

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 3	Version 2019
Kurzbezeichnung: Verbrennungsenergie	

Verbrennungsenergie von Salicylsäure

Aufgabenstellung

Ein Verbrennungskalorimeter nach Berthelot-Mahler ist zunächst mit Hilfe eines Stoffes, dessen molare Verbrennungsenthalpie bekannt ist, zu kalibrieren.

Die Verbrennungsenergie (in kJ/mol) der Salicylsäure (500 mg) soll experimentell, durch Verbrennung in diesem Kalorimeter, ermittelt werden. Anschließend ist die Bildungsenthalpie zu bestimmen.

Grundlagen:

Folgende Fragen sind zur Vorbereitung zu beantworten:

- Was ist der Unterschied zwischen einem offenen, geschlossenen und abgeschlossenem System?
- In was für einem (ideellen) System führen wir diesen Versuch durch und warum?

Chemische Reaktionen können sowohl endo- als auch exotherm verlaufen. Das heißt, sie benötigen Energie bzw. geben welche frei während des Reaktionsverlaufes. Dies geschieht in Form von Wärmeübertragung von oder mit der Umgebung, welches zu einer messbaren Temperaturänderung führt.

Um durch die Änderung der Temperatur ΔT die übertragene Wärmemenge q bestimmen zu können, wird die Grundgleichung der Kalorimetrie

$$q = C * \Delta T \quad (1)$$

angewendet, wobei C die Wärmekapazität des Systems ist.

In diesem Versuch muss zuerst die Wärmekapazität des Kalorimeters C_{kal} durch eine Kalibrierung mit Substanzen durchgeführt werden, deren Verbrennungsenthalpien $\Delta_c H^\circ$ bekannt sind. So kann man die Verbrennungswärme q_{kal} berechnen:

$$q_{\text{kal}} = - \sum_i (\Delta_c H_i^\circ * n_i) \quad (2)$$

und mit der gemessenen ΔT die C_{kal} berechnen.

Bei konstantem Volumen, das heißt mit dem Verbrennungskalorimeter, wird die Änderung der inneren Energie gemessen. Deshalb kann, wenn der verbrannte Stoff unbekannt ist,

nur mit seiner Masse und der Verbrennungswärme q_v aus Gleichung (1) die spezifische Verbrennungsenergie berechnet werden:

$$\Delta_C U_{sp} = q_v / m \quad (3).$$

Diese Größe entspricht dem oberen Heizwert des verbrannten Stoffes, wenn allgemein C und S zu CO_2 bzw. SO_2 umgesetzt werden, N_2 nicht oxidiert wird, sowie das vorher in der Substanz enthaltene und das durch die Verbrennung gebildete H_2O im flüssigen Zustand vorliegen. Befindet sich nach der Verbrennung das gesamte Wasser im Gaszustand, so resultiert der untere Heizwert.

Kennt man die Molmasse, so ist die molare Verbrennungsenergie berechenbar:

$$\Delta_C U = \Delta_C U_{sp} * M = q_v * M / m \quad (4).$$

Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$ unterscheiden sich von Reaktionsenergien $\Delta_R U$ um die Reaktionsvolumenarbeit, die bei heterogenen Reaktionen weitestgehend durch die Stoffmengenänderung der Gaskomponenten bestimmt wird. Mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν der gasförmigen Reaktanten i in der Verbrennungsreaktion und der allgemeinen Gaskonstanten R besteht der Zusammenhang:

$$\Delta_R H^\circ = \Delta_R U^\circ + p * \Delta_R V^\circ \approx \Delta_R U^\circ + R * T * \sum \nu_i(g) \quad (5).$$

Von der ermittelten molaren Verbrennungsenthalpie kommt man schließlich zur Standardbildungsenthalpie, indem man das HESS'sche Gesetz auf die Bildungsreaktion unter Einbeziehung der Verbrennungsreaktionen aller Reaktionskomponenten anwendet:

$$\Delta_B H^\circ = \sum_{Produkt} \nu * \Delta_B H^\circ - \sum_{Edukte} \nu * \Delta_B H^\circ \quad (6).$$

Da die Standardverbrennungsenthalpien der Verbrennungsprodukte bekannt sind (in diesem Fall mit den Standardbildungsenthalpien von CO_2 und H_2O übereinstimmen), ist die gesuchte Bildungsenthalpie der jeweiligen Substanz die einzige unbekannte Größe, die zu berechnen ist.

