

## Versuch 2: Bestimmung von Verbrennungswärmen

### 1. Ziel des Versuches:

Ziel des Versuches ist es, mit Hilfe eines Bombenkalorimeters die Verbrennungswärme von Saccharose zu bestimmen. Dazu wird zuerst die Wärmekapazität des Bombenkalorimeters durch Verbrennung von Benzoesäure bestimmt.

### 2. Theorie:

In der Thermodynamik beschäftigt man sich mit den Wärmeeffekten, die verschiedenen chemische Reaktionen freisetzen oder verbrauchen. Als Wärme bezeichnet man eine Energiemenge mit der Einheit Joule.

Es ist sehr wichtig, dass man die Bedingungen kennt, unter denen bestimmte Reaktionen ablaufen. Schätzt man die eine Reaktion begleitenden Energien falsch ein, so kann ein Experiment außer Kontrolle geraten oder keinerlei Reaktion zeigen.

Bei der Messung von Reaktionswärmen spielen Volumen und Druck eine wesentliche Rolle und man muss, wie in diesem Versuch, zwischen isochoren (konstantes Volumen) und isobaren (konstanter Druck) Reaktionsbedingungen unterscheiden.

Betrachtet man zuerst die Verbrennungswärmen, die bei einem Versuch unter isobaren Reaktionsbedingungen, also bei einer offenen Apparatur, entstehen, gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für isobare Systeme:

$$dH = dU + p \cdot V$$

Um die relativen Änderungen zu betrachten, wird differenziert:

$$dH = dU + d(p \cdot V)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

Mit  $dU = dQ - pdV$  bzw.  $dQ = dU + pdV$  gilt:

$$dH = dQ + Vdp$$

Da für ein isobares System  $dp=0$  gilt, folgt:

$$dH = dQ$$

Bei einem offenen System lässt sich also die Wärme direkt aus der Enthalpie herleiten. In der Regel benutzt man aber im Labor die Messmethode bei konstantem Volumen, da dort die Messungen genauer durchführbar sind.

Für ein geschlossenes System, also bei konstantem Volumen, gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik für isochore Systeme:

$$dU = \delta Q + \delta A$$

mit  $A = -pdV$  gilt:

$$dU = \delta Q - pdV$$

Da  $dV=0$ , folgt:

$$dU = \delta Q$$

Die gemessene Reaktionswärme entspricht hier also der Änderung der inneren Energie.

Um die Reaktionsenthalpie  $\Delta_R H$  berechnen zu können, muss man diese mit der Gleichung der Enthalpie aus der Inneren Energie herleiten.

Aus (2) folgt:

$$\Delta_R H = \Delta_R U + d(p \cdot V)$$

Allgemein lässt sich sagen, der  $d(pV)$  vernachlässigbar ist, wenn Produkte fest oder flüssig vorliegen, da dort kaum eine Volumenänderung eintritt. Wenn allerdings Gase auftreten (wie z.B.  $O_2$  oder  $CO_2$ ), so hängt  $d(pV)$  von der Änderung der Molzahlen der Gase ab.

Vereinfacht lässt sich dann mit anhand des idealen Gasgesetzes folgendes herleiten:

$$\Delta(pV) = RT\Delta n$$

Daraus folgt:

$$\Delta_R H = \Delta_R U + RT\Delta n$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie lässt sich über  $c_p$  berücksichtigen:

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Für die Gesamtreaktion ergibt sich analog Gesamtreaktion bei der Reaktionsenthalpie über den Heß'schen Satz:

$$\Delta_R c_p = \sum^{Prod.} \nu_j c_{pj} - \sum^{Edukt} \nu_i c_{pi}$$

Um die Reaktionsenthalpie für eine gegebene Temperatur auf eine andere Temperatur umzurechnen, bedient man sich des Kirchhoff'schen Satzes:

$$\Delta_R H_{T_2} = \Delta_R H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R c_p(T) dT$$

### 3. Durchführung:

Es wurden zwei Messungen mit Benzoesäure und zwei mit Saccharose, wie im folgenden beschrieben, durchgeführt.

Die Probensubstanz wird zu einer Pille gepresst, in die ein Zünddraht mit definierter Länge eingebunden ist. Für die jeweiligen Messungen werden etwa 1 g Benzoesäure bzw.

