

1 Theoretische Grundlagen

Viele organische Substanzen verbrennen unter geeigneten Bedingungen rückstandsfrei zu Kohlendioxid und Wasser. Messungen der entsprechenden Verbrennungswärmen liefern Rohdaten zur Bestimmung thermodynamischer Eigenschaften dieser Stoffen und von Reaktionsenthalpien. Führt man die Reaktion unter isochoren Bedingungen in einem genügend großen Wasserbad durch, so ist die freiwerdende isochore Wärmemenge Q_V näherungsweise gleich der Änderung der Inneren Energie

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial \xi} \right)_{V, T}, \quad (1)$$

da sich die Temperatur des Gesamtsystems nur sehr wenig ändert.

Molare Reaktionsenthalpien $\Delta H_{p, T}$ lassen sich aus den Änderungen der molaren inneren Energie $\Delta U_{V, T}$ wie folgt näherungsweise ermitteln:

$$\Delta H_{p, T} = \Delta U_{V, T} + V_m \cdot \Delta p = \Delta U_{V, T} + \frac{\Delta n_g}{n} \cdot RT. \quad (2)$$

mit $n = 1$ mol für einen molaren Formelumsatz.

Hierin ist Δn_g die Änderung der Stoffmenge *gasförmiger* Reaktanden, sie enthält also *nicht* das bei der Verbrennung gebildete Wasser, das in flüssiger Form freigesetzt wird.

Da sowohl H als auch U Zustandsfunktionen sind, ist die Änderung dieser Größen bei einer chemischen Umsetzung unabhängig vom Weg. Dies kann man sich zu Nutze machen, um aus den Verbrennungswärmen verschiedener organischer Sub-

stanzen Reaktionsenthalpien zu bestimmen.

In diesem Praktikumsversuch soll die Hydrierungsenthalpie von Phthalsäureanhydrid ($C_8H_4O_3$) zu Tetrahydrophthalsäureanhydrid ($C_8H_8O_3$) thermochemisch ermittelt werden. Dazu wird zunächst das Bombenkalorimeter durch Verbrennen einer Substanz mit bekannter Verbrennungswärme (Benzoesäure) kalibriert. Nachfolgend werden abgewogene Mengen der zu messenden Substanzen in dem Bombenkalorimeter verbrannt und aus der gemessenen Temperaturänderung mit Hilfe der Eichung und unter Zuhilfenahme von Gl. 2 Verbrennungsenthalpien berechnet. Zur Bestimmung der Hydrierungsenthalpie wird zusätzlich die Verbrennungswärme von Wasserstoff zu flüssigem Wasser benötigt. Diese Größe ist identisch mit der Standard-Bildungsenthalpie ΔH_B^0 von flüssigem Wasser.

Ein Enthalpieschema des Prozesses ist in der Abb. 1 dargestellt. Beachten Sie bitte, dass zur Ermittlung der Hydrierungsenthalpie des Phthalsäureanhydrids auch der zur Hydrierung notwendige Wasserstoff verbrannt werden muss. Bei dieser Verbrennung entsteht *flüssiges* Wasser.

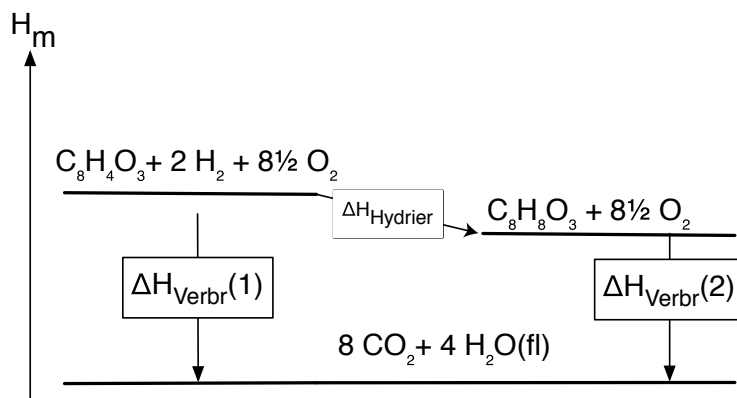


Abbildung 1: Anwendung des Satzes von Heß auf die Verbrennung von Phthalsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid zur Ermittlung der Hydrierungsenthalpie der Phthalsäureanhydrids. Bitte beachten Sie das Auftreten von H_2 auf der linken Seite sowie die Tatsache, dass *flüssiges* Wasser gebildet wird. H_m ist die molare Enthalpie.

