



## Verbrennungswärmen

### 1 Versuchsinhalte

#### 1.1 Versuchsziel

In diesem Versuch soll die Verbrennungswärme einer unbekanntem Substanz nach dem Verfahren von Berthelot in einem Bombenkalorimeter bestimmt werden.

Mit diesem Versuch sollen die thermodynamischen Zusammenhänge zwischen druck- und volumenabhängiger Prozessführung, den bei chemischen Reaktionen - insbesondere Verbrennungen - auftretenden Größen und Begriffen sowie deren Temperaturabhängigkeit und die entsprechende Messtechnik vermittelt werden.

#### 1.2 Lehrinhalt

Reaktionswärmern werden zur Vorhersage benötigt, ob eine chemische Reaktion exotherm oder endotherm abläuft. Nicht nur bei großtechnischen Prozessen müssen je nach Wärmetönung die Reaktoren verschieden ausgelegt werden, sondern auch im Labor ist es wichtig, vorher zu wissen, ob eine Reaktion nur durch Wärmezufuhr in Gang gebracht werden kann oder unter extremer Wärmeentwicklung verläuft.

Ein Spezialfall chemischer Reaktionen stellen Verbrennungen dar, deren Reaktionswärmern Verbrennungswärmern genannt werden. Sie hängen mit den partiellen molaren inneren Energien bzw. Enthalpien zusammen, die auf Standardzustände (Standardbildungsenthalpien) bezogen sind. Da die innere Energie sowie die Enthalpie Zustandsgrößen sind, hängt ihre Änderung nur vom Zustand des Systems und nicht vom Reaktionsweg ab. Somit lassen sich über den Heßschen Satz auch nichtmessbare Reaktionswärmern berechnen.

Die Temperaturabhängigkeit der Enthalpien ergibt die Molwärme bei konstantem Druck, eine Größe, die in der Thermodynamik eine große Bedeutung hat und auch in der Anwendung zum Beispiel in Wärmeaustauschern, bei Kühlung und Wärmeübertragung sowie bei der Temperaturabhängigkeit von Reaktionen eine große Rolle spielt.

#### 1.3 Stichworte zur Vorbereitung

Zustandsfunktion, Zustandsvariable, Satz von Schwarz.

1.Hauptsatz der Thermodynamik: Innere Energie, Enthalpie, Molwärme,  $C_p$ - $C_v$ , Temperaturabhängigkeit der Molwärme, Regel von Dulong-Petit, Regel von Neumann und Kopp, Debye'sches  $T^3$ -Gesetz.

Energie- und Enthalpieänderungen bei Phasenumwandlungen, Reaktionsenergie, Reaktionsenthalpie, Temperaturabhängigkeit der Enthalpie nach dem Satz von Kirchhoff, Verbrennungswärme, Standardbildungsenthalpien, Heßscher-Satz.

Begriff der Wärmekapazität, Bombenkalorimeter, adiabatische Kalorimeter, WärmeleitungsKalorimeter.

Temperaturmessung, Vor-, Haupt- und Nachperiode, Auswertung von Temperatur-Zeit-Diagrammen mit Bestimmung des Wendepunktes.

## 1.4 Literatur

- [1] G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley-VCH Verlag.
- [2] P. W. Atkins: Physikalischen Chemie, Verlag Chemie.
- [3] G. Kortüm, H. Lachmann: Einführung in die Chemische Thermodynamik, Verlag Chemie.
- [4] H.-D. Försterling/H. Kuhn: Praxis der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie.
- [5] J. Moore: Grundlagen der Physikalischen Chemie, de Gruyter Verlag.
- [6] V. Hoffmann: Thermodynamik, Elektrochemie, Skriptum zur Vorlesung.

## 1.5 Mitzubringende Hilfsmittel

Zum Versuch sind Millimeterpapier, Geodreieck, ein Taschenrechner und Konzeptpapier mitzubringen.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Reaktionswärmen

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik sind die innere Energie und die Enthalpie Zustandsgrößen, während dies für die Wärme  $Q$  und die Arbeit  $W$  nicht gilt.

