Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr. 20 Mai 2017
Gase: Wärmeleitfähigkeit		

Allgemeine Grundlagen

Kinetische Gastheorie, Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Druck (Gasdichte), Temperatur, Molmasse, Wärmekapazität, Temperaturabhängigkeit von elektrischen Widerständen.

Grundlagen zum Versuch

Für die Wärmeleitung gilt die partielle Differentialgleichung, die den "Wärmefluss" durch eine Fläche A angibt:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \dot{Q} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \qquad (1)$$

Die pro Zeiteinheit durch die Fläche A transportierte Wärmemenge $\dot{Q}$ ist proportional der Fläche A, dem Temperaturgradienten senkrecht zu A, und der Stoffkonstanten λ, der Wärmeleitzahl.
Wenn die Wärme durch die Wand eines Zylinders (Zylinderoberfläche $A = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l$) fließt, gilt

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \qquad (2)$$

Die Wärmeleitzahl ist mit folgender Apparatur leicht messbar.
(Methode von Schleiermacher)
In der Mitte eines längeren Glaszylinders von der Länge l und dem Radius r_2 befindet sich ein metallischer Heizdraht vom Radius r_1. Heizt man den Draht elektrisch auf die Temperatur T_1 und hält die Außenwand des Glasrohres auf der Temperatur T_2, so muss im stationären Fall die elektrische Leistung $U \cdot I$ gerade durch die Wärmeleitung des Gases abgeführt werden.
Wärmeerzeugung durch den elektrischen Strom:

$$\dot{Q} = U \cdot I \qquad (3)$$

Wärmeabführung durch Wärmeleitung:

$$\dot{Q} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \qquad (1)$$

Im Gleichgewicht gilt mit (3) und (1):

$$\dot{Q} = U \cdot I = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

$$U \cdot I = -\lambda \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l \cdot \frac{dT}{dr} \qquad \frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{dr}{r} = -\lambda \cdot l \cdot dT$$

$$\frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} = -\lambda \cdot l \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT \qquad \left[\frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \ln r\right]_{r_1}^{r_2} = \Big[-\lambda \cdot l \cdot T\Big]_{T_1}^{T_2}$$

$$\frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} = \lambda \cdot l \cdot (T_1 - T_2) \qquad \lambda = \frac{U \cdot I \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot (T_1 - T_2)} \quad mit \;\; I = \frac{U}{R(U)}$$

$$\lambda = \frac{U^2 \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot R(U) \cdot (T_1 - T_2)} \tag{4}$$

Für den Fall, dass man die Wärmeableitung an den Rohrenden vernachlässigen kann (langes Rohr), ermöglicht diese Gleichung die Absolutbestimmung von λ.
Begnügt man sich mit einer Relativmessung, beispielsweise gegenüber Luft, so kann man die Gleichung (3) zweimal ansetzen:

$$\lambda_x = \left(\frac{U^2 \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot R(U) \cdot (T_1 - T_2)}\right)_x \qquad \lambda_{Luft} = \left(\frac{U^2 \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot R(U) \cdot (T_1 - T_2)}\right)_{Luft}$$

Setzt man λ_x zu λ_{Luft} ins Verhältnis, so fallen die apparativen Konstanten {l, $\ln(r_2/r_1)$} heraus und man erhält:

$$\lambda_x = \lambda_{Luft} \cdot \left(\frac{U^2}{R(U) \cdot (T_1 - T_2)}\right)_x \cdot \left(\frac{R(U) \cdot (T_1 - T_2)}{U^2}\right)_{Luft}$$

Für U → 0 hat der Draht im thermischen Gleichgewicht die Temperatur der Glaswand T_2.
Da sich bei Metallen der Widerstand im Bereich der Zimmertemperatur linear mit der Temperatur ändert, lässt sich die Temperaturdifferenz T_1 - T_2 über Widerstandsmessungen ermitteln:

$$R(U) - R(U{=}0) = a \cdot (T_1 - T_2) \qquad \text{damit wird}$$

$$\lambda_x = \lambda_{Luft} \cdot \left(\frac{(R(U) \cdot [R(U) - R(U = 0)])_{Luft}}{(R(U) \cdot [R(U) - R(U = 0)])_x}\right)_U \tag{5}$$

Druckabhängigkeit der Wärmeleitung in Gasen

Der Transport von Wärmeenergie von einem Ort höherer zu einem Ort niedrigerer Temperatur kann durch Wärmeströmung (Konvektion), Wärmeleitung und Wärmestrahlung erfolgen. In einem Gas (Versuchsaufbau) und bei Temperaturen nahe der Zimmertemperatur (kaum Strahlung und Konvektion) überwiegt die Wärmeleitung deutlich die beiden anderen Arten des Wärmeübergangs.

