

## Versuch Nr.50

### Temperatur-Messung

#### Stichworte:

Temperatur, Temperaturskalen (Celsius, Kelvin), Fixpunkte,  
Thermometer : (Gas-, Flüssigkeitsthermometer, Thermoelemente,  
Widerstandsthermometer, Pyrometer, Thermoindikatoren)  
Nullter Hauptsatz der Thermodynamik, thermoelektrischer (Seebeck-)Effekt,  
Kältemischungen

#### Literatur:

Atkins „Physikalische Chemie“  
Kohlrausch „Praktische Physik“, Band 1  
Gerthsen, Kneser, Vogel „Physik“  
Jander, Blasius „Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen  
Chemie“

#### Grundlagen:

Die Temperatur ist eine Zustandsvariable, d.h. jedem System, das sich im thermischen Gleichgewicht befindet, kann in eindeutiger Weise ein Wert für die Eigenschaft „Temperatur“ zugeordnet werden. Wie die Erfahrung zeigt, stehen alle Systeme, die sich mit einem gegebenen System im thermischen Gleichgewicht befinden, auch untereinander im thermischen Gleichgewicht. Sie besitzen dann dieselbe Temperatur.

Dieser Zusammenhang wird auch als „Nullter Hauptsatz der Thermodynamik“ bezeichnet und bildet die Grundlage der Temperaturmessung. Die dazu benötigte Temperaturskala erhält man, indem man ein geeignetes Thermometer in thermischen Kontakt mit Systemen verschiedener Temperatur bringt und sich thermisches Gleichgewicht einstellen läßt. Dann mißt man eine geeignete, von der Temperatur abhängige Variable des Thermometers (z. B. die Länge einer Flüssigkeitssäule, den elektronischen Widerstand, das Volumen eines Gases, die Thermospannung) und ermittelt empirisch die Veränderung dieser Variablen mit der Temperatur. Besonders vorteilhaft, aber nicht Bedingung, ist eine lineare Eichfunktion.

Eine Temperaturskala kann ganz willkürlich festgelegt werden. So verwendet die Celsius-Skala zwei Fixpunkte: den Schmelzpunkt von Eis ( $=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und den Siedepunkt von Wasser ( $=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), beide bei einem äußeren Druck von 1

Atmosphäre. Um von den thermischen Eigenschaften der zur Temperaturmessung verwendeten Stoffe unabhängig zu sein, hat man die thermodynamische Temperaturskala eingeführt. Die Festlegung dieser Skala gründet sich auf die Betrachtung eines Carnot'schen Kreisprozesses. Im Jahre 1848 erkannte W. Thomson, der spätere Lord Kelvin, daß hieraus die Existenz einer absoluten Temperaturskala folgt. Ihm zu Ehren hat heute die Temperatureinheit den Namen Kelvin (K). Ihr Nullpunkt wird als absoluter Nullpunkt bezeichnet, die von diesem Nullpunkt aus gezählte Temperatur als absolute Temperatur. Die Größe des Kelvin und der Bezugspunkt der Kelvinskala ist 1954 so festgelegt worden, daß die Temperatur des Tripelpunktes von Wasser (s. Vers. Dampfdruck von Flüssigkeiten, Abb. 1) genau 273,16 K beträgt. Zwischen der verbindlichen SI-Einheit ‚Kelvin‘ und dem praktisch noch verwendeten ‚Grad Celsius‘ besteht die einfache additive Beziehung:

$$(1) \quad T \text{ [K]} = t \text{ [}^{\circ}\text{C]} + 273,15$$

wobei stets ein großes T für das Kelvin und ein kleines t für das Grad Celsius verwendet wird. Da sich beide Einheiten nur durch eine additive Konstante unterscheiden, wird bei der Angabe von Temperaturdifferenzen und in Dimensionsbetrachtungen häufig das Zeichen grad für beide Einheiten benutzt. Einige bedeutsame Temperaturmeßgeräte werden im folgenden behandelt:

Das Gasthermometer ist ein wichtiges Gerät zur Messung thermodynamischer Temperaturen in einem weiten Temperaturbereich, z.B. bei Verwendung von Helium von etwa 3 K bis fast 1900 K. Es beruht auf den empirisch gefundenen Zustandsbeziehungen von (idealen) Gasen (Gay-Lussac'sche Gesetze):

