

## VERBRENNUNGSKALORIMETRIE IM BOMBENKALORIMETER

### 1. Lernziel

Funktionsweise eines Bombenkalorimeters und selbst Verbrennungsenthalpien verschiedener Reaktionen bestimmen.

### 2. Aufgabenstellung

Bestimme die Verbrennungswärmen von einigen Probensubstanzen nachdem die Wärmekapazität des Systems ermittelt ist.

### 3. Theorie

Untersucht wird eine innerhalb eines gegebenen Systems ablaufende Reaktion



Reaktion (I) ist mit der Aufnahme oder Abgabe einer Wärmemenge  $\Delta Q$  verbunden (pro Formelumsatz  $\lambda$ ), für die bei konst. Temperatur und Druck, bzw. bei konst. Temperatur und Volumen gilt:

$$\Delta Q = \lambda \sum_i v_i H_i \quad p, T = \text{const.} \quad (1)$$

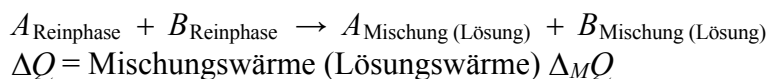
bzw.

$$\Delta Q = \lambda \sum_i v_i U_i \quad V, T = \text{const.} \quad (2)$$

mit:  $v_i$  = stöch. Koeffizienten  
 $U_i$  bzw.  $H_i$  = partielle molare Energie bzw. Enthalpie der Reaktanten

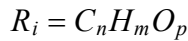
Dabei können folgende Reaktionstypen von (I) unterschieden werden:

- a. Chemische Reaktionen i.e.S.:  
 $\Delta Q = \text{Reaktionswärme } \Delta_R Q$
- b. Phasenübergänge:  
 $\Delta Q = \text{Schmelz-, Kondensations-, Sublimations-, Umwandlungswärmen}$
- c. Mischungsvorgänge (Lösungsvorgänge):

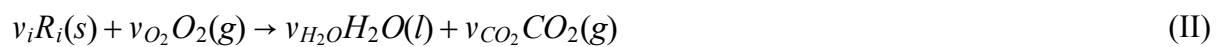


Anhand von Lit. (a) orientiere man sich über die Begriffsbildung im Zusammenhang mit dem Wärmeumsatz der erwähnten Reaktionstypen. Wie lautet der Satz von Kirchhoff? Was besagt der Hess'sche Satz? Was versteht man unter der Bildungswärme einer Verbindung?

Im vorliegenden Experiment soll die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion indirekt aus der Verbrennungswärme der Reaktanten nach dem Satz von Hess bestimmt werden. Als Reaktanten  $R_i$  liegen feste organische Reinkomponenten der Zusammensetzung



vor, die bei Raumtemperatur in einer Verbindungsreaktion mit reinem gasförmigem Sauerstoff gemäss



zu gasförmigem  $CO_2$  und flüssigem Wasser verbrannt werden.

Der Wärmeumsatz  $\Delta_R Q$  der Reaktion (II) soll kalorimetrisch unter isochoren Bedingungen ermittelt werden ( $V = \text{const.}$ ). Postuliert man für die Gasphasenkomponenten ideales Mischungsverhalten, so resultiert folgender Zusammenhang zwischen der Verbrennungsenthalpie  $\Delta_R H$  der Reaktion (II) und dem isochoren Wärmeumsatz  $\Delta_R Q$  (herleiten):

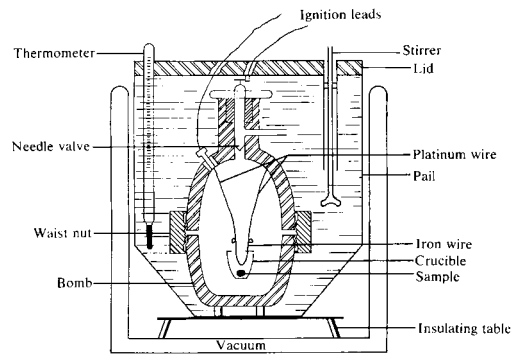
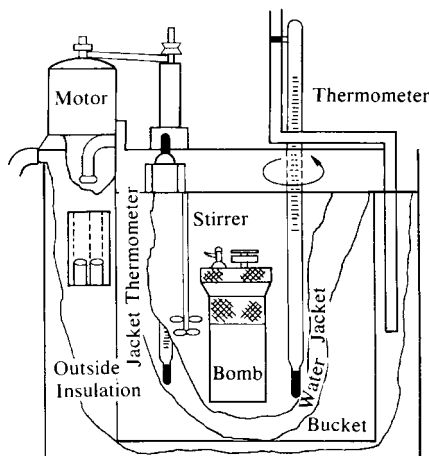
$$\Delta_R H = \left( \frac{\Delta_R Q}{\lambda} \right) + RT \sum_{i(\text{gasf.})} v_i \quad (3)$$

Gleichung (3) bildet die Grundlage zur Bestimmung von  $\Delta_R H$  aus dem kalorimetrisch gemessenen isochoren Wärmeumsatz  $\Delta_R Q$ . Wie kann  $\Delta_R H$  auf Standardbedingungen ( $\Delta_R H^*$ ) umgerechnet werden? Man überlege sich, ob unter den nachfolgend aufgeführten experimentellen Bedingungen in erster Näherung  $\Delta_R H \approx \Delta_R H^*$  gesetzt werden kann.

