

KAPITEL IV

Beispiele von einfachen Systemen

IV.1	Klassisches ideales Gas	47
IV.1.1	Allgemeines ideales Gas	47
IV.1.2	Einfaches ideales Gas	48
IV.1.3	Mehrkomponentiges ideales Gas	49
IV.2	Nicht-ideale Gase	50
IV.2.1	Virialentwicklung	50
IV.2.2	Van der Waals-Fluid	51

In diesem Kapitel wird die Thermodynamik einiger einfache Systeme dargestellt. Hier bezeichnet n die *Molzahl*, d.h. $n = N/\mathcal{N}_A$ mit der Avogadro^(x)-Konstante \mathcal{N}_A , die definitionsgemäß gleich $6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ist. Dazu wird N *Molekülanzahl* statt Teilchenzahl genannt.

IV.1 Klassisches ideales Gas

Bei dem *idealen Gas* handelt es sich um ein Modell für reale Gase, das eine gute Beschreibung unter den üblichen Temperatur- und Druck-Bedingungen darstellt. Somit genügt ein ideales Gas den empirischen Gesetzen von Avogadro (*Bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina von Gas gleich viele Moleküle*) und von Boyle^(y)–Mariotte^(z) (*Bei konstanter Temperatur ist der Druck umgekehrt proportional zum Volumen*).

IV.1.1 Allgemeines ideales Gas

Das allgemeine ideale Gas wird durch die zwei Beziehungen

$$\begin{cases} \mathcal{P}\mathcal{V} = nRT \\ U = nf(T) \end{cases} \quad (\text{IV.1})$$

definiert, wobei $f(T)$ eine beliebige monoton wachsende Funktion der Temperatur alleine bezeichnet, während R eine *universelle* Konstante ist.

Aus diesen Definitionen folgen sofort der isobare Ausdehnungskoeffizient α [Gl. (III.29a)], der Spannungskoeffizient β [Gl. (III.29b)] und die isotherme Kompressibilität κ_T [Gl. (III.29c)]:

$$\alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \kappa_T = \frac{1}{\mathcal{P}}.$$

Somit prüft man, dass α , β und κ_T wieder die Beziehung (III.34) erfüllen. Dazu vereinfacht sich die Mayer-Gleichung (III.35) zu

$$C_{\mathcal{P}} - C_{\mathcal{V}} = nR. \quad (\text{IV.2})$$

Unabhängig von der Wahl der Funktion f in der inneren Energie lässt sich die Gibbs–Duhem-Gleichung in Energiedarstellung (III.7) $N d\mu = -S dT + \mathcal{V} d\mathcal{P}$ entlang einer Isothermen T einfach

^(x)A. AVOGADRO, 1776–1856 ^(y)R. BOYLE, 1627–1691 ^(z)E. MARIOTTE, 1620–1684

integrieren:

$$\mu(T, \mathcal{P}) = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \int_{\mathcal{P}_0}^{\mathcal{P}} \frac{\mathcal{V}}{N} d\mathcal{P} = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}.$$

Nach Multiplikation mit der Molekülanzahl N und unter Nutzung der Beziehung (III.23) zwischen dem chemischen Potential und der freien Enthalpie kommt

$$G(T, \mathcal{P}) = G(T, \mathcal{P}_0) + nRT \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}.$$

Um die weiteren thermodynamischen Potentiale bestimmen zu können, muss die innere Energie besser präzisiert werden.

IV.1.2 Einfaches ideales Gas

Das Modell eines einfachen idealen Gases entspricht dem des allgemeinen idealen Gases mit einer zusätzlichen Bedingung, und zwar, dass die innere Energie U proportional zur Temperatur ist. Anders gesagt wird das einfache ideale Gas durch

$$\begin{cases} \mathcal{P}\mathcal{V} = nRT \\ U = ncRT \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

definiert, mit der *universellen Gaskonstante*⁽⁷⁾ $R \approx 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und einer dimensionslosen Konstante c , die von der Natur des Gases abhängt.

Aus diesen Definitionen kann man die Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung $S(U, \mathcal{V}, n)$ herleiten, wobei die Molzahl n die Rolle der Molekülanzahl unter den extensiven Zustandsvariablen übernimmt. Als Anfangspunkt lohnt es sich, die Gibbs–Duhem–Gleichung in Entropiedarstellung

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + \mathcal{V} d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$

zu nehmen, die sich aus Gl. (III.8) und dem totalen Differential der Gl. (III.10) ableiten lässt. Unter Nutzung dieser Gleichung und der Definition (IV.3) ergibt sich

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{U}{N} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\mathcal{V}}{N} d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right) = \frac{cR}{\mathcal{N}_A} T d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{R}{\mathcal{N}_A} \frac{T}{\mathcal{P}} d\left(\frac{\mathcal{P}}{T}\right).$$

