

A 8 Bestimmung der Verbrennungsenthalpie

1. Ziele des Versuches:

In diesem Versuch soll die Verbrennungsenthalpie zweier aromatischer Kohlenwasserstoffe (Anthracen und Salicylsäure) bestimmt werden.

2. Grundlagen

Der Ablauf einer chemischen Reaktion im geschlossenen System (mit konstantem Volumen) führt zur Verteilung der Reaktionswärme q_v zwischen dem Reaktor und seiner Umgebung. Wenn bei der Reaktion keine mechanische Arbeit geleistet wurde dann ist die Änderung der inneren Energie ΔU gleich der erzeugten Wärme q_v , $\Delta U = q_v$. Wenn die Reaktion unter konstantem Druck abläuft, gleicht die Reaktionswärme der Änderung der Enthalpie, $\Delta H = q_p$. Bei einer exothermen Reaktion ($\Delta H < 0$), die unter isothermen Bedingungen verläuft ($\Delta T = 0$) wird im Reaktor erzeugte Wärme an die Umgebung abgegeben ($q_p < 0$). Bei einer endothermen Reaktion ($\Delta H > 0$), die unter isothermen Bedingungen abläuft nimmt der Reaktor Energie aus der Umgebung auf. Diese Relationen ermöglichen die Bestimmung der reaktionsbedingten Änderung der Enthalpie durch Messung des Temperaturverlaufs in der Umgebung des Reaktors.

Wenn eine Reaktion zwischen Reaktanden A und B zur Bildung einiger Produkte C, D...und Z nach der Reaktionsgleichung: $\nu_a A + \nu_b B \rightarrow \nu_c C + \nu_d D + \dots \nu_r Z$ führt, dann kann nach Hess die Standard-Reaktionsenthalpie als Summe der Standard-Bildungsenthalpien aller beteiligten Substanzen berechnet werden:

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_b H^\circ_i,$$

wobei die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i bei Produkten mit positiven Vorzeichen und für Reaktanten mit negativen Vorzeichen genommen werden. Diese Relation resultiert aus der Wegunabhängigkeit der Enthalpie als einer Zustandsfunktion.

Viele Reaktionen lassen sich nicht unter Standardbedingungen durchführen. Um die gewonnenen Daten miteinander vergleichen zu können, braucht man die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie. Diese resultiert aus den molaren Wärmekapazitäten $C_{p,i}(T)$ aller an der Reaktion beteiligten Substanzen:

$$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p(T) dT$$

Kirchhoffsches Gesetz

$$\text{wobei } \Delta_r C_p = \sum_i \nu_i C_{p,i}(T)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazitäten der beteiligten Substanzen kann mit guter Näherung mit folgender Formel beschrieben werden: $C_{p,i}(T) = a + b/T + c/T^2$ wobei a, b und c empirische Parameter sind.

Aus der allgemeinen Definition der Enthalpie: $H = U + pV$, folgt die Relation zwischen der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ und der Reaktionsenergie $\Delta_r U$:

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta v_{\text{gas}} RT$$

Hierbei für Reaktionen, an denen auch Gase beteiligt sind Δv_{gas} bedeutet die Änderung der Molzahl in der Gasphase.

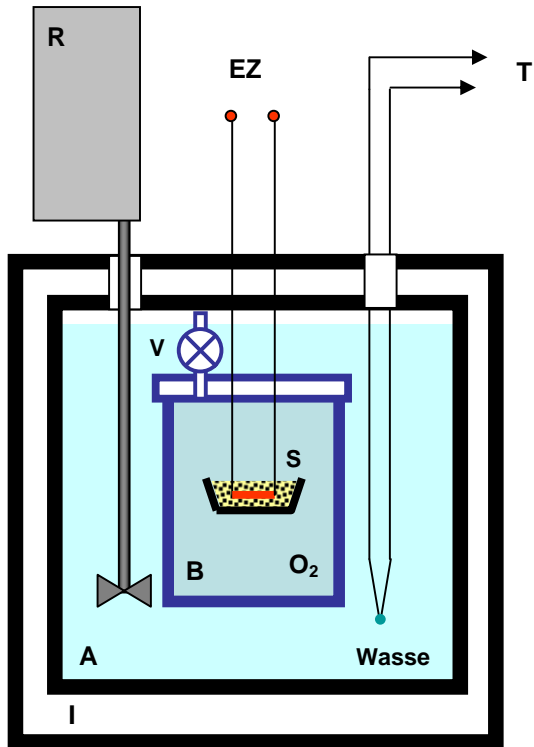
Für Reaktionen, an denen nur Feststoffe und Flüssigkeiten beteiligt sind gilt: $\Delta_r H \cong \Delta_r U$

