

# Praktikum Physikalischen Chemie

## WS 2021/22

### Versuch T1: Kalorimetrie

---

#### 1. Grundlagen

Zur Bestimmung der bei der Verbrennung organischer oder anorganischer Substanzen auftretenden Verbrennungswärme bedient man sich der von Berthelot eingeführten kalorimetrischen Bombe. Die Substanz wird unter einem Sauerstoffdruck von etwa 25atm verbrannt. Die Zündung erfolgt elektrisch. Die unter diesen Versuchsbedingungen (konstantes Volumen) freiwerdende Verbrennungswärme  $Q_V$  (in Jg<sup>-1</sup>) liefert, durch Umrechnung auf molare Größen, die pro Mol Substanz freiwerdende Reaktionsenergie  $\Delta U_R$ :

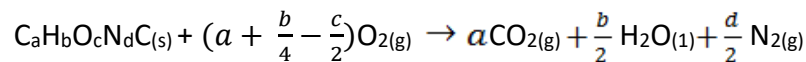
$$mQ_V = n\Delta U_R \quad (1.1)$$

mit der Masse  $m$  (in g) und der Molzahl  $n$ .

Für die Praxis ist im Allgemeinen die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R$  bedeutsamer. Sie folgt aus  $\Delta U_R$  und der Molzahldifferenz der gasförmigen Reaktionspartner nach und vor der Verbrennung:

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta v RT \quad (1.2)$$

Da das Wasser nach der Verbrennung flüssig vorliegen soll, ist im allgemeinen Fall der Verbrennung einer Substanz:



Molzahldifferenz ergibt sich dabei nach:

$$\Delta v = \frac{c + d}{2} - \frac{b}{4} \quad (1.3)$$

Im Falle des Benzols ist  $\Delta v = -1.5$ . Will man dagegen die Verbrennungswärme der gasförmigen Substanz bestimmen, muss man bei flüssigen Stoffen die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H_V$  bzw. bei festen Stoffen die Sublimationsenthalpie addieren:

$$\Delta H_{R(g)} = \Delta H_R + \Delta H_V \quad (1.4)$$

# Praktikum Physikalischen Chemie

## WS 2021/22

### Versuch T1: Kalorimetrie

---

Die Bestimmung der Verbrennungswärme bzw. -enthalpie hat einmal für die Brennstofftechnik Bedeutung (s. DIN-Vorschrift), zum anderen ist die Kenntnis der Verbrennungsenthalpie notwendig für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie  $\Delta H_B$ . Der Zusammenhang zwischen diesen Größen ist durch den Hess'schen Satz gegeben. Es gilt:

$$\Delta H_B = \sum v_i \Delta H_{R,i} - \Delta H_R \quad (1.5)$$

$\Delta H_{R,i}$  sind die Verbrennungsenthalpien der Elemente, z.B.:



Wie bei zahlreichen anderen molekularen Kennzahlen (Refraktion, Dichte, Molwärme) lässt sich auch Verbrennungsenthalpie organischer Stoffe aus Inkrementen für die einzelnen Bindungen zusammensetzen. Aus der Differenz zwischen berechneter und experimenteller Verbrennungsenthalpie lassen sich dann Rückschlüsse auf Mesomerieenergien ziehen.

## 2. Aufgaben

1. Bestimme einmal den Wasserwert des Kalorimeters durch Verbrennung von Benzoesäure.
2. Bestimme zweimal die Verbrennungsenthalpie und die Standardbildungsenthalpie (bezogen auf den festen Stoff bei 25°C) einer ausgehändigten Substanz.

## 3. Zubehör

- Kalorimeter
- Schraubenschlüssel
- Bombe
- Zündtransformator
- Digital-Thermometer
- Kabel
- Thermometer für Kalorimetergefäß
- Zünddraht
- O<sub>2</sub>-Flasche
- Druckleitung
- Halter für Bombendeckel
- 1-L-Messzylinder
- Stoppuhr

# Praktikum Physikalischen Chemie

## WS 2021/22

### Versuch T1: Kalorimetrie

---

#### 4. Durchführung

Die Enden eines 10cm langen Eisendrahtes befestigt man an den zwei stromführenden Haltestäben des Bombendeckels. Um den Eisendraht wird zweimal ein Baumwollfaden umgewickelt. Die Enden des Fadens werden in das kleine Quarzgefäß unter dem Metallschirm gelegt und die gewogene Tablette daraufgelegt.

