

10. Universelle Gaskonstante R - universal gas constant R

1 Grundlagen

Für die Beschreibung eines Gases brauchen wir folgende Angaben:

- Masse m
- Art, Molekulargewicht M_r
- Temperatur (Absolute Temperatur T oder Celsiusstemperatur t)
- Volumen V
- Druck p

Die Erfahrung zeigt, dass zwischen diesen Größen ein Zusammenhang von der Form:

$$\frac{pVM_r}{mT} \approx \text{konstant} \quad (1)$$

Boyle, Mariotte, Gay-Lussac

besteht. 1 ist um so genauer erfüllt, je weiter das Gas von der Verflüssigung entfernt ist. Wir bezeichnen ein (hypothetisches) Gas, das 1 exakt erfüllt, als *ideales Gas*.

Für ein *reales Gas* strebt die rechte Seite von (1) für hohe Temperaturen gegen einen Grenzwert, der nicht von der Art des Gases abhängt (es sei denn, man betrachte extrem hohe Temperaturen, bei denen Dissoziationen der Moleküle und Ionisationen (Plasma) auftreten). Dieser Grenzwert wird als die *Universelle Gaskonstante* R bezeichnet.

$$R = (8,31434 \pm 0,00035) \times 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Für ein ideales Gas gilt also:

$$\boxed{pV = \frac{m}{M_r} RT} \quad \text{universelle Gasgleichung.} \quad (2)$$

In dieser Form verknüpft die Gasgleichung die fünf Variablen p , V , m , M_r und T . Sie kann auf vier Variable reduziert werden, da m und V so auftreten, dass sie durch die Dichte

$$\rho = m/V$$

ersetzt werden können:

$$\rho = \frac{M_r p}{RT}. \quad (3)$$

Bei bekanntem Molekulargewicht kann also die Gaskonstante aus einer Messung von ρ , p und T bestimmt werden.

1 Basics

For the description of a gas we need the following information:

- mass m
- type, molecular weight M_r
- temperature (absolute temperature T or Celsius temperature t)
- volume V
- pressure p

Experience has shown that between these variables is a relation of the form

$$\frac{pVM_r}{mT} \approx \text{constant} \quad (1)$$

Boyle, Mariotte, Gay-Lussac

The more accurate 1 is, the further from liquefaction is the gas. We call a (hypothetical) gas, which satisfies 1 exactly as *ideal gas*.

For a *real* gas the right hand side of 1 at high temperatures approaches a limit which does not depend on the type of gas (unless one considers extremely high temperatures, at which dissociation of the molecules and ionization (plasma) occurs). This limit is called the *universal gas constant* R .

$$R = (8,31434 \pm 0,00035) \times 10^3 \text{ J kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

For an ideal gas it holds

$$\boxed{pV = \frac{m}{M_r} RT} \quad \text{universal gas equation.} \quad (2)$$

In this form, the gas equation links the five variables p , V , m , M_r and T . It can be reduced to four variables, since m and V appear in the density

$$\rho = m/V$$

which may be replaced:

$$\rho = \frac{M_r p}{RT}. \quad (3)$$

With a known molecular weight, the gas constant of a measurement of ρ , p and T can be determined.

1.1 Mikroskopische Interpretation der universellen Gasgleichung

Das Molekulargewicht M_r bedeutet *per definitionem* die Masse pro Mol Moleküle. Das Mol ist ein Mengeneinheit, definiert als die Anzahl Atome des ^{12}C Isotops in 12,000... g der Substanz ^{12}C . Diese Anzahl wird als Avogadro'sche oder Loschmidt'sche Zahl N_A bezeichnet. Es gilt also:

$$M_r = N_A m_{\text{Molekül}}, \quad (4)$$

wobei $m_{\text{Molekül}}$ die absolute Masse eines Moleküls bezeichnet.