#### **4. Apparatur**

Man orientiere sich eingehend anhand Lit. (c) über Wirkungsweise und experimentelle Methodik der Verbrennungskalometrie.

Zur Bestimmung von  $\Delta_R Q$  dient ein Bombenkalorimeter PARR 1108, dessen Aufbau in Abb. 1 schematisch dargestellt ist:



**Abb. 1:** Bombenkalorimeter zur Bestimmung von Verbrennungswärmen (aus F.A. Bettelheim, Experimental Physical Chemistry, S. 86, 9. Auflage, W.B. Saunders Company, Philadelphia 1971). Left: Cross section of an adiabatic calorimeter (Parr No.1230). Right: Detailed cross section of a general purpose bomb calorimeter.

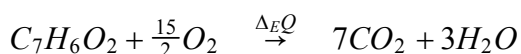
Die feste, zu verbrennende Komponente befindet sich in Pastillenform im Innern der mit  $O_2$  ( $p$  20 bar) gefüllten Kalorimeterbombe (Abb. 1A). Diese befindet sich in einem mit Wasser definierter Anfangstemperatur gefüllten, nach aussen isolierten und mit Rührer und Digitalthermometer versehenen Kalorimetergefäß (Abb. 1B). Zwischen Kalorimeterbombe und umgebendem Wassermantel kann ein rascher Wärmeaustausch erfolgen.

Die Reaktion wird elektrisch mit einem um die Reaktionspastille gewickelten Zünddraht aus Eisen gezündet, der bei der Verbrennung teilweise oxidiert wird. Die bei der Reaktion gesamthaft umgesetzte und mit dem Wassermantel ausgetauschte Reaktionswärme führt im Kalorimetergefäß zu einer Temperaturänderung  $T_X$ , die über die (unbekannte) Wärmekapazität  $C$  des Gesamtsystems folgendermassen mit  $Q_R$  verknüpft ist:

$$\Delta T_X = \frac{\Delta_R Q + \Delta_{Fe} Q}{C} \tag{4}$$

mit  $\Delta_{Fe} Q$  = Wärmeumsatz der Verbrennung des Zünddrahts.

Die Wärmekapazität  $C$  wird durch Verbrennung einer bekannten Menge  $m_E$  einer Eichsubstanz  $E$  ermittelt, deren Verbrennungsenthalpie  $\Delta_E H$  bekannt ist. Dazu verwendet man die Oxidation von Benzoesäure



Mit  $\sum_{i(gasf.)} \nu_i = -\frac{1}{2}$

folgt dann aus der Kombination von (3) und (4) unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen  $\Delta_{Fe} Q$  und der spezifischen Verbrennungswärme  $\Delta_{Fe} u$  des Eisens:

$$C = \frac{1}{\Delta T_X} \left[ \frac{m_E}{M_E} \left( \Delta_E H + \frac{RT}{2} \right) + \Delta_{Fe} m \Delta_{Fe} u \right] \quad (5)$$

Mit:  $M_E$  bzw.  $m_E$  = Molmasse bzw. verbrauchte Menge Benzoesäure (in g)

$\Delta_{Fe} m$  = verbrannte Menge des Fe-Zünddrahts (in g)

$\Delta_E H$  = Verbrennungsenthalpie der Benzoesäure

$\Delta_{Fe} u$  = spezifische Verbrennungswärme von Eisen,  
 $\approx 1.4$  kcal/g (Aufdruck auf Drahtspule)

Für die molare Verbrennungsenthalpie der interessierenden Verbrennungsreaktion (II) resultiert dann analog bei bekanntem  $C$ :

$$\Delta_R H = \frac{M_R}{m_R} [C \Delta T_X - \Delta_{Fe} m \Delta_{Fe} u] + RT \sum_{i(\text{gasf.})} \nu_i \quad (6)$$

