

Temperaturmessung

Theoretische Grundlagen, Berechnungen und praktische Messung

Inhalt

1	Temperaturmessungen	G00 - 1
1.1	Übersicht	G00 - 1
1.2	Heißeleiter	G00 - 2
1.3	Kaltleiter	G00 - 3
1.4	Silicium -Temperatursensoren	G00 - 4
1.5	Widerstandsthermometer	G00 - 4
1.6	Thermoelemente	G00 - 6
2	Kalorimetrie	G00 - 8
2.1	Messungen im DEWAR- Gefäß	G00 - 9
2.2	Verbrennungskalorimeter	G00 - 10
2.3	Styroporbecher	G00 - 11
2.4	Gangbetrachtung	G00 - 11
2.5	Auswertung	G00 - 11
2.6	Thermometrische Titrationsen	G00 - 12
2.6.1	Berechnung thermometrischer Titrationsen	G00 - 12
2.6.2	Auswertung thermometrische Titrationsen	G00 - 14
3	Temperaturfühler	G00 - 15
3.1	Umgang mit Temperaturfühlern	G00 - 15
4	Materialien für den Unterricht	G00 - 16
5	Literatur	G00 - 17

1. Temperaturmessungen

1.1 Übersicht

Zur Messung der Temperatur existieren die unterschiedlichsten Möglichkeiten. Dabei nutzt man immer die Temperaturabhängigkeit einer meßbaren Größe aus.

Die Anwendung der Temperaturmessung ist sehr vielfältig:

Kalorimetrie, Differential - thermometrische Titration, Ebulliometrie, Niveauregelung von Flüssigkeiten z. B. fl. Stickstoff, Wärmeleitfähigkeit von Gasen, Vakuummessung, Strömungsgeschwindigkeit von Gasen und Flüssigkeiten, Strahlungsmessungen.

Die Übersicht auf der nächsten Seite zeigt die vielfachen Möglichkeiten der Temperaturmessung in den unterschiedlichsten Temperaturbereichen.

Hier soll nur auf elektrisch meßbare Größen eingegangen werden.

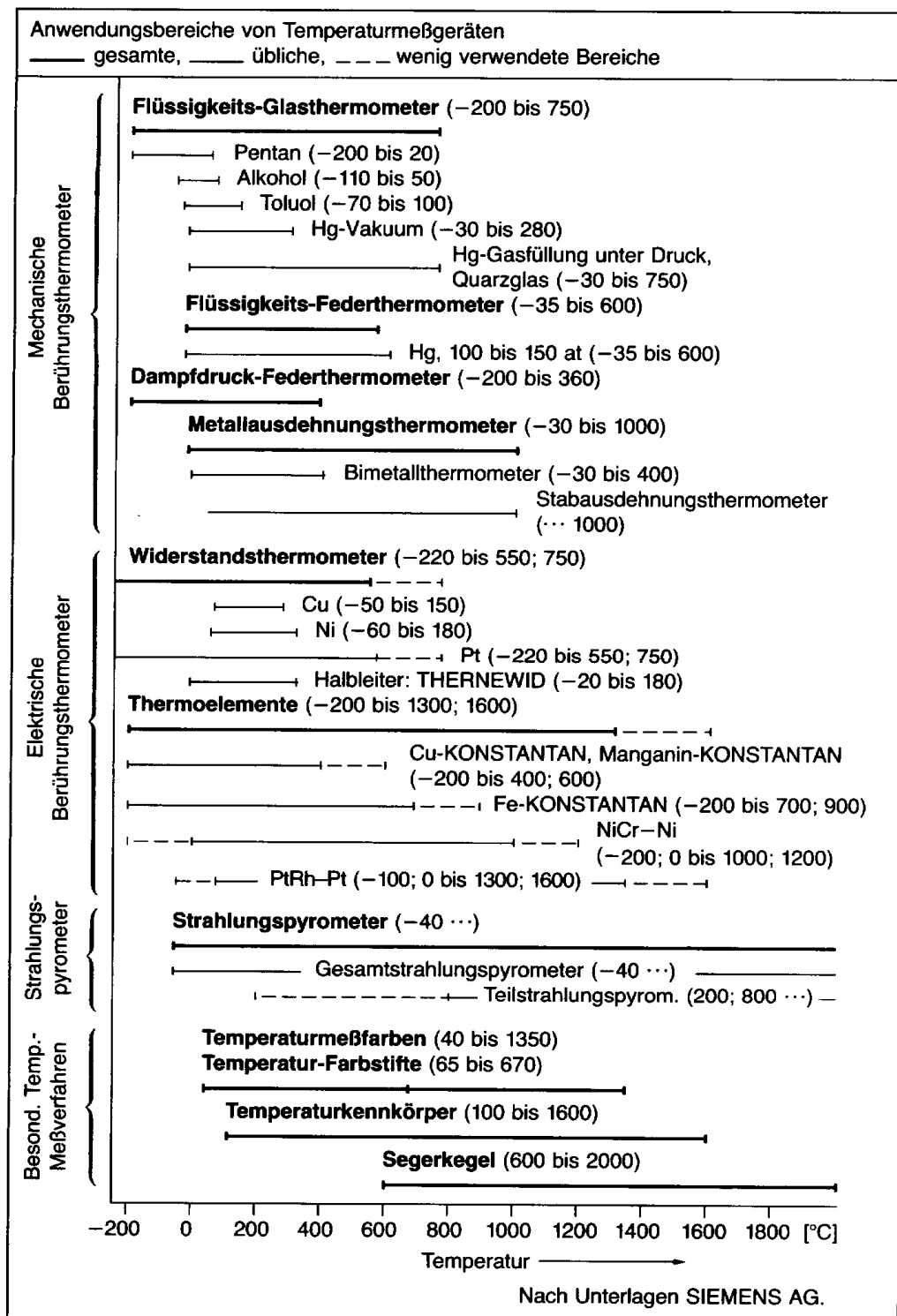


Abb. 1: Übersicht: Temperaturmeßgeräte bzw. Prinzipien [10]

1.2 Heißeiter (NTC-Thermistoren)

sind Halbleiterwiderstände, deren Widerstandswerte mit steigender Temperatur abnehmen. Ihre negativen Temperaturkoeffizienten betragen ca. 3 - 6%/K. Heißeiter bestehen aus gesinterter polykristalliner Mischoxidkeramik und haben einen sehr komplexen Leitungsmechanismus. Es kann Störstellenleitung oder Eigenleitung auftreten.

