

Kalorimetrie

Verbrennungsenergie und Verbrennungsenthalpie

Ziel des Versuches ist, die Standardmesomerieenthalpie einer aromatischen Verbindung aus der kalorimetrisch gewonnenen Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_c H^0$ und der aus der Inkrementmethode errechneten $\Delta_c H^0$ zu bestimmen.

Vorbereitung:

- Zustandsfunktionen und Zustandsänderungen
- Hauptsätze der Thermodynamik
- Thermochemie und Kalorimetrie
- Satz von Hess und Satz von Kirchhoff
- Isothermen von realen Gasen
- Kompressibilität von Gasen und Flüssigkeiten

Literatur:

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, 1996, Seiten 53 – 84.

G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 1997, Seiten 2 – 44.

Theoretische Grundlagen:

1) Prinzip der Messung und allgemeine kalorimetrische Grundlagen:

Es wird die (gehemmte) chemische Reaktion



betrachtet, in welcher z.B. eine aromatische Verbindung (A) mit Sauerstoff (B) zu Kohlendioxid (C) und Wasser (D) umgesetzt wird. Die Größen ν_i sind die stöchiometrischen Koeffizienten der beteiligten Reaktionspartner $i = A, B, C$ und D . Die Innere Energie $U = U(V, T, n_A, n_B, n_C, n_D)$ der Reaktionsmischung hängt im allgemeinen von dem Volumen V , der Temperatur T und den Stoffmengen n_i der beteiligten Komponenten, d.h. von der Zusammensetzung der Reaktionsmischung, ab. Die betrachtete Reaktion soll jedoch in einem Autoklav, d.h. bei konstantem Volumen, ablaufen, so dass sich für die Änderung der inneren Energie

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial n_A}\right)_{V, T, n_{i \neq A}} dn_A + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_D}\right)_{V, T, n_{i \neq D}} dn_D \\ &= C_V dT + U(A) dn_A + \dots + U(D) dn_D = C_V dT + \sum_i U_i dn_i \end{aligned} \quad (2)$$

ergibt, wobei C_V die Wärmekapazität der Reaktionsmischung bei konstantem Volumen ist und die U_i die partiellen molaren Inneren Energien der beteiligten Reaktionspartner

sind. Mit Hilfe der *Reaktionslaufzahl* ξ kann die Stoffmengenänderungen $dn_i = \nu_i d\xi$ ersetzt werden, so dass sich für die Änderung der inneren Energie folgendes ergibt:

$$dU = C_V dT + \sum_i \nu_i U_i d\xi = C_V dT + \Delta_R U d\xi \quad (3)$$

Die molare Reaktionsenergie $\Delta_R U = (\partial U / \partial \xi)_{V,T}$ hängt dabei im Allgemeinen ebenfalls von der Zusammensetzung ab, sodass sich zur Ermittlung einer definierten Reaktionsenergie die Zusammensetzung der Mischung durch die Reaktion nicht ändern darf, d.h. es darf nur ein differentieller Umsatz stattfinden. Für den Fall, dass an der Reaktion allerdings nur reine Phasen (oder ideale Mischphasen) beteiligt sind, hängt die Reaktionsenergie nicht mehr von der Zusammensetzung der Mischung ab, und die partiellen molaren Inneren Energien können durch die molaren Inneren Energien der reinen Stoffe ersetzt werden. Für solche Reaktionen ist es möglich, mit Hilfe eines kalorischen Experimentes aus der Änderung der Reaktionslaufzahl $\Delta \xi$ die Reaktionsenergie $\Delta_R U$ bei der Temperatur T zu messen. Bei der oben beschriebenen Verbrennungsreaktion kann durch Aufhebung der Reaktionshemmung ein vollständiger Umsatz der Edukte (organische Verbindung + Sauerstoff) zu den Produkten (Wasser + Kohlendioxid) erzielt und somit die Verbrennungsenergie bestimmt werden. Dazu wird der Autoklaven bzw. die kalorimetrische Bombe (Aufschlussgefäß) mit der Reaktionsmischung in ein Wasserbad gebracht, wobei das Gesamtsystem aus Autoklav und Wasserbad energetisch isoliert sein soll. Zwischen der Reaktionsmischung in der kalorimetrischen Bombe und dem Wasserbad soll zumindest vor Beginn und nach der Reaktion thermisches Gleichgewicht herrschen, so dass sich nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik die Änderung der Inneren Energie dU beim differentiellen Ablauf der Reaktion der freiwerdenden Wärme gleichzusetzen ist, die sich in einer Temperaturänderung dT des Wasserbades und der kalorimetrischen Bombe mit der Reaktionsmischung bemerkbar macht. Zweckmäßigerweise werden alle beteiligten Wärmekapazitäten zur Kalorimeterkonstanten C_{Kal} zusammengefasst, sodass sich die molare Reaktionsenergie $\Delta_R U$ bei einem Umsatz $\Delta \xi$

