

Thermoelement

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------------|----------|
| 1 | Aufgabenstellung | 2 |
| 2 | Allgemeine Grundlagen | 2 |
| 2.1 | Thermospannung, Seebeckeffekt | 2 |
| 2.2 | Abkühlungskurven | 3 |
| 2.2.1 | Newtonsches Abkühlungsgesetz | 3 |
| 2.2.2 | Abkühlungskurven im Temperaturbereich mit Phasenübergängen | 4 |
| 2.3 | Temperaturabhängigkeit der Thermospannung | 4 |
| 3 | Experimente | 4 |
| 3.1 | Messung der Thermospannung | 4 |
| 3.1.1 | Kompensationsschaltung | 4 |
| 3.1.2 | Differentielle Thermoanalyse | 4 |
| 3.2 | Kalibrierung von Thermoelementen | 5 |
| 4 | Anhang | 5 |
| 4.1 | Transportphänomene und Thermokraft | 5 |
| 4.2 | Zur Ursache der Thermospannung | 6 |
| 5 | Fragen | 7 |

1 Aufgabenstellung

1. Messung von Thermospannungen nach dem Kompensationsverfahren und Aufnahme einer (Newtonschen) Abkühlungskurve zur Bestimmung des Abkühlkoeffizienten K für einen Stahlkörper
2. Kalibrieren eines Thermoelementes anhand von vorgegebenen Phasenumwandlungspunkten mit der differentiellen Thermoanalyse

2 Allgemeine Grundlagen

2.1 Thermospannung, Seebeckeffekt

Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt sind die wichtigsten thermoelektrischen Erscheinungen (s. Anhang). Besteht zwischen den zwei Kontaktstellen ("Lötstellen") der Leiter A und B eines elektrischen Stromkreises eine Temperaturdifferenz, so entsteht eine Thermospannung (Seebeck-Effekt).

Der Betrag und das Vorzeichen der Thermospannung werden durch das Produkt aus dem Temperaturunterschied ΔT und der differentiellen Thermospannung $S = \frac{\partial U}{\partial T}(T)$ mit S als Seebeckkoeffizient bestimmt ($U_{th} = S \cdot \Delta T$; Beispiele s. Tab. 1). S hängt von der Metallkombination, der absoluten Temperatur sowie von der Reinheit (Gitterstörungen, Verunreinigungen) der Metalle ab. (Die hohen differentiellen Thermospannungen von Halbleitern können zur thermoelektrischen Energiewandlung genutzt werden).

Beim einfachen Versuchsaufbau nach Abb. 1 a wird eine Lötstelle auf 0°C und die andere auf die variable Temperatur T gebracht. Genauer ist das Kompensationsverfahren (Abb. 1 b), bei dem U_{th} spannungsrichtig gemessen wird.

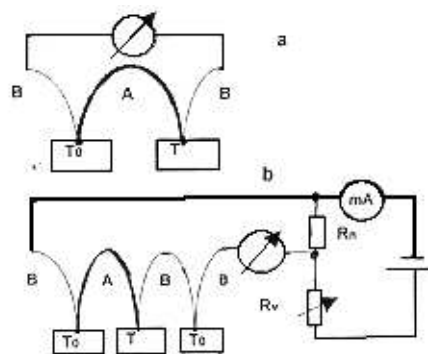


Abb. 1:

- a. Nachweis des Seebeck-Effekts einer Kombination aus 2 Metallen, A, B (Cu)
- b. Messung der Thermospannung gegen ein Bezugsmetall B (z. B. Cu) im Kompensationsverfahren

Tab. 1: Differentielle Thermospannungen ($\frac{\partial U}{\partial T}$) einiger gebräuchlicher Metall/Legierungs-Kombinationen.

