

Versuch 8: Thermospannung

1. Theorie

Kontaktspannung (Volta-Spannung; Graf Alessandro Volta 1745-1827)

Bringt man zwei verschiedene Metalle in Kontakt miteinander, baut sich aufgrund der unterschiedlichen Austrittsarbeit der Elektronen eine sog. Kontaktspannung auf, da das Element mit der höheren Elektronenaustrittsarbeit Elektronen vom anderen Metall erhält. Die dabei entstehende Spannung ist messbar. Schließt man den Stromkreis und besitzen beide Metalle einschließlich der Kontaktstelle dieselbe Temperatur, fließt ein Strom, der die Potentialdifferenz ausgleicht; die Summe aller Spannung beträgt Null.

Thermostrom (Seebeck-Effekt)

Haben die beiden Kontaktstellen allerdings eine nicht identische Temperatur, so ist zu erkennen, dass ein sog. Thermostrom fließt; die Potentialdifferenz zwischen den beiden Metallen verändert sich, da die Elektronenbeweglichkeit und die Elektronenaustrittsarbeit temperaturabhängig sind. Dieser Effekt, dass eine Thermospannung auftritt, wird Seebeck-Effekt genannt. In der Praxis macht man sich die Messung der Temperaturabhängigkeit der Thermospannung als Methode zur Temperaturmessung zunutze.

Mathematisch lässt sich die Thermospannung U_T als eine Exponentialreihe

$$U_T = a \cdot \Delta T + \frac{b}{2} \Delta T^2 + \frac{c}{3} \Delta T^3 \quad (1),$$

oder in unserem Fall, da die Bezugstemperatur 0°C beträgt (Eisbad), vereinfacht als:

$$U_T = a \cdot T + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{3} T^3 \quad (2) \text{ darstellen.}$$

Die Faktoren a, b, c sind empirische Faktoren, die vom jeweiligen Thermoelement abhängig sind.

Die differentielle Thermospannung $U_{T, \text{diff}}$ ist definiert als $U_{T, \text{diff}} = \frac{dU_T}{dT}$ und ergibt sich somit aus

(2) zu $U_{T, \text{diff}} = \frac{dU_T}{dT} = a + bT + cT^2$, wobei c so klein ist, dass sich für nicht allzu große Temperaturdifferenzen eine lineare Temperaturabhängigkeit der Thermospannung ergibt.

Peltier-Effekt

Auch die Umkehrung des Seebeck-Effekts, der sogenannte Peltier-Effekt, findet in der Praxis Anwendung, z.B. in Kühlschränken: Legt man an den Leiterkreis, der aus zwei unterschiedlichen Metallen aufgebaut ist, eine Spannung an, so tritt eine Erwärmung der einen Kontaktstelle ein, wohingegen sich die andere Kontaktstelle abkühlt. Dabei verhält sich die erhaltene Wärmemenge Q proportional zum fließenden Strom I: $Q = P \cdot I$; die Proportionalitätskonstante P wird Peltier-Koeffizient genannt.

Zur Messmethode im Praktikum:

Da sich die Thermospannungen in sehr kleinen Größenordnungen bewegen, ist eine Messung mit Multimetern so sehr fehlerbehaftet, dass mit einer Poggendorf'schen Kompensations-

schaltung gemessen wird. Sie besteht hauptsächlich aus einem Spannungsteiler und einer Hilfsspannung U . Diese Hilfsspannung muss größer sein als die zu messende Spannung, wodurch man am ersten Teil des Spannungsteilers (R_1) eine abfallende Spannung U_1 erhält. Ist der Spannungsteiler korrekt abgeglichen, so wird die zu messende Spannung U_T genau kompensiert. Aus der Einstellung an R_1 lässt sich dann die Thermospannung und anschließend die Temperatur berechnen. Wichtig bei der Messung ist, dass der Gesamtwiderstand der Schaltung jederzeit konstant ist, d.h. wird der Widerstand R_1 verändert, so muss sich auch R_2 entsprechend in die andere Richtung verändern.