$$\Delta_R U d\xi = dU \approx \Delta U = -Q_R = -C_{Kal} \Delta T \quad \Rightarrow \quad \Delta_R U = \frac{\Delta U}{\Delta \xi} \quad (4)$$

aus dem Temperaturunterschied ΔT vor Beginn und nach Ablauf der Reaktion bestimmen lässt.

Die Ermittlung von Verbrennungsenergien erfolgt in kalorimetrischen Verbrennungsbomben nach Berthelot, Mahler und Krücker bei konstantem Volumen und erhöhtem Sauerstoffdruck. Verbrennungsenergien haben zum einen eine erhebliche Bedeutung zur Feststellung von Heizwerten von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen sowie in zunehmendem Maße von verbrennbaren Abfallstoffen, zum anderen zur Ermittlung anderer thermodynamischer kalorischer Größen, z.B. von Standardbildungsenthalpien von unter gegebenen Bedingungen praktisch nicht durchführbaren Reaktionen zur Bildung der verschiedenen Verbindungen aus den Elementen.

Wird die Umgebungstemperatur bei solchen schnell verlaufenden Verbrennungsreaktionen annähernd konstant gehalten, wird sich während des Versuches ein veränderlicher Wärmefluss zwischen dem eigentlichen Kalorimetersystem und dem als Umgebung fungierenden Thermostaten einstellen, dessen Richtung und Größe von der vorhandenen Temperaturdifferenz abhängt: anisothermes, isoperiboles Kalorimeter.

Isoperibol-Systeme sind Systeme, bei denen die Temperaturdifferenz zwischen dem äußeren, temperaturkonstanten Wassermantel und dem Innenkessel (in dem sich das eigentliche Druckgefäß, also die Bombe, befindet) gemessen wird. Aus dieser Temperaturerhöhung folgt die Berechnung des Brennwertes in J/g.

Dieser veränderliche Wärmefluss (durch die bei der Verbrennungsreaktion sich ändernde Temperaturdifferenz) und die ständig –möglichst gleichbleibende– zugeführte Rührwärme sind bei der Auswertung entsprechend zu berücksichtigen. Da aber beim Arbeiten mit dem Thermostaten die Kalibrierbedingungen des Kalorimeters quasi identisch sind, enthalten die Kalibrierwerte diese Einflüsse und müssen nicht gesondert berücksichtigt werden.

Wird gewährleistet, dass durch eine entsprechend geregelte Heizung im Mantel um das eigentliche Kalorimetersystem die Temperaturdifferenz zwischen beiden auf Null gehalten wird, so dass der Energiefluss unterbunden wird, spricht man von adiabatischen Kalorimetern, wie in der vorliegenden Versuchsanordnung angewandt.