Die Masse des Gases m kann andererseits als

$$m = N m_{\text{Molekül}} \quad (5)$$

ausgedrückt werden, wobei N die Anzahl Moleküle bezeichnet. (4) und (5) in (2) eingesetzt liefern:

$$pV = N \frac{R}{N_A} T. \quad (6)$$

Man bezeichnet den Quotienten der beiden Naturkonstanten R und N_A als *Boltzmann'sche Konstante* k_B

$$k_B = R/N_A = (1,380639 \pm 0,000059) \times 10^{-23} \text{ J/K}. \quad (7)$$

Es wird also:

$$\boxed{pV = k_B N T.} \quad (8)$$

Das makroskopische Verhalten eines Gases hängt also nur von der *Teilchenzahl* N und nicht von der Teilchenmasse $m_{\text{Molekül}}$ ab. 4 g Helium zeigen (im gleichen Volumen und bei gleicher Temperatur) den gleichen Druck wie z. B. 2 g H_2 .

1.2 Mechanische Interpretation der Gasgleichung 8

Betrachtet man N *Massenpunkte* mit den Massen m_{Partikel} und mit verschiedenen Geschwindigkeiten \vec{v}_i in einem Volumen V , und interpretiert man den Druck p als die mittlere Kraft pro Flächeneinheit, die durch Stossprozesse der Massenpunkte gegen die Wand ausgeübt wird, so erhält man durch Mittelwertbildung (siehe Lehrbücher der Physik):

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \frac{m_{\text{Partikel}} \langle v^2 \rangle N}{3V}, \\ \langle p \rangle &= \frac{2 \langle E_{\text{kin}} \rangle N}{3V}, \end{aligned} \quad (9)$$

wobei $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ die mittlere kinetische Energie der Massenpunkte bezeichnet:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{E_{\text{total}}}{N}. \quad (10)$$

1.1 Microscopic interpretation of the universal gas equation

The molecular weight M_r means *by definition* the mass per mole of molecules. The mole is a quantity measure, defined as the number of atoms of the ^{12}C isotope in 12,000... g of substance ^{12}C . This number is called Avogadro's or Loschmidt's number, designated N_A . It is thus:

$$M_r = N_A m_{\text{Molecule}}, \quad (4)$$

where m_{Molecule} represents the absolute mass of a molecule. The mass of a gas m on the other hand can be expressed as

$$m = N m_{\text{Molecule}}, \quad (5)$$

where N refers to the number of molecules. (4) and (5) inserted in (2) yield:

$$pV = N \frac{R}{N_A} T. \quad (6)$$

We refer to the quotient of the two fundamental natural constants R and N_A as *Boltzmann's constant* k_B

$$k_B = R/N_A = (1,380639 \pm 0,000059) \times 10^{-23} \text{ J/K}. \quad (7)$$

It is thus:

$$\boxed{pV = k_B N T.} \quad (8)$$

The macroscopic behavior of a gas thus depends only on the *particle number* N and not on the particle mass m_{Molecule} . 4 g of helium show (in the same volume and at the same temperature) the same pressure as 2 g of H_2 .

1.2 Mechanical interpretation of the gas equation 8

Considering N *point masses* with the masses m_{particle} and with different velocities \vec{v}_i in a volume V , the pressure p is interpreted as the average force per unit area by collision processes of point masses against the wall. Thus, by averaging (see textbooks of physics) we obtain:

$$\begin{aligned} \langle p \rangle &= \frac{m_{\text{Particles}} \langle v^2 \rangle N}{3V}, \\ \langle p \rangle &= \frac{2 \langle E_{\text{kin}} \rangle N}{3V}, \end{aligned} \quad (9)$$

where $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ is the average kinetic energy of the mass points:

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \frac{E_{\text{total}}}{N}. \quad (10)$$

A comparison of (8) and (9) allows the *mechanical interpretation of temperature*:

Ein Vergleich von (8) und (9) gestattet die *mechanische Interpretation der Temperatur*:

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle E_{\text{kin}} \rangle}{k}. \quad (11)$$

Die Herleitung von (9) ist nur an die Voraussetzung geknüpft, dass die Massenpunkte keinerlei Wechselwirkungen aufeinander ausüben. Ein reales Gas wird sich also um so eher wie ein ideales Gas verhalten, je schwächer die Wechselwirkung zwischen den Molekülen ist, d.h. je weiter es von der Verflüssigung entfernt ist, da die Kondensation in den flüssigen Zustand ja eine Konsequenz der anziehenden Kräfte zwischen den Molekülen ist (sog. van der WAALSsche Kräfte, verursacht durch permanente und induzierte Dipolmomente der Atome).

