bezeichnet.

Unterhalb von 1400 cm^{-1} liegen im IP-Spektrum meist sehr viele, schwer zuzuordnende Banden vor, die für jede Molekülart eine typisches Muster darstellen. Deshalb wird dieser Bereich des Spektrums zur Identifikation eines reinen Stoffes genutzt und als Fingerprintbereich bezeichnet. Hochaufgelöste Feinstruktur-IR-Spektren lassen sich mit Hilfe der quantenphysikalischen Auswahlregeln genauer interpretieren.

L zu Aufg. 33 (Definition des Begriffs Raman-Spektroskopie)

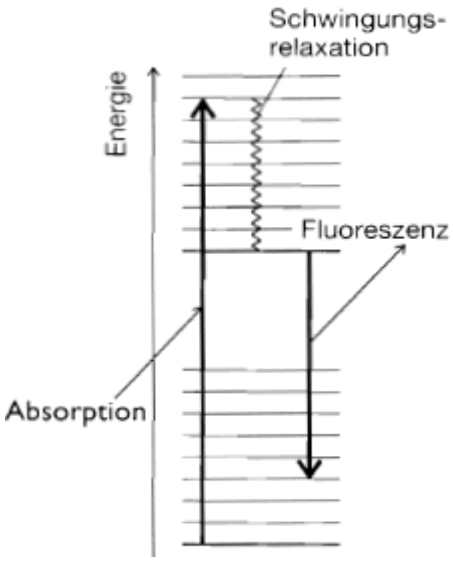
Die Raman-Spektroskopie ist eine IR-Molekülspektroskopietechnik bei der die Streustrahlung untersucht wird. Ein winziger Teil der orthogonal zur Einstrahlrichtung aufgefangenen Streustrahlung hat längerwellige Banden (Stokesche Linien) bzw. kürzerwellige Banden (Antistokesche Linien), die als Ramanspektrum speziell untersucht werden. Die Ramanbanden entstehen durch unelastische Stöße zwischen den Photonen und den Molekülen, die Quantenenergie absorbieren.

L zu Aufg. 34 (Bedingung dafür, dass eine Molekülschwingung Ramanaktiv ist)

In der Raman-Spektroskopie ist die Änderung der **Polarisierbarkeit** wesentlich. Die Polarisierbarkeit wächst mit der Molekülgröße.

Bedeutsam ist, dass die symmetrischen Schwingungen, die z.B. im linearen CO_2-Molekül IR-inaktiv sind, Raman-aktiv sind! Nichtsymmetrische Schwingungen sind IR-aktiv aber Raman-inaktiv. Denn wie oben ausgeführt, kommt es für eine IR-Aktivität auf die Änderung des Dipolmoments an.

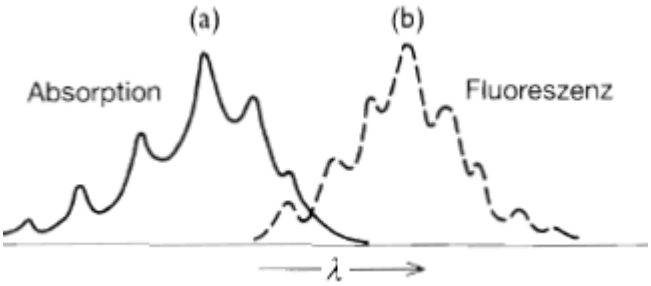
L **zu Aufg. 35** (Erläuterung der Fluoreszenz)



Die Absorption von Photonen bedingt den Energieübergang auf z.B. auf ein höheres elektronisches Energieniveau z.B. E_0,S_0 --- > E_1,S_7 und gleichzeitig auf ein höheres Schwingungsniveau (S_7). Danach kommt es sehr schnell zu einer Abnahme der Energie des Moleküls, indem die Schwingungsenergie strahlungslos desaktiviert wird (in Form von Stoßenergie). Aus dem höheren Grundzustand (z.B. E_1S_0) wird anschließend ein Photon emittiert. Diese Fluoreszenzemission hat logischerweise eine kleinere Frequenz als die ursprüngliche Strahlung. Diesen Effekt nutzt man aus bei Fluoreszenzlampen und Fluoreszenzfarben (Marker, opt.Aufheller usw.) Das Fluoreszenzspektrum ist stets langwelliger als das absorbierte Licht.

Abb. 21: **Termschema für Fluoreszenz**

Abb. 22: Fluoreszenzspektrum



L **zu Aufg. 36** (Erklärung des Himmelsblau)

Als Streuzentren wirken die Moleküle der Luft. Die elastische Wechselwirkung zwischen Photonen und Molekülen ähnelt der Reflexion an einer Oberfläche. Die Lichtstreuung folgt natürlich nicht dem Reflexionsgesetz, aber die Streuin-tensitäten sind winkelabhängig. **Gl.10**: $I_{streu} = I_0 \cdot \frac{3}{4}\, b\, (1+\cos^2\varphi)$

Der winkelunabhängige (aber wellenlängenabhängige) sog. Rayleigh-Streukoef-fizient b beträgt: **Gl.11**: $b = 8\pi^2 (n^2(\lambda)-1)^2 / 3N \cdot \lambda^4$

Da die Streuintensität proportional zu λ^{-4} ist, ergibt sich für kurzwellige (höherfrequente) Strahlungsarten eine wesentlich stärkere Streuung als für langwellige. Beispielsweise werden violettes und blaues Sonnenlicht wesentlich stärker als rotes gestreut. Deshalb hinterlassen Sonnenstrahlen, die den Erdboden nicht treffen, die aber durch die Lufthülle hindurchtreten, blaues Streulicht, das man als **Himmelsblau** kennt. Sonnenstrahlen, die fast parallel über einen besonders langen Weg durch die Lufthülle direkt ins Auge strahlen, erscheinen rot, da der Blauanteil durch Streuung verloren gegangen ist (Morgenrot, Abendrot).

