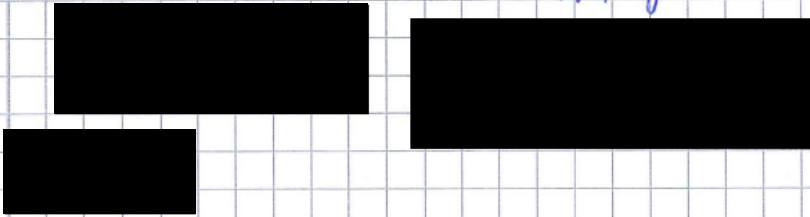



Übungsblatt

Molekulare Transportphänomene

Versuch Wärmefähigkeit der Gase



KIT
Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie OK
Praktikum:
testiert am:
Betreuer:

AF OK
AF

8.03.17

1. Ziel des Versuches

Ziel ist es, mit der Schlierenmethode die Wärmeleitfähigkeit, sowie deren Druckabhängigkeit anhand von H_2 und CO_2 zu bestimmen.

2. Theoretische Grundlagen

Innerhalb der molekularen Transportprozesse wird der Transport von Energie durch die Wärmeleitfähigkeit beschrieben.

Dabei wird der Fluss J einer Größe Γ durch die Menge von Γ beschrieben, die durch eine Fläche A im Zeitintervall Δt transportiert wurde.

Daraus folgt die allgemeine Transportgleichung $J_x = D_T \frac{\partial \Gamma}{\partial x}$, welche beim Wärmetransport den Fluss in x -Richtung proportional zum Gradienten der Temperatur ergibt. $J_x \propto \frac{dT}{dx}$

Nach dem 1. Fick'schen Gesetz ($J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}$) ergibt sich

$$J_x = -\kappa \cdot \frac{dT}{dx} \left(\frac{J}{m \cdot s} \right) \text{ mit dem Wärmeleitkoeffizienten } \kappa. \quad \checkmark$$

Aus der kinetischen Gastheorie erhalten wir für

$$\text{Einatomige Gase} \quad \kappa = \frac{1}{2} \lambda \bar{c} k_B n \quad \left[\frac{J}{m \cdot s \cdot K} \right]$$

k_B : Boltzmann-Konstante λ : freie Weglänge n : Teilchendichte

\bar{c} : mittlere Geschwindigkeit.

Für mehratomige Gase gilt $\kappa = \frac{1}{2} \lambda \bar{c} \left(\frac{1}{2} \right) c_{v,m}$ mit der molaren Wärmekapazität $c_{v,m}$ bzw. $\kappa = \frac{\bar{c}}{3 \sqrt{3}} \frac{c_{v,m}}{\sigma \cdot \mu_A}$ \checkmark

Die Wärmeleitfähigkeit ist also vom Druck unabhängig.

Dies folgt aus der umgekehrten Proportionalität der freien Weglänge zum Druck. Dies gilt jedoch nicht für sehr kleine Drücke. Hier wird die Transportstrecke von der Gefäßgröße und nicht von den anderen Teilchen begrenzt. Dadurch ist diese unabhängig von λ und die Wärmeleitfähigkeit ist proportional zum Druck.

Um die Wärmeleitfähigkeit zu bestimmen, wird die Schleiternader Methode verwendet.

Man verwendet ein Glas- oder Metallrohr, in dem ein dünner Draht gespannt ist, der elektrisch geheizt wird. Die Temperatur wird über die Messung des Widerstandes in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung bestimmt.

Die Wand wird bei einer konstanten Temperatur T_0 gehalten.

Im Rohr wird Gas geleitet und an den Draht wird eine Spannung gelegt. Dadurch entsteht Wärme.

Es gilt: Joulsche Wärme $\dot{Q} = \frac{U^2}{R(T)}$ U : Spannungsdifferenz an den Enden des Drahtes
 $R(T)$: Widerstand bei der Temperatur T

Je geringer die Wärmeleitfähigkeit des Gases, und je höher die Joulsche Leistung, desto mehr erwärmt sich der Draht.

$T - T_0 = A \frac{\dot{Q}}{k}$ T : Temp. Draht T_0 : Temp. Rohr A : Apparatkonstante

Bei kleinen Temperaturdifferenzen folgt die Näherung:

$$\frac{U^2}{R(T)} = \frac{k}{A} (T - T_0) = k k (R(T) - R(T_0)) = m (R(T) - R(T_0))$$

Für ~~das Gas~~ die Wärmeleitfähigkeit, ergibt man $\frac{U^2}{R(T)}$

gegen $R(T)$ auf. Die Steigung m ist proportional zur Wärmeleitfähigkeit.

