

Verbrennungsenthalpie einer festen organischen Substanz

Verbrennungswärmen fester organischer Stoffe werden mit einem Flüssigkeitskalorimeter bestimmt, dessen Hauptteil die Berthelot-Mahlersche Verbrennungsbombe ist. Diese standardisierte Methode liefert gut reproduzierbare und praktisch wertvolle thermodynamische Rechengrößen.

Aufgaben

Bestimmen Sie experimentell

- die zeitliche Änderung der Kalorimetertemperatur bei der vollständigen Verbrennung einer abgewogenen Menge Kalibriersubstanz (z.B. Benzoesäure), deren spezifische Verbrennungsenthalpie $\Delta_c h$ bekannt ist.
- die zeitliche Änderung der Kalorimetertemperatur bei der vollständigen Verbrennung bekannter Mengen eines organischen Stoffes (z.B. Naphthalen).

Berechnen Sie

- die Temperaturdifferenzen ΔT für die einzelnen Verbrennungsvorgänge.
- die Wärmekapazität C des Kalorimeters.
- die molare Verbrennungsenergie $\Delta_c U$ und die molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ eines festen organischen Stoffes (z.B. Naphthalen).

Grundlagen des Versuchs

Die Bestimmung von ΔH und ΔU für chemische Reaktionen beruht auf der Messung von Temperaturunterschieden ΔT aufgrund des Freiwerdens oder des Verbrauchs einer bestimmten Wärmemenge q in einem thermisch isolierten System (Kalorimeter). Die Grundlage solcher Messungen ist die kalorische Grundgleichung

$$q = C \cdot \Delta T$$

Im Versuch wird ein adiabatisches Bombenkalorimeter benutzt, das aus einem Behälter mit konstantem Volumen (Verbrennungsbombe) und einem umgebenden Wasserbad mit Rührer besteht. Die Verbrennung einer als Tablette eingebrachten organischen Substanz erfolgt im Inneren der Verbrennungsbombe, die mit Sauerstoff unter Druck gefüllt ist. Der Verbrennungsvorgang wird durch einen Stromstoß eingeleitet, der einen zwischen zwei Elektroden befestigten und in die Tablette eingepreßten Zünddraht zum Glühen bringt. Die beim Verbrennungsvorgang entstehende Wärmemenge führt zu einer Erwärmung des Kalorimeters, die registriert wird.

Die Erwärmung des Kalorimeters setzt sich aus der Wärmeaufnahme verschiedener Anlagenteile (Wasser, Bombe, Rührer, ...) zusammen. Die Fähigkeit des Kalorimeters, Wärme aufzunehmen, wird als seine Wärmekapazität C bezeichnet. Sie muß zunächst durch Zufuhr einer definierten bekannten Wärmemenge bestimmt werden (Eichung des Kalorimeters). Im Versuch erfolgt die Eichung durch Verbrennung einer definierten Menge einer Substanz, deren spezifische Verbrennungsenthalpie (Heizwert) bekannt ist.

Vorbereitungsfragen

1. Was versteht man unter der Wärmekapazität eines Körpers? Schätzen Sie die Wärmekapazität des im Versuch verwendeten Kalorimeters unter der Voraussetzung ab, daß es hauptsächlich Wasser enthält (Füllmenge 2.7 l)!
2. Wie lassen sich Enthalpieänderungen ΔH und Änderungen der inneren Energie ΔU ineinander umrechnen?
3. Formulieren Sie die Reaktionsgleichungen für die vollständige Verbrennung von 1 mol Benzoesäure und 1 mol Naphthalen! Berechnen Sie die Volumenarbeit bei konstantem Druck und konstanter Temperatur, die bei diesen Vorgängen von den Reaktionssystemen unter Standardbedingungen verrichtet wird!
4. Welche Beziehung besteht zwischen der molaren Verbrennungsenthalpie und der spezifischen Verbrennungsenthalpie einer Substanz?
5. Steinkohle hat einen mittleren Heizwert von 35000 kJ/kg. Welche Menge Wasser kann durch Verbrennung von 1 kg Steinkohle von 25°C zum Sieden erhitzt werden, wenn Wärmeverluste vernachlässigt werden?
6. Warum stellen Verbrennungsenthalpien praktisch wertvolle thermodynamische Größen dar?

