

VERBRENNUNGSWÄRME CHEMISCHER VERBINDUNGEN



1. Versuchsplatz

- 1 – Kalorimeter
- 2 – Temperaturanzeige
- 3 – Berthelotsche Bombe
- 4 – Station zum Befüllen der Bombe mit Sauerstoff
- 5 – Stoppuhr
- 6 – Toluol und Methylcyclohexan
- 7 – Benzoesäure
- 8 – Presswerkzeug für Tabletten
- 9 – Sauerstoffflasche

2. Theorie

2.1 Reaktionswärme

Läuft in einem heterogenen geschlossenen System unter konstanten Bedingungen, z. B. Druck p bzw. Volumen V und Temperatur T , eine chemische Reaktion ab, so ändern sich auch die Innere Energie U und die Enthalpie H des Systems. Die Änderung dieser Zustandsfunktionen bei einem infinitesimalen chemischen Umsatz, bei dem die Stoffmengen der Reaktionsteilnehmer um die in stöchiometrischem Verhältnis stehenden Beträge dn_i zu- oder abnehmen, ist bei konstantem V und T gegeben durch

$$dU = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,T,n'} dn_i \quad (1)$$

Hierbei sind die Änderungen der Stoffmengen dn_i für neu entstehenden Stoffe positiv, die der umgesetzten Stoffe negativ. Findet die Reaktion bei konstantem T und p statt, so beträgt die Änderung der Enthalpie:

$$dH = \sum_i \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T,P,n'} dn_i = \sum_i H_i dn_i \quad (2)$$

Hierin ist H_i die partielle molare Enthalpie des reagierenden Stoffes i .

Zur einfacheren Beschreibung führen wir an Stelle der Stoffmengen die so genannte Reaktionslaufzahl ξ ein, die angibt, wie oft ein Formelumsatz stattgefunden hat. Mit der Beziehung (3) zwischen der Stoffmenge n_i und dem stöchiometrischen Koeffizienten ν_i

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (3)$$

findet man für die Änderung der Inneren Energie und der Enthalpie aus Gln. (1) und (2):

$$dU = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n'} d\xi$$

oder

$$(4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} = \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,V,n'} \equiv \Delta_R U_{T,V}$$

$$dH = \sum_i \nu_i H_i d\xi$$

oder

$$(5)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i H_i \equiv \Delta_R H_{T,p}$$

Hierin bedeuten $\Delta_R U_{T,V}$ und $\Delta_R H_{T,p}$ die Änderungen der Zustandsfunktionen bei einem Formelumsatz. Damit erhält man für das totale Differential der Inneren Energie bzw. der Enthalpie eines geschlossenen Systems, in dem eine Reaktion ablaufen kann:

$$dU = \delta Q + \delta W = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,T} d\xi \quad (6)$$

bzw.

$$dH = dU + d(pV) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi \quad (7)$$

Sorgt man dafür, dass außer der reversiblen Druck-Volumen-Arbeit $\delta W = -pdV$ keine Arbeit verrichtet werden kann, so wird für isotherm-isochoren Reaktionsablauf ($dT = 0$, $dV = 0$):

$$dU = dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,T} d\xi$$

oder

$$(8)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V,T} \equiv \Delta_R U_{T,V} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi} \right)_{V,T}$$

$\Delta_R U_{T,V}$ ist also gleich der Wärme Q ($\Delta\xi = 1$), die man ableiten oder zuführen muss, damit sich die Temperatur des Systems beim Formelumsatz unter konstantem Volumen nicht ändert. Entsprechend gilt für isotherm-isobaren Umsatz:

$$dH = dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} d\xi$$

oder

$$(9)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{p,T} \equiv \Delta_R H_{p,T} = \left(\frac{\partial Q}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

Man bezeichnet $\Delta_R U_{T,V}$ als Reaktionswärme bei konstantem Volumen, $\Delta_R H_{T,p}$ als Reaktionswärme bei konstantem Druck oder als Reaktionsenthalpie. Ist $\Delta_R H_{T,p}$ positiv, wird also dem System Wärme aus der Umgebung zugeführt, so nennt man die Reaktion endotherm, im umgekehrten Falle exotherm. Man beachte: Für exotherme Reaktionen ist δQ negativ. Betrachten wir eine chemische Reaktion in einem thermisch isolierten System, so erfolgt die Zustandsänderung nicht isotherm, sondern adiabatisch. Wir beobachten eine Temperaturänderung ΔT , durch die das System vom Zustand I (T_I) nicht isotherm in einen Zustand II ($T_{II} = T_I$), sondern adiabatisch in einen dritten Zustand III (T_{III}) überführt wird. Es gilt:

$$\Delta T = T_{III} - T_{II} = T_{III} - T_I \quad (10)$$

Da sich der Zustand III vom Zustand II nur durch die Temperatur ($T_{III} \neq T_{II}$) unterscheidet, gilt für die Änderung der Inneren Energie:

$$U_{III} - U_{II} = \int_{T_{II}}^{T_{III}} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT = m \int_{T_{II}}^{T_{III}} c_v dT = \int_{T_I}^{T_{III}} C_V dT \quad (11)$$

Hierin bedeuten c_v die spezifische Wärmekapazität, C_V die Wärmekapazität bei konstantem Volumen und m die Masse der Mischung.