| Metall-Kombination | $S/[\frac{\text{mV}}{(0-100)^\circ\text{C}}]$ | Einsatztemperatur $^\circ\text{C}$ |
|--------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------|
| Cu/Konstantan * | 4,25 | -200+ 350 |
| Fe/Konstantan | 5,37 | - 200 ...+ 800 |
| Ni/Cr-Ni | 4,10 | - 270 ...+1370 |
| Pt/Pt-Rh | 0,64 | - 50+ 1769 |
| Ni-Cr/Konstantan | 6,21 | -200 ...+800 |
| (Fe/Ni-Cr) | (ca. 0,3) | (0....+ 1000) |

* 54 Cu/1 Mn/45 Ni

2.2 Abkühlungskurven

2.2.1 Newtonsches Abkühlungsgesetz

Ein Körper wird auf eine Temperatur T , höher als die Umgebungstemperatur T_u aufgeheizt und die zeitliche Abnahme der Temperatur aufgenommen ($T(t)$ -Kurve). Durch die gleichzeitige Wirkung der Wärme-Leitung, -Konvektion, -Strahlung (s. Versuch KW), erfaßt durch den Abkühlungskoeffizienten K , kühlt sich der Körper ab.

Die Abkühlungskurve $T(t)$ ist eine monoton abfallende Exponentialfunktion. Sie folgt aus der Energiebilanz bzw. der Gleichheit der Wärmeströme: $I_w^{(1)}$ als abgeleitete Wärme und $I_w^{(2)}$ als bei der Abkühlung frei werdende Wärme mit $C = mc$ als Wärmekapazität (**Thermodynamisches Gleichgewicht**) und Integration:

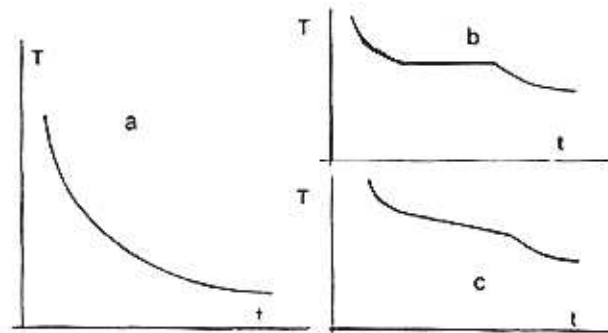
$$I_w^{(1)} = \frac{\lambda A (T - T_u)}{l} = K (T - T_u) = K T' \quad (a) \quad \text{und} \quad I_w^{(2)} = -C \frac{dT'}{dt} \quad (b) \quad \text{zu} \quad (1)$$

$$T'(t) = T(t) - T_u = (T(t_0) - T_u) e^{-\frac{K}{C} t} \quad (2)$$

$(T - T_u) = T'$; $T(t_0)$ = Ausgangs-, T_u = Umgebungs-, $T(t)$ = Meßtemperatur.

Nach der Zeit $\tau = C/K$ hat sich der Körper also um $1/e$ **monoton** abgekühlt (Abb. 2 a).

Treten jedoch **Phasenübergänge** auf, so sind die gemessenen Abkühlungskurven $T(t)$ **nicht monoton** und weisen z.B. einen Haltepunkt (Fall b) oder Knick (Fall c der Abb. 2) auf.

**Abb. 2:**

$T(t)$ -Kurven: monotone Abkühlung nach Newton (a); mit dem Haltepunkt erstarrt eine reine homogene Schmelze kongruent (b); (gestrichelt mit Verunreinigungen). Am Knick beginnt die inkongruente Ausscheidung einer Phase (c)

2.2.2 Abkühlungskurven im Temperaturbereich mit Phasenübergängen

Eine kongruent erstarrende Schmelze (z. B. ein Element) zeigt in der $T(t)$ -Kurve am Schmelzpunkt bei $T = T_s$ einen Haltepunkt (Abb. 2 b). Hier herrscht energetisches Gleichgewicht zwischen abgeleitetem Wärmestrom und dem beim Erstarren frei werdendem Kondensationswärmestrom. Dabei erstarrt in der Zeiteinheit Δt gerade so viel des Metalls Δm , daß die (Erstarrungs-) Temperatur konstant bleibt. Kongruente Phasenübergänge von reinen Metallen eignen sich besonders gut zum Kalibrieren von Thermoelementen.