Das wichtigste Gerät zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie ist das *adiabatische Bombenkalorimeter*. Die Messung basiert auf den Beziehungen: $\Delta_r U = q_v$ und $\Delta_r H = q_p$. Wenn die Reaktionswärme in einem isolierten System (Kalorimeter) mit der Wärmekapazität C zu der Temperaturänderung ΔT führt, dann gilt $q = C\Delta T$. Je nach Reaktionsbedingungen ($\Delta p = 0$ oder $\Delta V = 0$) wird $\Delta_r H$ oder $\Delta_r U$ bestimmt: $\Delta_r H = q_p = C\Delta T$ oder $\Delta_r U = q_v = C\Delta T$. Bei bekannter Wärmekapazität des Kalorimeters C wird q_v berechnet. Falls nicht bekannt, kann die Wärmekapazität C durch vollständige Verbrennung einer Standardsubstanz mit bekannter Verbrennungsenthalpie (hier Benzoesäure) bestimmt werden.

3. Durchführung des Experiments

Der Versuch wird in 3 Etappen durchgeführt: Man beginnt mit der Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters durch die Messung der Verbrennungswärme der Benzoesäure, die einen bekannten Wert der Verbrennungsenergie $\Delta_v U$ von 3231.9 kJ/mol aufweist. Im zweiten Teil wird die Wärmekapazität des Kalorimeters benutzt um die Verbrennungsenthalpie von Anthracen zu bestimmen. Im dritten Teil wird die Messung der Verbrennungsenthalpie für Salicylsäure wiederholt. In allen Fällen erfolgt die Verbrennung der Feststoffe in der Sauerstoffatmosphäre bei konstantem Volumen des Reaktors.

A. Schema der Apparatur



Das adiabatische Bombenkalorimeter



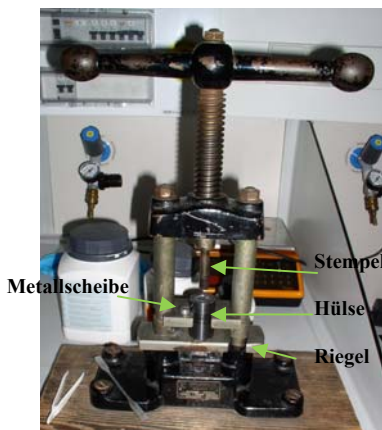
Schema des Bombenkalorimeters

A – Wasserbehälter, R – Rührer, B - Verbrennungsbehälter
 S - zu verbrennende Substanz, EZ - elektrische Zündung
 V – Druckventil, I – Isolierschicht, T - Thermometer

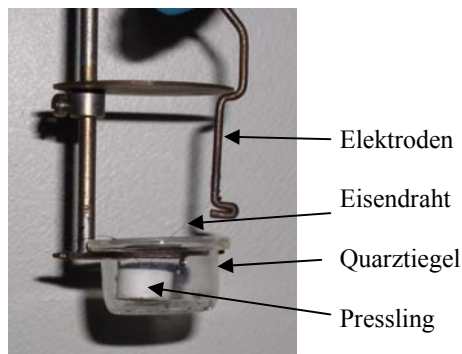
Das adiabatische Bombenkalorimeter
 (IKA-Werk Staufen)

B. Vorbereitung der Proben

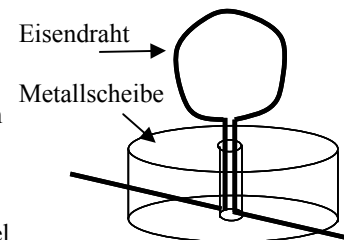
Die zu verbrennenden Substanzen: Benzoesäure, Anthracen und Salicylsäure liegen als Pulver vor. Mittels einer mechanischen Presse wird zunächst aus dem Pulver ein Festkörper in Form einer Tablette erstellt.



