

# Das Ideale Gas

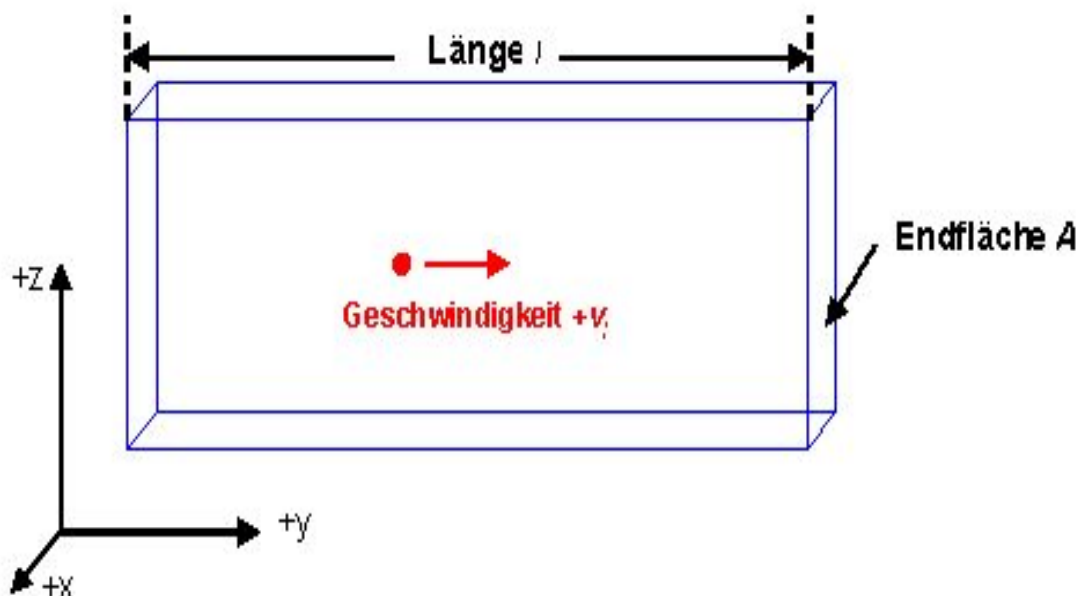
## – Kinetische Gastheorie (auf atomarer Ebene)

Wir haben gesehen, dass ein sogenanntes '**ideales Gas**' durch die Zustandsgleichung

$$pV = \nu RT \quad [1]$$

beschrieben wird; wir wollen nun verstehen, welchen physikalischen Hintergrund zu dieser Gleichung führt und wie man ein Gas **mikroskopisch** (bzw. atomistisch) verstehen kann.

Wir betrachten ein **ein-atomiges** Gas (d.h. hier: ein Gas, das aus nur **einem** Atom besteht!!). Es befindet sich in einem Behälter des **Volumens**  $V$  ( $V = \text{Endfläche } A \times \text{Länge } l$ ) und bewegt sich in Längs-(+y-) Richtung mit der Geschwindigkeit  $+v_y$  auf eine Wand zu (s. Bild):



*'Ideales Gas': ein einziges Gasatom bewegt sich in +y-Richtung in einem Kasten der Länge  $l$  und Querschnittsfläche  $A$ .*

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = f/2 (R/N_A) T = f/2 k_B T$$

wo  $k_B = R/N_A =$  **Gaskonstante/Teilchen** als 'Boltzmann-Konstante' bekannt ist und wir uns auf ein Mol des Gases ( $N = N_A$ ) festgelegt haben.

Die Gasteilchen haben eine **mittlere kinetische Energie** von  $k_B T/2$  pro **Freiheitsgrad**. Die innere Energie von 1 Mol des Gases ( $\nu = 1$ ) ist dann:

$$U \equiv N \langle E_{\text{kin}} \rangle = N_A f/2 k_B T = f/2 RT .$$

Sie hängt **nur von der Temperatur  $T$**  ab.

---

Eine **Änderung** der inneren Energie kann nach dem **1. Hauptsatz der Wärmelehre** durch **Arbeit**, durch **Wärmeaustausch**, oder durch **beides** produziert werden:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - PdV .$$

( $\delta W$  für ein Gas  $\equiv$  **Volumenarbeit**  $= -PdV$ ).

