Statistische Physik
Wintersemester 2019/20
Blatt 7, Abgabe 27.11.19 bis 14:00

Institut für Biologische Physik
J. Berg
U. Michel, S. Kleinbölting

---

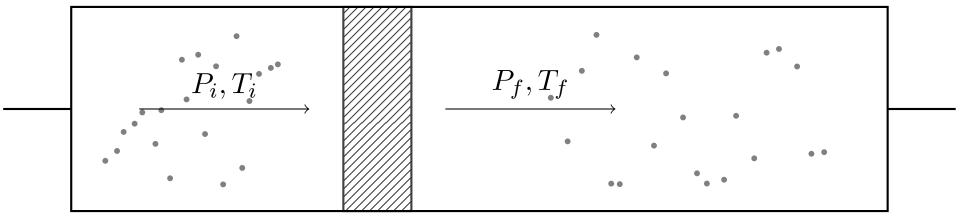
1 Helmholtz'sche Freie Energie (10 P) Die Helmholtz'sche Freie Energie F ist das thermodynamische Potential dessen natürliche Variablen T, V und N sind.

a) (5 P) Leiten Sie den Ausdruck $F = U - TS$ aus der inneren Energie her, indem Sie eine Legendre-Transformation von $S \to T$ durchführen. Folgern Sie aus dem Differential dF, dass die Zu-/bzw. Abnahme der Helmholtz freien Energie der verrichteten reversiblen Arbeit entspricht.

b) (5 P) Berechnen Sie die freie Energie für ein ideales Gas und überprüfen Sie, dass $-\int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}F$ die geleistete Volumenarbeit eines isothermen Prozesses ist.

2 Joule-Thompson-Prozess (20 P) *Ein technisch wichtiger thermodynamischer Prozess zur Verflüssigung von Luft (siehe Linde-Verfahren) ist der* Joule-Thompson-Drosselprozess*. Er ist ausserdem theoretisch interessant, da er bei konstanter Enthalpie abläuft.*

Ein Gas sei in einem Kolben thermisch von der Umwelt isoliert. Es fliesst also keine Wärme nach aussen. Das Gas wird nun unter konstanten Drücken P_i, P_f durch einen unbeweglichen, porösen Stopfen (im Bild schraffiert) in einen Bereich niedrigeren Drucks entspannt. Der Stopfen sei ebenfalls für Wärme undurchlässig.



a) (5 P) Zeigen Sie, dass beim Joule-Thompson-Prozess die Enthalpie konstant ist.

b) (7 P) Man definiert den *Joule-Thompson-Koeffizienten* als differentielle Änderung der Temperatur mit dem Druck bei konstanter Enthalpie

$$\mu_{JT} \equiv \left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_H ,$$

d.h.

$$\mathrm{d}T = \mu_{JT}\mathrm{d}p + \left.\frac{\partial T}{\partial H}\right|_p \mathrm{d}H$$

Bestimmen Sie μ_{JT} explizit als Funktion der spezifischen isobaren Wärmekapazität C_p/N, des spezifischen Volumens V/N, der Temperatur T und des isobaren

Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_p \equiv V^{-1}\partial_T V|_p$.

Hinweis: Drücken Sie dH in den Variablen T, p aus und benutzen eine passende Maxwell-Relation.

Folgern Sie, dass es i.A. eine sogenannte *Inversionstemperatur* gibt, unterhalb derer sich ein Gas bei Druckreduktion abkühlt und oberhalb erwärmt.

Zeigen Sie dass ein ideales Gas verschwindenden Joule-Thompson-Koeffizienten hat.

Ein wichtiges – weil einfach zu handhabendes Model – eines realen Gases, ist das sogenannte *Van-der-Waals-Gas.* Es ist empirisch[1] durch die thermische Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT \tag{1}$$

charakterisiert. Dabei sind $a, b > 0$. (1) stellt eine Modifikation der idealen Gasgleichung dar, bei der zum einen das Volumen der Gasteilchen über den Parameter b, sowie ihre gegenseitige Anziehung über den Parameter a miteinbezogen werden.

c) (8 P) Bestimmen Sie den Ausdehnungskoeffizienten des Van-der-Waals-Gases und somit die Inversionstemperatur $T_{inv}\alpha = 1$ als Funktion von $v = V/N$. Invertieren Sie die Beziehung um den Zusammenhang $v(T)$ zu erhalten und nutzen Sie die Zustandsgleichung um die Inversionskurve $p(T)$ zu erhalten.