Die beim Übergang von Zustand I \rightarrow II (isotherm) erfolgte Änderung der Inneren Energie ist für einen Formelumsatz gleich der Reaktionsenergie. Daher können wir mit Gl. (4) und (11) schreiben:

$$U_{III} - U_I = (U_{II} - U_I) + (U_{III} - U_{II}) = \Delta U_{T,V} + m \int_{T_I}^{T_{III}} c_V dT \quad (12)$$

Da der adiabatische Prozess I → III bei konstantem Volumen unter der Bedingung $W' = 0$ vor sich geht, gilt dafür Gl. (13):

$$U_{III} - U_I = 0 \quad (13)$$

Damit erhalten wir aus Gl. (12):

$$\Delta U_{T,V} = -m \int_{T_{II}}^{T_{III}} c_V dT \quad (14)$$

Die rechte Seite von Gl. (14) kann z. B. mit Hilfe von gemessenen spezifischen Wärmen oder durch direkte Messung der für die Temperaturänderung $T_{II} \rightarrow T_{III}$ erforderlichen elektrischen Arbeit W' bei thermischer Isolierung ermittelt werden. In beiden Fällen gilt dann:

$$m \int_{T_{II}}^{T_{III}} c_V dT = W' \quad (15)$$

Dieses bedeutet, dass in adiabatischen Kalorimetern die gesuchte Energieänderung $\Delta U_{T,V}$ auf „indirektem Weg“, also über W' , bestimmt wird. Analoge Betrachtungen gelten bei konstantem Druck für die Reaktionsenthalpie.

Den Zusammenhang zwischen $\Delta_R H_{T,p}$ und $\Delta_R U_{V,T}$ erhält man auf folgende Weise: Aus Gl. (5) folgt mit $H \equiv U + pV$

$$\Delta_R H_{T,p} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial (U + pV)}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (16)$$

Die Bedeutung von $\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ ergibt sich aus dem vollständigen Differential nach Gl. (6) mit

$dT = 0$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} d\xi + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\xi,T} dV, \quad (17)$$

wenn man berücksichtigt, dass bei einer isotherm-isobaren Reaktion dV und $d\xi$ von einander abhängige Variable sind, nämlich

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} d\xi \quad (18)$$

Setzt man Gl. (18) in Gl. (17) ein, so erhält man

$$dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\xi,T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \right] d\xi$$

bzw.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\xi,T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (19)$$

Nach Einsetzen in Gl. (16) und Bildung der Differenz $\Delta_R H_{T,p} - \Delta_R U_{T,V}$ ergibt sich:

$$\Delta_R H_{T,p} - \Delta_R U_{T,V} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\xi,T} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} \quad (20)$$

Die Differenz ist also gleich der gesamten („inneren“ und „äußeren“) Volumenarbeit, die von einer Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur geleistet bzw. aufgenommen wird, je nachdem ob $\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ positiv oder negativ ist. **Bei Reaktionen im kondensierten Zustand ist**

$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p}$ **im Allgemeinen sehr klein, so dass $\Delta_R U_{T,V} \approx \Delta_R H_{T,p}$ wird.**

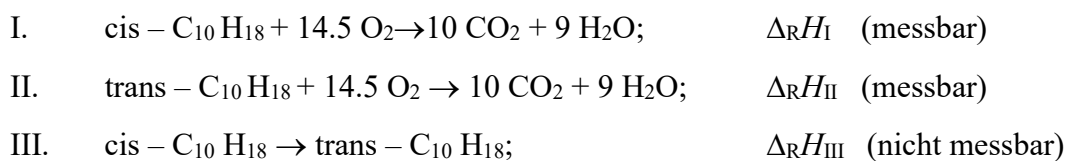
Bei Reaktionen in idealen Gasen ist $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,\xi} = 0$, so dass man aus Gl. (20) und analog zu Gl. (4)

erhält:

$$\Delta_R H_{T,p} - \Delta_R U_{T,V} = p \left(\frac{\partial V}{\partial \xi} \right)_{T,p} = p \sum_i \nu_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \sum_i \nu_i \cdot RT \quad (21)$$

2.2 Der Hesssche Satz

Da U und H Zustandsfunktionen sind, hängen auch $\Delta_R U_{T,V}$ und $\Delta_R H_{T,p}$ nur von Anfangs- und Endzustand des Systems ab, nicht jedoch vom Reaktionsweg. Dieser speziell für die Reaktionswärmen formulierte Satz geht auf Hess zurück. Auf diese Weise kann man Reaktionswärmen berechnen, die nicht unmittelbar gemessen werden können. Als Beispiel betrachten wir die bei Raumtemperatur T nicht direkt messbare Umwandlung von *cis*-Dekalin in *trans*-Dekalin nach dem Reaktionsschema:



Nach Gl. (5) gilt für einen Formelumsatz:

$$\Delta_{\text{R}} H_{\text{I},T,p} = -\bar{H}_{\text{cis}} - 14,5 \cdot \bar{H}_{\text{O}_2} + 10 \cdot \bar{H}_{\text{CO}_2} + 9 \cdot \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta_{\text{R}} H_{\text{II},T,p} = -\bar{H}_{\text{trans}} - 14,5 \cdot \bar{H}_{\text{O}_2} + 10 \cdot \bar{H}_{\text{CO}_2} + 9 \cdot \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta_{\text{R}} H_{\text{III},T,p} = -\bar{H}_{\text{cis}} + \bar{H}_{\text{trans}}$$

Daraus folgt:

$$\Delta_{\text{R}} H_{\text{III},T,p} = -\Delta_{\text{R}} H_{\text{II},T,p} + \Delta_{\text{R}} H_{\text{I},T,p}$$

$\Delta_{\text{R}} H_{\text{III},T,p}$ ist der molare Enthalpieunterschied der beiden isomeren Stoffe, der sich aus den Enthalpieänderungen bei den isobaren Verbrennungsreaktionen der reinen Isomeren berechnen lässt.

Um mit dem Satz von Hess durch Messung von Verbrennungsenthalpien gesuchte, nicht direkt messbare Enthalpieunterschiede zu berechnen, sind i. d. R. sehr präzise Messungen der Verbrennungsenthalpien notwendig. Da die gesuchten Unterschiede oft nur Bruchteile der Verbrennungsenthalpien ausmachen, führen durch die nötige Differenzbildung auch kleine *relative* Fehler u. U. zu erheblichen Fehlern der zu bestimmenden Größen.

2.3 Bildungsenthalpien chemischer Verbindungen

Aus Verbrennungswärmen lassen sich unter anderem „Bildungswärmen“ oder „Bildungsenthalpien“ berechnen, die bei der Bildung einer chemischen Verbindung aus ihren Elementen auftreten würden. Die Bildungsenthalpie der chemischen Elemente wird dabei willkürlich gleich Null gesetzt.

Wegen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärmen legt man zur einheitlichen Definition der Bildungsenthalpien fest, dass alle an der Bildungsreaktion teilnehmenden Stoffe in Standardzuständen vorliegen sollen. Als solche wählt man bei Gasen, festen und flüssigen Stoffen den Zustand der *reinen* Phase bei einem Druck von 1 bar und 25 °C. Die Reaktionswärmen lassen sich von beliebigen Druck- und Temperaturwerten auf die Standardbedingung umrechnen. (Wie?)

2.4 Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionswärme lässt sich aus den totalen Differentialen der Zustandfunktionen berechnen. Aufgrund des Schwarzschen Satzes gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \xi} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial T} \right)_V$$

bzw. (22)

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial T \partial \xi} \right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \xi \partial T} \right)_p$$

Daraus folgt mit den Gln. (4 bzw. 5):

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{R}} U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial C_V}{\partial \xi} \equiv \Delta_{\text{R}} C_V \quad (23)$$

und

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\text{R}} H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial C_p}{\partial \xi} \equiv \Delta_{\text{R}} C_p \quad (24)$$

Hierin bedeuten $\Delta_{\text{R}} C_V$ und $\Delta_{\text{R}} C_p$ die Änderung der Wärmekapazität des Systems pro Formelumsatz bei konstantem Volumen bzw. bei konstantem Druck.

Die Integration der Gleichungen (23 und 24) ergibt:

$$\Delta_{\text{R}} U_{T_2, V} = \Delta_{\text{R}} U_{T_1, V} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{R}} C_V dT \quad (25)$$

bzw.

$$\Delta_{\text{R}} H_{T_2, p} = \Delta_{\text{R}} H_{T_1, p} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_{\text{R}} C_p dT \quad (26)$$

In dem entsprechenden Temperaturintervall muss die Wärmekapazität des Systems als Funktion der Temperatur bekannt sein. Bei additivem Verhalten der Inneren Energie und der Enthalpie gilt für die Wärmekapazität:

$$\Delta_{\text{R}} C_V = \sum_i \nu_i c_{V,i} \quad (27)$$

bzw.

$$\Delta_{\text{R}} C_p = \sum_i \nu_i c_{p,i}$$

Hier sind $c_{V,i}$ bzw. $c_{p,i}$ die molaren Wärmekapazitäten der Komponenten i bei konstantem Volumen bzw. konstantem Druck.

Die Druckabhängigkeit der Reaktionswärme kann ebenso aus dem totalen Differential der Inneren Energie bzw. der Enthalpie berechnet werden.

