

12. Gase

Materie kommt in drei Aggregatzuständen vor: Fest, flüssig und gasförmig. Bei niedrigen Temperaturen werden alle Stoffe außer Helium fest, mit wachsender Temperatur erreicht man den Schmelzpunkt und bei noch höherer Temperatur den Siedepunkt. Bei genügend hoher Temperatur liegen alle Stoffe schließlich in der Gasphase vor. In dieser Vorlesung wollen wir uns mit dem gasförmigen Zustand der Materie, kurz mit den Gasen, beschäftigen. Ihre Eigenschaften sind besonders einfach, da es sich um hochverdünnte Materie handelt.

12.1 Avogadrosche Zahl

Heute wissen wir, dass Materie aus Atomen und Molekülen aufgebaut ist. Wir wollen hier nur sog. reine Stoffe betrachten, die aus einer Sorte von Atomen bzw. Molekülen - kurz aus einer Sorte von Teilchen - bestehen. Luft ist ein Gemisch aus Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd und Edelgasen und damit kein reiner Stoff.

Wie viele Teilchen sind nun in einem bestimmten Volumen eines reinen Stoffes enthalten, z.B. in einem Gramm Wasser oder in einem Liter Sauerstoffgas? Diese Frage beschäftigte die Physik während des gesamten 19. Jahrhunderts, und selbst Einsteins Doktorarbeit aus dem Jahre 1905 mit dem Titel "Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen" stellte eine weitere Methode vor, diese fundamentale Zahl zu bestimmen.

Die meisten Verfahren, auch das von Einstein, beruhen darauf, zunächst die Größe der Teilchen, aus denen die Substanz besteht, zu bestimmen. Ein sehr einleuchtendes, aber nicht besonders genaues Experiment ist der Ölfleckversuch, aus dem man den Durchmesser der Ölmoleküle $d \approx 10^{-9}$ m bestimmen kann.

Versuch: Bestimmung der Größe von Ölmolekülen

Ein wenig Öl, das man auf eine genügend große Wasserfläche aufbringt, breitet sich zu einer sehr dünnen zusammenhängenden Ölschicht aus. Eine naheliegende Annahme ist, dass in dieser Schicht die Moleküle nicht mehr übereinander, sondern nur noch nebeneinander liegen. Dann ist die Schichtdicke d gleich dem Durchmesser der Moleküle. Die Dicke der Schicht lässt sich aus dem Volumen V_T des Tropfens und der Fläche der Schicht A berechnen. Hat die Schicht eine kreisförmige Fläche mit dem Durchmesser D , so gilt

$$A = \pi D^2/4 \quad \text{und} \quad d = V_T/A.$$

Wie aber bestimmt man V_T ? Man zählt einfach ab, wie viele Tropfen 1 cm^3 enthält. Das hängt natürlich von der Öffnung der Bürette oder Pipette ab. Da uns jedoch nur die Größenordnung interessiert, gehen wir von 100 Tropfen/ cm^3 aus.

Nun besteht die Flüssigkeit nicht aus reinem Öl, sondern aus einer Mischung von Triolein und Leichtbenzin im Verhältnis 1 : 1000, d.h. in einem Tropfen ist nur $1/100 \cdot 1/1000 \text{ cm}^3 = 10^{-5} \text{ cm}^3$ "Öl". Beim Aufbringen des Tropfens auf die Wasserfläche verdunstet das Leichtbenzin und nur das "Öl" bleibt übrig. Hätte man diese Verdünnung nicht vorgenommen, so brauchte man eine sehr viel größere Wasserfläche als sie uns im Hörsaal zur Verfügung steht.

Bestreut man die Wasseroberfläche mit Bärlappsamen oder Mehl und bringt den Tropfen auf, so erhält man schließlich einen runden Fleck mit dem Durchmesser von etwa 10 cm oder einer Fläche von der Größenordnung $A \approx 100 \text{ cm}^2$. Daraus ergibt sich für die Dicke der Schicht

$$d = 10^{-5} \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^2 = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ m} = 1 \text{ nm}$$

Daraus ergibt sich: Der Durchmesser der Öl-Moleküle ist nicht größer als ein Milliardstel Meter.