Versuchsdurchführung

a) Geräte

- Kalorimeter mit Wasserbehälter, Rührmotor, Thermometer (1/100 Gradeinteilung), Ableselupe, Kabel mit Netz- und Gerätestecker
- Druckbombe nach Berthelot-Mahler mit Zündkabel, Quarzschälchen und Aufhängestativ
- Sauerstoffflasche mit Druckminderventil und Metallschlauch
- Stoppuhr
- 2-l-Maßkolben, 1-l-Meßzylinder
- Tablettenpresse
- Zünddraht (Stärke 0.03 mm)

b) Reagenzien

Benzoesäure, Naphthalen oder Bernsteinsäure

c) Arbeitsablauf

Herstellen der Tabletten

- Schneiden Sie zehn gleich lange (12 cm) Zünddrähte, die zusammen auf 1 mg genau zu wägen sind!
- Pressen Sie je vier Tabletten (0.3 bis 0.4 g) von Benzoesäure und Naphthalen. Wägen Sie auf 1 mg genau und substrahieren Sie das Drahtgewicht!

Beschicken der Verbrennungsbombe

Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die mit einer Probe beschickte Kalorimeterbombe.

- Hängen Sie das Kopfstück der auf Dichtheit geprüften Bombe in das Stativ!
- Befestigen Sie den Zünddraht mit Tablette an den Elektroden!
- Befestigen Sie das Quarzschälchen, in dem die Verbrennung stattfindet, zwischen den Elektroden!
- Setzen Sie die Bombe so zusammen, daß der Zünddraht die Gefäßwand nicht berührt! Verschrauben Sie die Bombe mit Handkraft!
- Schrauben Sie den Metallschlauch der Sauerstoffflasche an die Einlaßöffnung der Bombe und füllen Sie sie mit Sauerstoff, so daß der Druck in der Bombe 20 bis 25 bar beträgt! Lassen Sie dazu zunächst bei geöffnetem Auslaßventil der Bombe ca 3 s Sauerstoff durch die Bombe strömen und schließen Sie dann das Auslaßventil der Bombe.

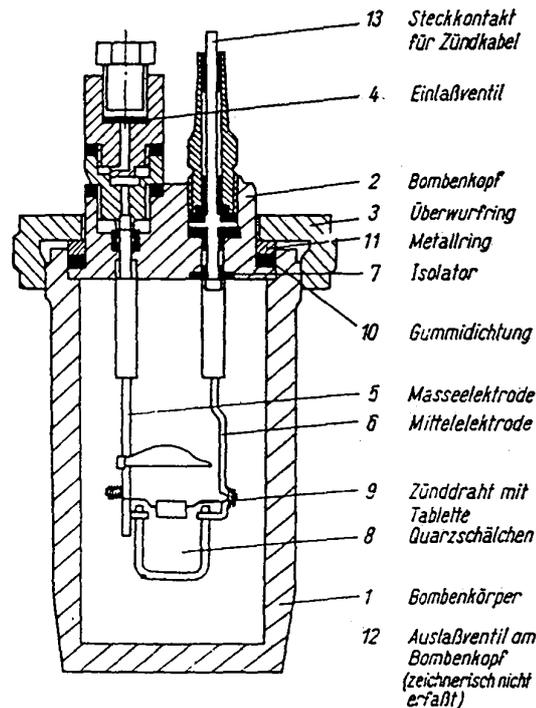


Abb. 1: Bombe eines Verbrennungskalorimeters.

Vorbereiten des Kalorimeters zur Messung

- Füllen Sie das Wasserbad des Kalorimeters mit 2.7 l Wasser, das auf Raumtemperatur temperiert ist!
- Stellen Sie die Verbrennungsbombe in das Wasserbad und schließen Sie die Zündkabel an!
- Führen Sie den Rührer und das Thermometer in das Wasserbad ein und schließen Sie das Kalorimeter! Schalten Sie den Rührmotor ein!