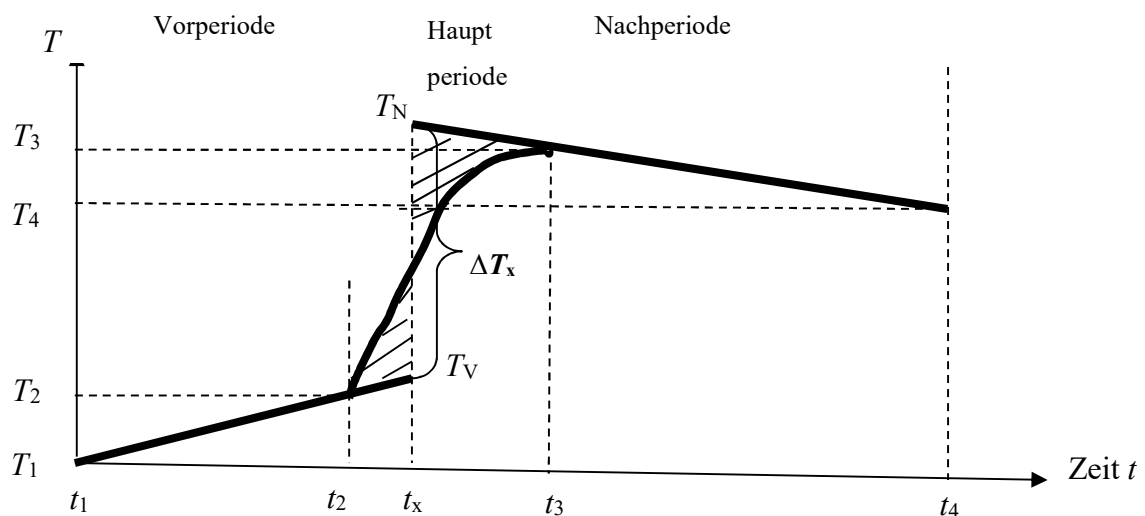
3. Messmethode

Die Verbrennungswärmen werden in einer ursprünglich von Berthelot entworfenen kalorimetrischen Bombe gemessen. In einem druckfesten Metallbehälter, der mit Ein- und Auslassventil für die Gase sowie Halte- und Zündvorrichtung für die zu verbrennende Substanz versehen ist, findet die Verbrennung unter Sauerstoffüberschuss statt (Sauerstoffpartialdruck ca. 20 - 40 bar). Die kalorimetrische Bombe taucht in einen Behälter mit Wasser (inneres Wasserbad). Das innere Wasserbad ist von einem äußeren Wasserbad (Mantel) umgeben, von dem es durch einen Luftspalt getrennt ist. Im Idealfall soll das verwendete Kalorimeter adiabatisch arbeiten, d. h. dass keine Wärme vom inneren Wasserbad an die Umgebung (das äußere Wasserbad) abgegeben oder von ihr aufgenommen wird. Dies lässt sich dadurch realisieren, dass die Temperatur des äußeren Wasserbades (Manteltemperatur) durch eine möglichst trägheitsfrei arbeitende Temperaturregelung immer der Temperatur des inneren Wasserbades angepasst wird. Bei Ablauf der Reaktion erhöht die freiwerdende Reaktionswärme die Temperatur der kalorimetrischen Bombe (einschließlich ihres Inhalts) und des inneren Wasserbades. Die Wärmekapazität dieser Kalorimeteranordnung aus Bombe und innerem Bad wird bei den auftretenden geringen Temperaturänderungen als konstant angenommen, so dass die Verbrennungswärme der Temperaturänderung proportional ist. Bei bekannter Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung („Wasserwert“) genügt daher die Bestimmung der durch die Verbrennung hervorgerufenen Temperaturänderung.

3.1 Auswertung

Im Realfall ist eine vollständig adiabatische Reaktionsführung nicht immer erreichbar. Durch verschiedene Einflüsse (schwankende Umgebungs- und Kühlwassertemperatur, zeitliche Veränderung der Temperaturregelelektronik etc.) kann sich eine leichte zeitliche Drift der Kalorimeter-Innentemperatur ergeben. In dem Fall genügt es nicht, nur Anfangs- und Endtemperatur bei einer Verbrennung zu messen. Die gesuchte Temperaturänderung erhält man vielmehr durch Aufnahme und Auswertung von Temperatur-Zeit $T(t)$ -Kurven.

Abb. 1 Temperatur-Zeit-Kurve



In Abb. 1 ist schematisch eine $T(t)$ -Kurve dargestellt, die man in drei Abschnitte gliedert:

1. Vorperiode
Dauer von Beginn der Messung (t_1) bis zur Zündung (t_2)
2. Hauptperiode
Dauer der chemischen Reaktion und Zeit, in der die Reaktionswärme auf die kalorimetrische Bombe und das innere Bad übergeht (von t_2 bis t_3)
3. Nachperiode
Zeitintervall von t_3 bis zum letzten Messpunkt bei t_4

Die Steigungen während der Vor- und Nachperiode (Temperaturdrift) sind stark übertrieben dargestellt. Bei messbarer Temperaturdrift, d.h. bei Änderung der Innentemperatur um mehr als 0,001 K in 5 Minuten am Ende der Vor- und/oder Nachperiode, ist es nötig, die Temperaturdifferenz ΔT_x näherungsweise durch graphische oder rechnerische Verfahren zu bestimmen. Erhält man in der Vorperiode und in der Nachperiode eine über mind. 5 Minuten konstante Temperatur, so kann auf eine aufwendigere Bestimmung von ΔT_x verzichtet werden: die Differenz zwischen (konstanter) Temperatur der Nachperiode und (konstanter) Temperatur der Vorperiode ist bereits die gesuchte Temperaturänderung. Auf eine graphische Auftragung der Messwerte (Temperaturkurve) kann in diesem Fall ebenfalls verzichtet werden.