Die Abhängigkeit des Widerstandes eines Heißleiters läßt sich in guter Näherung durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$R(T) = A e^{B/T}$$

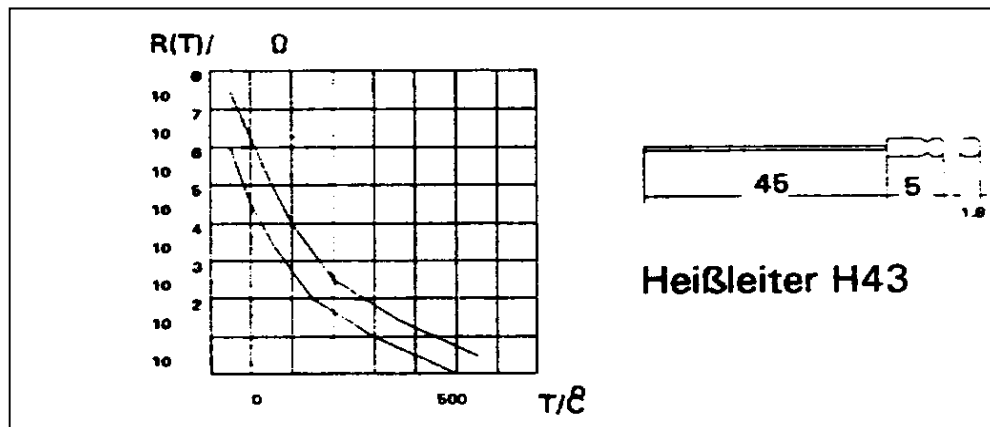


Abb. 2: Widerstands- Temperatur-Kurve und Abmessungen eines Heißleiters [14]

Es ist eine elektrische Schaltung nötig, um die exponentielle Abhängigkeit (mit den Faktoren A und B) in eine lineare Abhängigkeit umzuformen. Bei der Messung ist darauf zu achten, daß die Kalibrierungsmessung des Heißleiters und die Temperaturmessung am Experiment mit der identischen Schaltung durchgeführt werden. (Der Strom durch den Heißleiter führt zur Erwärmung des Bauteils!). Heißleiter sind in fast allen Widerstandswerten erhältlich.

1.3. Kaltleiter

Kaltleiter (PTC - Thermistoren) sind Widerstände aus dotierter polykristalliner Titanatkeramik. Sie haben in einem bestimmten Temperaturbereich, der für den jeweiligen Kaltleiter charakteristisch ist, einen sehr hohen positiven Widerstands- Temperatur- Koeffizienten (XR). Der steile Widerstandsanstieg beruht auf dem Zusammenwirken von Halbleitung und Ferroelektrizität der Titankeramik. An den Korngrenzen der Einzelkristalle bilden sich Sperrschichten aus, deren Potentialhöhe stark von der Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Materials abhängt.

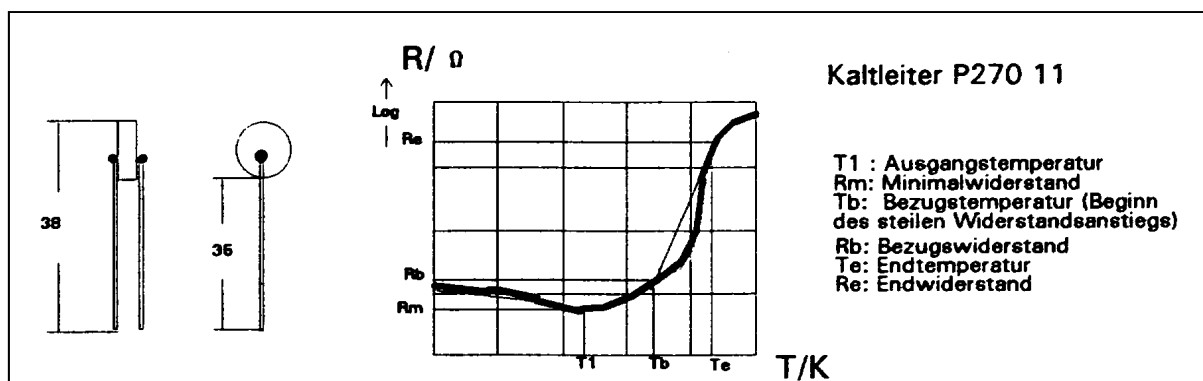


Abb. 3: Widerstands- Temperatur-Kurve und Abmessungen eines Kaltleiters [14]

Unterhalb der Curietemperatur (Bereich hoher Dielektrizitätskonstanten) sind die Sperrschichten kaum ausgeprägt, der Kaltleiter ist niederohmig. Oberhalb der Curietemperatur sinkt die Dielektrizitätskonstante, die Sperrschichten bauen sich auf und damit der positive Widerstandsanstieg. Im Bereich des steilen Temperaturanstieges (Zeichnung) kann die Widerstandsänderung als konstant angesehen werden. Kaltleiter eignen sich gut als Flüssigkeitsfühler.

1.3 Silicium - Temperatursensoren

Silicium-Temperatursensoren bestehen aus einem n-leitenden Siliciumkristall zwischen zwei Kontaktflächen, dessen Ausbreitungswiderstand (Spreading Resistance) sich temperaturproportional verändert. Die Sensoren haben einen positiven Temperaturkoeffizienten und geringen Temperaturgradienten (geringe Temperaturableitung). Physikalisch betrachtet, wird bei diesen Temperatursensoren die Eigenschaft des Siliciums ausgenutzt, daß die Beweglichkeit seiner freien Ladungsträger von der Temperatur abhängig ist. Die Stromrichtungsabhängigkeit des Widerstandes wird durch die geometrische Anordnung der Kontaktflächen weitgehend eliminiert. Die Sensoren haben eine hohe Widerstandsgenauigkeit, geringe Exemplarstreuung und kurze Ansprechzeiten. Die leichte Kennlinienkrümmung kann durch entsprechende Dimensionierung linearisiert werden.

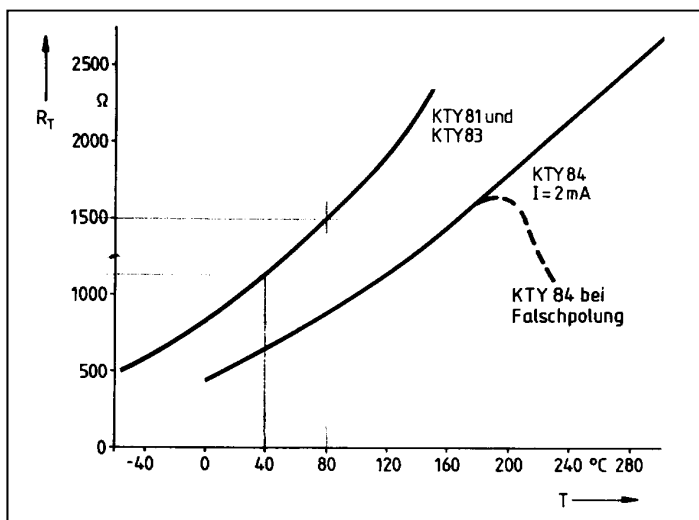


Abb. 4: Widerstands- Temperatur-Kurve eines Silicium- Sensors [12]

Halbleitersensoren sind in den meisten für den Hausgebrauch käuflichen (und daher evtl. in der Chemiesammlung vorhandenen) Digitalthermometern enthalten. (Meist KTY10).

Obwohl die Stecker nicht genormt sind, kann man versuchen, sie an der Steckerform zu erkennen.

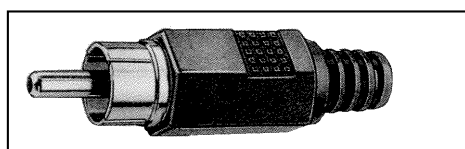


Abb. 5: CINCH - Stecker- Einsatz bei Halbleiterfühlern [13]

1.4 Widerstandsthermometer

Widerstandsthermometer sind Drahtwiderstände. Sie bestehen aus auf Glimmerscheiben gewickeltem Nickel- oder Platindraht.

