

## Versuch Nr. 2

### Kalorimetrie - Bombenkalorimeter (Bestimmung von Verbrennungswärmen)

#### 1. Grundlagen

Die Thermochemie ist die Lehre von den Wärmeeffekten, die chemische Reaktionen, Lösungsvorgänge und Phasenumwandlungen begleiten. Eine der wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiet der Thermodynamik war eine Publikation von Lavoisier und Laplace aus dem Jahre 1780. In dieser Arbeit beschrieben die Autoren ein Eiskalorimeter, in dem sie die durch Verbrennung von Kohlenstoff erzeugte Wärme durch die abgeschmolzene Eismenge bestimmten. Der von ihnen ermittelte Wert von  $-413,6 \text{ kJ/mol}$  ist in erstaunlich guter Übereinstimmung mit dem heutigen Wert von  $-393,5 \text{ kJ/mol}$ . Die bei einem mit Wärmeaustausch verbundenem Vorgang freigesetzte Wärmemenge hängt immer von den äußeren Bedingungen ab, unter denen dieser Vorgang abläuft. Für die Bestimmung von Reaktionswärmern sind die Zustandsgrößen Druck und Volumen von entscheidender Bedeutung. Bleibt während der Reaktion das Volumen konstant (isochore Zustandsänderung), so gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dU = \delta Q + \delta A \quad (1)$$

Mit  $\delta A = -pdV$  ergibt sich, da  $dV = 0$

$$dU = \delta Q_V \quad (2)$$

Die bei konstantem Volumen gemessene Reaktionswärme entspricht somit der Änderung der inneren Energie  $\Delta U$  des reagierenden Systems. Diese Bedingung wird durch eine geschlossene Kalorimeterbombe erfüllt.

Bleibt während der Reaktion der Druck konstant (offenes Kalorimetergefäß, isobare Zustandsänderung), so entspricht die gemessene Reaktionswärme der Enthalpieänderung  $\Delta H$ .

$$dH = dU + Vdp + pdV \quad (3)$$

$$dH = dQ - pdV + Vdp + pdV \quad (4)$$

$$dH = dQ + Vdp \quad (5)$$

bzw., da  $dp = 0$  ist

$$dH = dQ_p \quad (6)$$

Da die mit einer geschlossenen Kalorimeterbombe gemessenen Reaktionswärmern nur  $\Delta U$  liefern, muß die Reaktionsenthalpie aus dieser berechnet werden. Aus der Definitionsgleichung der Enthalpie (3) erhält man:

$$\Delta_R H = \Delta_R U + \Delta(pV) \quad (7)$$

Unter  $\Delta(pV)$  wird die Änderung des Produktes  $pV$  im gesamten System, also der Summe der  $pV$ -Werte aller Reaktionsteilnehmer verstanden. Wenn sowohl die Edukte als auch die Produkte flüssig oder fest sind, kann  $\Delta(pV)$  vernachlässigt werden. Wenn in der Reaktion Gase auftreten, hängt  $\Delta(pV)$  von der Änderung der Molzahlen der Gase  $n$  während der Reaktion ab. Nach dem idealen Gasgesetz gilt dann:

$$\Delta(pV) = RT\Delta n \quad (8)$$

Mit Hilfe von Gleichung (7) ergibt sich

$$\Delta_R H = \Delta_R U + RT\Delta n \quad (9)$$

Eine unmittelbare Konsequenz des 1. Hauptsatzes ist die Unabhängigkeit von  $\Delta H$  und  $\Delta U$  vom Reaktionsweg, da es sich bei der Enthalpie und der inneren Energie um Zustandsfunktionen handelt. Dieses von G.H. Hess aufgestellte Prinzip (1840 Satz der konstanten Wärmesummen) erlaubt es, Reaktionswärmern, die nicht direkt gemessen werden können, rechnerisch zu bestimmen.

Die Standardbildungsenthalpie einer Substanz ist die Reaktionswärme, die man bei der Bildung dieser Substanz aus den Elementen bestimmt. Sowohl die Ausgangs- als auch die Endprodukte müssen im Standardzustand vorliegen. Der Standardzustand einer reinen Substanz ist die bei einem Druck von  $10^5$  Pa (1 bar) und 298,15 K stabilste Modifikation. Die Enthalpie für chemische Elemente in ihrem Standardzustand wurde willkürlich gleich null gesetzt.

Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpie ergibt sich durch Differentiation:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad \Delta_R C_p = \sum \nu_i C_{p_i} \quad (10)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt:

$$\Delta_R H_{T_2} = \Delta_R H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_R C_p(T) dT \quad (11)$$

Mit Hilfe der Gleichung (11) läßt sich die Reaktionsenthalpie einer Reaktion von einer Temperatur auf eine andere umrechnen, wenn die spezifischen Wärmekapazitäten der Edukte und Produkte bekannt sind (Kirchhoffscher Satz).

Bei kalorischen Messungen unterscheidet man allgemein den Heizwert und den Brennwert der untersuchten Substanz. Als Brennwert  $H_0$  bezeichnet man den Quotienten aus der bei vollständiger Verbrennung eines Brennstoffes freiwerdenden Wärmemenge und dem Gewicht des Brennstoffes. Das bei der Verbrennung entstehende Wasser kondensiert vollständig (Einheit J/g). Der Heizwert  $H_U$  entspricht dem Brennwert, jedoch ist das Wasser nicht kondensiert (Einheit J/g). Die Kondensationswärme des Wassers wird nicht an das Kalorimeter abgegeben.

## 2. Zum Versuch

Das in diesem Versuch verwendete adiabatische Kalorimeter der Firma IKA besteht im Wesentlichen aus einem äußeren Kalorimetergefäß (Bombengefäß), der Verbrennungsbombe sowie dem Thermometer (Abb. 1). Während des Versuchs wird die Temperatur des äußeren Kalorimeters durch eine elektronische Steuerung genau der Temperatur des Bombengefäßes mit Hilfe einer trägheitslosen Ionenheizung nachgeführt, wodurch die Wärmeverluste des Bombengefäßes vernachlässigt werden können. Zur Temperaturmessung steht ein Präzisionsthermometer zur Verfügung (Genauigkeit:  $\pm 0,005$  °C).

Die Bestimmung der Verbrennungswärme einer Substanz verlangt höchste Sorgfalt beim Arbeiten, da sehr viele Fehlermöglichkeiten bestehen, die durch sauberes Arbeiten vermieden werden können. Mit Hilfe der Methode lassen sich Verbrennungswärmen mit einer Genauigkeit von 0,1 % bestimmen.

**Bei der Durchführung des Versuchs sollten die folgenden Grundregeln eingehalten werden:**

- Sauberer Arbeitsplatz:

Da kleinste Verunreinigungen zu großen Abweichungen führen können, sollten keine Chemikalien auf dem Arbeitstisch zu finden sein. Sollten Chemikalien versehentlich verschüttet werden, sind sie sofort zu entfernen, da diese ein Gefahrenpotential für Ihre Gesundheit und die Ihrer Kommilitonen darstellen. Sie sollen auf keinen Fall in die Vorratsbehälter zurückgeschüttet, sondern in die Behälter für Feststoffabfälle (Lösungsmittelabfälle) entsorgt werden. Vorratsflaschen sind nach Gebrauch wieder zu verschließen.

- Wägefehler:

Zur Vermeidung von Wägefehlern sollten Sie die Wägungen mehrfach durchführen. Die hierbei entstehenden Fehler sind bei der Fehlerrechnung zu berücksichtigen. Berechnen Sie die Einwaagen derart, daß die zu erwartende Temperaturerhöhung etwa 2-3 °C beträgt.