Mechanische Presse zur Tablettierung der Probe



Probenaufhängung in der Bombe

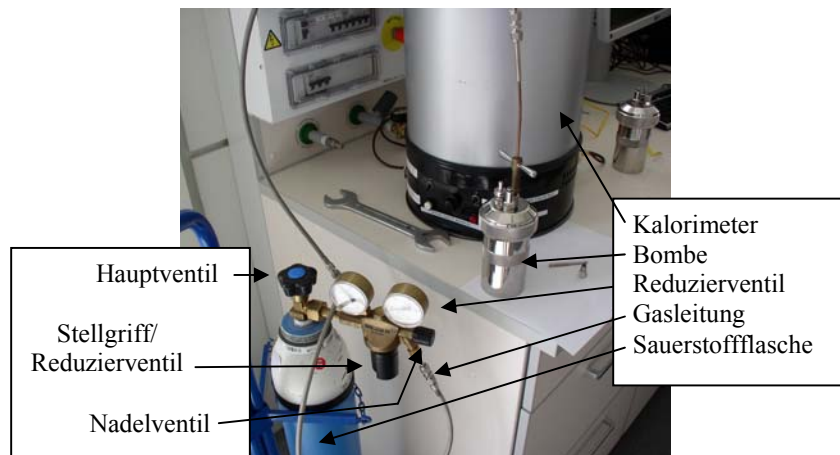


Zunächst wird ca. 12 cm langer Eisendraht zusammen mit dem Quarztiegel auf der Waage austariert (Sartorius AX6202). Danach soll der Draht als Zünder mit einer Metallscheibe (wie auf dem Schema gezeigt) verbunden werden und von unten in die Hülse der Presse eingesetzt werden. Die Hülse soll von oben mit vier Spatelspitzen der untersuchten Substanz gefüllt werden. Das Pulver zusammen mit dem Eisendraht werden dann durch den Druck der mechanischen Presse zu einer stabilen Tablette geformt (man dreht die Schraube bis zum spürbaren Widerstand und dann noch eine halbe Umdrehung). Der untere Riegel in der Presse wird an die Seite geschoben und die entstandene Tablette mit dem Pressstempel aus dem Rohr hinausgeschoben. Nach der Trennung von der tragenden Metallscheibe soll der Pressling mit dem Eisendraht genau gewogen werden um die Masse m der Substanz zu bestimmen. Die Tablette wird anschließend in den Quarztiegel gelegt und dieser in die Halterung im Bombendeckel gestellt. Die Enden des Zünddrahtes werden fest um die elektrischen Zuführungen gewickelt. Schließlich wird der Deckel vorsichtig auf die Bombe gesetzt und diese von Hand ganz zugeschraubt.

Das Kalorimeter (der Reaktor) besteht aus der Bombe und dem Wasserbad. Beide Komponenten nehmen die Reaktionswärme auf. In das trockene und saubere Kalorimeter-Gefäß (ohne Fuß!) werden auf der Waage (1760 ± 1 g) Wasser von Zimmertemperatur eingewogen. Das Kalorimeter-Gefäß mit dem Wasser wiegt jetzt 2455 g. Damit erreicht man, dass während der Reaktion die ganze Bombe mit Wasser bedeckt wird und die Elektroanschlüsse über dem Wasserspiegel liegen. Nach jedem Versuch muss das Kalorimeter-Gefäß erneut mit Wasser gefüllt werden (bis die Masse von 2455g erreicht wird). Vor dem Einsetzen der Bombe ins Kalorimeter-Gefäß ist diese außen abzutrocknen.