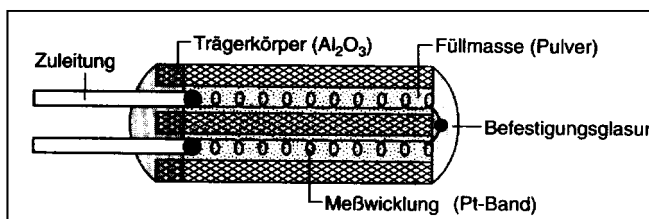


Abb. 6: Aufbau eines Widerstandsthermometers [9]

Platinwiderstandsthermometer arbeiten im Temperaturbereich von 18,81 K (-254,34 °C) bis 630,74 °C. Auf Grund ihrer extremen Genauigkeit und Langzeitstabilität bei ausgezeichneter Reproduzierbarkeit der Meßwerte

wurden sie nach ITPS 68 (International Practical Temperature Scale 68) als Primärnormale definiert. Für technische Anwendungen gelten weltweit die Normen DIN 43760, BS 1904 :1964 ((British Standard) und JIS C 1604 - 1981).

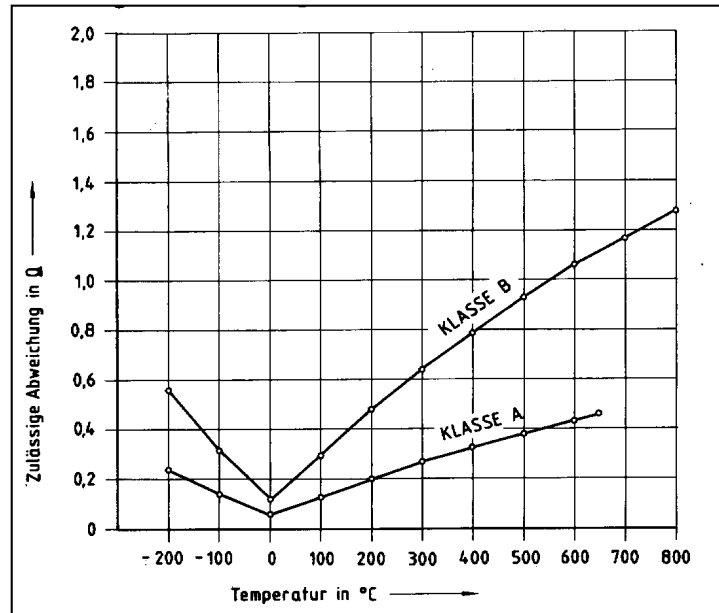


Abb. 7: Temperaturabweichung des Widerstandsthermometers PT100 nach DIN [7]

Die Pt 100 werden auf vielen Gebieten inzwischen verdrängt durch preiswerte Ni100 Sensoren, diese haben allerdings nur einen Einsatzbereich nach DIN von -60 - 180 °C. Auch hier die Kennlinie.

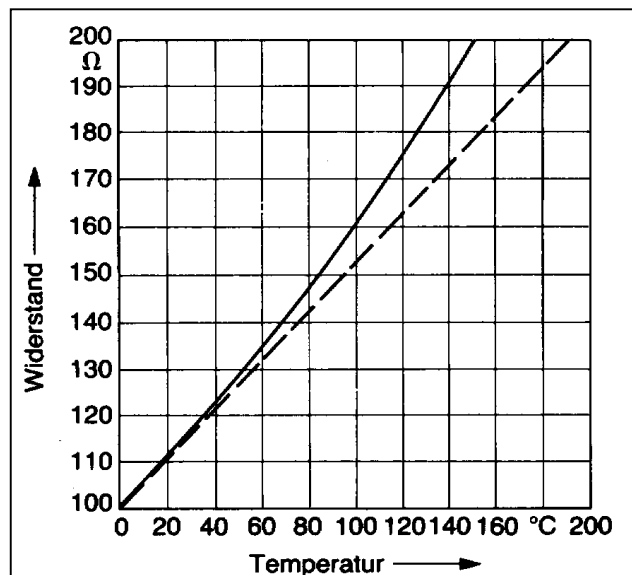


Abb. 8: Kennlinie eines Ni100 Sensors [8]

Obwohl die Stecker der Widerstandstemperraturfühlern auch nicht genormt sind, kann man versuchen, die Fühler an der Steckerform zu erkennen.

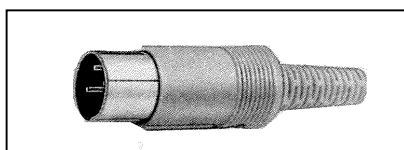


Abb. 9: Diodenstecker [13]

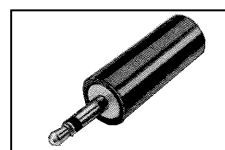


Abb.10: Klinkenstecker [13]

1.5 Thermoelemente

Die Funktionsweise der Thermoelemente beruht auf dem Seebeck-Effekt, entdeckt im Jahre 1822. Unterschiedliche Metalle haben unterschiedliche Mengen freier Elektronen. Verbindet man zwei verschiedene Metalle, dann diffundieren aus dem Metall mit der größeren Menge mehr Elektronen in das andere Metall als umgekehrt. Dadurch entsteht ein "Elektronengefälle" und damit eine zwar kleine, aber doch meßbare Spannung. Da die Anzahl "freier Elektronen" mit der Temperatur zunimmt (beginnend vom absoluten Nullpunkt 0 K), steigt damit die abgegebene Spannung. Der Wert dieser Thermospannung ist proportional zur absoluten Temperatur der Kontaktstelle.

Um die Temperaturen messen und beurteilen zu können, wird in Serie zu dem Mess-Thermoelement ein zweites Thermoelement geschaltet, welches sich z.B. in einem Eisbad (0 °C) befindet (Referenzstelle). Die Polarität der Thermoelemente wird so gewählt, daß sich beide Thermospannungen subtrahieren. Die resultierende Spannung an den Anschlußklemmen ist dann direkt proportional zur Temperatur der Meßstelle, bezogen auf 0 °C. Ein Problem sind noch die Anschlußklemmen der Meßgeräte. Diese sind normalerweise kupferne Anschlußklemmen, die ungewollt zwei neue Thermoelemente bilden, die ebenfalls Thermospannungen erzeugen.

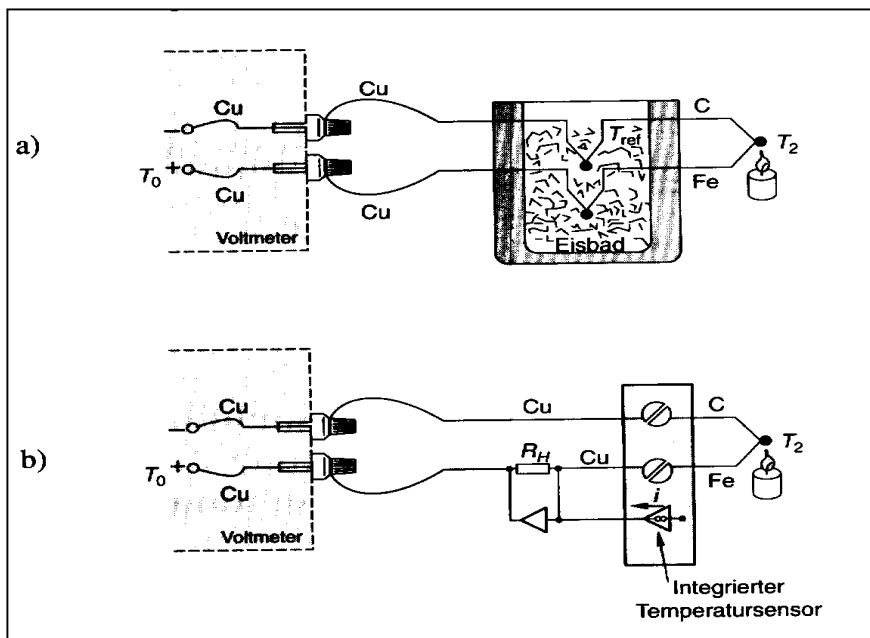


Abb. 11: Aufbau und Wirkungsweise eines Versuchsaufbaus mit Thermoelementen [9]

Im gezeigten Beispiel sind dies zwei gleiche Elemente aus Kupfer/Konstantan. Werden beide Anschlußklemmen auf der gleichen Temperatur gehalten, so heben sich beide Spannungen auf.