Versuchsaufbau

Verbrennungskalorimeter nach Berthelot-Mahler mit Digitalthermometer (s. Skizze im Anhang Seite 9) mit Datenlogger Ahlborn Almemo 2290-8, Thermostat, Stahlflasche mit Sauerstoff und Reduzierventil, Handpresse mit Presswerkzeug (Matrize, Bodenkonus, Stempel, Grundplatte), 14 mm Maulschlüssel, Feinwaage, Thermometer, Eisendraht: 0,1 mm Durchmesser, Schere, Wickelstab: 2 mm Durchmesser, Benzoessäure, Stoff mit unbekannter Verbrennungsenergie.

Durchführung

Zur **Vorbereitung des Kalorimeters** werden mit einem Messzylinder 2000 ml Leitungswasser in das (mittlere) Innengefäß eingefüllt und der Thermostat eingeschaltet.

Des Weiteren sollten schon vor Beginn des Versuches alle erforderlichen Programmierungen am Datenlogger Ahlborn Almemo 2290-8 vorgenommen bzw. überprüft werden.

Folgende Einstellungen müssen im Display erscheinen:

Drehschalter auf Messwert: „1: aktuelle Temp. /°C“

Drehschalter auf Messbereich: „1: Ntc °C“

Drehschalter auf Messzyklus: „00:00:30 s“

Nach Abschluss der Überprüfung ist der Drehschalter wieder auf Messwert zu stellen!

Zur **Probenpräparation** werden zwei ca. 25 cm lange Stücke Zünddraht von der Vorratsrolle abgeschnitten und auf 0,1 mg genau ausgewogen.

D.h. alle angezeigten Stellen der Analysenwaage sind zu notieren!

(Hinweis: Aufbewahrung des Zünddrahtes muss im Exsikkator erfolgen!

Nach erfolgtem Zuschnitt sofort wieder zurücklegen!

Auf einem Wickelstab werden nun ca. 10 aneinanderliegende Windungen gewickelt, wobei etwa 8 cm lange gerade Drahtenden erhalten bleiben müssen, die am Ende in gleicher Richtung zeigen sollten.

Nun wird jedes der freien Enden etwa 1 cm vom Stab entfernt im Winkel von 90 ° von der Wicklung weg gebogen und die Wicklung vorsichtig vom Stab abgeschoben. Dann wird einer der so vorbereiteten Eisen-Zünddrähte mit der Wicklung in die auf den Kopf gestellte Pressform, also in deren Unterseite, eingeführt, wobei sich die Wicklung mittig über den gesamten Querschnitt der Öffnung erstrecken soll und die abgewinkelten Drahtenden in die Rillen, die in die Wand der Pressform eingefräst sind, gedrückt werden müssen. Dann wird die konusförmige Bodenplatte, in der sich gegenüberliegend ebenfalls zwei Rillen befinden, so in die Pressform eingepasst, dass der Draht in diesen Rillen verläuft, die genau auf die Rillen in der Wand der Form treffen müssen. So lässt sich beim späteren Pressen der Tablette ein Abquetschen des Drahtes verhindern. Danach wird die externe Grundplatte mit der glatten Fläche auf die Form gelegt, mit der Hand angedrückt, die komplette Pressform umgedreht und mit der Grundplatte auf den Tisch gestellt. Von der ersten Substanz (in der Regel) Benzoessäure werden etwa 0,5 g abgewogen und in die Öffnung der Pressform eingefüllt. Durch leichtes seitliches Klopfen mit dem