C. Vorbereitung des Kalorimeters

Im nächsten Schritt wird die verschlossene Bombe mit Sauerstoff gefüllt ($p=20$ bar). Dazu wird zunächst die Gasflasche mit dem Einfüllventil an der Bombe mit einem Metallschlauch verbunden (siehe Bild).



Der Stellgriff am Reduzierventil an der Sauerstoffflasche ist herausgedreht. Nadelventil (Rändelschraube rechts oben am Ventil) durch Rechtsdrehen ganz schließen. Erst jetzt das Hauptventil auf der Flasche langsam ganz öffnen (links drehen). Das linke Manometer des Ventils steht nun auf 100 bis 200 bar. Der Stellgriff am Reduzierventil wird wieder solange hinein gedreht, bis am Ausgangsmanometer der Druck von ca. 20 bar erreicht wird. Jetzt können die Leitung und die Bombe kurz mit Sauerstoff gespült werden. Dazu dreht man das Nadelventil vorsichtig auf (links drehen), und das Ablassventil an der Bombe wird für drei Sekunden geöffnet. Nachdem das Ablassventil wieder geschlossen wurde, lässt man die Bombe etwa eine Minute unter dem Druck von 20 bar stehen (dies ist notwendig, da die Kapillare einen starken Strömungswiderstand darstellt). Dann dreht man nacheinander das Nadelventil und das Hauptventil an der Sauerstoffflasche wieder rechts herum zu und schraubt die Einfüllkapillare an der Bombe ab. Statt der Füllkapillare schraubt man die kleine Verschlusschraube auf.

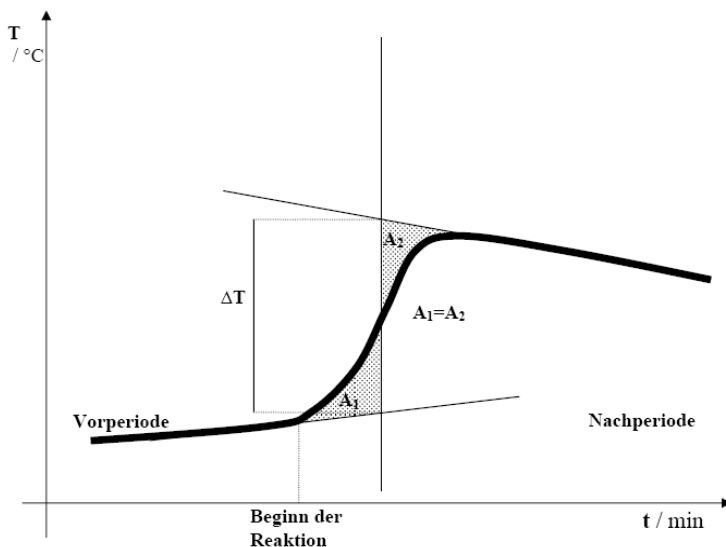
Jetzt können beide Komponenten, das mit Wasser gefüllte Kalorimeter-Gefäß und die Bombe, in dem Isolierbehälter installiert werden. Man stellt das Kalorimeter-Gefäß soherum, dass der Rührkanal an der Seite des Rührers liegt, und schwenkt dann den Rührer zurück. Die Bombe wird mit dem elektrischen Zündungssystem verbunden. Jetzt kann die Bombe ins Wasserbad gestellt werden. Nachdem die Öffnung im Kalorimeter mit dem geteilten Deckel geschlossen wurde, soll der Temperaturmessfühler ganz in die dafür vorgesehene kleine Öffnung gesteckt werden. Der Druck auf den weißen Knopf setzt das Kalorimeter in Betrieb.