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle E_{\text{kin}} \rangle}{k}. \quad (11)$$

The derivation of (9) is only relying on the assumption that the point masses do not interact with each other. Thus, the weaker the interaction between the molecules, the more likely a real gas will behave as an ideal gas. I.e. the further it is from the liquefaction, since the condensation into the liquid state is a consequence of the attractive forces between the molecules (so-called van der Waals forces, caused by permanent and induced dipole moments of the atoms).

2 AUFGABE

Man bestimme die universelle Gaskonstante R durch Messung der Dichte von Luft bei der aktuellen Zimmertemperatur t .

2 TASK

Determine the universal constant R by measuring the density of air at the current room temperature t .

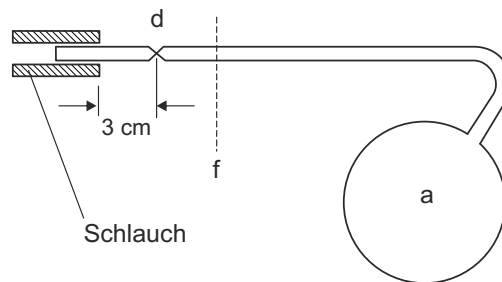


Fig. 1: Glaskolben / Glasbulb

3 Durchführung des Versuchs

Die Arbeitsschritte sind grafisch verdeutlicht im Dokument "nützliche Tipps", welches auf der Versuchswebsite zu finden ist. Nach Dumas bestimmt man die Dichte eines Gases durch Abwägen jener Menge Gas, die bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck in einem Glaskolben eingeschlossen wurde. Man benützt dazu einen Kolben (Ballon) mit angeschmolzener Kapillare b. Wiegt man den luftgefüllten Kolben und danach den Evakuierten, so liefert die Gewichts Differenz die Masse m_L der Luft im Ballon beim im Raum herrschenden Luftdruck p und der momentanen Raumtemperatur t .

3 Execution of the experiment

After Dumas, one determines the density of a gas by weighing the amount of gas which is enclosed in a volume at a certain temperature and pressure. For that, one uses a glass bulb with an attached capillary (b). If one weighs the air-filled glass bulb, and then the evacuated bulb (the capillary is closed by melting the glass), then the difference in weight is the mass m_L of air inside the bulb - if the ambient air pressure p and the room temperature t is not changed.



1. Während des Arbeitens mit dem evakuierten Kolben und während dem Arbeiten mit der Gasflamme ist eine Schutzbrille zu tragen.
2. Zuerst wird der saubere und trockene Kolben gewogen (Masse m_{KL}).
3. Nun steckt man die Kapillare in den Schlauch der Drehschieberpumpe und schaltet diese ein.
4. Nach ca. drei Minuten kann man damit rechnen, ein genügend gutes Vakuum (< 1 mbar) erreicht zu haben.
5. Die Kapillare wird nun bei laufender Pumpe in ca. 3 cm Entfernung (Stelle d in Fig. 1) vom Schlauchende zugeschmolzen.
6. Nachdem die Kapillare (in ca. 4 Minuten) abgekühlt ist, wird der Glaskolben gewogen. Als Resultat erhält man die Masse m_{KV} des evakuierten Kolbens. Die Differenz zur ersten Messung liefert die gesuchte Masse der Luft.
7. Öffnung der Kapillare zwecks Wiederholung der Luftmassenbestimmung. Dazu ritzt man mit dem Glasschneider die Kapillare zumindest auf halbem Umfang an der Stelle f in Fig. 1, um sie an dieser Stelle zu brechen. Die Raumluft tritt nun in den Kolben ein.
8. Das Kapillarende mit der Flamme abrunden und abkühlen lassen.
9. Wiederholung der Luftmassenbestimmung wie oben beschrieben.
10. Kapillare öffnen und das abgebrochene Teil für die nachfolgende Wägung des mit Wasser gefüllten Kolbens aufbewahren.
11. Kapillarende mit der Flamme abrunden und abkühlen lassen.
12. Den Kolben mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe füllen und mit dem zuletzt abgebrochenen Teil wägen (m_{KWa}). Die Differenz zur Masse nach der letzten Evakuierung liefert die Masse des Wassers m_{Wa} . Mit der Dichte ρ_W des Wassers lässt sich das Volumen V berechnen. ρ_W bestimmt man nach Messung der Wassertemperatur mit Hilfe der ausgehängten Tabelle.
13. Da der Kolben wieder verwendet wird, sollte dieser zum Schluss mit der Wasserstrahlpumpe geleert werden.