Erstarrt nur eine von mehreren Phasen in der Flüssigkeit (inkongruente Erstarrung), so zeigt die $T(t)$ -Kurve eine Änderung im Kurvenverlauf (Abb. 2 c).

2.3 Temperaturabhängigkeit der Thermospannung

Im allgemeinen ist die Temperaturabhängigkeit der gemessenen integralen Thermospannung $U_{th}(T) = \int_{T_0}^{T_1} S(T)dT$ nicht linear und kann mit einer Parabel durch den Nullpunkt (0°C) angenähert werden:

$$U^{th} = a T + b T^2 \quad . \quad (3)$$

Hier sind a und b thermoelektrische Materialkonstanten und T die Temperaturdifferenz bezogen auf die Bezugstemperatur T_0 (meist 0°C).

3 Experimente

3.1 Messung der Thermospannung

3.1.1 Kompensationsschaltung

Thermospannungen sollten spannungsrichtig, z. B. mit der Kompensations-Schaltung nach Abb. 1 b gemessen werden. Mit Hilfe der Gleichstromquelle sowie des groben und feinen Vorwiderstandes wird im Widerstandsnorm ($R_N = 1 \text{ Ohm}$) ein Vergleichsstrom solange eingeregelt, bis dessen Spannungsabfall am Normalwiderstand nach Vorzeichen und Betrag der zu messenden Thermospannung gleicht. Dann ist das Nullinstrument stromlos ("spannungsrichtige" Messung, Abb. 1 b).

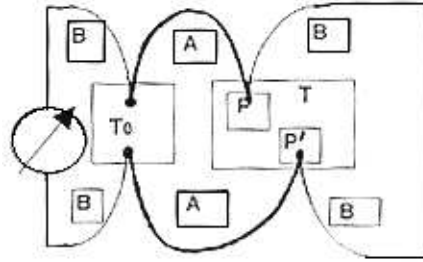


Abb. 3: Messung der $T(t)$ -Kurven mit Hilfe der differentiellen Thermoanalyse. P: Probe; P': Vergleichsprobe ohne Phasenumwandlung

3.1.2 Differentielle Thermoanalyse

Zur genaueren Untersuchung von Phasenübergängen und zur Erhöhung der Auflösung ist es zweckmäßig, nahezu die gesamte Thermospannung zu kompensieren. Dazu läßt man eine zweites identisches Thermoelement-Paar im gleichen Thermostaten in einer zweiten Substanz (P') mit möglichst gleicher Wärmekapazität C ohne Phasenübergang (unterschiedlichem K) abkühlen und schaltet beide Elemente gegeneinander (Abb. 3). Bei rein Newtonscher Abkühlung beider Körper ist die

geringe verbleibende Spannungsdifferenz konstant.

Aufgabe: Machen Sie sich den Temperaturverlauf der Differenzspannung für den Fall klar, daß eine Substanz kongruent erstarrt!

3.2 Kalibrierung von Thermoelementen

Als Fixpunkte für die Kalibrierung stehen folgende Stoffe mit den in Tab. 2 aufgelisteten Siede- bzw. Schmelzpunkten zur Verfügung:

Tab. 2: Fixpunkte zur Kalibrierung der Thermoelemente.

| Stoff | Fixpunkt | Fixtemperatur/ °C |
|------------------|--------------|-------------------|
| H ₂ O | Schmelzpunkt | 0 |
| H ₂ O | Siedepunkt | f(p) |
| Pb | Schmelzpunkt | 327,3 |
| Sn | Schmelzpunkt | 281,8 |
| Bi | Schmelzpunkt | 271,3 |

Als **Temperatur-Fixpunkte** zur Kalibrierung von Thermometern werden reine Substanzen benutzt, deren Phasenumwandlung beim Abkühlen bei konstanten Druck und im thermodynamischen Gleichgewicht einen wohldefinierten horizontalen Bereich in der $T(t)$ -Kurve nach Abb. 2 b aufweisen, so daß die gemessene Umwandlungstemperatur nicht von der Zeit abhängt.