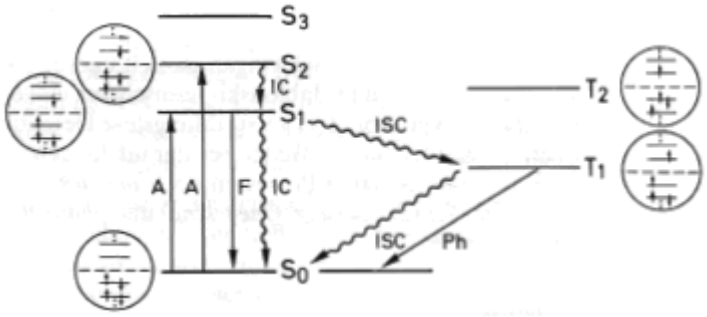
Insgesamt 6% der Sonneneinstrahlung werden durch Moleküle anteilig von der Erde abgestreut.

Der Streueffekt wird in der Chemie auch als **Tyndall-Effekt** bezeichnet. Dieser besteht darin, dass Lichtstrahlen in kolloiden Lösungen gestreut werden.

L zu Aufg. 37 (Erläuterung der Phosphoreszenz)

Phosphoreszenz

Es gibt einige Stoffe, die zeitverzögert strahlend deaktivieren. Die photophysikalische Erforschung ergab, dass sich angeregte Singulettzustände (S=1) [gekennzeichnet durch eine parallele Anordnung der jeweils zwei Elektronen in einem vollbesetzten Molekülorbital] in angeregte Triplettzustände [gekennzeichnet durch eine antiparallele Anordnung der jeweils zwei Elektronen in einem vollbesetzten Molekülorbital] umwandeln („Intersystem crossing“, ISC). Solche Quantenübergänge sind eigentlich verboten.



T .. Triplettzustände

Abb. 23:
Vereinfachtes Jablonski-Schema
Zur Darstellung unterschiedlicher photophysikalischer Teilvorgänge
A .. Absorption
F .. Fluoreszenz
ic .. internal conversion
isc .. intersystem crossing
Ph .. Phosphoreszenz
S .. Singulettzustände

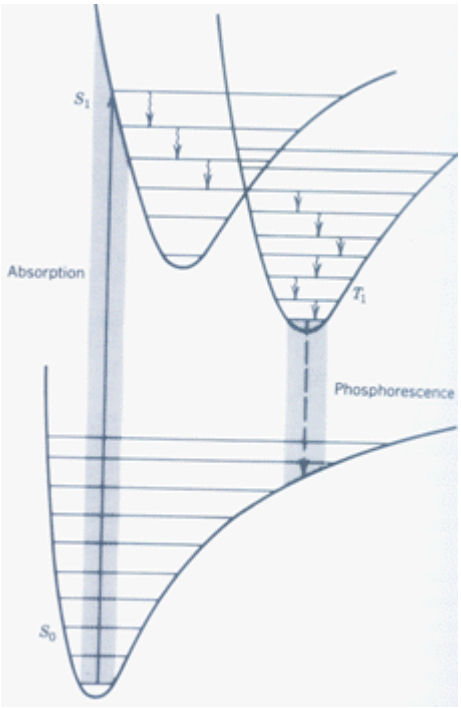


Abb. 24:
Schema der Phosphoreszenz in Potentialkurven-Darstellung (mit S_0, S_1, T_1-Kurve)

L zu Aufg. 38 (Praktisches Beispiel einer atmosphärischen Mie-Streuung)

Düsenflugzeuge hinterlassen am Himmel typische Kondenzstreifen aus kondensierten kleinen Wassertröpfchen. Diese bilden Wolkenähnliche weiß erscheinende Gebilde, die das Sonnenlicht streuen bzw. reflektieren (je nach Größe der Tröpfchen).
Aerosole aus Wüstensanden sind ein anderes Beispiel. Mie-Streuung liegt vor, wenn die schwebenden Teilchen größer sind als die Wellenlängen der Anteile des Sonnenlichts.

L zu Aufg. 39 (Zum dynamischen Fundamentalgleichgewicht auf unserer Erde)

Der Fundamenatalvorgang für die Erde ist der dynamische Gleichgewichtsvorgang zwischen den beiden Temperaturstrahlern Sonne und Erde. Vor Einstellung des Gleichgewichtes wird der kältere Körper so lange erhitzt, bis dessen Temperatur auf einen Wert angestiegen ist, bei dem die pro Zeiteinheit abgegebene Strahlungsenergie genauso groß wie die absorbierte Strahlungs-

energie wird. Für die Erde beträgt diese Gleichsgewichtstemperatur 288 K (für die Sonne 5800 K).

L zu Aufg. 40 (Zum angeblichen Abschmelzen der Polkappen)

Bei der gegenwärtigen geschätzten Schmelzrate würde das Abschmelzen der Eismassen beider Pole etwa eine halbe Million Jahre dauern.

90% des Polareises befinden sich in der Antarktis - hauptsächlich im Bereich der dominierenden Ostantarktis. Dort wächst die Eisschicht in den letzten Jahrzehnten an und es ist kälter geworden.