Thermopaare nach der Internationalen Norm DIN/ IEC 584 Teil 1 (Grundwerte der Thermospannungen).

Thermopaar	Typ	Temperaturbereich in °C
Platin-13% Rhodium/Platin	R	-50 bis 1769
Platin-1 0% Rhodium/Platin	S	-50 bis 1769
Platin-30% Rhodium/Platin6% Rhodium	B	0 bis 1820
Eisen/Kupfer-Nickel	J	-210 bis 1200
Kupfer/Kupfer-Nickel	T	-270 bis 400
Nickel-Chrom/Kupfer-Nickel	E	-270 bis 1000
Nickel-Chrom/Nickel	K	-270 bis 1372

Anwendungen



Thermoelemente haben sich für die Temperaturmessung schon seit Jahrzehnten bewährt. Ihre Vorteile liegen im sehr großen Temperaturbereich (bis über 2000°C), in der guten Auflösung und in der hohen Genauigkeit. Der einfache Aufbau aus zwei verschiedenen, an der Spitze zusammengeschweißten Metalldrähten macht sie dabei preiswert. Es gibt sie in einer Vielzahl von Ausführungsformen, von haarfeinsten Sonden, die die Temperatur von Einzellern messen, bis zu in Stahlhülsen eingeschweißten Typen für die Messung an Reaktoren. Von allen Temperatursensoren sind sie am unempfindlichsten gegen Hitze, Kälte, Druck, Vibration und sonstige Beanspruchungen. Leider ist die Signalaufbereitung nicht so einfach wie bei Halbleiter- oder Widerstandsthermometer und daher entsprechend kostspielig.

Kalibrierung der Thermoelemente

Die Thermoelemente müssen für besonders genaue Messungen auch innerhalb längerer Zeitabstände geeicht werden. Vorher sollte man sich vergewissern, daß der Mantel nicht beschädigt ist, da dann meistens das Thermoelement zerstört wurde. Die Kalibrierung wird möglichst in der Nähe des Meßbereiches vorgenommen, z. B. mit siedendem Wasser oder Eiswasser. Bei höheren Temperaturen benutzt man am besten einen erhitzten Metallblock der zwei Bohrungen für das zu eichende und ein Referenzelement besitzt. Hat man kein Referenzelement, so verwendet man Metallschmelzen (die Fühler werden dann durch Glaskapillaren geschützt).

Metall	Zinn	Blei	Zink	Antimon
F /°C	231,8	327,4	419,4	630

Bei den Thermoelementen sind die Stecker zwar genormt (gelb), doch scheinen sich nicht alle Hersteller an die aufgeprägte Polung + bzw. - zu halten. Obwohl die Kontakte unterschiedlich breit sind, kann man sie bei manchen Meßgeräten auch "falsch herum" einstecken.

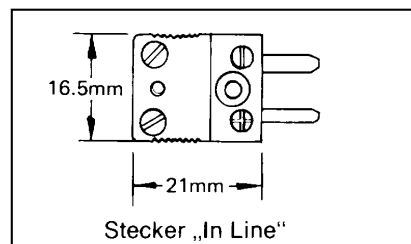


Abb. 12: Stecker bei Thermoelementen [7]



2. Kalorimetrie

Die Thermometrie (Kalorimetrie) ist ein Bestandteil der chemischen Thermodynamik und befaßt sich mit der quantitativen Bestimmung von Wärme, genauer von bei physikalischen und chemischen Prozessen freiwerdenden bzw. aufgenommenen Wärmemengen. Je nach Art des Systems unterscheidet man offene (durchlässig für Energie und Materie), isolierte (Austausch von Energie, nicht aber von Materie ist möglich) und geschlossene Systeme (kein Austausch). Prozesse werden meist entweder bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen gemessen. Im folgenden werden die Versuche sämtlich bei normalem Atmosphärendruck durchgeführt. Die dabei frei werdende oder aufgenommene Wärmemenge wird als Enthalpie (ΔH) (die entsprechenden Größen erhalten den Index p für pressure) bezeichnet, während die Wärmemenge bei konstantem Volumen als innere Energie (ΔU) bezeichnet wird (Index v für volume).

Die Größe der Wärmemenge ist abhängig von der Masse, der spezifischen Wärme und der Temperaturdifferenz der beteiligten Stoffe:

$$Q_{(p)} = \sum c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad \text{Einheit: J}$$

m = Masse in g

c_p = spez. Wärme bei konstantem Druck in $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$

ΔT ist die Temperaturdifferenz in K (Bestimmung wird später besprochen)

Die spezifische Wärme ist die Wärmemenge, die man einem Gramm eines beliebigen, einheitlichen Stoffes zuführen muß, um seine Temperatur um ein Kelvin zu erhöhen.

Das Produkt aus spezifischer Wärme und Masse wird auch als Wärmekapazität bezeichnet:

$$C_p = c_p \cdot m \quad \text{Einheit: J} \cdot K^{-1}$$

Einheiten der Wärmemenge:

Ein Joule (J) ist die Arbeit, die verrichtet wird, wenn die Kraft $F = 1$ N (Newton) längs des Weges von einem Meter wirkt.

Eine Kalorie (cal) ist die Wärmemenge, die man benötigt, um 1g Wasser von $14,5^\circ C$ auf $15,5^\circ C$ zu erhitzen.

Es gilt: $1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$ Die Einheit Kalorie ist zwar gesetzlich längst abgeschafft - lebt aber weiter.

Definitionen und Abkürzungen:

molare Schmelzenthalpie (ΔH_{fus}) (fus für fuse) - ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um 1 mol eines Stoffes vom festen in den flüssigen Zustand umzuwandeln.

molare Verbrennungsenthalpie (ΔH_C) (c für combust) - ist die Wärmemenge, die frei wird, wenn $n = 1$ mol eines Stoffes in Sauerstoff unter Standardbedingungen vollständig verbrennt.

molare Verdampfungsenthalpie (ΔH_v) (v für vaporation) - ist die Wärmemenge, die benötigt wird, um $n = 1$ mol eines Stoffes bei der Siedetemperatur und 1013 mbar vom flüssigen in den gasförmigen Zustand zu überführen.

molare Bildungsenthalpie (ΔH_f) (f für formation) - ist die bei der Bildung von $n = 1$ mol der Verbindung feststellbare Änderung der Wärmemenge (bei Elementen ist $\Delta H_f = 0$)

molare Bindungsenthalpie (ΔH_B) (B für bonding) - ist bei einem zweiatomigen Molekül die Wärmemenge, die man zur Spaltung von $n = 1$ mol gasförmiger Moleküle braucht.

molare Reaktionsenthalpie (ΔH_R) (r für reaktion) - ist die bei einer chemischen Reaktion, die unter konstantem Druck durchgeführt wird, aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge.

Die Reaktionsenthalpie ist abhängig von der umgesetzten Stoffmenge, der Temperatur und dem Druck.

