

Versuch 4

Bestimmung der Verbrennungswärme einer festen organischen Substanz

ACHTUNG: Das Versuchskolloquium findet direkt im Anschluss an den Versuch statt. Seien Sie vorbereitet!

Themenbereiche

Zustandsfunktionen, Innere Energie, Wärme, Volumenarbeit, Erster Hauptsatz der Thermodynamik, Enthalpie, Heß'scher Satz.

Aufgabe

Es ist die Verbrennungswärme Q_V einer organischen Substanz bei konstantem Volumen zu bestimmen. Daraus lassen sich die Verbrennungsenergie $\Delta_c U$ der Substanz und, bei bekannter Summenformel, ihre Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ berechnen.

Theorie

Die Verbrennungsenergie eines Feststoffes wird im allgemeinen durch Verbrennung einer bekannten Menge der betreffenden Substanz in einer Bombe bei einem Überschuß von Sauerstoff ermittelt. Die Bombe ist in ein Kalorimeter eingetaucht, das mit einer geeigneten Flüssigkeit (meistens Wasser) gefüllt ist. Die bei der Verbrennung freiwerdende Wärme führt zu einer Erhöhung der Kalorimetertemperatur und kann bei Kenntnis der Wärmekapazität der Kalorimeterflüssigkeit aus dieser Temperaturänderung berechnet werden. Da der Verbrennungsvorgang bei konstantem Volumen stattfindet, ist die so bestimmte Wärme dem Betrag nach gleich der Differenz $\Delta_c U$ der Inneren Energie von Verbrennungsprodukten und Ausgangsstoffen.

Die wichtigste Größe, die aus einem Verbrennungsexperiment abgeleitet werden kann, ist die Differenz der Enthalpien der Produkte und der Ausgangsstoffe:

$$\Delta_c H = \Delta_c U + \Delta(pV) \quad [1]$$

Diese Größe wird als Verbrennungsenthalpie bezeichnet.

Unter der Voraussetzung, dass sich alle gasförmigen Reaktanden wie ideale Gase verhalten, gilt:

$$\Delta_c H = \Delta_c U + RT\Delta n \quad [2]$$

Hierbei bedeutet Δn die Differenz der Mengen der gasförmigen Reaktionspartner vor und nach der Verbrennung. Der Beitrag der kondensierten Phasen zur Stoffmengenbilanz wird vernachlässigt. Wird beispielsweise Benzol verbrannt, so gilt die stöchiometrische Gleichung



In diesem Falle ist $\Delta n = 6 - 7,5 = -1,5$.

Aus den Verbrennungsenthalpien lassen sich mit Hilfe des Heß'schen Satzes für die Standardbedingungen von 298 K und 1 bar die Standardenthalpien $H_{m,298}^{\circ}$ von Verbindungen ermitteln, sofern die Standardenthalpien der Reaktionsprodukte (meist H_2O und CO_2) bekannt sind.

Messprinzip

In einem doppelwandigen Wasserbehälter (Kalorimeter) wird innerhalb eines Druckbehälters (Edelstahl-Bombe) ein zuvor zur Pille gepresster Feststoff nach elektrischer Zündung in einem Überschuss von reinem Sauerstoff verbrannt. Die dabei freigesetzte Wärme wird über die Außenwände der Verbrennungsbombe an das umgebende Wasser abgegeben. Die resultierende Temperaturerhöhung des Wasserbades wird mit einem Digitalthermometer gemessen und mit einem Y-t-Schreiber aufgezeichnet. Um eine gleichmäßige Temperaturverteilung zu erzielen, wird die Badflüssigkeit während der Messung ständig gerührt.

Versuchsdurchführung

Zur Ermittlung der Wärmekapazität des wassergefüllten Kalorimeters wird in einem ersten Durchgang eine Substanz bekannter Verbrennungswärme (Benzoesäure 26,47 kJ/g) vermessen. Anschließend erfolgt die Verbrennung der Substanz mit unbekannter Verbrennungswärme (Fluoren). Sowohl die Kalibrierung als auch die Messung werden zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit jeweils 2 mal durchgeführt.