Liegt nach der Verbrennung das in der Brennstoffprobe enthaltene Wasser (Pulver ist feucht) und das bei der Verbrennung gebildete Wasser als Dampf von 25 °C vor und die Temperatur des Brennstoffs vor der Verbrennung betrug ebenfalls 25 °C, sind entsprechende Korrekturen an den Ergebnissen vorzunehmen. Der Unterschied zwischen dem Brennwert und dem Heizwert liegt also in der Verdampfungswärme des Wassers:

Die bei vollständiger Verbrennung von 1 g Brennstoff freigesetzte Wärme Q wird, wenn das Wasser nach der Verbrennung in flüssiger Form vorliegt, als Brennwert H_o (oberer Heizwert) bezeichnet. Sie stellt die Änderung der spezifischen inneren Energien dar, die sich unter Nutzung der molaren Masse M der betreffenden Substanz in die molare Verbrennungsenergie $\Delta_c U$ umrechnen lässt:

$$H_o = -\Delta u_c = -\frac{\Delta_c U}{M} \quad (5)$$

2) Zusammenhang zwischen $\Delta_R U$ und $\Delta_R H$:

Da in der Praxis die Verbrennungen nicht bei konstantem Volumen isochor, sondern isobar ablaufen, wird in die Beziehung $\Delta_R H = (\partial H / \partial \xi)_{p,T}$ die Definitionsgleichung für die Enthalpie $H = U + pV$ eingesetzt:

$$\Delta_R H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (6)$$

Bei den hier untersuchten Reaktionen zwischen reinen Phasen (oder idealen Mischphasen) bezeichnet $\Delta_R V = (\partial V / \partial \xi)_{T,p}$ die bei der Reaktion stattfindende Volumenänderung pro Formelumsatz. Wird beachtet, dass der Druck p vom Volumen V und der Reaktionslaufzahl ξ abhängt, dann kann mit Hilfe der Kettenregel der Ausdruck für $(\partial U / \partial \xi)_{T,p}$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,p=p(\xi,V)} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (7)$$

umgeformt werden. Damit folgt der Zusammenhang:

$$\Delta_R H = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \xi}{\partial \xi}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (8)$$

und weiter

$$\Delta_R H = \Delta_R U + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} + p \right] \Delta_R V \quad (9)$$

Für den hier interessierenden Fall kann in guter Näherung den Einfluss der Volumina der kondensierten Phasen auf $\Delta_R V$ gegenüber den Volumina der beteiligten Gasphasen vernachlässigt werden. Wird zusätzlich angenommen, dass sich die beteiligten Gase unter den Verbrennungsbedingungen ideal verhalten, dann verschwindet die Volumenabhängigkeit der Inneren Energie, d.h. $(\partial U/\partial V)_{T,\xi} = 0$, und mit Hilfe des idealen Gasgesetzes folgt

$$\Delta_R H = \Delta_R U + RT \sum_i \nu_i \quad (10)$$

wobei die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i für die Produkte positiv und für die Edukte negativ zu zählen sind.

3) Druckabhängigkeit von $\Delta_R H$:

Die Verbrennung der Edukte zu den Produkten findet nicht unter Standardbedingungen, sondern typischerweise bei einem Druck von 30 bar statt. Es muss also auf Standardbedingungen umgerechnet werden, um aus der experimentell bestimmten molaren Verbrennungsenergie $\Delta_C U$ die molare Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_C H^0$ berechnen zu können, d.h. die Druckabhängigkeit von $\Delta_C H$ muss bekannt sein

$$\left(\frac{\partial \Delta_C H}{\partial p}\right)_T = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial p}\right)_T \quad (11)$$

Die Druckabhängigkeit von $\Delta_C H$ setzt sich hierbei additiv aus der Druckabhängigkeit der molaren Enthalpien der an der Reaktion beteiligten Komponenten zusammen. Da die Druckabhängigkeit von kondensierten Phasen vernachlässigt werden kann und vorausgesetzt wurde, dass sich die an der Reaktion beteiligten Gase ideal verhalten, verschwindet für die hier untersuchte Verbrennungsreaktion in guter Näherung die Druckabhängigkeit der molaren Reaktionsenthalpie, d.h.

$$\Delta_C H^0 = \Delta_C H = \Delta_C U + RT \sum_i \nu_i \quad (12)$$

4) Inkrementsystem für Standardverbrennungs- und Standardbildungsenthalpien:

Auf empirischem Wege hat man durch Messung der Bildungsenthalpien einer großen Anzahl von organischen Verbindungen gefunden, dass sich die Bildungsenthalpien vieler gasförmiger organischer Moleküle näherungsweise additiv aus Bindungsanteilen zusammensetzen lassen. Diese Bindungsanteile oder Bindungsinkremente sind charakteristisch für eine Bindung (z.B. C-H, C-C, C=C) und unabhängig davon, in welchem Molekül die Bindung vorliegt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, die gesamte Verbrennungsenthalpie $\Delta_C H$ von z.B. Benzoesäure aus den Verbrennungsenthalpieanteilen der einzelnen chemischen Bindungen des Benzoesäure-Moleküls zu berechnen. Bei aromatischen Molekülen versagt allerdings dieses Vorgehen. Man nennt bei diesen Molekülen die Differenz zwischen der gemessenen und der durch Addition von Bindungsinkrementen berechneten Bildungsenthalpie Resonanz- oder Mesomerieenthalpie $\Delta_M H$.

Die molare Mesomerieenthalpie $\Delta_M H$ von Benzoesäure ist nach dem *Satz von Hess* identisch mit der Differenz der gemessenen und über das Inkrementsystem berechneten molaren Verbrennungsenthalpien. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Inkremente H_C^j nur für gasförmige Stoffe gelten, im Experiment aber feste Benzoesäure verbrannt wird und somit die molare Sublimationsenthalpie von Benzoesäure in der Berechnung von $\Delta_M H$ berücksichtigt werden muss.

$$\Delta_M H^0 = \Delta_C H_{incr}^0 - \Delta_C H_{exp}^0 = \sum v_i' H_C^j - \Delta_C H_{exp}^0 \quad (13)$$

(v_i' ... Anzahl der jeweiligen Bindungen).

Ebenso lässt sich die molare Mesomerieenthalpie über Bindungsenthalpie-Inkremente berechnen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich diese auf den atomaren Zustand der Elemente beziehen. Um die molare Standard-Bildungsenthalpie des gesuchten Stoffes zu erhalten, muss also die Summe der molaren Bildungsenthalpien der Atome dazu addiert werden:

$$\Delta_M H^0 = \Delta_B H_{exp}^0 - \Delta_B H_{incr}^0 = \Delta_B H_{exp}^0 - \sum v_i' H_B^j - \sum v_i'' H_B^{at} \quad (14)$$

Für die Verbrennung fester Stoffe ist die molare Sublimationsenthalpie, für die flüssiger Stoffe die molare Verdampfungsenthalpie zum experimentell ermittelten Wert aus der molaren Verbrennungsenthalpie zu addieren.

Aufgaben:

1. Stellen Sie die Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Benzoesäure mit Sauerstoff auf und zeichnen Sie die Strukturformel von Benzoesäure.
2. Bestimmen Sie die Kalorimeterkonstante C_{Kal} .
3. Experimentelle Bestimmung der molaren Verbrennungsenergie $\Delta_C U$ einer festen aromatischen Verbindung (z.B. Benzoesäure): Ermitteln Sie aus dem vom Computer ausgegebenen H_o -Wert (spezifische Verbrennungsenergie) sowie aus dem Temperaturverlauf (ΔT_{FAV} , graphisch, Flächenausgleichsverfahren) und der vom Computer angegebenen Wärmekapazität (C_{Kal}) und

- Fremdwärme (Q_{Fremd}) jeweils die molare Verbrennungsenergie und vergleichen Sie diese beiden Werte miteinander und mit Literaturwerten.
4. Berechnen Sie die molare Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_C H^0$ von Benzoesäure und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten.
 5. (a) Ermitteln Sie die molare Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_C H^0$ von Benzoesäure in gasförmigem Zustand mit Hilfe des Satzes von Hess unter Zuhilfenahme der molaren Standardsublimationsenthalpie dieser Verbindung und der molaren Standardbildungsenthalpien der Reaktionspartner!
(b) Berechnen Sie ebenso die molare Standardbildungsenthalpie für gasförmige Benzoesäure.
 6. Berechnen Sie (a) die molare Standardverbrennungs- oder (b) Standardbildungsenthalpien der gasförmigen Verbindung aus den Inkrementsystemen für die Standardverbrennungs- bzw. Standardbindungsenthalpien.
 7. Berechnen Sie die molare Standardmesomerieenthalpie $\Delta_M H^0$ von Benzoesäure aus der Differenz der jeweils beiden Werte für $\Delta_C H^0$ bzw. $\Delta_B H^0$ aus vorangegangenen Aufgaben (a) bzw. (b) und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten (auch größerer und kleinerer π -Systeme)!