Saccharose eingewogen, die eine Temperaturdifferenz von ca. 2 Einheiten bewirken, und etwa 13 cm Draht verwendet. Die so präparierte Pille wird genau ausgewogen, in das Kalorimetriegefäß gegeben und der Zünddraht mit den Zündkontakten verbunden.

Nachdem 5 ml dest. Wasser in die Bombe gegeben wurden, wird sie geschlossen und 30 Sekunden mit Sauerstoff gespült um den Luftstickstoff zu vertreiben. Nach dem endgültigen Verschließen wird die Bombe mit 30 bar Sauerstoff gefüllt. Die so präparierte Bombe wird nun an die Zündkabel angeschlossen und in ein definiertes Volumen von Wasser gesetzt. Das Kalorimeter wird nun geschlossen und eingeschaltet. Man wartet nun 10 Minuten, bis sich eine konstante Temperatur eingestellt hat.

Es wird dann jeweils 10 min eine Vorkurve aufgenommen. Danach erfolgt die elektrische Zündung, woran anschließend die Temperatur so lange aufgezeichnet wird, bis sich wieder ein Gleichgewicht eingestellt hat.

#### 4. Auswertung:

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters bzw. der Verbrennungswärme von Saccharose erfolgt eine graphische Auftragung der Temperatur gegen die Zeit. Es ergibt sich ein Kurvenverlauf der zuerst linear ist, dann stark ansteigt und dann wieder linear wird. Durch die linearen Verläufe des Graphen werden nun zwei Geraden gelegt.

Die Verbindungslinie zwischen diesen beiden Geraden wird so gelegt, dass die Fläche, die sie mit der Kurve und den Geraden einschließt, auf beiden Seiten gleich groß ist.

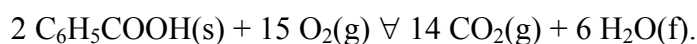
Die Schnittpunkte dieser Verbindungslinie mit den Geraden liefern zwei Temperaturwerte.

Die Differenz dieser beiden Werte ist  $\Delta T$ .

[Graphische Darstellung der Kurven siehe Anhang]

#### 4.1. Bestimmung der Wärmekapazität aus der Verbrennung von Benzoesäure

Die Reaktion bei der Verbrennung von Benzoesäure ist:



Da bei der Bestimmung der Verbrennungsenthalpie auch der Zünddraht Energie frei setzt, muss dieser Betrag noch abgezogen werden. Dies geschieht mit Hilfe der folgenden Formel:

$$\Delta H = c_v \Delta T + \Delta n R T - Q$$

Nach dieser Gleichung kann nun  $c_v$  berechnet werden, da alle anderen Daten bekannt sind<sup>1</sup>:

$$c_v = \frac{26473 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot m_{(\text{Benzoesäure})} - \left( \left( \frac{m_{(\text{Benzoesäure})}}{M_{(\text{Benzoesäure})}} \right) \cdot (-0,5) \right) \cdot 291 \text{K} \cdot R + 5,86 \frac{\text{J}}{\text{cm}} \cdot \gamma}{\Delta T}$$

Daraus folgt:

	Messung 1	Messung 2
$\varnothing$ m (Pille) [g]	0,9571 ± 0,0005	0,9795 ± 0,0005
$\varnothing$ m (Draht) [g]	0,0142 ± 0,0005	0,0150 ± 0,0005
$\varnothing$ m (Benzoesäure) [g]	0,9429 ± 0,0010	0,9645 ± 0,0010
$\gamma$ verbr. Draht [cm]	4,6 ± 0,05	4,7 ± 0,05
$\Delta T$ [K]	3,46 ± 0,05	3,01 ± 0,05
$\Delta n$ (n · -0,5) [mol]	-3,9 · 10 <sup>-3</sup>	-3,9 · 10 <sup>-3</sup>
$c_v$ [J/K]	7224,8	8495,1

	Messung 3	Messung 4	Messung 5
$\varnothing$ m (Benzoesäure) [g]	1,0110 ± 0,0010	0,9744 ± 0,0010	0,9912 ± 0,0010
$\gamma$ verbr. Draht [cm]	6,3 ± 0,05	5,7 ± 0,05	5,2 ± 0,05
$\Delta T$ [K]	3,13 ± 0,05	3,05 ± 0,05	3,08 ± 0,05
$\Delta n$ (n · -0,5) [mol]	-4,1 · 10 <sup>-3</sup>	-4,0 · 10 <sup>-3</sup>	-4,1 · 10 <sup>-3</sup>
$c_v$ [J/K]	8565,9	8471,6	8532,6

