

Molekular-Hypothese.

32. Man glaubt jetzt nicht mehr an die unendliche Teilbarkeit der Materie; im Gegenteil nimmt man an, daß sie aus physikalisch und mechanisch unteilbaren Partikelchen besteht, die man als Moleküle bezeichnet. Der Beweis für die Berechtigung dieser Annahme liegt auf rein physikalischem Gebiete und soll uns hier nicht aufhalten.

Ein reiner Körper ist ein solcher, bei dem alle Moleküle gleich sind; eine Mischung besteht aus nebeneinander liegenden verschiedenartigen Molekülen.

33. Kinetische Gastheorie. Man nimmt heutzutage an, daß die Gasmoleküle eine geradlinige Bewegung besitzen, die ihnen gestattet, schnell ihre Lage in dem Raum, der sie umschließt, zu verändern, da dieser Raum im Verhältnis zum eigentlichen Volumen der Moleküle (Covolumen) sehr groß ist, wie die außerordentlich große Volumenverringerung beweist, der die Gase bei der Verflüssigung unterliegen. Außerdem sind die Moleküle vollkommen elastische Körper. Die Moleküle besitzen nicht alle die gleiche Geschwindigkeit; diese schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen.

Jedes Molekül besitzt eine gewisse Menge kinetischer Energie $\frac{m}{2} u^2$, wenn m seine Masse, u seine Geschwindigkeit ist; es kann auch der Sitz vibrierender und rotierender Bewegungen sein.

Der Druck, den ein Gas auf die Wände eines Gefäßes ausübt, ist bedingt durch die Stöße der Moleküle; er ist gleich dem Widerstand, den diese Wand gegenüber den sie treffenden Molekülen leistet.

Versuchen wir diese Größe zu berechnen. Angenommen, es seien N Gasmoleküle in ein rechtwinkeliges Parallelepipedon vom Volumen V eingeschlossen, dessen Kanten die Länge a , b und c besitzen (Fig. 6). Wir verfolgen ein Molekül, das eine Geschwindigkeit u besitzt und mit der Senkrechten auf die Seite des Würfels die Winkel α , β und γ bildet. Wir können die Geschwindigkeit in drei Komponenten zerlegen, die senkrecht zu den Flächenpaaren verlaufen und die den Wert $u \cos \alpha$,

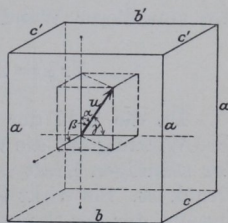


Fig. 6.

$u \cos \beta$, $\frac{1}{2} u \cos \gamma$ besitzen. Die Geschwindigkeitskomponente des Moleküls für das Flächenpaar bc , $b'c'$ ist also $u \cos \alpha$.

Angenommen, das Molekül trifft auf seiner Bahn die Wand bc , ohne anderen Molekülen zu begegnen. Diese an sich unrichtige Annahme ändert nichts an unserer Überlegung. Denn in der Tat, wenn das Molekül ein anderes trifft, das sich mit einer anderen Geschwindigkeit bewegt, so werden beide Körper, die einander treffen, da sie vollkommen elastisch sind, nur ihre Bewegungsmenge miteinander vertauschen. Wir haben also, wenn wir die Geschwindigkeit der Moleküle mit u_1 und u_2 ansetzen

$$m u_1 = m u_2$$

Da die Moleküle gleicher Art sind, besitzen sie auch gleiche Masse, also ist

$$u_1 = u_2$$

Das erste Molekül wird also in seiner Bahn durch das getroffene Molekül ersetzt, das seine Geschwindigkeit übernimmt; alles verläuft, als ob das Molekül seinen Weg ohne Anstoß fortsetzte.

In demselben Augenblick, in dem es auf die Wand des Behälters auftrifft, prallt es in derselben Richtung zurück. Seine Geschwindigkeit bleibt dieselbe, ändert aber das Vorzeichen; aus $+u \cos \alpha$ wird $-u \cos \alpha$.