Durchführung der Messungen:

Hinweis: Die Vorbereitung erfolgt nur im Beisein des Praktikumpersonals!

Zur Ermittlung der Verbrennungsenthalpie dient im Praktikum ein modernes, leicht bedienbares Kalorimetersystem der Fa. IKA, Modell C 200 Auto (Abbildung.4).

Die Kalibrierung des Kalorimeters geschieht durch Verbrennung einer Substanz (Benzoesäure), von der die Energie, die bei der Verbrennung freigesetzt wird, bekannt ist. Aus dieser bekannten Wärmemenge und der damit verbundenen Temperaturänderung ΔT wird die Wärmekapazität des Kalorimeters (der „Wasserwert“) berechnet.

Am Arbeitsplatz stehen ein Bombenkalorimeter und dessen Aufschlussgefäß bereit. Abbildung 1 zeigt den Aufbau des Aufschlussgefäßes.

Um das Gerät zu stabilisieren, sollte das Kalorimetersystem etwa eine Stunde vor dem eigentlichen Versuchsbeginn eingeschaltet werden. Danach ist der Deckel des Kalorimeters zu öffnen und zur Seite zu schwenken. In dem Innenkessel des C 200 befindet sich ein Magnetstäbchen (Abbildung 3).

Es werden etwa 0,27 g Substanz mithilfe eines Wägeschälchens eingewogen. Anschließend wird die abgewogene Substanz in die mechanische Presse hineingeschüttet und eine Tablette gepresst (nicht zu stark pressen, da diese sonst nicht vollständig verbrennt). Durch Öffnen des Bodenverschlusses kann die Tablette aus der Presse gedrückt werden (Es ist wichtig beim Pressen nicht zu viel Kraft anzuwenden. Zu fest verpresste Proben verbrennen oftmals unvollständig unter Rußbildung. Zu sanft verpresste wiederum neigen bereits beim Hantieren zum Bröckeln und können bei der heftig ablaufenden Verbrennung teilweise verstäubt und damit unvollständig verbrannt werden). Noch anhaftende lose Substanzteilchen werden vorsichtig mit einem Pinsel entfernt und die Tablette auf der Analysenwaage nachgewogen.

Der Deckel mit dem Einsatz der Verbrennungsbombe befindet sich auf dem Abstellstativ an dem Sauerstoffversorgungsgerät. Das Schälchen mit der Pille wird in das

Gestänge der Verbrennungsbombe eingehängt und ein Baumwollfaden am Zünddraht der Bombe (Aufschlussgefäß) befestigt (siehe Abb. 1 rechts). Den Baumwollfaden mit einer Pinzette so ausrichten, dass er in dem Tiegel direkt auf der Tablette hängt. Somit wird gewährleistet, dass beim Zündvorgang der brennende Faden die Probe entzündet.