Wenn man annimmt, dass in flüssigem Öl die Moleküle relativ eng gepackt sind, dann erhält man für die Zahl N der Ölmoleküle in einem gegebenen Volumen V

$$N \approx V / d^3,$$

für $V = 1 \text{ cm}^3$ also $N = 10^{21}$. Eine unvorstellbar große Zahl! Eine 1 mit 21 Nullen, für die man in der Umgangssprache keinen Namen wie Billiarde oder Trilliarde mehr hat, weil sie in dem täglichen Leben nicht vorkommt. Auch die Wissenschaft hat keinen besonderen Namen geprägt.

Für eine andere Substanz ist die Anzahl der in einem cm^3 enthaltenen Teilchen im allgemeinen eine völlig andere. Da dies recht lästig ist, hat man nach substanz-abhängigen Mengen gesucht, die die gleiche Anzahl von Teilchen enthalten.. Hierzu wurde die Größe "Stoffmenge" mit der Einheit "1 Mol" eingeführt. Schon im 18. Jahrhundert hatten die Chemiker herausgefunden, dass die Atome verschiedener Elemente verschiedene Massen haben. Nimmt man die Masse m_{H} des leichtesten Atoms, des Wasserstoffatoms, als Einheit, dann gilt z.B. für ein Kohlenstoffatom $m_{\text{C}} = 12 m_{\text{H}}$ und für ein Sauerstoffatom $m_{\text{O}} = 16 m_{\text{H}}$. Jedem Atom oder Molekül kann man auf diese Weise eine relative Atom- bzw. Molekülmasse zuordnen. Damit enthalten z.B. 16 g Sauerstoff genau so viele Atome wie 12 Gramm Kohlenstoff. Man definiert 1 mol einer Substanz als die Stoffmenge, die genauso viele Teilchen enthält wie 12 g Kohlenstoff. Diese Zahl wird Avogadrosche oder Loschmidtsche Zahl N_{A} genannt. Sie ist eine für alle Stoffe gültige Zahl und hat den Wert

$$N_{\text{A}} = 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Die hohe Genauigkeit des heutigen Wertes beruht im wesentlichen auf Untersuchungen von Festkörpern mit Röntgenstrahlen, mit denen man in einem Kristall den Abstand der Atome sehr genau bestimmen kann.

12.2 Verteilung der Teilchengeschwindigkeiten in einem Gas

In einem Gas haben die Teilchen viel Platz, während sie im festen oder flüssigen Aggregatzustand relativ eng gepackt sind. Eine einfache Abschätzung macht das deutlich. 1 mol Wasser (18 g) hat im flüssigen Zustand ein Volumen von 18 cm^3 und würde im dampfförmigen Zustand unter Normalbedingungen einen Raum von 22,4 l erfüllen. Damit umgibt jedes Molekül etwa das 1000fache seines Eigenvolumens als leerer Raum. Zusätzlich sollte man wissen, dass die Kräfte, mit denen die Teilchen des Gases untereinander wechselwirken, so kurzreichweitig sind, dass sie erst wirksam werden, wenn sich die Teilchen fast berühren. In der gasförmigen Phase sind also die Teilchen im Mittel soweit von einander entfernt, dass sie keine Kräfte aufeinander ausüben. Das führt zu einer sehr einfachen Beschreibung von Gasen.

Ein Gas kann man sich wie ein dreidimensionales Billardspiel vorstellen. Die Teilchen gleichen den Billardbällen, die geradlinig durch den Raum fliegen, am Rand reflektiert werden und von Zeit zu Zeit gegeneinander stoßen. Auch die Kräfte zwischen Billardbällen sind kurzreichweitig. Wenn man das Verhältnis des mittleren Abstands zur Teilchengröße in einem Gas auf den mittleren Abstand von Kugeln auf einem Billardtisch überträgt, kommt man darauf, dass sich die Kugeln im Mittel in einem Abstand von etwa 50 cm befinden. Während beim Billardspiel zunächst immer nur eine Kugel rollt, bewegen sich in einem Gas alle Teilchen zu gleicher Zeit, allerdings mit verschiedenen Geschwindigkeiten und in unterschiedliche Richtungen. Es handelt sich um eine ungeordnete Bewegung.