---

Die molare **Wärmekapazität**  $C_V$  (bei konstantem **Volumen**,  $dV = 0$ ) des idealen Gases ist dann gegeben durch:

$$C_V = \delta Q/dT (V = \text{konst.}) = dU/dT = f/2 R.$$

---

## **Gesetz von Dulong-Petit** *für die Wärmekapazität von Festkörpern*

$$c_{mol} = 24,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 3 R$$

### ***Herleitung***

In kondensierter Materie bewegen sich die Atome primär in Form harmonischer Schwingungen um eine Ruhelage herum. Für ein Material, das nur aus einem Atom (also kein Molekül) besteht, ist die Anzahl der Freiheitsgrade 3 (Schwingungen bzw. Vibrationen in X-, Y, und Z-Richtung) und die gemittelte kinetische Energie je Atom beträgt folglich:

$$\langle E_{kin} \rangle = 3/2 k_B T$$

Bei einer harmonischen Schwingung ist die mittlere potentielle Energie gleich der mittleren kinetischen Energie. Folglich gilt für die gesamte Innere Energie  $U$  für eine Mol eines Stoffes:

$$\begin{aligned} U &= N_L (\langle E_{kin} \rangle + \langle E_{pot} \rangle = N_L (2 \langle E_{kin} \rangle) \\ &= 3 N_L k_B T = 3 RT \end{aligned}$$

Die innere Energie ist somit genau doppelt so groß wie für ein ein-atomiges Gas.

Für die molare Wärmekapazität ergibt sich nun (bei konstanten Druck und annähernd konstantem Volumen):

$$c_{mol} = \Delta Q / \Delta T = \Delta U / \Delta T = 3 R$$

# Entropie

Der Begriff '**Entropie**' geht auf den französischen Ingenieur *S. Carnot* sowie den deutschen Physiker *R. Clausius* zurück. Sie untersuchten den Wirkungsgrad von **Wärmekraftmaschinen** (z.B. Dampfmaschinen) und erfanden dabei ein Maß für die '**Güte**' eines **Wärmebades** (z.B. eines Dampfkessels). Wenn eine Wärmemenge  $\Delta Q$  bei einer festen Temperatur  $T$  **reversibel** übertragen wird, lautet dieses Maß (die '**Entropieänderung**'  $\Delta S$ ):

$$\Delta S = \Delta Q_{\text{rev}}/T .$$

Dabei ist '**reversibel**' ein Idealitätsbegriff, wie '**reibungsfrei**' in der Mechanik-- er bedeutet, daß der Vorgang immer fast bei Gleichgewicht läuft, er könnte jederzeit umgekehrt werden. Bei **nicht-reversiblen** Vorgängen (die Regel in der realen Welt) lautet die Formel:

$$\Delta S \geq \Delta Q/T$$

d.h. die **Entropie** bleibt entweder **gleich** (bei reversiblen, adiabatischen Vorgängen) oder sie **nimmt zu**.

---

## 2. Hauptsatz der Wärmelehre

Dies ist der Inhalt des **2. Hauptsatzes** der Wärmelehre: "*die Entropie in einem abgeschlossenen System bleibt entweder gleich (wenn alle ablaufenden Prozesse reversibel sind) oder sie nimmt sonst zu*".

Die Entropie ist eine thermodynamische **Zustandsfunktion**. Die Einheit ist:

$$[S] = [Q]/([T][\text{Mol}]) = \text{J}/(\text{mol K})$$

## Statistische Interpretation der Entropie

Später hat *L. Boltzmann* (und auch *Gibbs*) eine **statistische Interpretation** der Entropie eingeführt: sie verbindet die **Entropieänderung**  $\Delta S$  mit der relativen **Wahrscheinlichkeit** der Anfangs- und Endzustände, und zwar **logarithmisch** (da sich Wahrscheinlichkeiten **multiplikativ**, Entropien aber **additiv** kombinieren):

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -R \ln[w_1/w_2] .$$

Die **Entropie** ist demnach ein Maß für die **Wahrscheinlichkeit** des Zustands, oder aber auch ein Maß für die **Ordnung** des Zustands (da geordnete Zustände weniger wahrscheinlich sind).

Die obige Entropie ist eine molare Entropie und gut geeignet, um das Verhalten von Gasen zu diskutieren.

In allgemeiner Form gilt:

$$S = -k_B \ln[w]$$

Bzw.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -k_B \ln[w_1/w_2]$$

Hierbei gibt  $w$  (oder  $p$ ) die Wahrscheinlichkeit eines Zustands an. In einfachen Situationen kann die Wahrscheinlichkeit unmittelbar als Kehrwert der *Anzahl der Realisierungsmöglichkeiten* ( $n$ ) beschrieben werden, also:

$$S = -k_B \ln[1/n] = k_B \ln[n]$$

Bzw.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = k_B \ln[n_1/n_2]$$

## Beispiel für Entropieänderungen

Der **isotherme** Prozess – die **Temperatur** wird konstantgehalten:

Es gilt das Gesetz von Boyle-Mariotte,  $PV = \text{konst.} = RT$  (1 Mol). Eine **Arbeit**  $\delta W$  wird geleistet, mit  $\delta W = -PdV$ . Integration zwischen dem Anfangs- und dem Endvolumen ergibt

$$\Delta W = -RT \ln[V_A/V_B].$$

Um  $T$  konstant zu halten, muss eine **Wärmemenge**  $\Delta Q$  übertragen werden; da aber  $\Delta U = 0$  ( $T$  konstant!), gilt  $\Delta Q = -\Delta W = -RT \ln[V_A/V_B]$ . Bei einem reversiblen Prozess ist dann die **Entropie**änderung gegeben durch

$$\Delta S = \Delta Q/T = R \ln[V_A/V_B] \quad (\text{bei konstanter } T).$$

Derselbe Ausdruck für die Entropie wird durch eine statistische Betrachtung erhalten.

## Weiteres Beispiel für **Entropieänderungen**

Wir haben als Beispiel einer **Entropieänderung** die Ausdehnung eines **idealen Gases** betrachtet, und dabei gesehen, dass man die Entropieänderung bei der **adiabatischen, irreversiblen** Ausdehnung mithilfe der Boltzmann-Formel als Funktion der relativen Wahrscheinlichkeit bzw. der Unordnung --in diesem Falle einfach proportional dem Volumen des jeweiligen Zustandes-- angeben kann:

$$\Delta S = \nu R \ln[V_2/V_1] .$$

Man stelle sich einen Behälter vom Volumen  $2V_0$  vor, der durch eine verschiebbare Trennwand in zwei Hälften getrennt ist. Falls jede Hälfte das **gleiche Gas** bei gleicher Temperatur und gleichem Druck enthält, *dann ändert sich gar nichts*, wenn die Trennwand entfernt wird-- es findet zwar eine Durchmischung der Teilchen statt, diese ist aber nicht nachweisbar, da sie alle gleich sind.

Sind jedoch zwei **verschiedene Gase** in beiden Hälften (z.B.  $N_2$ ,  $O_2$ ), findet bei Entfernung der Trennwand eine **echte Durchmischung** statt; die Unordnung (und daher die **Entropie**) steigt. Das Gas in jeder Hälfte erfährt eine Verdopplung des ihm verfügbaren Volumens. Wenn jede Hälfte ein Mol des jeweiligen Gases enthält, ist die gesamte Entropieänderung gleich

$$\Delta S = 2R \ln[2] .$$

Dies nennt man **Mischungsentropie**.

---

## Gibbs'sche freie Energie.

Nun stellen wir die Frage, 'Welche Prozesse laufen **spontan** ab?' Wir wissen, dass alle Systeme den Zustand niedrigster **Energie** anstreben; ein Stein rollt spontan bergab, bis er aufgehalten wird oder in der Talsole zur Ruhe kommt: d.h. seine **Energie** wird *minimiert*. Gleichzeitig streben aber alle Systeme den Zustand *maximaler Entropie* an-- die **Unordnung** nimmt spontan **zu**. Zur Beantwortung der obigen Frage müssen wir beide Größen, **Energie** und **Entropie**, kombinieren.

Für Prozesse bei konstantem **Druck**, wird die **Enthalpie**  $H$  verwendet und es gilt:

$$G = H - TS \quad \text{oder} \quad dG = dH - TdS - SdT.$$

Die Funktion  $G$  ist auch eine **Zustandsfunktion**, genannt 'freie Enthalpie' oder **Gibbs'sche freie Energie**. Bei gegebener Temperatur  $T$  und konstantem Druck *läuft ein Prozess nur dann spontan ab, wenn die freie Energie  $G$  dabei erniedrigt wird*,  $dG < 0$ . Dies kann auch entweder durch Enthalpieerniedrigung ( $dH < 0$ , Wärme wird freigesetzt), durch Entropieerhöhung ( $dS \geq 0$ ), beides, oder durch Überwiegen des negativen Termes wenn beide in Konkurrenz treten.

**Gleichgewichtsbedingung:**  $G$  bzw.  $A$  **minimal** (dann läuft **keine** Änderung des Zustandes spontan ab, da jede Änderung zu  $dA \geq 0$  bzw.  $dG \geq 0$  führen würde!)

(Beispiele: Lösungswärme, chemische Reaktionen)

---



Für chemische Reaktionen (und auch viele physikalische Prozesse) besonders wichtig ist die Gibbs'sche Freie Energie (immer  $P = \text{konst.}$ ), wenn neben dem Druck auch noch die Temperatur konstant bleibt oder gehalten wird. Dann gilt:

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \text{(für } T = \text{konst.)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(Stichworte: Reaktionsenthalpien und -entropien, Aktivierungsenthalpien und -entropien, Bindungsenthalpien und -entropien)