- bei konstantem Volumen ist der Druck proportional zur absoluten Temperatur

$$(2) \quad p_2 / p_1 = T_2 / T_1$$

- bei konstantem Druck dehnt sich ein (ideales) Gas beim Erwärmen um 1 grad um rd. 1/273 seines Volumens bei 0 °C aus:

$$(3) \quad V_t = V_{(t=0^{\circ}\text{C})} * \left( 1 + \frac{t}{273,15 \text{ grad}} \right)$$

Die am häufigsten verwendete Thermometerflüssigkeit ist Quecksilber. Seine Vorteile sind die nahezu lineare Beziehung zwischen seiner Dichte und der Temperatur sowie der niedrige Dampfdruck (2  $\mu$ bar bei Zimmertemperatur). Der Anwendungsbereich des Quecksilber-Thermometers ist zu tiefen Temperaturen durch den Erstarrungspunkt bei  $t = -38,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  und zu hohen Temperaturen durch die starke Zunahme des Dampfdrucks begrenzt. "Hochgradige" Quecksilber-Thermometer (für Temperaturen von 300 bis 600  $^{\circ}\text{C}$ ) enthalten über dem Quecksilber stets ein inertes Gas (Stickstoff oder Argon), dessen Druck höher ist als der Dampfdruck des Quecksilbers bei der höchsten Gebrauchstemperatur. Für die Messung tiefer Temperaturen kommen nur nichtmetallische Thermometerflüssigkeiten in Frage, denen oft ein Farbstoff zugesetzt wird. Bis zu  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  eignet sich Toluol, bis  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  Ethanol, bis  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  Pentan. Diese organischen Substanzen haben zwar einen erheblich größeren kubischen Ausdehnungskoeffizienten als Quecksilber, besitzen jedoch eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit und benetzen das Glas. Dies führt häufiger als beim Quecksilber-Thermometer zu einem Abreißen des Flüssigkeitsfadens. Bi-Metall-Thermometer nutzen die unterschiedliche temperaturabhängige Längenausdehnung von Metallen und finden vielfache technische Anwendungen (z.B. Kochplatten, Bügeleisen, etc.)

Für kontinuierliche Temperaturmessungen und Messungen an nicht leicht zugänglichen Stellen von Apparaturen werden solche Thermometer eingesetzt, deren Funktionsweise den Einsatz elektrischer Meßverfahren ermöglicht. So kann z. B. die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands von Metallen und Halbleitern in Widerstandsthermometern genutzt werden. Dazu wird häufig der Widerstand mit einer Wheatstone'schen Brücke gemessen. Im Gegensatz zu metallischen Leitern wird bei Halbleitern die Zahl der Ladungsträger bei Erhöhung der Temperatur stark vergrößert. Dieser Effekt überwiegt die Behinderung der Ladungsträger durch die Gitterschwingungen. Halbleiter haben daher im Gegensatz zu den Metallen eine fallende Widerstandskennlinie (NTC = negative temperature coefficient).

Von den elektrischen Thermometern werden Thermoelemente am häufigsten zur Temperaturmessung benutzt. Sie sind sehr einfach herzustellen, haben eine sehr geringe räumliche Ausdehnung, sind verhältnismäßig trägheitsfrei und eignen sich besonders auch zur Messung von Temperaturdifferenzen. Ihre Wirkungsweise beruht auf dem thermoelektrischen Effekt (Seebeck, 1822), der die Entstehung elektrischer Spannungen durch Temperaturunterschiede an den Kontaktstellen zweier verschiedener Metalle erklärt (Abb. 1).