Maulschlüssel, ohne die Form dabei anzuheben, wird die Substanz möglichst gleichmäßig verteilt, anschließend der Pressstempel eingesetzt und das komplette Presswerkzeug mit der Grundplatte angehoben, unter die Presse geschoben und die Substanz möglichst fest zu einer Tablette zusammengepresst. Anschließend wird die Spindel der Presse zurückgedreht und die komplette Pressform herausgenommen. Die externe Grundplatte verbleibt in der Presse. Die konusförmige Bodenplatte muss herausgenommen werden (meist fällt sie schon beim Herunternehmen von der Grundplatte von allein heraus, ansonsten einmal leicht auf den Labortisch aufsetzen!) Die auf den Kopf gestellte Pressform wird wieder unter die Presse gesetzt, ein Maulschlüssel quer darüber gelegt und mit leichtem Druck auf die Matrize bzw. den Stempel wird dann die Tablette herausgeschoben. Vor der sich nun anschließenden genauen Wägung der Probe sind evtl. lose an der Tablette haftende Substanzteilchen zu entfernen.

Vor dem **Einbau der Substanzprobe in die Bombe** hat man sich zu vergewissern, dass der Behälter sauber ist, eventuell anhaftende Kohlenstoffreste von vorangegangenen Untersuchungen sind zu entfernen (Notfalls unter Zuhilfenahme des am Arbeitsplatz liegenden Schraubendrehers und eines Lappens!).

Weiterhin sind die Zündstäbe im Deckel der Bombe zu kontrollieren, ob sie frei von Korrosionsbelägen oder Ablagerungen sind. Ist das nicht der Fall, müssen sie zunächst mit feinem Sand- bzw. Polierpapier blank geschliffen werden.

Nun wird die Verbrennungssprobe durch vorsichtiges, jedoch straffes Aufwickeln der beiden Zünddrahtenden auf je einen der metallischen Zündstäbe am Bombendeckel befestigt, wobei darauf zu achten ist, dass sich die Tablette zwischen den Stäben in der Mitte befindet und keine Drahtenden seitlich in den Raum ragen. Der Deckel wird danach vorsichtig eingesetzt, (Andruckring muss auf dem Gummidichtring liegen) der Gewindinger aufgelegt und fest aufgeschraubt. Nach dem Verschluss wird die Bombe mit Sauerstoff gefüllt.

Zur **Sauerstofffüllung** wird zunächst auf dem Bombendeckel das Auslassventil (trägt eine Schlaucholive) mit dem 14 mm-Maulschlüssel gelockert und die Sicherungsschraube aus dem Einlassstutzen herausgeschraubt. In das Stutzengewinde ist die Anschlussschraube des Gaseinleitungsrohres zu schrauben.

Das Hauptventil an der Sauerstoffflasche wird nun geöffnet und die Druckregulierungsschraube am Reduzierventil ist langsam durch Rechtsdrehung leicht zu öffnen.

Nach kurzer Durchströmung ist die Luft aus dem Verbrennungsraum verdrängt. Das Auslassventil des Verbrennungsgefäßes wird nun wieder fest angeschraubt.

Jetzt wird die Druckregulierungsschraube am Reduzierventil langsam durch Rechtsdrehung auf 30 bar (roten Pfeil beachten!) einreguliert, so dass Sauerstoff in die Bombe strömt.

Das Flaschenhauptventil ist durch Rechtsdrehung und das Reduzierventil durch Linksdrehung zu schließen.

Bei geschlossenen Ventilen ist die Gaszuleitung von der Bombe zu trennen und die Sicherungsschraube wieder in das Gewinde des Einlassstutzens einzuschrauben. Die Bombe wird dann ins Kalorimetergefäß überführt, Kontakt zur Zündvorrichtung

hergestellt, (d.h. die Kontakteinrichtung mit der Zündschnur auf den Kontakt im Bombendeckel fest aufstecken), der Temperaturmessfühler eingesetzt, das Kalorimetergefäß mit dem zweiteiligen Deckel abgedeckt und das Rührwerk in Betrieb genommen ohne die Bombe zu berühren (andernfalls die Bombe im Gefäß verrücken; rote Lampe am Schalterpult muss leuchten!).