4 Anhang

4.1 Transportphänomene und Thermokraft

Sowohl elektrische Felder (\vec{E}) als auch Temperaturgradienten ($\vec{\nabla}T$) bewirken einerseits elektrische (\vec{j}_e) und andererseits Wärmeströme (\vec{j}_q), was formal mit (im kubischen System skalaren) 4 Koeffizienten beschrieben werden kann ($\nabla = \text{Gradient}$):

$$\begin{aligned}\vec{j}_e &= \beta_{00} \vec{E} + \beta_{01} \vec{\nabla}T \\ \vec{j}_q &= \beta_{10} \vec{E} + \beta_{11} \vec{\nabla}T\end{aligned}\quad (4)$$

Bei Benutzung der 4 gemessenen physikalischen Größen:

ρ = spezifischer elektrischer Widerstand,

λ = thermische Leitfähigkeit,

S = (differentielle) Thermokraft (Seebeck-Koeffizient),

P = Peltierkoeffizient läßt sich Gl. (4) umschreiben ($\nabla = \text{Gradient}$):

$$\begin{aligned}\vec{E} &= \rho \vec{j}_e + S \vec{\nabla}T \\ \vec{j}_q &= P \vec{j}_e - \lambda \vec{\nabla}T\end{aligned}\quad (5)$$

Bei der stromlosen Bestimmung der **Thermospannung** (U_{AB}^{th}) zwischen zwei Metallen A und B nach der Kompensations-Methode gilt daher für die elektrische Feldstärke und für die Thermokraft $S = dU_{AB}^{th}/dT$

$$(\vec{\nabla}U_{AB}^{th}) = \vec{E} = S \vec{\nabla}T \quad (a) \quad \text{oder} \quad |U_{AB}^{th}| = S T \quad (b) \quad (6)$$

Peltier-Effekt (Umkehrung des Seebeck-Effekts [4]):

Fließt durch einen Kontakt (Lötstelle) zweier Metalle ein Strom, so wird unabhängig von der Joulschen Wärme eine Peltier-Wärme aufgenommen oder abgegeben, die sich in einer Temperaturerhöhung der einen

Lötstelle bzw. Abkühlung der anderen äußert und die proportional zum Strom (beachte: Joulsche Wärme $\sim I^2$) ist ($P = \text{Peltierkoeffizient}$):

$$\frac{dQ}{dt} = P \Delta T I \quad . \quad (7)$$

Thomson-Effekt:

Fließt durch einen Leiter ein Strom I und besteht zwischen seinen Enden eine Temperaturdifferenz ΔT , so wird (neben der Joulschen Wärme) der Wärmestrom aufgenommen oder abgegeben ($\mu = \text{Thomsonkoeffizient}$)

$$\frac{dQ}{dt} = \mu \Delta T I \quad . \quad (8)$$

Für die Koeffizienten zweier Leiter untereinander gelten die **Beziehungen** [4]:

$$P_{AB} = T \int_0^T \frac{\mu_B - \mu_A}{T} dT \quad (a); \quad U_{AB}^{th} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{P_{AB}}{T} dT \quad (b); \quad S_{AB} = \frac{dU^{th}}{dT} = \int_0^T \frac{\mu_B - \mu_A}{T} dT \quad (c); \quad (9)$$

Die Größe $S = \int \frac{\mu}{T}$ heißt absolute Thermospannung.

4.2 Zur Ursache der Thermospannung

Der Ursprung der Thermokraft von Metallen ist in den freien Elektronen, ihrer unterschiedlichen Affinität (Berührungsspannung) und Neuverteilung durch Temperaturänderung zu sehen.