Skizzieren Sie $p(T)$ (*Hinweis: Es ist nützlich die Temperatur mit dem Faktor* $2a/b$ *zu skalieren und so dimensionslos zu machen.*) und kennzeichen den Bereich positiven μ_{JT}.

Zwischenergebnis:

$$T(v) = \frac{2a}{b}\left(\frac{v - b}{v}\right)^2$$

3 Stefan-Boltzmann-Gesetz (10 P)

Das Stefan-Boltzmann-Gesetz gibt den Zusammenhang zwischen Temperatur und Energiedichte eines Schwarzkörpers an.

Ein Hohlraum sei von Strahlung (Photonen) erfüllt.

Es stellt sich ein thermisches Gleichgewicht zwischen "Photonengas" und Wänden durch Absorbtion und Emission von Strahlung ein. Im Gleichgewicht hängt die Energiedichte nur von der Temperatur ab $u(T) = E/V$.

Durch eine mechanische Betrachtung zum Impulsübertrag (s. Bonusaufgabe 4) kann man herleiten, dass der Strahlungsdruck des Photonengases im Hohlraum der Relation

$$p = u(T)/3$$

[1] Wir werden die Van-der-Waals-Gleichung im Rahmen der statistischen Mechanik noch herleiten.

genügt.

a) (5 P) Zeigen Sie zunächst mithilfe der Maxwell-Relationen und der Euler'schen Kettenregel die Beziehung

$$P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \ . \tag{2}$$

Hier bietet es sich an vom Differential der Entropie auszugehen.

b) (5 P) Zeigen Sie nun mit Hilfe der Relation $p(T,V) = u(T)/3$ und Gl. (2) das Stefan-Boltzmann-Gesetz: $u = \sigma T^4$ (σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante).

4 Bonus: Kinetische Theorie der Hohlraumstrahlung (8 P) Wir wollen nun im Folgenden durch eine rein mechanische Betrachtung zeigen, dass der Strahlungsdruck durch $p = \frac{1}{3}u$ gegeben ist.

Dazu betrachten wir die Strahlung als bestehend aus Photonen mit der Energie-Impuls-Relation $E_{ph} = c|\vec{p}|$, welche an einer Wand des Hohlraums reflektiert werden. Die Wand legen wir in die xy-Ebene, sodass der Einfallswinkel zur Flächennormalen durch den Kugelkoordinatenwinkel θ gegeben ist. Die Volumendichte von Photonen mit der Energie E sei durch $\rho(E)$ gegeben und die Energiedichte $u(T)$ ergibt sich daraus nach $u(T) = \int \rho(E)E$. Die Geschwindigkeitsrichtungen sind über alle Raumwinkel gleichverteilt. Wir nehmen ferner an, dass die Geschwindigkeitsrichtung und die Energie der Photonen unabhängig sind.

a) (2 P) Zeigen Sie, dass die Verteilung der Einfallswinkel θ die Dichte

$$f(\theta) = \frac{1}{2}\sin(\theta)$$

hat.

"Dichte" bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit dass ein Photon in einem Winkel zwischen θ_1 und θ_2 einfällt durch

$$\Pr(\theta_1 \le \theta \le \theta_2) =: \int_{\theta_1}^{\theta_2} f(\theta)\,\mathrm{d}\theta$$

gegeben ist.

b) (4 P) Berechnen sie den Druck $\delta p(E,\theta)$, der durch die Photonen mit fester Energie E und festem Auftreffwinkel θ erzeugt wird und zeigen Sie

$$\delta p(E,\theta) = 2\cos^2(\theta)E\rho(E)f(\theta) \tag{3}$$

c) (2 P) Integrieren sie die Druckbeiträge (3) über E und θ, um den Gesamtdruck zu erhalten.