Versuche:

Nach der Eichung der Kompensationsschaltung gegen das Weston-Element werden gegen die Referenztemperatur 0°C (Eisbad) folgende Thermospannungen gemessen:

- siedendes Wasser
- siedender Stickstoff
- Erstarrungskurve und Schmelzpunkt von Zinn

2. Versuche

2.1 Eichung der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung

2.1.1 Geräteliste

Galvanometer, zwei Dekadenwiderstände, Weston-Normalelement, Potentiometer, Tastschalter, Kabel, Spannungsquelle (Hilfsspannung)

2.1.2 Durchführung und Auswertung

Um die Poggendorf'sche Kompensationsschaltung zu eichen, wird anstelle die Thermospannung U_T das Weston-Normalelement in die Schaltung eingesetzt.

- Die Spannung des Weston-Elements beträgt nach Geräteangabe $U_W = 1,01852 \text{ V}$ (bei 23°C).
- Der Dekadenwiderstand R_1 , der zusammen mit dem Dekadenwiderstand R_2 den Spannungsteiler bildet, wird so eingestellt, dass im Stromkreis mit dem Weston-Normalelement als Spannungsquelle ein Strom von 1mA fließt. Damit dies der Fall ist, muss also für R_1 gelten: $R_1 = \frac{U_W}{I} = \frac{1,01852\text{V}}{0,0001\text{A}} = 10185,2\Omega$
- Der zweite Dekadenwiderstand R_2 wird so eingestellt, dass die Summe der jeweiligen Dekaden immer 10 ergibt. Somit ergibt sich mit $R_1 = 10185,2 \Omega$ für R_2 : $R_2 = 100925,8 \Omega$.

$$\begin{array}{r} 10185,2\Omega \\ +100925,8\Omega \\ \hline 111111,0\Omega \end{array}$$

- Nachdem R_1 und R_2 eingestellt wurden, wird der Stromkreis, der die Hilfsspannung enthält, mit Hilfe des Potentiometers so eingestellt, dass dort bei gedrücktem Taster kein Strom mehr fließt, d.h. dass das Spiegelgalvanometer bei gedrücktem Schalter keinen Ausschlag mehr zeigt (dabei wiederholt man die Einstellung vom unempfindlichsten Bereich des Spiegelgalvanometers bis zum empfindlichsten, bis auch im empfindlichsten Messbereich kein Ausschlag mehr erfolgt).

- Der Potentiometer-Widerstand wird fixiert und in den folgenden Messungen selbstverständlich nicht verstellt. Die Poggendorf'sche Kompensationsschaltung ist nun geeicht, das Weston-Element kann gegen ein Thermopaar (Eisen-Konstantan) ersetzt werden.

2.2 Messung von Thermospannungen

2.2.1 Geräteliste / Chemikalien

Galvanometer, zwei Dekadenwiderstände, Potentiometer, Tastschalter, Kabel, Spannungsquelle (Hilfsspannung), Thermoelement (Eisen / Konstantan), Heizplatte, Schmelzofen mit Temperaturregler, Bechergläser; Zinnprobe (in einem Glasrohr eingeschmolzen), Eis, Wasser, flüssiger Stickstoff, Siedesteine

2.2.2 Durchführung

Zur Bestimmung der Thermospannungen bei den Temperaturen von siedendem Stickstoff, siedendem Wasser und am Erstarrungspunkt von Zinn, wird der eine Kontakt des Thermoelements in die jeweilige Probe gehalten, die andere befindet sich in einem Eisbad. Die Temperatur des Eisbades - 0°C - dient als Bezugstemperatur für die Messungen.

Nun wird der Widerstand R_1 des Spannungsteilers so eingestellt, dass das Galvanometer keinen Ausschlag mehr zeigt, also im Messstromkreis kein Strom mehr fließt. Dabei ist darauf zu achten, dass mit dem Widerstand R_1 auch Widerstand R_2 verändert wird, damit der Gesamtwiderstand die gesamte Zeit konstant bleibt.

2.2.3 Darstellung der Messergebnisse und deren Auswertung

A - DARSTELLUNG DER MESSERGEBNISSE: Tabelle der Widerstandswerte

Bei der Messung der Thermospannung bei siedendem Wasser ($K_p = 100\text{ °C}$), bei siedendem Stickstoff ($K_p = -195,75\text{ °C}$) und am Schmelzpunkt von Zinn ($F_p = 231,95\text{ °C}$)¹ ergeben sich für R_1 und R_2 die folgenden Werte:

a) Thermospannung bei 100 °C (siedendes Wasser) und -195,75 °C (siedender Stickstoff):

T [°C]	R_1 [Ω]	R_2 [Ω]
100 [Sdp. von Wasser]	52,4	111058,6
-195,75 [Sdp. von Stickstoff]	78,9	111102,1

