

Protokoll T3

Verbrennungsenergie einer festen organischen Substanz

Till Biskup

Matrikelnummer: 155567

Gruppennummer: 23

21. Juli 1999

Einführung

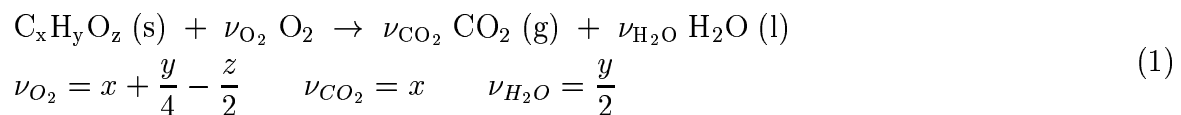
Aufgabenstellung

Bestimmung der Verbrennungsenthalpie einer organischen Substanz (Saccharose) mit Hilfe des BERTHELOT–MAHLER–KRÖCKERSchen Bombenkalorimeters (vgl. Abb. 1).

Grundlagen

Das Verbrennungskalorimeter nach BERTHELOT–MAHLER–KRÖCKER ermöglicht die Bestimmung der Verbrennungsenergie $\Delta_C U$ organischer Verbindungen.

Allgemeine Reaktionsgleichung der Verbrennung einer organischen Substanz



Als “innere Verbrennungsenergie” oder “Verbrennungswärme bei konstantem Volumen” wird die Reaktionsenergie bei der Reaktion unter konstantem Volumen bezeichnet. Für tabellierte Verbrennungswärmen gilt insbesondere:

1. Sie sind immer bezogen auf die Reaktion unter Standardbedingungen (298 K, 101.325 kPa).
2. Edukte und Produkte liegen in ihren unter diesen Bedingungen stabilen Aggregatzuständen vor.

Die Änderung der inneren Energie bei der Verbrennungsreaktion läßt sich wie folgt herleiten:

1. Hauptsatz der Thermodynamik

$$du = \delta q - Pdv \quad (2)$$

$$dv = 0$$

$$du = \delta q \tag{3}$$

molare Verbrennungsenergie

$$\Delta_C U(T) = \frac{q}{n} \tag{4}$$

n — Molzahl der verbrannten (organischen) Substanz

KIRCHHOFFSches Gesetz

$$\Delta_C U^\varnothing = \Delta_C U(T_m) + (298.15 \text{ K} - T_m) \cdot \sum_i \nu_i C_{v,i} \tag{5}$$

i — Produkte, Edukte
 ν_i — stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i

Der Zusammenhang zwischen Verbrennungsenergie $\Delta_C U$ bei konstantem Volumen und Verbrennungsenthalpie $\Delta_C H$ ist gegeben durch:

$$\Delta_C H^\varnothing = \Delta_C U^\varnothing + \Delta(P \cdot v) \tag{6}$$

Durch Vernachlässigung der Volumenänderung in fester und flüssiger Phase sowie die Annahme idealen Verhaltens für die Gasphase kann man weiter vereinfachen:

$$\Delta(P \cdot v) = \Delta(n \cdot R \cdot T) \tag{7}$$

aus $T \approx \text{const.}$ ($T = T_m$) folgt

$$\Delta(P \cdot v) = R \cdot T \cdot \Delta(n) \tag{8}$$

mit

$$\Delta(n) = \sum_i \nu_i(g) \tag{9}$$

i — Produkte, Edukte
 $\Delta(n)$ — hier Änderung der Molzahlen in der Gasphase zwischen Edukt- und Produktzustand

Kombination von Gleichung (6) und (9) ergibt

$$\Delta_C H^\varnothing = \Delta_C U^\varnothing + R \cdot T \cdot \sum_i \nu_i(g) \tag{10}$$

Schließlich sei noch der Zusammenhang zwischen Verbrennungsenthalpie $\Delta_C H^\varnothing$ und molaren Bildungsenthalpien $\Delta_B H_i^\varnothing$ (HESSscher Satz) angeführt

$$\Delta_C H^\varnothing = \sum_i \nu_i \Delta_B H_i^\varnothing \tag{11}$$

Versuchsdurchführung

1. Eichung des Bombenkalorimeters durch die Verbrennung einer Substanz, deren Verbrennungsenergie bekannt ist.
2. Absicherung der Eichung und der Messung der Verbrennungswärme der organischen Substanz durch Doppelbestimmungen