Dividiert man beide Seiten von Gleichung (2) durch das Luftvolumen V , so erhält man

$$p = \frac{m R T}{M_r V}$$

Diese Beziehung gilt bei einem Gasgemisch auch für

1. While working with the evacuated glass bulb and with the flame, safety goggles have to be worn.
2. First, the clean, dry bulb has to be weighed (mass m_{KL}).
3. Now you put the capillary into the silicone tube connected to the vacuum pump and turn switch the pump on.
4. After about three minutes you can expect that a sufficiently good vacuum (< 1 mbar) is reached.
5. The capillary is then closed (by melting the glass) while the pump is kept running. Close the capillary at a distance of about 3 cm (point d in Fig. 1) from the end of the tube.
6. When the capillary is cooled, the glass bulb is weighed. As a result we obtain the mass m_{KV} of the evacuated bulb. The difference from the first measurement yields the desired mass of air.
7. Open the capillary again to repeat the air mass determination. To do this, score the capillary with the glass cutter at least halfway around the circumference at the point f in Fig. 1 in order to break it at this point. The room air now enters the bulb.
8. Round off the end of the capillary with the flame and allow to cool.
9. Repeat the air mass determination as described above.
10. Open the capillary and keep the broken off part for the following weighing of the bulb filled with water.
11. Round off the end of the capillary with the flame and allow to cool.
12. Fill the bulb with the help of the water jet pump and weigh it with the last broken-off part (m_{KWa}). The difference to the mass after the last evacuation gives the mass of the water m_{Wa} . The volume V can be calculated with the density ρ_W of the water. ρ_W is determined after measuring the water temperature with the help of the posted table.
13. Since the glass bulb is reused, it should be emptied with the water jet pump at the end.

Dividing both sides of equation (2) by the volume of air V , we obtain

$$p = \frac{m R T}{M_r V}$$

This relationship applies also to a gas mixture for the individual partial pressures.

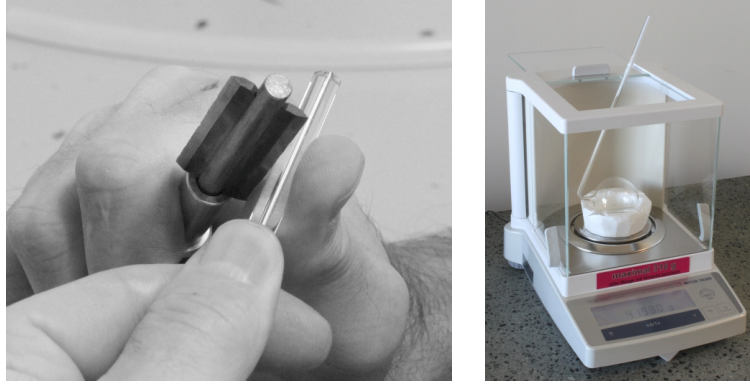


Fig. 2: Schneiden und Wägen / Cutting and weighing

die einzelnen Partialdrücke.

$$p_i = \frac{m_i R T}{M_i V} \quad (12)$$

In erster Näherung betrachten wir die Luft als trocken und verwenden den Literaturwert ($M_L = 28,96$ g/mol) für das Molekulargewicht von Luft. Obige Gleichung aufgelöst nach R ergibt dann die universelle Gaskonstante.

$$R = \frac{M_L p_L V}{m_L T} \approx \frac{M_L p V}{m T}. \quad (13)$$

Dabei bezeichnet m_L die Masse der trockenen Luft, p_L bezeichnet den Partialdruck der trockenen Luft, p den (Gesamt-)Druck der feuchten Luft, m die (Gesamt-) Masse der feuchten Luft.

