

212 Die thermische Zustandsgleichung des idealen Gases und die Ungrößen Entropie und chemisches Potenzial

ZUSAMMENFASSUNG

In der thermischen Zustandsgleichung des idealen Gases kommen die vier Größen Druck, Volumen, Temperatur und Stoffmenge vor. Zwei Größen fehlen aber in der Gleichung: die zur Temperatur konjugierte Entropie und das zur Stoffmenge konjugierte chemische Potenzial. Aber auch für sie gelten einfache Zusammenhänge.

Gegenstand

Es scheint Konsens darüber zu bestehen, dass die allgemeine Gasgleichung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

die wichtigste Gleichung zur Beschreibung der Thermodynamik der Gase ist. Sie ist meist auch die einzige, die in Schule und Hochschule behandelt wird.

Zustandsgleichungen beschreiben reale Systeme, gewöhnlich Materie, und Materie ist kompliziert. Was für ein Glück, dass sich Gase in guter Näherung durch eine so fantastisch einfache Zustandsgleichung beschreiben lassen. Es kommt nicht eine einzige Materialkonstante darin vor (außer man macht's wie die Meteorologen, bei denen statt der Stoffmenge die Masse steht, sodass die Gaskonstante materialabhängig wird, eine Art Masochismus sozusagen). Und sie gilt nicht nur für die normalen Gase; auch andere Systeme, die man gar nicht als Gase bezeichnet, befolgen das Gesetz: Stoffe in verdünnter Lösung.

Gewiss, Gase haben, auch wenn sie hinreichend ideal sind, individuelle und komplizierte Eigenschaften, und darum braucht man manchmal außer der allgemeinen Gasgleichung noch andere Zustandsgleichungen, etwa die kalorische Zustandsgleichung. Uns interessiert hier aber nur die allgemeine Gasgleichung.

Mängel

Wir stellen eine nahe liegende Frage: Welche Variablen hat das betrachtete System, d.h. das Gas? Man kann natürlich sagen: beliebig viele – denn es steht uns frei beliebig viele zu konstruieren oder definieren.

Wenn wir nach den Variablen im Rahmen der bewährten Regeln der Physik und hier speziell der Thermodynamik fragen, gehen wir anders vor: Wir schreiben die Gibbs'sche Fundamentalform auf:

$$dE = TdS - pdV + \mu dn \quad (2)$$

Sie sagt uns, dass die Energie unseres Systems auf drei Arten geändert werden kann, nämlich indem wir die Entropie S , das Volumen V oder die Stoffmenge n ändern, oder auch zwei davon gleichzeitig oder alle drei gleichzeitig. In anderen Worten: Unser System hat drei Freiheitsgrade. Das haben wir entschieden, indem wir Gleichung (2) hingeschrieben haben. (Wir hätten auch anders entscheiden können: z. B., dass wir die Stoffmenge des Gases nicht verändern wollen. Dann hätte wir den Term μdn weggelassen. Oder dass wir das Gas beschleunigen wollen. Dann hätten wir einen Term $\bar{v}d\bar{p}$ hinzugeschrieben.)

Wenn wir uns nun für Gleichung (2) entscheiden und fragen, welches die Variablen des Systems sind, so lautet die Antwort: an erster Stelle die Energie, und dann noch 6 andere, oder 3 Pärchen, nämlich, S und T , p und V , sowie μ und n .

Schauen wir uns die allgemeine Gasgleichung an, so stellen wir aber fest, dass zwei der 6 Variablen nicht vorkommen. Wo sind die geblieben? Wir können natürlich sagen: Glück gehabt. Wenn die noch da wären, wäre die Gleichung vielleicht viel komplizierter. Außerdem und vor allem: Glück gehabt, denn S und μ sind gerade die Größen, mit denen man vielleicht nicht so viel am Hut hat.