<sup>1</sup>  $\Delta H = 26473 \text{ J/g}$ ,  $\Delta T = \text{Temperaturdifferenz}$ ,  $\gamma = \text{Drahtlänge}$

$$\Delta c_V = \sqrt{\left(\frac{H_0}{\Delta T} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{-(H_0 \cdot m + Q - R\Delta T\Delta n)}{(\Delta T)^2} \cdot \Delta\Delta T\right)^2}$$

	Messung 1	Messung 2	Messung 3	Messung 4	Messung 5
Fehler: $c_V$ [J/K]	$\pm 12,8$	$\pm 16,6$	$\pm 16,1$	$\pm 16,4$	$\pm 16,3$

Der arithmetisch gemittelte Wert von  $c_V$  lautet dann  $15,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ .

Es ergibt sich eine mittlere Wärmekapazität des Kalorimeters bei konstantem Volumen von:

$$c_V = 8249,7 \pm 15,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

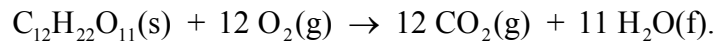
Berechnet man die Abweichung von  $c_V$  über den Student-t-Faktor (Wahrscheinlichkeit von 99%) und dem mittleren Fehler des Mittelwertes von  $c_V$  aus den beiden Messungen von  $c_V$ , so ergibt sich ein sehr großer Fehler, der nicht nützlich erscheint. Um den Fehler geringer zu halten, wären wesentlich mehr Messungen nötig gewesen.

$$\sigma_{\bar{c}_V} = \pm \sqrt{\frac{\sum (c_V - \bar{c}_V)^2}{(n-1) \cdot n}} = \pm 267,1$$

$$\Delta c_V = \pm t \cdot \sigma_{\bar{c}_V} = 63,66 \cdot 635,2 = \pm 17003,15$$

#### 4.2 Bestimmung der Verbrennungswärme der Saccharose:

Bei der Verbrennung von Saccharose kommt es zu folgender Reaktion:



Der Brennwert der Saccharose berechnet sich aus folgender Gleichung:

$$\Delta H + \Delta nRT = \frac{c_V \cdot \Delta T - Q_{\text{Draht}}}{m_{(\text{Saccharose})}}$$

Durch Umstellen und mit  $\Delta n=0$  ergibt sich:

$$\Delta H = \frac{c_V \cdot \Delta T - Q_{\text{Draht}}}{m_{(\text{Saccharose})}}$$

Es folgt daraus:

	Messung 1	Messung 2	Messung 2
$\varnothing$ m (Pille) [g]	$0,9882 \pm 0,0005$	---	---
$\varnothing$ m (Draht) [g]	$0,0150 \pm 0,0005$	---	---
$\varnothing$ m (Saccharose) [g]	$0,9732 \pm 0,0010$	$1,0178 \pm 0,0010$	$1,0394 \pm 0,0010$
$\gamma$ verbr. Draht [cm]	$10,3 \pm 0,05$	$5,4 \pm 0,05$	$4,2 \pm 0,05$
$\Delta T$ [K]	$1,87 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,05$
$c_v$ [J/K]	$8249,7 \pm 15,6$ J/K		
$H_0$ (Saccharose) [J/g]	15789,74	16179,75	115850,28

Berücksichtigt man bei der Betrachtung von  $\Delta H_0$ , dass der Einfluss des Fehlers der Verbrennungswärme des Drahtes relativ gering ist, so ist der Fehler der Verbrennungswärme von noch abhängig von  $\Delta c_v$ ,  $\Delta T$  und  $\Delta m()$ :

$$\Delta H_0 = \sqrt{\left(\frac{\partial H_0}{\partial C_V} \cdot \Delta C_V\right)^2 + \left(\frac{\partial H_0}{\partial \Delta T} \cdot \Delta \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial H_0}{\partial m} \cdot \Delta m\right)^2}$$

$$\Delta H_0 = \sqrt{\left(\frac{\Delta T}{m} \cdot \Delta C_V\right)^2 + \left(\frac{\Delta C_V}{m} \cdot \Delta \Delta T\right)^2 + \left(\frac{C_V \cdot \Delta T - Q}{m^2} \cdot \Delta m\right)^2}$$

Es ergibt sich ein Fehler von  $H_0$ :

	Messung 1	Messung 2	Messung 3
Fehler: $H_0$ [J/g]	$\pm 30$	$\pm 31$	$\pm 30$

Der arithmetisch gemittelte Fehler von  $c_v$  ist dann:  $\pm 30 \frac{J}{g}$ .