Obwohl die vielen Meldungen über das zurückgehen der Gebirgsgletscher offenbar belegen, dass es in den letzten Jahrzehnten (glücklicherweise) eine Erderwärmung gegeben hat, sind Horrorszenarien, die einen Anstieg des Meeresspiegels in den nächseten Jahrzehnten von vielen Metern voraussagen, völlig unseriös! Es gibt etliche Ozeanographen, die bislang gar keinen Anstieg belegen können. Meldungen über den Rückgang des Polareises betreffen fast immer den Nordpol und Teile der Westantarktis. Sollte das arktische Eis wirklich abschmelzen, kann es nicht zu einem nennenswerten Anstieg des Meeresspiegels kommen, da nach Archimedes das vom arktischen Meereis verdrängte Wasservolumen dem Volumen des Schmelzwassers entspricht (vgl. S.60)!

L zu Aufg. 41 (Beschreibung der Wärmepufferfunktion der Hydrosphäre)

Da fast ¾ der Erde wasserbedeckt ist und Wasser eine

extrem hohe spezifische Wärmekapazität von $c = 4{,}2\ kJ/kg \cdot K$ und

eine extrem hohe spezifische Verdampfungsenthalpie von $\Delta W_{verd} = 2260\ kJ/kg$ hat,

entsteht eine enorme Wärmepufferwirkung :

Die Sonneneinstrahlung bewirkt nur eine relativ geringe Erwärmung des Wassers und ermöglicht das Verdampfen von flüssigem Wasser, ohne dass die Erde dadurch eine sehr große Temperatursteigerung erfährt.

In der Nacht gibt das erwärmte Wasser die gewaltigen gespeicherten Wärmemengen wieder an die Umgebung ab, ohne sich dabei extrem abzukühlen. Der Wasserdampf kondensiert (insbesondere in Höhenlagen) unter Abgabe gewaltiger Mengen an Kondensationswärme, die ebenfalls an die Umgebung abgegeben wird. Dadurch sinkt die Nachttemperatur nicht allzu extrem.

<u>Beispielrechnung:</u>

Es wird fiktiv angenommen, dass 80% der Meeresoberflächen [A = 361 Mio.km²] beim Auftreffen der Sonnenstrahlung täglich eine Erwärmung der 2 m tiefen Oberflächenschicht von 2K erfährt und dass zusätzlich pro Tag 1 Liter Wasser pro m² Wasseroberfläche verdampfen:

[Zur Vereinfachung wird mit den physikalischen Konstanten von reinem Wasser kalkuliert; Meerwasser hat vermutlich eine noch höhere Wärmekapazität u. Verd.-Enthalpie.]

$1\ km^2 = 10^6\ m^2$; $A = 0{,}80 \cdot 361\ 10^6 \cdot 10^6\ m^2 = 289 \cdot 10^{12}\ m^2$; $h = 2m$; $V = A \cdot h = 5{,}8 \cdot 10^{14}\ m^3$;

Gespeicherte Energie durch Erwärmung des Wassers $\Delta W_{kalor} = c \cdot m \cdot \Delta T$; $m = \rho \cdot V$ (Dichte · Volumen)

$$\Delta W_{kalor} = c \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta T = 4{,}2\ kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 1000\ kg \cdot m^{-3} \cdot 5{,}8 \cdot 10^{14}\ m^3 \cdot 2\ K\ /d \approx 4{,}9 \cdot 10^{18}\ kJ/d$$
$$\approx 4{,}9\ 10^{21}\ J/d$$

$$\Delta W_{verd} = 2260\ kJ \cdot kg^{-1} \cdot 1\ kg \cdot 289 \cdot 10^{12}\ /d = 0{,}65 \cdot 10^{18}\ kJ/d = 0{,}65 \cdot 10^{21}\ J\ /d$$

Speichersumme der Hydrosphäre pro Tag: $\underline{\Delta W \approx 5{,}6 \cdot 10^{21}\ J}$

Diesen Wert muss man vergleichen mit der Gesamteinstrahlung der Sonne pro Tag (t=86400s) ;

Solarkonstante $S = 1367\ J\ s^{-1}\ m^{-2}$; $\mathbf{W}_{Sonneneinstr} = \mu \cdot S \cdot A_{Erdquerschnitt} \cdot t$

[$\mu = 70\%$; $A_{Erdqu} = 1{,}275 \cdot 10^{14} m^2$]

$$\mathbf{W}_{Sonneneinstr} = 0{,}7 \cdot 1367\ J\ s^{-1}\ m^{-2} \cdot 1{,}275\ 10^{14} m^2 \cdot 86400s = \underline{10{,}5 \cdot 10^{21}\ J\ /d}$$

<u>Die fiktive Überschlagsrechnung zeigt, dass die Wärmespeicherwirkung der Hydrosphäre etwa 50% der gesamten Sonneneinstrahlung entspricht !</u> Dieser gewaltige Effekt wird von den famosen Klimaexperten praktisch ignoriert; die Wärmespeicherwirkung wird ausschließlich den Klimagasen zugeordnet !!!!! *[Für eine seriöse Berechnung werden Daten über die tatsächliche durchschnittliche Erwärmung der Wasseroberflächenschichten durch Sonnenbestrahlung benötigt!]*

L zu Aufg. 42 (Abhängigkeit der CO_2-Gaslöslichkeit in Wasser von p und T)

Näherungsweise steigt die Löslichkeit von CO_2-Gas (ähnlich wie bei den meisten Gasen) zunächst proportional zum Gaspartialdruck. Wegen der chemischen Sekundärreaktionen (Kohlesäurebildung u.Protolysen) steigt die Löslichkeit bei höheren Drücken nicht mehr linear.
Erhöht man die Temperatur des Wassers, nimmt die Löslichkeit aller Gase im Wasser ab! Durch Erhitzen zum Sieden kann man Wasser weitgehend entgasen.