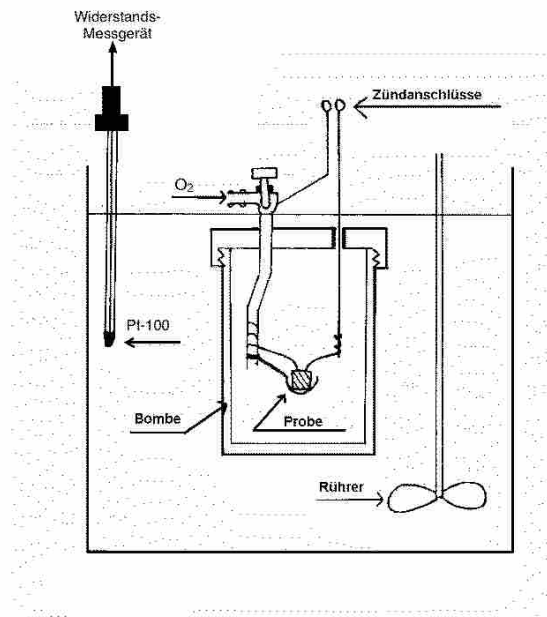


Abbildung 2: Experimenteller Aufbau des Experiments zur Bestimmung von Verbrennungswärmen (schematisch).

2 Versuchsdurchführung

Es werden abgewogene Mengen der Substanzen

1. Benzoesäure
2. Phthalsäureanhydrid und
3. Tetrahydrophthalsäureanhydrid

in einem Bombenkalorimeter verbrannt und die jeweilige Temperaturerhöhung gemessen. In der Abbildung 2 ist der Aufbau des Kalorimeters schematisch dargestellt. Die Verbrennung erfolgt in der Kalorimeterbombe unter einem Sauerstoffdruck von ca. 20 bar. Die zu verbrennenden Substanzen werden zusammen mit einem Zünddraht aus einer Kupfer-Nickel-Legierung und einem damit verdrehten Zwirnsfaden (Länge ca. 1,5 – 2,0 cm) in Pillenform gepresst. Die Pillen werden am Versuchsplatz ausgegeben. Die Messung der Temperatur im Wasserbad des

Kalorimeters erfolgt mittels einer Pt100-Temperatur-Messstelle. Dabei handelt es sich um einen Draht, dessen Widerstand in einem eindeutigen funktionellen Zusammenhang mit seiner Temperatur steht (siehe Abschnitt 4).

Vorgehensweise:

1. Eine aus Benzoesäure gepresste Pille wird auf der Analysenwaage gewogen. Für die Masse von Draht und Zwirnsfaden werden 0.013 g abgezogen.
2. Über das Einbringen der Probe in die Kalorimeterbombe, den Sauerstoffeinlass und die Zündung der Probe informieren Sie sich in der am Versuchsplatz ausliegenden Bedienungsanleitung. Da bei mangelnder Übung mitunter Fehlzündungen vorkommen, wird bei Bedarf ein Assistent behilflich sein.
3. Die Stromversorgung durch das Kalorimeter sollte vor Beginn der Messungen überprüft werden. Es sollte ein Wechselstrom von ca. 5 A fließen: es empfiehlt sich, dies mittels eines geeigneten Amperemeters vor Beginn der Messungen zu verifizieren.
4. Die Bombe wird vorsichtig in das Kalorimeter gestellt und so viel Wasser eingefüllt, dass die Bombe gut bedeckt ist, die Zündkontakte aber nicht kurzgeschlossen sind. Der Wasserstand sollte die obere Rändelung am Kopf der Bombe nicht überschreiten.
5. Die Zündleitung wird angeschlossen, der Deckel des Kalorimeters aufgelegt und der Temperaturfühler eingehängt. Dann werden nacheinander die Schalter „Netz“ , „Pumpe“ , „Lampe“ und „Signal“ nach oben umgelegt. Achten Sie bitte auf eine ausreichende Durchmischung des Wassers im Kalorimeter.
6. Die Datenaufnahme erfolgt mittels eines Digitalmultimeters. Dieses ist über eine serielle Schnittstelle (COM1 oder COM2) mit einem Personal Computer verbunden, auf dem das Programm „Microsoft Excel“ gestartet wird. Für das Programm liegt ein auf dem Rechner installiertes Modul vor, das es erlaubt, das Multimeter in periodischen Zeitabständen auszulesen. Lassen Sie sich bei der Bedienung des Moduls von der zuständigen Assistentin helfen. (Hinweis: fragen Sie die Temperatur mit einer Frequenz von 1 s^{-1} ab. Legen

Sie eine Messung mit mehreren tausend Datenpunkten an, damit Sie hinreichend Zeit haben. Sie können die Messung jederzeit anhalten.)