D. Messung der Reaktionswärme q_v

Die eigentliche Messung der Reaktionswärme erfolgt durch Aufnahme der Zeitentwicklung der Temperatur des Wasserbades, $T(t)$, in einem Zeitabschnitt von ca. 20 Min um den Zeitpunkt der Zündung der Verbrennung. Die Temperatur T wird mittels Datalogger DMM automatisch aufgenommen. Hierzu wählen Sie im Programm die Option Recording-Continue mit den Werten Time-2000s und Interval-5s. Achten Sie darauf, dass am Multimeter „RS232“ aktiviert ist. Die Vorperiode muss mindestens 5, die Nachperiode mindestens 10 Minuten verfolgt werden.

Nach der Vorperiode von ca. 5 Min kann die Zündung der Reaktion erfolgen (Druck auf den roten Knopf legt Spannung an den Zünddraht). Wenn der Sensor (Drehanzeige) am Behälter weißes Kreuz erscheinen lässt, ist die Zündung fehlgeschlagen. Man soll in dem Fall die Spannung um 20% erhöhen und erneut versuchen. Bei einer erfolgreichen Zündung bleibt der Sensor dunkel und die Verbrennung ist gestartet. In seltenen Fällen kann der Zünddraht durchbrennen, ohne dass eine Verbrennung erfolgt. Diese erkennen Sie nach 1-2 Minuten daran, dass trotz ausbleibenden Signals keine Änderung der Temperatur erfolgt. Ebenfalls kann bei zu langer Betätigung der Zündung die Sicherung herausfallen (das Wiedereinsetzen erfolgt mit einem kleinen Knopf über dem Netzstecker). Aus den gemessenen $T(t)$ -Kurven wird mittels des Ausgleichsverfahrens der Temperatursprung ΔT abgeleitet und bei bekanntem Wert der Wärmekapazität des Kalorimeters C kann die Reaktionswärme $q_v = C\Delta T$ berechnet werden.

Die $T(t)$ -Kurven sollen graphisch dargestellt und nach dem Flächenausgleichsverfahren ausgewertet werden. Das Ablesen von ΔT erfolgt gemäß der folgenden Skizze:



Die senkrechte Linie ist so zu wählen, dass die zwischen Messkurve und Regressionsgeraden für Vor- und Nachperiode eingeschlossenen Flächen gleich groß werden. Hierzu müssen die Differenzen zwischen Regression und Messung berechnet und die erhaltenen Kurven integriert werden. Zur Durchführung dieses Verfahrens finden Sie Hinweise am Ende der Vorschrift.

Bemerkung: Falls sowohl die Vor- als auch die Nachperiode eine komplett waagerechte Regressionsgerade besitzen, ist es natürlich nicht nötig, das Verfahren komplett durchzuführen; es kann einfach die Höhendifferenz der Geraden für die Temperaturänderung verwendet werden.

D. Auswertung

Für alle drei Messungen beginnt die Auswertung mit der stöchiometrischen Reaktionsgleichung. Bei der Verbrennung von Benzoesäure $C_7H_6O_2$ als Kalibrierung des Kalorimeters, erfolgt die Auswertung wie folgt:

m - Masse der Tablette wurde experimentell bestimmt, $M(C_7H_6O_2) = 122,12 \text{ g/mol}$

molare Standard-Verbrennungsenergie von Benzoesäure: $\Delta U(T^\circ) = -3231,9 \text{ kJ/mol}$

Verbrennungsenergie des Eisendrahtes: $\Delta U(\text{Draht}) = -6,28 \text{ J/cm } (l=12 \text{ cm}) = -75,36 \text{ J}$

Bei Standardbedingungen: $-q = \Delta U(T^\circ) (m/M) + \Delta U(\text{Draht}) = C \Delta T$

$$C(T^0) = -[\Delta U(T^\circ) (m/M) + \Delta U(\text{Draht})] / \Delta T$$

ΔT - wurde experimentell ermittelt

Wenn die Verbrennung bei der Anfangstemperatur T_A startet, muss noch die molare Verbrennungsenergie der Benzoesäure von Standardbedingungen T° auf T_A umgerechnet werden. Dazu wird folgende Näherung gemacht:

$$\Delta U(T_A) = \Delta U(T^\circ) + \Delta C_v(T_A - T^\circ)$$

Nach der Reaktionsgleichung: $C_7H_6O_2 + (15/2) O_2 \rightarrow 3 H_2O + 7 CO_2$