Die Verteilung der Geschwindigkeiten in einem Gas kann man bestimmen, indem man einige Teilchen des Gases durch eine kleine Öffnung in der Gefäßwand austreten lässt und dann ihre Geschwindigkeit misst. Die Geschwindigkeiten sind durch Richtung und Größe festgelegt. Aus den Experimenten ergibt sich:

1. Eine gleichmäßige Verteilung in alle Richtungen.
2. Die Größen der Geschwindigkeiten verteilen sich um einen Mittelwert v_m , für den man ein einfaches Gesetz erhält

$$\frac{1}{2} m \cdot v_m^2 = \frac{3}{2} \cdot k_B \cdot T.$$

Die mittlere kinetische Energie eines Teilchens mit der Masse m ist direkt proportional zur absoluten Temperatur T , die in dem Gas herrscht, wobei $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K die Boltzmann Konstante ist. Aus der Gleichung ergibt sich: Bei höherer Temperatur bewegen sich die Teilchen schneller. Bei gleicher Temperatur, aber verschiedenen Massen sind die Teilchen mit der kleineren Masse schneller. Zwei Beispiele: Moleküle des Wasserstoffs bewegen sich bei Zimmertemperatur im Mittel mit ca. 2000 m/s und Stickstoffmoleküle mit ca. 500 m/s. Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten können in einem Versuch demonstriert werden.

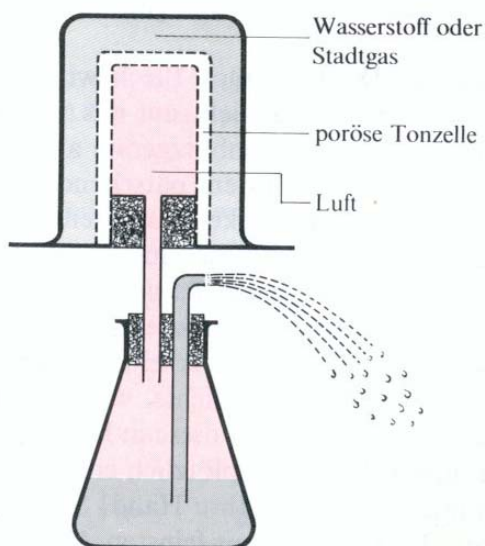


Abb. 12.1: Apparatur zur Demonstration der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Luft

Versuch: Diffusion verschiedener Gase

Wie in Abb. 12.1 dargestellt ist eine poröse Tonzelle auf ein Gefäß, das teils mit Wasser gefüllt ist, gesteckt. Stülpt man über die Zelle ein Becherglas und lässt Wasserstoff hineinströmen, so spritzt aus dem Glasrohr eine kleine Wasserfontäne, da der Wasser-

stoff schneller in die Zelle hinein als die Luft nach außen diffundiert. Entfernt man nach einer gewissen Zeit das Becherglas, so wird ein umgekehrter Effekt sichtbar. Luft wird von außen in das untere Gefäß gesaugt, weil jetzt der Wasserstoff schneller durch die Zellenwand nach außen gelangt, als Luft durch diese Wand ins Innere diffundieren kann.

12.3 Stöße zwischen den Teilchen und zwischen Teilchen und Wand

Das Billardspiel lebt von den Stößen der Kugeln untereinander und den Reflexionen am Rand des Tisches. Dasselbe gilt auch für ein Gas: Die Teilchen eines Gases stoßen mit einem anderen Teilchen zusammen, wenn sich ihre Bahnen kreuzen, oder werden an der Wand reflektiert. Bei einem Stoß werden die Teilchen nicht zerstört, sondern - wie beim Billardspiel - aus ihren jeweiligen Richtungen abgelenkt. Dabei tauschen sie Energie aus, wobei das schnellere Teilchen im Mittel langsamer und das langsamere schneller wird. Es tritt also eine Art Ausgleich auf, den man auch Thermalisierung nennt. Selbst, wenn man zu Beginn eine ganz ungleiche Verteilung der Geschwindigkeiten hätte, würde sich mit der Zeit durch die Stöße eine Verteilung einstellen, deren Mittelwert dem oben angegebenen Gesetz folgt.

