

A 44 Wärmeleitvermögen von Gasen

Aufgabe:

Die Wärmeleitfähigkeit von H_2 und Stadtgas ist nach einer von Schleiermacher entwickelten Relativmethoden im Vergleich zu Luft zu messen. Die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ist zu bestimmen.

Grundlagen:

Die in der Zeiteinheit durch eine Querschnitt q fließende Wärmemenge $\dot{Q} = dQ/dt$ ist der Querschnittsfläche q und dem Temperaturgefälle dT/dx senkrecht zu q proportional:

$$-\dot{Q} = -\frac{dQ}{dt} = \kappa q \frac{dT}{dx} \quad ; \quad (1)$$

κ wird als Wärmeleitfähigkeit bezeichnet und in Physik und Chemie meist in der SI-Einheit $Jm^{-1}s^{-1}K^{-1} = Wm^{-1}K^{-1}$ angegeben. Die Gleichung (1) ist dem 1. Fickschen Gesetz der Diffusion analog. Wie alle Transporterscheinungen in Gasen, d. h. Vorgänge, bei denen ein Transport von Masse (Diffusion), Impuls (Viskosität) oder Energie (Wärmeleitung) in einer bestimmten Richtung durch das Gas hindurch stattfindet, ist auch die Wärmeleitfähigkeit eng mit der mittleren freien Weglänge Λ der Gasmoleküle verknüpft. Betrachtet man die Gasteilchen als harte Kugeln mit einem wirksamen Stoßdurchmesser d , so gilt für Λ

$$\Lambda = \frac{1}{\sqrt{2} N d^2 \pi} \quad , \quad (2)$$

wobei N die Teilchenzahl pro m^3 bedeutet.

Eine weitergehende gaskinetische Überlegung führt in erster Näherung für die Wärmeleitfähigkeit zum Ausdruck (elementare Ableitungen siehe z. B. Gerthsen, Moore u. a.)

$$\kappa = \frac{N \bar{c} \Lambda C_v}{3 N_A} \quad , \quad (3)$$

wobei \bar{c} die mittlere Molekülgeschwindigkeit, C_v die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und N_A die Avogadro-Zahl bedeutet. Die mittlere Molekülgeschwindigkeit eines Gases mit der molaren Masse M_m errechnet sich nach der kinetischen Gastheorie zu:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_m}} \quad , \quad (4)$$

Zur Ableitung von Gleichung (3) wurden die Näherungen gemacht, dass die Gasmoleküle als harte Kugeln angesehen werden können und dass sie sich alle mit der gleichen Geschwindig-

keit \bar{c} bewegen. Bei einem idealen Gas sind sowohl \bar{c} als auch C_v unabhängig vom Druck. Da N proportional zu p und Λ umgekehrt proportional zu p ist, erweist sich die Wärmeleitfähigkeit im Rahmen der hier gemachten Näherungen in einem weiten Druckbereich unabhängig vom Druck. Dies wird im Experiment bestätigt (Maxwellsches Paradoxon). Bei sehr kleinen Drücken, bei denen die mittlere freie Weglänge in die Größenordnung der Gefäßdimensionen kommt, gilt Gleichung (3) nicht mehr (warum?). Die Wärmeleitfähigkeit wird nun druckabhängig, was man zur Druckmessung ausnutzen kann (Pirani-Manometer).

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit verwendet man in der Regel eine zuerst von Schleiermacher angegebene Methode: Innerhalb eines Glas- oder Metallrohres ist ein dünner Draht (im Versuch Platin) ausgespannt, der elektrisch geheizt wird und dessen Temperatur über die Messung seines Widerstands in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung (warum wird diese Brückenschaltung verwendet?) bestimmt werden kann. Dabei wird die Wand des Rohres auf konstanter Temperatur T_0 gehalten (in diesem Experiment $T_0 = 0^\circ\text{C}$). Wird das Rohr mit dem zu messenden Gas geflutet und legt man nun eine Spannung an den Platindraht, so gilt für die pro Sekunde entwickelte Joulesche Wärme (Joulesche Leistung), die zum überwiegenden Teil infolge der Wärmeleitung des Gases radial nach außen abfließt:

$$\dot{Q} = \frac{U^2}{R(T)} \quad , \quad (5)$$

wobei U die Spannungsdifferenz an den Enden des Drahts und $R(T)$ den Widerstand bei der Temperatur T des Drahts bedeuten. Offensichtlich erwärmt sich der Draht gegenüber der Temperatur des Rohrs T_0 umso mehr, je geringer die Wärmeleitfähigkeit des Gases und je höher die Joulesche Leistung ist:

$$T - T_0 = A \frac{\dot{Q}}{\kappa} \quad . \quad (6)$$

Dabei sind in der Konstanten A nur Größen enthalten, die von den Dimensionen und anderen konstruktiven Merkmalen der Apparatur abhängen (Apparatekonstante). Die Temperaturdifferenz $T - T_0$ kann nun näherungsweise der Widerstandsänderung des Messdrahtes $R(T) - R(T_0)$ proportional gesetzt werden. Die Näherung ist gültig bei kleinen Temperaturdifferenzen, wie sie bei den Messungen auftreten. Es gilt also:

$$\frac{U^2}{R(T)} = \frac{\kappa}{A} (T - T_0) = K \kappa (R(T) - R(T_0)) = m (R(T) - R(T_0)) \quad . \quad (7)$$

Trägt man nun $U^2/(R(T))$ für ein Gas gegen $R(T)$ auf, so muss sich eine Gerade ergeben, deren Steigung m dem Wärmeleitvermögen proportional ist. Die Proportionalitätskonstante K enthält nur die Apparaturkonstante A , den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Wider-

stands des Heizdrahtes (hier Platin) und seinen Widerstand bei 0 °C. Führt man in derselben Apparatur auch Messungen mit einem Vergleichsgas (z. B. trockene Luft) aus, dessen Wärmeleitfähigkeit bekannt ist, so kann man aus den Steigungen der bei der Auftragung resultierenden Geraden das Wärmeleitvermögen κ des zu untersuchenden Gases bestimme nach:

$$\frac{\kappa}{\kappa_L} = \frac{m}{m_L} \quad . \quad (8)$$

Für trockene Luft bei 1 bar gilt als Funktion der Temperatur T (in °C):

$$\kappa_L = (240,58 + 0,75312 \cdot T) \cdot 10^{-4} \frac{J}{m \cdot s \cdot K} \quad . \quad (9)$$

Eine zweite Bestimmungsmethode besteht darin, dass man für Mess- und Vergleichsgas nur die beiden Spannungen U und U_L ermittelt, bei denen für einen festen, vorgegebenen Widerstandswert R(T) die Brücke abgeglichen ist. R(T) und R(T)-R(T₀) sind dann für beide Gase gleich, und aus (6) folgt:

$$\frac{\kappa}{\kappa_L} = \frac{U^2}{U_L^2} \quad . \quad (10)$$

Durchführung:

Vorbemerkungen:

Vor Beginn der Durchführung des Versuchs Apparatur genau ansehen und die gesamte Vorschrift lesen. Während der Messung Schutzbrille tragen! Nur an den Hähnen drehen, wenn man sich über die Folgen völlig im Klaren ist! Hähne vorsichtig und langsam im Uhrzeigersinn drehen. Wenn man beim Drehen die Hähne mit der linken Hand leicht von hinten anfasst, hat man mehr Gefühl und bricht die Hähne nicht so leicht ab.

- a) Vor Beginn der Messung wird die Apparatur zur Reinigung mindestens 15 min evakuiert (siehe dazu Bedienungsanleitung). Zur Thermostatisierung der Glaswände der Messzelle auf 0 °C wird ein Dewar-Gefäß mit einem Eis-Wasser-Gemisch gleich zu Beginn unter die Zelle gestellt.
- b) Der Widerstand des Platindrahts soll mit einer Wheatstone-Brücke gemessen werden. Dazu müssen die für die Brücke notwendigen Widerstände zuerst untereinander und dann mit den Messinstrumenten verkabelt werden. Beim Amperemeter werden dabei die beiden Eingänge „Signal“ (NICHT „Brücke“!) verwendet. Spielt die Polung eine Rolle?

Die Schaltung ist vor Anlegen der Spannung vom Assistenten des Versuchs zu überprüfen. Das Amperemeter ist sehr empfindlich und kann bei fehlerhafter Verkabelung ebenso wie der Pt-Draht beschädigt werden.

