

## Zusammenfassung

Im folgenden Versuch soll im ersten Teil die Wärmekapazität eines Kalorimeters bestimmt werden. Im Anschluss werden die frei werdenden Wärmemengen (Brennwert) bei isochorer Reaktion einer unbekannt Probe und von Schokolade bestimmt.

## 1 Chemische und physikalische Grundlagen

Die bei exothermen Reaktionen frei werdende Wärmemenge kann mit Hilfe eines Kalorimeters bestimmt werden. Dabei wird die zu untersuchende Probe vollständig unter Sauerstoffatmosphäre verbrannt und der Temperaturanstieg des Systems ermittelt. Unter isochoren Bedingungen wird auf diese Weise die Änderung der inneren Energie  $U$  ermittelt. Der so erhaltene *physikalische Brennwert* unterscheidet sich dabei i.d.R. vom sog. *physiologischen Brennwert*, der angibt wieviel Energie ein Organismus bei der Verbrennung eines Stoffes nutzbar machen kann. Da im Kalorimeter eine (nahezu) vollständige Verbrennung stattfindet, ist der physikalische Brennwert größer als der physiologische.

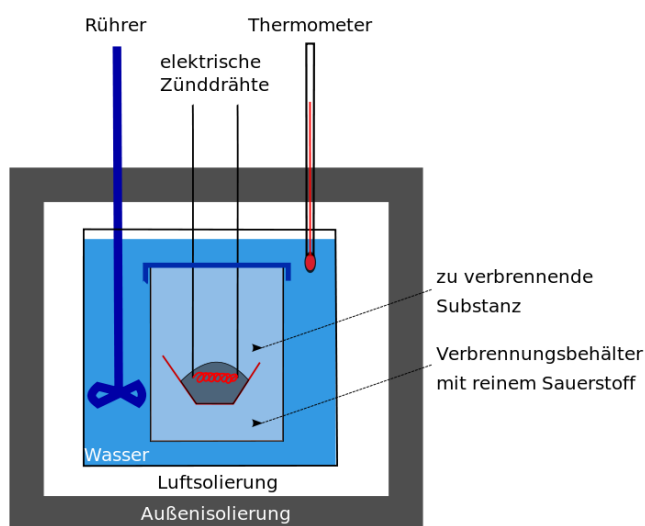


Abbildung 1: Aufbau eines Bombenkalorimeters

In einem Bombenkalorimeter werden die zu analysierende Stoffe unter Überdruck mit Sauerstoff verbrannt. Diese Reaktion erfolgt isochor, also  $dV = 0$ . Damit ergibt sich aus dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV = \delta Q \quad (1)$$

Die bei der Verbrennung frei werdende Energie wird als Verbrennungsenthalpie oder Brennwert bezeichnet und kann nach der Kalibrierung des Kalorimeters mit einer Substanz bekannten Brennwertes über den Zusammenhang

$$H_S(x) = \frac{\Delta Q_x}{m_x} = \frac{\Delta T_k(x) \cdot C_K}{m_x} \quad (2)$$

leicht ermittelt werden. Dabei bezeichnet  $C_K$  die bei der Kalibrierung ermittelte Wärmekapazität des Kalorimetersystems,  $m_x$  die Einwaage der Probe und  $\Delta T_k(x)$  die korrigierte Temperaturdifferenz, welche mittels

Extrapolation der Vor- und Nachperiode und anschließendem Flächenausgleich ermittelt werden kann.

## 2 Versuch

### 2.1 Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der Temperaturkurven wurde ein automatisches Bombenkalorimeter benutzt. Dessen schematischer Aufbau kann Abb. 1 entnommen werden.

### 2.2 Versuchsdurchführung

Im ersten Schritt wurden etwa 300 mg Benzoesäure zu einer Tablette gepresst und anschließend gewogen. Diese Tablette wurde in die Bombe gegeben, mit einem Baumwollfaden in Kontakt gebracht (dessen Beitrag zur Verbrennungswärme wird im folgenden mangels Masse/Brennwert vernachlässigt werden) und anschließend unter Sauerstoffatmosphäre (30 bar) im Kalorimeter verbrannt. Die Temperatur wird einige Minuten vor und nach der Verbrennung (Vor- und Nachperiode) minütlich gemessen und anschließend in ein Zeit-Temperatur-Diagramm eingetragen. Aus diesem kann mittels Extrapolation und Flächenausgleich die korrigierte Temperaturdifferenz ermittelt werden, welche mit der Masse und dem (bekannten)

Brennwert der Probe ( $H_S(B) = 26,44 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$ ) auf die Wärmekapazität des Kalorimetersystems zurückschließen lässt. Im zweiten Schritt wird mit der selben Prozedur die Temperaturkurve einer unbekannt Probe und von Schokolade ermittelt. Dabei wird die Schokolade nicht zur Tablette gepresst, sondern einfach in die Verbrennungschale gelegt, wobei sie mit dem Baumwollfaden in Kontakt stehen muss.