Auch hier gilt, dass aufgrund der geringen Anzahl der Messungen die Berechnung des Fehlers mit Student-t nicht sinnvoll erscheint, da der Fehler überdurchschnittlich groß wird.

Es ergibt sich dann eine mittlere Verbrennungswärme von:

$$H_o = 15940 \pm 30 \frac{J}{g}$$

Bezieht man diesen Wert auf ein Mol, so ergibt sich:

$$H_o = 5313 \pm 10 \frac{kJ}{mol}$$

Der Literaturwert beträgt bei 25 °C nach Atkins 5654 kJ/mol. Dieser Wert liegt nicht innerhalb des von uns gemessenen Wertes mit den dazugehörigen Fehlergrenzen. Es liegen daher größere systematische Fehler vor, die vor allem beim Ablesen der Instrumente und Abfüllen von Flüssigkeiten zu suchen sind.

### 5. Berechnung der Reaktionsenthalpien aus Literaturwerten

Die Verbrennungswärmen von Benzoesäure und lassen sich über der Edukte und Produkte berechnen

#### 5.1 Für Benzoesäure

$$\Delta_R H = \sum_{\text{Prod.}} \nu_j \Delta_B H - \sum_{\text{Eduk.}} \nu_i \Delta_B H$$

$$\Delta_R H_{298} = -3254 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ [Literatur : Atkins]}$$

Mit dem Kirchhoff'schen Satz lässt sich nun die Verbrennungswärme bei 1000 K berechnen:

$$\Delta_R H_{1000} = \Delta_R H_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta_R C_p(T) dT$$

$$\Delta_R H_{1000} = -3254 \text{ kJ/mol} + \int_{298}^{1000} \left( 164,48 + 3,018 \cdot 10^{-2} T - \frac{4,7815 \cdot 10^6}{T^2} \right) dT$$

$$\Delta_R H_{1000} = \underline{\underline{-3136 \text{ kJ/mol}}}$$

Aus den Berechnungen folgt, dass bei einer Temperaturerhöhung von 702 K 118 kJ/mol mehr Energie freigesetzt wird.

#### 5.2 Für Saccharose

$$\Delta_R H = \sum_{\text{Prod.}} \nu_j \Delta_B H - \sum_{\text{Eduk.}} \nu_i \Delta_B H$$

$$\Delta_R H_{298} = -5645 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ [Literatur : Atkins]}$$

Mit dem Kirchhoff'schen Satz lässt sich nun die Verbrennungswärme bei 1000 K berechnen.

$$\Delta_R H_{1000} = \Delta_R H_{298} + \int_{298}^{1000} \Delta_R C_p(T) dT = \underline{\underline{-5178 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$

Aus den Berechnungen folgt, dass bei einer Temperaturerhöhung von 702 K 467 kJ/mol mehr Energie freigesetzt wird.

6.0 Verbrauch an Sauerstoff pro Gramm Benzoesäure

$$n(O_2) = n(\text{Benzoesäure}) \cdot 7,5 \Rightarrow n(O_2) = \frac{1g}{122,12 \frac{g}{mol}} \cdot 7,5 = 0,06mol$$

$$V_{\text{Bombe}} = 12cm \cdot \pi \cdot (2,5cm)^2 = 2,4 \times 10^{-4} m^3$$

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow \frac{0,06mol \cdot R \cdot 298,15K}{2,4 \times 10^{-4} m^3} = 619705Pa \approx 6Bar$$

Für die Verbrennung der Benzoesäure werden 6 bar benötigt. Um die Verbrennung auf die Seite der Produkte zu verschieben werden aber 30 bar in die Bombe hineingefüllt.