Misst man in der selben Apparatur ein Vergleichsgas (z.B. Luft), dessen Wärmeleitfähigkeit bekannt ist, kann k des zu bestimmenden Gases errechnet werden:

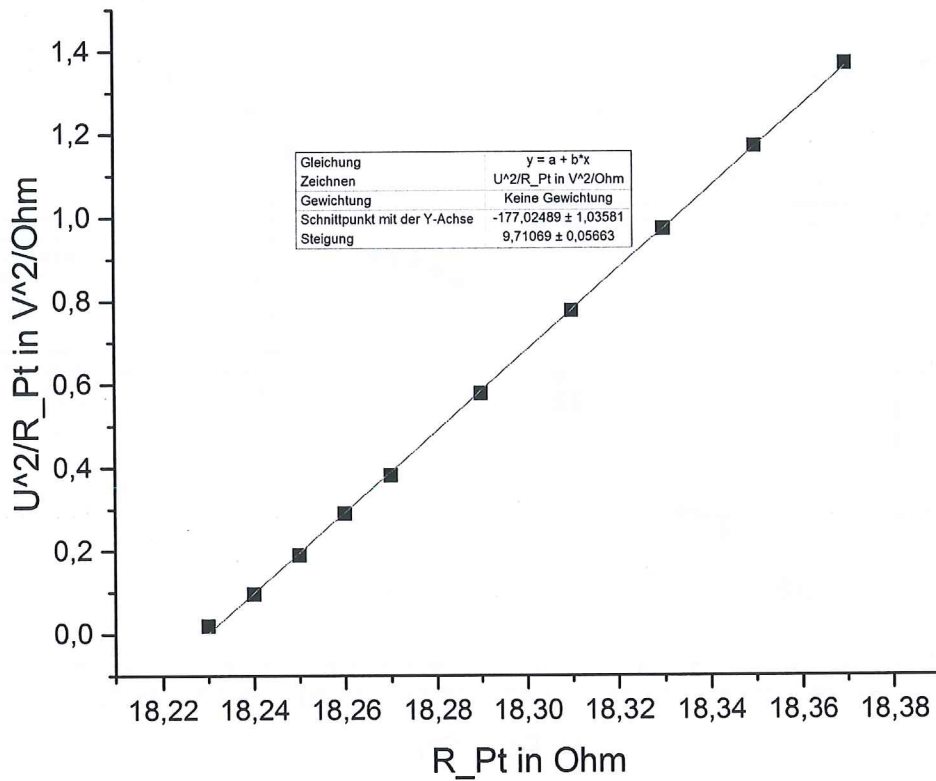
$$\frac{k}{k_c} = \frac{m}{m_c} \quad \checkmark$$