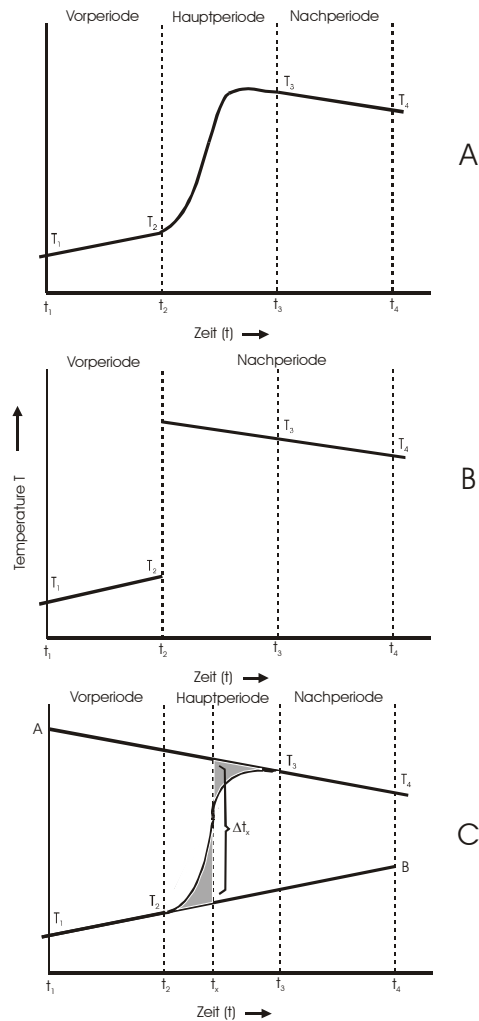
mit  $m_R$  = verbrannte Menge der Substanz  $R$  (in g)

$M_R$  = Molmasse der Substanz  $R$

Im File WÄRME.MCD (laden im MATHCAD) ist Gleichung 5 aufgeführt.

Zur Bestimmung von  $\Delta T_X$ :

Bei der experimentellen Bestimmung von  $\Delta T_X$  resultiert generell auf Grund der trägen Wärmeübertragungsdynamik des Kalorimeters und allfälligem nichtverschwindendem Wärmeaustausch zwischen Kalorimetergefäß und Umgebung ein zeitlicher Temperaturverlauf, wie er in Abb. 2 dargestellt ist. Dabei führt der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu unterschiedlichem Temperaturgang in der der Reaktion vor- und nachgelagerten Messperiode (Abb. 2a), der zur hinreichend genauen Bestimmung von  $\Delta T_X$  durch ein geeignetes Auswertverfahren (Abb. 2c) korrigiert werden muss:



**Abb. 2:** Temperatur-Zeit-Kurven bei exothermen kalorimetrischen Prozessen (nach W. Roth und F. Becker [vgl. Lit. S. 686.]

**a** normale Kurvenform für eine rasch ablaufende Reaktion;

**b** idealisierte Kurvenform für unendlich kurze Reaktionsdauer und trägheitsfreies Kalorimeter;

**c** Konstruktion der idealisierten Kurve aus der realen durch Extrapolation von Vor- und Nachperiode auf die Zeit  $t_x$ .

In einem einfachen, auf kleine Temperatureffekte ( $\Delta T_X \leq 6^\circ\text{C}$ ) beschränkten Modell wird angenommen, dass dem mit der Geschwindigkeit  $d/dt$  ablaufenden Reaktionseffekt ein als proportional zur Temperaturänderung angenommener Wärmeaustausch (Newton'sches Abkühlungsgesetz) überlagert wird. Bei einer rasch ablaufenden Reaktion resultiert dann ein Kurvenverlauf der in Abb. 2 gezeigten Form. Es kann gezeigt werden, dass dann für  $\Delta T_X$  gilt (s. Abb. 2c):

$$\Delta T_X = T_3 - T_2 - k(t_3 - t_2)(T_0 - \bar{T}_h) \quad (k = \text{konst.})$$

mit

$$\bar{T}_h = (t_3 - t_2)^{-1} \int_{t_2}^{t_3} T_{h(t)} dt$$

wobei  $\Delta T_{h(t)}$  den Temperaturverlauf während der Hauptperiode bezeichnet. Dies entspricht der in Abb. 2c gezeigten graphischen Auswertung, wobei der zu  $\Delta T_X$  gehörende Abszissenwert  $t_x$  so gewählt wird, dass die als schraffierte Flächen eingetragenen Integrale gleich gross sind. Sofern  $T_{h(t)}$  einen bestimmten Funktionsverlauf aufweist (welchen?), entspricht  $t_x$  in Abb. 2c dem Abszissenwert, bei dem die Differenz zwischen den beiden extrapolierten Geraden von der Temperaturkurve im Verhältnis 0.63/0.37 geschnitten wird. Mit dem

Programm WÄRME.MCD wird die gesuchte Temperatur automatisch berechnet, wenn die beiden Geraden a, b (siehe Abb. 2) gelegt worden sind.

## **5. Experimentelle Durchführung**

Man konsultiere dazu Lit. (c)

### *Vorbereitung und Eichung des Kalorimeters*

Das Kalorimetergefäss wird mit genau 1.8 kg Wasser (abwägen!), das vorher auf ca. 25°C thermostatisiert wurde, gefüllt. Damit  $\Delta C$  konstant bleibt, müssen alle Messungen mit derselben Wassermenge vorgenommen werden.