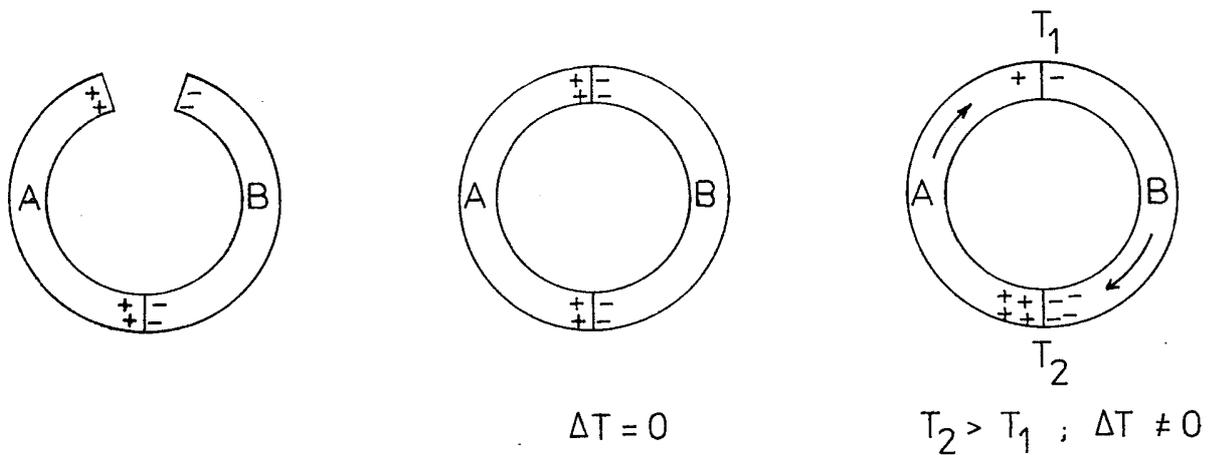


Abb. 1: Seebeck-Effekt: Kontaktspannung an zwei sich berührenden Metallen. Thermoelektrische Spannung durch Temperaturunterschied.

Dabei gilt folgendes: wenn sich zwei verschiedene Metalle berühren, so fließen einige Elektronen von dem Metall mit der kleineren Elektronenaustrittsarbeit (Metall A) zu dem Metall mit der größeren Austrittsarbeit (Metall B). Dadurch wird das Metall A gegenüber dem Metall B positiv geladen. Mit einem hochohmigen Millivoltmeter ist diese Thermospannung meßbar. Bei bestimmten Metall A- / Metall B - Kombinationen ändert sie sich linear mit der Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstellen.

Eine Kombination ABA hat den Vorteil des Temperaturvergleichs zwischen den Kontaktstellen AB und BA. Es ist zweckmäßig, eine der Kontaktstellen, z. B. BA, auf die Referenztemperatur  $0^{\circ}\text{C}$  zu legen (Abb. 2).

Die Änderung der Thermospannung mit der Temperatur bezeichnet man als Empfindlichkeit oder Thermokraft des Thermoelements. Sie liegt in der Größenordnung von  $10^{-5}$  Volt pro Grad. Gebräuchliche Metallkombinationen sind Kupfer / Konstantan, Eisen / Konstantan, Platin / Rhodium oder Nickelchrom / Nickel. (Konstantan ist eine Kupfer-Nickel Legierung (60% Cu)).