Die Wärmeleitfähigkeit λ eines Stoffes ist eine Materialeigenschaft und definiert als das Verhältnis von Wärmestromdichte und Temperaturgradient. Sie hat die Dimension W / (m K). In Gasen ist die Wärmeleitfähigkeit vom Druck und von der Temperatur abhängig.

Nach der kinetischen Gastheorie gilt **bei nicht zu kleinen Drücken:**

$$\lambda = \frac{1}{6} \Lambda \, \bar{v} \, f \, k \, n \tag{6}$$

(Λ = mittlere freie Weglänge, $\bar{v}$ = mittlere Geschwindigkeit der Moleküle, f = Zahl der Freiheitsgrade der jeweiligen Molekülsorte, k = Boltzmannkonstante, *n*...Molekülzahldichte)

$$\Lambda = \left(\pi \sqrt{2} \, n \, D^2\right)^{-1} \tag{7}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \, k \, T}{\pi} \frac{N_A}{M}} \tag{8}$$

(D = gaskinetischer Moleküldurchmesser, T = Temperatur in K, N_A = Avogadrokonstante, M = Molmasse).

Es fällt auf, dass nach (1) keine Druckabhängigkeit existieren dürfte, da die Teilchenzahldichte *n* proportional, die freie Weglänge Λ jedoch umgekehrt proportional zu *p*, das Produkt $\Lambda \, n$ also konstant ist. Dennoch weiß man aus der Praxis, dass z.B. in Thermosgefäßen luftleer gepumpte Doppelwandungen zur Wärmeisolation genutzt werden. Worin liegt die Lösung dieses Widerspruchs? Entscheidend ist das Verhältnis zwischen freier Weglänge und den Abmessungen des Versuchsgefäßes. Solange die freie Weglänge kleiner ist, gilt (1) und die Wärmeleitfähigkeit ist tatsächlich über weite Bereiche eine Konstante. Wenn aber die mittlere frei Weglänge Λ (zu sehr kleinen Drücken hin) die Dimension des Gefäßes überschreitet, wird die Wegstrecke, die die Teilchen maximal zurücklegen können, durch die Gefäßabmessungen bestimmt. Die freie Weglänge Λ muss in (1) dann faktisch als Konstante angesehen werden, und die Wärmeleitfähigkeit λ wird direkt von der Molekülzahldichte *n* und damit vom Druck *p* abhängig.

Aufgabenstellung

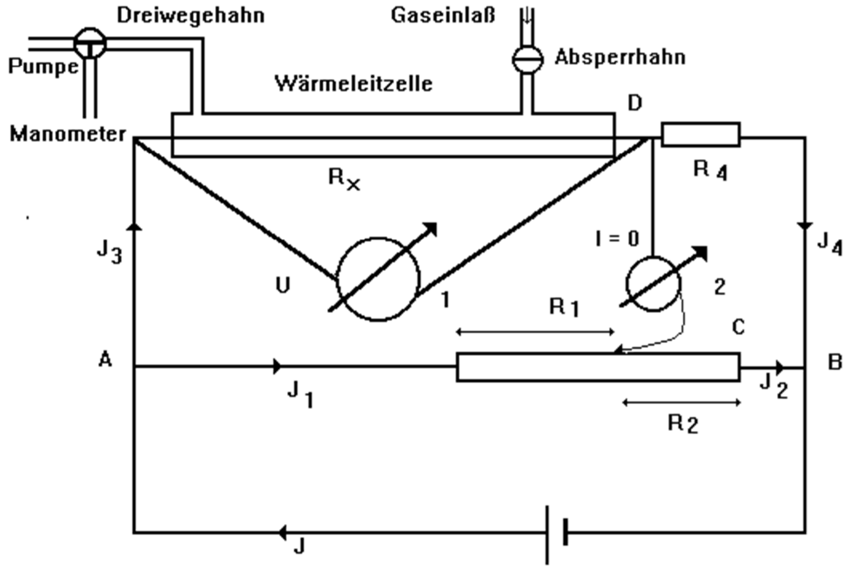
Es ist die Wärmeleitzahl von Luft beim Endvakuum einer Drehschieberölpumpe (minimal erreichbarer Druck bzw. "maximales" Vakuum) von Luft bei ca. 10 mbar, Luft bei ca. 100 mbar und ferner von H_2 und CO_2 bei Umgebungsdruck zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ anzugeben.

$$\lambda_{Luft} = 2{,}55 \cdot 10^{-2} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{(bei Raumtemperatur und 100 kPa)}$$