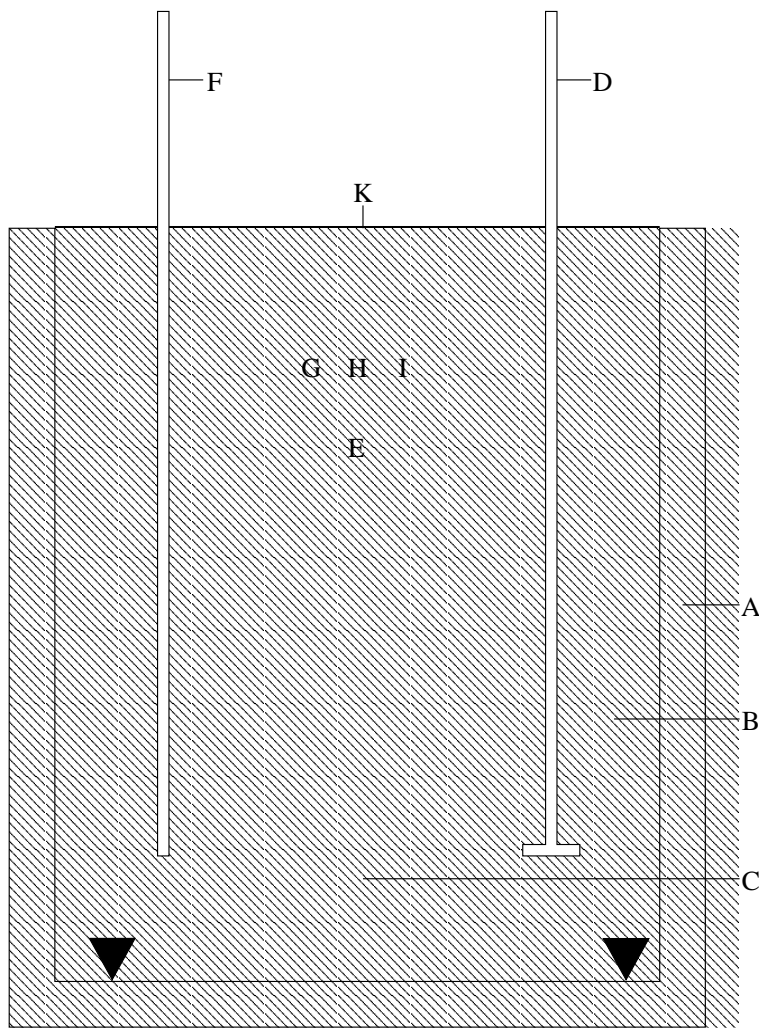


Abbildung 1: Schematischer Aufbau eines BERTHELOT-MAHLER-KRÖCKERSchen Bombenkalorimeters; A Ummantelgefäß zur Thermostatierung, B Innengefäß, C Kalorimetrische Bombe, D Rührer, E Bombendeckel, F Thermometer, G Zündkontakt, H Sauerstoffeinlaßventil, I Sauerstoffauslaßventil, K Kalorimeterdeckel

Auswertung

Aufgaben

1. Tragen Sie den gemessenen Temperatur-Zeit-Verlauf graphisch auf und bestimmen Sie ΔT und die mittlere Verbrennungstemperatur T_m .
2. Bestimmen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters bei $v = \text{const.}$ Hierbei ist die Verbrennungswärme des Drahtes zu berücksichtigen.
3. Berechnen Sie — unter Berücksichtigung der Verbrennungswärme des Drahtes — die molare Verbrennungswärme der organischen Substanz bei der mittleren Verbrennungstemperatur und korrigieren Sie den erhaltenen Wert auf 298,15 K.
4. Berechnen Sie die molare Standard-Verbrennungsenthalpie der organischen Substanz.
5. Berechnen Sie die molare Standard-Bildungsenthalpie der organischen Substanz.
6. Diskutieren Sie Ihre Ergebnisse und vergleichen Sie diese mit Literaturwerten.