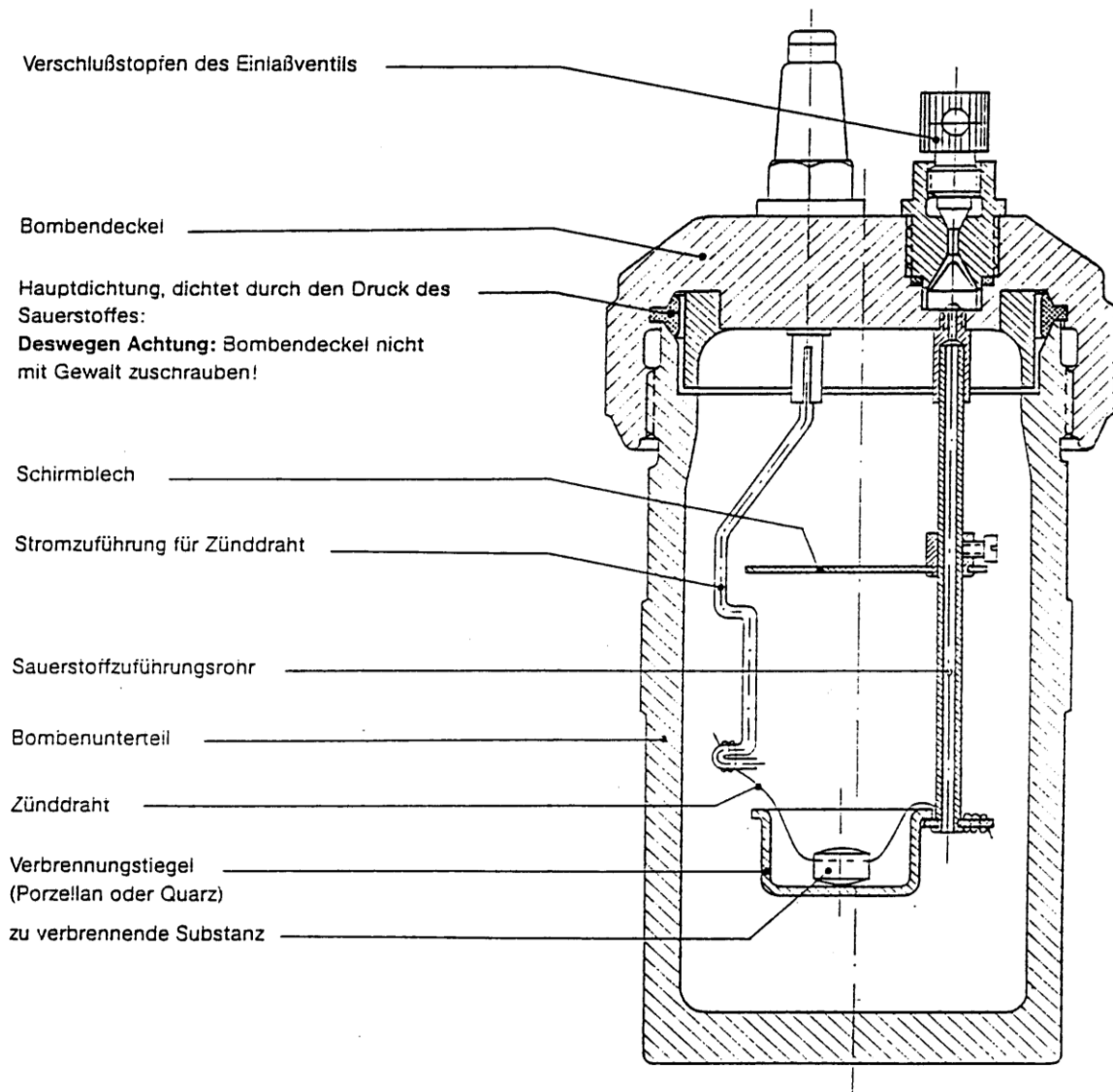


Abb. 1: Schematische Darstellung des verwendeten Kalorimetergefäßes. Die Höhe des zylindrischen Bombenvolumens beträgt 12 cm und der Durchmesser 5 cm.

### 3. Versuchsdurchführung

#### 1. Vorbereitung der Messung:

- Kühlwasserleitung des Kalorimeters öffnen.
- Innenkessel mit Wasser füllen, bis das Gesamtgewicht Innenkessel + Wasser 2160 g beträgt. Die erforderliche Genauigkeit beträgt  $\pm 0,1$  g.
- Kalorimeterbombe vorbereiten:

Hierzu wird die zu verbrennende Substanz mit Hilfe eines Schraubstocks zu einer Pille gepreßt, in deren Mitte der Zünddraht (ca. 15 cm) verläuft. Das Gewicht der Pille mit dem Zünddraht wird auf der Analysenwaage genau bestimmt. Die Substanz wird in die Bombe eingebracht und der Zünddraht an den vorgesehenen Stellen befestigt (siehe Abb. 1).

Anschließend werden 5 ml dest. Wasser in das Bombenunterteil einpipettiert, um zu gewährleisten, daß das bei der Verbrennung entstehende Wasser vollständig kondensiert. Danach wird die Kalorimeterbombe geschlossen und über das Einlaßventil bei geöffnetem Auslaßventil mit Sauerstoff gespült (ca. 1 Minute), um den Luftstickstoff aus dem Bombeninnern zu entfernen. Das Auslaßventil wird anschließend geschlossen und ein Sauerstoffdruck von 30 bar eingestellt. Zur Gewährleistung eines vollständigen Druckausgleichs zwischen Druckminderer und Kalorimeterbombe wird 3 Minuten gewartet. Das Ventil am Druckminderer wird geschlossen und die Verschlußschraube der Einfüllkapillare schnell geöffnet. Das Rückschlagventil verhindert ein Ausströmen des Sauerstoffs aus der Bombe. Die so vorbereitete Bombe wird nun in den Innenkessel eingebracht und die Zündkabel des Gerätes angeschlossen. Das Kalorimeter wird geschlossen, wobei darauf zu achten ist, daß der Deckelrand nicht naß wird, da dies durch die Verdunstungskälte zu einer Temperaturdrift im adiabatischen System führt.