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Dies kann über den Schwarzschen Satz gezeigt werden. So gilt zum Beispiel für die innere Energie die Zustandsfunktion (ohne chemische Reaktion):

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{Gl. (2.1)}$$

Wird außer Volumenarbeit keine andere Arbeit mit der Umgebung ausgetauscht, so gilt

$$dU = \delta Q - pdV \quad \text{Gl. (2.2)}$$

und somit durch Kombination beider Gleichungen

$$\delta Q = dU + pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV. \quad \text{Gl. (2.3)}$$

Die Aufnahme der Wärmemenge  $\delta Q$  dient teils zur Erhöhung der inneren Energie des Systems, teils äußert sie sich als Volumenarbeit  $pdV$ . Entsprechendes gilt für die Enthalpie. Erwärmt man bei konstantem Volumen ( $dV = 0$  bzw. **isochor**), so ergibt sich  $dU = \delta Q$  oder

$$dU = \delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

bzw.

$$\frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$$

Entsprechend gilt bei **isobaren** Prozessen ( $dp = 0$ ):

$$\frac{\delta Q}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$$

Da  $U$  und  $H$  Zustandsgrößen sind, hängen  $dU$  und  $dH$  bzw.  $C_V$  und  $C_p$  nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems ab und sind somit vom Reaktionsweg unabhängig (**Heßscher Satz**). Bezieht man sich auf einen **Standardzustand** (abhängig vom betrachteten System zu wählen, z.B. Gase, Mischungen, Festkörper) unter **Standardbedingungen** (1.013 bar und 298 K) und setzt für die Elemente definitionsgemäß die Standardbildungsenthalpie  $\Delta h_b^\ominus = 0$ , so erhält man aus den Bildungswärmen Standardbildungsenthalpien. Aus diesen können Bindungsenergien berechnet werden. Durch Vergleich mit gemessenen Bildungswärmen lassen sich Bindungseffekte wie zum Beispiel die Mesomeriestabilisierung von Benzol aufzeigen.

Für zusammengesetzte Systeme gilt

$$U = \sum n_i \cdot u_i \quad ; \quad H = \sum n_i \cdot h_i \quad ,$$

wobei die  $u_i$  und  $h_i$  jeweils die partiellen molaren Größen der Komponente  $i$  darstellen.

Bei chemischen Reaktionen lassen sich die vollständigen Differentiale von innerer Energie und Enthalpie als Funktion der Zustandsvariablen  $T$ ,  $V$  (bzw.  $p$ ) und (zusätzlich)  $\xi$  (Reaktionslaufzahl) schreiben. Die Reaktionswärme ergibt sich dann als Änderung der inneren Energie bzw. Enthalpie pro Formelumsatz als stöchiometrische Summe über die partiellen molaren Größen der  $i$  Komponenten:

$$\left( \frac{dH}{d\xi} \right)_{p,T} \equiv \Delta h = \sum_i \nu_i h_i \quad \text{Gl. (2.4)}$$

Dabei hängt die Reaktionslaufzahl  $\xi$  mit der Stoffmenge  $n_i$  und dem stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_i$  der  $i$ -ten Komponente nach

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

zusammen. Partielle molare Größen sind die Ableitungen einer Zustandsgröße nach der Stoffmenge und somit intensive Größen, auch bei einer Reaktion.

Es gilt  $\Delta h - \Delta u = \Delta(p \cdot v)$

und mit  $\Delta v = 0$  gilt für ideale Gase:

$$\Delta h - \Delta u = v \Delta p = \sum \nu_i \cdot R \cdot T$$

## 2.2 Verbrennungswärmen

Damit eine Reaktionswärme messbar ist, muss die Reaktion schnell, quantitativ und eindeutig verlaufen. Eine Gruppe von Reaktionen, die diese Bedingung erfüllen, stellt die Verbrennung von solchen organischen Substanzen dar, die im wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen und bei der Verbrennung  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  liefern. Die Reaktionswärmen werden unter diesen Bedingungen als **Verbrennungswärmen** bezeichnet.

Eine solche Verbrennung lässt sich entweder bei konstantem Volumen ( $\delta Q_V = dU$ ) oder bei konstantem Druck ( $\delta Q_p = dH$ ) durchführen. Bei manchen Reaktionen ist die Reaktionswärme nicht direkt messbar. Da die Enthalpie eine Zustandssumme ist, kann man jedoch den Satz der ‚Konstanz der Wärmesummen‘ (**Heßscher Satz**) anwenden. Auf diese Weise können auch Reaktionswärmen berechnet werden, die nicht direkt messbar sind.

Die Bestimmung der Wärmemenge  $\delta Q$  ist ein Problem. Arbeitet man jedoch adiabatisch, so muss die Reaktionswärme in eine Änderung der Enthalpie (bei konstantem Druck) umgesetzt werden. Ist also die Wärmekapazität

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

eines Systems bekannt, so kann die Reaktionswärme über die Temperaturänderung des Systems aufgrund einer Verbrennung bestimmt werden. Dies geschieht in einem sogenannten Bombenkalorimeter unter hohem Druck nach Berthelot. Zunächst wird eine „Normalsubstanz“ in einer Bombe im Kalorimeter verbrannt, um damit die Wärmekapazität  $C_k$  des Kalorimeters zu ermitteln. Als Normalsubstanz mit bekannter spezifischer Verbrennungswärme  $Q_B$  werden z. B.

$$Q_B (\text{Rohrzucker}) = 16.5101 \text{ kJ/g}$$

$$Q_B (\text{Benzoesäure}) = 26.4387 \text{ kJ/g}$$

genommen. Mit der nun bekannten Wärmekapazität  $C_k$  kann in einem weiteren Experiment die Verbrennungswärme  $Q_u$  einer neuen, unbekanntes Substanz ermittelt werden ( $Q_u = C_k \cdot \Delta T$ ). Die Bezeichnung  $Q$  wurde gewählt, um zu berücksichtigen, dass bei dem Versuch die Verbrennungswärme zunächst als extensive Größe bestimmt wird. Erst durch Bezugnahme auf die Stoffmenge (Mol oder Gramm) wird aus der extensiven eine intensive Größe.