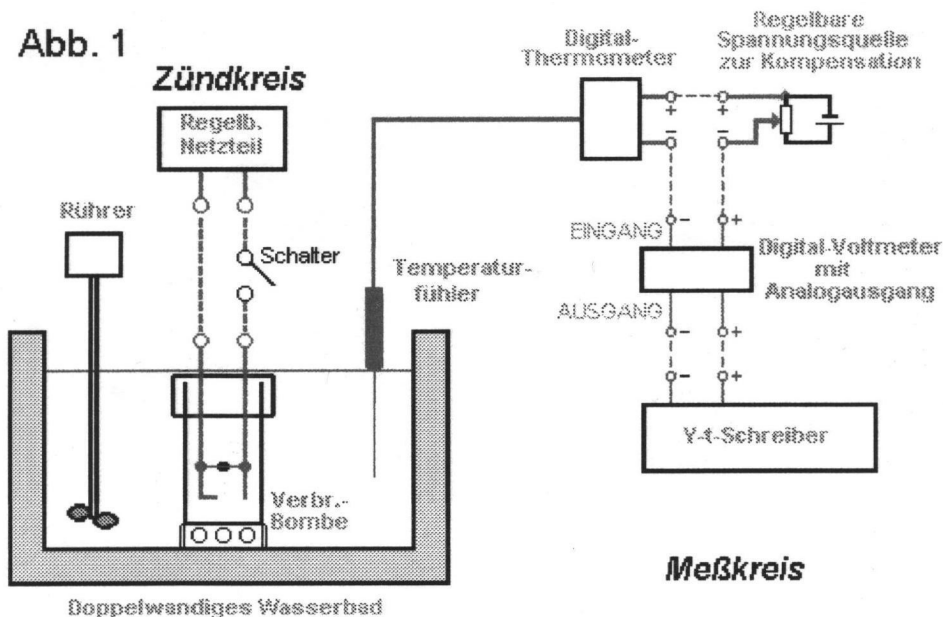


Abb. 1: Schema des Versuchsaufbaues

Die zu verbrennende Substanz wird ausgewogen (Benzoesäure ca. 500mg; Fluoren ca. 300mg) und zu einer Tablette gepresst. Ein ca.10-12 cm langer, dünner Eisendraht wird auf der Analysenwaage ausgewogen. Mit Hilfe eines regelbaren Netzteiles wird der Draht vorsichtig erhitzt und durch Aufdrücken auf die vorbereitete Substanzpille langsam in diese ein-

geschmolzen. Ist er genügend tief (idealerweise bis zur Hälfte) in die Pille eingedrungen, wird der Strom des Netzteiles ausgeschaltet. Die erkaltete Pille wird auf der Analysenwaage ausgewogen.

Die Probe wird, wie aus Abb. 1 ersichtlich, an den Kontakten der Verbrennungsbombe befestigt. Prüfen Sie mit Hilfe eines Ohmmeters, daß der Zündkreis elektrischen Durchgang hat. Dann wird die Bombe zusammengesraubt und mit Sauerstoff bis zu einem Druck von 10 bar gefüllt (Die Füllprozedur erklärt Ihnen der Versuchsbetreuer).

Die so vorbereitete Verbrennungsbombe wird in das Wasserbad eingesetzt und der Wasserstand des Wasserbades durch Zugabe oder Entnahme von Wasser so eingestellt, dass der Deckel der Verbrennungsbombe ca. 1 cm unter Wasser steht. Anschließend wird der Badrührer eingeschaltet und die Kabelverbindungen des Zündkreises, sowie des Temperatur-Messkreises entsprechend Abb. 1 hergestellt. Das Digitalthermometer misst die Temperatur des Wasserbades und stellt an seinem Analogausgang ein der Temperatur des Messfühlers proportionales Spannungssignal zur Verfügung. (Der Proportionalitätsfaktor ist dem Aufkleber auf dem Messgerät zu entnehmen (mV/K)). Das Ausgangssignal des Digitalthermometers wird mit einem Digitalvoltmeter gemessen, in diesem gegebenenfalls verstärkt und dann dem Eingang eines Y-t-Schreibers zugeführt. Mit Hilfe der regelbaren Kompensationsspannungsquelle lässt sich das Spannungssignal des Digitalthermometers beliebig verkleinern, um am Schreiber einen ausreichend empfindlichen Messbereich wählen zu können. Informieren Sie sich vorab über Zweck und Wirkungsweise einer Kompensationsschaltung. In die Bedienung der Messgeräte werden Sie vom Versuchsbetreuer eingewiesen.

