

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
- Zusammenhang zwischen $\Delta_R H$ und $\Delta_R U$
- Druckabhängigkeit von $\Delta_R H$, $\Delta_R U$ und $\Delta_R G$.

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:

Man betrachte die (gehemmte) chemische Reaktion



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 Autoklaven, 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 man die Stoffmengenänderungen $dn_i = \nu_i d\xi$ ersetzen, so dass sich für die Änderung der Inneren Energie ergibt.

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

Die molare Reaktionsenergie $\Delta_R U = (\partial U / \partial \xi)_{V,T}$ hängt dabei im allgemeinen ebenfalls von der Zusammensetzung ab, so dass 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 man durch Aufhebung der Reaktionshemmung einen vollständigen Umsatz der Edukte (organische Verbindung + Sauerstoff) zu den Produkten (Wasser + Kohlendioxid) erzielen und somit die Verbrennungsenergie bestimmen.

Dazu bringt man den Autoklaven bzw. die kalorimetrische Bombe mit der Reaktionsmischung in ein Wasserbad, 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 faßt man alle beteiligten Wärmekapazitäten zur Kalorimeterkonstanten C_{Kal} zusammen, so dass 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.

Hält man die Umgebungstemperatur bei solchen schnell verlaufenden Verbrennungsreaktionen annähernd konstant, 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. 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.

Sorgt man dafür, dass durch eine entsprechend geregelte Heizung im Mantel um das eigentliche Kalorimetersystem die Temperaturdifferenz zwischen beiden auf Null gehalten wird, so dass man den Energiefluss unterbindet, 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, setzt man in die Beziehung $\Delta_R H = (\partial H / \partial \xi)_{p,T}$ die Definitionsgleichung für die Enthalpie $H = U + pV$ ein:

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

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. Beachtet man, dass der Druck p vom Volumen V und der Reaktionslaufzahl ξ abhängt, dann kann man mit Hilfe der Kettenregel den Ausdruck für $(\partial U / \partial \xi)_{T,p}$

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

umformen. Damit erhält man folgenden 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 man in guter Näherung den Einfluss der Volumina der kondensierten Phasen auf $\Delta_R V$ gegenüber den Volumina der beteiligten Gasphasen vernachlässigen. Nimmt man zusätzlich an, 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 man erhält mit Hilfe des idealen Gasgesetzes

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

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. Man muss also auf Standardbedingungen umrechnen, um aus der experimentell bestimmten molaren Verbrennungsenergie $\Delta_c U$ die molare Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_c H^0$ berechnen zu können, d.h. man muss die Druckabhängigkeit von $\Delta_c H$ kennen

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

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 Bindungsinckremente 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 Bindungsinckrementen 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^i nur für gasförmige Stoffe gelten, im Experiment aber feste Benzoesäure verbrannt wird und man somit die molare Sublimationsenthalpie von Benzoesäure in der Berechnung von $\Delta_M H$ berücksichtigen muss.

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

(v_i' ... Anzahl der jeweiligen Bindungen) Ebenso lässt sich die molare Mesomerieenthalpie über Bindungsenthalpie-Inckremente 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:

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

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. 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) so wie aus dem Temperaturverlauf (graphisch, Flächenausgleichsverfahren) und der vom Computer angegebenen Wärmekapazität (C-Wert) und Fremdwärme (Q-Fremd) jeweils die molare Verbrennungsenergie und vergleichen Sie diese beiden Werte miteinander und mit Literaturwerten!
3. Berechnen Sie die molare Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_C H^0$ von Benzoesäure und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten!
4. (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!
5. Berechnen Sie (a) die molare Standardverbrennungs- oder (b) Standardbildungsenthalpien der gasförmigen Verbindung aus den Inkrementsystemen für die Standardverbrennungs- bzw. Standardbindungsenthalpien
6. 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 mit Literaturwerten (auch größerer und kleinerer π -Systeme)!

Durchführung der Messungen:

Die Messungen erfolgen in einem IKA-Kalorimeter C 4000 A. Die Kalibrierung des Kalorimeters ist bereits erfolgt und die Kalorimeterkonstante ist im zum Gerät gehörenden Computerprogramm X428D2 enthalten.