Qualitative Beschreibung:

1. Die Volta'sche Berührungsspannung ist proportional der Differenz der Austrittsarbeiten zweier Metalle $V_{Volta} = (W_A - W_B)/e$ (s. Abb. 4) .

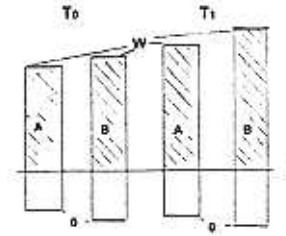


Abb. 4: Schematische Darstellung der Austrittsarbeiten W und der Fermienergie ζ für zwei Metalle (A,B) bei T_0 sowie ihre Temperaturabhängigkeit

2. Die Differenz der Fermi-Energien (ζ , elektrochemisches Potential) entspricht der Galvani-Spannung $V_{Galvani} = (\zeta_A - \zeta_B)/e$, die schwach von der Temperatur abhängt.

3. Stehen zwei Metalle in Kontakt, so stimmen ihre Fermi-Energien ξ überein. In einem geschlossenen Leiterkreis mit konstanter Temperatur aus den zwei Metallen A,B kompensieren sich die Potentialdifferenzen und die Thermospannung wird ($U_{AB}^{th} \approx W_A - W_B - (\xi_B - \xi_A) + W_B - W_A - (\zeta_A - \zeta_B) = 0$).

4. Haben die beiden Kontaktstellen dagegen unterschiedliche Temperaturen, so bleibt eine endliche Thermospannung bestehen.

Die Elektronen diffundieren vom Metall mit höherer Elektronendichte zum Metall mit geringerer Elektronendichte. Das Metall mit der kleineren Austrittsarbeit ist positiv. Die freien Elektronen folgen einem Konzentrationsgefälle, indem sie vom Ort höherer Temperatur (höhere Konzentration von Elektronen mit höherer Energie) zu einem Ort niedrigerer Temperatur abfließen.

Tab. 3: Stellung einiger Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe; absolute Thermokraft S und Fermi-Energie ζ [5, 2, 4]

| Metall | $S/(\mu\text{V/K})$ | ζ/eV |
|------------------|---------------------|-------------------|
| Sb | + 20,6 | |
| Fe | + 17 | |
| Cu | + 1,7 | 7,0 |
| Ag | +1,4 | 5,5 |

| Metall | $S/(\mu\text{V/K})$ | ζ/eV |
|--------|---------------------|-------------------|
| Au | +1,1 | 5,5 |
| Al | -1,6 | 11,6 |
| K | -15,6 | 2,1 |

5 Fragen

- Was sagen die Kirchhoffschen Gesetze, insbesondere der Maschensatz mit Innenwiderstand, Außenwiderstand, Urspannung und Klemmenspannung aus?
- Skizzieren und erläutern Sie die stromlose Spannungsmessung mit einer Kompensationsschaltung.
- Was versteht man unter Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt?
- Wovon hängt die Thermospannung an der Lötstelle zweier Metalle (A;B) ab?
- Wie lautet die Bedingung für thermodynamisches Gleichgewicht? a. im Gebiet monotoner Abkühlung; b an einem Haltepunkt?
- Man erläutere die Newtonsche Abkühlungskurve (mathematisch, Skizze).
- Warum ist das thermodynamische Gleichgewicht bei einer Abkühlungskurve besser einzustellen als bei einer Aufheiz-Kurve?
- Nennen Sie Beispiele für nicht monotone Abkühlungskurven.

Literatur

- [1] W. Ilberg, M. Krötsch, D. Geschke, P. Kirsten, W. Schenk, A. Schneider, H. Schulze, Physikalisches Praktikum für Anfänger, Leipzig 1994
- [2] Gerthsen (H. Vogel), Physik, V. Springer 1995
- [3] W. Walcher, Praktikum der Physik, V. Teubner, Stuttgart 1989
- [4] F. Kohlrausch, Praktische Physik, Band 1, V. Teubner, Stuttgart 1996
- [5] G. E. R. Schulze, Metallphysik, Berlin 1967