Messung des Temperaturganges

Nach etwa fünf Minuten wird begonnen, in Abständen von 60 Sekunden die Temperatur des Wasserbades abzulesen, bis die Temperaturänderung zwischen zwei Ablesungen konstant und kleiner als 0.01 K ist. Nehmen Sie im Anschluß 8 bis 10 Ablesungen der Temperatur vor (Vorperiode)!

Durch Drücken des Zündknopfes (2 Sekunden) wird die Verbrennung ausgelöst. Die Temperaturablesung wird ohne Unterbrechung fortgesetzt. Nach spätestens drei Minuten beginnt ein deutlicher Temperaturanstieg (Hauptperiode).

Wenn die Temperaturänderungen je 60 Sekunden wieder konstant und kleiner als 0.01 K werden, beginnt die Nachperiode. Nehmen Sie hier ebenfalls wieder 8 bis 10 Ablesungen der Temperatur vor!

Wird innerhalb von drei Minuten nach Zündung kein Temperaturanstieg beobachtet, ist die Zündung der Probe fehlgeschlagen (Zünddraht gebrochen oder abgefallen, Zündkabel lose, Probe oder Bombeninneres naß). In diesem Fall ist die Messung abzubrechen und zu wiederholen.

In der angegebenen Weise sind je drei Messungen für Benzoesäure und Naphthalen vorzunehmen. Wägbare Rußabscheidungen im Verbrennungsgefäß machen die Meßdaten wertlos. Die Verbrennungswärme des Zünddrahtes kann für Praktikumsbelange vernachlässigt werden.

d) *Meßprotokoll*

	Benzoessäure			Naphthalen		
Messung Nr.	1	2	3	1	2	3
Masse Tablette + Draht in mg						
Masse Tablette - Draht in mg						
Zeit in s	Temperatur in °C			Temperatur in °C		
0						
60						
...						

e) *Arbeitsschutz*

Beim Umgang mit komprimiertem Sauerstoff müssen Reduzierventil, Metallschlauch und Verbrennungsbombe sauber und fettfrei gehalten werden! Die gefüllte Bombe ist gegen harte Stöße oder Hinunterfallen zu sichern! Vor dem Öffnen der unter Druck gefüllten Bombe läßt man überschüssigen Sauerstoff durch Öffnen des Ausströmventils entweichen.

Auswertung

Ermittlung von ΔT

Zur grafischen Auswertung wird der gesamte protokollierte Temperaturgang gegen die Zeit auf Millimeterpapier abgetragen. Eine durch die Meßpunkte der Vorperiode zu ziehende Gerade wird in Richtung auf wachsende Zeitwerte verlängert. Analog wird der Gang der Nachperiode linear nach rückwärts extrapoliert, und man erhält zwei Hilfsgeraden. Zwischen beiden wird eine Senkrechte im Zeitpunkt t_x errichtet. t_x entspricht dem halben Zeitwert der Hauptperiode. Die Strecke zwischen den Schnittpunkten A und B entspricht ΔT (siehe Abb. 2).

Analog können die Vor- und die Nachperiode mittels linearer Funktionen $T = f(t)$ über lineare Regressionen beschrieben werden. ΔT ergibt sich dann als Differenz der Funktionswerte, die man durch Einsetzen von t_x in beide Regressionsgleichungen erhält.

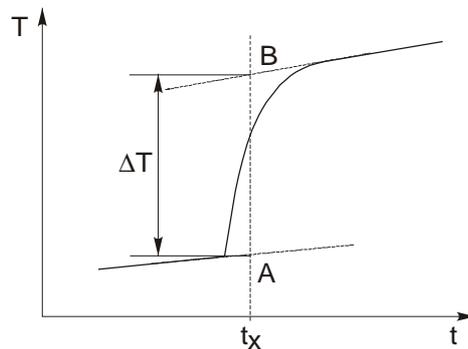


Abb. 2: Temperatur-Zeitdiagramm einer kalorischen Messung.

