

Hochschule Emden / Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers.Nr. 20 Nov. 2019
Gase: Wärmeleitfähigkeit		

*Dieses PDF darf gerne versuchsbegleitend genutzt werden.
Entscheidend sind aber die Arbeitsanweisungen
in dem zugehörigen Moodlekurs.*

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:

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

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 Wärmeleitfähigkeit.

Wenn die Wärme durch die Wand eines Zylinders (Zylinderoberfläche $A = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l$) fließt, gilt

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

Die Wärmeleitfähigkeit 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:

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

Wärmeabführung durch Wärmeleitung:

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

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

$$\begin{aligned} \dot{Q} &= U \cdot I = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \\ U \cdot I &= -\lambda \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot l \cdot \frac{dT}{dr} & \frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{dr}{r} &= -\lambda \cdot l \cdot dT \\ \frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r} &= -\lambda \cdot l \cdot \int_{T_1}^{T_2} dT & \left[\frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \ln r \right]_{r_1}^{r_2} &= \left[-\lambda \cdot l \cdot T \right]_{T_1}^{T_2} \\ \frac{U \cdot I}{2 \cdot \pi} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} &= \lambda \cdot l \cdot (T_1 - T_2) & \lambda &= \frac{U \cdot I \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot (T_1 - T_2)} \quad \text{mit } I = \frac{U}{R(U)} \\ \lambda &= \frac{U^2 \cdot \ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot l \cdot R(U) \cdot (T_1 - T_2)} \end{aligned} \quad (4)$$

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:

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

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 $U \rightarrow 0$ 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:

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

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

$x = \text{jeweiliger Druck (Endvakuum, 1 kPa, 10 kPa) bzw. Stoff (H}_2, \text{CO}_2)$

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 $W / (m \cdot K)$. In Gasen ist die Wärmeleitfähigkeit vom Druck und von der Temperatur abhängig.

Nach der kinetischen Gastheorie gilt bei nicht zu kleinen Drücken:

$$\lambda = \frac{1}{3} l \bar{c} C_{V,m} [A] \quad (6)$$

(l = mittlere freie Weglänge, \bar{c} = mittlere Geschwindigkeit der Moleküle, f = Zahl der Freiheitsgrade der jeweiligen Molekülsorte, $[A]$ = molare Konzentration)

$$l = \left(\sqrt{2} \cdot \pi \cdot d^2 \cdot \frac{N}{V} \right)^{-1} \quad (7)$$

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \quad (8)$$

(d = gaskinetischer Moleküldurchmesser, T = Temperatur in K, N_A = Avogadrokonstante, M = Molmasse, k_B = Boltzmannkonstante).

Es fällt auf, dass nach (6) keine Druckabhängigkeit existieren dürfte, da die Teilchenzahldichte $[A]$ proportional, die freie Weglänge l jedoch umgekehrt proportional zu p 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 (6) und die Wärmeleitfähigkeit ist tatsächlich über weite Bereiche eine Konstante. Wenn aber die mittlere freie Weglänge (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 muss dann faktisch als Konstante angesehen werden, und die Wärmeleitfähigkeit λ wird direkt von der Molekülzahldichte ($[A]$ = molare Konzentration) und damit vom Druck p abhängig.

Aufgabenstellung

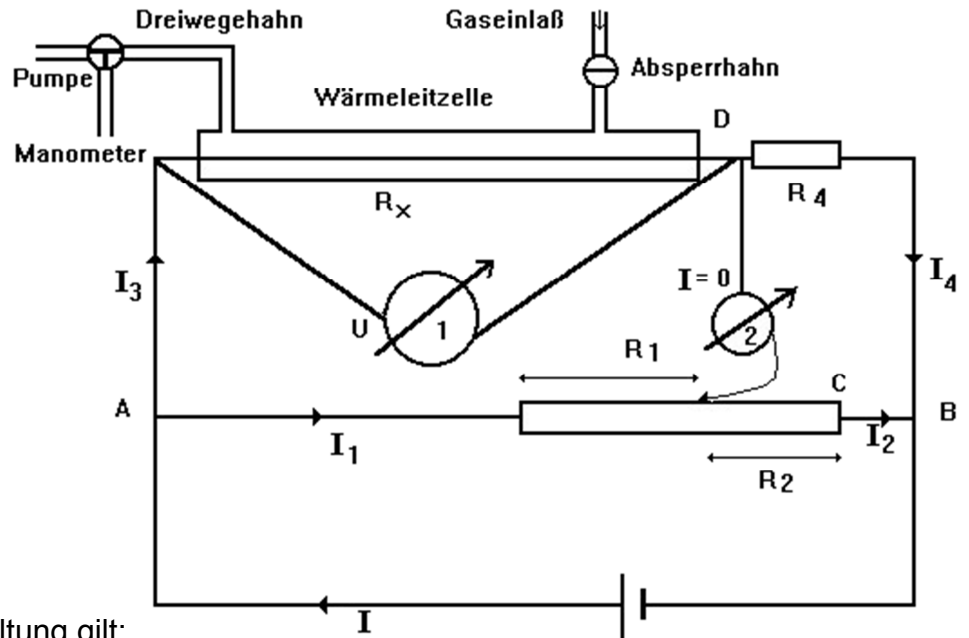
Es ist die Wärmeleitzahl von Luft beim Endvakuum einer Drehschieberölpumpe (minimal erreichbarer Druck bzw. "maximales" Vakuum), von Luft bei ca. 10 mbar (1 kPa), Luft bei ca. 100 mbar (10 kPa) und ferner von H_2 und CO_2 bei Umgebungsdruck zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$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

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

Versuchsdurchführung

Die Wärmeleitzelle bildet einen unbekanntes Widerstand an deren Enden eine Spannung angelegt wird. Die Bestimmung des unbekanntes Widerstands R_x erfolgt mit Hilfe einer s.g. Wheatston'sche Messbrücke.