Messung:

- a) Zur Beseitigung von Fremdgasresten wird die Apparatur zuerst mit dem zu messenden Gas gespült. Dazu lässt man das Gas in die Apparatur einströmen, die anschließend wieder evakuiert wird. Dieser Vorgang wird zwei bis drei Mal wiederholt. Schließlich wird das Gas bis auf den zur Messung notwendigen Druck evakuiert. Zur Messung sind die Hähne H2 und H3 geschlossen. Die Drehschieberpumpe bleibt in Betrieb. Danach kann sofort mit der Widerstandsmessung begonnen werden.

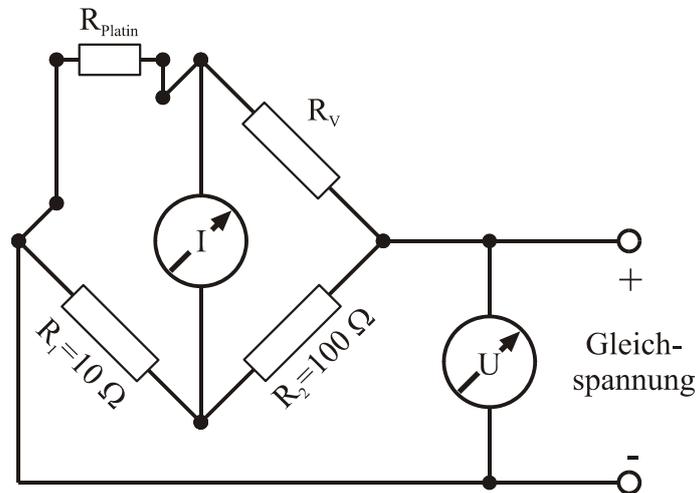


Abb. 1: Wheatstonesche Brückenschaltung zur Messung des Widerstands R_{Platin} .

- b) Bei der Messung gleicht man die Wheatstone-Brücke bei verschiedenen Brückenströmen ab. Daraus resultieren verschiedene Platindrahttemperaturen bzw. –widerstände. Für einen groben Abgleich stellt man zuerst den veränderlichen Widerstand R_V auf 160Ω (nie unter 100Ω einstellen!), da $R_1=10 \Omega$, $R_2=100 \Omega$ und $R_{\text{Platin}} \approx 16 \Omega$ betragen. Das Amperemeter besitzt einen groben („Messung“) und einen feinen („Hohe Empfindlichkeit“) Messbereich. Damit bei noch nicht erfolgtem Abgleich durch das Amperemeter ein messbarer Strom fließt, muss an der Brücke eine Spannung von mindestens 1 V angelegt werden. Zum Abgleich der Brücke wird nun bei gedrücktem Knopf „Messung“ R_V so verändert, dass kein Ausschlag mehr erkennbar ist. Nun drückt man die beiden Knöpfe „Messung“ und „Hohe Empfindlichkeit“ gleichzeitig und nimmt

die Feineinstellung vor. (*Achtung*: Die Knöpfe nur gedrückt halten, wenn kein Vollausschlag des Amperemeters vorliegt! Ansonsten nur kurzes Drücken!) Die letzte Abstimmung auf Nullausschlag findet dann durch Regelung der an der Brücke anliegenden Spannung U statt. Dadurch wird kontinuierlich die Temperatur bzw. der Widerstand des Platindrahts verändert. Vorsicht, die Temperatur- und Widerstandsänderung braucht einige Sekunden. Das so ermittelte U - R_V -Wertepaar wird in der weiteren Auswertung verwendet. Weitere U - R_V -Wertepaare erhält man, indem man R_V etwas erhöht und dann durch Erhöhung der Brückenspannung U den Platinwiderstand ebenfalls vergrößert und damit die Brücke wieder ausgleicht. Die Spannung dabei nicht über 7 V und nicht unter 1 V (bei Luft) bzw. $\sim 2,5$ V (bei H_2 und Stadtgas) regeln (Warum?).