L zu Aufg. 43 (Katastrophe am Nyossee)

Der 200m tiefe vulkanische See ist mit CO_2-Gas gesättigt. Die unteren Schichten sind kalt und stehen unter 20 bar Wasserdruck und enthalten deshalb eine zehnfach so hohe CO_2-Konzentration wie die oberen warmen Schichten.
1986 es durch das Aufsteigen von CO_2-Gas zur Durchmischung. Dadurch erwärmten sich Teile der Tiefwasserschicht; es kam zur extremen Übersättigung und in der Folge strömten unbemerkt 1,6 Mio. Tonnen geruchloses CO_2-Gas aus. 1500 Menschen und tausende Tiere erstickten, ohne dass man ihnen helfen konnte.

L zu Aufg. 44 (T – p(CO_2) -Korrelation als Beweis des THEs)

Jedes Ansteigen der Temperatur bedingt, dass die Gewässer weniger an Gasen (auch weniger CO_2-Gas) lösen können. Es kommt bei Erwämung notwendigerweise zur Abgabe von CO_2-Gas an die Atmosphäre.
Da die Gewässer der Erdoberfläche eine CO_2-Menge binden, die die CO_2-Menge in der Atmosphäre um mehr als das 50-fache übersteigt, musste zu allen Zeiten eine Temperaturerhöhung in der Natur mit einem Ansteigen des atmosphärischen CO_2-Gehaltes verbunden sein. Die angeblich besorgniserregende Korrelation von CO_2-Gehalt und Temperatur bedurfte eigentlich keiner aufwendigen Eiskernbohrungen.
Die Korrelationskurve als einen Beweis für den Treibhauseffekt darzustellen ist nur blamabel ! Man sollte mit dieser „Logik“ dann auch die Ausdehnung der Körper bei Temperaturerhöhung zum Beweis des Treibhauseffektes erheben.

L zu Aufg. 45 (Chem. Gleichgewichtsreaktionen als Folge des Lösens von CO_2 in Wasser)

(1) Kohlensäurebildung:

Gelöstes Kohlenstoffdioxid reagiert teilweise als Anhydrid der Kohlensäure mit Wasser. Das chemische Gleichgewicht liegt allerdings sehr auf der Eduktseite.

[Gleich. 3] : $CO_2\,(solv) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3\,(solv)$

Die entstehende Kohlensäure erreicht einen maximale Gleichgewichtsanteil von 0,3% Mol-%). Es sind keine Mittel bekannt, Kohlensäure zu konzentrieren oder gar zu isolieren.

In der Praxis sollte man sich bewusst sein, dass angebliche Kohlensäurelösungen in Wahrheit zu 99,7% aus gelöstem CO_2-Gas bestehen.

(2) Protolyse der Kohlensäure:

[Gleich. 4] : $H_2CO_3\,(solv) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\,(solv) + HCO_3^-\,(solv)$

Hydrogencarbonationen

(3) Protolyse der Hydrogencabonationen: $pK_s = 10{,}4$

[Gleich. 6] : $HCO_3^-(solv) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\,(solv) + CO_3^{2-}\,(solv)$

Carbonationen

Obwohl bei nicht zu hohen pH-Werten nur äußerst wenig Carbonationen entstehen, ist auch dieses Gleichgewicht in der Natur sehr wichtig.

L zu Aufg. 46 (pK_s-Werte der Kohlensäure)

Protolyse der Kohlensäure:

[Gleich. 4] : $H_2CO_3\,(solv) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\,(solv) + HCO_3^-\,(solv)$

Die Säurekonstante der Kohlensäure beträgt $K_s\,(H_2CO_3) = 1{,}318 \cdot 10^{-4}$ mol/l ; sie ist also eine mittelstarke Säure.

In der Praxis benutzt man aber meist die <u>scheinbare Säurekonstante</u> der Kohlensäure $K_S'\,(H_2CO_3/CO_2) = 4{,}46 \cdot 10^{-7}$ mol/l, damit man den realen Säureanteil innerhalb des CO_2/H_2CO_3-Gemisches nicht extra berechnen muss. Man arbeitet so, als seien CO_2 und Kohlensäure identisch. <u>Der kleine Realanteil der Kohlensäure von 0,3% innerhalb des Gemisches</u> wird durch die scheinbare Säurekonstante berücksichtigt.

Es gilt also **[Gleich. 5]** : $K_s' = 10^{-6{,}35}\,M = [H_3O^+] \cdot [HCO_3^-] \cdot [CO_2]^{-1}$

L zu Aufg. 47 (pH-Wert der Weltmeere) [Siehe oben in L48]: pH ≈ 8

L zu Aufg. 48 (Einfluss des pH-Wertes auf CO_2-Löslichkeit u. Verteilung der Solvate)

Bekanntlich ist CO_2 ein Säureanhydrid – also ein saures Gas. Saure Gase lösen sich umso schlechter, je saurer der pH-Wert einer Lösung wird. Umgekehrt gilt, dass die Löslichkeit ansteigt, wenn die Lösung basischer wird. Allerdings kommt es bei basischen pH-Werten nicht nur zum Lösen des Gases sondern auch zu chemischen Protolysereaktionen, bei denen bei mittleren pH-Werten Hydrogencarbonationen und bei höheren pH-Werten Carbonationen entstehen:

$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$ bzw. $CO_2 + 2\ OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{2-}$

Für mittlere pH-Werte gilt das CO_2 / HCO_3^- -Gleichgewicht: **[Gleich. 5a]** :

$[HCO_3^-] / [CO_2] = K_s' / [H_3O^+]$

bzw. logarithmiert: **[Gleich. 5b]** : $pH - pK_s' = p(HCO_3^-) - p(CO_2)$ | $p(HCO_3^-] \equiv -\lg [HCO_3^-]$