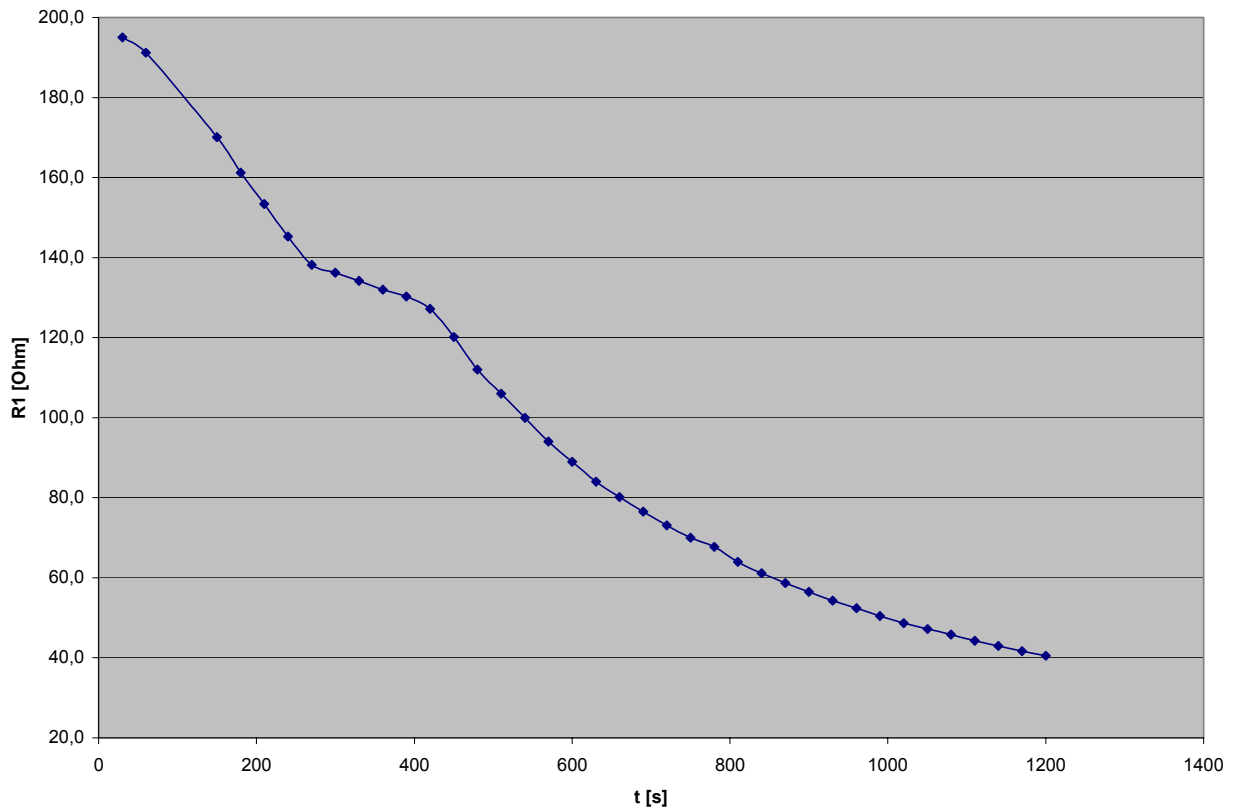
¹ Siedepunkte bzw. Schmelzpunkt aus: Atkins, Peter W.: Physikalische Chemie. 2. Auflage. Weinheim: VCH 1996, Seite 1107.

b) Thermospannungen bei der Erstarrungskurve von Zinn (Schmelzpunkt: 231,95 °C)

t [s]	R ₁ [Ω]	R ₂ [Ω]
30	195,0	110916,0
60	191,2	110919,8
150	170,1	110940,9
180	161,2	110949,8
210	153,4	110957,6
240	145,3	110965,7
270	138,2	110972,8
300	136,2	110974,8
330	134,2	110976,8
360	132,0	110979,0
390	130,3	110980,7
420	127,2	110983,8
450	120,2	110990,8
480	112,0	110999,0
510	106,0	111005,0
540	100,0	111011,0
570	94,0	111017,0
600	89,0	111022,0
630	84,0	111027,0
660	80,2	111030,8
690	76,5	111034,5
720	73,1	111037,9
750	70,0	111041,0
780	67,7	111043,3
810	64,0	111047,0
840	61,1	111049,9
870	58,7	111052,3
900	56,5	111054,5
930	54,3	111056,7
960	52,4	111058,2
990	50,5	111060,5
1020	48,7	111062,3
1050	47,2	111063,8
1080	45,8	111065,2
1110	44,3	111066,7
1140	43,0	111068,0
1170	41,7	111069,3
1200	40,5	111070,5