Deshalb normiert man:



molare Standardreaktionsenthalpie ΔH_R^0 ist die Wärmemenge, die frei bzw. benötigt wird, wenn die Reaktion unter Standardbedingungen (1013 mbar ; 25 °C) abläuft. Sie bezieht sich auf die Reaktionsgleichung, den molaren Formelumsatz (FU).

Bezug für die Enthalpie ist immer das System - dies ist entscheidend für das Vorzeichen bei der Angabe der Wärmemenge:

exotherme Reaktion

$\Delta H_R < 0$ (Energie wird frei)

endotherme Reaktion

$\Delta H_R > 0$ (Energie wird vom System aufgenommen)

2.1 Kalorimeter mit DEWAR -Gefäß

Zur Messung der Enthalpien benötigt man Reaktoren, die möglichst den Wärmeaustausch mit der Umgebung verhindern und dabei selbst möglichst wenig Wärme abgeben bzw. aufnehmen können.

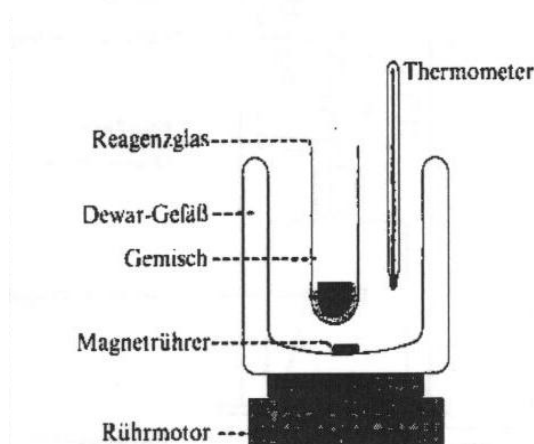


Abb. 13: Einfaches Kalorimeter (Füllung: Wasser) [3]

Abb. 13: Einfaches Kalorimeter (Füllung: Wasser) [3]

Meist benutzt man aus diesem Grunde Isoliergefäße (Dewar-Gefäße). Die Isolationswirkung wird durch einen verspiegelten Vakuummantel erreicht. Viele Bestimmungen z.B. Schmelzwärme von Eis - Mischungswärme von Wasser mit Methanol etc. können direkt im Gefäß vorgenommen werden. Zur besseren Verteilung der Wärme wird die Mischung meist magnetisch gerührt. Es existieren auch Kalorimeterausführungen mit einem Deckel mit entsprechenden Öffnungen zum Einfüllen von Lösungen und für das Thermometer.

Zu beachten ist, daß das Kalorimetergefäß, der Rührmagnet und das Thermometer einen Teil der Reaktionswärme aufnehmen können. Aus diesem Grunde ist es unerlässlich, diese Wärmemenge zu bestimmen. Man nennt sie auch Kalorimeterwert oder Wasserwert (Ausführliche Beschreibung der Bestimmung: siehe Arbeitsblatt G01)

Andere Reaktionen - wie z.B. die Bildung von Eisensulfid aus den Elementen lassen sich wegen der Gefahr des Glasbruchs nicht direkt im Kalorimeter messen.

Zur Bestimmung solcher Enthalpien füllt man das Kalorimeter mit Wasser und läßt die eigentliche Reaktion in einem schwer schmelzbaren Reagenzglas ablaufen, das seinerseits in das Wasser eintaucht und so die Reaktionswärme abgeben kann.

Auch Messungen, bei denen Gase entstehen, z.B. bei Verbrennungen können in einem solchen Kalorimeter nicht durchgeführt werden, da die entweichenden Gase einen Teil der Wärme mitführen könnten. Hier benutzt man ein sogenanntes Verbrennungskalorimeter.

2.2 Verbrennungskalorimeter (frei nach CFW)

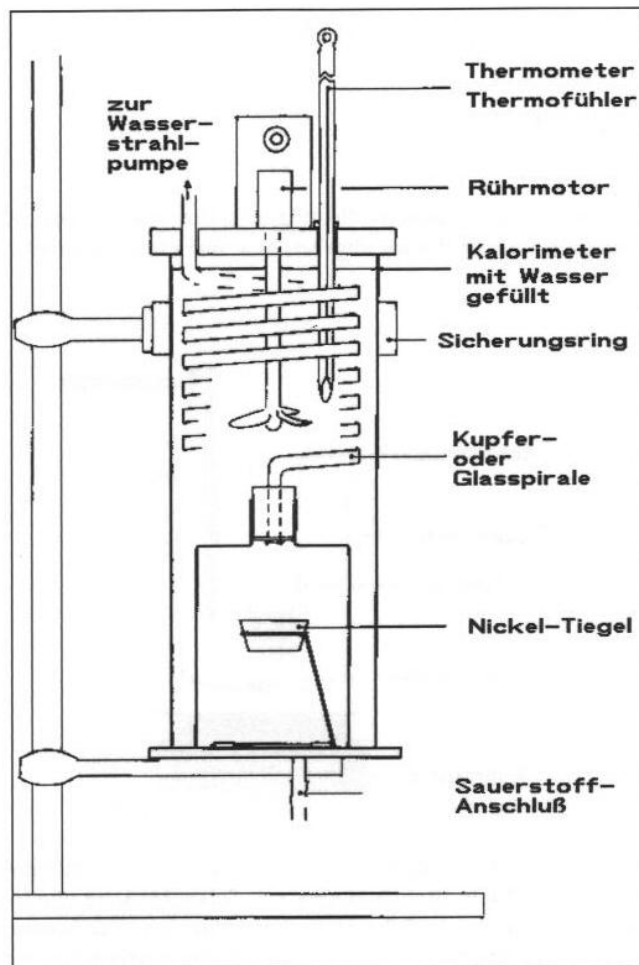


Abb. 14: Einfaches Verbrennungskalorimeter (Füllung: Wasser) [1]

Beschreibung des Kalorimeters

Das Kalorimeter besteht aus einem Glaskörper mit 600 mL Inhalt, versehen mit einer Kupferspirale als Wärmeaustauscher und einem Plexiglasdeckel, durch den das eine Ende der Kupferspirale führt. Durch ein zweites Loch im Deckel wird ein Thermometer (0 - 50 °C, 1/10 Teilung, bzw. Thermofühler) gesteckt. Der Deckel enthält ebenfalls das Gehäuse für einen 3 - 5 Volt Gleichstrommotor, auf dessen Achse ein Stab mit Propeller befestigt ist. Das schnelle kontinuierliche Rühren sichert einen guten Wärmeaustausch, so daß die Temperatur im gesamten Kalorimeter gleich ist. Zwei Kabel verbinden den Motor entweder mit einer 4,5 Volt-Batterie oder einer Niedervolt-Gleichstromquelle. Der Glaskörper steht auf einer hitzefesten Platte. Die Zündung erfolgt meist elektrisch.

Brennbare Flüssigkeiten (Alkohole) werden in einen kleinen Brenner gefüllt und mit Luft innerhalb der Verbrennungskammer verbrannt.

Feste Stoffe (Kohlenstoff, Zwieback) werden in einem Nickeltiegel verbrannt, der in einer Drahthalterung hängt. Zur Verbrennung wird Sauerstoff benötigt, der durch eine Schlauchtülle in der hitzefesten Platte in den Verbrennungsraum strömt.