Die Teilchen fliegen aber auch gegen die Wände und werden dort - wie beim Billardspiel - in einem elastischen Stoß reflektiert. In einem Gas kann man die Stöße natürlich nicht direkt sehen, aber man kann ihre Effekte messen. Ein Effekt ist der Druck eines Gases: Er äußert sich dadurch, dass auf einen beweglichen Stempel, der

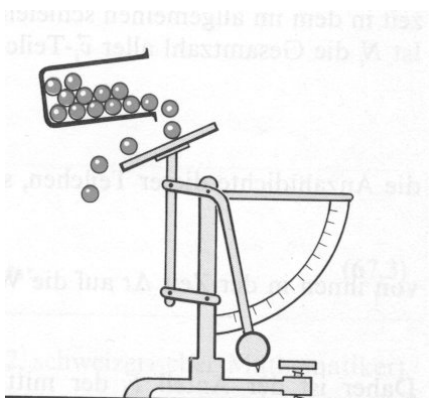


Abb. 12.2: Versuch zur Veranschaulichung des Drucks in einem Gas. Die an dem Teller reflektierten Kügelchen üben eine Kraft auf die Waage aus.

eine Öffnung des Gasbehälters abschließt, eine Kraft F wirkt. Man definiert den Druck p durch $p = F/A$, wobei A die Querschnittsfläche des Stempels ist. Der Druck in einem Gas kommt dadurch zustande, dass seine Teilchen an der Querschnittsfläche des Stempels reflektiert werden und dabei Impuls auf den Stempel übertragen. Der Impulsübertrag pro Zeiteinheit ist äquivalent zu einer Kraft. (siehe Abb. 12.2). Daraus ergibt sich der Zusammenhang

$$p = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot v_m^2 = \frac{1}{3} \rho \cdot v_m^2,$$

worin n die Teilchenzahldichte, m die Masse eines Teilchens, v_m seine mittlere Geschwindigkeit und ρ die Massendichte sind. Diese molekulare Deutung des Gasdrucks war ein großer Triumph der atomaren Beschreibung der Gase, der sog. kinetischen Gastheorie.

Simulation: Modellgas

Bei dem Modellgas, das der Simulation zugrunde liegt, wird die Bewegung der Teilchen sowie die sich daraus ergebende Einstellung des Stempels numerisch berechnet und auf dem Schirm dargestellt. Dabei können die Teilchenzahl, die Teilchengeschwindigkeit und

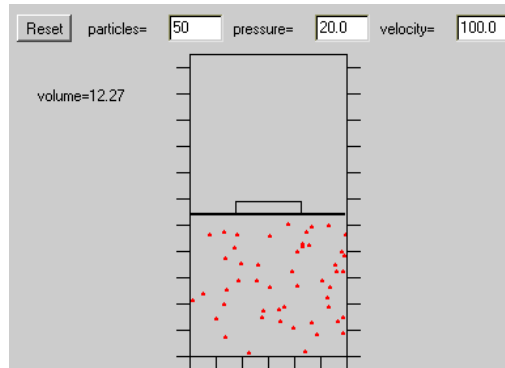


Abb. 12.3: Schirmbild aus dem Simulationsprogramm zum Gasdruck

der äußere Druck (Gewicht auf dem Stempel) verändert werden. Darüber hinaus kann man mit der Maus die seitlichen Behälterwände verschieben. Die Simulation ist im Internet unter folgender Adresse zu finden:

<http://www.phy.ntnu.edu.tw/ntnujava/viewtopic.php?t=42>

12.4 Ungewöhnliche Gase

- 1. Ein besonders verdünntes Gas:** Die uns umgebende Luft ist ein Gemisch aus im wesentlichen Stickstoff (ca. 80%) und Sauerstoff (ca. 20%). Ein Molvolumen von 22,4 l enthält N_A Luftmoleküle. Mit wachsender Höhe über dem Erdboden wird die Luft immer "dünner", in einer Höhe von 5500 m ist die Dichte auf die Hälfte abgefallen, in 11 km auf ein Viertel usw., bis in einer Höhe von ca. 400 km nur noch ein Luftmolekül pro cm^3 vorhanden ist und weiter außen noch weniger. Diese Abschätzung setzt allerdings eine konstante Temperatur von ca. 300 K voraus. Betrachtet man die Verhältnisse in den Tiefen des Weltalls, so besteht das intergalaktische Gas im Wesentlichen aus Wasserstoff und Helium im Massenverhältnis 3:1. Dies ist bekannt u.a. aus der Untersuchung der Absorptionslinien von Wasserstoff und Helium im Sternenlicht, das auf seinem Weg zu uns den intergalaktischen Raum durchquert hat. Ganz bemerkenswert ist die niedrige Dichte des intergalaktischen Gases von etwa einem Atom pro m^3 .
- 2. Ein besonders heißes Gas:** Im Innern unserer Sonne herrscht eine Temperatur von etwa 15 Mio. K und eine Dichte von 10^5 kg/m^3 während Wasserstoff unter Normalbedingungen eine Dichte von $0,1 \text{ kg/m}^3$ hat. Wegen der hohen Temperatur besteht das Gas nicht mehr aus Wasserstoffmolekülen und Heliumatomen, sondern es ist ionisiert, d.h. die Elektronen haben sich von den Atomkernen getrennt. Das Gas im Innern der Sonne besteht also aus Elektronen und den Kernen des Wasserstoffs und des Heliums, die unabhängig von einander umherfliegen. Solche Gase nennt man Plasmen.
- 3. Ein Gas aus Photonen:** Nach der Quantentheorie hat Licht auch den Charakter von Teilchen, die man Photonen nennt. Könnte man auch diese in einen Behälter

einsperren wie die Moleküle des Wasserstoffgases? Im gewissen Sinne ja. Allerdings wechselwirken sie nicht untereinander, sondern nur mit den Wänden. Man nennt ein solches System ein Photonengas. Auch hier gilt für die Energie der Photonen ein Gesetz ähnlich dem für die Teilchen, nämlich für die mittlere Energie eines Photons gilt

$$E_{\text{Photon}} = 3 \cdot k_B \cdot T,$$

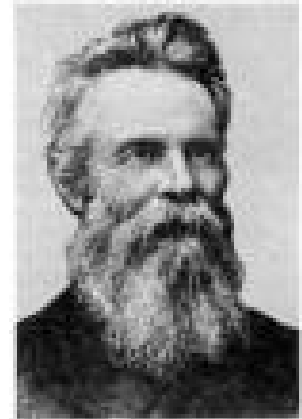
wobei T die Temperatur der Behälterwände und damit die Temperatur des Photonengases ist. Die mittlere Photonenenergie wächst mit der Temperatur ähnlich wie die mittlere kinetische Energie eines Teilchens in einem normalen Gas.

Gibt es auch eine Avogadro'sche Zahl für Photonen? Nein! Die Zahl der Photonen in einem gegebenen Volumen wächst mit der Temperatur wie T^3 . Als Beispiel haben wir die Zahl der Photonen in einem Volumen von 22,4 l und bei Zimmertemperatur zu $N_p = 10^{13}$ berechnet. Diese Zahl N_p ist um einen Faktor 60 Milliarden kleiner als die Avogadro'sche Zahl N_A . Man kann die Zahl der Photonen in einem Volumen bei gleichbleibender Temperatur auch nicht erhöhen.

Wie kommen nun die Photonen in einen evakuierten Behälter? Die Wände des Behälters, die auf einer bestimmten Temperatur sind, strahlen automatisch Photonen in den Raum, bis ein sog. thermisches Gleichgewicht erreicht ist.