Nach einer Wartezeit von etwa 5 min kann die **Messung** gestartet werden, was durch einmaliges Drücken der Taste „Start/Stop“ am Datenlogger geschieht.

Nach 10 Minuten erfolgt dann die Zündung. Der Temperaturverlauf wird verfolgt. Hat sich ein deutlich höheres Temperaturniveau eingestellt, ist nochmals 10 Minuten zu warten, bevor durch Drücken der Start/Stop-Taste am Datenlogger die Messung zu beenden ist.

Die Bombe wird dann aus dem Wasserbad genommen, nachdem das Rührwerk ausgeschaltet und das Zündkabel vom Kontakt entfernt wurde. Danach ist das Auslassventil durch Linksdrehung zu öffnen (Schutzbrille!), der Überwurfring am Deckel auf zu schrauben und der Deckel zu entfernen. Die Reste des Fe-Drahtes werden entnommen, sorgfältig gewogen und die Masse des verbrannten Eisendrahtes ermittelt (nur Drahtreste, nicht die Kügelchen wiegen). Der Verbrennungsraum ist visuell auf Vollständigkeit der Verbrennung hin, d.h. auf Rußablagerung zu kontrollieren und danach sorgfältig zu säubern.

Bei der analog durchzuführenden Folgemessung sollen die Wassermenge im Kalorimetergefäß und die Rührgeschwindigkeit nicht geändert werden. Der Temperaturmessfühler muss wieder möglichst gleich tief in das Wasser des Kalorimeters eintauchen.

Auslesen der gespeicherten Messwerte

Zum Auslesen der gespeicherten Messwerte wird das Almemo-Gerät mit dem notwendigen Kabel über die Ausgabebuchse A1 mit dem Computer verbunden.

Das Programm „**AMR-Control V5**“ zum Auslesen der Messdaten wird durch Doppelklick auf das entsprechende Icon auf dem Desktop gestartet und anschließend **Hauptmenü** angeklickt.

In der oberen Menüleiste werden **Geräte** und **Liste** ausgewählt. Im neu geöffneten Fenster „Geräteliste“ erscheint in der 1. Zeile das angeschlossene Gerät. Dieses Fenster kann nun geschlossen werden. Durch erneutes Klicken auf **Geräte**, ist **Messwertspeicher...** und danach **Speicher komplett auslesen** auszuwählen. Unter Format muss **Spalten** erscheinen - wenn nicht auswählen - und der Button **Ausführen** zu betätigen. Anschließend erscheint im Fenster **Messwerte speichern unter** das Verzeichnis „Z:\STUDENT\Verbrennung“.

Falls dies nicht zu lesen ist, so ist dieses auszuwählen: Es ist „pcprakt (\\jobstore.[...]) (Z:)“, dann ist das Verzeichnis „STUDENT“ und der entsprechend des durchgeführten Versuches richtige Ordner (hier: „Verbrennung“) auszuwählen.