## 2.3 Berücksichtigung des Zünddrahtes

Neben der Normalsubstanz bzw. der unbekanntes Substanz wird immer noch der Zünddraht mitverbrannt. Deswegen ergibt sich für die Wärmekapazität des Kalorimeters

$$C_k \cdot \Delta T = Q_B \cdot m + q_D \cdot l, \quad \text{Gl. (2.5)}$$

wobei die Verbrennungswärme  $q_D$  des Zünddrahtes in cal/cm oder J/cm angegeben wird.  $l$  ist die Länge des verwendeten Zünddrahtes (in cm),  $Q_B$  ist die Verbrennungswärme der Normalsubstanz (in kJ/g),  $m$  die Masse der Normalsubstanz (in g). Die Wärmekapazität  $C_k$  soll in kJ/K angegeben werden.

Entsprechend gilt dann für die Verbrennungswärme  $Q_u$  der unbekanntes Substanz nach obiger Gleichung

$$C_k \cdot \Delta T' = Q_u \cdot m' + q_D \cdot l' \quad \text{Gl. (2.6)}$$

oder umgeformt

$$Q_u = \frac{C_k \cdot \Delta T' - q_D \cdot l'}{m'} \quad \text{Gl. (2.7)}$$

Dazu sind natürlich die neuen Temperaturänderungen  $\Delta T'$  bei anderer Drahtlänge  $l'$  und neuer Einwaage  $m'$  einzusetzen. Auch hier muss auf gleiche Dimension für  $q_D \cdot l'$  und  $C_k \cdot \Delta T'$  geachtet werden.

## 3 Geräte

Schematische Darstellungen der verwendeten Kalorimetergeräte finden Sie in der am Versuchsplatz ausliegenden Beilage „Beschreibung der Geräte im Versuch Verbrennungswärme“. Informationen über die verwendeten Geräte sind in der ebenfalls am Versuchsplatz ausliegenden Versuchsbeschreibung zu finden.

Für den Versuch wird ein Bombenkalorimeter eingesetzt, das aus einem Stahlgefäß mit Wasserbad, einer Kalorimeterbombe, einem Beckmann-Thermometer, der Pillenpresse und einer Gasdruckanlage besteht.

Bitte merken Sie sich schon jetzt die im folgenden mit **!** gekennzeichneten Hinweise für die Versuchsdurchführung.

### 3.1 Kalorimeterbombe

Die Kalorimeterbombe ist ein zylindrisches Stahlgefäß mit Deckel und Überwurfmutter.

- !** Der Deckel für die Bombe und dem Halter für das Glasnöpfchen darf nicht hingelegt werden, sondern muss immer auf das spezielle Gestell aufgesetzt werden, damit sich weder der Stift verschieben kann noch das Schälchen beschädigt wird.
- !** Schließen Sie die Kalorimeterbombe nie mit Gewalt sondern drehen Sie sie lediglich fest zu. Achten Sie dabei bitte auf Verkantungen.
- !** Die Kalorimeterbombe wird in das Wasserbad des Kalorimeters gestellt. Dabei muss das Wasser die Kalorimeterbombe zwar vollständig bedecken, darf aber nicht an die Kontaktstifte reichen. Diese Kontaktstifte dürfen auf keinen Fall mit Wasser benetzt werden, da es sonst zu Fehlzündungen kommen kann.

### 3.2 Kalorimeter

Der äußere Mantel des Kalorimeters ist mit Wasser von Raumtemperatur gefüllt. Dadurch wird die Masse des Kalorimeters erhöht und der Innenraum gegen Temperaturbeeinflussung geschützt. Somit erreicht man adiabatisches Verhalten. Im Innenraum des Kalorimeters befindet sich ein Strahlungsmantel zur weitgehenden Reduzierung von Strahlungsverlusten und ein Rührer.

- !** Die einmal vorhandene Wassermenge darf während der ganzen Versuchsreihe bis zum Ende des Versuches nicht mehr verändert werden. Aus diesem Grunde muss:

- ⇒ die Temperatur richtig im unteren Bereich der Thermometerskala eingestellt sein (s. 3.3),
- ⇒ genügend Wassermenge zum Abdecken der Bombe vorhanden sein und
- ⇒ bei jedem Entnehmen der Bombe alles Wasser in das Kalorimeter abgetropft werden.