Diese Veränderung beruht auf der Reaktion der Wand während der Dauer des Stoßes. Folglich ist, wenn r diese Reaktion, t die Dauer des Stoßes

$$r t = 2 m u \cos \alpha$$

Zurückgeworfen, durchläuft das Molekül einen Weg von der Länge a , nämlich die Entfernung zwischen den beiden Flächen bc und $b'c'$ und wird normalerweise von Wand $b'c'$ auf Wand bc zurückgeworfen, die es ein zweites Mal trifft, nachdem es also den Weg $2a$ zurückgelegt hat. Die dazu nötige Zeit beträgt $\frac{2a}{u \cos \alpha}$, da $u \cos \alpha$ die Geschwindigkeit des Moleküls beträgt. Also beträgt die Zahl der auf die Wand bc in der Zeiteinheit ausgeführten Stöße $\frac{u \cos \alpha}{2a}$, die Summe der Impulse, die von dieser Wand in der Zeiteinheit ausgehen, beträgt also

$$\Sigma r t = 2 m u \cos \alpha \times \frac{u \cos \alpha}{2a} = \frac{m u^2 \cos^2 \alpha}{a}$$

Da die Zahl der Stöße in der Zeiteinheit sehr groß ist, so kann ihre Wirkung auf die Wand und folglich auch deren Gegenwirkung der der ständigen Kraft π gleichgesetzt werden, die nichts anderes als der Druck ist. Sie wirkt in der Einheit der Zeit und verursacht somit einen Impuls, der der Summe der einzelnen gleich ist, die durch jeden Einzelstoß hervorgerufen werden.

Also

$$\pi_1 \times 1 = \Sigma r t = \frac{m u^2 \cos^2 \alpha}{a}$$

Dieser Druck ist der, dem die gesamte Fläche bc unterliegt; für die Einheit der Oberfläche beträgt er

$$\frac{m u^2 \cos^2 \alpha}{a \cdot b \cdot c} = \frac{m u^2 \cos^2 \alpha}{V}$$

denn abc ist das Volumen V des Parallelepipeds.

Das Molekül besitzt nun nicht bloß die Geschwindigkeit $u \cos \alpha$, sondern auch die $u \cos \beta$ und $u \cos \gamma$, die senkrecht zu den Seitenpaaren $ab a'b'$ und $ac a'c'$. Auf diese übt es also pro Einheit der Oberfläche den Druck

$$\pi_2 = \frac{m u^2 \cos^2 \beta}{V} \quad \pi_3 = \frac{m u^2 \cos^2 \gamma}{V}$$

Die Gesamtwirkung der Moleküle, die sich auf die 3 Einheiten der Oberfläche erstrecken, die den 3 rechtwinkligen Seiten des Parallelepipeds entsprechen, ist folglich

$$\frac{m u^2 \cos^2 \alpha}{V} + \frac{m u^2 \cos^2 \beta}{V} + \frac{m u^2 \cos^2 \gamma}{V} = \frac{m u^2}{V}$$

Für N Moleküle von der Geschwindigkeit $u_1, u_2, u_3 \dots u_n$ wird sie also

$$\frac{\sum m u^2}{V}$$

Da N sehr groß ist, so wird keine der drei Richtungen, die die Moleküle einschlagen können, bevorzugt sein. Auf die Oberfläche, die den drei Seiten entsprechen, entfällt also dieselbe Zahl von Stößen. Der Druck auf die Einheit der Oberfläche wird also

$$\frac{1}{3} \sum \frac{m u^2}{V}$$

d. h. der Quotient aus einem Drittel der lebendigen Kraft des Gases mit seinem Volumen.

In der Gasmenge sind die Geschwindigkeiten sehr wechselnd, wir können aber annehmen, daß alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit G besitzen, derart, daß die gesamte lebendige Kraft dieselbe bleibt, also der Bedingung entspricht

$$\sum m u^2 = N m G^2, \text{ wobei } G^2 = \frac{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 \dots u_n^2}{N}$$

Der Wert für den Druck wäre dann:

$$p = \frac{N m G^2}{3 V}$$

Nm ist dabei die Menge des Gases und $\frac{Nm}{V}$ die Dichte (auf Wasser bezogen). Aus der Formel können wir dann G berechnen.

Z. B. Ein 1 ccm Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,0000899 g. Der Druck beträgt 1033 g oder 1033×981 Dynen auf

den Quadratcentimeter. In der Druckformel ersetzen wir p und Nm durch ihre Werte, V durch die Einheit. Dann ist:

$$G = \sqrt{\frac{3 \times 1c^2 \times 1033 \times 981 \text{ g} \cdot \text{cm}}{0,0000899 \text{ g} \times 1 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ sec}^2}} = 183\,800 \frac{\text{cm}}{\text{sec.}}$$

Die Geschwindigkeit eines Moleküls Wasserstoff ist also ungeheuer groß; sie erreicht beinahe 2 km in der Sekunde.

Wir sehen, daß für die verschiedenen Gase die Geschwindigkeit G umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ist, wenn der Druck gleich ist. Tatsächlich wird in diesem Falle

$$\frac{dG^2}{3} = \frac{d'G'^2}{3} = \frac{d''G''^2}{3}$$

wenn d , d' , d'' die Dichte auf Wasser bezogen bedeutet.