1. Temperatur–Zeit–Diagramme

	T_m [°C]	T_m [K]	ΔT [K]
1. Eichung	26.57	299.72	2.280
2. Eichung	29.35	302.50	2.055
1. Messung	26.33	299.48	1.425
2. Messung	27.77	300.92	1.415

vgl. beiliegende Graphen

2. Bestimmung der Wärmekapazität C_{Kal} des Kalorimeters

$$C_{\text{Kal}} = \frac{-m_{\text{Eichsubst.}} \cdot \Delta_C U_{sp.,\text{Eichsubst.}} + m_{\text{Draht}} \cdot \Delta_C U_{sp.,\text{Draht}}}{\Delta T_U}$$

$$\Delta_C U_{sp.,\text{Eichsubst.}} = -26.464 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$$

$$\Delta_C U_{sp.,\text{Draht}} = -3.265 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$$

	$m_{\text{Eichsubst.}}$ [g]	m_{Draht} [g]	ΔT_U [K]	C_{Kal} [kJ/K]
1. Eichung	0.8185	0.0037	2.280	9.506
2. Eichung	0.7270	0.0067	2.055	9.373

3. Berechnung der molaren Verbrennungswärme der organischen Substanz

$$\Delta_C U_{T_s} = \frac{M_{T_s}}{m_{T_s}} \cdot \left(-C_{\text{Kal}} \cdot \Delta T_U + m_{\text{Draht}} \cdot \Delta_C U_{sp.,\text{Draht}} \right)$$

M_{T_s} — Molmasse der Untersuchungssubstanz

m_{T_s} — Masse der Untersuchungssubstanz, mit der die Messung durchgeführt wurde

$$M_{T_s} = 342$$

$$C_{\text{Kal}} = 9.440 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

$$\Delta_C U_{sp.,\text{Draht}} = -3.265 \frac{\text{kJ}}{\text{g}}$$

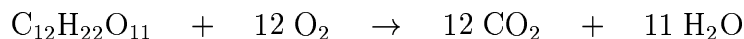
Korrektur auf 298.15 K (KIRCHHOFFSches Gesetz)

$$\Delta_C U^\ominus = \Delta_C U(T_m) + (298.15 \text{ K} - T_m) \cdot \sum_i \nu_i C_{v,i}$$

i — Produkte, Edukte

ν_i — stöchiometrischer Koeffizient des Stoffes i

Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Saccharose



	m_{T_s} [g]	m_{Draht} [g]	ΔT_U [K]	T_m [K]	$\Delta_C U_{T_s}$ [kJ/mol]	$\Delta_C U^\ominus$ [kJ/mol]
1. Messung	0.8280	0.0033	1.425	299.48	-5561	-5560
2. Messung	0.8236	0.0039	1.415	300.92	-5552	-5553

4. Berechnung der molaren Standard-Verbrennungsenthalpie

$$\Delta_C H^\varnothing = \Delta_C U^\varnothing + R \cdot T \cdot \sum_i \nu_i(g)$$

$$T = T_m$$

$$\sum_i \nu_i(g) = 0$$

	T_m [K]	$\Delta_C U^\varnothing$ [kJ/mol]	$\Delta_C H^\varnothing$ [kJ/mol]
1. Messung	299.48	-5560	-5560
2. Messung	300.92	-5553	-5553
Tabellenwert			-5645

5. Berechnung der molaren Standard-Bildungsenthalpie

$$\Delta_C H^\varnothing = \sum_i \nu_i \Delta_B H_i^\varnothing$$

$$\Delta_B H_{\text{Sacc.}}^\varnothing = \Delta_C H^\varnothing - \sum_k \nu_k \Delta_B H_k^\varnothing$$

$$k - \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$$

$\Delta_B H_{\text{Sacc.}}^\varnothing$ [kJ/mol]	
1. Messung	-2360
2. Messung	-2313
Tabellenwert	-2222

Fehlerbetrachtung und Diskussion

Der Fehler der Standard-Verbrennungsenthalpie liegt etwa bei 2% des Tabellenwertes, der der Standard-Bildungsenthalpie etwa bei 6% des Tabellenwertes.