Quellen: - Versuchsschrift zu A44

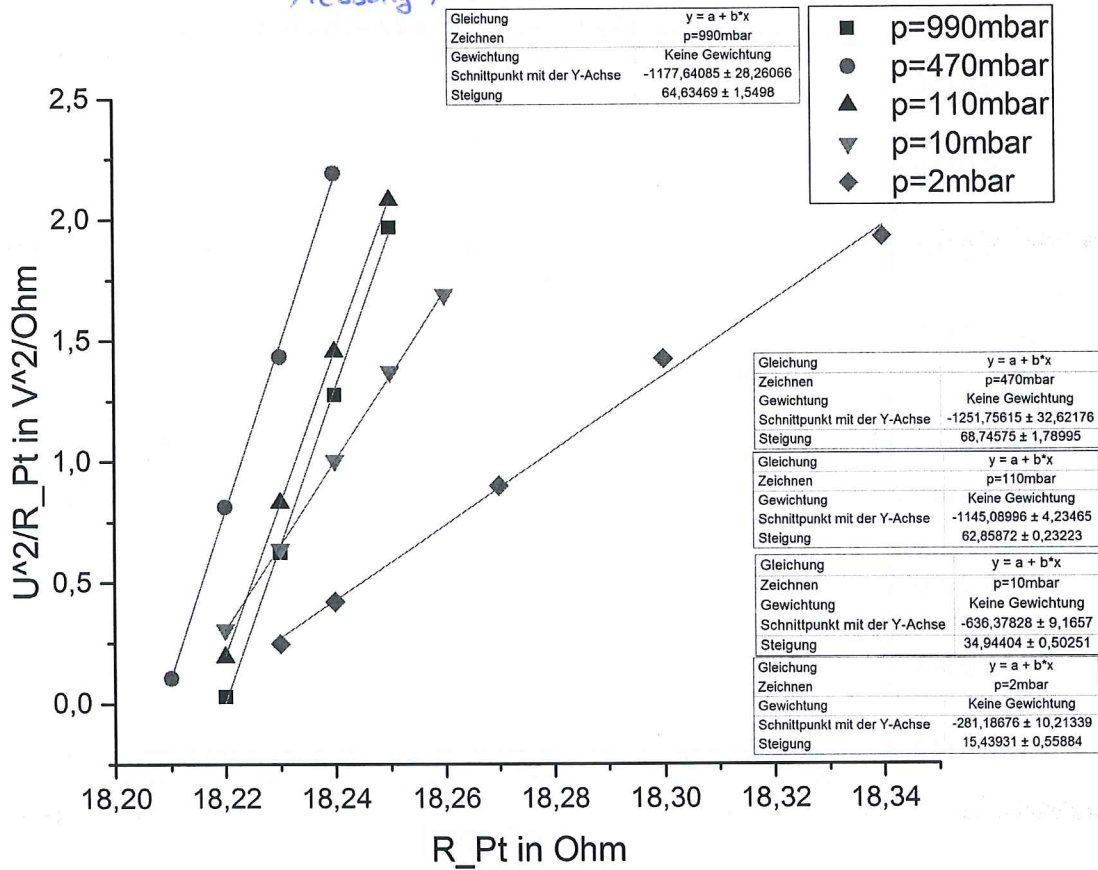
- Vorlesung zu Molekulare Transportprozesse von PD Dr. Bötcher

- Atkins, Physikalische Chemie, 5. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim 2013