Andernfalls ist nach 3.1.1 bzw. 3.1.2 zu verfahren.

3.1.1 Graphische Bestimmung von ΔT_x

Extrapoliert man die Temperatur-Zeit-Kurven der Vor- und Nachperiode auf die Zeit $t = t_x$, so liefert die zugehörige Differenz der Ordinatenwerte die gesuchte Temperaturdifferenz ΔT_x . Der Zeitpunkt t_x auf der Abszisse wird so gewählt, dass die beiden schraffiert gezeichneten Flächen den gleichen Inhalt haben.

Da eine subjektive Bestimmung von t_x aufgrund der Form der Flächen i. d. R. sehr ungenau ist und die Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurven heute leicht mit dem Computer (z. B. mit Excel) erfolgen kann, bestimmt man t_x durch numerische Integration:

Zuerst wählt man diejenigen Messpunkte der Vorperiode vor dem Zündzeitpunkt und die letzten Werte der Nachperiode, die am besten einen linearen Trend wiedergeben. Diesen Messwerten passt man eine Ausgleichsgerade an (z. B. mit Hilfe einer linearen „Trendlinie“) und berechnet für jeden Zeitpunkt in der Haupt- und Nachperiode, für den ein Messwert vorliegt, den entsprechenden Wert dieser Extrapolationsgeraden. Die Differenz dieser Werte und der gemessenen Werte, multipliziert mit dem dazugehörigen Zeitintervall, entspricht kleinen Flächenstreifen zwischen Extrapolationsgerade und Messkurve. Summiert man diese Flächenstreifen fortlaufend (für die Extrapolation der Vorperiode mit zunehmender Zeit, für die Extrapolation der Nachperiode mit abnehmender Zeit), so erhält man die fortlaufend anwachsenden Werte für die Flächen zwischen den Kurven (Integrale). Der Zeitpunkt, an dem beide Flächen gleich groß werden (bzw. ihre Differenz eine Nullstelle hat), ist t_x . Mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms wie z.B. Excel lässt sich dieser Zeitpunkt recht genau bestimmen.

3.1.2 Näherungsverfahren zur rechnerischen Bestimmung von ΔT_x

Steht kein Computer zur Auswertung zur Verfügung, kann man ΔT_x auch nach folgendem Näherungsverfahren ermitteln: Man bestimmt zunächst näherungsweise die Zeit t_x , nach der 70 % der insgesamt auftretenden Temperaturdifferenz ($T_3 - T_2$) zwischen Ende der Vorperiode und Beginn der Nachperiode erreicht sind. Dann werden die zur Zeit t_x gehörenden extrapolierten Temperaturwerte der Vorperiode (Index V) und Nachperiode $T_V(t_x)$ und $T_N(t_x)$ aus dem Gang $(dT/dt)_V$ der Vorperiode und $(dT/dt)_N$ der Nachperiode berechnet. Es gelten für ein Zeitintervall, in dem die Temperaturänderungen konstant sind, die Beziehungen (vgl. Abb. 1):

$$T_V(t_x) \approx T_2 + \left(\frac{dT}{dt} \right)_V (t_x - t_2) \quad (28)$$

und

$$T_N(t_x) \approx T_3 - \left(\frac{dT}{dt} \right)_N (t_3 - t_x) \quad (29)$$

Daraus folgt für die gesuchte Temperaturänderung:

$$\Delta T(t_x) = T_N(t_x) - T_V(t_x) = T_3 - T_2 - \left\{ \left(\frac{dT}{dt} \right)_N (t_3 - t_x) + \left(\frac{dT}{dt} \right)_V (t_x - t_2) \right\} \quad (30)$$

3.2 Kalibrierung

Mit einer Substanz, deren Verbrennungswärme mit genügender Genauigkeit aus Messungen in elektrisch eichfähigen Kalorimetern bekannt ist, wird der „Wasserwert“ des Kalorimeters C_{KA} sowie die Wärmekapazität des trockenen Kalorimeters C_K bestimmt. Als dafür hervorragend geeignete Substanz hat sich dabei Benzoesäure erwiesen. Wir nehmen die Wärmekapazitäten der Bestandteile des Kalorimeters in dem kleinen Temperaturintervall (T_1 bis T_3 , s. Abb. 1) als konstant an und finden mit Gl. (14):

$$-\Delta U_{T,V} = C_{KA} \cdot \Delta T(t_x) \quad (31)$$

Die „Wasserwert“ C_{KA} ist die Wärmekapazität (bei konstantem Volumen) der gesamten Kalorimeteranordnung. Sie setzt sich zusammen aus der Wärmekapazitäten des trockenen Kalorimeters C_K und der eingewogenen Wassermenge $m_w c_{p,w}$.

$$C_{KA} = m_w \cdot c_{p,w} + C_K \quad (32)$$

Dabei kann man in guter Näherung die Wärmekapazitäten des flüssigen Wassers bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck gleichsetzen. Mit Gl. (31) und (32) lässt sich C_K berechnen.