Als mögliche Fehlerquellen kommen in Betracht:

- Die Temperatur war in der Hauptperiode aufgrund der raschen Änderung mit verringerter Genauigkeit ablesbar.
- Die Bestimmung von ΔT und T_m erfolgte auf graphischem Weg, nicht rechnerisch; der Fehler der aus den Diagrammen abgelesenen Werte ist größer als der der Temperaturmessung.
- Schwankungen in der Temperatur-Zeit-Kurve der Vorperiode. Sie sind wahrscheinlich bedingt durch die relativ geringe Umwälzleistung des Rührmotors.

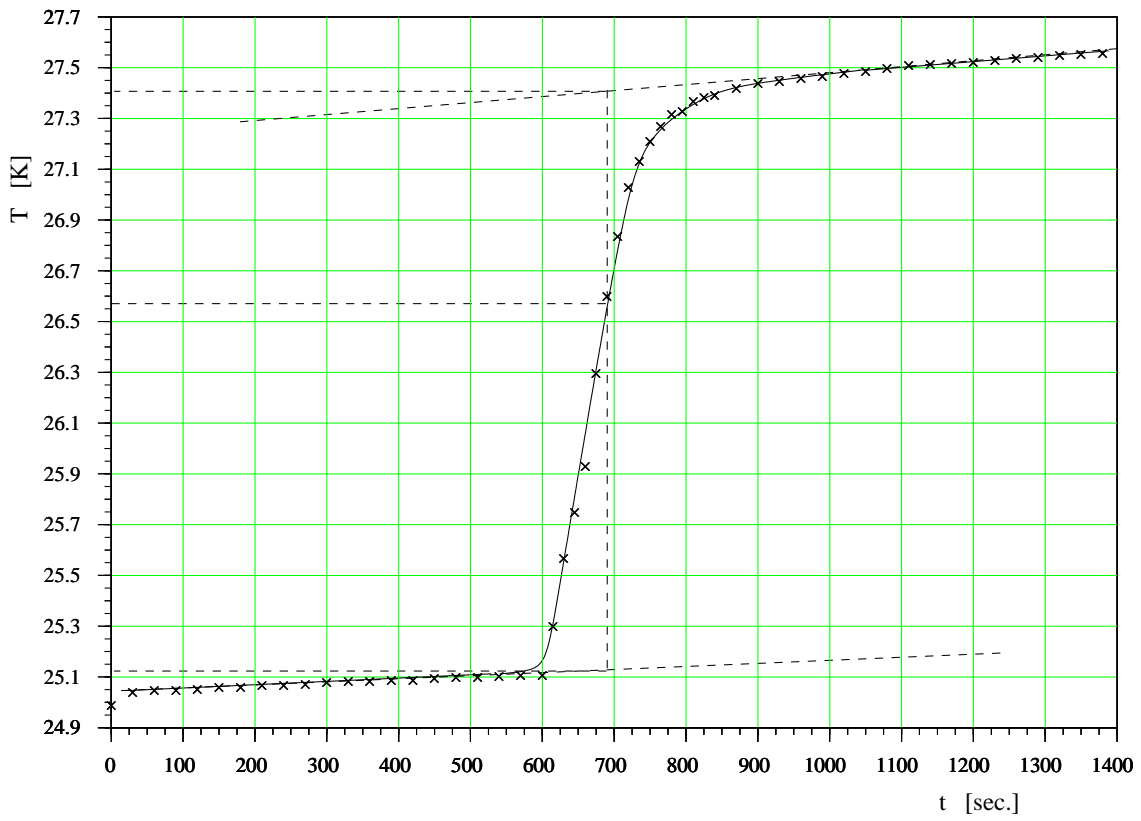


Abbildung 2: Temperatur-Zeit-Diagramm für die 1. Eichmessung

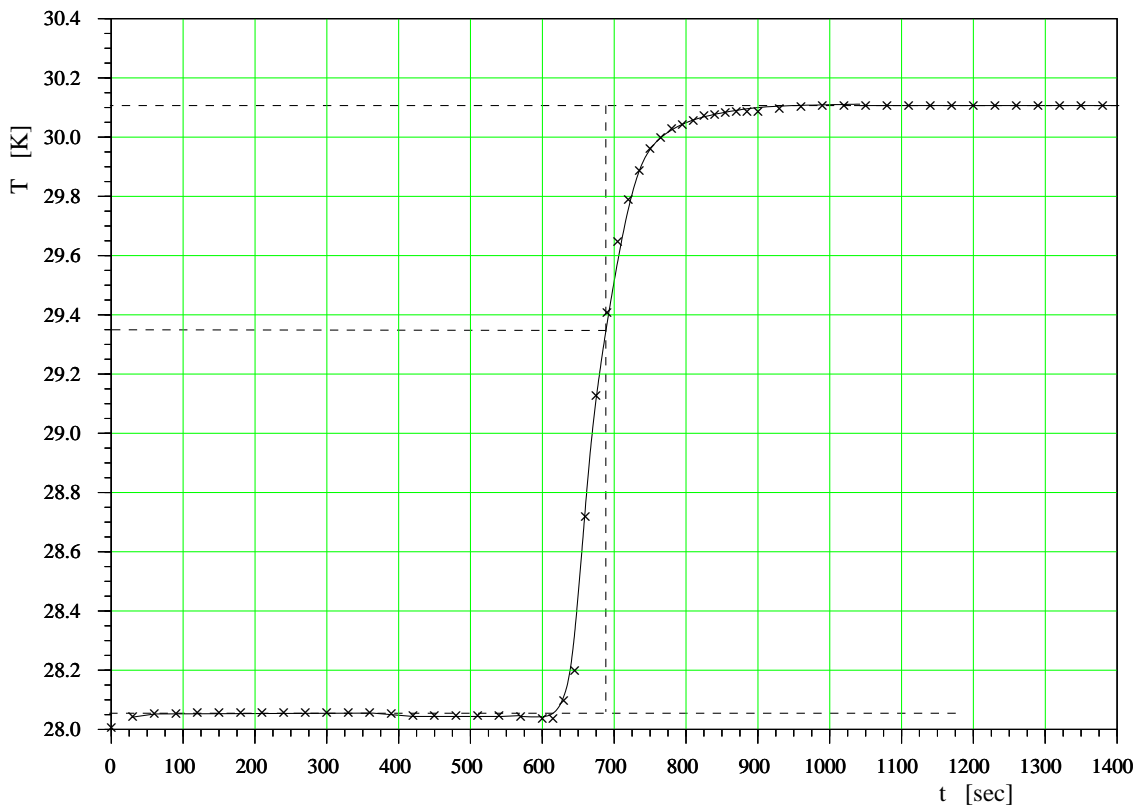