kann ΔC_v wie folgt berechnet werden:

$$\Delta C_v = 3 C_v(H_2O) + 7 C_v(CO_2) - 7,5 C_v(O_2) - C_v(C_7H_6O_2)$$

$C_v \text{ [J/K mol]}$	75.2	28.3	20.8	146.65
-------------------------	------	------	------	--------

$$C(T_A) = -[\Delta U(T^\circ) + \Delta C_v(T_A - T^\circ)](m/M) + \Delta U(\text{Draht}) / \Delta T$$

Somit wird die Wärmekapazität des Kalorimeters bei der Anfangstemperatur berechnet.

Zunächst soll für jede Verbrennungsreaktion durch Anwendung des Hess'schen Satzes die Standardenthalpie berechnet werden. Aus den gemessenen Temperaturänderungen bei Anwendung der Gleichung $\Delta_v U = q_v = -C \Delta T$ soll zunächst die Reaktionsenergie $\Delta_v U$ berechnet werden (C wurde bereits im ersten Versuch bestimmt, und ΔT für Anthracen und Salicylsäure gemessen). Danach, soll aus der Gleichung $\Delta_v H = \Delta_v U + \Delta v_{\text{gas}} RT_A$ die damit verbundene molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_v H$ berechnet werden. Bei der Auswertung soll man die Kondensationswärme des Wassers sowie die Sublimationswärme der Testsubstanz S berücksichtigen. Dies geschieht aus der bisher berechneten Verbrennungsenthalpie $\Delta_v H$ des Festkörpers wie folgt:

$$\Delta_v H^*_S = \Delta_v U + \Delta v_{\text{gas}} RT + n_S \Delta_{\text{sub}} H_S - n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta_{\text{vap}} H_{\text{H}_2\text{O}}$$

Index S – Anthracen oder Salicylsäure

Relevante Thermochemische Daten:

Sublimationsenthalpie $\Delta_S H_m$: Anthracen: 99.2 kJ/mol, Salicylsäure: 79.2 kJ/mol

Bildungsenthalpie :

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = -241.82$ kJ/mol, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -285.83$ kJ/mol, $\text{CO}_2(\text{g}) = -393.51$ kJ/mol

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = -385.1$ kJ/mol, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}(\text{g}) = -223$ kJ/mol, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3(\text{g}) = -495.8$ kJ/mol

Was man wissen sollte:

1. Endotherme und Exotherme Reaktionen
2. Reaktionsenthalpie, Standard-Reaktionsenthalpie, Standardzustand reiner Substanzen
3. Standard-Bildungsenthalpie einer Verbindung
4. Beispiele für Anwendung des Satzes von Hess
5. Das Kirchhoff'sche Gesetz
6. Die Beziehung zwischen der Reaktionsenthalpie und Reaktionsenergie
7. Definitionen und Auslegung der Begriffe: Verbrennungsenthalpie, Atomisierungsenergie, Sublimationsenthalpie, Verdampfungsenthalpie, Bindungsdissoziationsenthalpie

Literatur

Peter W. Atkins „Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1987

Peter W. Atkins „Physikalische Chemie: Arbeitsbuch“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1988

G. Wedler „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, WILEY VCH, 1997

Zusatzfragen:

1. Berechnen Sie näherungsweise den CO₂-Einspareffekt, wenn bei Verbrennungsmotoren statt Iso-Oktan (Benzin) Methan (Erdgas) zum Antrieb verwendet würden. Gehen Sie aus von tabellierten Standardverbrennungsenthalpien (Tabelle siehe z.B. Atkins)
2. Berechnen die Standard-Bildungsenthalpie von Ethanol aus den Daten der Bindungs- und Atomisierungsenthalpie

Größtfehlerabschätzung:

Es soll eine Größtfehlerabschätzung für die Verbrennungsenthalpie $\Delta_v H^*_s$ durchgeführt werden. Dabei soll die Masse m der verwendeten Substanzen sowie der Temperaturanstieg ΔT aus den Verbrennungen als Fehlerquellen berücksichtigt werden. Zuerst soll der Fehler der Wärmekapazität des Kalorimeters mit folgender Gleichung bestimmt werden:


$$\Delta C(T_A) = \left| \frac{\partial C(T_A)}{\partial \Delta T} \right| \Delta(\Delta T) + \left| \frac{\partial C(T_A)}{\partial m} \right| \Delta m$$

Anschließend kann der Fehler der Verbrennungsenthalpie von Anthracen sowie Salicylsäure berechnet werden:

$$\Delta(\Delta_v H^*_s) = \left| \frac{\partial \Delta_v H^*_s}{\partial C(T_A)} \right| \Delta C(T_A) + \left| \frac{\partial \Delta_v H^*_s}{\partial \Delta T_s} \right| \Delta(\Delta T_s) + \left| \frac{\partial \Delta_v H^*_s}{\partial m} \right| \Delta m$$


Der Fehler für T soll sinnvoll geschätzt werden und der Fehler für m kann von der Waage abgelesen werden.

Durchführung des Flächenausgleichsverfahrens mit Origin 8.5G:

1. Tragen Sie den Temperaturverlauf in einem Punktdiagramm gegen die Zeit auf.
2. Wählen Sie die Datenbereiche für Vor- und Nachperiode mit dem Button  (linke Symbolleiste, nach Auswahl mit Doppelklick fixieren) und bestimmen Sie Regressionsgeraden für Vor- und Nachperiode.
3. Bilden Sie im Datenblatt die Differenzen zwischen den Werten der jeweiligen Regressionsgeraden (Meßkurve-Vorperiode bzw. Nachperiode-Meßkurve) und dem originalen Stoffmengenverlauf (*Leere Spalte markieren/ Rechtsklick/ Spaltenwerte errechnen/ Zuweisungsvorschrift eingeben/OK*).

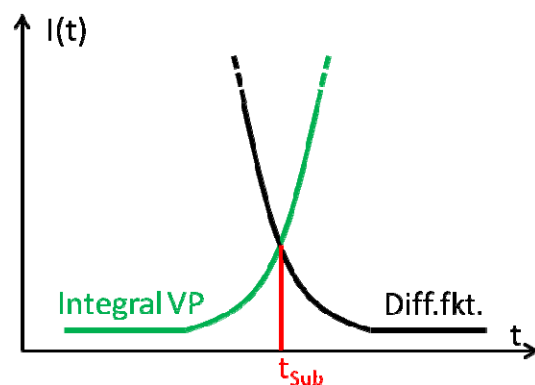
Beispiel: Es sei **a** die Steigung und **b** der y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden Ihrer Vorperiode; Ihre ermittelten Stoffmengen stehen in Spalte B; die Meßzeit in Spalte A. Dann lautet die Zuweisungsvorschrift: $\text{col(B)} - (\mathbf{a} * \text{col(A)} + \mathbf{b})$

Für die Nachperiode ist die Subtraktion umgekehrt vorzunehmen.

4. Tragen Sie die beiden erhaltenen Datensätze erneut gegen die Zeit auf und integrieren Sie diese (*Analyse / Mathematik / Integration*). Die Integrationsbereiche können Sie erneut mit  wählen. Das Ergebnis der Integration finden Sie im ursprünglichen Datenblatt als zusätzliche Spalte.

5. Bilden Sie in einer neuen Spalte die Differenz aus dem letzten Wert der Integralspalte der Nachperiode und den Werten der Integralspalte selbst.

6. Tragen Sie die in 5. gebildete Differenzfunktion und die Integralfunktion der Vorperiode wie rechts gezeigt auf. Bilden Sie nun die Differenz aus den Werten der beiden Regressionsgeraden an dem Zeitpunkt t_{sub} , an dem sich die Funktionen überschneiden; dies ist die gesuchte Temperaturdifferenz.



Beide Diagramme sind dem Protokoll beizufügen.