- c) Zuerst ist mit trockener Luft die Gerätekonstante bei Atmosphärendruck zu ermitteln (aus 10 U - R_V -Wertepaaren), dann misst man für H_2 und Stadtgas bei etwa 500mbar, 100mbar, 50mbar, 10mbar und etwa 1mbar. Zur Kontrolle der linearen Abhängigkeit berechne man während des Experiments U^2/R_{Platin} und trage diese Werte gegen R_{Platin} in einer Grobskizze auf. Am Ende der Messungen ist die Apparatur nochmals zu evakuieren und mit trockener Luft zu befüllen (keine Implosionsgefahr), sämtliche Hähne sind zu verschließen (Feuchtigkeit). Die Wheatstone-Brücke muss abgebaut werden, damit auch nachfolgende Gruppen etwas zum Experimentieren haben.

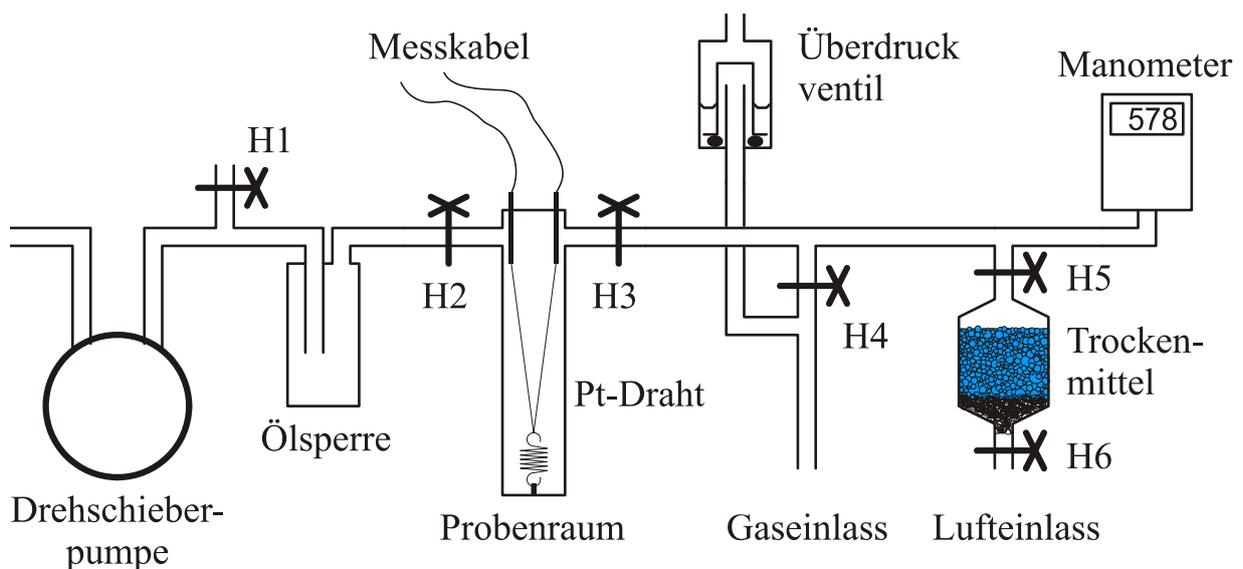


Abb. 2: Schematische Darstellung der Messanordnung

Bedienungsanleitung:

Evakuieren: Dazu Gasanschlusshahn H4 und Lufteinlasshahn H5 sowie Pumpenbelüftungshahn H1 absperren, dann langsam H2 und H3 öffnen, um die Apparatur zu evakuieren. Der Druck kann am Digitalmanometer abgelesen werden.

Einfüllen von Luft: Dazu Hahn H2 zur Pumpe schließen. Gaseinlasshahn H4 muss verschlossen sein, H3 dagegen offen. Über die Einlasshähne H5 und H6 Luft in die Apparatur einströmen lassen (langsam öffnen), vor der Messung wieder schließen. Bei Nichtgebrauch den Lufteinlasshahn H6 schließen, damit das Trockenmittel Silicagel trocken bleibt.