Abbildung 3: Temperatur-Zeit-Diagramm für die 2. Eichmessung

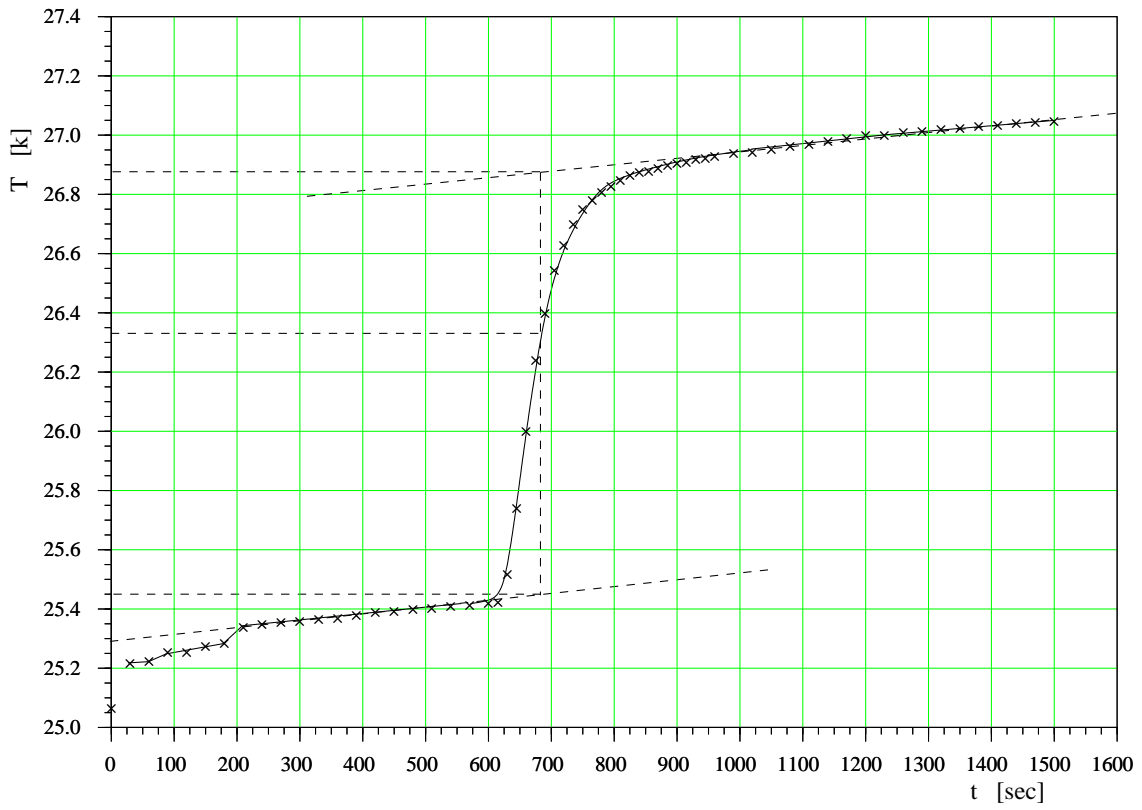


Abbildung 4: Temperatur-Zeit-Diagramm für die 1. Saccharose-Messung

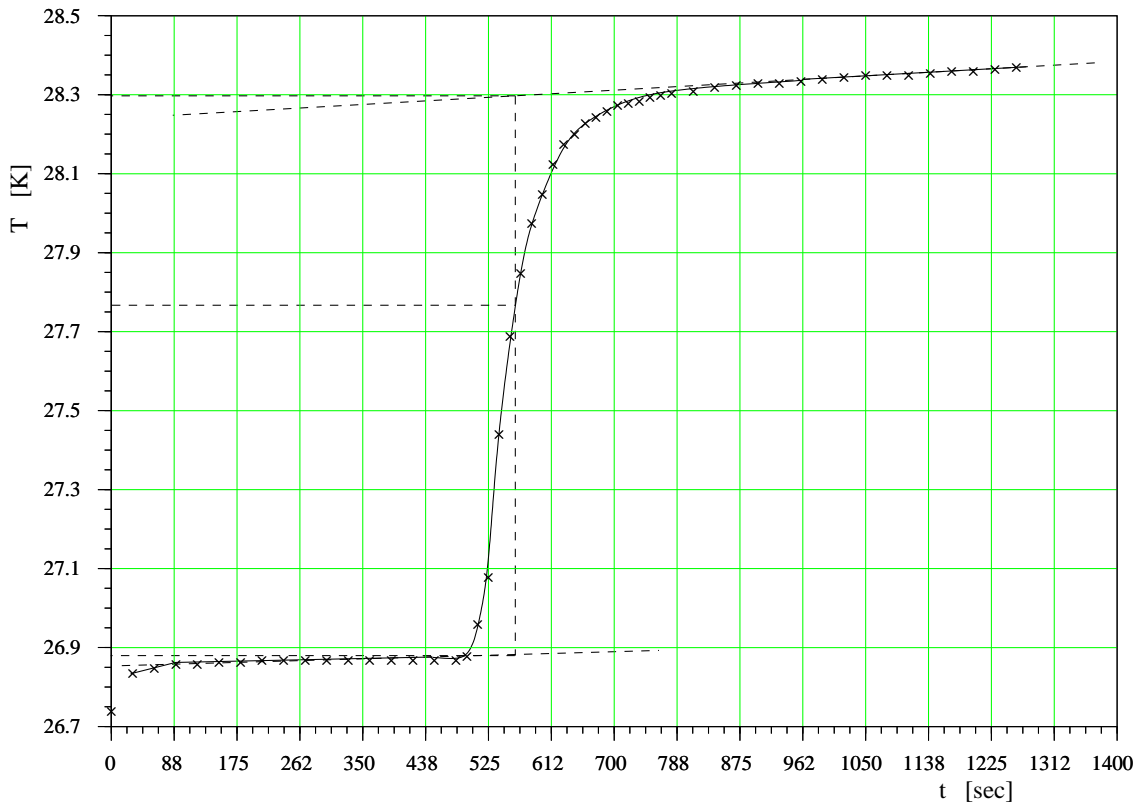


Abbildung 5: Temperatur-Zeit-Diagramm für die 2. Saccharose-Messung