

zahl von Gesetzen, die Zustand und Verhalten von Gasen beschreiben. Gase sind Stoffe im gasförmigen Aggregatzustand, in dem sie keine definierte Oberfläche besitzen und jeden ihnen zur Verfügung stehenden Raum erfüllen. Zur Formulierung von Gasgesetzen greift man meist auf die idealisierenden Annahmen zurück, wonach die Gasmoleküle kein Eigenvolumen besitzen und keine gegenseitigen Anziehungskräfte auf-treten; bei derartigen Eigenschaften spricht man von einem idealen Gas. Gesetze für ideale Gase werden von den realen Gasen zwar nie im strengen Sinne befolgt, jedoch bei hinreichend hoher Temperatur und kleinem Druck oft in ausreichender Weise approximativ nachvollzogen; reine trockene Luft etwa verhält sich wie ein ideales Gas. Der gasförmige Aggregatzustand ist für bestimmte stoffspezifische Wertebereiche von Druck p und Temperatur T der einzig mögliche, entlang der Dampfdruckkurve im p - T -Diagramm ist jedoch Koexistenz von flüssiger und gasförmiger Phase gegeben, entlang der Sublimationsdruckkurve Koexistenz von fester und gasförmiger Phase sowie im singulären Tripelpunkt sogar Koexistenz aller drei Phasen (∇ Tripelpunkt Abb.). Beim Übergang in die gasförmige Phase muss Energie aufgebracht werden, deren Betrag in Abhängigkeit von thermischen Einflussgrößen mit Hilfe der ∇ Clausius-Clapeyron-Gleichung quantifiziert werden kann. Der umgekehrte Phasenwechsel (∇ Kondensation oder ∇ Sublimation) ist mit entsprechender Energiefreisetzung verbunden. Die einzelnen Moleküle eines Gases befinden sich in einer nach Richtung und Geschwindigkeit unregelmäßigen Bewegung, die als Brown'sche Molekularbewegung bezeichnet wird. Der Inhalt an Wärmeenergie einer Gasmenge entspricht dabei der Gesamtsumme an kinetischer Energie aller ihrer Moleküle. Aufgrund deren freier Beweglichkeit entsteht in Gasen ein allseitig gerichteter Gasdruck, der in der Grundgleichung der ∇ kinetischen Gastheorie explizit behandelt wird. Eine wesentliche Implikation dieser allseitigen Druckwirkung ist das Gesetz des Auftriebs, wonach ein Körper in einem Gas (oder einer Flüssigkeit) einer entgegen der Schwerkraft wirkenden Kraft ausgesetzt ist, deren Betrag dem Gewicht des von dem Körper verdrängten Gasvolumens (bzw. Flüssigkeitsvolumens) entspricht. In der ∇ Atmosphäre bewirkt der Auftrieb bei labiler Luftschichtung ∇ thermische Konvektion, wenn differenzierte Erwärmung von der Erdoberfläche aus erfolgt und sich Dichteunterschiede in der betroffenen Luftschicht herausbilden. Derjenige Druck, den eine atmosphärische Luftsäule unter der Wirkung der Schwerkraft ausübt, wird als ∇ Luftdruck bezeichnet. Horizontale Luftdruckunterschiede, die dynamisch oder thermisch entstanden sein können, konstituieren eine Druckgradientkraft G , die auf die Masseneinheit bezogen angegeben werden kann als:

$$G = 1/\rho \cdot dp/dn,$$

wobei ρ = Luftdichte, dp/dn = Druckänderung pro Streckeneinheit in Richtung des stärksten Druckgefälles. G ist die Ursache horizontaler Luftbewegungen, die im weiteren Verlauf der zusätzlichen Einwirkung von ∇ Corioliskräften, Reibungskräften (∇ Reibung) und Fliehkräften unterliegen. Die horizontale Strömung der atmosphärischen Gasmoleküle erfolgt überwiegend nicht auf geordneten, sich schneidenden Bahnen – abgesehen von der nur einige mm dünnen laminaren Grenzschicht zur Erdoberfläche – sondern in Gestalt ungeordneter wirbelartiger Bewegungen, die erst im statistischen Mittel eine geordnete Gesamtbewegung ergeben. Zur Strömungscharakterisierung dient die dimensionslose ∇ Reynolds-Zahl. Druckunterschiede in der Atmosphäre sind auch in vertikaler Richtung ausgebildet: schon bei ruhender Atmosphäre ergibt sich aufgrund der Luftdruckabnahme mit zunehmender Höhe eine vertikal aufwärts gerichtete Druckgradientkraft G . Sie wird durch das Gewicht der Luftsäule g (= Masse \times Schwerkraftbeschleunigung) ausbalanciert, wie es in der erneut auf die Masseneinheit bezogenen ∇ hydrostatischen Grundgleichung zum Ausdruck gelangt:

$$-g = 1/\rho \cdot dp/dz$$

mit dp/dz = Druckänderung pro vertikaler Streckeneinheit. Schreibt man sie als:

$$dp/dz = -g \cdot \rho,$$

so drückt sie den Tatbestand vertikal abnehmenden Luftdrucks in Abhängigkeit von der Luftdichte aus. Der Zusammenhang zwischen Luftdruck und Höhe wird in der ∇ barometrischen Höhenformel explizit beschrieben, wobei sich in nicht ruhender Atmosphäre Abweichungen vom hydrostatischen Gleichgewicht ergeben. Durch die vertikale Luftdruckabnahme erfährt ein aufsteigendes Luftquantum eine Temperaturerniedrigung, da es sich unter geringerem Außendruck ausdehnt und die dafür erforderliche Prozessenergie aus seiner inneren thermischen Energie abzweigt (umgekehrt ergibt sich beim Absinken aufgrund transformierter Kompressionswärme eine Temperaturerhöhung). Derartige Zustandsänderungen, bei denen weder Wärmefuhr von außen noch Wärmeabgabe nach außen stattfinden gehören zu den ∇ adiabatischen Prozessen. Liegt ein Gemisch verschiedener Gase vor, so addieren sich nach dem ∇ Dalton-Gesetz die Partialdrucke der einzelnen Gase zum Gesamtdruck des Gasgemisches. Auch diese Gesetzmäßigkeit gilt in strengem Sinne nur für ideale Gase, kann jedoch als Näherung auch auf die Atmosphäre übertragen werden. Liegen räumliche Konzentrationsunterschiede bei einzelnen Gasen eines Gasgemisches vor, kommt es aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung zur molekularen ∇ Diffusion, bei der sich einzelne Stoffe und ihre Eigenschaften in Richtung des Konzentrationsgefälles ausbreiten, bis dieses vollständig abgebaut ist (∇ Diffusionsgleichung).

Wesentlich wirksamer ist allerdings die λ turbulente Diffusion. Gase werden nicht nur in gasförmigen Medien transportiert, sondern unterliegen auch einem Gasaustausch mit nicht gasförmigen Medien. Bei flüssigen Medien spielt dabei die Löslichkeit der Gase eine wesentliche Rolle, die umso größer ist, je niedriger die Temperatur und je höher der ausgeübte Druck ist (wichtiges Beispiel ist die CO_2 -Lösung im Meerwasser). Weiterhin erfolgen Gasaustauschprozesse durch pflanzliche CO_2 -Assimilation, biotische Respiration sowie Gasaufnahme und -abgabe von Litho-, Pedo- und Kryosphäre. Den thermischen Zustand eines Gases beschreibt man über die Zustandsgrößen Temperatur T , Druck p und Volumen V , eine Verknüpfung dieser Zustandsgrößen erfolgt in der (thermischen) Zustandsgleichung, die zunächst für ideale Gase angegeben werden kann. Grundlage sind das λ Boyle-Mariotte'sche Gesetz und das λ Gay-Lussac'sche Gesetz, wonach bei konstanter Temperatur das Produkt $p \cdot V$ bzw. bei konstantem Druck der Quotient V/T jeweils konstant bleibt. Kombiniert man sämtliche Einzelbeziehungen zwischen jeweils zwei der Zustandsgrößen miteinander, so ergibt sich die (thermische) Zustandsgleichung idealer Gase:

$$p \cdot V = m \cdot R_i \cdot T,$$

wobei m die Gasmasse und R_i die spezifische Gaskonstante bezeichnen. Für trockene Luft, die in guter Näherung als ideales Gas angesehen werden kann, gilt unter Normalbedingungen ($T = 273,15 \text{ K}$, $p = 1013,25 \text{ hPa}$) die spezifische Gaskonstante $R_L = 287,1 \text{ J/(kg K)}$. Da für die Dichte $\rho = m/V$ gilt, lässt sich die Zustandsgleichung auch schreiben als:

$$\rho = p/(R_i \cdot T).$$

Daraus wird die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dichte von Gasen ersichtlich. Dichtangaben beziehen sich meist auf die erwähnten Normalbedingungen, unter denen z. B. die Dichte von Luft $1,2928 \text{ kg/m}^3$, oder von CO_2 $1,9767 \text{ kg/m}^3$ beträgt. Will man die Zustandsgleichung unabhängig von der Dichte formulieren, die von Gas zu Gas verschieden ist, gelangt man zu der allgemeinen Gaszustandsgleichung. Sie ist auf das Molvolumen V_M bezogen, also dasjenige Volumen, das von der Gasmenge 1 Mol eingenommen wird (entspricht der Gasmenge, deren Masse gleich dem Molekulargewicht M_i des betreffenden Gases in g ist). Nach dem Gesetz von Avogadro enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleiche Volumina von unterschiedlichen Gasen die gleiche Anzahl von Molekülen. Deshalb ergibt sich für festgelegte Werte von p und T für alle Gase dasselbe Molvolumen, das unter Normalbedingungen $22\,414,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beträgt. Damit erhält man die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase:

$$p \cdot V_M = R \cdot T,$$

wobei R die für alle Gase gültige λ universelle Gaskonstante bezeichnet, die unter Normalbedingungen den Wert $R = 8,314\,471 \text{ J/(K mol)}$ annimmt und die Berechnung der spezifischen Gaskonstante R_i eines beliebigen Gases über die Beziehung $R_i = R/M_i$ ermöglicht. Weichen die realen Bedingungen merklich von denjenigen idealer Gase ab, müssen zusätzliche Betrachtungen angestellt werden. Dies gilt z. B. für feuchte Luft, deren variabler Wasserdampfgehalt die Luftdichte auch unabhängig von p und T variieren lässt, da die Dichte von Wasserdampf ρ_{wv} geringer ist als diejenige trockener Luft ρ_L . Mit dem Molekulargewicht von Wasserdampf $M_w = 18,02 \text{ kg/kmol}$ ergibt sich seine spezifische Gaskonstante für Wasserdampf $R_w = 461,5 \text{ J/(kg K)}$, und mit dem λ Dampfdruck e lautet die Zustandsgleichung für Wasserdampf:

$$\rho_{wv} = e/(R_w \cdot T).$$

Die Zustandsgleichung für feuchte Luft erhält man aus der Addition der Zustandsgleichungen für trockene Luft und für Wasserdampf, wobei unter Verwendung der spezifischen Feuchte s [g/kg] mit $p =$ Gesamtdruck und $\rho =$ Dichte der feuchten Luft resultiert:

$$\rho = p/[R_L \cdot T(1+0,61 \cdot s)].$$

Der Ausdruck $T(1+0,61 \cdot s)$ entspricht der λ virtuellen Temperatur, die den Dichteeinfluss des Wasserdampfs dadurch berücksichtigt, dass zur Temperatur der trockenen Luft ein Virtuellzuschlag addiert wird, der die Dichte der virtuell temperierten trockenen Luft gleich der tatsächlichen Dichte der feuchten Luft werden lässt. Bei hohen Druckwerten und tiefen Temperaturen ergeben sich generell starke Abweichungen von der Zustandsgleichung idealer Gase, das Verhalten der realen Gase kann dann mit der van der Waals'schen Zustandsgleichung in Näherung beschrieben werden:

$$(p+a/V_M^2)(V_M-b) = R \cdot T.$$

Dabei sind a und b gasspezifische Konstanten. Im Unterschied zu den idealen Gasen tritt hier also zum äußeren Druck noch ein sog. Binnendruck hinzu, der auf die Anziehungskräfte der Moleküle untereinander zurückzuführen ist; weiterhin wird vom Molvolumen das sog. Kovolumen abgezogen, das das Eigenvolumen der Moleküle realer Gase repräsentiert, also denjenigen Teilraum, der der Brown'schen Molekularbewegung nicht zur Verfügung steht. Bei geringer Teilchendichte werden Binnendruck und Kovolumen sehr klein und die van der Waals'sche Gleichung geht wieder in die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase über. [JJ]

Literatur: [1] HUPFER, P., KUTTLER, W. (Hrsg.) (1998): Witterung und Klima. [2] VOGEL, H. (1997): Physik. [3] MALBERG, H. (1997): Meteorologie und Klimatologie.