Tab.3: CO_2- und Ionenanteile in Abh. vom pH-Wert

pH-Wert	5	6,5	8
(CO_2) aq	97,09 mol-%	51,31 mol-%	2, 14 mol-%
HCO_3^-	2,91 mol-%	48,68 mol-%	96,40 mol-%
CO_3^{2-}	0,00 mol-%	0,01 mol-%	0,39 mol-%

In vielen Gewässern, in denen der pH-Wert bei 8 liegt (in den Weltmeeren !), liegt das gelöste CO_2-Gas also praktisch in Form von Hydrogencarbonationen vor. Molverhältnis: $[HCO_3^-]/[CO_2] = 45 : 1$

L zu Aufg. 49 (Bildung/Auflösung von Carbonatgestein durch CO_2/Wasser)

Auflösung und Bildung von Carbonatgesteinen

In der Natur finden sich viele Gesteine mit einem hohen Anteil an Calciumcarbonat $CaCO_3$ und Magnesiumcarbonat $MgCO_3$. Luftgesättigtes Wasser (z.B. Regenwasser) enthält einige µmol CO_2 pro Liter. In einer sehr langsm verlaufenden heterogenen Gleichgewichtsreaktion werden solche Carbonatgesteine aufgelöst:

[Gleich. 8] : $(CaCO_3)_{kristallin} + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (Ca(HCO_3)_2)_{solv}$

Es entsteht wasserlösliches Calciumhydrogencarbonat. Dieses Salz findet sich als mineralischer Hauptbestandteil in allen Quellwässern und im Leitungswasser. Dieser natürliche Prozess verstärkt und beschleunigt sich, wenn der CO_2-Gehalt der Luft sich erhöht! Reaktion 8 wirkt dem Anstieg der CO_2-Konzentration der Atmosphäre entgegen und puffert sie in einem gewissen Umfang.

Wenn (wie in **Tropfsteinhöhlen**) das $Ca(HCO_3)_2$-haltige Wasser langsam verdunstet, dann bildet sich wasserunlösliches Calciumcarbonat zurück :

[Gleich. 9] : $(Ca(HCO_3)_2)_{solv} \rightleftharpoons CaCO_3 \downarrow + H_2O \nearrow + CO_2 \nearrow$

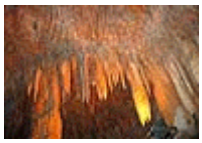


Abb. 9: Stalagtiten (links) und Stalagmiten (rechts)

Die Bildung von wasserunlöslichem Calciumcarbonat (und von Magnesiumcarbonat) wird durch Eritzen des Wassers begünstigt. Deshalb bildet sich Kesselstein in Kochgefäßen und Wasserstein in Wasserrohren.

L zu Aufg. 50 (Sedimentierung am Beispiel der Korallen)

Bei relativ hohen pH-Werten kann es auch zur Sedimentierung von Calciumcarbonat kommen, indem Ca^{2+}- und CO_3^{2-}-Ionen assoziieren. **[Gleich. 10]** : $(Ca^{2+})_{aq} + (CO_3^{2-})_{aq} \dashrightarrow (Ca\ CO_3)_{krist} \downarrow$

Diese Sedimentierungsreaktion wird regiert vom Löslichkeitsprodukt*: $L_{(Ca\,CO_3)} = 4{,}8 \cdot 10^{-9}\ M^2$

* Die tabellierten Löslichkeitsprodukte oder p_L-Werte beziehen sich auf reines Wasser (nicht ohne weiteres auf Meerwasser; denn die fremden Ionen beeinflussen die Hydrathüllen und die gegenseitigen Wechselwirkungen der Ionen. Dies führt zu einer Erhöhung der Löslichkeit des schwerlöslichen Salzes).

Typische Ionenkonzentrationen im Meer unter normalen Bedingungen: $[Ca^{2+}] = 0{,}4$ g/l = 4 mmol/l

$HCO_3^-/CO_3^{2-}] = 0{,}14$ g/l = 2,3 mmol/l [14]

Wie eingangs erwähnt, hängt die Carbonatkonzentration entscheidend vom pH-Wert ab. [14] Bahlburg/Breitkreuz, Grundl.Geologie,1998

Die Gesteine, die sich durch solche Sedimentierungen gebildet haben, bezeichnet man als **Sedimentgesteine**. Außer Kalkstein, der aus den Mineralien Calcit und Aragonit besteht, kommt auch das Doppelsalz Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ sehr häufig vor. Die riesigen Mengen an Carbonatgestein Von der rein chemisch bedingten Sedimentierung unterscheidet man **biogene Sedimentierungen**. Nach dem Absterben der verschiedenen kalksteinbildenden Arten (Muscheln, Schnecken, Schwämme, Korallen, Mikrolebewesen verschiedener Art) setzen sich die aus $CaCO_3$ bestehenden Schalen und Skelette am Boden ab, bilden zunächst Schichten und später ganze Gebirge.

Spezielle Sedimentierer sind **Korallen**.

Abb. 10 : Steinkorallen [Quelle: Wiki „Steinkoralle“]

Steinkorallen, die sich in flachen tropischen Gewässern entwickeln, bestehen aus Kolonien von Tausenden von Polypen und einzelligen Algen, die die Photosynthese beherrschen. Diese sind oft mit Pilzen zu Flechten symbiotisch verbunden. Steinalgen bewirken eine biogene Bildung von Aragonit nach Gleich. 10 und bauen damit die größten Bauwerke der Erde. Man schätzt die jährliche Neubildung auf 900 Mio.Tonnen Calciumcarbonat.