Da die Dichte des Sauerstoffs 15,87 mal größer als die des Wasserstoffs ist, hat G für dieses Gas bei 0^0 den Wert

$$\frac{1838}{\sqrt{15,87}} = 461 \frac{\text{m}}{\text{sec.}}$$

Anmerkung: Die Geschwindigkeit G ist größer als die mittlere Geschwindigkeit aller Moleküle.

$$\frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \dots}{n} > \frac{a + b + c \dots}{n}$$

Man kann beweisen, daß die mittlere Geschwindigkeit ω gleich ist

$$\sqrt{\frac{8}{3\pi}} G = 0,9213 G$$

Für den Wasserstoff beträgt die mittlere Geschwindigkeit 1694 m.

Die Verteilung der verschiedenen Geschwindigkeiten auf die Moleküle ist sehr ungleich. Es gibt Moleküle, deren Fortbewegungsgeschwindigkeit viel größer oder kleiner ist als die mittlere Geschwindigkeit. Theoretisch kann die Geschwindigkeit zwischen 0 und ∞ liegen.

Die Verteilung der verschiedenen Werte von u läßt sich nach einem verwickelten Gesetz berechnen, das als das Gesetz von Maxwell bekannt ist. Die nachstehende Tabelle gibt eine Idee dieser Verteilung. Von 1000 Sauerstoffmolekülen von 0^0 besitzen

13 bis 14 eine Geschwindigkeit unter			100 Meter
81	82	„	zwischen 100 u. 200 „
166	167	„	200 „ 300 „
214	215	„	300 „ 400 „
202	203	„	400 „ 500 „
151	152	„	500 „ 600 „
91	92	„	600 „ 700 „
76	77	„	über 700 „

Man sieht daraus, daß die Geschwindigkeiten, die erheblich von der mittleren abweichen, die 425 m beträgt, selten auftreten. Aber man wird sich auch erinnern, daß bei der großen Zahl von Molekülen solche vorkommen, die eine weit höhere Geschwindigkeit besitzen als

die mittlere. Drückt man mit W die wahrscheinlichste Geschwindigkeit aus, d. h. diejenige, die man am häufigsten antreffen wird, so werden von 1000 Molekülen 5,5 eine Geschwindigkeit zwischen $2W$ und $3W$ aufweisen. Der Wert W wird durch den Ausdruck gegeben

$$W = \sqrt{\frac{2}{3}G}$$

Für den Wasserstoff beträgt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit 1500 m.

34. Aus den Gesetzen von Gay-Lussac und Mariotte geht hervor, daß, wenn ein Gas sich unter einem Druck p_0 bei 0^0 befindet, bei gleichbleibenden Volumen dieser Druck bei t^0 wird

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t) \dots \dots \dots (1)$$

Wenn man in dieser Formel $t = -273$ setzt, ist $(1 + \alpha t)$ gleich Null und p_t wird 0, d. h. bei dieser Temperatur üben die Gase keinen Druck mehr aus. Diese Temperatur von -273^0 nennt man den absoluten Nullpunkt.

Wenn wir die Temperaturen von diesem Punkt aus als Nullpunkt der Skala in Zentigraden zählen, so werden sie den Temperaturen der gewöhnlichen 100 teiligen Skala gleich sein, wenn man diese um 273^0 vermehrt. Diese Temperaturen nennt man absolute Temperaturen und bezeichnet sie mit T . Setzt man in die Formel (1) absolute Temperatur ein, so wird sie

$$p_t = p_0 \frac{T}{273} \dots \dots \dots (2)$$

Wenn infolge von Temperaturerhöhung Volumen und Druck sich gleichzeitig ändern, werden Druck P und Volumen V , die das Gas bei der Temperatur $T = t + 273$ einnimmt, durch die Gleichung bestimmt

$$\frac{P}{p_t} = \frac{v_0}{V} \dots \dots \dots (3)$$

Setzen wir für p_t in (3) den Wert aus (2), so wird

$$PV = p_0 v_0 \frac{T}{273} \dots \dots \dots (4)$$

Nach dem Mariotteschen Gesetz ist $p_0 v_0$ eine Konstante k . Ersetzt man $\frac{k}{273}$ durch eine Konstante C , so wandelt sich die Formel (4) um in

$$PV = CT \dots \dots \dots (5)$$

Das ist der allgemeinste Ausdruck der Gasgesetze.