Die spezifische Wärmekapazität des Wassers $c_{p,w}$ beträgt $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Die Verbrennungswärme der Benzoesäure bei konstantem Volumen beträgt:

$$\begin{aligned} & -26,449 \text{ kJ/g (in Luft gewogen) bei } 25 \text{ }^\circ\text{C}, \\ & -26,454 \text{ kJ/g (in Luft gewogen) bei } 20 \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Interpolieren Sie auf die mittlere Temperatur bei der Verbrennung $T = T_2 + \Delta T/2$ unter Annahme einer linearen Änderung.

4. Aufgaben und Durchführung

Ermitteln Sie aus den Verbrennungsenthalpien von Toluol, Methylcyclohexan und Methylcyclohexen nach dem Satz von Hess näherungsweise die molare Aromatisierungsenthalpie des Toluols!

Bestimmen Sie dazu mit Hilfe des Verbrennungskalorimeters die Verbrennungswärmen von Toluol und Methylcyclohexan und berechnen Sie die Verbrennungsenthalpie von Methylcyclohexen aus thermodynamischen Daten.

Die Aromatisierungsenthalpie des Toluols entspricht dem Energieunterschied zwischen Toluol und hypothetischem Methylcyclohexatrien mit drei nicht-aromatischen Doppelbindungen. Da es kein Methylcyclohexatrien gibt, in dem sich die Doppelbindung wie isolierte Doppelbindungen verhalten, muss man die Aromatisierungsenthalpie näherungsweise durch die Verbrennung von Vergleichssubstanzen mit isolierten Doppelbindungen berechnen. Zeigen Sie, wie sich die Aromatisierungsenthalpie aus den Verbrennungsenthalpien von Methylcyclohexen, Toluol und Methylcyclohexan berechnen lässt.

Bei allen Messungen ist es notwendig, dass die jeweiligen Verbrennungswärmen möglichst präzise bestimmt werden: da die gesuchte Größe u. U. nur einen Bruchteil der gemessenen Verbrennungswärmen ausmacht, können sich auch kleine relative Fehler stark auf das Endergebnis auswirken. Eine absolut sorgfältige und saubere Arbeitsweise ist daher unverzichtbar!

Die Massen aller zu verbrennenden Substanzen sind auf 10^{-4} g genau zu bestimmen.

4.1 Kalibrierung mit Benzoesäure

Es ist eine **zweimalige Kalibrierung** des Verbrennungskalorimeters mit Benzoesäure vorzunehmen. Dazu werden jeweils ca. 1 g der Benzoesäure zusammen mit ca. 7 - 8 cm Zünddraht (Reineisen, Verbrennungswärme $-6,27$ J/cm bzw. $-6,93$ J/mg) zu einer Tablette gepresst. Die Tablette wird mit dem Zünddraht an den Elektroden der elektrischen Zündvorrichtung, welche durch den Deckel der Berthelotschen Bombe geführt sind, befestigt.

Zur Aufnahme nicht verbrannter Substanzmengen befindet sich unter der zu verbrennenden Substanz ein Quarztiegel, dessen Masse *vor* und *nach* der Verbrennung jeweils ebenfalls auf 10^{-4} g genau zu bestimmen ist. Der Deckel mit Tiegel und Tablette wird dann auf das Bombengefäß geschraubt. Achten Sie dabei darauf, dass es zu keinem Kurzschluss zwischen den Elektroden und dem Bombengefäß kommt, da sonst die elektrische Zündung versagt. Der Deckel ist nur handfest (nicht mit Gewalt!) anzuziehen. Die Bombe wird daraufhin ein- bis zweimal mit Sauerstoff gespült und danach mit Sauerstoff bis zu einem Druck von ca. 25 bar befüllt.

Befüllen Sie den Edelstahlbehälter des Kalorimeters mit 1550 - 1650 g Wasser (Temperatur möglichst 20 - 22 °C), wobei die Masse des Wassers auf 0,1 g genau zu bestimmen ist. Diese Wassermenge ist möglichst für alle weiteren Verbrennung wieder genau einzustellen! Dies ermöglicht, mit der (konstanten) Wärmekapazität der gesamten Kalorimeteranordnung („Wasserwert“) zu rechnen. Die Halterung für die Bombe soll sich auf der dafür vorgesehenen Erhebung am Behälterboden befinden. Setzen Sie den Behälter so in das Kalorimeter, dass sich die beiden kleinen Vertiefungen am oberen Behälterrind an der Vorderseite des Geräts befinden.