Die Bombe wird verschlossen und das Einlassventil mit einer Rohrleitung über ein Manometer mit der Sauerstoffflasche verbunden. Das Auslassventil der Bombe bleibt zunächst offen. Dann wird der Haupthahn der Sauerstoffflasche vorsichtig geöffnet, so dass der Sauerstoff die Bombe durchspült. Nach etwa einer Minute wird das Auslassventil der Bombe geschlossen. Man stellt den Druckminderer auf 25 atm ein und lässt für ca. 10 s Gas in die Bombe strömen. **Nach dem Zudrehen des Hahnes** schraubt man die Zuleitungen ab, verschließt das Einlassventil mit der Schraube und bringt die Bombe in das Kalorimeter.

Der Kalorimeterbecher wird vorher in das Kalorimeter eingesetzt, der Motor eingesetzt und der Kalorimeterbecher mit 2,0 L (Modell Janke) bzw. 2,7 L (Modell Peters) Wasser gefüllt. Über das Zündkabel wird die Bombe mit dem Regeltransformator verbunden. Schließlich wird noch das Beckmann-Thermometer eingeführt und das Kalorimeter mit dem Deckel verschlossen (s. Bedienungsanleitung). Jetzt wird der Motor eingeschaltet.

Da die Wände des Kalorimeters nicht vollkommen undurchlässig für Wärme sind, resultiert die beobachtete Temperaturänderung aus der Wärmetönung der Reaktion und dem Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung. Man korrigiert diesen Einfluss auf folgende Weise: Vor der Reaktion bestimmt man den Gang der Temperatur, indem man sie alle 60 s bei laufendem Rührmotor abliest (Vorperiode). Sind die Temperaturdifferenzen innerhalb der Ablese-Fehler konstant, d.h. verläuft die Temperatur linear, so wird das Eisendrähchen durch Betätigen der Zündvorrichtung zum Glühen gebracht (roter Knopf). Das Verschwinden der weißen Segmente am Schauzeichen (Modell Janke) bzw. das Erlöschen der Zündkontrollampe (Modell Peters) zeigt den Eintritt der Reaktion an. Die Temperatur steigt stark an (Hauptperiode). Während der Hauptperiode lese man alle 30 s ab. Allmählich nehmen die Temperaturänderungen wieder einen linearen Gang an (Nachperiode). Jetzt wird wieder alle 60 s abgelesen. Die Messung ist beendet, wenn die Temperatur über einen Zeitraum von 5 Minuten annähernd konstant bleibt oder bei absinkender Temperatur die Temperaturdifferenzen konstant sind.

Die Temperaturablesungen werden in einem Temperatur-Zeit-Diagramm eingetragen. Man findet die gesuchte Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , indem man den Gang der Vorperiode nach vorne und den der Nachperiode nach hinten geradlinig verlängert (siehe Abbildung 1.1). Hierauf verbindet man die extrapolierten Kurvenäste (gepunktete Linien) durch eine Parallele zur Ordinate derart, dass die Flächen 1 und 2 gleich groß sind.  $T_1$  und  $T_2$  sind die Grenztemperaturen für den Fall unendlich schnellen Temperatúrausgleichs. Ihre Differenz ist das gesuchte  $\Delta T$ .