Trägt man den Widerstandswert R₁ gegen die Zeit auf, kann aus dem Diagramm anhand des Plateaus die Thermospannung am Schmelzpunkt von Zinn ermittelt werden:

Erstarrungskurve von Sn



Die im Diagramm markierten Werte stellen das Plateau, also die Thermospannungen um den Schmelzpunkt herum, dar; die Werte ergeben im Mittel für R_1 : $R_1 = 133 \Omega$.

B - THERMOSPANNUNGEN ALS FUNKTION DER TEMPERATUR

Nach der Beziehung $U_T = U_W \cdot \frac{R_{1,T}}{R_{1,W}}$ ergibt sich die Thermospannung aus dem Verhältnis der

bei der Eichung und bei der Messung der Thermospannung eingestellten Widerstände von R_1 sowie der Spannung des Weston-Elements U_W .

Nach Einsetzen der entsprechenden Werte folgt für die Thermospannung als Funktion der Temperatur:

T [°C]	$R_{1,T} [\Omega]$	$R_{1,W} [\Omega]$	$U_W [V]$	$U_T [mV]^*$
100	52,4	10185,2	1,01852	5,24
-195,75	78,9	10185,2	1,01852	-7,89
231,96	133	10185,2	1,01852	13,29

*Beispielrechnung für 100 °C (siedendes Wasser):

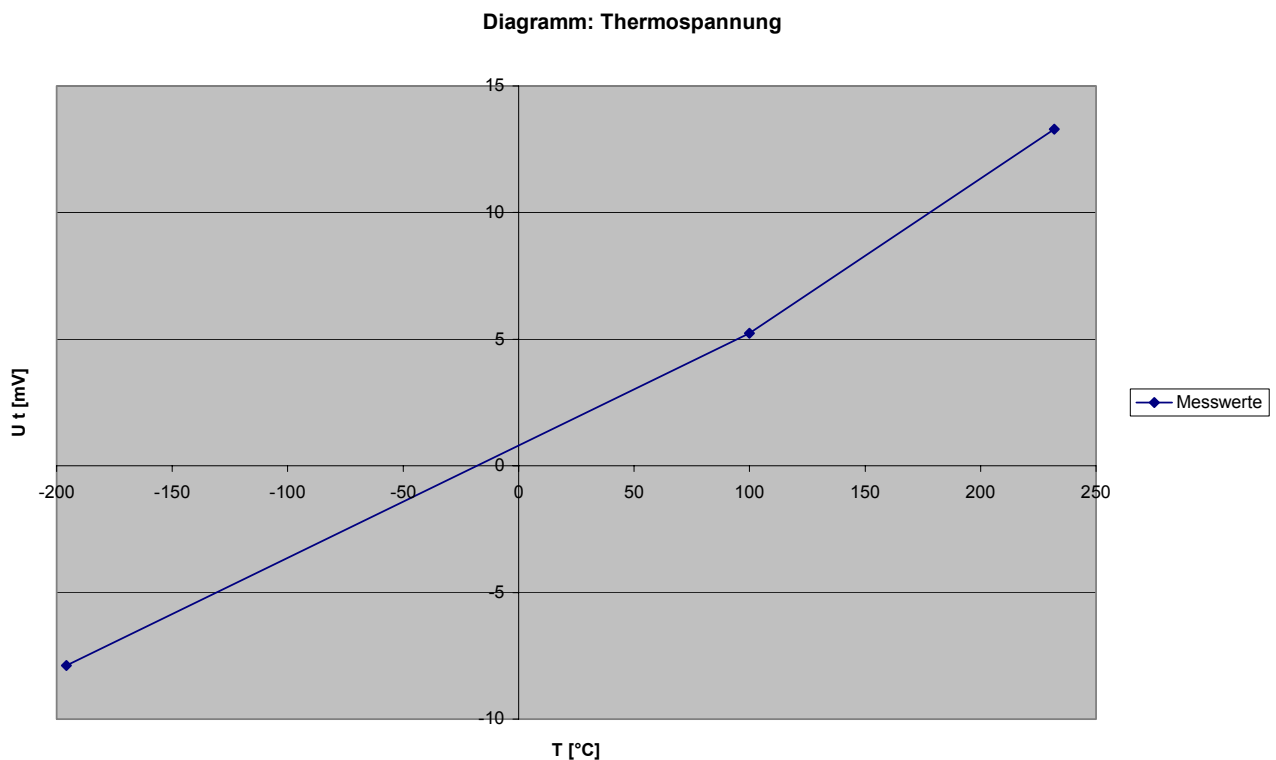
$$U_T = U_W \cdot \frac{R_{1,T}}{R_{1,W}} = 1,01852V \cdot \frac{52,4\Omega}{10185,2\Omega} = 5,24mV$$