Unter vorübergehender Vernachlässigung der physikalischen Dimension von den Zustandsgrößen kommt

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{cR}{\mathcal{N}_A} d(\ln T) - \frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{T}{\mathcal{P}}\right) = -\frac{cR}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{U}{N}\right) - \frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{\mathcal{V}}{N}\right) = -\frac{R}{\mathcal{N}_A} d\left(\ln \frac{U^c \mathcal{V}}{N^{c+1}}\right).$$

Daraus folgt durch Integration von einem durch den Index 0 gekennzeichneten Bezugszustand bis einem beliebigen Zustand (U, \mathcal{V}, N)

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\frac{R}{\mathcal{N}_A} \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{N_0}{N}\right)^{c+1} \right].$$

Dies ist die sog. *chemische Zustandsgleichung* für die intensive Zustandsgröße μ/T .

Mit der integralen Form (III.10) der Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung ergibt sich dann

$$S(U, \mathcal{V}, n) = \frac{U}{T} + \frac{\mathcal{P}\mathcal{V}}{T} - \frac{\mu N}{T} = \frac{n}{n_0} S_0 + nR \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \left(\frac{n_0}{n}\right)^{c+1} \right], \quad (\text{IV.4})$$

mit einer Konstante S_0 , die die Entropie des Bezugszustands darstellt.

⁽⁷⁾Seit 2019 gilt definitionsgemäß $R \equiv 8,31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Diese Funktion ist stetig, differenzierbar und konkav in U, \mathcal{V}, N , entsprechend den in § III.1.3 c angegebenen Eigenschaften. Dagegen erfüllt diese Entropie nicht den dritten Hauptsatz: für $T \rightarrow 0$, d.h. gemäß Gl. (IV.3) wenn $U/n \rightarrow 0$, divergiert Gl. (IV.4): $S \rightarrow -\infty$. Da das klassische ideale Gas ein Modell ist, und sogar ein klassisches Modell, ist diese Verletzung des dritten Hauptsatzes kein wesentliches Problem und bedeutet nur, dass das Modell bei kleinen Temperatur nicht gültig ist.

Die Ableitung der Entropie (IV.4) nach dem Molekülanzahl liefert $-\mu/T$ in Abhängigkeit von U/N und \mathcal{V}/N , die mithilfe der Definitionen (IV.3) durch die Temperatur und den Druck ausgedrückt werden können. Somit erhält man

$$\mu(T, \mathcal{P}) = \mu(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0} \quad (\text{IV.5})$$

mit $\mu(T, \mathcal{P}_0) \equiv \frac{(c+1)RT}{\mathcal{N}_A} \left(1 - \ln \frac{T}{T_0}\right) - \frac{T}{N_0} S_0$, wobei S_0 implizit von \mathcal{P}_0 abhängt.

Man prüft mithilfe der Definitionen (IV.3), dass für den Bezugszustand gilt

$$N_0 \mu(T_0, \mathcal{P}_0) = n_0(c+1)RT_0 - T_0 S_0 = U_0 + \mathcal{P}_0 \mathcal{V}_0 - T_0 S_0 = G_0,$$

in Übereinstimmung mit der allgemeinen Beziehung (III.23).

Aus der Fundamentalgleichung (IV.4) können alle thermodynamischen Eigenschaften des einfachen idealen Gases hergeleitet werden. Setzt man z.B. die innere Energie (IV.3) in Gl. (IV.4) ein und leitet man nach T ab, so ergibt sich die isochore Wärmekapazität. Die Mayer-Gleichung (IV.2) gibt dann die isobare Wärmekapazität

$$C_{\mathcal{V}} = ncR \quad , \quad C_{\mathcal{P}} = n(c+1)R. \quad (\text{IV.6})$$

Somit sind die molaren Wärmekapazitäten $C_{\mathcal{V},\text{mol}} = cR$, $C_{\mathcal{P},\text{mol}} = (c+1)R$ konstant, unabhängig von T, \mathcal{P} oder \mathcal{V} .

Für monoatomare ideale Gase — was eine gute Näherung für Edelgase (He, Ne, Ar...) bei Temperaturen $10^2 \lesssim T \lesssim 10^4$ K darstellt⁽⁸⁾ — ist $c = \frac{3}{2}$. Für diatomare Gase wie O_2 oder NO gilt $c = \frac{5}{2}$ für $10^2 \lesssim T \lesssim 10^3$ K und $c = \frac{7}{2}$ für $10^3 \lesssim T \lesssim 10^4$ K.

IV.1.3 Mehrkomponentiges ideales Gas

Sei jetzt in einem Volumen \mathcal{V} ein Gemisch mehrerer einfacher idealer Gase mit jeweiligen Molekülanzahlen N_j bzw. Molzahlen n_j und molaren Wärmekapazitäten $C_{\mathcal{V},\text{mol},j} = c_j R$.