! Bei der Messung immer den Deckel geschlossen halten!

### 3.3 Thermometer

Das Beckmann-Thermometer ist vor dem Versuch so einzustellen, dass es die Zimmertemperatur im unteren Ablesebereich anzeigt. Es ist zu berücksichtigen, dass das Beckmann-Thermometer keine absoluten Temperaturen anzeigt, sondern nur eine Temperaturskala, die relativ zur Position des Quecksilberfadens für die Temperatur des Vorratsbehälters zu sehen ist. Über diesen Vorratsbehälter wird erreicht, dass eine sehr feine Kapillare gewählt werden kann und somit minimale Temperaturänderungen sehr deutlich auf der Skala zu erkennen sind.

Am Stativ des Kalorimeters ist die Halterung für das Beckmann-Thermometer und die Ableselupe mit eingebautem Vibrator angebracht. Dieser Vibrator erschüttert das Thermometer vor jeder Ableseung, damit sich der Quecksilberfaden genau einstellen kann.

### 3.4 Druckflasche

Die Sauerstoff-Gasflasche steht unter sehr hohem Druck und wird deshalb im Gasflaschensicherheits-schrank aufbewahrt.

! Über ein Reduzierventil wird bei geöffneter Gasflasche ein Druck von 25 bar eingestellt und der Hahn des Reduzierventils geöffnet. Bitte erledigen Sie diese Schritte nur unter Aufsicht.

Über eine Stahlleitung wird das Gas vom Flaschenschrank zu den Kalorimetern geführt. Wie die Ihnen zur Verfügung stehende Kalorimeterbombe mit 25 bar Sauerstoffdruck befüllt wird, entnehmen Sie bitte den Anweisungen des Betreuers sowie der am Versuchsplatz ausliegenden Anleitung.

! Den Gaszuleitungshahn erst **nach** dem Eindrehen des Gaszuleitungsschlauches öffnen!

! Nach dem Verbrennungsversuch vor dem Öffnen der Bombe **zuerst** den Gaszuleitungshahn schließen, **dann** den Gaszuleitungsschlauch abschrauben!

! Sauerstoff nicht auf einen Schlag in die Bombe einfüllen, da sonst die Pille zerstäubt!

### 3.5 Zünddraht

Unter den Versuchsmaterialien befindet sich eine Spule mit Zünddraht, er wiegt 0.01 g je 10 cm. Von diesem Zünddraht werden jeweils ca. 10 cm lange Stücke benötigt, die genaue Länge dieser Stücke wird über ihr Gewicht zurückgerechnet. Die Werte für  $q_D$  stehen auf der Packung des Zünddrahts.

### 3.6 Pillenpresse

Für den Presskern der Pillenpresse gibt es einen Einsatz, der es ermöglicht, eine Pille aus zu verbrennender Substanz mit integriertem Zünddraht zu pressen.

## 4 Versuchsdurchführung

Da mehrere Geräte zur Verfügung stehen, gelten die folgenden Ausführungen nur allgemein. Genauere Informationen zur Bedienung der einzelnen Geräten sowie zur Versuchsdurchführung entnehmen Sie bitte den am Versuchsplatz ausliegenden Beschreibungen.

## 4.1 Vorbereitung der Messung

### 4.1.1 Allgemeine Hinweise

- Üben Sie die einzelnen Schritte des Pillenpressens.
- Machen Sie sich mit der Handhabung des für Sie zur Verfügung gestellten Kalorimeters und der Kalorimeterbombe vertraut. Üben Sie das ordnungsgemäße Einführen der Kalorimeterbombe in das Kalorimeter sowie das Herausholen derselben.
- Üben Sie das Ablesen der Thermometerskala.

### 4.1.2 Einwaagen

Zunächst werden die Normalsubstanz und die unbekannte Substanz grob in die verschiedenen Schälchen eingewogen (mindestens 3 Einwaagen, je ca. 300 mg). Dann werden die Zünddrähte (mindestens 6 Stück, je ca. 10 cm) genau gewogen, und schließlich muss die mit dem Zünddraht versehene gepresste Pille nochmals genau gewogen werden.

! Immer an derselben Waage einwiegen, die einzelnen Waagen könnten unterschiedlich justiert sein.

- Die Ergebnisse der Einwaagen und Längen der Zünddrähte werden in Tab. 1 eingetragen.