Wichtige Hinweise

- Der Wasserstand im Kalorimetergefäß muss bei allen Messungen gleich sein.
- Die Pillen dürfen nicht zu fest gepresst werden, da sie sonst nicht vollständig verbrennen.
- Die Verbrennungswärme des Eisendrahtes kann vernachlässigt werden. Vorversuche hierzu haben ergeben, dass die Verbrennung des Drahtes allein, bei den von Ihnen im Versuch benutzten Empfindlichkeiten, keine messbare Temperaturerhöhung des Wasserbades bewirkt.
- Informieren Sie sich über Druckgasflaschen und deren sichere Handhabung.

Auswertung

Zur Bestimmung der Temperaturänderungen bei den Verbrennungsprozessen werden die Messkurven, wie exemplarisch in Abb. 2 gezeigt, graphisch ausgewertet.

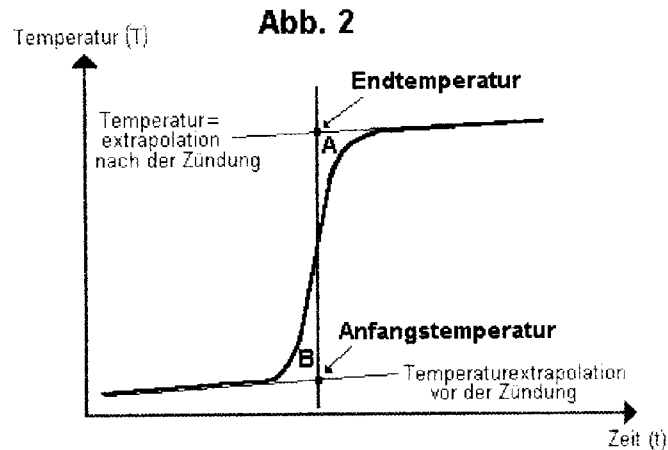


Abb. 2: Graphische Auswertung der Meßkurven

Auf Grund der thermischen Trägheit des Systems erfolgen die Temperaturänderungen im Wasserbad nicht sprunghaft. Daher sind die Knickstellen in der Kurve abgerundet. Man extrapoliert auf die Anfangs- und Endtemperatur, indem man den ursprünglichen Temperaturverlauf nach rechts und den nach der Verbrennung nach links verlängert. Der Schnittpunkt einer Senkrechten mit der jeweiligen Verlängerung wird als Anfangs- bzw. Endtemperatur genommen. Die Senkrechte ist so zu legen, dass die Flächen A und B möglichst gleich groß sind.

Aus den Temperaturdifferenzen bei den Kalibriermessungen wird so zunächst die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt. Mit dieser kann anschließend die Verbrennungsenergie $\Delta_c U$ und die Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ der unbekanntes Substanz berechnet werden.

Fragen

- Erklären Sie Zweck und Funktionsprinzip einer Kompensationschaltung (die man mit sehr einfachen Mitteln selber aufbauen kann, die aber auch z.B. in dem von Ihnen benutzten Schreiber integriert ist).
- Beschreiben Sie Aufbau und Funktionsprinzip des Reduzierventiles an Druckgasflaschen. Bedienen Sie sich hierbei der Schemazeichnung in Abb. 3.