7. Messen Sie zunächst die Temperaturentwicklung, *ohne* die Pille in der Bombe zu zünden. Falls das Kalorimeter bereits mit Wasser befüllt war, ist mit einer guten Temperaturkonstanz zu rechnen. Falls Sie das Kalorimeter neu mit Wasser füllen mussten, wird die Temperatur wahrscheinlich allmählich ansteigen.
8. Nach ca. 5 Minuten oder wenn Temperaturkonstanz erreicht ist, wird die Bombe gezündet. Der Zündvorgang dauert typischerweise wenige Sekunden. Solange beim Zünden ein Strom fließt, leuchtet eine rote Lampe auf, die erlischt, wenn der Draht durchgebrannt ist (kein Stromfluss mehr).
9. Auf dem Computermonitor sollten Sie nun nach kurzer Zeit einen Anstieg des elektrischen Widerstandes beobachten, der mit einer Temperaturerhöhung korreliert ist (siehe weiter unten). Der Widerstand steigt zunächst steil an (um ca. 1Ω) und flacht dann ab. Messen Sie weiter, bis Sie wieder einen linearen Temperaturgang beobachten. Einen typischen Kurvenzug, wie er in einer gelungenen Messung auftritt, können Sie der Abbildung 3 entnehmen (dort wurde bereits auf Temperaturen umgerechnet, siehe Abschnitt 4.)
10. Entnehmen Sie nach der Messung die Bombe. Achten Sie darauf, dass abtropfendes Wasser ins Kalorimeter zurückläuft (Kalibrierung!). Öffnen Sie vorsichtig das Ablassventil, damit das Gas entweichen kann. Nach dem Druckausgleich öffnen Sie die Bombe. Überprüfen Sie, ob die Verbrennung rückstandsfrei erfolgt ist.
11. Speichern Sie Ihre Messergebnisse unter einem eindeutigen Namen auf dem verwendeten Messrechner ab.
12. Führen Sie entsprechende Messungen mit den Substanzen Phthalsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid durch.
13. Kopieren Sie die Messdaten auf einen Datenträger. Die Daten liegen als Microsoft-Excel-Dateien (Binärdateien) vor. Falls Sie nicht über dieses Programm verfügen, müssen Sie die Daten nach ASCII exportieren. Sprechen Sie in diesem Fall die

Assistentin an, falls die Hilfe brauchen.

3 Aufgaben zur Auswertung

1. Stellen Sie die Messdaten etwa nach dem Muster der Abb. 3 graphisch dar, wobei die Ordinate bereits der Temperatur entsprechen soll.
2. Ermitteln Sie aus der Verbrennung einer abgewogenen Menge Benzoesäure die Wärmekapazität C des Kalorimeters. Bei der Verbrennung von 1g Benzoesäure ist $\Delta U_{V,T} = -26,40$ kJ. Die Verbrennungswärme des Zünddrahtes dürfen Sie getrost vernachlässigen.
3. Bestimmen Sie durch Auswertung Ihrer Messdaten die molaren isochoren Verbrennungswärmen ($Q_V \approx \Delta U$) von Phthalsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid. Nutzen Sie hierzu die Kalibrierung des Kalorimeters mit Benzoesäure.
4. Ermitteln Sie aus den Werten ΔU der Verbrennung der beiden Substanzen die isobare Verbrennungswärme $Q_p \approx \Delta H$. Nutzen Sie hierzu Gl. 2. Verwenden Sie als Temperatur den Mittelwert zwischen der Temperatur vor und nach der Verbrennung.
5. Ermitteln Sie mittels des Heßschen Satzes des Hydrierungsenthalpie des Phthalsäureanhydrids. Denken Sie an die zusätzlich notwendige Verbrennung von Wasserstoff zu *flüssigem* Wasser! Beachten Sie bitte die Angaben in Abschnitt 4!
6. a) Erklären Sie, warum die gemessenen Werte für Q_V nur näherungsweise der isochoren Reaktionsenergie ΔU entsprechen; lassen Sie dabei experimentelle Messfehler außer acht und beachten Sie die Gl. 1, insbesondere die Indizes des partiellen Differentialquotienten.

b) Welche Eigenschaft des Kalorimeters entscheidet über die Qualität der Näherung?

7. Vergleichen Sie Ihr aus experimentellen Daten gewonnenes Ergebnis bzgl. der Hydrierungsenthalpie von Phthalsäureanhydrid mit Literaturwerten!
8. „Klevers Kalorien Kompass“ enthält eine lange Tabelle mit dem „Kaloriengehalt“ von Lebensmitteln. Diese Werte werden in Bombenkalorimetern ermittelt. Wie würden Sie den „Kaloriengehalt“ einer Tomate ermitteln?
9. 1 Döner „enthält“ typischerweise etwa 3225 kJ. Beim Radfahren beträgt die Leistung des Fahrers auf ebener Strecke ohne große Anstrengung etwa 100 W. Wie lange ist die Zeitspanne δt , während deren der Radfahrer radeln muss, um die „Kalorien“ aus einem Döner „abzubauen“?