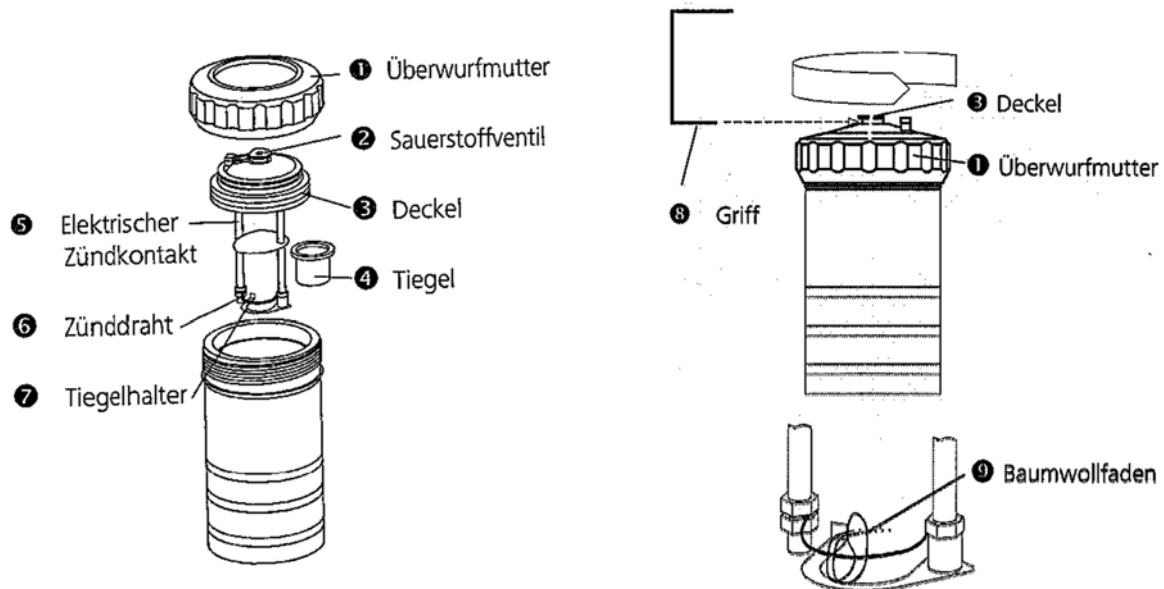


Abb.1: Aufschlussgefäß C 200 [IKA]

Es werden 5 ml destilliertes Wasser in die Bombe gegeben um eine gesättigte Wasserdampf-atmosphäre in der Bombe von Anfang an zu gewährleisten. Somit fällt alles bei der Verbrennung gebildete Wasser in flüssiger Form an und die Verbrennungsgase können sich in diesem Wasser lösen. Danach wird der Deckel in die Bombe eingesetzt und der Überwurfring von Hand fest angezogen. Die Bombe wird dann an die Sauerstoff-Füllstation angeschlossen und mit Sauerstoff bis auf ca. 30 bar Überdruck gefüllt. Danach wird der Zündadapter auf das Aufschlussgefäß gesetzt (siehe Abbildung 2):

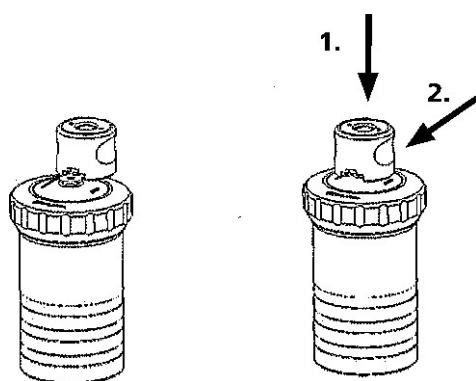


Abbildung 2: Aufschlussgefäß mit Zündadapter

Das Aufschlussgefäß (Bombe) wird in den Innenkessel des Kalorimeters C200 auf die drei Aufnahmebolzen gesetzt.

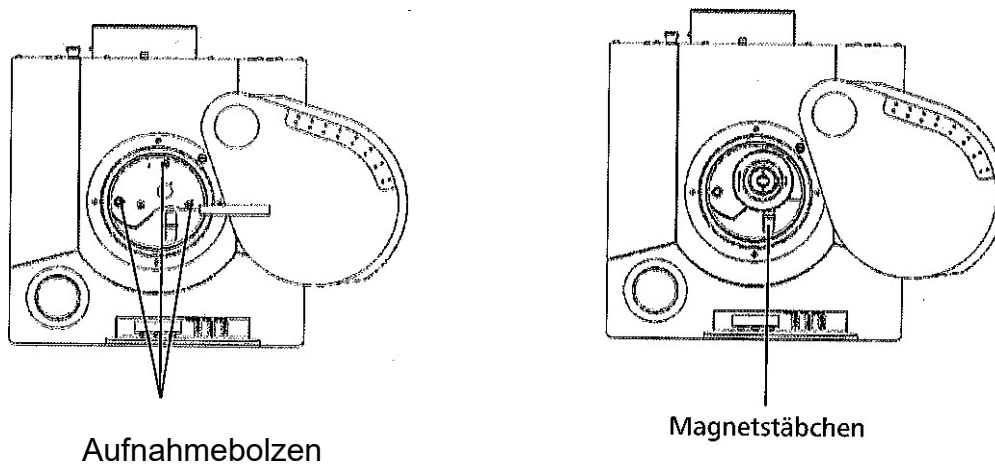


Abbildung 3: Darstellung des Innenkessels des Kalorimeter C 200 [IKA]