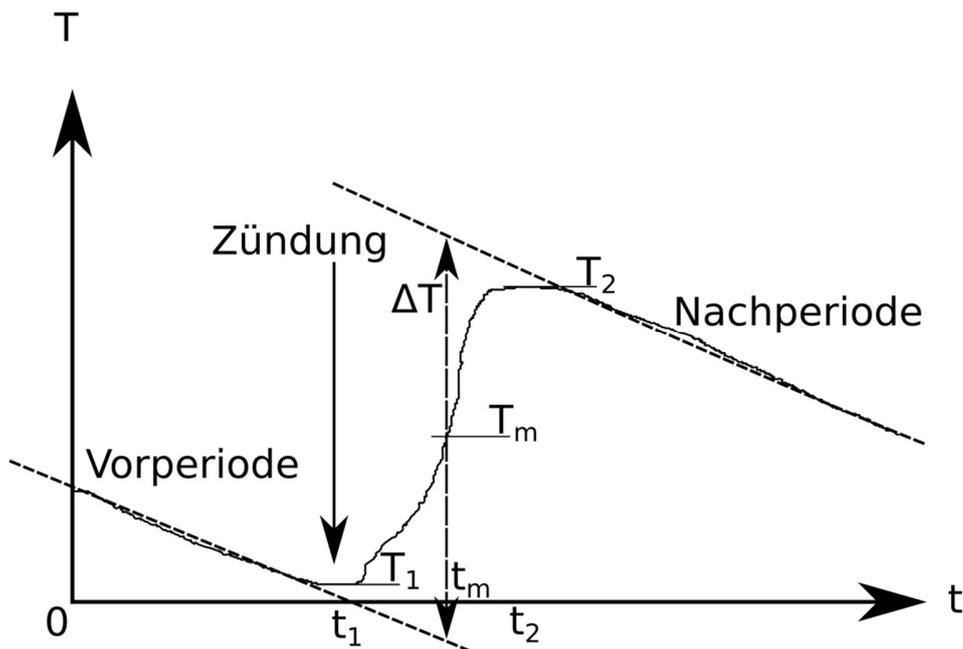
Der Dateiname bestehend aus maximal 8 Zeichen (Datum ohne Punkte v1 (v für vormittags 1. Messreihe: z.B. 220415v1) einzugeben und zu speichern.

Am Ende des Versuches sind die gespeicherten Messdaten mit Hilfe des Emailprogramms „**Outlook**“ an den Praktikumsassistenten (zastrow@uni-greifswald.de) und an die eigene Mailadresse (unter CC...eintragen!) zu versenden!

Das **Löschen des Speicherinhaltes** vom Messgerät, was sicherheitshalber erst am Ende des Versuches erfolgen sollte, geschieht durch Anklicken im Menüpunkt **Geräte** und dann **Messwertspeicher** im Modus **Speicher löschen**.

Auswertung:

Der Temperatursgleich im Kalorimeter nach Zündung der Verbrennung nimmt längere Zeit in Anspruch. Während dieser Zeit setzt sich auch der laufende Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung fort. Der dadurch bedingte Fehler wird durch die Berücksichtigung des beobachteten Ganges der Temperatur in der Vor- und Nachperiode klein gehalten. Eine exakte mathematische Fehlerermittlung ist recht umständlich. Für die hier gestellte Aufgabe genügt folgendes Verfahren (siehe Skizze 1):



Skizze 1: Beispielhafte Darstellung zur Ermittlung von ΔT aus dem Verlauf der Vor- und Nachperiode

Mit der letzten Temperatur der Vorperiode (niedrigster Wert), T_1 , und der ersten Temperatur der Nachperiode, T_2 (maximaler Temperaturwert), berechnet man eine mittlere Temperatur T_m :

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (7).$$

Aus der graphischen Auftragung aller Temperaturwerte über der Zeit t wird dann die Zeit t_m bestimmt, bei der T_m erreicht ist. Alternativ lässt sich t_m bestimmen, indem man mit T_m in die Wertetabelle der Messreihe geht und zwischen den Zeiten zur nächst höheren und nächst tieferen Temperatur interpoliert. Zu t_m ist die Temperaturdifferenz ΔT zwischen extrapolierte Vor- und Nachperiode zu berechnen (siehe Skizze 1): Dazu wird der

durchschnittliche Anstieg der Vorperiode k_v mit der Zeit vom Beginn der Hauptperiode (von T_1 aus der Gleichung (7)) t_1 bis t_m multipliziert und das Produkt zur Temperatur am Beginn der Hauptperiode T_1 (aus Gleichung (7)) addiert. Entsprechend wird die Nachperiode vom Ende der Hauptperiode (T_2 zu t_2 (siehe Gleichung (7))) mit dem Gang der Nachperiode k_n bis t_m zurückgerechnet. Es ist dann (Vorzeichen der Werte von k_n und k_v beachten!):

$$\Delta T = (T_2 - k_n * (t_2 - t_m)) - (T_1 - k_v * (t_m - t_1)) \quad (8).$$

Nunmehr ist die Grundgleichung der Kalorimetrie (Gleichung (1)) anzuwenden, um zunächst die Wärmekapazität des Kalorimeters C_{kal} durch die Kalibrierung zu berechnen.