Nummer des Versuchs	1	2	3	4	5	6	7		
Gewicht des Zünddrahtes [mg]									
Länge des Zünddrahtes in [mm]									
Gewicht der Pille inkl. Draht [mg]: (B) Normalsubstanz									
Gewicht der Pille inkl. Draht [mg]: (U) Unbekannte Subst.									
zurückgewogener Zünddraht [mg]									
übriggebliebene Länge des Zünddrahtes [mm]									
Temperaturänderung $\Delta T$ [°C]									
Erfolgreicher Versuch (Ja/Nein)									

Tab. 1 Maße und Gewichte

## 4.2 Vorbereiten des Kalorimeters

! Während der Messreihe in der gesamten Versuchszeit darf der Wasserinhalt im Kalorimeter nicht mehr verändert werden!

Daher: Vor der ersten Messung dafür sorgen, dass die Kalorimeterbombe vollständig bedeckt ist, ohne dass die Kontaktstifte benetzt werden, und optimale Temperatur in dem Kalorimeter herrscht. Die Temperatur wird mit kaltem oder heißem Wasser so eingestellt, dass das Beckmann-Thermometer am unteren Ende mit der Lupe genau abgelesen werden kann.

- Schalten Sie das Kalorimeter ein und sorgen Sie dafür, dass das Wasser im Kalorimeterbehälter gerührt wird.
- Ist die Kalorimeterbombe geöffnet und der Deckel zusammen mit der Halterung für das Näpfchen in das vorbereitete Stativ gestellt, sind das Kalorimeter und die Bombe bereit für die Messung.

## 4.3 Pressen der Pillen

Der Presskern der Pillenpresse enthält eine kleine Scheibe mit zwei Löchern, durch die in Schleifenform der Draht geführt wird (s. Abb. 1). Darüber kommt das zu pressende Material. Dieser Presskern wird nun

in die Pillenpresse eingeführt. Durch die Spindel wird das Material zu einer Pille zusammengepresst. Dabei ist darauf zu achten, dass weder zu fest gepresst (die Zündspannung reicht für die Verbrennung nicht aus), noch durch zu geringen Druck kein richtiger Pressling erzeugt wird.

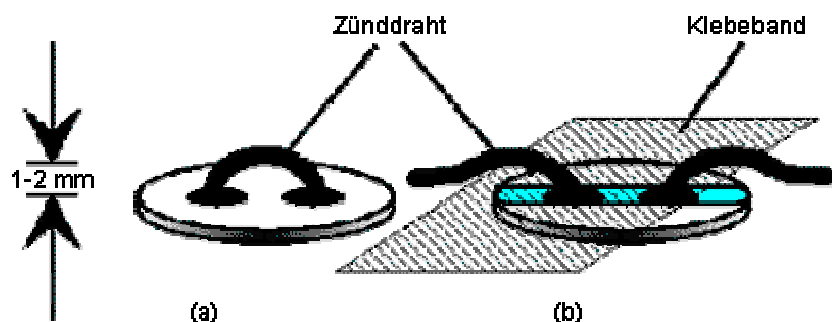


Abb. 1:

(a) Oberseite des Pillenträgers mit Löchern für den Zünddraht. Dieser soll ohne Knick ca. 1 - 2 mm oberhalb der Platte freiliegen.

(b) Unterseite mit durchgeführtem Zünddraht, der ebenfalls ohne Knick seitlich im Führungsschlitz heraufgeführt und mit Klebestreifen zum Schutz abgedeckt wird.

- Die fertiggestellte Pille mit eingepresstem Zünddraht wird nun nach Entfernen des Klebestreifens auf der Feinwaage gewogen und die Ergebnisse in Tab. 1 eingetragen.

**Hiermit sind alle Vorbereitungen für die eigentliche Messung der Wärmekapazität des Kalorimeters ( $C_K$ ) und anschließend der Verbrennungswärme der unbekannt Substanz ( $Q_U$ ) abgeschlossen.**

#### 4.4 Messung der Wärmekapazität

- Der Pressling wird in einem Quarzschälchen in die Kalorimeterbombe eingebracht und die Enden des Zünddrahts mit den Kontaktstiften verbunden.

! Es dürfen keine Knicke in den Drähten vorliegen, und weder Draht noch Pille dürfen das Quarzschälchen berühren (s. Abb. 2)



Abb. 2: Richtiges und falsches Einlegen der Pille in das Quarzschälchen.

- Nach Befüllen der Bombe mit 25 bar Sauerstoff wird sie von der Gaszufuhr abgetrennt.