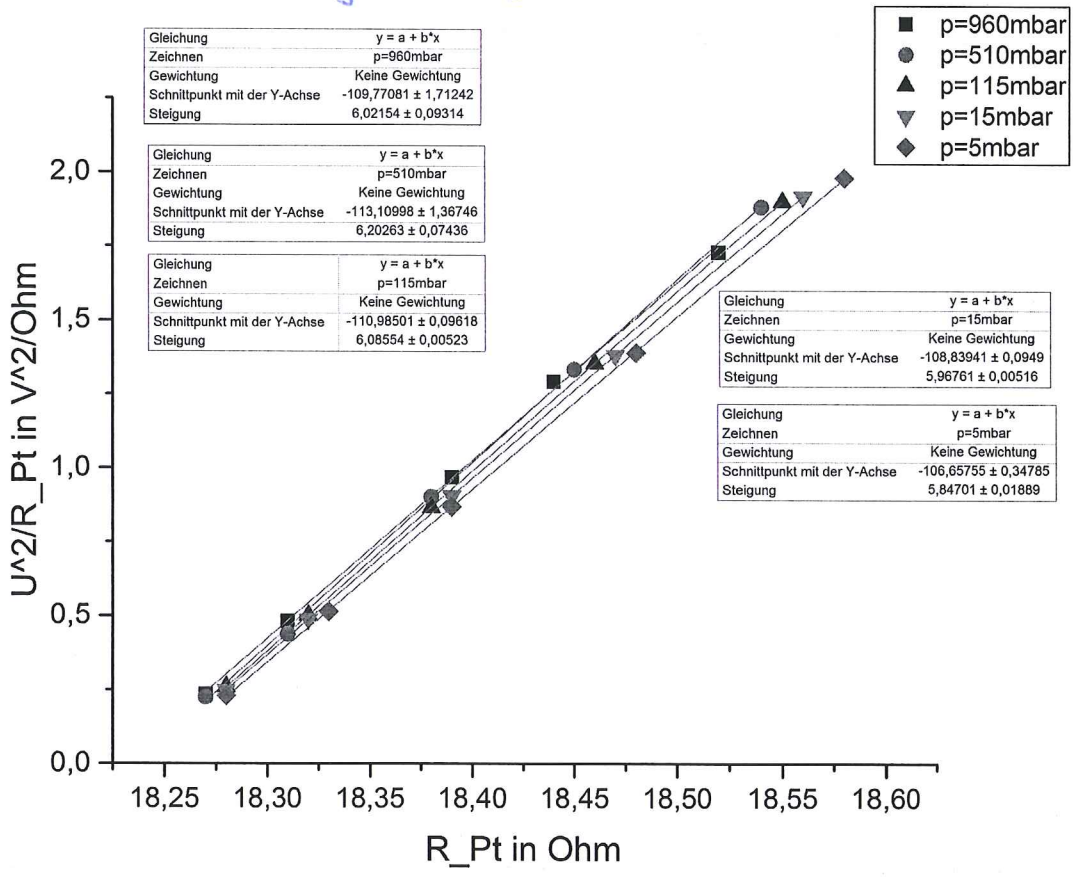
zu 4a) Referenzmessung mit Luft



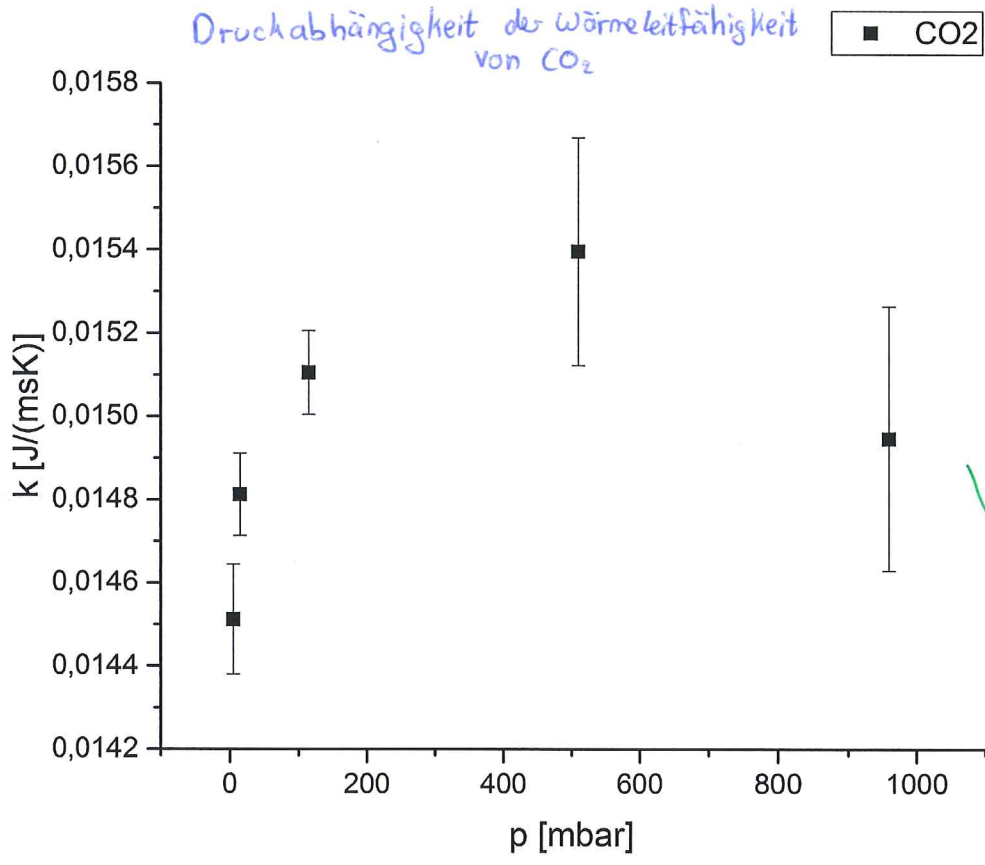
Messung mit H_2



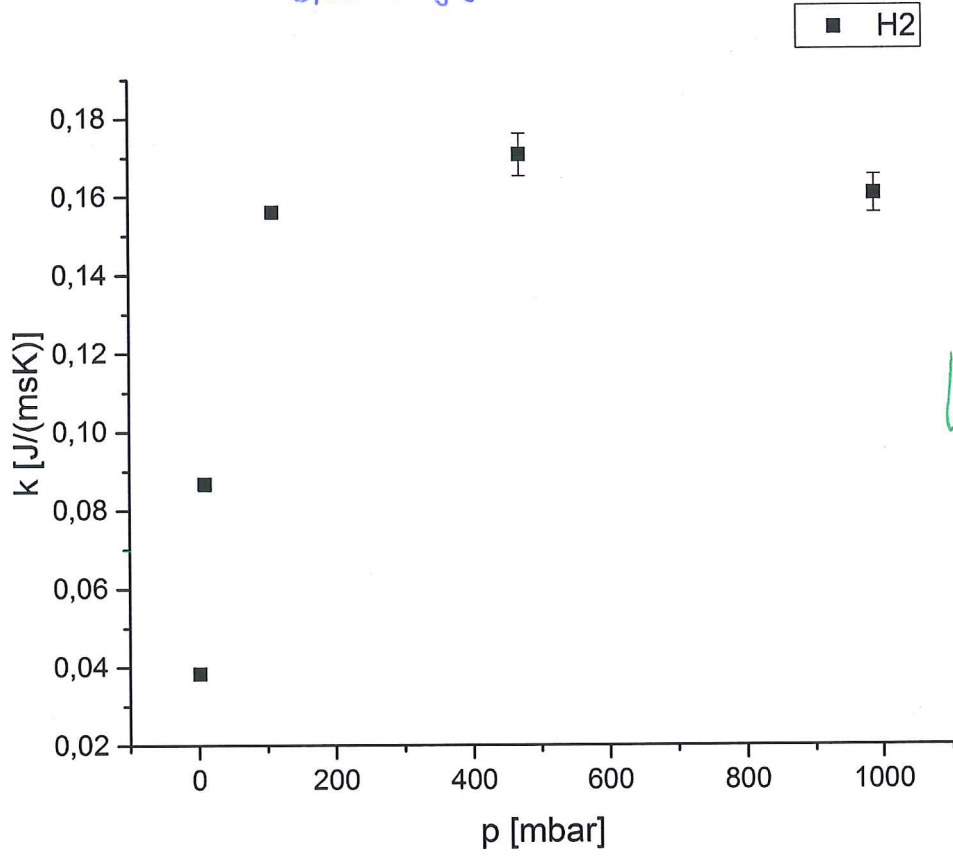
Messung mit CO₂



Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von CO₂



Druckabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von H₂



4.5) Für große Drücke ist die Wärmeleitfähigkeit κ druckabhängig, für kleine ist sie druckunabhängig.

$$\mathcal{N} = \frac{z}{V} = \frac{z}{2NA} \quad \lambda = \frac{c_{gr} T}{\sqrt{2} \cdot \sigma p}$$

$$\kappa = \frac{1}{2} \lambda \bar{c}_{gr} \mathcal{N} = \frac{1}{2} \bar{c}_{gr} \lambda \frac{z}{2NA} = \frac{1}{4} \bar{c}_{gr} \frac{z}{NA} \rightarrow \text{druckunabhängig}$$

Wenn p sehr klein wird, so wird die Stoßhäufigkeit ebenfalls klein.

$$z = \frac{6 \cdot c_{gr} \cdot p}{k_B T} \rightarrow 0 \quad \lambda = \frac{z}{2} \rightarrow \infty \quad \checkmark$$

\Rightarrow Die Teilchen stoßen häufiger mit der Gefäßwand als mit anderen Teilchen \rightarrow Wärmetransport $\rightarrow \kappa$ druckabhängig