Danach werden mehrere Pillen (je ca. 900 - 1000 mg) der Eichsubstanz Benzoesäure gepresst. **Mit voller Kraft zu pressen ist nicht notwendig und schadet dem Presswerkzeug.** Die Eichpastille wird mit einem Stück Eisendraht, dessen Gewicht genau bekannt ist, umwickelt, und das Gesamtgewicht von Zünddraht + Pastille bestimmt. Dann schliesst man den Zünddraht mit der Pastille an den beiden Elektrodenanschlüssen an und setzt den genau gewogenen Eisentiegel unter die Pastille. Anschliessend wird die Bombe verschlossen und mit Sauerstoff bis zu einem Ueberdruck von 20 atm. gefüllt (nach dreimaligem Fluten mit Sauerstoff zur Entfernung des Restgases). Die Bombe wird dann an die Zündvorrichtung angeschlossen und in das mit Wasser gefüllte Kalorimetergefäss getaucht. Dieses wird verschlossen und der Rührer eingeschaltet. Gemäss Geräteanleitung wird den Multimeter METRAHit 30M in Betrieb genommen und die Messdaten auf den PC gespeichert. Dieses ist eigentlich selbsterklärend, es ist aber sinnvoll, eine Testmessung durchzuführen. Der Temperaturverlauf wird solange registriert, bis ein hinreichend langes konstantes Intervall durchlaufen ist, dann wird die Reaktion gezündet. Die Temperatur wird solange gemessen, bis die Kurve einen konstanten linearen Temperaturgang angenommen hat. Nach der Messung wägt man den Eisentiegel, der eventuell unverbrauchte Substanz enthält, sowie das Gewicht des verbleibenden Zünddrahtes. Daraus bestimmt man die Grössen  $m_E$  und  $m_{Fe}$  (Gl. (5)).

Nun wird  $\Delta T_X$  entsprechend der Auswertemethode in Abb. 2 bestimmt. Anhand Gl. (5) bestimmt man daraus mit dem Literaturwert  $\Delta_E H = 771.24$  kcal/Mol ( $T=298$  K) für die Verbrennungsenthalpie der Benzoesäure die Wärmekapazität  $C$ .

Die Eichung soll mindestens zweimal wiederholt werden.

### *Hauptversuch*

Nach der Eichung von  $C$  wird die Messung analog mit einer Pastille der Probesubstanz vorgenommen. Aus dem gemessenen Temperatureffekt  $\Delta T_X$  und der geeichten Wärmekapazität bestimmt man gemäss Gl. (6) die Verbrennungsenthalpie  $\Delta_R H$  der Probesubstanz. Die Messung soll mindestens zweimal wiederholt werden.

## **6. Auswertung der Daten**

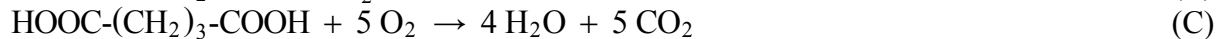
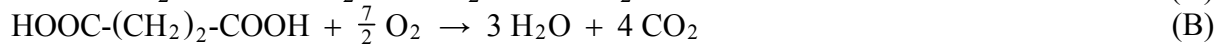
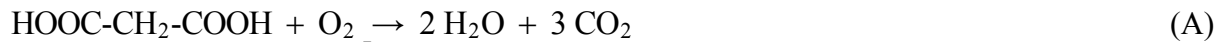
Mit dem vorbereiteten Programm WÄRME.MCD kann die Wärmekapazität berechnet werden. Zur Berechnung der Verbrennungswärmen muss Gl. 6 programmiert werden. Als

Resultat wird der Mittelwert, die Std. Abweichung und der Fehler im Vergleich zum Literaturwert angegeben (mit Mathcad berechnen).

## 7. Fragen

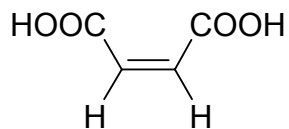
### Bestimmung der Verbrennungswärmen von Malon-, Bernstein- und Glutarsäure

Ermittelt werden die Verbrennungsenthalpien der Reaktionen

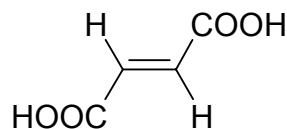


Man vergleiche die verschiedenen Verbrennungsenthalpien und interpretiere ihre Unterschiede.

- Erklären sie das Messprinzip des verwendeten Multimeters.
- Wie kann man die Umwandlungsenthalpie Maleinsäure → Fumarsäure ermitteln?



Maleinsäure



Fumarsäure

## 8. Literaturangaben

- (a) P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Kapitel 2.4, 2.5, 2.7
- (b) Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd, 2/1, pp. 664ff (in der Bibliothek)
- (c) F.A. Bettelheim, *Experimental Physical Chemistry*, p. 83 (im Praktikum)
- (d) Geräteanleitung Multimeter METRAHit 30M.

## **Inventarliste WÄRME**

Benzoessäure  
Bernsteinsäure  
Bidest Wasser Kanister  
Bombe  
Druckmesskopf  
Eisendraht  
Glutarsäure  
Griff  
Gummi  
Kabel  
Kalorimeterfass  
Malonsäure  
Multimeter  
Sauerstoffflasche  
Schlauch  
Stromschiene  
Wasserbad  
Zünder

## VERBRENNUNGSKALORIMETRIE IM BOMBENKALORIMETER

### 1. Lernziel

Funktionsweise eines Bombenkalorimeters und selbst Verbrennungsenthalpien verschiedener Reaktionen bestimmen.