L zu Aufg. 51 (Die Photosynthese)

[Gleich. 11] : $6\,H_2O + 6\,CO_2 + 2{,}88\ MJ \rightleftarrows C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$

Aus Wasser + Kohlenstoffdioxid + Sonnenenergie entstehen Glucose* + Sauerstoff !

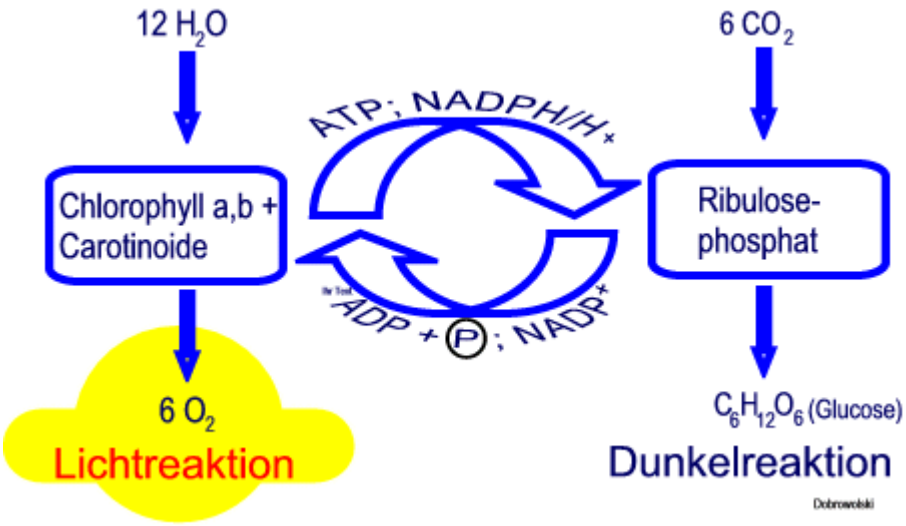


Abb.14: Photosynthese

Die Hinreaktion der Gleich. 11 nennt man **Assimilation** oder **Photosynthese,** die die Nutzung der Sonnenenergie beschreibt. Die in dieser bedeutendsten chemischen Reaktion auf der Erde erzeugte Glucose ist ein chemischer Energiespeiherstoff und gleichzeitig „organisches Baumaterial“.
Die Rückreaktion beschreibt die **Dissimilation,** die es den Pflan-zen (in der Nacht) und vor allem den tierischen Lebewesen ermöglicht, die in Glucose gespeicherte chemische Energie umzuwandeln und nutzbar zu machen. Es sei daran erinnert, dass alle Nahrungsmittel aller Lebewesen und alle Treibstoffe Produkte der Photosynthese sind !

Wie aus Abb. 14 hervorgeht, zerfällt der Mechanismus der Reaktion 11 in zwei Teile:
Die Primärreaktion besteht in der Photolye des Wassers.
Der zweite große Teilprozess der Rückführung von CO_2 aus der Atmosphäre läuft als Dunkelreaktion der Photosynthese ab, indem CO_2 unter Wasseraufnahme zu Kohlenhydraten assimiliert wird. Obwohl der sehr komplizierte Mechanismus der Photosynthese inzwischen in großen Teilen geklärt wurde, bleiben noch etliche Detailprobleme ungeklärt.

Man vermutet, dass der Vorgang der Kohlenstoffbindung aber weitgehend reversibel verläuft, indem die

spätere **CO_2-Respiration** (Dissimilation) und die **Mineralisation** beim Verwesen nahezu den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoff wieder als CO_2 an die Atmosphäre abgibt.
Bislang galten folgende Umsetzungsraten: 150 .. 200 Gt C pro Jahr in Form von CO_2 (aufgenommen aus der Atmosphäre) [Quelle: Römpp,9.Aufl., Stichwort „Photosynthese“] . Die offizielle Klimaforschung behauptet neuerdings, nur 121 Gt C werden der At-mosphäre entnommen. [Vgl. Abb. 11].
Schullehrbuchautoren senken den Wert gar auf 100 Gt C/a. [z.B. Cornelsen, Chemie im Kontext,Sek2, 2006, Seite 65]

L zu Aufg. 52 (Chemische Gleichungen zur anthropogenen CO_2-Emission)

Erst seit der industriellen Revolution emittieren Menschen im nennenswerten Umfang Kohlenstoffdioxid durch das Verbrennen von Kohle und den fossilen Brennstoffen Erdgas und Erdöl, aber auch durch Holzverbrennung, durch das Kalkbrennen und durch Brandrodung. Chemische Reaktionsbeispiele:

Kohleverbrennung **[Gleich. 12]** : $C + O_2 \rightarrow CO_2$; $\Delta_R H° = -394$ kJ/mol

Verbrennung von Ottokraftstoff **[Gleich. 13]** : $C_8H_{18} + 12{,}5O_2 \rightarrow 8\,CO_2 + 9\,H_2O$; $\Delta_{Verbr} H° = -5464$ kJ/mol

Kalkbrennen **[Gleich. 14]** : $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$; $\Delta_R H° = +178$ kJ/mol

Die globale Jahresemission liegt z.Zt. bei 6 Mrd. t Kohlenstoff = $6 \cdot 10^{12}$ kg C (= $29 \cdot 10^9$ t CO_2);
durchschnittlich emittiert jeder Mensch jährlich eine Tonne CO_2.
Die globale jährl. Gesamtemission an CO_2 beträgt 300 Mrd. t C = $300 \cdot 10^{12}$ kg C.
Demnach erreicht die Emission des Menschen 2% der Gesamtemission.