**Die Kalorimeterbombe ist nun für die Messung vorbereitet.  
Die Vorgehensweise ist für Normalsubstanz und unbekannte Substanz dieselbe.**

##### 4.4.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters ( $C_K$ ) mit der Normalsubstanz

- Die Kalorimeterbombe wird in das geöffnete Kalorimeter eingeführt. Der Rührer muss noch laufen.
- Anschließend wird der Vibrator eingestellt, so dass er alle 60 s kurz anspringt. In diesen Zeitintervallen wird in der Vor- und Nachperiode 10 min lang die Temperatur abgelesen und die Messpunkte in das jeweilige Temperatur-Zeit-Diagramm (s. Abb. 3) eingetragen. Im Normalfall kann man beim Eintragen der Temperaturwerte in dieses Diagramm erkennen, dass die Temperatur mit der Zeit mehr oder weniger langsam linear ansteigt. Wenn die Messpunkte auf einer Geraden liegen,

kann ggf. auch schon nach weniger als 10 Minuten dieser Teil der Messung abgeschlossen werden. Entscheidend ist, dass keine zu stark Krümmung der Kurve auftritt.

- Nach Beendigung der Vorperiode wird gezündet. Bei erfolgreicher Zündung steigt durch die Verbrennung die Temperatur sehr schnell sehr stark an. Nach ca. 3 - 4 Minuten flacht dieser Anstieg ab, und die Hauptperiode ist beendet. In der Hauptperiode wird die Temperatur laufend alle 10 s abgelesen, wobei jedesmal vorher der Vibrator bedient wird. Die letzte Ablesung der Vorperiode ist gleichzeitig die erste der Hauptperiode.
- In der Nachperiode wird wie in der Vorperiode die Temperatur in 60 s-Intervallen so lange beobachtet, bis die Temperaturänderung linear ist. Die letzte Ablesung der Hauptperiode ist gleichzeitig die erste der Nachperiode.

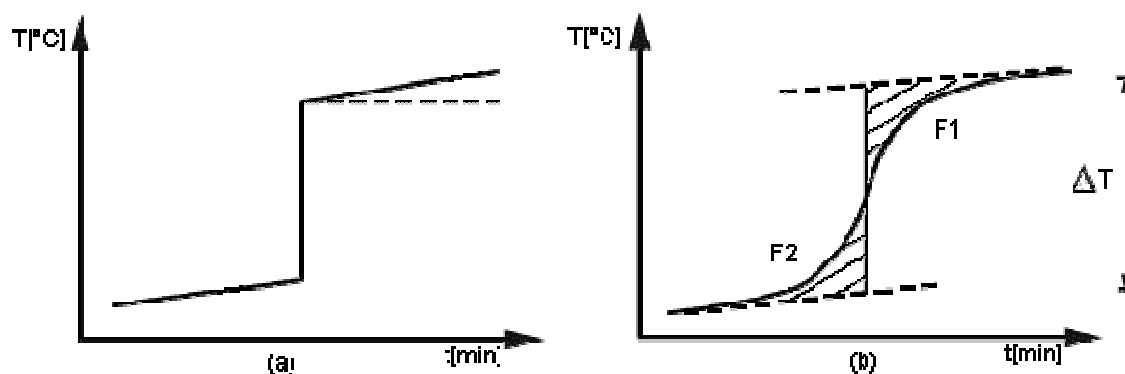


Abb. 3: (a) Idealisierter und (b) realer Temperaturverlauf in Vor-, Haupt- und Nachperiode

In Abb. 3 (a) ist der idealisierte Kurvenverlauf für die Vor-, Haupt- und Nachperiode angegeben. Prinzipiell wird bei einer Temperatur des Bades unterhalb der Umgebungstemperatur in der Nachperiode die Temperatur leicht ansteigen, bei einer Temperatur des Bades oberhalb der Umgebungstemperatur jedoch leicht abfallen. Insgesamt dürfen keinesfalls sowohl in der Vor- als auch in der Nachperiode beide Temperaturänderungen extrem sein. In Wirklichkeit braucht der Wärmetransport von der Bombe ins Wasserbad eine endliche Zeit und man erhält daher statt des idealisierten Bildes in Abb. 3 (a) die mehr wirklichkeitsbezogenere Abb. 3 (b).

! Nach Beendigung der Messung wird die Bombe nach dem Abziehen der Kontaktstifte herausgenommen, wobei man das Wasser vollständig in das Kalorimeterbad abfließen lässt.

- Diese Drahtreste an den Zündstiften müssen nun zurückgewogen werden. Auch diese Gewichte werden in die Tab. 1 eingetragen.

! Bei der Verbrennung entsteht neben  $\text{CO}_2$  auch Wasser. Dieses schlägt sich in der Bombe innen nieder und muss ausgewischt werden. Außerdem muss dafür gesorgt werden, dass Verbrennungsreste aus dem Quarznäpfchen entfernt werden.

Bei ganz genauem Arbeiten muss auch dafür Sorge getragen werden, dass in Heterocyclen Stickstoff und Schwefel ebenfalls verbrannt werden bzw. auch Stickstoff in der Luft vorkommt. Dies spielt bei dem vorliegenden Versuch allerdings keine Rolle.