4f.) $\kappa = \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{\frac{pRT}{M}} \frac{c_{v,m}}{NA}$ mit $c_{v,m} = c_{p,m} - nR$

$$CO_2: \kappa = \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{\frac{pR \cdot 300K}{M}} \cdot \frac{37,11 \frac{J}{mol \cdot K} - R}{5,72 \cdot 10^{-19} m^2 \cdot NA} = 2,7 \cdot 10^{-4} \frac{J}{msK}$$

$$= 2,7 \cdot 10^{-4} \frac{W}{mK}$$

$$H_2: \kappa = \frac{1}{3\sqrt{2}} \sqrt{\frac{pR \cdot 300K}{M}} \cdot \frac{28,824 \frac{J}{mol \cdot K} - R}{2,7 \cdot 10^{-19} m^2 \cdot NA} = 1,675 \cdot 10^{-3} \frac{J}{msK}$$

$$= 1,675 \cdot 10^{-3} \frac{W}{mK}$$

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie, 5. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim 2013

$\sigma_{H_2}, \sigma_{CO_2}$ Seite 1007; $c_{p,m}(H_2), c_{p,m}(CO_2)$ Seite 992 & 989

4a) $\frac{\kappa}{\kappa_L} = \frac{m}{m_L}$, mit $\kappa_L = (240,58 + 0,75312 \cdot T) \cdot 10^{-4} \frac{J}{msK}$ aus der Versuchsbeschreibung A44 gegeben
 $m_L = 9,711 \pm 0,057$ aus der Steigung von Luft (s. Graph)

für $\kappa_L(T=0^\circ C)$ gilt $\kappa_L = 0,0241 \frac{J}{msK}$, was in obige Gleichung eingesetzt wird.

