

Verbrennungsenergie

Theorie

In der Thermochemie ist die molare Verbrennungswärme die allgemeine Bezeichnung für die bei der vollständigen Verbrennung von einem Mol eines Stoffes freiwerdende Wärmemenge. Die eigentliche molare Verbrennungswärme ist exakt – je nach den äußeren Bedingungen – als molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_{T,p}H$, bei konstantem Druck p und konstanter Temperatur T , bzw. molare Verbrennungsenergie $\Delta_{T,V}U$, bei konstantem Volumen V und konstanter Temperatur T , zu bezeichnen.

Die Bestimmung der Verbrennungsenergie erfolgt bei diesem Versuch in einem Bombenkalorimeter, einem System konstanten Volumens mit thermisch isolierten Wänden. Gemäß dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik gilt für isochore Vorgänge in geschlossenen Systemen $\Delta U = W + Q$, wobei W die am System verrichtete oder freiwerdende Arbeit und Q die dem System zugeführte oder abgeführte Wärme ist. Bei adiabatischen isochoren Prozessen ohne Arbeitsverrichtung findet keine Änderung der inneren Energie statt: $Q = W = 0$, somit $\Delta_{T,V}U = 0$. In dem Kalorimeter wird die Verbrennungsenergie $\Delta_{T,V}U$ durch die mit einer Temperaturerhöhung verknüpftem Änderung der inneren Energie $\Delta U'$ kompensiert: $\Delta_{T,V}U = -\Delta U' = -C_W \cdot \Delta T$; C_W ist der Wasserwert des Kalorimeters, der durch Eichung bestimmt werden muss.

Die Verbrennungsenthalpie ergibt sich zu $\Delta_{T,p}H = \Delta_{T,V}U + \Delta_T(p \cdot V)$; $\Delta_T(p \cdot V)$ ist die Differenz der Produkte aus Druck und Volumen des Systems nach (Index n) und vor (Index v) der Verbrennung. Vernachlässigt man das Volumen fester gegenüber dem Volumen gasförmiger Phasen und sieht die Gase als näherungsweise ideal an, so gilt mit dem idealen Gasgesetz: $\Delta_T(p \cdot V) = p_n \cdot V_n - p_v \cdot V_v \approx p_n \cdot V - p_v \cdot V \approx (n_n - n_v) \cdot R \cdot T = \Delta n \cdot R \cdot T$. Somit kann $\Delta_T(p \cdot V)$ bei chemischen Reaktionen näherungsweise idealer Gase in geschlossenen Systemen bei konstanter Temperatur aus der Differenz der Stoffmengen der Gase nach und vor der Reaktion ermittelt werden.

Unter der Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ einer chemischen Verbindung in einem bestimmten Zustand versteht man den Enthalpieunterschied, der bei der chemischen Reaktion der Synthese von einem Mol dieser Verbindung in dem vorgegebenen Zustand aus den Elementen zwischen dem Endprodukt und den Edukten unter Standardbedingungen existiert.

Die bisher aufgeführten Größen sind Zustandsfunktionen, d.h. der Weg auf dem sie erreicht werden ist nicht relevant für deren Wert. Nach dem 1840 experimentell von Germain Henri Hess (1802-1850) gefundenen "Gesetz der konstanten Wärmesummen" ist die Reaktionswärme eines chemischen Gesamtvorgangs durch den Anfangs- und Endzustand eindeutig bestimmt, sie ist unabhängig von der Reihenfolge der Teilvorgänge.

Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Verbrennungsenergie, sowie die Berechnung der Verbrennungsenthalpie und der Standardbildungsenthalpie einer organischen Kohlenstoffverbindung.

Im ersten Versuchsteil erfolgte mittels Verbrennung von Benzoesäure, deren Verbrennungsenergie bekannt war, die Bestimmung des Kalorimeterwasserwertes; aus zwei Bestimmungen wurde der Mittelwert gebildet.

Für den zweiten Versuchsteil war die Bestimmung der Verbrennungsenergie einer unbekannt Substanz geplant, da diese jedoch nur unter starker Rußbildung verbrannte, somit die Verbrennungsenergie nicht bestimmt werden konnte, erfolgte eine exemplarische Messung mit Benzoesäure.

