

Allgemeines Gasgesetz

Die Kombination der beiden Gesetze von *Gay-Lussac* mit dem Gesetz von *Boyle-Mariotte* gibt den Zusammenhang der drei **Zustandsgrößen** **Druck**, **Volumen**, und **Temperatur** eines idealen Gases, die sog. **allgemeine Gasgleichung**:

$$PV = K_0 T$$

(K_0 = eine Konstante proportional der *Gasmenge*).

Die Konstante K_0 teilt man üblicherweise in einen Faktor ν , der die **Stoffmenge** (Molzahl) angibt, sowie einen Faktor R , die **allgemeine Gaskonstante**, die als Naturkonstante die Proportionalität zwischen **Energie** (PV , Volumenarbeit zum 'Zusammensetzen' des Gases) und **Temperatur** angibt. Sie hat die Einheit

$$[R] = \text{J/Mol} \cdot \text{Kelvin}$$

und den Wert 8.314 J/mol K .

Damit ergibt sich die übliche Schreibweise der Gasgleichung:

$$PV = \nu RT$$

wobei der **Druck** in N/m^2 , das **Volumen** in m^3 , und die **Temperatur** in K gemessen werden.

Das Ideale Gas

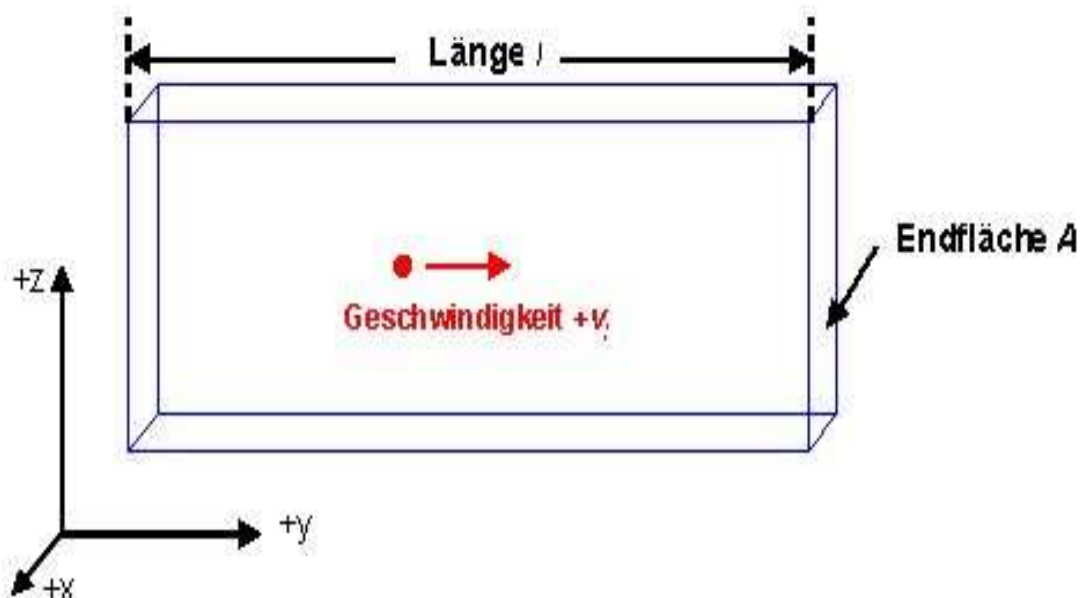
– Kinetische Gastheorie (auf atomarer Ebene)

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 .

Erreicht das Atom die Endwand, so stößt es elastisch mit der Wand und wird 'reflektiert', bewegt sich also nach dem Stoß in $-y$ -Richtung mit der Geschwindigkeit $-v_y$. Dabei bleibt seine **kinetische Energie** konstant, der **Impuls** ändert sich jedoch um den Betrag $\Delta p_y = 2mv_y$, wo m die Masse des Atoms ist (dies ist der auf die rechte Wand übertragene Impuls). Nach der **Zeit** $\Delta t = 2l/v_y$ kehrt das Atom, das inzwischen von der gegenüber liegenden (linken) Wand nochmals reflektiert wurde, wieder an die rechte Wand zurück und der Vorgang wiederholt sich; d.h. es wird ständig Impuls an die Wand übertragen, wobei

$$\Delta p_y / \Delta t = 2mv_y / (2l/v_y) = mv_y^2 / l.$$

Nach *Newton* ist aber eine zeitliche **Impulsänderung** gleich einer **Kraft**, $\Delta p_y / \Delta t = F_y$; die wiederholten Stöße des Atoms mit der Wand erzeugen eine Kraft F_y auf die Endwand (nach außen). Dies ist der Ursprung des **Gasdrucks** P , wobei **Druck** = **Kraft**/Fläche:

$$P = F_y / A = mv_y^2 / lA = mv_y^2 / V .$$

Wir erhalten also für das Produkt PV :

$$PV = mv_y^2 = 2 E_{\text{kin},y} .$$

In einem **wirklichen** Gas haben die Atome Geschwindigkeiten nicht nur bei einem *festen Wert* $\pm v_y$; die Geschwindigkeiten sind vielmehr **verteilt** über die **Raumrichtungen** x,y,z und über einen großen Bereich von Geschwindigkeits**beträgen** (*Maxwell-Boltzmann-Verteilung*). Außerdem hat ein wirkliches Gas **viele** Atome (Anzahl $N = \nu N_A$, mit ν = Molzahl und N_A = Avogadro'sche Zahl).

Wir müssen daher die rechte Seite der obigen Gleichung mit N multiplizieren und $E_{\text{kin},y}$ durch die **gesamte mittlere** kinetische Energie $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ ersetzen.

Da die **Raumrichtungen** alle **äquivalent** sind, verteilt sich die **Energie gleichmäßig** über die drei Richtungen ('*Gleichverteilungssatz*'): es gilt

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \langle E_{\text{kin},x} \rangle + \langle E_{\text{kin},y} \rangle + \langle E_{\text{kin},z} \rangle$$

und

$$\langle E_{\text{kin},x} \rangle = \langle E_{\text{kin},y} \rangle = \langle E_{\text{kin},z} \rangle, \quad \text{d.h.}$$

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = (m/2) \langle v^2 \rangle = 3 \langle E_{\text{kin},y} \rangle.$$

(wo $\langle v^2 \rangle$ = gesamte mittlere quadratische Geschwindigkeit). Wir erhalten dann schließlich für PV eines **idealen Gases**:

$$PV = 2/3 N \langle E_{\text{kin}} \rangle = 2/3 U \quad [2]$$

wobei $U = N \langle E_{\text{kin}} \rangle$ die **innere Energie** (gesamte kinetische Energie aller Atome) des Gases ist. Der Faktor 3 kommt von den 3 **Raumrichtungen** der Bewegung; er heißt '**Anzahl der Freiheitsgrade**' f . Für **molekulare** Gase mit **inneren** Freiheitsgraden (Rotation, Schwingungen) wird $f > 3$. Wir sehen also, dass das Produkt PV proportional der **inneren Energie** des Gases und daher ein Maß für seine Gesamtenergie ist. Gleichung [2] verbindet die **makroskopische** Größe PV mit der **mikroskopischen** Größe $\langle E_{\text{kin}} \rangle$.

Setzen wir nun die Gasgleichung [1] für PV ein, so erhalten wir

$$\nu RT = (2/f) N \langle E_{\text{kin}} \rangle$$

oder

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

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:

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

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

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

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

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 ΔQ bei einer festen Temperatur T **reversibel** übertragen wird, lautet dieses Maß (die '**Entropieänderung**' ΔS):

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

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