Die in Gleichung (1) einzusetzende Wärme q_{kal} , beinhaltet die Verbrennungswärmen von der Kalibriersubstanz Benzoesäure (**B**) und der des Eisendrahtes (**Fe**) und die Zündwärme. Vernachlässigt man letztere und ersetzt näherungsweise die molaren Verbrennungsenergien durch die in der Literatur tabellierten Standardverbrennungsenthalpien $\Delta_c H^\circ$, dann gilt:

$$q_{kal} = - \left(\Delta_c H_B^\circ * \frac{m_B}{M_B} + \Delta_c H_{Fe}^\circ * \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} \right) \quad (9)$$

und

$$C_{kal} = q_{kal} / \Delta T_{kal} \quad (10).$$

Die benötigten energetischen Werte sind:

$$\Delta_c H^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}, 25^\circ \text{C}) = -3228,1 \text{ kJ/mol}$$

und

$$\Delta_c H^\circ (\text{Fe}, 25^\circ \text{C}) = -496,9 \text{ kJ/mol (Herstellerangaben)}.$$

Die Verbrennungswärme der Versuchssubstanz q_v ergibt sich gemäß Gleichung (1) mit der angepassten Gleichung (9) und der Temperaturänderung bei der Verbrennung dieser Substanz ΔT_v , sowie der Masse des verbrannten Eisendrahtes m_{Fe} :

$$q_v = -(C_{kal} * \Delta T_v) - \left(\Delta_c H_{Fe}^\circ * \frac{m_{Fe}}{M_{Fe}} \right) \quad (11).$$

Die spezifische Verbrennungsenergie (Gleichung (3)) und die molare Verbrennungsenergie (Gleichung (4)) können nun berechnet werden.

Für die Umrechnung in die molare Verbrennungsenthalpie muss die Beziehung (5) angewendet werden.

Abschließend kann nun unter Verwendung der Gleichung (6) die gesuchte Bildungsenthalpie bestimmt werden.

$$\Delta_{\text{B}}H^{\circ} (\text{CO}_2, 25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = -393,51 \text{ kJ/mol}$$

und

$$\Delta_{\text{B}}H^{\circ} (\text{H}_2\text{O,l}, 25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = -285,9 \text{ kJ/mol}$$

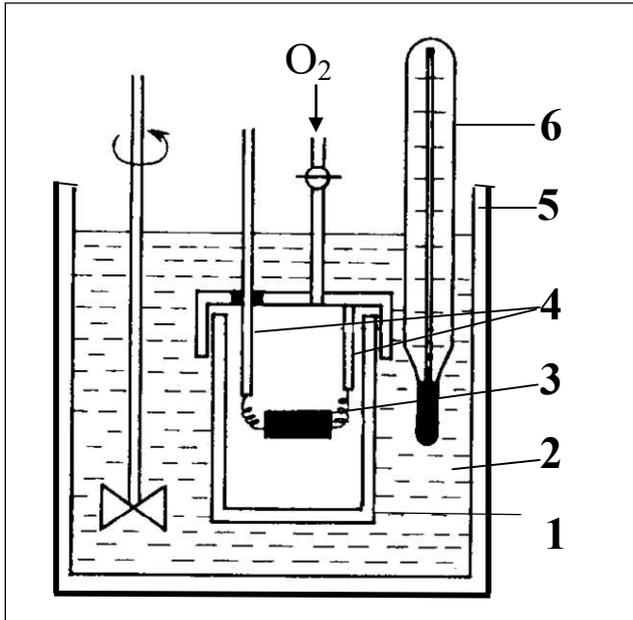
Literatur:

Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, P.W. Atkins & J. de Paula, 4. Aufl., Wiley-VCH 2008

Physikalische Chemie, P.W. Atkins, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2001