Weiter oben sahen wir, daß das Produkt PV auch gleich ist $\frac{1}{3}$ der lebendigen Kraft der Gasmenge; ersetzt man es also in Gleichung (5) durch diesen Wert, so wird

$$\frac{Nm}{3} G^2 = CT$$

Die Schnelligkeit der Fortbewegung der Moleküle ist also proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur des Gases;

sie ist Null bei dem absoluten Nullpunkt; das Gas besitzt dann keine kinetische Energie mehr. Da die Moleküle einer Gasmasse verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, folgt daraus, daß ihre Temperaturen innerhalb weiter Grenzen schwanken müssen; das, was wir die Temperatur eines Körpers nennen, ist nur die mittlere Temperatur der verschiedenen Moleküle, die ihn zusammensetzen und unter denen es viele weit wärmere und weit kältere gibt.

35. Alle die vorhergehenden Überlegungen beziehen sich nur auf Gase, in denen alle Moleküle derselben Art sind.

Mischt man zwei verschiedene Gase, die dieselbe Anfangstemperatur besitzen, so ist der Gesamtdruck gleich der Summe der Druckwirkungen, die jedes Gas für sich ausübt (Gesetz von Dalton).

Die lebendige Kraft des Gemenges ist also gleich der Summe der Kräfte seiner Bestandteile.

Mischt man ferner zwei Gase miteinander, die aufeinander chemisch nicht einwirken können, so beobachtet man keine Temperaturänderung. Scheidet man aus dem Gemenge einen seiner Bestandteile auf noch später zu beschreibendem Wege ab, so besitzt das abgechiedene Gas die Temperatur, die es vor der Mischung besaß.

Diese Erhaltung derselben Temperatur ist nur dann verständlich, wenn die lebendige Kraft der Moleküle sich nicht geändert hat, woraus sich der Schluß ziehen läßt, daß die mittleren lebendigen Kräfte der Moleküle beider Gase, die die Mischung bilden, dieselben sein müssen,

$$\text{d. h. } mG^2 = m_1 G_1^2 \dots \dots \dots (1)$$

Wäre dem nicht so, so müßten die Gasmoleküle, deren mittlere lebendige Kraft größer ist, einen Teil ihrer Energie an die abtreten, deren lebendige Kraft kleiner ist; zugunsten dieser würden sich jene abkühlen und nach der Auflösung des Gemisches in seine Bestandteile müßte man die Erwärmung des einen, die Abkühlung des anderen Bestandteiles wahrnehmen können.

Da beide Gase unter demselben Druck stehen, so kann man dies so ausdrücken:

$$p = \frac{1}{3} \frac{NmG^2}{V} = \frac{1}{3} \frac{N_1 m_1 G_1^2}{V_1} \dots \dots \dots (2)$$

Vereinigt man Gleichung (1) und (2), so wird

$$\frac{N}{V} = \frac{N_1}{V_1}$$

Für $V = V_1$ wird $N = N_1$ d. h.

Gleiche Volumina aller Gase enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Zahl von Molekülen.

Diesen grundlegenden Satz verdanken wir Avogadro, der ihn lange vor der Entwicklung der kinetischen Gastheorie aufstellte. Er war zu seiner Aufstellung infolge der Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften gelangt, die wir schon früher erwähnten, und die man bei allen Gasen antrifft.

sie ist Null bei dem absoluten Nullpunkt; das Gas besitzt dann keine kinetische Energie mehr. Da die Moleküle einer Gasmasse verschiedene Geschwindigkeiten besitzen, folgt daraus, daß ihre Temperaturen innerhalb weiter Grenzen schwanken müssen; das, was wir die Temperatur eines Körpers nennen, ist nur die mittlere Temperatur der verschiedenen Moleküle, die ihn zusammensetzen und unter denen es viele weit wärmere und weit kältere gibt.

35. Alle die vorhergehenden Überlegungen beziehen sich nur auf Gase, in denen alle Moleküle derselben Art sind.

Mischt man zwei verschiedene Gase, die dieselbe Anfangstemperatur besitzen, so ist der Gesamtdruck gleich der Summe der Druckwirkungen, die jedes Gas für sich ausübt (Gesetz von Dalton).

Die lebendige Kraft des Gemenges ist also gleich der Summe der Kräfte seiner Bestandteile.

Mischt man ferner zwei Gase miteinander, die aufeinander chemisch nicht einwirken können, so beobachtet man keine Temperaturänderung. Scheidet man aus dem Gemenge einen seiner Bestandteile auf noch später zu beschreibendem Wege ab, so besitzt das abgechiedene Gas die Temperatur, die es vor der Mischung besaß.