Hilfsmittel zur Ermittlung der Wärmekapazität des Kalorimeters und der molaren Verbrennungsenthalpie

Für Messungen von Wärmemengen mit Hilfe von Kalorimetern gilt die kalorische Grundgleichung

$$q = C \cdot \Delta T$$

C ist die Wärmekapazität des Kalorimeters und ΔT die gemessene Temperaturdifferenz bei Zuführung oder Verbrauch der Wärmemenge q. Innerhalb enger Temperaturbereiche kann die Wärmekapazität als konstant angesehen werden.

Im Versuch wird eine Verbrennungsbombe mit konstantem Volumen benutzt, so daß die bei der Verbrennung entstehende Wärme q einer Änderung der inneren Energie u entspricht:

$$q = q_v = -\Delta u$$

bzw. bezogen auf ein Mol

$$Q = Q_v = -\Delta U$$

ΔU erhält das entgegengesetzte Vorzeichen der Wärme Q, da sich Q auf das Kalorimeter, ΔU aber auf das Reaktionsgemisch bezieht.

Enthalpieänderungen beziehen sich auf Vorgänge bei konstantem Druck. Die im Kalorimeter bestimmte Änderung der inneren Energie bei konstantem Volumen ΔU ist daher mit Hilfe der Beziehung

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot \Delta V$$

in eine Enthalpieänderung ΔH umzurechnen. Unter der Voraussetzung, daß bei einer Verbrennung Volumenänderungen des Systems maßgeblich durch den Verbrauch bzw. das Entstehen gasförmiger Stoffe verursacht werden und diese mit Hilfe der Zustandsgleichung idealer Gase behandelt werden können, ergibt sich für die molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ (c für combustion, engl. Verbrennung)

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta v \cdot R \cdot T$$

Δv ist die Änderung der stöchiometrischen Koeffizienten der an der Verbrennungsreaktion beteiligten gasförmigen Stoffe entsprechend der Reaktionsgleichung für die Verbrennung, die für 1 mol des verbrennenden Stoffes formuliert wird. Der Aggregatzustand der an der Reaktion beteiligten Stoffe ist aus den Versuchsbedingungen (Temperatur, Druck) abzuleiten. T ist die Temperatur, bei der die Reaktion stattfindet (im Versuch wird die höchste abgelesene Temperatur benutzt).

Zur Ermittlung der Wärmekapazität C des Kalorimeters wird Benzoesäure mit einem Heizwert von $\Delta_c h = -26.672$ kJ/g verbrannt. Zur Berechnung der resultierenden Verbrennungswärme entsprechend obiger Gleichungen wird dieser Wert zweckmäßigerweise in eine molare Verbrennungsenthalpie umgerechnet.

Die aus mehreren Verbrennungen der Kalibriersubstanz resultierenden Wärmekapazitäten gehen als arithmetisches Mittel in weitere Rechnungen ein.

Die zu bestimmende molare Verbrennungsenthalpie einer organischen Substanz ergibt sich ebenfalls als arithmetisches Mittel aus Einzelbestimmungen.

Diskussion der Ergebnisse

Fehlerbetrachtung

- Schätzen Sie den Fehler der Temperaturablesung quantitativ! Berechnen Sie am Beispiel einer Messung $\Delta_c H$ mit einer um diesen Fehler verfälschten Temperaturdifferenz und diskutieren Sie den Einfluß auf das Ergebnis!
- Vergleichen Sie die ermittelte Wärmekapazität des Kalorimeters mit dem abgeschätzten Wert (Vorbereitungsfrage 1)! Diskutieren Sie Unterschiede!
- Vergleichen Sie den ermittelten Wert für die molare Verbrennungsenthalpie der organischen Substanz mit Literaturangaben und diskutieren Sie Ursachen für eventuelle Abweichungen!

Interpretation des Ergebnisses

- Warum ist für Naphthalen $\Delta_c H$ negativer als $\Delta_c U$?
- Ist der von Ihnen bestimmte Wert der Verbrennungsenthalpie des Naphthalens zur Berechnung seiner Bildungsenthalpie geeignet?