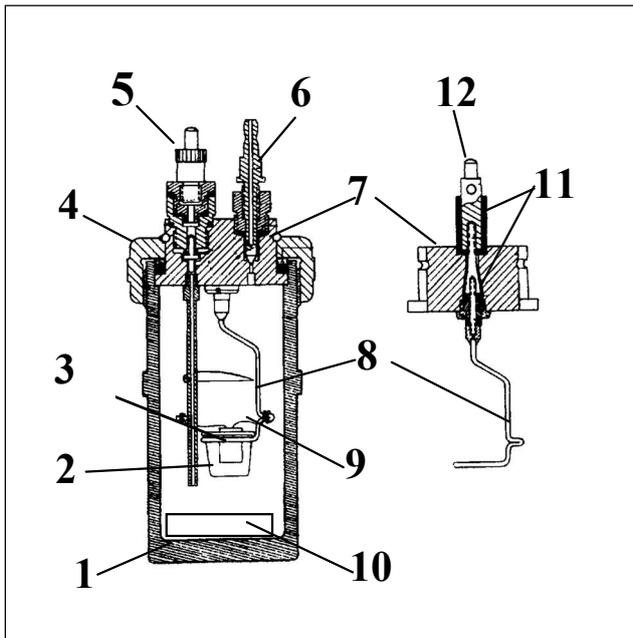
Energy requirements and dietary energy recommendations. Human energy requirements. Report of a Joint FAO/WHO/UNU Expert Consultation. Rome, 17-24 October 2001 (<http://www.fao.org/docrep/007/y5686e/y5686e08.htm#bm08> (10.03.2015))

Verbrennungskalorimeter



Schematischer Aufbau

- 1 kalorimetrische Bombe
- 2 Wasser
- 3 Substanz mit Zünddraht
- 4 Zündstäbe
- 5 thermostatisiertes Mantelgefäß
- 6 Thermometer



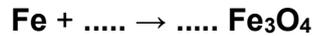
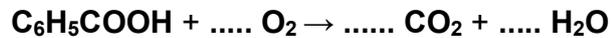
Kalorimetrische Bombe

- 1 Stahlgefäß
- 2 Quarzschälchen (wird nicht benutzt!)
- 3 Substanztablette
- 4 Überwurfmutter
- 5 O₂-Einlassstutzen mit Ventil
- 6 Gasauslassstutzen mit Ventil
- 7 Verschlusskopf
- 8 Zündstab
- 9 Zünddraht (mit Schälchenhalter – nicht vorhanden)
- 10 Quarzscheibe (nicht vorhanden)
- 11 Isolation
- 12 Polverschraubung

Datenblatt: Verbrennungsenergie

Gruppe:.....

Datum:.....

Reaktionsgleichungen:**Benzoessäure**

V-Nr.	m _{Fe} mg	m _{Tabl.} mg	m _B = m _{Tabl.} - m _{Fe} mg	Beginn (Uhrzeit)	T ₁ K	Zündung (Uhrzeit)	Ende (Uhrzeit)	Versuch erfolgreich?	m _{FeRest} mg	Δm _{Fe(B)} = m _{Fe} - m _{FeRest} mg	T ₂ K	ΔT _{Kal} K
0	2,5	525	522,5	13:33	296,65	13:38	13:48	ja→dann	0,5	2,0	298,40	1,75

Salicylsäure

V-Nr.	m _{Fe} mg	m _{Tabl.} mg	m _B = m _{Tabl.} - m _{Fe} mg	Beginn (Uhrzeit)	T ₁ K	Zündung (Uhrzeit)	Ende (Uhrzeit)	Versuch erfolgreich?	m _{FeRest} mg	Δm _{Fe(B)} = m _{Fe} - m _{FeRest} mg	T ₂ K	ΔT _{Kal} K
0	2,5	525	522,5	13:33	296,65	13:38	13:48	ja→dann	0,5	2,0	298,40	1,75

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten an Sie und zastrow@uni-greifswald.de per E-Mail gesendet und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....