Man kann zeigen, dass die Fundamentalgleichung in Entropiedarstellung in der Form

$$S(U, \mathcal{V}, n_1, \dots, n_r) = \sum_{j=1}^r \frac{n_j}{n_0} S_{0,j} + \left(\sum_{j=1}^r n_j c_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + \sum_{j=1}^r n_j R \ln \left(\frac{\mathcal{V}}{\mathcal{V}_0} \frac{n_0}{n_j} \right), \quad (\text{IV.7a})$$

mit der inneren Energie

$$U = \left(\sum_{j=1}^r n_j c_j \right) RT \quad (\text{IV.7b})$$

umgeschrieben werden kann, wobei T die Rolle eines Parameters spielt, der sich mit der Temperatur des Gasgemisches gleichstellen lässt.

Der Vergleich dieser Gleichungen mit der Entropie (IV.4) eines einfachen idealen Gases zeigt, dass die Entropie des Gasgemisches gleich der Summe der Entropien der einzelnen Gase ist, wenn jedes Gas dasselbe Volumen bei derselben Temperatur alleine besetzt. Zudem ist die innere Energie des Gemisches gleich der Summe der inneren Energien der einfachen Gase bei derselben Temperatur.

⁽⁸⁾Bei tieferen Temperaturen nähert sich der Flüssigkeitszustand, während bei höheren Temperaturen die Atome ionisiert werden können.

Außerdem liefert die Ableitung der Beziehung (IV.7a) nach dem Volumen die Zustandsgleichung

$$\frac{\mathcal{P}}{T} = \sum_j n_j \frac{R}{\mathcal{V}}, \quad (\text{IV.8})$$

identisch der Zustandsgleichung eines einfachen idealen Gases. Ein ideales Gasgemisch verhält sich also wie ein einfaches ideales Gas, dessen Wärmekapazität durch die Summe der gewichteten Wärmekapazitäten der einzelnen Komponenten gegeben wird [Gl. (IV.7b)]:

$$c = \sum_{j=1}^r \frac{n_j}{n} c_j \quad \text{mit} \quad n = \sum_{j=1}^r n_j.$$

Schließlich findet man durch Ableitung der Entropie (IV.7a) nach N_j bei konstanter U , konstantem Volumen \mathcal{V} und konstanter $N_{k \neq j}$ das chemische Potential des j -ten einfachen Gases

$$\mu_j(T, \mathcal{P}) = \mu_j(T, \mathcal{P}_0) + \frac{RT}{\mathcal{N}_A} \ln \frac{\mathcal{P}_j}{\mathcal{P}_0},$$

ähnlich Gl. (IV.5) mit dem *partiellen Druck* $\mathcal{P}_j \equiv \frac{n_j}{n} \mathcal{P}$ anstelle des Drucks \mathcal{P} .

Somit ist das chemische Potential eines Bestandteils eines idealen Gasgemisches gleich dem chemischen Potential, das dieser Bestandteil hat, wenn er sich alleine bei derselben Temperatur und unter dem partiellen Druck befindet.

IV.2 Nicht-ideale Gase

Während sich reale Gase im verdünnten Regime in guter Näherung als ideale Gase verhalten, treten bei höheren Dichten wichtigere Abweichungen vom Modell auf. In diesem Abschnitt wird zunächst eine allgemeine Parametrisierung für die Beschreibung der Eigenschaften solcher realen Gase dargestellt (§ IV.2.1). Dann wird in § (IV.2.2) das Modell des van der Waals^(aa)-Fluids eingeführt, das sowohl den gasförmigen als auch den flüssigen Zustand beschreiben kann.

IV.2.1 Virialentwicklung

Für ein beliebiges thermodynamisches System mit Volumen \mathcal{V} und Molzahl n wird das *molare Volumen* durch $v \equiv \mathcal{V}/n$ definiert. Mit dessen Hilfe lässt sich die Zustandsgleichung des klassischen idealen Gases als

$$\frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{R}{v}$$

umschreiben.

Im Fall eines realen klassischen Gases wird die Zustandsgleichung als eine Entwicklung in Potenzen von $1/v$ geschrieben:

$$\frac{\mathcal{P}}{T} = \frac{R}{v} \left[1 + \frac{B_2(T)}{v} + \frac{B_3(T)}{v^2} + \dots \right]. \quad (\text{IV.9})$$

Diese Reihenentwicklung wird *Virialentwicklung* genannt und $B_2(T)$, $B_3(T)$... werden jeweils als zweiter, dritter ... *Virialkoeffizient* bezeichnet. Diese Koeffizienten hängen von den mikroskopischen Wechselwirkungen zwischen der Gasmoleküle ab, können aber auf der makroskopischen Ebene phänomenologisch ermittelt werden.

^(aa)J. D. VAN DER WAALS, 1837–1923