4 Hinweise zur Auswertung

Typische Messergebnisse sind in der Abbildung 3 gezeigt.

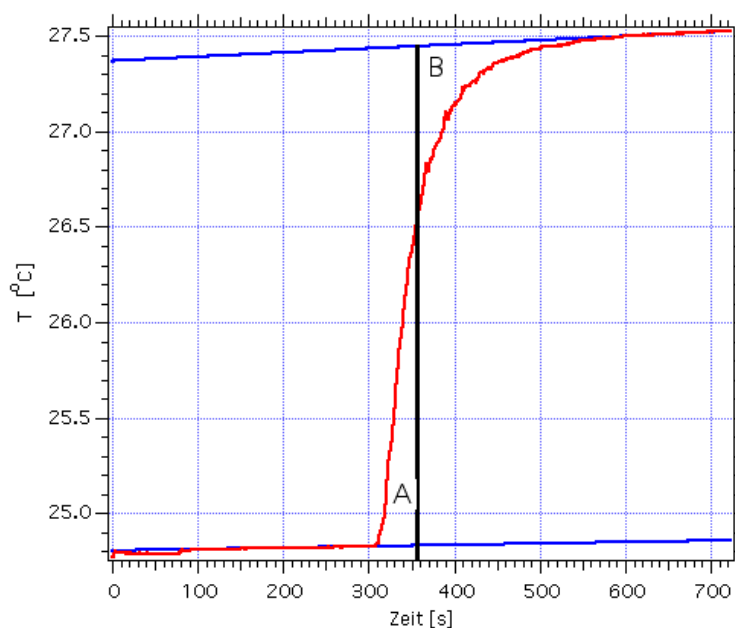


Abbildung 3: Auswertung von Messdaten zum Versuch Verbrennungswärme

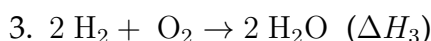
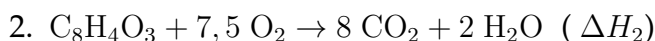
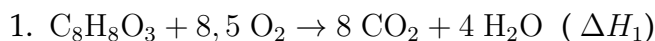
Die Rohdaten (Widerstand der Pt100-Temperaturmessstelle) werden mittels der Funktion

$$T = 3383.809524 - 0.08658008658 \sqrt{1.7585 \cdot 10^9 - 2.310 \cdot 10^6 R}$$

in Temperaturwerte ($^{\circ}\text{C}$) überführt. Die Abszisse stellt die Zeitpunkte dar, bei denen in sekundlichem Abstand Messungen erfolgten. Die sigmoide (in der Darstellung am Bildschirm rote) Kurve entspricht den Messdaten. Die Zündung erfolgte bei etwa $t = 300$ s. Unterhalb etwa $t = 100$ s zeigt der Temperaturverlauf Unregelmäßigkeiten. Man erkennt, dass ab etwa $t = 100$ s die Temperatur bis zur Zündung annähernd linear schwach zunimmt (Anpassung der Temperatur des Wassers an die Umgebungstemperatur). Nach der Zündung steigt die Temperatur zunächst steil an; die Kurve flacht dann ab und geht annähernd in eine Gerade über.

Zur Ermittlung des Temperatursprungs ΔT werden die linearen Zweige vor und nach der Zündung in einem geeigneten Intervall linear extrapoliert. Im gezeigten Beispiel wurden die Bereiche 100–300 s für die untere Gerade und der Bereich 600–724 (Dateiende) für die obere Gerade verwendet. Beide Geraden wurden auf den gesamten Messbereich extrapoliert. Nachfolgend wird auf die Abszisse so das Lot gefällt, dass die Flächen A und B möglichst gleich groß sind. Hierzu wurde eine geeignete Software (Wavemetrics Igor Pro) verwendet; viele weitere naturwissenschaftliche Datenanalyseprogramme sind ebenfalls geeignet. Falls Sie keine geeignete Software zur Verfügung haben, können Sie die Daten auf einem gerasterten Hintergrund ausdrucken und die Flächen durch „Kästchenzählen“ von Hand ausmessen.

Betrachten Sie zur Bestimmung der Hydrierungsenthalpie die chemischen Reaktionen, die gemäß dem Heßschen Satz zur Hydrierungsreaktion zusammengesetzt werden können:



$\Delta H_{\text{Hydrier}}$ ergibt sich durch geeignete Addition und Subtraktion dieser Reaktionsgleichungen. Beachten Sie, dass Sie bei der Subtraktion einer Reaktionsgleichung auch das Vorzeichen der Reaktionsenthalpie des entsprechenden Prozesses um-

kehren!

Version: 29.05.13, RF, J. Plenge