Die jeweiligen Messungen folgten nachstehendem Schema: Zunächst wurde aus der zu verbrennenden Substanz ein Brikett mit eingepresstem Nickelzünddraht (10 mg) mittels einer Handpresse hergestellt, gewogen und mit dem Zünddraht an dem Poldraht der Bombe befestigt. Die mit 5 mL Wasser versehene Bombe wurde geschlossen, mit Sauerstoff (technisch) gespült und in das Kalorimeter gesetzt. Nach dem Anschließen der elektrischen Anschlüsse, dem Einschalten des Rührers und dem Verschließen des Kalorimeters wurde ca. 10 min gewartet, bevor mit dem Temperaturablesen begonnen wurde. Zur zehnten Minute der Ablesezeit wurde die elektrische Zündung vorgenommen. Die Temperaturwerte wurden noch ca. 10 min nach dem Temperaturmaximum im Kalorimeter aufgenommen und gegen die Zeit aufgetragen. Danach wurde die Bombe aus dem Kalorimeter geholt, die elektrischen Anschlüsse wurden entfernt und nach dem Öffnen wurde der restliche Zünddraht gewogen und die Salpetersäure enthaltende Flüssigkeit mittels 0,1 molarer Natronlauge titriert. Dies war erforderlich, da ein Teil des eingeschlossenen Stickstoffs und des Nickeldrahtes ebenfalls verbrannt wurden und dieser Beitrag zur Temperaturerhöhung vom Gesamtwert abgezogen werden muss, um den reinen Benzoesäureanteil zu erhalten. Zur Ermittlung der Temperaturdifferenz ΔT des Kalorimeters, das zum einen träge reagiert und zum anderen einen geringen Wärmeaustausch mit der Umgebung aufweist, wurde eine graphische Extrapolation an der aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve vorgenommen. Alle relevanten Daten und Diagramme sind im Anhang festgehalten.

Der Wasserwert ergibt sich unter Berücksichtigung der Verbrennung von Stickstoff und Nickel bei bekannten Verbrennungsenergieen $\Delta_{T,V}\tilde{U}$ zu:

$$C_W = -\Delta T^{-1} \cdot [\Delta_{T,V}\tilde{U}_B \cdot m_B + \Delta_{T,V}\tilde{U}_{Ni} \cdot m_{Ni} + \Delta_{T,V}\tilde{U}_N \cdot V_{NaOH}] = \underline{\underline{13434,416 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}}}$$

Der theoretisch zu erwartende Fehler des Wasserwertes setzt sich wie folgt zusammen:

$$\left| \frac{\Delta C_W}{C_W} \right| = 2 \cdot \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + \left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right|$$

Da der Beitrag von $\Delta_{T,V}\tilde{U}_{Ni} \cdot m_{Ni} + \Delta_{T,V}\tilde{U}_N \cdot V_{NaOH}$ nur 0,05 % des Gesamtwertes ausmacht, kann sein Fehler vernachlässigt werden, somit ergibt sich $|\Delta C_W / C_W|$ zu 1,3 %.

Die molare Verbrennungsenergie der Benzoesäure ergibt sich unter Berücksichtigung der Verbrennung von Stickstoff und Nickel bei bekannter Stoffmenge n_B der verbrannten Benzoesäure zu:

$$\Delta_{T,V}\tilde{U}' = [-C_W \cdot \Delta T - \Delta_{T,V}\tilde{U}_{Ni} \cdot m_{Ni} - \Delta_{T,V}\tilde{U}_N \cdot V_{NaOH}] \cdot n_B = \underline{\underline{-3236902 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Der theoretisch zu erwartende Fehler setzt sich wie folgt zusammen:

$$\left| \frac{\Delta(\Delta_{T,V}\tilde{U}')}{\Delta_{T,V}\tilde{U}'} \right| = \left| \frac{\Delta C_W}{C_W} \right| + 2 \cdot \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + \left| \frac{\Delta m_B}{m_B} \right|$$

Da der Beitrag von $\Delta_{T,V}\tilde{U}_{Ni} \cdot m_{Ni} + \Delta_{T,V}\tilde{U}_N \cdot V_{NaOH}$ nur 0,08 % des Gesamtwertes ausmacht, kann sein Fehler vernachlässigt werden, somit ergibt sich $|\Delta(\Delta_{T,V}\tilde{U}') / \Delta_{T,V}\tilde{U}'|$ zu 2,7 %.

Die molare Verbrennungsenthalpie ergibt sich zu $\Delta_{T,p}H = \Delta_{T,V}\tilde{U}' + \Delta_T(p \cdot V) / n_B = \Delta_{T,V}\tilde{U}' + (n_n - n_v) \cdot R \cdot T / n_B$. Aus der Reaktionsgleichung, $C_7H_6O_2(s) + 7,5 O_2(g) \rightarrow 7 CO_2(g) + 3 H_2O(f)$, ergibt sich $(n_n - n_v) = -0,5$, somit folgt für $T = 295 \text{ K}$: $\Delta_{T,p}H = \underline{\underline{-323,812 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$.