**Die Kalorimeterbombe ist nun für den nächsten Versuch bereit. Wie schon erwähnt, wird mit der Normalsubstanz diese Messung insgesamt 3mal durchgeführt.**

#### 4.5 Messung mit einer unbekanntem Substanz

Statt der Normalsubstanz wird nun eine Pille mit der unbekanntem Substanz verwendet. Dabei wird in allen Schritten wie vorher beschrieben vorgegangen, nur muss darauf geachtet werden, dass beim Pillenpressen vielleicht etwas andere Bedingungen gewählt werden müssen.

- Auch für diese Messungen werden Temperatur-Zeit-Diagramme konstruiert.

Mit der unbekanntem Substanz müssen ebenfalls 3 erfolgreiche Zündversuche durchgeführt werden. Auch diese Ergebnisse werden in die Tab. 1 eingetragen.

## 5 Auswertung

### 5.1 Wärmekapazität $C_k$ des Kalorimeters

Aus dem Temperatur-Zeit-Diagramm der erfolgreich durchgeführten Zündungen mit der Normalsubstanz werden jeweils die Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  abgelesen. Dazu wird parallel zur Temperaturachse eine Gerade durch die Temperatur-Zeit-Kurve in der Form gezogen, dass die Fläche  $F_1$  gleich der Fläche  $F_2$  wird, wie es in Abb. 3 (b) gezeigt ist. Diese Gerade schneidet die an die Vor- und Nachperiode extrapolierten Geraden. Diese Temperaturänderungen werden in die Tab. 1 eingetragen. (Die exakte Bestimmung von  $\Delta T$  ist wesentlich umständlicher und liefert in diesem Fall keine merklich besseren Werte.)

Aus Tab. 1 werden nun die Größen für die effektive Einwaage der Normalsubstanz

Einwaage des Presslings inklusive Draht – reiner Draht

sowie die effektive Länge  $l$  des verbrannten Drahtes

ursprüngliche abgemessene Länge des Drahtes – Drahtrest nach Verbrennung

entnommen. Weiterhin wird der angegeben Wert für  $Q_B$  eingesetzt, und nicht zuletzt die Wärmemenge  $q_D$  für den Draht, die allerdings auf die richtigen Einheiten umgerechnet werden muss. Somit lässt sich die Wärmekapazität  $C_k$  des Kalorimeters nach der umgestellten Gl. (5.1) berechnen:

$$C_k = \frac{Q_B \cdot m + q_D \cdot l}{\Delta T} \quad \text{Gl. (5.1)}$$

Dieser Wert wird jeweils für die drei erfolgreichen Versuche in Tab. 2 eingetragen (Einheit!).

	1	2	3
$C_k$ :			

**Tab. 2:** Berechnung der Wärmekapazität  $C_k$

**Auswertung 1:** Wie groß ist der Mittelwert dieser Wärmekapazitäten?

**Auswertung 2:** Schätzen Sie den Fehler in der Temperaturmessung, in der Einwaage der Substanz und in der effektiven Länge des Drahtes und geben Sie die jeweiligen Werte an. Berechnen Sie nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung den mittleren Fehler. (Literaturdaten sind konventionsgemäß nicht fehlerbehaftet).

Zur Erinnerung: Die Formel für die Fehlerfortpflanzung lautet:

$$\text{sdv}(C_k) = \sqrt{\sum_i \left( \frac{\partial C_k}{\partial x_i} \right)^2 (\Delta x_i)^2} \quad \text{Gl. (5.2)}$$

Dabei bedeutet  $\Delta x_i$  der abgeschätzte Fehler für die verschiedenen bestimmenden Größen und  $\partial C_k / \partial x_i$  entsprechend:  $\frac{\partial C_k}{\partial m} = \dots$  ;  $\frac{\partial C_k}{\partial l} = \dots$  ;  $\frac{\partial C_k}{\partial \Delta T} = \dots$  . Bitte geben Sie auch die allgemeinen Lösungen für die partiellen Differentiale sowie die damit errechneten Werte an.

**Auswertung 3:** Geben Sie schließlich die berechnete Wärmekapazität  $C_k$  in der Form  $C_k = (\dots \pm \dots)$  kJ/K.

Wie viele Stellen hinter dem Komma weisen beide Zahlenangaben sinnvollerweise auf?

**Auswertung 4:** Berechnen Sie den mittleren Fehler des Mittelwerts der Wärmekapazität  $C_k$ .

**Auswertung 5:** Bitte geben Sie den 95 %-Erwartungsbereich an.

**Auswertung 6:** Wie beurteilen Sie Ihr Ergebnis unter Berücksichtigung der bekannten und der von Ihnen berechneten Werte?