Einfüllen von H₂ und Stadtgas: Beim Einfüllen von H₂ aus der Druckgasflasche und Stadtgas aus der Laborleitung besondere Vorsicht! Zunächst die Druckgasflasche noch nicht an die Apparatur anschließen. Sicherstellen, dass der Haupthahn der Flasche geschlossen ist, dass das Reduzierventil (Membranventil) zur Einstellung des Drucks am Ventilausgang herausgedreht und entspannt ist, dass das Dosierventil (Nadelventil) geschlossen ist. Dann das Hauptflaschenventil öffnen. Am Vordruckmanometer ist nun der Flascheninnendruck abzulesen. Nun das Reduzierventil langsam hereinschrauben, bis am Hinterdruckmanometer ein Druck von etwa 0,3 bar (maximal 0,5 bar) angezeigt wird. Jetzt kann man das Dosierventil testweise langsam öffnen und man kann Gas entnehmen. Dosierventil wieder schließen. Jetzt können das Flaschenventil und die Apparatur am Gaseinlass mit einem Vakuumschlauch verbunden werden. H5 und H6 müssen geschlossen sein. H3 muss offen sein. H4 nun vorsichtig öffnen und Apparatur über H2 evakuieren. Dann H2 schließen und das Dosierventil am Flaschen-druckminderer öffnen. Dabei das Digitalmanometer beobachten. Gas bis zu einem Druck von 1 bar einlassen, dann das Dosierventil wieder schließen. Apparatur wieder evakuieren und erneut Gas einlassen (diesen Vorgang insgesamt dreimal durchführen). So wird die Apparatur effektiv von unerwünschten Restgasen gereinigt. Zum Schluss muss die Apparatur mit dem Messgas unter einem Druck von 1 bar gefüllt sein. Zur Messung sind H2 und H4 geschlossen. Zur Einstellung eines neuen Drucks wird die Apparatur durch Öffnen von H2 bis zum neuen Druck evakuiert. Für Stadtgas ist die Verfahrensweise gleich, jedoch wird die Apparatur mit einem Schlauch direkt an die Laborleitung (gelber Hahn) angeschlossen. Der Druck des ausströmenden Gases ist bereits reguliert und braucht nicht verändert zu werden.

Abschalten der Pumpe: H2 schließen, H1 öffnen und Drehschieberpumpe abschalten. Das Belüften durch Hahn H1 ist erforderlich, damit kein Pumpenöl in die Apparatur zurück steigt.

Amperemeter: Das Amperemeter ist sehr empfindlich und wird bei großen Stromflüssen zerstört, deshalb besondere Vorsicht. Die Spannung beim Evakuieren bzw. Verändern des Drucks ausschalten.

Auswertung:

- a) Für jedes Gas und jeden Druck ist U^2/R_{Platin} gegen R_{Platin} aufzutragen. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden und der Eichmessung mit Luft sind nach (8) die Wärmeleitfähigkeit mit Fehlerabschätzung¹ zu bestimmen (SI-Einheiten). Dabei kann als mittlere Temperatur der Gase im Verlauf der Messreihe +4 °C gesetzt werden.
- b) Vergleichen Sie die Messwerte bei 500mbar mit Literaturangaben! Aus was besteht Stadtgas hauptsächlich?
- c) Die Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von Stadtgas und von H₂ ist graphisch darzustellen (zwei Graphen!).
- d) Die Stoffabhängigkeit und die Druckabhängigkeit von κ sind zu erklären.
- e) Welche weiteren Einflüsse müsste man in die Fehlerbetrachtung einfließen lassen?

Literatur: Lehrbücher der Physikalischen Chemie und der Physik

Peter W. Atkins, Arno Höpfner, Physikalische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 2002

Gerd Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 2004

Christian Gerthsen, Dieter Meschede, Physik, Springer, Berlin 2003

Literaturdaten zur Wärmeleitung: z. B. CRC Handbook of Chemistry and Physics (nachschaugen unter *thermal conductivity*)

Hinweise zur Gefährdungsbeurteilung: Identifizieren Sie die Hauptgefahrenquellen dieses Versuchs und erläutern Sie wie diese Gefahren minimiert werden können (Arbeiten mit Druckgasflaschen, Vakuumapparaturen, Arbeiten mit brennbaren Gasen). Fassen Sie Ihre Erkenntnisse und Vorschläge auf etwa einer DIN-A4-Seite zusammen und geben Sie diese vor dem Versuch dem Assistenten ab.

Was man wissen sollte:

Grundlagen der kinetischen Gastheorie, Transporteigenschaften idealer Gase, Funktionsweise einer Brückenschaltung

¹ Für die Steigungen m und m_L in Gl. (8) ist der Fehler zu bestimmen (z. B. mit Origin, zur Not mit Excel, der R-Wert reicht nicht). Der Fehler von κ ist dann mit Hilfe der Größtfehlerabschätzung oder mit dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu berechnen.