Beschreibung des IKA A 200 Auto [IKA]:

Das C 200 Auto Package ermöglicht den Betrieb des C 200 mit komplett automatisiertem Wasserkreislauf und eignet sich speziell für Labore mit niedriger Probenanzahl. Das Wasser zirkuliert in einem geschlossenen Kreislauf und wird durch den Umwälzkühler RC 2 basic auf einer konstanten Temperatur gehalten. Dies verkürzt die Versuchsvorbereitungszeit für den Anwender und führt zu noch besser reproduzierbaren Ergebnissen.

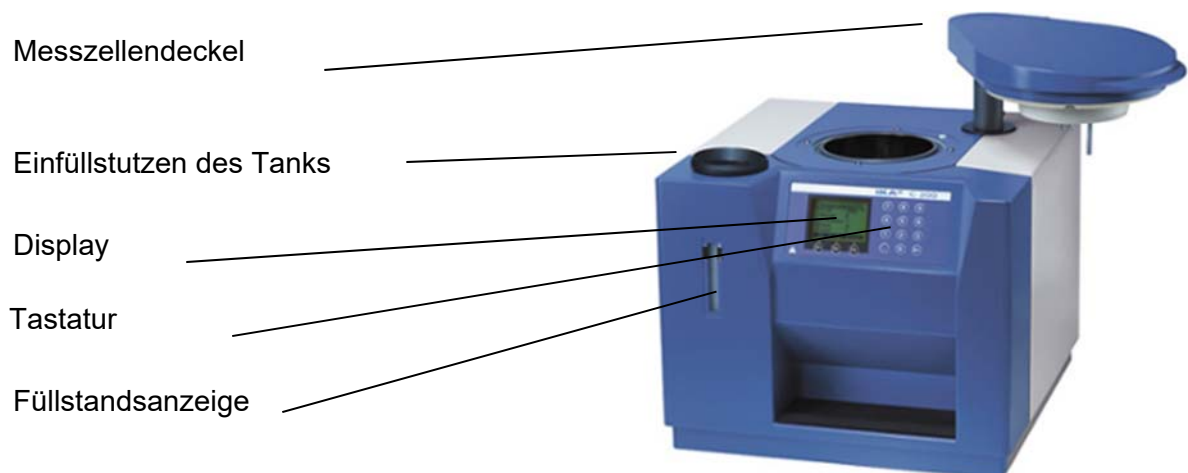


Abbildung 4: Das Versuchskalorimeter [IKA200]

Das C 200-System lässt sich auch mit der IKA-Kalorimeter-Software CalWin C 6040 betreiben. Mit dieser Steuer- und Auswertesoftware kann der Messablauf überwacht und visualisiert werden. Auch Datenexport und weitere Verarbeitung in Excel und/oder Word etc. sind möglich. Die Temperaturentwicklung wird im Minutentakt angezeigt. Die Berechnung des Brennwertes erfolgt automatisch.

Nach der Messung öffnen Sie den Deckel, der Innenkessel wird automatisch entleert. Entnehmen Sie das Aufschlussgefäß und entfernen Sie den Zündadapter. Das Aufschlussgefäß wird mit dem Entlüftungsknopf unter einem Laborabzug entspannt. Danach kann die Bombe geöffnet und gründlich gereinigt werden. Kontrollieren Sie den Tiegel auf Anzeichen unvollständiger Verbrennung. Bei unvollständiger Verbrennung ist das Versuchsergebnis zu verwerfen. Der Versuch ist zu wiederholen.

Zur Beendigung des Versuches sind Computer, Kalorimeter und Thermostat auszuschalten und das Hauptventil der Sauerstoffflasche zu schließen.

Folgen Sie der Menüführung bzw. den Hinweisen des Praktikumpersonals.