C – ZEICHNUNG DER ERGEBNISSE UND DER LITERATURWERTE

Die Temperaturabhängigkeit der Thermospannung wird nun graphisch dargestellt; vergleicht man dazu ein Graph, der auf Literaturwerten basiert, erstellt.

T [°C]	$U_{T, \text{exp.}}$ [mV]	$U_{T, \text{lit.}}$ [mV] ²	Fehler
100	5,24	5,27 ²	0,6 %
-195,75	-7,89	-7,995	1,3 %
231,95	13,29	12,65	6,4 %

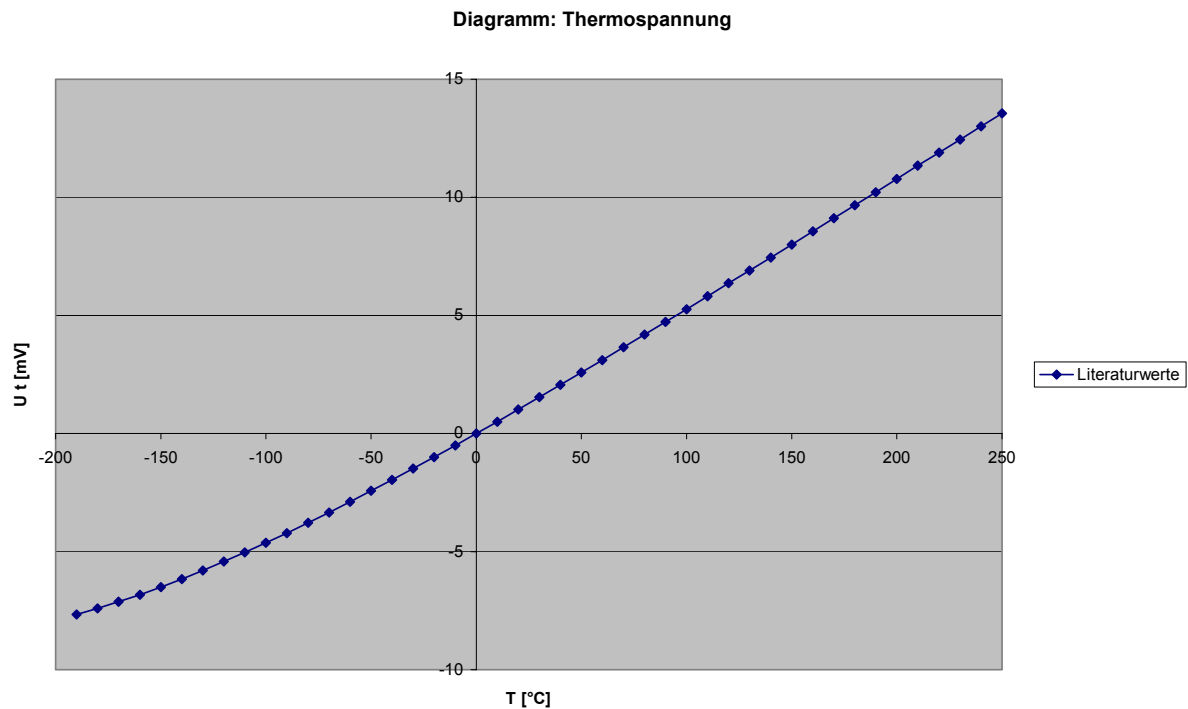
Diagramm (exp. Messwerte)



Es ergibt sich also ein annähernd linearer Verlauf. Allerdings müsste der Graph theoretisch den Ursprung des Koordinatensystems schneiden, da das Eisbad (0°C) als Bezugspunkt dient und somit dort keine Spannungsdifferenz auftreten dürfte.