### 2. Aufgabenstellung

Bestimme die Verbrennungswärmen von einigen Probensubstanzen nachdem die Wärmekapazität des Systems ermittelt ist.

### 3. Theorie

Untersucht wird eine innerhalb eines gegebenen Systems ablaufende Reaktion



Reaktion (I) ist mit der Aufnahme oder Abgabe einer Wärmemenge  $\Delta Q$  verbunden (pro Formelumsatz  $\lambda$ ), für die bei konst. Temperatur und Druck, bzw. bei konst. Temperatur und Volumen gilt:

$$\Delta Q = \lambda \sum_i \nu_i H_i \quad p, T = \text{const.} \quad (1)$$

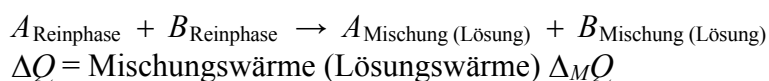
bzw.

$$\Delta Q = \lambda \sum_i \nu_i U_i \quad V, T = \text{const.} \quad (2)$$

mit:  $\nu_i$  = stöch. Koeffizienten  
 $U_i$  bzw.  $H_i$  = partielle molare Energie bzw. Enthalpie der Reaktanten

Dabei können folgende Reaktionstypen von (I) unterschieden werden:

- a. Chemische Reaktionen i.e.S.:  
 $\Delta Q = \text{Reaktionswärme } \Delta_R Q$
- b. Phasenübergänge:  
 $\Delta Q = \text{Schmelz-, Kondensations-, Sublimations-, Umwandlungswärmen}$
- c. Mischungsvorgänge (Lösungsvorgänge):

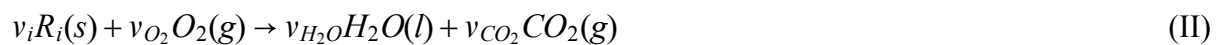


Anhand von Lit. (a) orientiere man sich über die Begriffsbildung im Zusammenhang mit dem Wärmeumsatz der erwähnten Reaktionstypen. Wie lautet der Satz von Kirchhoff? Was besagt der Hess'sche Satz? Was versteht man unter der Bildungswärme einer Verbindung?

Im vorliegenden Experiment soll die Reaktionswärme einer chemischen Reaktion indirekt aus der Verbrennungswärme der Reaktanten nach dem Satz von Hess bestimmt werden. Als Reaktanten  $R_i$  liegen feste organische Reinkomponenten der Zusammensetzung



vor, die bei Raumtemperatur in einer Verbindungsreaktion mit reinem gasförmigem Sauerstoff gemäss



zu gasförmigem  $CO_2$  und flüssigem Wasser verbrannt werden.

Der Wärmeumsatz  $\Delta_R Q$  der Reaktion (II) soll kalorimetrisch unter isochoren Bedingungen ermittelt werden ( $V = \text{const.}$ ). Postuliert man für die Gasphasenkomponenten ideales Mischungsverhalten, so resultiert folgender Zusammenhang zwischen der Verbrennungsenthalpie  $\Delta_R H$  der Reaktion (II) und dem isochoren Wärmeumsatz  $\Delta_R Q$  (herleiten):

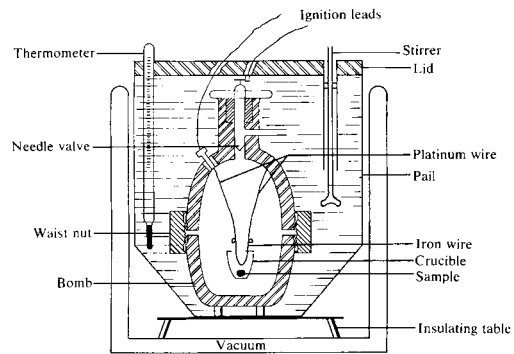
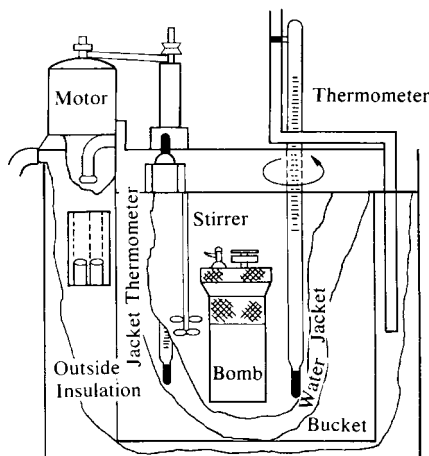
$$\Delta_R H = \left( \frac{\Delta_R Q}{\lambda} \right) + RT \sum_{i(\text{gasf.})} v_i \quad (3)$$

Gleichung (3) bildet die Grundlage zur Bestimmung von  $\Delta_R H$  aus dem kalorimetrisch gemessenen isochoren Wärmeumsatz  $\Delta_R Q$ . Wie kann  $\Delta_R H$  auf Standardbedingungen ( $\Delta_R H^*$ ) umgerechnet werden? Man überlege sich, ob unter den nachfolgend aufgeführten experimentellen Bedingungen in erster Näherung  $\Delta_R H \approx \Delta_R H^*$  gesetzt werden kann.