Diese Erhaltung derselben Temperatur ist nur dann verständlich, wenn die lebendige Kraft der Moleküle sich nicht geändert hat, woraus sich der Schluß ziehen läßt, daß die mittleren lebendigen Kräfte der Moleküle beider Gase, die die Mischung bilden, dieselben sein müssen,

$$\text{d. h. } mG^2 = m_1 G_1^2 \dots \dots \dots (1)$$

Wäre dem nicht so, so müßten die Gasmoleküle, deren mittlere lebendige Kraft größer ist, einen Teil ihrer Energie an die abtreten, deren lebendige Kraft kleiner ist; zugunsten dieser würden sich jene abkühlen und nach der Auflösung des Gemisches in seine Bestandteile müßte man die Erwärmung des einen, die Abkühlung des anderen Bestandteiles wahrnehmen können.

Da beide Gase unter demselben Druck stehen, so kann man dies so ausdrücken:

$$p = \frac{1}{3} \frac{Nm G^2}{V} = \frac{1}{3} \frac{N_1 m_1 G_1^2}{V_1} \dots \dots \dots (2)$$

Vereinigt man Gleichung (1) und (2), so wird

$$\frac{N}{V} = \frac{N_1}{V_1}$$

Für $V = V_1$ wird $N = N_1$ d. h.

Gleiche Volumina aller Gase enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Zahl von Molekülen.

Diesen grundlegenden Satz verdanken wir Avogadro, der ihn lange vor der Entwicklung der kinetischen Gastheorie aufstellte. Er war zu seiner Aufstellung infolge der Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften gelangt, die wir schon früher erwähnten, und die man bei allen Gasen antrifft.

Da die nicht gesättigten Dämpfe sich wie Gase verhalten, findet das Gesetz von Avogadro auch auf sie Anwendung.

Bleiben Temperatur und Druck konstant, so wird für alle Gase, wenn N die Zahl der Moleküle in der Einheit des Volumens bedeutet,

$$N = \text{Konstanz}$$

Die Dichte eines Gases ist gleich $N \times m^1$), wenn m das Gewicht eines Moleküls bedeutet. Die Dichten der verschiedenen Gase werden sich also verhalten wie $m : m' : m''$, d. h. wie die Gewichte ihrer Moleküle. Man braucht also nur das Gewicht des Moleküls eines beliebigen Gases zu kennen und kann dann das der anderen bestimmen, wenn die Dichten der Gase bekannt sind.

36. Vereinigen wir den Satz von Avogadro mit dem Gesetz der Verbindungsgewichte, angewendet auf vergaste Elemente, so sehen wir, daß die Elemente sich miteinander vereinigen entweder im Verhältnis des Gewichtes ihrer Moleküle oder einfacher Vielfache davon. Die Feststellung der Verbindungszahlen wird also damit auch eine Bestimmung des relativen Gewichtes der Moleküle.

Wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff zur Bildung von Wasser vereinigen, so sind darin nach dem Satz von Avogadro zweimal soviel Wasserstoffmoleküle wie Sauerstoffmoleküle. Die Zahl der Wassergasmoleküle ist gleich der Zahl der Wasserstoffmoleküle, doppelt so groß wie die Zahl der Sauerstoffmoleküle. Jedes Molekül Wasser enthält also die Hälfte der Menge von Sauerstoff, die in einem Molekül dieses Gases enthalten ist.

Demnach ist das Sauerstoffmolekül nicht unteilbar; es kann in zwei gleiche Teile zerlegt werden, wenn es eine chemische Umwandlung erfährt.

Dieselbe Überlegung könnte man auf die Synthese des Chlorwasserstoffs anwenden; man würde dann ebenso wahrnehmen, daß die Moleküle Wasserstoff und Chlor bei diesem Vorgang in zwei gleiche Teile zerfallen. Folglich stellen die Moleküle Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff nicht den letzten Grad der Teilbarkeit des Urstoffs dar, der sie zusammensetzt; vielmehr entstehen sie erst wieder durch die Vereinigung noch kleinerer Teilchen, die ihrerseits aber nun auf chemischem wie physikalischem Wege nicht weiter zerlegt werden können.

Atomistische Theorie.

37. Die Idee, daß die Materie nicht ununterbrochen zusammenhängt, ist uralte. Demokrit sprach als erster die Hypothese aus, daß die Stoffe gebildet werden durch Aneinanderlagerung sehr kleiner unteilbarer Elemente, die er Atome nannte, deren Raumverhältnisse aber bestimmt und begrenzt sind. Die Atome des Demokrit sind im großen und ganzen das gleiche, was wir heute Moleküle nennen.

1) Die Dichte wird auf Wasser von 4° bezogen.