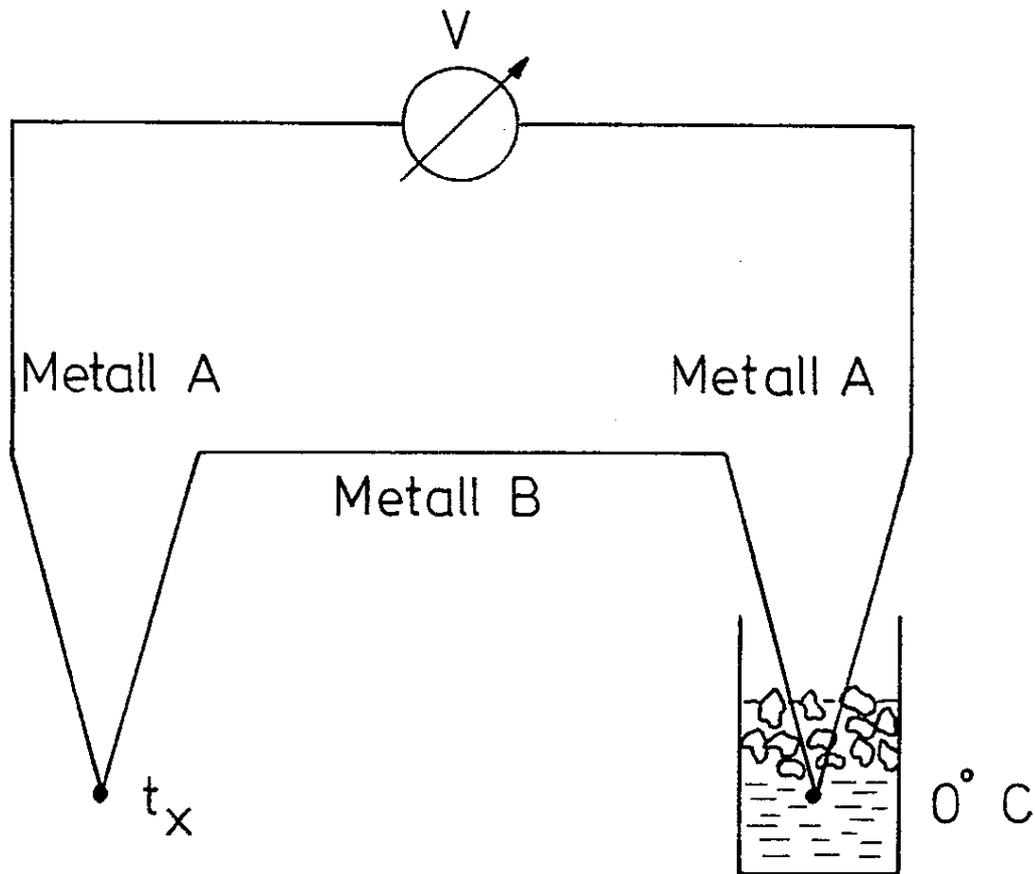


Abb.2: Temperaturmessung mit Thermoelementen

Eine weitere wichtige Gruppe von Thermometern sind die Strahlungsthermometer (Pyrometer). Bei ihnen wird die Intensität der thermischen Emission des Probekörpers mit der Intensität einer Lichtquelle verglichen, deren Temperatur bekannt ist. Strahlungsthermometer lassen sich auf die Messung sehr hoher Temperaturen anwenden ( $> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), da der heiße Körper während der Messung nicht berührt zu werden braucht.

Große technische Bedeutung haben Temperaturmeßfarben (sog. Thermocolore) als Temperaturindikatoren erlangt, z.B.:

$\text{Ni}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	( hellgrün → grau,	~ 120 °C )
$\text{Cu}(\text{CNS})_2 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	( grün → gelb,	~ 135 °C )
	( gelb → schwarz,	~ 220 °C )
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	( rosa → purpur,	~ 75 °C )

Auch bestimmte flüssige Kristalle reagieren auf Temperaturschwankungen mit Farbänderungen.

Temperaturen unter dem Gefrierpunkt können im Labor durch Kältemischungen erreicht werden. Durch Mischen von Salzen, die eine negative Lösungswärme besitzen, mit Wasser oder zerkleinertem Eis sinkt die Temperatur der Lösung, wenn von außen keine Wärme zugeführt wird. Die erreichbare Temperaturerniedrigung hängt dabei auch vom Mengenverhältnis der gemischten Substanzen ab. Bestimmte tiefe Temperaturen lassen sich beim Verdampfen tiefsiedender Flüssigkeiten oder beim Sublimieren von Trockeneis einstellen.

Aufgabe:

Eichen Sie mit Hilfe von Flüssigkeitsthermometern

- a) ein Nickel / Chromnickel-Thermoelement im Temperaturbereich zwischen  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- b) ein Halbleiter-Widerstandsthermometer im Temperaturbereich zwischen  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- c) ein Platin-Widerstandsthermometer zwischen  $0$  und  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Zum Versuchsaufbau:

In Dewargefäßen werden folgende Kälte-/Wärmebäder angesetzt:

- |         |   |                                |
|---------|---|--------------------------------|
| 1)      | Flüssiger Stickstoff *  | $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| 2)      | Ethanol (mit flüssigem $\text{N}_2$ gekühlt)  | $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ |
| 3)      | Methanol / Trockeneis   | $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  |
| 4)      | Eis / Kochsalz (im großen Dewargefäß)   | $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  |
| 5)      | Eis / Wasser  | $0\text{ }^{\circ}\text{C}$    |
| 6)- 10) | Wasserbäder verschiedener Temperaturen im Bereich zwischen $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ |                                |

Durchführung:

- 1) Stellen Sie sich ein Eis/Wasser-Kältebad her, die übrigen Kältebäder anschließend in Absprache mit der zweiten Gruppe.
- 2) Bauen Sie die Schaltung für die Temperaturmessung mit dem Thermoelement auf und achten Sie auf die richtige Polung (s. Abb. 2)

- 3) Halten Sie beim Messen der Badtemperatur das Thermometer immer in die Mitte des Kälte/Wärmebades. Lesen Sie gleichzeitig die Anzeige des Flüssigkeitsthermometers und des elektrischen Instruments ab.
- 4) Wiederholen Sie 2) und 3) entsprechend für die Temperaturmessungen mit dem Halbleiter (s. Abb. 3) und dem Platinwiderstand (entsprechend).