## 5.2 Berechnung der Verbrennungswärme

In Analogie zu der Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters wird nun bei der Bestimmung der Verbrennungswärme der unbekannt Substanz ebenfalls aus dem Temperatur-Zeit-Diagramm für drei erfolgreiche Zündversuche für die unbekannt Substanz anhand von Gl. (2.7) die Verbrennungswärme ermittelt. Bitte denken Sie daran, dass immer Zahlenwerte *und* ihre Dimensionen angegeben werden müssen. Tragen Sie diese Werte in Tab. 3 ein (Einheit!).

	1	2	3
$Q_u$ :			

Tab. 3: *Berechnung der Verbrennungswärme der unbekannt Substanz*

**Auswertung 7:** Schätzen Sie den Fehler in der Temperaturmessung, in der Einwaage der Substanz und in der effektiven Länge des Drahtes und berechnen Sie nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung die Standardabweichung für eine Einzelmessung analog Auswertung 2. Bitte geben Sie auch hier die partiellen Differentiale sowie alle Zwischenergebnisse an.

**Auswertung 8:** Geben Sie schließlich das Endergebnis analog Auswertung 3 an.

Wie viele Stellen hinter dem Komma weisen beide Zahlenangaben auf?

**Auswertung 9:** Berechnen Sie den mittleren Fehler des Mittelwerts der Verbrennungswärme  $Q_u$ .

**Auswertung 10:** Bitte geben Sie den 95 %-Erwartungsbereich an.

**Auswertung 11:** Wie beurteilen Sie Ihr Ergebnis unter Berücksichtigung der bekannten Verbrennungswärmen (siehe 6.2) und der von Ihnen berechneten Werte?

## 6 Anhang

### 6.1 Berechnung des Konfidenzintervalls eines arithmetischen Mittels

Die folgende Tabelle gibt die  $t$ -Werte für bestimmte Schätzsicherheiten an (beidseitige Verteilung):

Freiheitsgrade	92.5 %	95.0 %	97.5 %
1	8.449	12.706	25.450
2	3.443	4.303	6.205
3	2.681	3.181	4.181
4	2.392	2.777	3.494
5	2.242	2.571	3.164
6	2.151	2.447	2.969
7	2.090	2.365	2.841

### 6.2 Verbrennungsenthalpien einiger ausgewählter Substanzen

Substanz / Molmasse [g/mol]	Verbrennungswärme [kJ/mol] ( <i>engl. heat of combustion</i> )	Verbrennungswärme [kJ/g]
Saccharose / 342.30	5643.4 ± 1.8	16.48
$\alpha$ -D-Glucose / 180.16	2805.0 ± 1.3	15.57
$\beta$ -D-Glucose / 180.16	2807.8	15.59
L-Sorbose / 180.16	2804.5 ± 0.4	15.57
$\beta$ -D-Fructose / 180.16	2810.4 ± 0.3	15.60

Aspirin / 180.16	3926.7	21.80
Benzoessäure / 122.12	3228.0 ± 4.0	26.43
Glycin / 75.07	975.0 ± 8.0	12.99

Daten entnommen aus: *NIST Standard Reference Database 69* - July 2001 Release: NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>).

## 7 Inhaltsverzeichnis

1	Versuchsinhalte .....	1
1.1	Versuchsziel .....	1
1.2	Lehrinhalt .....	1
1.3	Stichworte zur Vorbereitung .....	1
1.4	Literatur .....	2
1.5	Mitzubringende Hilfsmittel .....	2
2	Grundlagen .....	2
2.1	Reaktionswärmen .....	2
2.2	Verbrennungswärmen .....	3
2.3	Berücksichtigung des Zünddrahtes .....	4
3	Geräte .....	4
3.1	Kalorimeterbombe .....	4
3.2	Kalorimeter .....	4
3.3	Thermometer .....	5
3.4	Druckflasche .....	5
3.5	Zünddraht .....	5
3.6	Pillenpresse .....	5
4	Versuchsdurchführung .....	5
4.1	Vorbereitung der Messung .....	6
4.1.1	Allgemeine Hinweise .....	6
4.1.2	Einwaagen .....	6
4.2	Vorbereiten des Kalorimeters .....	6
4.3	Pressen der Pillen .....	6
4.4	Messung der Wärmekapazität .....	7
4.4.1	Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters ( $C_K$ ) mit der Normalsubstanz .....	7
4.5	Messung mit einer unbekanntem Substanz .....	8
5	Auswertung .....	9
5.1	Wärmekapazität $C_K$ des Kalorimeters .....	9
5.2	Berechnung der Verbrennungswärme .....	10
6	Anhang .....	10
6.1	Berechnung des Konfidenzintervalls eines arithmetischen Mittels .....	10
6.2	Verbrennungsenthalpien einiger ausgewählter Substanzen .....	10
7	Inhaltsverzeichnis .....	11