#### **4. Apparatur**

Man orientiere sich eingehend anhand Lit. (c) über Wirkungsweise und experimentelle Methodik der Verbrennungskalorimetrie.

Zur Bestimmung von  $\Delta_R Q$  dient ein Bombenkalorimeter PARR 1108, dessen Aufbau in Abb. 1 schematisch dargestellt ist:



**Abb. 1:** Bombenkalorimeter zur Bestimmung von Verbrennungswärmen (aus F.A. Bettelheim, Experimental Physical Chemistry, S. 86, 9. Auflage, W.B. Saunders Company, Philadelphia 1971). Left: Cross section of an adiabatic calorimeter (Parr No.1230). Right: Detailed cross section of a general purpose bomb calorimeter.

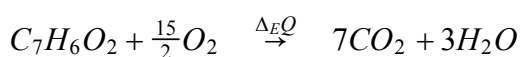
Die feste, zu verbrennende Komponente befindet sich in Pastillenform im Innern der mit  $O_2$  ( $p$  20 bar) gefüllten Kalorimeterbombe (Abb. 1A). Diese befindet sich in einem mit Wasser definierter Anfangstemperatur gefüllten, nach aussen isolierten und mit Rührer und Digitalthermometer versehenen Kalorimetergefäß (Abb. 1B). Zwischen Kalorimeterbombe und umgebendem Wassermantel kann ein rascher Wärmeaustausch erfolgen.

Die Reaktion wird elektrisch mit einem um die Reaktionspastille gewickelten Zünddraht aus Eisen gezündet, der bei der Verbrennung teilweise oxidiert wird. Die bei der Reaktion gesamthaft umgesetzte und mit dem Wassermantel ausgetauschte Reaktionswärme führt im Kalorimetergefäß zu einer Temperaturänderung  $T_X$ , die über die (unbekannte) Wärmekapazität  $C$  des Gesamtsystems folgendermassen mit  $Q_R$  verknüpft ist:

$$\Delta T_X = \frac{\Delta_R Q + \Delta_{Fe} Q}{C} \tag{4}$$

mit  $\Delta_{Fe} Q$  = Wärmeumsatz der Verbrennung des Zünddrahts.

Die Wärmekapazität  $C$  wird durch Verbrennung einer bekannten Menge  $m_E$  einer Eichsubstanz  $E$  ermittelt, deren Verbrennungsenthalpie  $\Delta_E H$  bekannt ist. Dazu verwendet man die Oxidation von Benzoesäure



Mit  $\sum_{i(gasf.)} \nu_i = -\frac{1}{2}$

folgt dann aus der Kombination von (3) und (4) unter Berücksichtigung des Zusammenhangs zwischen  $\Delta_{Fe} Q$  und der spezifischen Verbrennungswärme  $\Delta_{Fe} u$  des Eisens:

$$C = \frac{1}{\Delta T_X} \left[ \frac{m_E}{M_E} \left( \Delta_E H + \frac{RT}{2} \right) + \Delta_{Fe} m \Delta_{Fe} u \right] \quad (5)$$

Mit:  $M_E$  bzw.  $m_E$  = Molmasse bzw. verbrauchte Menge Benzoesäure (in g)

$\Delta_{Fe} m$  = verbrannte Menge des Fe-Zünddrahts (in g)

$\Delta_E H$  = Verbrennungsenthalpie der Benzoesäure

$\Delta_{Fe} u$  = spezifische Verbrennungswärme von Eisen,  
 $\approx 1.4$  kcal/g (Aufdruck auf Drahtspule)

Für die molare Verbrennungsenthalpie der interessierenden Verbrennungsreaktion (II) resultiert dann analog bei bekanntem  $C$ :

$$\Delta_R H = \frac{M_R}{m_R} [C \Delta T_X - \Delta_{Fe} m \Delta_{Fe} u] + RT \sum_{i(\text{gasf.})} \nu_i \quad (6)$$