- Temperatenausgleich zwischen Kalorimeterbombe und Innenkessel abwarten. Danach wird die Vorkurve der Messung aufgenommen, wobei alle 30 Sekunden die Temperatur notiert wird (Die Temperatur sollte sich um nicht mehr als etwa 0.01 K/30 s ändern). Nach 5 Minuten kann der Zündschalter an der Vorderseite des Kalorimeters betätigt werden. Die über dem Zündschalter liegende Lampe leuchtet nach erfolgreicher Zündung hell auf. Die Temperatur wird weiterhin alle 15 Sekunden abgelesen und notiert. Nach ca. 15 Minuten kann der Versuch abgebrochen werden.

Das Kalorimeter kann nun wieder geöffnet werden, wobei darauf zu achten ist, daß das Beckmann-Thermometer nicht beschädigt wird. Die Kalorimeterbombe kann nach Öffnen des Auslaßventils aufgeschraubt und für die nächste Messung gereinigt werden.

## 2. Kalibrierung des Kalorimeters:

Hierzu wird die Energie bestimmt, die im Kalorimeter eine definierte Temperaturerhöhung hervorruft. Dies geschieht am besten durch die Verwendung elektrischer Energie, da sie mit sehr hoher Genauigkeit gemessen werden kann. Eine andere Methode verwendet Kalibriersubstanzen, deren Verbrennungswärmen genau bekannt sind und in Standardtabellen nachgeschlagen werden können.

## 3. Bestimmung der Reaktionswärme einer chemischen Reaktion:

Die chemische Reaktion, die die zu messende Temperaturerhöhung im Kalorimeter verursacht, muß genau bekannt sein, d.h. die Stöchiometrie der Reaktion muß eindeutig sein.

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters wird Benzoesäure als Kalibriersubstanz verwendet. Der Brennwert bei einem Sauerstoffdruck von 30 bar und einer Zugabe von 5 ml Wasser wird vom National Bureau of Standards and Technology (NIST) mit

26473 J/g (20°C) bzw. 26464 J/g (25°C) angegeben. Der Brennwert des Zünddrahtes beträgt 2,69 J/cm.

#### 4. Aufgabenstellung

1. Überschlagen Sie wieviel Benzoesäure benötigt wird, damit die gemessene Temperaturdifferenz im Kalorimeters 3 K beträgt. (Die Masse des äußeren Kalorimetergefäßes beträgt 504 g, die der Kalorimeterbombe 2530 g; Annahme: die Objekte bestehen komplett aus Eisen)
2. Wie groß muss der Sauerstoffdruck in der Bombe mindestens sein, um 1g Benzoesäure bzw. 1g Saccharose vollständig zu verbrennen?
3. Bestimmen Sie anhand von zwei Kalibriermessungen die Wärmekapazität des Kalorimetersystems.
4. Bestimmen Sie mit Hilfe der gemessenen Wärmekapazität des Kalorimetersystems die Verbrennungswärme von Saccharose (2 Messungen!).
5. Legen Sie in einer ausführlichen Fehlerrechnung die Größe der möglichen Fehlerquellen fest und vergleichen Sie diese Werte mit den experimentellen Abweichungen. Interpretieren Sie Ihre Ergebnisse.
6. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpien pro Formelumsatz der vorliegenden Verbrennungsreaktionen unter Verwendung der Daten aus Standardtabellenwerken bei 298 K und bei 1000 K.

Tabelle 1: Daten zur Temperaturabhängigkeit der molaren Wärmekapazität  $C_p = a + b \cdot T + c/T^2$  (n.b. = nicht bekannt)

	a [ $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ]	b [ $J \cdot K^{-2} \cdot mol^{-1}$ ]	c [ $J \cdot K \cdot mol^{-1}$ ]
O <sub>2</sub>	29,96	$4,18 \cdot 10^{-3}$	$- 1,67 \cdot 10^5$
CO <sub>2</sub>	44,22	$8,79 \cdot 10^{-3}$	$- 8,62 \cdot 10^5$
H <sub>2</sub> O	75,48	0	0
Saccharose	341,86	$3,16 \cdot 10^{-3}$	n.b.
Benzoesäure	146,80	n.b.	n.b.

#### Literatur:

1. P.W. Atkins: Physikalische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987
2. G. Wedler: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985
3. W. Hemminger, G. Höhne: Grundlagen der Kalorimetrie, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1979