Das herausstehende Kupferrohrstück am Plexiglasdeckel wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, um einen gleichmäßigen kleinen Luft- bzw. Sauerstoffstrom zu gewährleisten. Der Glaskörper ist durch eine Plexiglashalterung, die am Stativ befestigt wird, gegen ein Herunterfallen von der hitzefesten Platte gesichert.



2.3 Becher aus Styropor

Für viele einfache kalorimetrische Messungen (besonders bei Schülerübungen) ist ein Plastik- Becher bzw. Becher aus Styropor völlig ausreichend. Die Isolation durch solche Gefäße ist recht gut - auf der anderen Seite ist die eigene Wärmekapazität schon wegen der geringen Masse recht klein.

2.4 Gangbetrachtung:

Beim Messen des Temperaturverlaufs einer Reaktion geht man meistens so vor, daß man die Temperatur vor und nach der eigentlichen Reaktion einige Minuten lang protokolliert (Gangbetrachtung).

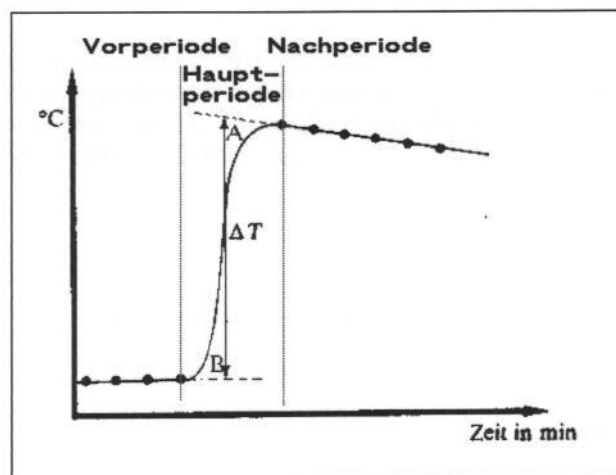


Abb. 15: Auswertung bei kalorimetrischen Messungen [3]

Weiterhin sollte darauf geachtet werden, daß das Volumen des Kalorimeters bei den Messungen und den Wasserwertbestimmungen möglichst konstant gehalten wird. Auch sollten nach Möglichkeit die gleichen Rührer, Thermometer usw. verwendet werden, um den Fehler möglichst klein zu halten.

2.5 Auswertung:

Man zeichnet nun ein Temperatur-Zeit Diagramm und bestimmt zeichnerisch die für die Auswertung nötige Temperaturdifferenz. Dazu extrapoliert man die beiden Temperaturverläufe zum Zeitpunkt der Reaktion hin und bestimmt die y-Werte für die Vor- und für die Nachperiode. Hier gibt es allerdings verschiedene Ansätze, welchen x-Wert man zur Ablesung benutzt.

1. (Frei nach Dehnert, Jäckel et. al.) Man legt den x-Wert so, daß die beiden entstehenden Flächen A bzw. B gleich groß werden.
2. (Frei nach Eucken -Suhrmann) Man legt den x-Wert so, daß das Lot genau bei $\Delta T/2$ die Kurve schneidet. Dies ist meist erst nach einigen annähernden Wiederholungen der Fall.
3. (AK-Methode) Man benutzt die von den Titrationen her bekannte halbautomatische "Drei-Geraden-Methode". Der Rechner legt mit Hilfe des Anwenders durch die drei Perioden (Vor-, Haupt- (Reaktions-) und Nachperiode) je eine Ausgleichsgerade und benutzt dann als x-Wert das arithmetische Mittel der x-Werte der beiden Schnittpunkte der drei Geraden. (siehe evtl. Auswertungen bei pH- Wert- Messungen)



2.6 Thermometrische Titrationen

Da die Neutralisation eine exotherme Reaktion ist, kann man die Titration auch thermometrisch verfolgen. Die Qualität der Endpunkterkennung hängt bei der Neutralisation stark von der Konzentration ab.

2.6.1. Berechnung der Titrationskurve

Natürlich müssen bei der thermometrischen Titration außer Konzentration und Volumen auch die Temperaturen der miteinander reagierenden Lösungen bekannt sein. Die molare Reaktionsenthalpie für die Neutralisation beträgt 56 kJ/ mol. Die Titrationskurve von Salzsäure ($c(\text{HA})= 1.0 \text{ mol/L}$ - $V_{\text{A}}(\text{HA}) = 10 \text{ mL}$) mit Natronlauge ($c(\text{B})= 1.0 \text{ mol/L}$ - Zugabevolumen $V_{\text{Z}}(\text{B})$ jeweils 1 mL - insgesamt 20 mL - Anzahl der Zugabeportionen = Z) besteht aus 2 "Ästen"

1. Erster Ast: Die Zugabe von NaOH mit der Temperatur $T(\text{B})$ erhöht durch die exotherme Reaktion mit der vorliegenden Säure die Temperatur $T(\text{R})$ im Reaktionsgemisch. Hat die Reaktion schon begonnen, so kühlt sie gleichzeitig durch ihre Eigentemperatur. Es kommt zur Mischung mit der Temperatur $T(\text{M})$ und dem Volumen $V(\text{M})$. ($= V(\text{HA}) + (Z-1) \cdot V_{\text{Z}}(\text{B})$)

Die Berechnung wird in zwei Teilschritte zerlegt:

- a) Berechnung der neuen Mischungstemperatur

$$T(\text{M}) = \frac{V(\text{M}) \cdot T(\text{R}) + Z \cdot V_{\text{Z}}(\text{B}) \cdot T(\text{B})}{V(\text{M}) + Z \cdot V_{\text{Z}}(\text{B})}$$

- b) Dazu kommt die Reaktionswärme

$$Q_{\text{p}}(\text{R}) = n \cdot \Delta H_{\text{R}} = c(\text{B}) \cdot V_{\text{Z}}(\text{B}) \cdot \Delta H_{\text{R}}$$

Damit wird die Reaktions- Lösung auf die Temperatur $T(\text{R})$ gebracht

$$T(\text{R}) = T(\text{M}) + \frac{Q(\text{R})}{V(\text{M}) \cdot c_{\text{p}}}$$

Beispiel: Salzsäure Volumen $V(\text{HA}) = 10 \text{ mL}$,
Konzentration $c(\text{HA}) = 1.0 \text{ mol/L}$
Temperatur $T(\text{HA}) = 20^{\circ}\text{C}$

mit Natronlauge
Konzentration $c(\text{B}) = 1.0 \text{ mol/L}$
Temperatur $T(\text{B}) = 20^{\circ}\text{C}$
Volumen $V_{\text{Z}}(\text{B}) = 1 \text{ mL}$ (jeweils)
Anzahl Zugaben $Z = 1$

$$T(\text{M}) = \frac{(10 + 1 - 1 \cdot 1) \cdot 20 + 1 \cdot 1 \cdot 20}{10 + 1 \cdot 1} = 20^{\circ}\text{C}$$

$$Q(\text{R}) = 1 \cdot 0,001 \cdot 56000 = 56 \text{ J}$$

$$T(\text{R}) = 20 + \frac{56}{11 \cdot 4,18} = 21,22^{\circ}\text{C}$$

2. Zweiter Ast: Die Zugabe von NaOH kühlt nur noch das Reaktionsgemisch. Die Berechnung erfolgt wie beim ersten Ast. (Rechnung Teil b entfällt)

Auf der folgenden Seite sind die Wertetabelle und der entsprechende Graph abgebildet.