WICHTIG:

- Zum Umrühren nur den Holzstab verwenden!
- Mit den Dewar-Gefäßen sehr vorsichtig umgehen!
- Den Halbleiter nicht unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  abkühlen!

\* Die Temperatur des flüssigen Stickstoffs in [K] wird aus dem gemessenen Luftdruck  $p$  [Torr] nach folgender Gleichung berechnet:

$$\ln p = -663 [\text{K}] / T + 15,2$$

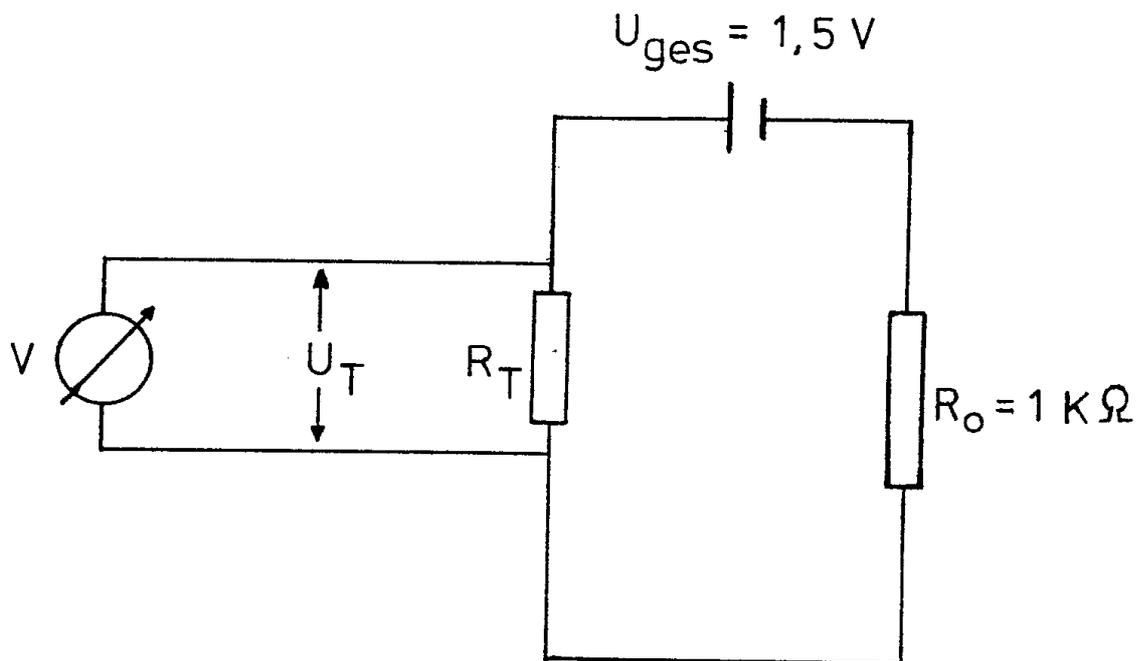


Abb. 3: Schaltbild zur Temperaturmessung mit einem NTC-Widerstand

Für den NTC-Widerstand  $R_T$  gilt:

$$(4) \quad R_T = R_0 \cdot U_T / (U_{\text{ges}} - U_T) \quad (\text{warum?})$$

Auswertung:

1) Tragen Sie auf Millimeterpapier auf:

- a) die Thermospannung als Funktion der Temperatur der Flüssigkeitsthermometer
- b) den Widerstand des Halbleiters als Funktion der Temperatur des Flüssigkeitsthermometers
- c) den Logarithmus des Widerstands des Halbleiters als Funktion der Temperatur
- d) den Widerstand des Platinwiderstands als Funktion der Temperatur

2) Diskutieren Sie diese Eichkurven!

3) Wie groß ist die Thermokraft Ihres Nicke / Chromnickel – Thermoelements ?  
Vergleichen Sie mit Literaturwerten!

Zubehör:

8 Dewar-Gefäße, Thermoelemente, Halbleiter, Mikrovoltmeter, Schaltung zur Widerstandsmessung, 3 Flüssigkeitsthermometer (+30 bis -100 °C), Holzstab, Prüfkabel, Platinwiderstand (PT100)