Um das Gerät zu stabilisieren, sollte das Kalorimeter etwa eine Stunde vor dem eigentlichen Versuchsbeginn eingeschaltet werden. Dann ist der Deckel des Kalorimeters zu öffnen und zur Seite zu schwenken. In den Wasserbehälter werden 1,8 l Wasser eingefüllt, welches zuvor in einem Becherglas (3 l) auf einer Heizplatte auf 26...27 °C erwärmt wurde.

Dann werden das zu verwendende Verbrennungsquarzschälchen und danach in diesem Schälchen auf der Analysenwaage etwa 0,27 g Substanz abgewogen. Anschließend wird die abgewogene Substanz in die Tablettenpresse hineingeschüttet und die Pille gepresst. (Nicht zu stark pressen, da sonst keine vollständige Verbrennung!) Durch Öffnen des Bodenverschlusses kann nun die Pille aus der Presse gedrückt werden. Man entfernt vorsichtig anhaftende lose Substanzteilchen mit einem Pinsel und wiegt die Pille wiederum auf der Analysenwaage.

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, ein Zünddraht in beide Polstangen eingeklemmt und daran ein Baumwollfaden vorsichtig angeknötet. Man gibt 5 ml des-

tilliertes Wasser in die Bombe (damit wird eine gesättigte Wasserdampfatosphäre in der Bombe von Anfang an gewährleistet ist, so dass alles bei der Verbrennung gebildete Wasser in flüssiger Form anfällt und die Verbrennungsgase sich in diesem Wasser lösen können). Danach wird der Deckel in die Bombe eingesetzt und der Überwurfing mit der Hand fest angezogen.

Die Bombe wird dann an die Sauerstoff-Füllstation angeschlossen und bei etwas geöffnetem Auslassventil der Bombe durch vorsichtiges Herunterdrücken des Beschickungshebels durch einen leichten Sauerstoffstrom die Luft aus der Bombe herausgespült. Das ist notwendig, um Verfälschungen des Verbrennungsergebnisses durch Oxidation des Luftstickstoffs zu vermeiden. Dann wird das Auslassventil der Bombe geschlossen und durch Herunterdrücken des Einlasshebels 30 bar Sauerstoffdruck aufgegeben.

Hinweis: Die Ventile nur im Beisein des Praktikumsbetreuers betätigen!!!

Position	Bezeichnung
1	Isolierbuchse
2	Auslassventil
3	O-Ring
4	Druckring
5	Überwurfmutter
6	Bombendeckel
7	Dichtungsscheibe
8	Bombenunterteil
9	Elektrode
10	Schlitzmutter
11	Lagerbuchse
12	Flachdichtung
13	Gummifeder
14	Sprengring
15	Dichtungsring
16	Klemmnippel
17	Schalenträger

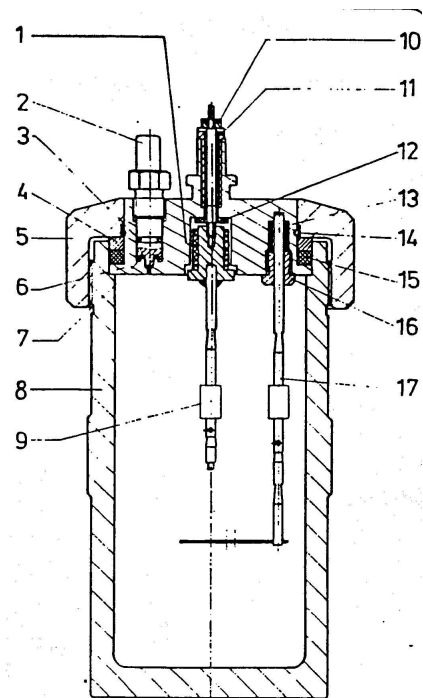
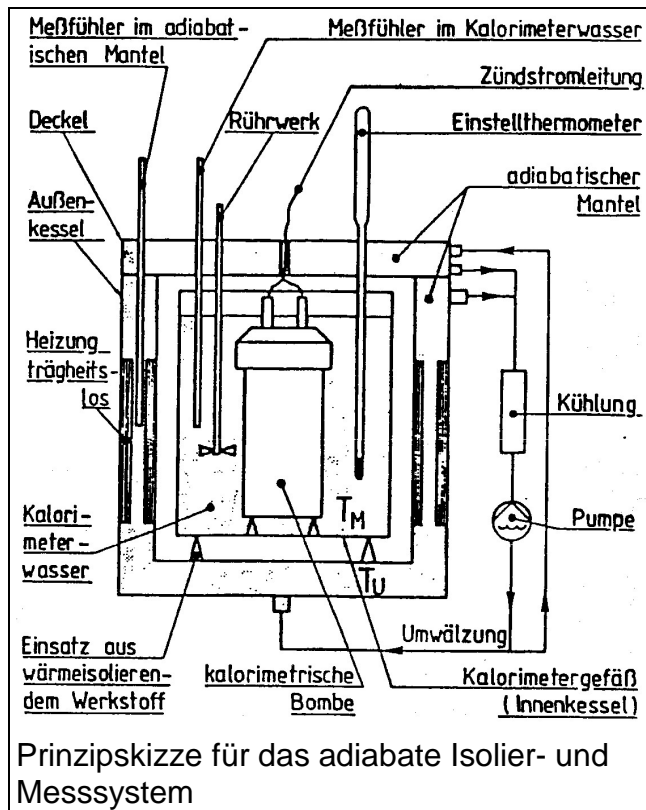