Setzen Sie die Bombe vorsichtig in die Halterung im Wasserbad – achten Sie darauf, kein Wasser zu verspritzen und die Elektrodenanschlüsse nicht zu befeuchten! Die Innenwand des Mantels sowie die Außenwand des Wasserbehälters müssen trocken bleiben. Stecken Sie die Zündleitungen auf die Elektroden und schließen Sie vorsichtig den Kalorimeterdeckel. Warten Sie einige Minuten, bis die elektronische Regelung die Temperatur des Kalorimetermantels der Innentemperatur angepasst hat.

Verwenden Sie zur Aufnahme der Temperatur-Zeit-Kurven das elektronische Widerstandsthermometer. Der angezeigte Wert stellt die Einer-Dezimalstelle sowie die Nachkommastellen der Temperatur in °C dar. Das Thermometer ist auf 20,000 °C kalibriert; eine Anzeige von „-0,647“ bedeutet also eine Temperatur von 19,353 °C. Für die Vorperiode ist der Temperaturgang *mindestens* 10 min lang in Intervallen von jeweils 1 min aufzunehmen. Vor der Verbrennung soll die Temperatur mind. 5 Minuten lang auf 0,001 K konstant sein. Bitte melden Sie eine andauernde Temperaturdrift, die über 20 Minuten bestehen bleibt, der Saalassistentin. Während der Hauptperiode sind die Ableseintervalle auf 15 s zu verkürzen. Die Hauptperiode beginnt mit der Zündung durch Drücken des Zündknopfes für ca. 2 Sekunden. Die erfolgreiche Zündung wird durch eine aufleuchtende, rote Lampe signalisiert. Ändert sich gegen Ende der Hauptperiode die Innentemperatur innerhalb von 15 s um weniger als 0,025 K, so können die Ableseintervalle vergrößert werden. Die Nachperiode beginnt, sobald die Temperaturdifferenz innerhalb 1 min kleiner als 0,005 K ist. Die Aufnahme der Nachperiode darf erst beendet werden, wenn die Temperatur über mindestens 5 min auf 0,001 K konstant ist. Sollte sich vor oder nach der Verbrennung keine konstante Temperatur einstellen, ist dies u. U. auf unsauberes Arbeiten (Feuchtigkeit zwischen innerem und äußerem Kalorimetergefäß oder Feuchtigkeit in der Dichtung des Deckels) zurückzuführen. In einem solchen Fall muss jeweils gewartet werden, bis sich über mind. 5 Minuten eine konstante Drift eingestellt hat. Bei der Auswertung ist dann das (aufwendigere) Extrapolationsverfahren gemäß 3.1 anzuwenden.

Nach Beenden der Hauptperiode muss noch der unverbrannte Rückstand ermittelt werden. Zum Öffnen des Kalorimeters wird der Deckel vorsichtig bis zum Anschlag angehoben und zur Seite geschwenkt. Entfernen Sie die Zündkontakte und heben Sie den gesamten Wasserbehälter mit der Bombe aus dem Kalorimeter. Achten Sie darauf, dass kein Wasser vom Rührer oder den Temperatursensoren auf den Rand oder in den äußeren Kalorimeterbehälter tropft. Die Temperatursensoren und der Rührer (sowie ggf. das äußere Kalorimetergefäß) sind vorsichtig abzutrocknen.

Nachdem die Bombe aus dem Wasserbehälter genommen wurde, öffnen Sie das Entlüftungsventil der Bombe unter dem Abzug vorsichtig, bis sich der Überdruck vollständig abgebaut hat. Öffnen Sie erst dann den Deckel der Berthelotschen Bombe. Bestimmen Sie die Masse des Quarzriegels inklusive eventuell nicht verbrannter Drahtreste. Ziehen Sie die Masse der unverbrannten Rückstände von der Masse der eingesetzten Substanz ab.

Bestimmen Sie aus den beiden Temperatur-Zeit-Kurven gemäß Kap. 2.2 den „Wasserwert“ C_{KA} und die Wärmekapazität C_K des trockenen Kalorimeters.

4.2 Bestimmung der Verbrennungswärmen

Bestimmen Sie **jeweils zweimal** die Verbrennungswärmen von Toluol und Methylcyclohexan. Die Verbrennungsenthalpie von Methylcyclohexen wird in diesem Versuch nicht experimentell bestimmt, sondern rechnerisch mit Hilfe der u. g. Standardbildungsenthalpien. Die flüssigen Substanzen werden in kleinen Acetobutyratkapseln verbrannt, deren spezifischer Brennwert jeweils auf der Verpackung angegeben ist. Die innere Kapselhälfte soll dabei unten sein, die äußere Kapselhälfte oben. Die obere (äußere) Kapselhälfte ist mit zwei kleinen Bohrungen zu versehen, durch die später der Zünddraht geführt und die Substanz mit Hilfe eine Spritze eingefüllt werden muss. Bestimmen Sie die Masse der durchbohrten und verschlossenen Kapsel und fädeln Sie ca. 7 - 8 cm (abgemessen bzw. gewogen!) des Zünddrahts durch die Löcher. Befestigen Sie die in den (gewogenen) Quarztiegel gestellte Kapsel an den Elektroden der Zündvorrichtung. Füllen Sie nun vorsichtig mit einer Spritze ca. 0,4 - 0,5 mL der Flüssigkeit ein (es darf maximal die untere Kapselhälfte so weit befüllt werden, dass ein Verschütten auch kleinster Flüssigkeitsmengen bei der weiteren Handhabung vermieden werden kann). Bestimmen Sie die Masse der eingefüllten Substanz durch Differenzwägung der Spritze auf 10^{-4} g genau. Halten Sie die Kapsel beim Befüllen aufrecht, damit keine Flüssigkeit austritt. Verfahren Sie im Weiteren wie für die Verbrennung der Benzoesäure beschrieben: Anschließen der Zünddrähte, Verschließen der Bombe usw. Gehen Sie dabei vor der Verbrennung sehr vorsichtig mit der Bombe um, um ein Austreten der Flüssigkeit aus der Kapsel zu vermeiden.