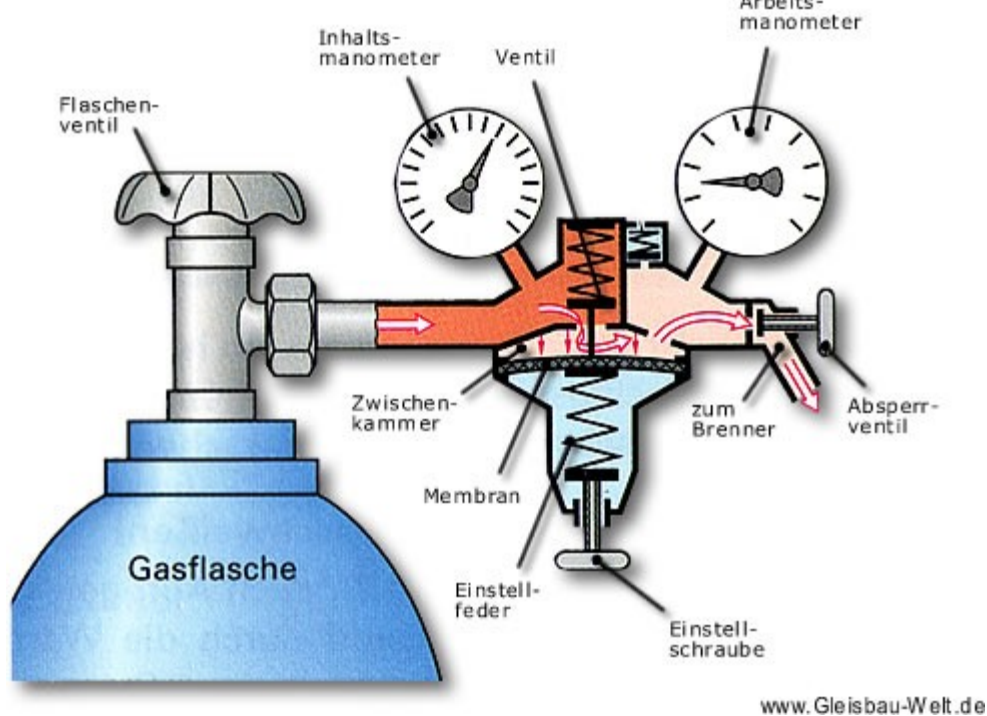


Abb. 3 Druckgas-Armatur

Abb. 3a entnommen aus Walter M. Wagner, <http://www.uni-bayreuth.de/departments/didaktikchemie/experimente/>

- Wie sind Wärme und Arbeit definiert? Sind sie Eigenschaften eines Systems? Geben Sie ein Beispiel, an dem man klar sehen kann, dass Wärme und Arbeit keine Zustandsfunktionen sind.
- Zeigen Sie formal mit Hilfe des Schwarz'schen Satzes, dass die Wärme keine Zustandsfunktion ist.
- Formulieren Sie den Ersten Hauptsatz der Thermodynamik in differentieller und integrierter Form für
 - a) isolierte,
 - b) geschlossene,
 - c) offene Systeme.
- Wie ist die Zustandsfunktion Enthalpie definiert?
- Schreiben Sie die vollständigen Differentiale
 - a) der Inneren Energie als Funktion der Temperatur und des Volumens,
 - b) der Enthalpie als Funktion der Temperatur und des Druckes hin.Wie ändern (vereinfachen) sich diese Ausdrücke, wenn man zum Spezialfall des idealen Gases übergeht?

- Unter welchen Bedingungen hinsichtlich der Prozessführung ist die Änderung der Energie bzw. der Enthalpie des Systems gleich der Wärme, die das System mit der Umgebung austauscht?
- Unter welchen Bedingungen hinsichtlich der Prozessführung ist die Reaktionsenergie oder -enthalpie des Systems gleich der Wärme, die das System mit der Umgebung austauscht? Überlegen Sie, inwiefern die gegenüber der letzten Aufgabe hinzukommende Bedingung der *isothermen* Prozessführung im Praktikumsversuch erfüllt ist. Wäre es eine gute Idee, diese Bedingung besser zu erfüllen, indem man das Kalorimeter mit einem sehr viel größeren Wasserbad ausstatten würde?
- Was versteht man unter der Standard-Reaktionsenthalpie? Welchen (definierten) Wert haben Standard-Bildungsenthalpien von chemischen Elementen? Wieso ist diese Definition notwendig und sinnvoll?
- Wie kann man mit Hilfe von relativ wenigen Tabellenwerten die Standard-Reaktionsenthalpie eines beliebigen chemischen Prozesses berechnen?
- Wie kann man die Reaktionsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur berechnen, wenn die Reaktionsenthalpie bei einer anderen Temperatur bekannt ist? Diese Rechnung ist in verschiedenen Näherungen möglich; geben Sie an, welche zusätzlichen Informationen Sie beim Übergang zur nächsthöheren Näherung jeweils brauchen.
- Was besagt der Heß'sche Satz? Inwiefern beruht er darauf, dass Innere Energie und Enthalpie Zustandsfunktionen sind?

Literatur

H.D. Försterling / H. Kuhn „*Praxis der Physikalischen Chemie*“, Kap. 2.1