Abb.2: Schnittzeichnung der Verbrennungsbombe

Die Bombe wird in das Wasserbad im Kalorimeter eingesetzt. Sie muss dabei bis auf die herausragenden Ventile vollständig vom Wasser bedeckt sein, und das Auslassventil muss sich rechts neben dem Einlassventil befinden. Nun wird der Deckel des Kalorimeters eingeschwenkt und zum Verschließen abgesenkt. Die grüne LED zeigt die ordnungsgemäße Betriebsbereitschaft einschließlich der richtigen Kontaktierung des Zünddrahtes an. Es erfolgt nun der automatische Temperaturangleich zwischen Bombe und Kalorimeter. Die adiabatische Arbeitsweise ($\Delta T \approx 0$ zwischen adiabatem Mantel und dem Wasserbad als Wärmespeicher) wird durch direkte elektrolitische Heizung (trägheitslos!!) im adiabaten Mantel über eine Zweipunktregelung erreicht (die Anzeige am Amperemeter soll während der Heizperioden etwa 9 A betragen).

Jetzt sollte man den Probenzähler links am Kalorimeter um 1 höher setzen, um für die Computerbedienung den richtigen Wert eingeben zu können. Wenn an der Temperaturanzeige nur noch relativ geringe Änderungen angezeigt werden, ist der zugehörige Computer einzuschalten. Man folge der Menüführung bzw. den Hinweisen des Praktikumsbetreuers. Wenn die Temperaturdrift über mindestens drei Anzeigeintervalle $< 0,5 \text{ mK}\cdot\text{min}^{-1}$ nacheinander beträgt, erfolgt automatisch die Zündung (die gelbe LED-Anzeige leuchtet auf!).



Nach dieser Vorperiode erfolgt mit dem Erwärmen des Kalorimeters durch die Verbrennungswärme die Hauptperiode. Wenn der Temperaturengleich nahezu erfolgt ist, beginnt die Nachperiode. Der Versuch beendet sich automatisch, wenn wiederum über mindestens drei Anzeigeintervalle $\Delta T < 0,5 \text{ mK}\cdot\text{min}^{-1}$ beträgt und wird durch ein akustisches Signal angezeigt.

Danach ist die Leertaste des Computers zu betätigen und der Menüführung und den Angaben des Betreuers zu folgen. Nach allen geforderten Eingaben erfolgt automatisch der Ausdruck der Ergebnisse.

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

schließen. Dann wird die Bombe vorsichtig aus dem Wasserbad herausgenommen, abgetrocknet und das Auslassventil etwas geöffnet, um den überschüssigen Sauerstoff abblasen zu lassen. Im Anschluss wird die Bombe geöffnet und im Normalfall gesäubert und getrocknet.

Sind im Quarzschälchen merkliche Mengen Ruß verblieben, lässt man das Schälchen einige Minuten im Exsikkator trocknen, führt auf der Analysenwaage eine Kontrollwägung durch, trocknet erneut einige Minuten und wägt erneut. Ist zwischen den beiden Wägungen keine Differenz vorhanden, kann man den Ruß entfernen und erneut wägen. Aus der Differenz der Massen erhält man die Masse des unverbrannten Kohlenstoffs. Mit der spezifischen Verbrennungswärme des Kohlenstoffs multipliziert, kann man das Messergebnis korrigieren.