12.5 Biographie Joseph Loschmidt (1821 – 1895)

Geboren wurde Josef Loschmidt in Putschirn (Pocerny), einem kleinen tschechischen Ort in der Nähe von Karlsbad. Da seine Eltern zu den armen böhmischen Bauern gehörten, verlebte er eine armselige Kindheit. Ein Pfarrer, der die Begabung des jungen Josef entdeckte, wurde zu seinem ersten Förderer und überredete seine Eltern, ihn auf eine höhere Schule zu schicken. So ging er dann zunächst auf eine Klosterschule und anschließend ab 1837 nach Prag. Im Anschluss an die Schulzeit studierte er zwei Jahre Philosophie und Mathematik an der Prager Karls-Universität, wo er seinen zweiten wichtigen Förderer, den Philosophie-Professor Franz Exner traf. Da dessen Sehfähigkeit stark eingeschränkt war, machte er Loschmidt zu seinem persönlichen Vorleser. Exner war bekannt für seine innovativen Schulreformen, die die Verbreitung des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts anstrebten. Er riet Loschmidt, der bald sein persönlicher Freund wurde, die Mathematik auch auf psychologische Phänomene anzuwenden. Auch wenn Loschmidt hierbei keinen Erfolg hatte, so wurde er dadurch zu einem sehr befähigten Mathematiker.



Im Alter von 20 Jahren zog Loschmidt nach Wien, wo er von den Physik- und Chemievorlesungen am polytechnischen Institut und an der Universität begeistert war. Sein Studium verdiente er sich durch Privatunterricht. Nachdem er 1846 am Polytechnikum ein Abschlussexamen in Physik und Chemie abgelegt hatte, das in etwa einem bachelor's degree gleichkommt, gelang es ihm nicht, eine akademische Anstellung zu bekommen. Er hatte nun verschiedene Ideen, wie sein zukünftiges Leben aussehen sollte; z.B. dachte er ernsthaft daran, in die neue Welt auszuwandern. Doch dann zog er eine Stellung in einer Papierfabrik vor und gründete schließlich in der Nähe von Wien

eine Fabrik zur Herstellung von Kaliumnitrat, die er jedoch wegen Geldmangels wieder aufgeben musste.

Im Jahre 1856 wurde Loschmidt dann Gymnasiallehrer in Wien und unterrichtete die Fächer Physik, Chemie, Mathematik und Buchhaltung. Da die Schule ihm ermöglichte, in einem kleinen Laboratorium auch eigene Experimente auszuführen, hatte er bald genügend Ergebnisse, die er 1861 in seiner ersten Veröffentlichung zusammenfasste. Hierin enthalten waren Strukturformeln, die der vorherrschenden chemischen Lehrmeinung zuwiderliefen. So wies Kekule die Arbeiten "dieses unbekanntes Lehrers ohne Dokortitel" total zurück.

Loschmidts weitere Arbeiten befassten sich mit der Berechnung der Größe von Luftmolekülen und der Bestimmung der Anzahl der Molekülen in einem bestimmten Gasvolumen, der sog. Loschmidtschen oder Avogadroschen Zahl. Die Bestimmung der Molekülgröße brachte Loschmidt bald Anerkennung und so bekam er 1866 auf Drängen von Josef Stefan eine Anstellung an Fakultät der Universität Wien. Nachdem auch Maxwell dem Loschmidtschen Weg folgte, um die Moleküldurchmesser verschiedener Gase zu berechnen, ging seine Karriere steil nach oben. 1872 wurde er ordentlicher Professor, ferner Mitglied der kaiserlichen Akademie und Ehrendoktor der Philosophie.

Durch die Ermittlung der universellen Konstanten, die auf immer mit seinem Namen (im Ausland mit dem von Avogadro) verbunden ist, schuf er sich ein unvergängliches Denkmal. Ihm gelang bereits zu einer Zeit, als Atome und Moleküle noch hypothetischen Charakter hatten, die erste vernünftige Abschätzung der Molekülgröße.