Bei dem Diagramm, das anhand von Literaturwerten erstellt wurde, ist dies der Fall ²:

² Literaturwert aus: CRC: Handbook of Chemistry and Physics. 70. Auflage. London, New York: CRC Press 1989



Anmerkung: Um ein vollständiges Diagramm aus den Literaturwerten erstellen zu können, wurden nicht nur die im Versuch gemessenen Temperaturen aufgetragen, sondern auch Zwischenwerte

D – BERECHNUNG DER KOEFFIZIENTEN a, b UND c FÜR DIE POTENZREIHENDARSTELLUNG DER THERMOSPANNUNG ALS FUNKTION DER TEMPERATURDIFFERENZ.

Aus den berechneten Thermospannungen lassen sich Gleichung (2) die Koeffizienten a, b und c berechnen:

$$U_T = a \cdot T + \frac{b}{2} T^2 + \frac{c}{3} T^3.$$

Damit folgt für H₂O, N₂ und Sn:

$$1. \text{ N}_2: \quad -7,89 = -195,75 \cdot a + \frac{(-195,75)^2}{2} \cdot b + \frac{(-195,75)^3}{3} \cdot c$$

$$2. \text{ H}_2: \quad 5,27 = 100 \cdot a + \frac{(100)^2}{2} \cdot b + \frac{(100)^3}{3} \cdot c$$

$$3. \text{ Sn:} \quad 13,29 = 231,95 \cdot a + \frac{(231,95)^2}{2} \cdot b + \frac{(231,95)^3}{3} \cdot c$$

Anmerkungen:

- Der Übersichtlichkeit wegen wird ohne Einheiten gerechnet; am Ende werden sie entsprechend ergänzt.

-Den Anweisungen des Skriptes war nicht zu entnehmen, ob hier die experimentell ermittelten Thermospannungen oder die Literaturwerte eingesetzt werden sollen; wir haben uns entschieden, die selbst gemessenen Werte einzusetzen.

Damit ergibt sich das folgende lineare Gleichungssystem:

$$\begin{cases} -7,89 = -195,75 \cdot a + \frac{(-195,75)^2}{2} \cdot b + \frac{(-195,75)^3}{3} \cdot c \\ 5,27 = 100 \cdot a + \frac{(100)^2}{2} \cdot b + \frac{(100)^3}{3} \cdot c \\ 13,29 = 231,95 \cdot a + \frac{(231,95)^2}{2} \cdot b + \frac{(231,95)^3}{3} \cdot c \end{cases}$$

Die Lösung dieses linearen Gleichungssystems liefert nach zahlreichen Umformungen (Subtraktions-, Gleichsetzungs- und Substitutionsverfahren) folgende Lösungen für die Koeffizienten a, b und c:

$$a = 0,04848 \text{ mV} / ^\circ\text{C}$$

$$b = 8,0090 \cdot 10^{-5} \text{ mV} / ^\circ\text{C}^2$$

$$c = 2,6511 \cdot 10^{-8} \text{ mV} / ^\circ\text{C}^3$$

3.Fehlerbetrachtung

Folgende Fehlerquellen sind bei diesem Versuch zu erwarten:

1. Die Spannung des Weston-Normalelements, die in die Eichung und in sämtliche Berechnungen eingeht, ist auf 23 °C bezogen, im Labor herrschte allerdings eine Temperatur von 19,5 °C. Dadurch ergibt sich ein Fehler für die berechneten Thermospannungen und für die Eichung der Poggendorf'schen Kompensationsschaltung.
2. Außerdem sind die Literaturwerte, die für die Siede- bzw. für den Schmelzpunkt eingesetzt wurde, auf Normdruck bezogen; der Druck im Labor weicht mit 1020 mbar vom Normdruck ab, sodass die tatsächlichen Siede- bzw. Schmelzpunkte nicht exakt diesen Werte entsprechen.
3. Ein großes Problem war es, die Erstarrungskurve des Zinns aufzunehmen. Es war bei der schnellen Veränderung der Werte fast ein Ding der Unmöglichkeit, die Widerstände alle 30 Sekunden passend einzustellen und dabei noch Signifikanz in der letzten Stelle zu gewährleisten.