Versuchsaufbau:



Für die vorgegebene Schaltung gilt:

$$R_x = R_4 \cdot (R_1/R_2) \quad (9)$$

R_x = Widerstand der Wärmeleitzelle

R_4 = bekannter Widerstand (im Versuchstand: $3,6 \Omega$)

R_1 = eingestellter Widerstand bzw. Skalenwert an der Schleifdrahtmessbrücke

$R_2 + R_1$ = "1000 mm"

Diese einfache Beziehung gilt bei abgeglichenen 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:

$$U_{AC} = U_{AD} \quad (10) \quad \text{woraus folgt}$$

$$R_1 \cdot I_1 = R_x \cdot I_3 \quad (11) \quad \text{und ebenso}$$

$$U_{CB} = U_{DB} \quad (12) \quad \text{woraus folgt}$$

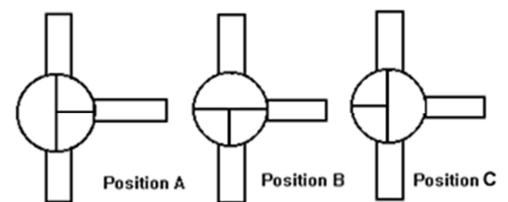
$$R_2 \cdot I_2 = R_4 \cdot I_4 \quad (13)$$

Da bei abgeglichenen Brücke $I_1 = I_2$ und $I_3 = I_4$ ist, folgt durch Division von (10) und (12) die Beziehung (6). Von zwei Widerständen der Gleichung (9), 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 ($3,6 \Omega$). Der unbekanntes 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 vom Vorversuch zu entfernen.

Es wird bei verschiedenen Spannungen der Widerstand der Zelle gemessen bzw. berechnet. Es sind ca. 10 Werte zwischen ca. 0.6 bis max. ca. 5 V zu messen (Gilt für alle Messreihen). Während der Messung ist der Absperrhahn geschlossen und der Dreiwegehahn in Position C.

Nach der Messung der Luft bei Umgebungsdruck wird die Apparatur komplett evakuiert bis auf das maximal erreichbare Vakuum (genaue Beschreibung s.u.). Mit der evakuierten Apparatur wird mit der Messung erneut durchgeführt. Anschließend wird über das Nadelventil Luft bis zu einem Druck von ca. 10 hPa eingelassen (Messung) und dann wird bis ca. 100 hPa 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 die Apparatur zunächst ca. 2-3 Minuten mit dem CO_2 gespült (Messung) anschließend H_2 . Zwischenzeitlich die Apparatur bitte nicht mit Luft füllen. Die Messungen von H_2 und CO_2 werden nur bei Normaldruck durchgeführt. D.h. es sind insgesamt 6 Messreihen Luft bei Umgebungsdruck, Luft (fast) Vakuum, Luft 10 mbar, Luft 100 mbar, CO_2 und H_2 durchzuführen.



Zum Evakuieren der Apparatur wird der Dreiwegehahn in Position A gebracht und solange abgepumpt bis der Druck nicht weiter fällt. Gleichzeitig ist das Nadelventil geschlossen. Der Absperrhahn wird geschlossen wenn der minimalste Druck erreicht ist. Lesen Sie den Druck ab und drehen den Hahn in Position C. Bevor die Pumpe dann abgeschaltet werden kann, muss an der Sicherheitsflasche der Bereich unmittelbar vor der Pumpe belüftet werden.

Für die Messungen bei ca. 10 hPa bzw. ca. 100 hPa wird der Dreiweghahn kurzfristig in Pos. B gebracht und über das schwarze Nadelventil (währenddessen Absperrhahn jeweils offen) an der rechten Seite vorsichtig so viel Luft eingeleitet bis der Wert (ca. 10 bzw. 100 hPa) erreicht wird.

Für die Messungen mit CO_2 und H_2 werden die Gase über das Nadelventil in die Apparatur gefüllt. Dreiweghahn in Position A und Absperrhahn offen. Nach 2-3 min Spülen wird der Absperrhahn geschlossen und der Dreiwegehahn in Position C gebracht.

Auswertung

Die Widerstände R_x sind gegen die Spannung U graphisch aufzutragen (in getrennten Diagrammen). Die Ausgleichskurven verlaufen nach $y = a x^2 + b x + c$ (das entspricht $R(U)_x = a U^2 + b U + c$). Die Werte für $R(U=0V)$ sind zu extrapolieren und im Protokoll anzugeben ($R(U=0V) = c$).

Aus den Ausgleichskurven ($y = a x^2 + b x + c$) entnimmt man bei mind. 5 Spannungen die zugehörigen Werte für $R(U)_{\text{Stoff bzw. Druck}}$ und berechnet daraus λ_x sowie den Mittelwert aus den λ_x -Werten für den jeweiligen Stoff/Druck.

Es sind die Wärmeleitzahlen von H_2 und CO_2 (100 kPa) zu bestimmen, ferner die Wärmeleitzahlen von Luft bei ca. 10 hPa, ca. 100 hPa und dem Endvakuum einer Ölrotationspumpe. Die Ergebnisse sind in $W m^{-1} K^{-1}$ anzugeben. Vergleichen Sie möglichst mit Literaturwerten.

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