L zu Aufg. 53 (Das kurzwellige Sonnenspektrum)

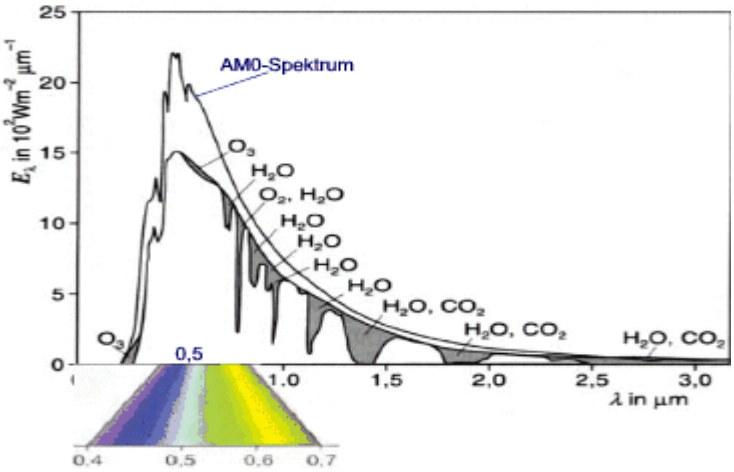


Abb.17: Das kurzwellige Sonnenspektrum

Abb. 17 zeigt das kurzwellige Sonnenspektrum in 20 km Höhe (AM0) und darunter das für Erdbewohner wichtige Spektrum an der Erdoberfläche (≈AM1,5).

Man erkennt, dass die Bestrahlungsstärke **E** des AM1,5-Spektrums für alle Wellenlän-gen geringer ist als beim AM0-Spektrum. Das ist die Folge der beiden **Streueffekte** (Rayleigh-Streuung durch O_2- und N_2-Moleküle und Miestreuung durch Aerosole). Bei sehr kurzwelligem Sonnenlicht ist die Rayleigh-Streuintensität I_{Rayl} stärker als für relativ langwelligere Sonnenstrahlung ($I_{Rayl} \sim \lambda^{-4}$). Im sichtbaren Spektralbereich (0,38 – 0,78 µm) gibt es kaum Absorptionen außer eine eine sehr geringe Absorption durch Ozonmoleküle ($\lambda_{max.} \approx 0{,}55$ µm). Die Hauptbestandteile der Luft N_2, O_2, Ar, Wasser und CO_2 sind im sichtbaren Spektralbereich praktisch vollständig transparent. Erst im IR-Bereich (0,7 – 3 µm) kann man die Absorptionen durch Wasser- und CO_2-Moleküle als grau schraffierte Flächen erkennen. Die kurzwelligen Photonen werden zu etwa 70% an der Erdoberfläche absorbiert.
Die Absorption der energiereichen Photonen des Sonnenlichts regt höhere Elektronenniveaus der Moleküle der Erdoberfläche an – aber gleichzeitig auch höhere Schwingungs- und Rotationsniveaus gemäß „1.3 Absorption..“ , Abb.4. Es kommt zu verschiedenen Energieübertragungsmechanismen, aber nicht zur Resonanz-Fluoreszenz und auch nicht zur normalen Fluoreszenz.

L zu Aufg. 54 (Das langwellige Erdspektrum)

Die Energie der Moleküle wird letztlich durch die erwärmte Erde, die als mehr oder weniger schwarzer Temperaturstrahler wirkt, abgegeben. Deshalb wird auch das Stephan-Boltzmann-Gesetz als gültige Beschreibungsgrundlage allgemein akzeptiert. Die sich aus dieser Basisannahme abgeleiteten Planckschen spektralen Verteilungskurven für die emittierte Intensität der Erd-IR-Strahlung werden in Abb.18 dargestellt:

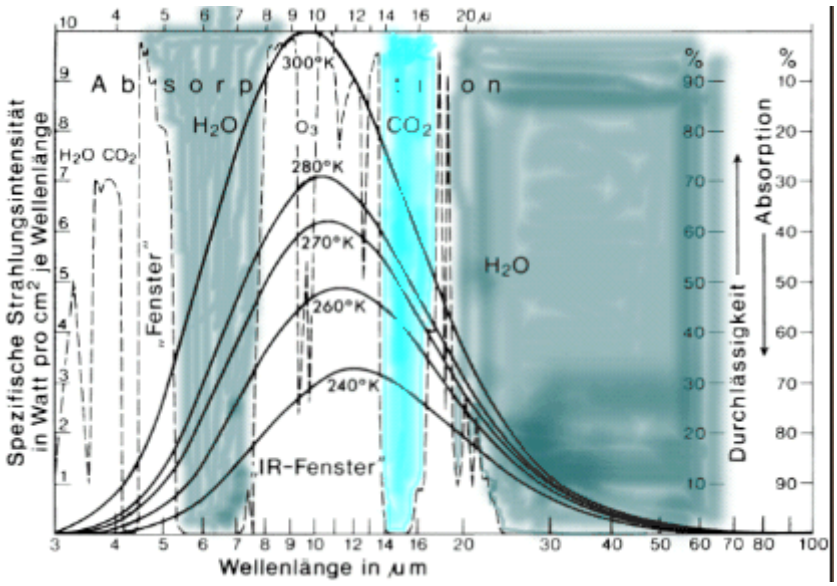


Abb.18: [Quelle: Weischet, Einf.Allg.Klimatologie]
Das langwellige IR-Spektrum der Erde

Die Isotherme für die durchschnittliche Erdoberflächentemperatur von 288 K sollte also zwischen den eingezeichneten Isothermen für 300K und für 280 K liegen.