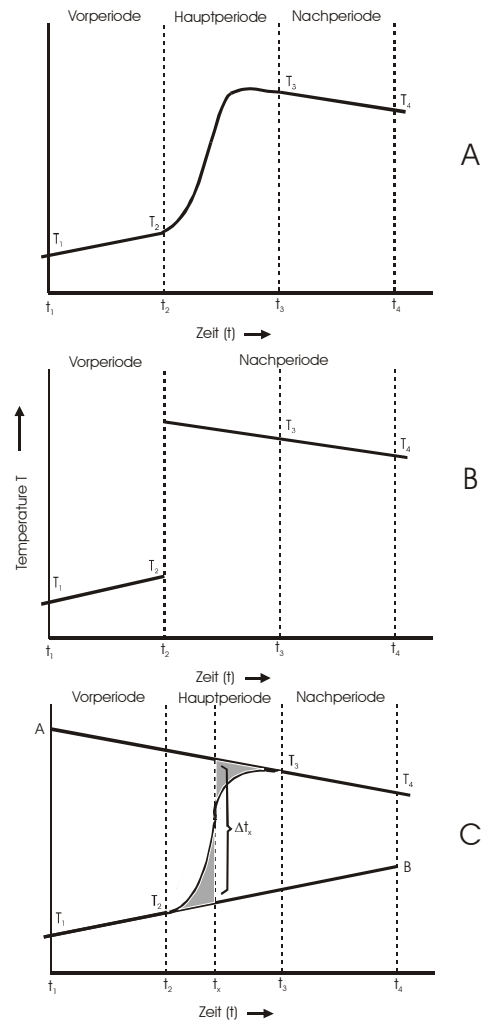
mit  $m_R$  = verbrannte Menge der Substanz  $R$  (in g)

$M_R$  = Molmasse der Substanz  $R$

Im File WÄRME.MCD (laden im MATHCAD) ist Gleichung 5 aufgeführt.

Zur Bestimmung von  $\Delta T_X$ :

Bei der experimentellen Bestimmung von  $\Delta T_X$  resultiert generell auf Grund der trägen Wärmeübertragungsdynamik des Kalorimeters und allfälligem nichtverschwindendem Wärmeaustausch zwischen Kalorimetergefäß und Umgebung ein zeitlicher Temperaturverlauf, wie er in Abb. 2 dargestellt ist. Dabei führt der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu unterschiedlichem Temperaturgang in der der Reaktion vor- und nachgelagerten Messperiode (Abb. 2a), der zur hinreichend genauen Bestimmung von  $\Delta T_X$  durch ein geeignetes Auswertverfahren (Abb. 2c) korrigiert werden muss:



**Abb. 2:** Temperatur-Zeit-Kurven bei exothermen kalorimetrischen Prozessen (nach W. Roth und F. Becker [vgl. Lit. S. 686.]

**a** normale Kurvenform für eine rasch ablaufende Reaktion;

**b** idealisierte Kurvenform für unendlich kurze Reaktionsdauer und trägheitsfreies Kalorimeter;

**c** Konstruktion der idealisierten Kurve aus der realen durch Extrapolation von Vor- und Nachperiode auf die Zeit  $t_x$ .

In einem einfachen, auf kleine Temperatureffekte ( $\Delta T_X \leq 6^\circ\text{C}$ ) beschränkten Modell wird angenommen, dass dem mit der Geschwindigkeit  $d/dt$  ablaufenden Reaktionseffekt ein als proportional zur Temperaturänderung angenommener Wärmeaustausch (Newton'sches Abkühlungsgesetz) überlagert wird. Bei einer rasch ablaufenden Reaktion resultiert dann ein Kurvenverlauf der in Abb. 2 gezeigten Form. Es kann gezeigt werden, dass dann für  $\Delta T_X$  gilt (s. Abb. 2c):

$$\Delta T_X = T_3 - T_2 - k(t_3 - t_2)(T_0 - \overline{T}_h) \quad (k = \text{konst.})$$

mit

$$\overline{T}_h = (t_3 - t_2)^{-1} \int_{t_2}^{t_3} T_{h(t)} dt$$

wobei  $\Delta T_{h(t)}$  den Temperaturverlauf während der Hauptperiode bezeichnet. Dies entspricht der in Abb. 2c gezeigten graphischen Auswertung, wobei der zu  $\Delta T_X$  gehörende Abszissenwert  $t_x$  so gewählt wird, dass die als schraffierte Flächen eingetragenen Integrale gleich gross sind. Sofern  $T_{h(t)}$  einen bestimmten Funktionsverlauf aufweist (welchen?), entspricht  $t_x$  in Abb. 2c dem Abszissenwert, bei dem die Differenz zwischen den beiden extrapolierten Geraden von der Temperaturkurve im Verhältnis 0.63/0.37 geschnitten wird. Mit dem

Programm WÄRME.MCD wird die gesuchte Temperatur automatisch berechnet, wenn die beiden Geraden a, b (siehe Abb. 2) gelegt worden sind.

## 5. Experimentelle Durchführung

Man konsultiere dazu Lit. (c)

### *Vorbereitung und Eichung des Kalorimeters*

Das Kalorimetergefäss wird mit genau 1.8 kg Wasser (abwägen!), das vorher auf ca. 25°C thermostatisiert wurde, gefüllt. Damit  $\Delta C$  konstant bleibt, müssen alle Messungen mit derselben Wassermenge vorgenommen werden.