Titrationkurve: 10 mL Salzsäure ($c = 0,1 \text{ mol/L}$) mit Natronlauge ($c = 0,1 \text{ mol/L}$)

Volumen NaOH mL	Temperatur °C
0,0	20,00
1,0	21,22
2,0	22,23
3,0	23,09
4,0	23,83
5,0	24,47
6,0	25,02
7,0	25,52
8,0	25,95
9,0	26,35
10,0	26,70
11,0	26,38
12,0	26,09
13,0	25,82
14,0	25,58
15,0	25,36
16,0	25,15
17,0	24,96
18,0	24,78
19,0	24,62
20,0	24,47

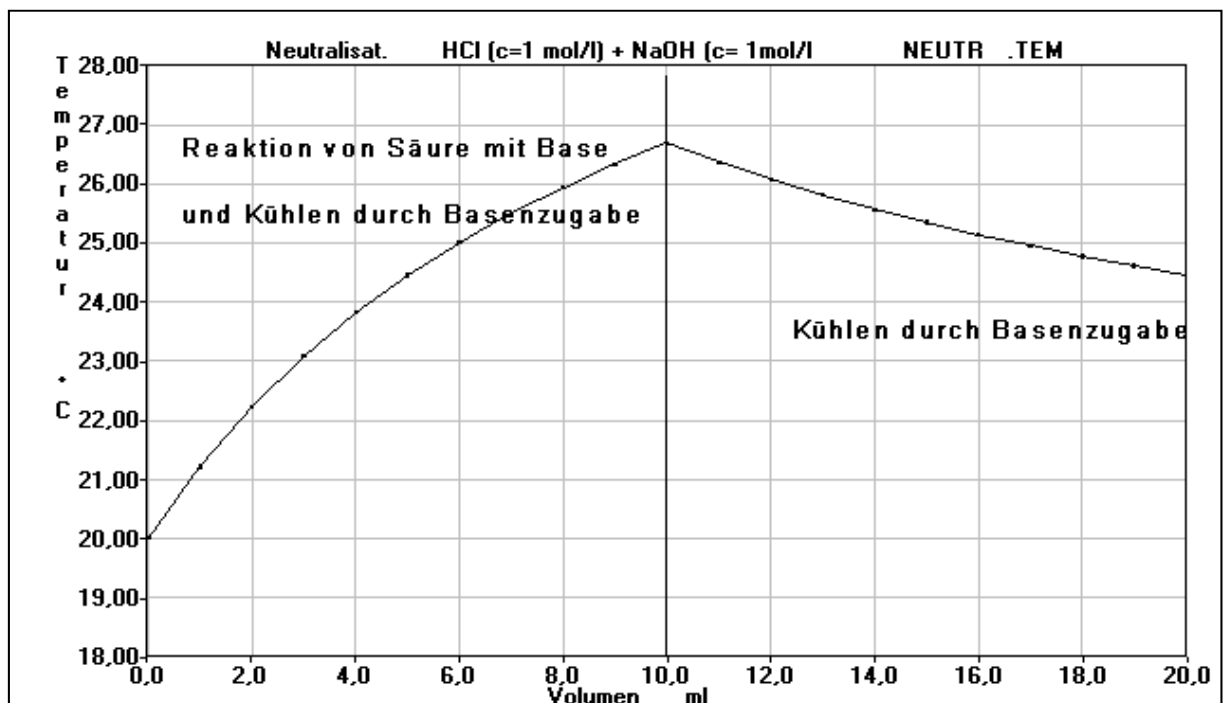


Abb. 16: Temperaturverlauf bei der Neutralisationstiteration



2.6.2 Auswertung von Titrationskurven

Da zur Zeit im Programm UNI-AUS eine Routine zur Auswertung zweier exponentieller Kurven noch fehlt, benutzt man sinnvollerweise die Zwei-Geraden-Methode, legt aber nur sehr kurze Bereiche in die Nähe des gesuchten Schnittpunktes. (siehe Abbildung)

Legen Sie dazu zunächst den linken und den rechten Rand für die Ausgleichsgerade durch die aufsteigende Kurve und ebenso die Ränder für die Gerade durch die absteigende Kurve fest. Der Computer ermittelt dann die optimalen Geraden und deren Schnittpunkt (Äquivalenzpunkt: 9.88 mL, 31.23 °C)