Der theoretische Fehler beträgt $|\Delta(\Delta_{T,p}H) / \Delta_{T,p}H| = |\Delta(\Delta_{T,V}\tilde{U}') / \Delta_{T,V}\tilde{U}'| = 2,7\%$, da $\Delta(p \cdot V) \cdot n_s^{-1}$ nur 0,04 % des Gesamtwertes ausmacht und zu vernachlässigen ist.

Die Standardbildungsenthalpie ergibt sich gemäß dem Heß'schen Satz zu:

$$\Delta_f H_B^\circ = 3 \cdot \Delta_f H_W + 7 \cdot \Delta_f H_K - \Delta_{T,p}H^\circ = \underline{\underline{-372,753 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}}$$

Der Literaturwert beträgt $\Delta_f H_B^\circ = -383,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, somit ist $|\Delta(\Delta_f H_B^\circ) / \Delta_f H_B^\circ| = \underline{\underline{2,87\%}}$.

Der theoretische Fehler $|\Delta(\Delta_f H_B^\circ) / \Delta_f H_B^\circ| = |\Delta(\Delta_{T,p}H) / \Delta_{T,p}H| = 2,7\%$ ist in der gleichen Größenordnung wie der tatsächliche Fehler, so dass andere Fehlerquellen, wie zum Beispiel die Näherungsvoraussetzung für die Formeln, keinen all zu großen Einfluss hatten und eine gute Reproduzierbarkeit der Werte sowie eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert erreicht wurde.

Werte für zwei Eichungen und eine Messung

<u>t/min</u>	<u>1. Eichung</u>	<u>2. Eichung</u>	<u>1. Messung</u>
0,0	21,740 °C	21,780 °C	21,690 °C
1,0	21,740 °C	21,780 °C	21,690 °C
2,0	21,740 °C	21,785 °C	21,700 °C
3,0	21,745 °C	21,790 °C	21,700 °C
4,0	21,745 °C	21,790 °C	21,700 °C
5,0	21,750 °C	21,795 °C	21,710 °C
6,0	21,750 °C	21,800 °C	21,710 °C
7,0	21,755 °C	21,800 °C	21,720 °C
8,0	21,755 °C	21,805 °C	21,720 °C
9,0	21,760 °C	21,810 °C	21,730 °C
10,0	21,760 °C	21,810 °C	21,730 °C
10,5	21,760 °C	21,820 °C	21,740 °C
11,0	21,820 °C	21,840 °C	21,770 °C
11,5	22,320 °C	21,950 °C	21,870 °C
12,0	22,700 °C	22,440 °C	22,500 °C
12,5	23,030 °C	22,930 °C	22,940 °C
13,0	23,280 °C	23,200 °C	23,120 °C
13,5	23,440 °C	23,330 °C	23,200 °C
14,0	23,570 °C	23,400 °C	23,250 °C
14,5	23,630 °C	23,440 °C	23,290 °C
15,0	23,670 °C	23,460 °C	23,320 °C
15,5	23,680 °C	23,495 °C	23,330 °C
16,0	23,680 °C	23,510 °C	23,335 °C
16,5	23,675 °C	23,520 °C	23,330 °C
17,0	23,675 °C	23,520 °C	23,330 °C
17,5	23,670 °C	23,515 °C	23,330 °C
18,0	23,670 °C	23,515 °C	23,330 °C
18,5	23,670 °C	23,510 °C	23,330 °C
19,0	23,670 °C	23,510 °C	23,330 °C
19,5	23,665 °C	23,510 °C	23,330 °C
20,0	23,665 °C	23,505 °C	23,330 °C
20,5	23,660 °C	23,505 °C	23,330 °C
21,0	23,660 °C	23,505 °C	23,325 °C
21,5	23,660 °C	23,500 °C	23,325 °C
22,0	23,655 °C	23,500 °C	23,325 °C
22,5	23,655 °C	23,500 °C	–
23,0	23,650 °C	23,495 °C	23,325 °C
23,5	23,650 °C	23,495 °C	–
24,0	23,645 °C	23,490 °C	23,320 °C
25,0	23,645 °C	23,490 °C	23,320 °C
26,0	23,640 °C	23,485 °C	–
27,0	23,640 °C	23,480 °C	–
28,0	23,640 °C	23,475 °C	–
29,0	23,630 °C	23,470 °C	–
30,0	23,630 °C	23,460 °C	–