Danach werden mehrere Pillen (je ca. 900 - 1000 mg) der Eichsubstanz Benzoesäure gepresst. **Mit voller Kraft zu pressen ist nicht notwendig und schadet dem Presswerkzeug.** Die Eichpastille wird mit einem Stück Eisendraht, dessen Gewicht genau bekannt ist, umwickelt, und das Gesamtgewicht von Zünddraht + Pastille bestimmt. Dann schliesst man den Zünddraht mit der Pastille an den beiden Elektrodenanschlüssen an und setzt den genau gewogenen Eisentiegel unter die Pastille. Anschliessend wird die Bombe verschlossen und mit Sauerstoff bis zu einem Ueberdruck von 20 atm. gefüllt (nach dreimaligem Fluten mit Sauerstoff zur Entfernung des Restgases). Die Bombe wird dann an die Zündvorrichtung angeschlossen und in das mit Wasser gefüllte Kalorimetergefäss getaucht. Dieses wird verschlossen und der Rührer eingeschaltet. Gemäss Geräteanleitung wird den Multimeter METRAHit 30M in Betrieb genommen und die Messdaten auf den PC gespeichert. Dieses ist eigentlich selbsterklärend, es ist aber sinnvoll, eine Testmessung durchzuführen. Der Temperaturverlauf wird solange registriert, bis ein hinreichend langes konstantes Intervall durchlaufen ist, dann wird die Reaktion gezündet. Die Temperatur wird solange gemessen, bis die Kurve einen konstanten linearen Temperaturengang angenommen hat. Nach der Messung wägt man den Eisentiegel, der eventuell unverbrauchte Substanz enthält, sowie das Gewicht des verbleibenden Zünddrahtes. Daraus bestimmt man die Grössen  $m_E$  und  $m_{Fe}$  (Gl. (5)).

Nun wird  $\Delta T_X$  entsprechend der Auswertemethode in Abb. 2 bestimmt. Anhand Gl. (5) bestimmt man daraus mit dem Literaturwert  $\Delta_E H = 771.24$  kcal/Mol ( $T=298$  K) für die Verbrennungsenthalpie der Benzoesäure die Wärmekapazität  $C$ .

Die Eichung soll mindestens zweimal wiederholt werden.

### *Hauptversuch*

Nach der Eichung von  $C$  wird die Messung analog mit einer Pastille der Probesubstanz vorgenommen. Aus dem gemessenen Temperatureffekt  $\Delta T_X$  und der geeichten Wärmekapazität bestimmt man gemäss Gl. (6) die Verbrennungsenthalpie  $\Delta_R H$  der Probesubstanz. Die Messung soll mindestens zweimal wiederholt werden.

## 6. Auswertung der Daten

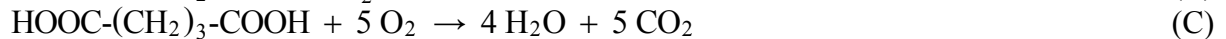
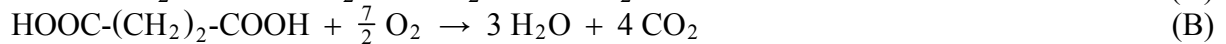
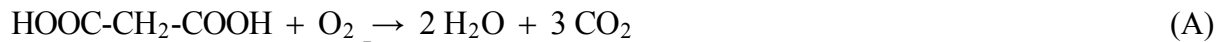
Mit dem vorbereiteten Programm WÄRME.MCD kann die Wärmekapazität berechnet werden. Zur Berechnung der Verbrennungswärmen muss Gl. 6 programmiert werden. Als

Resultat wird der Mittelwert, die Std. Abweichung und der Fehler im Vergleich zum Literaturwert angegeben (mit Mathcad berechnen).

## 7. Fragen

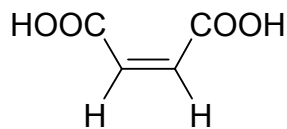
### Bestimmung der Verbrennungswärmen von Malon-, Bernstein- und Glutarsäure

Ermittelt werden die Verbrennungsenthalpien der Reaktionen

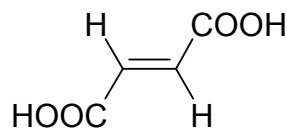


Man vergleiche die verschiedenen Verbrennungsenthalpien und interpretiere ihre Unterschiede.

- Erklären sie das Messprinzip des verwendeten Multimeters.
- Wie kann man die Umwandlungsenthalpie Maleinsäure → Fumarsäure ermitteln?



Maleinsäure



Fumarsäure

## 8. Literaturangaben

- (a) P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Kapitel 2.4, 2.5, 2.7
- (b) Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd, 2/1, pp. 664ff (in der Bibliothek)
- (c) F.A. Bettelheim, *Experimental Physical Chemistry*, p. 83 (im Praktikum)
- (d) Geräteanleitung Multimeter METRAHit 30M.

## **Inventarliste WÄRME**

Benzoessäure  
Bernsteinsäure  
Bidest Wasser Kanister  
Bombe  
Druckmesskopf  
Eisendraht  
Glutarsäure  
Griff  
Gummi  
Kabel  
Kalorimeterfass  
Malonsäure  
Multimeter  
Sauerstoffflasche  
Schlauch  
Stromschiene  
Wasserbad  
Zünder