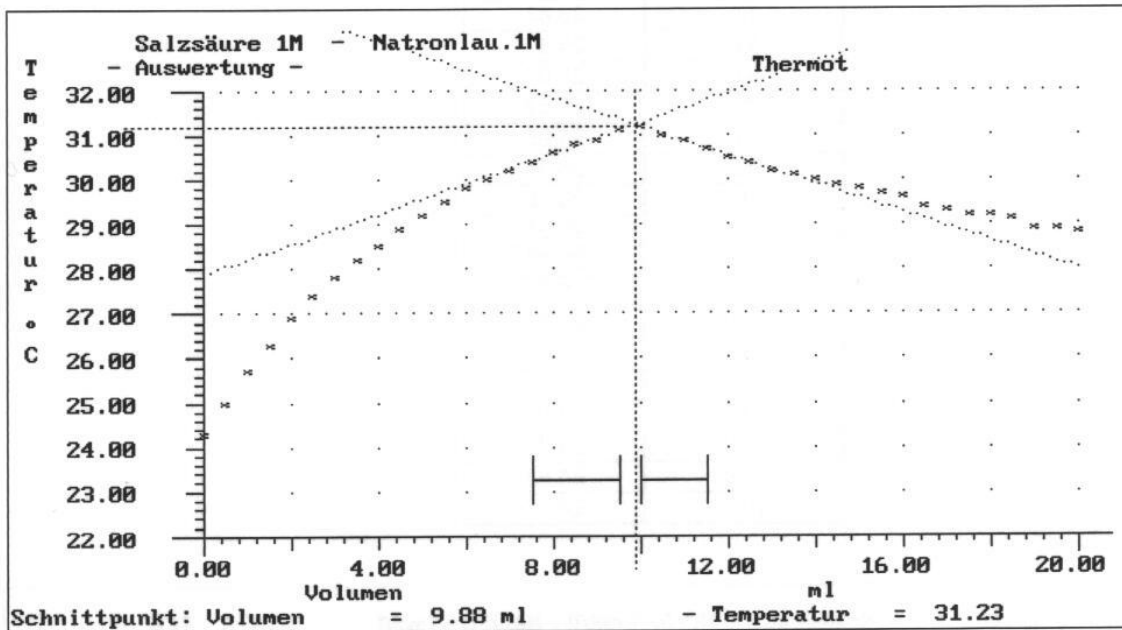


Abb. 17: Auswertung bei der Neutralisationstiteration

3. Temperaturfühler - Ausführungsformen

<p>Luft-/Gasfühler (Raumtemperatur, Rauchgase, etc.)</p> <p>ca. 1,5 sec.</p>	<p>Oberflächen-Magnetfühler selbsthaftend auf magnetischen Werkstoffen, federnde Meßsonde mit Metallplättchen ca. 5 mm Ø</p> <p>ca. 5 sec.</p>
<p>Oberflächenfühler für gerade und feste Metalloberflächen</p> <p>ca. 3 sec.</p>	<p>Oberflächenfühler mit selbstklebender Alufolie auf flexiblem Siliconplättchen für alle blanken Oberflächen geeignet</p> <p>ca. 3 sec.</p>
<p>Oberflächenfühler für feste Oberflächen jeglicher Art</p> <p>ca. 1,5 sec.</p>	<p>Einschlag- bzw. Einstichfühler für Gefriergut, Bitumen etc. Besonders robuste Ausführung</p> <p>ca. 10 sec.</p>
<p>Oberflächenfühler für feste Oberflächen, besonders robuste Ausführung, für Messungen bei begrenzter Höhe</p> <p>ca. 2 sec.</p>	<p>Einstichfühler (Wechselfühler ohne Kabel) für weichplastische Medien</p> <p>ca. 3 sec.</p>
<p>Tauchfühler preisgünstig, schnell, federnd (starr)</p> <p>Tauchfühler preisgünstig, federnd (starr)</p> <p>ca. 3 sec.</p> <p>ca. 5 sec.</p>	<p>Luft-/Gasfühler eingeschränkt auch für Oberflächen. Wechselfühler (ohne Kabel)</p> <p>ca. 2 sec.</p>
<p>Tauchfühler für höchste Temperaturen Mantel-Thermoelement biegsam</p> <p>ca. 3 sec.</p>	<p>Tauchfühler preisgünstig Wechselfühler ohne Kabel, federnd (starr)</p> <p>ca. 5 sec.</p>
<p>Tauchfühler Mantelthermoelement biegsam</p> <p>ca. 5 sec.</p>	<p>Tauchfühler (auch für Gase-/Luft – eingeschränkt auch für Oberflächen geeignet)</p> <p>ca. 3 sec.</p>
<p>Einstichfühler preisgünstig, federnd (starr)</p> <p>ca. 5 sec.</p>	<p>Für höhere Temperaturen in Gasen, Luft und für feste Oberflächen: (Nicht für Flüssigkeiten)</p> <p>ca. 0,3 sec.</p>
<p>Einstichfühler für weichplastische Medien</p> <p>ca. 3 sec.</p>	<p>Zangenfühler für Rohroberflächen-Temperaturmessungen</p> <p>ca. 3 sec.</p>
<p>Sekundenschnelle Messungen in Luft, Gasen, Flüssigkeiten, für kleinste Oberflächen</p> <p>ca. 0,3 sec.</p>	

Abb. 18: Ausführungsformen bei Temperaturfühlern [6]

3.1 Umgang mit Temperaturfühlern

- Die Meßfühler für Temperatur (insbesondere konfektionierte Handfühler) haben unterschiedlichstes Aussehen und Temperaturverhalten. So lassen sich Siliciumfühler nur bis etwa 160°C, Kalt- und Heißleiter bis ca. 200°C (nicht etwa bis zur Temperatur der Flamme des Bunsenbrenners) ohne Schaden erhitzen. Pt100-Widerstände lassen sich bis 800°C, Thermoelemente bis ca. 1500°C erhitzen. Schauen Sie im Handbuch ihres Temperaturmeßgerätes nach, um was für einen Fühler es sich handelt. (Schauen sie evtl. auf den Anschlußstecker!).



- Die Meßfühler für Temperatur haben unterschiedliche Formen und Massen für die einzelnen Verwendungszwecke. So sollte man nur sehr kleine Meßfühler (kleine Masse) bei Messungen in Gasen einsetzen, da sonst die Trägheit des Fühlers eine zu große Rolle spielt. Oberflächenfühler haben am Ende meist eine tellerförmige Ausführung. Versuchen Sie ebenfalls nicht, einfache Metallfühler in konzentrierte Mineralsäuren zu halten (z.B. um die Erwärmung bei der Verdünnung von Schwefelsäure zu messen). Bewahren Sie den Fühler vor der Zerstörung durch Glas (z.B. Einstecken in ein Glühröhrchen).

Speziell bei Thermoelementen:

- Wie aus den Ausführungen hervor geht, ist es bei diesen Temperaturfühlern unbedingt notwendig, daß Kontaktfedern und Kontaktstifte die gleiche Temperatur haben. Falls Sie Meßgerät und Fühler an unterschiedlichen Orten aufbewahren, kann es schon bei 100°C Abweichungen von 5- 10 °C geben. Einfachste Abhilfe: Lassen Sie das Thermoelement im Meßgerät stecken.
- Obwohl die Kontakte bei Thermoelementen unterschiedlich breit sind, kann man sie bei manchen Meßgeräten auch "falsch herum" einstecken. Am sichersten erwärmt man den Fühler mit der Hand und kontrolliert, ob die angezeigte Temperatur steigt. Ansonsten muß der Stecker anders herum eingesteckt werden.

Der TIP zur LOW-COST- Temperaturmessung: Temperatur- Adapter TA 1

Mit diesem Temperaturmesszusatz und mit jedem beliebigen Digitalmultimeter (19 mm Eingangs-Buchsenabstand und mit 200 mV/DC und/oder 2V/DC Meßbereich) ist es möglich, Temperaturen von -45°C bis +300°C zu messen.

Der Anschluss erfolgt direkt über die Buchsen "COM" und "DCV". Die Lieferung erfolgt komplett mit einem ca. 1 m langen ansteckbaren NiCr-Ni-Thermoelement- Drahtfühler sowie einer 9-V- Batterie. Es können alle handelsüblichen Thermoelementfühler mit zweipoligem Flachstecker angeschlossen werden.

Technische Daten:

Temperaturbereich:

-45 bis +199 °C bei 200mV/DC Auflösung: .0,1°C

-45 bis +300°C bei 2 V/DC, Auflösung: 1°C.

Stromversorgung 9 V (Standardbatterie) - max. Meßfehler 0,75% Abmessungen: 70 x 65 x 25 mm - Gewicht ca. 100 g inkl. Batterie.

Best.-Nr. 13 19 11-77 Fa. Conrad (49,95 DM)

Best.-Nr. 23 91 45 Fa. Westfalia (46,50 DM)

Best.-Nr. 061-345-680 Fa. Völkner (49,80DM)



4. Materialien für den Unterricht

5. Literatur:

1. M. Wainwright, Chemische Energetik, Verlag B. Franzbecker, Bad Salzderfurth 1979
2. G.I. Schelinski, Energetik chemischer Reaktionen, Aulis Verlag Köln, 1981
3. Lehrbücher z.B.: K. Dehnert et al., Allgemeine Chemie, Schroedel Verlag, Hannover, 1987
4. A.Eucken, R.Suhrmann Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1960
5. K-H. Näser, Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1967
6. Fa. Greisinger, Digitale Handmeßgeräte für ..., dazu passende Meßfühler, Regenstauf 1994
7. Merz, Katalog, Temperatur- Meßtechnik, Deisenhofen bei München, 1986
8. E.Schiessle, Sensortechnik und Meßwertaufnahme, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992
9. H.Schaumburg, Einführung in die Werkstoffe der Elektrotechnik, B.G.Teubner Verlag, Stuttgart 1993
10. W.Richly, Meß- und Analyseverfahren, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992
11. S.Wirsum, Das Sensor Kochbuch, IWT-Verlag, Bonn 1994
12. H.Lemme, Sensoren in der Praxis, Franzis Verlag, München 1990
13. Fa Conrad, Electronic aktuell 95, 92240 Hirschau, 1995
14. Reuter, Meßwerterfassung, Script zum Fortbildungskurs 770 der GDCh, Offenbach 1992
15. Katalog Fa. Westfalia-Technica 58083 Hagen,
16. Katalog Fa. Völkner, 38095 Braunschweig
17. K-H. Näser, Physikalisch - chemische Meßmethoden, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
18. K-H. Näser, Physikalisch - chemische Rechenaufgaben, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1982