Ein genaueres Resultat liefert eine Berechnung unter Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit. Wir setzen also nicht $p_L/m_L = p/m$, sondern subtrahieren von p den Partialdruck p_W der Luftfeuchtigkeit und von m die Masse m_W der Feuchtigkeit. Die am Hygrometer angezeigte relative Luftfeuchtigkeit φ gibt das Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks p_W zum Sättigungsdampfdruck p_{WS} an.

$$\varphi = \frac{p_W}{p_{WS}}$$

Der stark temperaturabhängige Sättigungsdampfdruck kann mit der Magnus-Formel¹ berechnet werden.

$$p_{WS} = A e^{[s t / (T_n + t)]} \quad (14)$$

t bezeichnet die Raumtemperatur in °C. Im Temperaturbereich zwischen -45°C und $+50^\circ\text{C}$ sind für die drei Parameter A , s und T_n folgende Werte zu verwenden: $A=611,2$ Pa, $s=17,62$ und $T_n=243,12^\circ\text{C}$ ². Wir erhalten so für p_L folgenden Ausdruck:

$$p_L = p - p_W = p - \varphi p_{WS} = p - \varphi A e^{[s t / (T_n + t)]} \quad (15)$$

¹H. G. Magnus (1802-1870).

²Magnusparameter aus: Sonntag D.: Important New Values of Physical Constants, Vapour Pressure Formulations based on the ITS-90 and Psychrometer Formulae; Z.Meteorol. **70** (1990) 340-344.

$$p_i = \frac{m_i R T}{M_i V} \quad (12)$$

In a first approximation, we consider the air as dry and use the literature value ($M_L = 28.96$ g/mol) for the molecular weight of air. The above equation solved for R then gives the universal gas constant.

$$R = \frac{M_L p_L V}{m_L T} \approx \frac{M_L p V}{m T}. \quad (13)$$

Here, m_L is the mass of dry air, p_L denotes the partial pressure of the dry air, p the (total) pressure of wet air, m the (total) mass of wet air.

A more accurate result is provided by a calculation under consideration of humidity. We also do not use $p_L/m_L = p/m$, but subtract from p the partial pressure p_W of the humidity and we subtract from m the mass m_W of the humidity. The amount indicated on relative humidity hygrometer φ gives the ratio of water vapor p_W to the saturation vapor pressure of p_{WS} .

$$\varphi = \frac{p_W}{p_{WS}}$$

The highly temperature-dependent saturation vapor pressure can be calculated by means of the Magnus formula¹

$$p_{WS} = A e^{[s t / (T_n + t)]}. \quad (14)$$

t denotes the room temperature in °C. In the temperature range between -45°C and $+50^\circ\text{C}$ you have to use the following values for the three parameters A , s and T_n : $A = 611.2$ Pa, $s = 17.62$ and $T_n = 243.12^\circ\text{C}$ ². We receive for p_L the following expression:

$$p_L = p - p_W = p - \varphi p_{WS} = p - \varphi A e^{[s t / (T_n + t)]} \quad (15)$$

The mass m_L of the (dry) air is obtained with (12)

¹H. G. Magnus (1802-1870)

²Magnus parameters: Sonntag D.: Important New Values of Physical Constants, Vapour Pressure Formulations based on the ITS-90 and Psychrometer Formulae; Z.Meteorol. **70** (1990) 340-344.

Für die Masse m_L der (trockenen) Luft erhält man mit (12)

$$m_L = m - m_W = m - \frac{M_W p_W V}{R T} \quad (16)$$

Dieser Ausdruck eingesetzt in (13) liefert einen exakteren Ausdruck für die gesuchte Gaskonstante R . Man berechne diesen Ausdruck und füge ihn der Formelsammlung bei.

4 Anhang

Trockene Luft ist ein Gasgemisch mit den in Tabelle 1 aufgelisteten Bestandteilen.

Verhalten sich die Gase "ideal", sind also die Wechselwirkungen zwischen den Gasmolekülen vernachlässigbar, so ist der Beitrag von jedem Gas zum Gesamtdruck

$$p_i = \frac{m_i R T}{M_i V} = \text{Partialdruck vom Gas } i. \quad (17)$$

Es gilt dann das Daltonsche Gesetz:

Der Gesamtdruck eines idealen Gasgemisches ist die Summe der Einzeldrücke der Komponenten.

D.h. Luft verhält sich wie ein ideales Gas, denn es lässt sich ja ein Molekulargewicht M_L für Luft definieren, sodass:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} \right) \frac{R T}{V} = \frac{m_L}{M_L} \frac{R T}{V} \quad (18)$$

Für die Molekularmasse M_L der Luft erhält man

$$M_L = \left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m_L} \frac{1}{M_i} \right)^{-1} \quad (19)$$

M_i steht für die Molekulargewichte und m_i/m_L für die Gewichtsanteile der einzelnen Gase, wie sie in obiger Tabelle aufgelistet sind.