Dass sie nicht vorkommen, ist auch aus folgendem Grund ganz praktisch: Das System hat drei Freiheitsgrade, Gleichung (1) hat 4 Variablen. Man kann also aus drei willkürlich vorgebbaren die vierte berechnen.

Für den, der dabei bleibt, nach den beiden Größen S und μ zu fragen, ist die Frage aber nicht beantwortet: Wie verhalten sich S und μ , wenn man an den anderen Variablen dreht?

Es gibt natürlich Zusammenhänge, die man ohne zusätzliche Information über die Natur des Systems nicht rausbekommt, etwa: Wie hängt die Temperatur von der Entropie ab bei festgehaltenem Volumen und festgehaltener Stoffmenge. Darüber verrät uns Gleichung (1) nichts. Denn eine Zustandsgleichung ist eine Zustandsgleichung. Sie ist keine Hamilton- Lagrange- oder Massieu-Gibbs-Funktion, die alle Information über das System enthält.

Trotzdem: Kann man ohne weitere Information denn gar nichts über das chemische Potenzial und die Entropie aussagen? Selbstverständlich kann man das. Eine kurze Rechnung führt (ausschließlich unter Verwendung von Gleichung (1)!) zu

$$S(V) - S(V_0) = n \cdot R \cdot \ln \frac{V}{V_0} \quad (3)$$

$$\mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

Gleichung (4) kann man auch in der Form

$$\mu(p) - \mu(p_0) = R \cdot T \cdot \ln \frac{c}{c_0} \quad (5)$$

schreiben, wo c die Konzentration ist.

Die drei Gleichungen gelten für Prozesse, bei denen V bzw. p verändert, die Temperatur aber konstant gehalten wird.

Auch hier geht natürlich keine Materialkonstante ein.

Gleichung (3) sagt uns, dass bei konstanter Temperatur die Entropie mit dem Volumen zunimmt. Oder mit anderen Worten: Wenn sich ein Gas bei konstanter Temperatur ausdehnt, nimmt es Wärme auf.

Gleichung (4) sagt uns: Das chemische Potenzial nimmt (bei konstanter Temperatur) mit dem Druck zu. Aus der Gleichung folgt unmittelbar das Massenwirkungsgesetz. (Man kann auch sagen, Gleichung (4) ist das Massenwirkungsgesetz.) Sie gestattet auch, die barometrische Höhenformel in wenigen Zeilen herzuleiten, ohne dass man Kräftegleichgewichte zu Hilfe nehmen müsste.

Gleichung (5) sagt uns unter anderem: Der Antrieb für die Diffusion eines Stoffes zwischen zwei Stellen, an denen die Konzentration sich um einen Faktor 10 unterscheidet, ist immer derselbe, egal, ob es von 0,1 nach 0,01 mol/l geht, oder von 0,00001 nach 0,000001 mol/l. Sie ist zuständig für die Funktion jeder elektrochemischen Zelle.

Auch die Gleichungen (3) bis (5) sind mathematisch einfach, und sie sind Ausdruck einer Faustregel: Beim idealen Gas geht alles linear oder logarithmisch.

Herkunft

Der Grund für die stiefmütterliche Behandlung der Gleichungen (3) bis (5) ist wohl, dass man ein etwas distanzierendes Verhältnis zu den Größen μ und S hat. Eine Folge ist, dass man viele interessante Fragen, die man mit ihrer Hilfe beantworten könnte, gar nicht erst stellt.

Entsorgung

Auch ohne dass man, oder noch bevor man die kalorische Zustandsgleichung behandelt, stellt man für das ideale Gas auch die Gleichungen (3) bis (5) auf. Ein Nebeneffekt ist, dass die thermische Zustandsgleichung in ihrer Wichtigkeit etwas zurechtgerückt wird. Genauso, wie man Gleichung (3) oder (4) aus (1) herleiten kann, so kann man auch Gleichung (1) aus (3) oder (4) herleiten.