Versuchsdurchführung

Die Wärmeleitzelle bildet einen unbekannten Widerstand an deren Enden eine Spannung angelegt wird. Die Bestimmung des unbekannten Widerstands R_x erfolgt durch Vergleich mit einem Widerstand bekannter Größe. - Wheatston'sche Messbrücke -

Versuchsaufbau:



Für die vorgegebene Anordnung gilt:

$R_x = R_4 \cdot (R_1/R_2)$ (6)
R_x = Widerstand der Wärmeleitzelle
R_4 = bekannter Widerstand 3,6 Ω
R_1 = eingestellter Widerstand bzw. Skalenwert an der Schleifdrahtmessbrücke
$R_2 + R_1$ = "1000 mm"

Diese einfache Beziehung gilt bei abgeglichener Brücke, d.h. wenn kein Strom von D nach C fließt. Es fließt nur dann kein Strom, wenn Punkte C u. D gleiches Potential haben. Es muss also gelten:

$U_{AC} = U_{AD}$ (7) woraus folgt

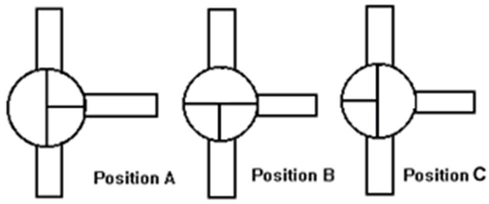
$R_1 \cdot I_1 = R_x \cdot I_3$ (8) und ebenso

$U_{CB} = U_{DB}$ (9) woraus folgt

$R_2 \cdot I_2 = R_4 \cdot I_4$ (10)

Da bei abgeglichener Brücke $I_1 = I_2$ und $I_3 = I_4$ ist, folgt durch Division von (8) und (10) die Beziehung (6). Von zwei Widerständen der Gleichung (6), etwa R_1 und R_2, braucht man nur das Widerstandsverhältnis zu kennen. Man stellt es mit einem Spannungsteiler mit Gleitkontakt (Punkt C) ein. R_4 ist ein Widerstandsnormal bekannter Größe (3,6 Ω). Der unbekannte Widerstand lässt sich berechnen.

Es ist zweckmäßig mit der Messung der Luft zu beginnen. Dazu wird die Apparatur mit Hilfe der Pumpe mit Luft durchspült um evtl. Gasrückstände zu entfernen. Zum Durchspülen wird die Pumpe eingeschaltet, der Absperrhahn an der Messzelle und das Ventil am Manometer geöffnet und der Dreiwegehahn in Pos. A gebracht.
Es wird bei verschiedenen Spannungen der Widerstand der Zelle gemessen bzw. berechnet. Es sind ca. 10 Werte bis max. 5 V zu messen (2 davon kleiner gleich 1 V).
Nach der Messung der Luft bei Umgebungsdruck wird die Apparatur bei geschlossenen Ventil- und Absperrhahn evakuiert. Vor dem Abschalten und Belüften der Pumpe wird der Dreiwegehahn in Pos. B/C gedreht. Mit der evakuierten Apparatur wird mit der Messung neu begonnen. Anschließend wird über das Ventil Luft bis zu einem Druck von 10 bzw. 100 mbar belüftet und wiederum gemessen. Um die Wärmeleitfähigkeit von H_2 und CO_2 zu bestimmen muss die Apparatur mit dem entsprechenden Gas gespült werden. Dazu wird der Absperrhahn und das Manometerventil geöffnet und das Gas ca. 3 Minuten durch die Apparatur geleitet. Die Messungen von H_2 und CO_2 werden nur bei Normaldruck durchgeführt.



Auswertung

Die Widerstände R_x sind gegen U graphisch aufzutragen.

Die Werte für R(U=0V) sind **grafisch** zu extrapolieren und im Protokoll anzugeben.
($y = a x^2 + b x + c$ -> R(U=0V) = c)

Aus den graphischen Darstellungen entnimmt man bei einigen Spannungen zugehörige Werte für $R(U)_{Luft}$ und $R(U)_x$ und berechnet daraus λ_x.
Es sind die Wärmeleitzahlen von H_2 und CO_2 (100 kPa) zu bestimmen, ferner die Wärmeleitzahlen von Luft bei ca. 1 kPa, ca. 10 kPa und dem Endvakuum einer Ölrotationspumpe. Die Ergebnisse sind in $W\ m^{-1}\ K^{-1}$ anzugeben.

Die Excel-Auswertung der Daten bitte in Moodle hochladen.

Zubehör

1	Wärmeleitzelle	1	Netzgerät
1	Vakuumpumpe		Vakuumschläuche
1	Woulffsche Flasche	12	Messschnüre
1	Manometer	4	Krokodilklemmen
1	Schleifdrahtmessbrücke	Wasserstoff	
2	Multimeter	Kohlendioxid	