Feuchtigkeit - also Wasserdampf - verhält sich unter gewöhnlichen Raumluftbedingungen ebenfalls approximativ wie ein ideales Gas und somit auch die feuchte Luft. Das Molekulargewicht der feuchten Luft ist dann

$$M_{fL} = \left(\frac{m_L}{m} \frac{1}{M_L} + \frac{m_W}{m} \frac{1}{M_W} \right)^{-1}. \quad (20)$$

Die „spezifische Feuchte“ m_W/m lässt sich mit Hilfe von (17) und der relativen Luftfeuchtigkeit berechnen:

$$\frac{m_W}{m} = \frac{M_W \varphi p_{WS}(T) V}{m R T} \quad (21)$$

Wegen $m = m_L + m_W$ ist dann in (20) $m_L/m = 1 - m_W/m$.

$$m_L = m - m_W = m - \frac{M_W p_W V}{R T} \quad (16)$$

This expression used in (13) gives a more accurate expression for the desired gas constant R . Compute this expression and paste in the formulary.

4 Appendix

Dry air is a gas mixture with the components listed in table 1.

If the different gases in air behave like "ideal" gases, then the interactions between gas molecules are negligible. This means that the contribution of each gas to the total pressure is

$$p_i = \frac{m_i R T}{M_i V} = \text{Partialdruck vom Gas } i. \quad (17)$$

It then applies Dalton's law:

The total pressure of an ideal gas mixture is the sum of the pressures of the components.

That means that the air behaves like an ideal gas since a molecular weight M_L for air can be defined, such that:

$$p = \sum_{i=1}^n p_i = \left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} \right) \frac{R T}{V} = \frac{m_L}{M_L} \frac{R T}{V} \quad (18)$$

For the molecular mass M_L of air it is

$$M_L = \left(\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m_L} \frac{1}{M_i} \right)^{-1} \quad (19)$$

M_i represents the molecular weights and m_i/m_L the weight of the individual gases, as listed in the above table. Humidity - i.e., water vapor - behaves under normal room air conditions also approximately as an ideal gas and thus also the humid air. The molecular weight of the humid air is then

$$M_{fL} = \left(\frac{m_L}{m} \frac{1}{M_L} + \frac{m_W}{m} \frac{1}{M_W} \right)^{-1}. \quad (20)$$

The "specific humidity" m_W/m can be calculated with the help of (17) and the relative humidity:

$$\frac{m_W}{m} = \frac{M_W \varphi p_{WS}(T) V}{m R T} \quad (21)$$

Due to $m = m_L + m_W$ in (20), it is then $m_L/m = 1 - m_W/m$.

Gas	Molekulargewicht	Volumenanteil =“Teilchenanteil” [%]	Gewichtsanteil [%]
N ₂	28,01	78,03	75,47
O ₂	32,00	20,99	23,20
Ar	39,95	0,93	1,28
H ₂ , Ne, He, Kr, ...	2,016, ...	0,02	0,01

Tabelle 1: Zusammensetzung von trockener Luft / Composition of dry air

5 Fragen für Studierende des Studiengangs Physik

1. Wie lautet die ideale Gasgleichung, wie die Van-der-Waals-Gleichung? Welche Bedeutung haben die beiden zusätzlichen Größen realer Gase?
2. Was ist der Zusammenhang zwischen Gaskonstante und Boltzmann Konstante?
3. Erläutere die Begriffe Temperatur und Wärme, thermische Energie und innere Energie!
4. Was versteht man unter einem Partialdruck? Was besagt das Daltonsche Gesetz?
5. Welche Beziehung besteht zwischen den Einheiten Pascal, Bar und Torr?
6. Wie lauten die drei Hauptsätze der Thermodynamik?

5 Questions for physics students

1. What is the ideal gas equation, like the van der Waals equation? What significance do the two additional quantities of real gases have?
2. What is the relationship between gas constant and Boltzmann constant?
3. Explain the terms temperature and heat, thermal energy and internal energy!
4. What is meant by a partial pressure? What does Dalton's law mean?
5. What is the relationship between the units Pascal, Bar and Torr?
6. What are the three main principles of thermodynamics?