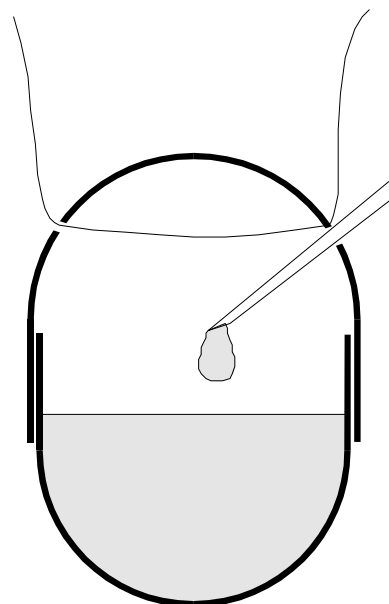


Abb. 2 Befüllung der Acetobutyrat-Kapseln mit der zu verbrennenden Flüssigkeit

Mit der durch die Kalibrierung bekannten Wärmekapazität des Kalorimeters sind die molaren Verbrennungswärmen bei konstantem Volumen zu berechnen. Berechnen Sie daraus unter Berücksichtigung der bei der Verbrennung entstehenden bzw. verbrauchten gasförmigen Komponenten die molaren Verbrennungsenthalpien.

Die zur Berechnung der Aromatisierungsenthalpie benötigte Verbrennungsenthalpie von Methylcyclohexen braucht im Versuch nicht experimentell bestimmt zu werden. Stattdessen soll sie im Rahmen der Auswertung aus den folgenden Standardbildungsenthalpien $\Delta_f H_{298}^\circ$ berechnet werden:

Substanz	$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Methylcyclohexen ($\text{C}_7\text{H}_{12}, l$)	-78,3
Wasser ($\text{H}_2\text{O}, l$)	-285,8
Kohlenstoffdioxid (CO_2, g)	-393,5

5. Informieren Sie sich über

- Grundlagen der Thermodynamik (Innere Energie, erster Hauptsatz, Enthalpie, Reaktionslaufzahl)
- Reaktionsenthalpien, Standardreaktionsenthalpien, Standardbildungsenthalpien, Standardbindungsenthalpien
- Satz von Hess (und seine Anwendung im konkreten Fall)

6. Literatur:

1. P.W. Atkins, J. de Paula: Physikalische Chemie (4. Aufl.), Kapitel 2

6.1 Weiterführende Literatur

1. G. Kortüm: Einführung in die chemische Thermodynamik
2. R. Haase: Thermodynamik der Mischphasen
3. W.A. Roth, F. Becker: Kalorimetrische Messmethoden
4. Eucken-Suhrmann: Phys. Chem. Praktikumsaufgaben

7. H- und P-Sätze der verwendeten Chemikalien

Benzoessäure:



H315	Verursacht Hautreizungen.
H318	Verursacht schwere Augenschäden.
H372	Schädigt die Organe (Lunge) bei längerer oder wiederholter Exposition (bei Einatmen).
P260	Staub nicht einatmen.
P280	Schutzhandschuhe/Augenschutz tragen.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser waschen.
P305+P351+P338	BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter ausspülen.
P310	Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

Toluol:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein
H315	Verursacht Hautreizungen
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
H361d	Kann vermutlich das Kind im Mutterleib schädigen
H373	Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
P280	Schutzhandschuhe/Schutzkleidung/Augenschutz/Gesichtsschutz tragen.
P302+P352	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen.
P308+P313	BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.
P331	KEIN Erbrechen herbeiführen.

Methylcyclohexan:



H225	Flüssigkeit und Dampf leicht entzündbar
H304	Kann bei Verschlucken und Eindringen in die Atemwege tödlich sein
H315	Verursacht Hautreizungen
H336	Kann Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen
H411	Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung
P210	Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen sowie anderen Zündquellenarten fernhalten. Nicht rauchen.
P280	Schutzkleidung/Augenschutz tragen.
P301+P310	BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.
P303+P361+P353	BEI BERÜHRUNG MIT DER HAUT (oder dem Haar): Alle kontaminierten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen.
P304+P340	BEI EINATMEN: Die Person an die frische Luft bringen und für ungehinderte Atmung sorgen.