### 3 Auswertung

#### 3.1 Daten

Es wurden folgende Werte ermittelt:

Probe $x$	Brennwert $H_S(x)$	Masse $m_x$	Temperaturdifferenz $\Delta T_k(x)$
Benzoessäure (B)	$26,44 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$	$0,263 \text{ g}$	$0,7000 \text{ K}$
Probe (Gruppe 13) (P)	unbekannt	$0,210 \text{ g}$	$0,5842 \text{ K}$
Schokolade (S)	unbekannt	$0,250 \text{ g}$	$0,5941 \text{ K}$

Die ausführlichen Messwerte und Temperaturkurven finden Sie im Anhang.

#### 3.2 Rechnungen

1. Es folgt für die Wärmekapazität des Kalorimeters

$$C_K = \frac{m_B \cdot H_S(B)}{\Delta T_k(B)} = \frac{0,263 \text{ g} \cdot 26,44 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}}{0,7000 \text{ K}} \approx 9934 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (3)$$

2. Es folgt für den Brennwert der Probe nach Gleichung (2)

$$H_S(P) = \frac{\Delta T_k(P) \cdot C_K}{m_P} = \frac{0,5842 \text{ K} \cdot 9934 \frac{\text{J}}{\text{K}}}{0,210 \text{ g}} \approx 27635 \frac{\text{J}}{\text{g}} \approx 27,6 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \quad (4)$$

3. Es folgt für den Brennwert der Schokolade nach Gleichung (2)

$$H_S(S) = \frac{\Delta T_k(S) \cdot C_K}{m_S} = \frac{0,5941 \text{ K} \cdot 9934 \frac{\text{J}}{\text{K}}}{0,250 \text{ g}} \approx 23607 \frac{\text{J}}{\text{g}} \approx 23,6 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} = 2360 \frac{\text{kJ}}{100\text{g}} \quad (5)$$

Auf der Schokolade wurde ein (physiologischer!) Brennwert von  $H_P(S) = 2240 \frac{\text{kJ}}{100\text{g}}$  angegeben. Die relative Abweichung ergibt sich zu  $\delta = \frac{H_S(S) - H_P(S)}{H_P(S)} = \frac{2360 - 2240}{2240} \approx 0,054 = 5,4\%$ . Diese Abweichung ist erstens relativ gering und zweitens war sie zu erwarten, da (wie oben erwähnt) der im Kalorimeter bestimmte physikalische Brennwert auf Grund der vollständigen Verbrennung immer etwas größer ist, als der auf der Packung angegebene physiologische Brennwert.

#### 3.3 Fehlerdiskussion

Folgende Fehlerquellen können die Ergebnisse verfälschen:

- Beim Einwiegen der Proben können Wägefeler generell nicht ganz ausgeschlossen werden.
- Die Verbrennungswärme des Baumwollfadens und des Zündvorgangs allgemein wurde ignoriert und trägt damit zum Fehler bei.
- Es wurde nur eine Kalibrierkurve aufgenommen. Eine zweite hätte durch Mittelwertbildung eine präzisere Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters erlaubt.
- Die Genauigkeit hätte gesteigert werden können, wenn die Vorperiode auf etwa 10 Minuten und die Nachperiode auf etwa 30 Minuten verlängert worden wären (genauere Extrapolation).
- Das Messintervall hätte (vorallem direkt nach der Zündung) auf 10-20 Sekunden eingestellt werden müssen, um glattere Kurven zu erhalten und damit einen genaueren Flächenausgleich durchführen zu können.
- Bei der zeichnerischen Ermittlung der korrigierten Differenztemperatur können Ungenauigkeiten kaum vermieden werden.
- Unvollständige Verbrennung (trotz Sauerstoffatmosphäre) kann zu niedrigeren Brennwerten führen. Ein Hinweis auf eine unvollständige Verbrennung liefern die Rusrückstände (Kohlenstoff) im Verbrennungstiegel.