$\Rightarrow \kappa = \frac{m}{m_L} \kappa_L$, wobei m die Steigungen der aufgetragenen Messdaten sind. (siehe Graphen von CO_2 & H_2)

\Rightarrow die berechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit für CO_2 bzw. H_2 sind in den angehängten Graphen enthalten.

Die Fehler, die originLab auf die Steigungen nach der Linearen Regression ausgibt, wurden ~~in~~ der Größtfehlerabschätzung für κ verwendet:

$$\Delta \kappa = \left| \frac{\partial \kappa}{\partial m} \right| \Delta m + \left| \frac{\partial \kappa}{\partial m_L} \right| \Delta m_L = \frac{\Delta m \kappa_L}{m_L} + \frac{m \kappa_L}{m_L^2} \Delta m_L$$

Diese Unsicherheiten auf die druckabhängigen Wärmeleitfähigkeiten wurden als Fehlerbalken ebenfalls in die dazugehörigen Graphen eingetragen

4c) Die Relation $\frac{\kappa(\text{CO}_2)}{\kappa(\text{H}_2)}$ lässt sich mithilfe der Formel aus der ~~Statistik~~ Theorie

erklären: $\kappa = \frac{1}{3} \lambda \bar{c}_x C_{v,m}$ mit $\bar{c}_x = \sqrt{\frac{3RT}{M(x)}}$
 $\Rightarrow \frac{\kappa(\text{CO}_2)}{\kappa(\text{H}_2)} = \frac{\frac{1}{3} \lambda C_{v,m} \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{CO}_2)}}}{\frac{1}{3} \lambda C_{v,m} \sqrt{\frac{3RT}{M(\text{H}_2)}}} = \sqrt{\frac{M(\text{H}_2)}{M(\text{CO}_2)}}$
 \hookrightarrow molare Masse von Stoff x

wobei $M(\text{CO}_2) > M(\text{H}_2)$ und damit $\frac{\kappa(\text{CO}_2)}{\kappa(\text{H}_2)} < 1$ gilt.

4d) Analyse der Messfehler:

Die Messungen verliefen ^{scheinbar} recht gut und genau, denn der Fehler der Steigungen der Regressionsgeraden ist sehr gering (< 2%).

Allerdings pflanzen sich diese Fehler fort, was zu größeren Fehlerbalken in den Diagrammen κ gegen p führt.

Sowohl bei H_2 als auch bei CO_2 fallen jeweils die letzten Werte etwas auf, da die Wärmeleitfähigkeit für große Drücke druckunabhängig sein sollte, die Messwerte allerdings wieder abfallen (und nicht sich einer Konstanten nähern).

Vergleicht man die Fehler der Regressionsgeraden ist auch zu erkennen, dass bei den jeweils größten Drücken auch die Unsicherheiten größer waren. Dem entsprechend lässt sich dies auf eine etwas ungenauere Messung bei höheren Drücken zurückführen.

4e) Vergleich der κ -Werte mit Literaturdaten

experimentelle Werte: $\kappa_{\text{CO}_2}(360\text{mbar}) = 0,015 \pm 0,0003 \frac{\text{J}}{\text{msK}}$
 $\kappa_{\text{H}_2}(330\text{mbar}) = 0,1604 \pm 0,0048 \frac{\text{J}}{\text{msK}}$
 $\kappa_{\text{L}} = 0,0241 \frac{\text{J}}{\text{msK}}$

Literaturwerte: $\kappa_{\text{CO}_2} = 0,0145 \frac{\text{J}}{\text{msK}}$
 $\kappa_{\text{H}_2} = 0,168 \frac{\text{J}}{\text{msK}}$
 $\kappa_{\text{L}} = 0,0241 \frac{\text{J}}{\text{msK}}$ } $p = 1\text{bar}, T = 300\text{K}$ ✓

Der Werte von κ_{L} stimmen genau überein, was daran liegt, dass beides aus der Literatur stammen.

Allerdings liegen die Literaturwerte nicht mehr im Unsicherheitsintervall der experimentell bestimmten Wärme. Die geringfügige Abweichung lässt sich zum Einen durch die Druckdifferenz erklären, da das Experiment jeweils bei geringeren Druck durchgeführt wurde. Zum Anderen wurden eben die experimentellen Werte zum Vergleich verwendet, die in Aufgabenteil (d) bereits als fehlerbehaftet diskutiert wurden.

Quelle: Atkins, Physikalische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2006