# Praktikum Physikalischen Chemie

## WS 2021/22

### Versuch T1: Kalorimetrie

---

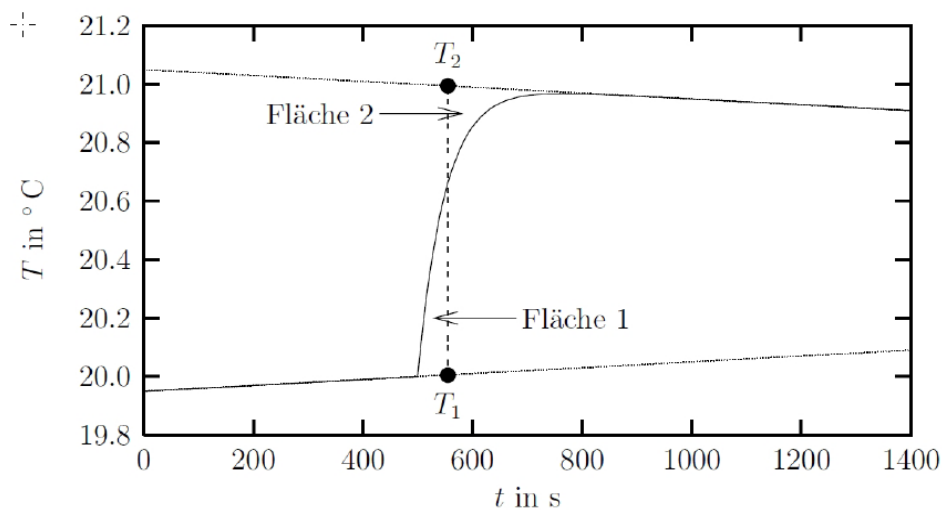


Abb. 1.1: Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit. Die gepunkteten Linien markieren die extrapolierten Vorlauf- und Nachlauftemperaturen.

## 5. Anmerkung

Sollte das Beckmann-Thermometer vor der Messung auf über 2°C stehen muss das Wasserbad des Kalorimeters gewechselt werden. Sollte das keinen Erfolg bringen ist der Assistent zum Einstellen des Thermometers hinzuzuziehen.

## 6. Aufgaben

1. Die Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters erfolgt mit Benzoesäure. Werden  $m_1$  g Benzoesäure und  $l$  cm Eisendraht verbrannt, so entstehen  $Q = m_1 \times 26439 \text{ J g}^{-1} + l \cdot x \cdot 5,86 \text{ J cm}^{-1} + 50 \text{ J}$  (Baumwollfaden) Wärme. Der Wasserwert des Kalorimeters folgt aus:

$$W = \frac{Q}{\Delta T} \quad (1.6)$$

Von der Verbrennungswärme der unbekannten Substanzen wird der Wert für den Eisendraht ( $5,86 \text{ J cm}^{-1}$ ) und des Baumwollfadens ( $50 \text{ J}$ ) abgezogen. Die Bestimmung des Wasserwertes wird einmal durchgeführt. Zusätzlich werden zwei weitere Messreihen ausgeteilt, welche analog ausgewertet werden sollen. Nach jeder einzelnen Messung wird der Überschuss an Sauerstoff langsam aus der Bombe herausgelassen, die Bombe auseinandergeschraubt und mit einem Lappen gut getrocknet.

2. Von einer bekannten Substanz wird die Verbrennungswärme zweimal bestimmt und daraus nach Gleichung (1.1) die molare Verbrennungswärme bzw. Reaktionsenergie  $\Delta U_R$  sowie nach Gleichung (1.2) die Verbrennungsenthalpie  $\Delta H_R$  berechnet. Die

# Praktikum Physikalischen Chemie

## WS 2021/22

### Versuch T1: Kalorimetrie

---

Standardbildungsenthalpie der Substanz wird nach Gleichung (1.5) ermittelt. Man beachte dabei, dass  $\Delta U_R$  und  $\Delta H_R$  per Definition negativ sind.

#### 7. Ergänzende Fragen

1. Was versteht man unter adiabatischer und isothermer Kalorimetrie? In welche Gruppe gehört der vorstehende Versuch?
2. Was sind atomare Bildungsenthalpien?
3. Warum muss nach der DIN-Vorschrift die Bombe vor der Verbrennung mit 5 mL Wasser gefüllt werden? Welcher Fehler kann außerdem dadurch ausgeschlossen werden und wie groß ist er?
4. Wie groß ist der Fehler, wenn man bei der verbrannten Substanz näherungsweise Verbrennungsenthalpie und -energie gleichsetzt?