



Doctoral Thesis

Isothermal calorimetry for thermodynamic and kinetic measurement

Author(s):

Weber, Hans

Publication Date:

1974

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000085438> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**ISOTHERMAL CALORIMETRY
FOR THERMODYNAMIC AND KINETIC MEASUREMENT**

A Dissertation
submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
Doctor of Natural Sciences

Presented by
HANS WEBER
dipl. Phys. ETH
born October 15th 1941
from Thalwil (ZH) and Zihlschlacht (TG)

Accepted on the recommendation of
Prof. Dr. H. Günthard, Referent
Prof. Dr. E. Stiefel, Korreferent

Zusammenfassung

Die Kalorimetrie ist eine wichtige physikalisch-chemische Experimentiertechnik, die aber bei weitem nicht die Bedeutung erreicht hat die ihr wesensgemäss zukommt. Sie ist bisher nur wenig erfasst worden von der modernen Entwicklung wissenschaftlicher Instrumentierung. Seit 1930 sind keine wesentlichen Fortschritte mehr gemacht worden ausser durch die Anwendung moderner elektronischer Hilfsmittel zur Erleichterung der Arbeitsweise. Auf dem Gebiet der Mikrokalorimetrie und der Differential Thermoanalyse sind allerdings wesentliche Entwicklungen zu verzeichnen, und das Interesse an der Titrations-Kalorimetrie hat stark zugenommen. Diese Fortschritte haben jedoch die Situation in der Kalorimetrie nur wenig verändert, und der Weg zu einer modernen leistungsfähigen Kalorimetrie ist noch weit.

Die klassische Kalorimetrie wird in ihren Grundzügen analysiert mit Hilfe der klassischen Theorie, welche auf zwei Prinzipien beruht: Der erste Hauptsatz der Thermodynamik und das Newton'sche Abkühlungsgesetz. Der Bereich ihrer Gültigkeit ist stark beschränkt, weil sie ein Modell benutzt, das Temperaturgradienten vernachlässigt. Um diese Schwierigkeiten zu überwinden ist eine neue Theorie der Kalorimetrie entwickelt worden, die keine Modelle benutzt und nicht beschränkt ist auf einen speziellen Kalorimeter-Typ, die nur auf der einen Hypothese aufbaut, dass ein wirkliches Kalorimeter irgendwelcher Bauart den Gesetzen der Thermodynamik gehorcht. Eine informationstheoretische Betrachtung des Gegenstandes ermöglicht eine anschauliche und fruchtbare Formulierung der Resultate der Theorie mit Hilfe der Begriffe thermisches System, Uebertragungsfunktionen für die thermodynamischen Signale und zugehöriger Theoreme.

Die Anwendung dieser Theorie auf die klassische Kalorimetrie führt wider Erwartung zu einer Korrektur zweiter Ordnung des Temperaturanstiegs, die in der Literatur nie erwähnt worden ist. Nur wenn diese Korrektur kleiner ist als die Temperaturauflösung, kann die klassische Theorie zutreffen, die allgemein als gültig anerkannt wird, wenn die Konstanten experimentell ermittelt werden. Eine genaue Analyse zeigt, dass das nur der Fall ist wenn die wohlbekannten Konstruktions- und Arbeitsprinzipien der anisothermen Kalorimetrie exakt befolgt werden (Begriff des zwei Temperaturen Systems von W. P. White), die problematischen Eigenarten der adiabatischen Methode werden erhellet, und die Wärmefluss- und isothermen Methoden zeigen dieselben Mängel: die Abhängigkeit des kalorimetrischen Messresultates von der Lage der Quelle, die grossen Beiträge zu Fehlern durch die Umgebung und das Ungenügen der Temperaturmessung.

Ein neuartiges Prinzip eines elektrisch kompensierten isothermen Kalorimeters wird hergeleitet, und es wird gezeigt dass durch geeignete Konstruktion systematische Fehler kleiner als 0.1% und zufällige Fehler kleiner als der der Unsicherheit der Temperatur der Probe entsprechende Fehler gemacht werden können. Es wird eine modulare Konstruktion vorgeschlagen, welche die Equilibrierzeit stark reduziert und eine Reihe verschiedenster Untersuchungen mit dem gleichen Kalorimeter ermöglicht. Im experimentellen Teil der Arbeit wird ein Instrument dieser Bauart eingehend beschrieben. Testmessungen der Neutralisierungsenthalpie von Tris (Hydroxymethyl)-Aminomethan bei 25°C ergeben ein 90% Vertrauensintervall von $\Delta H = -47346 \pm 35$ J/mol bei einer ionalen Stärke von $I = 0.0625$ mol/kg. Hier ist der systematische Fehler eingeschlossen, dessen Vorzeichen und Maximalbetrag

mit Hilfe der Theorie aus den Messpunkten ermittelt werden konnte. Dieser Wert ist etwa 150 J/mol höher als der beste publizierte Wert dieser Reaktion, die Differenz kann jedoch auf die verschiedenen ionalen Stärken zurückgeführt werden, und nach Extrapolation auf den Standard-Zustand zeigt sich eine gute Uebereinstimmung bis auf ca. 20 J/mol.

tain¹ and direct measurements of heats of dilution should be made to obtain a more precise result, it seems that the difference of the two calorimetric results are mainly due to the difference in ionic strength, whereas both noncalorimetric results seem to be at least 300 to 500 J/mol low.

VII Conclusions

The results of this work have been obtained by three single experiments with corresponding calibrations, the other four experiments and three determinations of the calibration-factors have been undertaken to test systematic errors. The construction of the instrument has been initiated several years ago, when the results of the theory were not yet known. Much can be improved in a new construction. The measurement-system can be improved to make the systematic error less than 0.01% and random errors can be lessened to the same level by improving the temperature control of the electronic system. But in addition to precision and accuracy, convenience and speed of a calorimetric measurement can be obtained with a modular system. Universality and speed are two important features of modern instruments together with precision and accuracy. It seems that calorimetrists widely believed in an a priori impossibility to join these two pairs of ideas in a modern calorimeter design. If only some of the readers of this work come to the opinion that calorimetry in the future and for the future should be and can be cleared of the burden of this belief, this work has reached its aim.

¹ The large uncertainty in the corrected result of Hill et al is due to the uncertainty of the reduction to the standard state, the experimental uncertainty of the result is much less. The error in the reduction is probably less than indicated. No ionization correction has been applied to that value by the authors. When this is done, the difference to the result of this work reduces to only 20 J/mol or 5 cal/mol.