Als Hintergrund der Emissionsisothermen wurden die bläulich schraffierten Absorptionsspektren von Wasser und von CO_2 eingezeichnet:
Man erkennt, dass auf der kurzwelligen Seite eine H_2O-Bande im Bereich 5 .. 7,5 µm liegt.
Im Emissionsmaximum bei etwa 10µm absorbiert Ozon, dass aber nur in Spuren in der Stratosphäre vorkommt und dort auch nicht vermindert werden sollte.
Im Bereich 14 .. 16,5 µm liegt die türkisfarben schraffierte CO_2-Bande, der man die Hauptwirkung des anthropogenen Treib-hauseffektes zuschreibt. Oberhalb von 20 µm absorbieren Wassermoleküle praktisch die längerwelligen IR-Strahlen vollständig. Zwischen 7,5 und 14 µm liegt das große Strahlungsfenster (weiß-unschraffiert), innerhalb dessen nur geringe Absorptionsanteile wirksam sind. Innerhalb dieses großen Strahlungsfensters wird der Hauptteil der Erdwärme in den Weltraum abgestrahlt. Kleinere Abstrahlungsfenster sind die Spektralbereiche 16-23 µm und 4-5,3 µm.

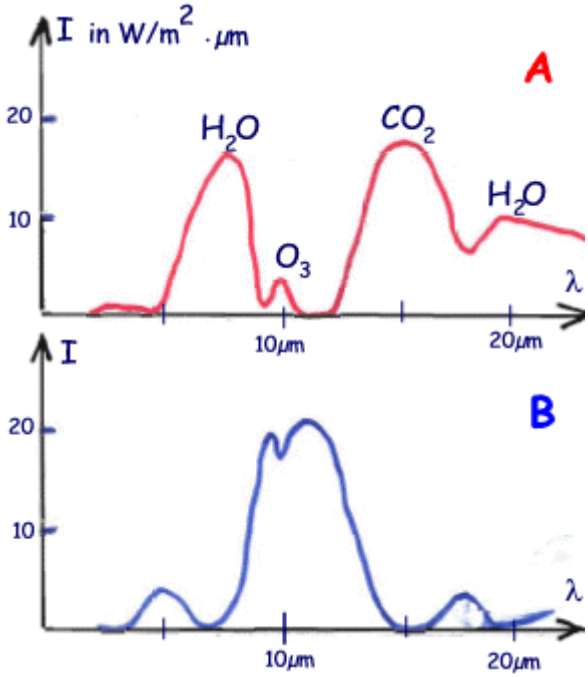


Abb. 19: **Konstruktion des Erd-IR-Emissionsspektrums**

(A) Die vier (oben) diskutierten Hauptbanden (Wasser, Ozon, Kohlendioxid, Wasser), die die Erd-IR-Strahlung mindern, wurden in roter Farbe eingezeichnet. Die Intensität bezieht sich auf absobiertes IR-Licht.

(B) Mit blauer Tinte wurde das resultierende Erd-IR-Spektrum dargestellt. In dieser Grafik bezieht sich I auf die in den Weltraum emittierte Strahlung.

Im Gegensatz zu diesem realen Erdspektrum, das man nur außerhalb der Edatmosphäre messen kann, sind die Isothermen in Abb 18 theoretische Wärmestrahlspektren, die man auffinden könnte, wenn die Erde keine Atmosphäre hätte.
Das reale Erdspektrum B kann also dadurch konstruiert werden, dass man von der 288K-Isotherme die rot gezeichneten absorbierten Anteile subtrahiert.

L zu Aufg. 55 (Der hypothet. Treibhauseffekt)

Etwa 70% der kurzwelligen Sonnenstrahlung gelangt durch eine transparente Atmosphäre an die Erdoberfläche, wo sie absorbiert und in Wärmeenergie umgewandelt wird.
Der atmosphärische Treibhauseffekt wird physikalisch erklärt als eine relative Behinderung der Abstrahlung der Erdwärme durch eine Begrenzung der von den Absorptionen der Klimagase begrenzten Strahlungsfenster.
Die Gleichgewichtseinstellung entspricht einer bestimmten Gleichgewichtstemperatur, die ansteigen muss, wenn die effektive Intensität der Einstrahlung erhöht wird bzw. der Abfluss der Strahlung behindert wird.
Der IPCC interpretiert die gesamte Wärmepufferwirkung der Erde (ΔT = 33 °C) als Treibhauseffekt.
Wasserdampf hat als Klimagas etwa 60% Anteil, CO_2 26%. Am anthropogenem Effekt hat CO_2 angeblich 61% Anteil.

L zu Aufg. 56 (Notwendige wissenschaftliche Überprüfungen)

Die auf Seite 41 formulierten vier Gebiete sollten sorgfältig. aufgeklärt werden. Ergänzend seien genannt:

(5) Erforschung der unterschiedlichen Arten, der statist. Verteilung und der Wirkungen der Aerosole

(6) Erforschung der statist. Verteilung und der Wirkungen der Wolken

(7) Erforschung der Wärmepufferfunktion der Ozeane und der anderen kondensierten Wassermassen der Erdoberfläche u. Grundlagenforschung in der Ozeanologie

Da der Klimaalarmismus bewirkt, dass gewaltige Geldsummen in die Forschung fließen, werden alle klimarelevanten Forschungen tatsächlich sehr gefördert. Es liegt aber nicht im Interesse der Klimaforschung, schnell entwarnende Forschungsergebnisse zu liefern, da dann der Geldfluss schnell wieder versiegt, wie vor einigen Jahren nach der Relativierung des Ozonalarms.

L zu Aufg. 57 (unbewiesene und unwahrscheinl. Zusatzhypothesen)

Unbewiesen und wenig wahrscheinlich sind u.a. die fünf Zusatzhypothesen auf Seite 41 (unten).