



Kalorimetrie

LABORÜBUNGEN AUS PHYSIKALISCHER CHEMIE

MAGDALENA LANZINGER (MN:1510086) , BIANCA BRANDL
(MN:1531665)

18.OKTOBER 2016

Betreuerin: Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Anne-Marie Kelterer

Abstract: Mit Hilfe eines Bombenkalorimeters nach Berthelot wurde die Verbrennungsenthalpie einer unbekannten Substanz bestimmt. Dazu wurde zunächst mit Benzoesäure, deren Verbrennungsenthalpie bekannt ist, die Wärmekapazität des Kalorimeters bestimmt. Das Ergebnis wurde hinsichtlich des bei der Messung entstandenen Fehlers untersucht.

Dabei wurden folgende Ergebnisse berechnet:

$C_{\text{syst}} = 17,9 \pm 1,2 \text{ kJ/mol}$

Bei der Substanz handelt es sich um Salicylsäure mit

$\Delta U = 2961 \pm 64 \text{ kJ/mol}$

Einführung

Das Bombenkalorimeter nach Berthelot gehört zur Gruppe der anisothermen Kalorimeter. Dabei wird von der Tatsache, dass das Volumen des Versuchsraum während der Messung konstant bleibt profitiert. Zudem gilt für das Gerät: $T_S = \text{variabel}$ und $T_U = \text{const.}$

Aufgabenstellung

Die Verbrennungsenthalpie ΔU_c einer unbekannten Probe sollte bestimmt werden. Dazu sollte zunächst die Wärmekapazität C_{sys} des Kalorimeters bestimmt werden. Des weiteren war gefragt, die molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ der Benzoesäure mit Hilfe des bekannten Wertes von ΔU_c zu berechnen. Die Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ der Benzoesäure sollte zudem aus den Bildungsenthalpien der Teilreaktionen errechnet werden. Die Ergebnisse sollten letztendlich noch hinsichtlich des Fehlers und der Fehlerfortpflanzung untersucht, diskutiert und interpretiert werden.

Experimentelles

1. Etwa 300 mg Benzoesäure und etwa 300 mg Probe wurden eingewogen und mit Hilfe der Tablettenpresse in feste Form gebracht. Die Tabletten wurden nach dem Pressen erneut gewogen und diese Werte für spätere Berechnungen herangezogen.
2. Die Benzoesäure-Tablette wurde im das Quarzschälchen des Kalorimeters so platziert, dass direkter Kontakt zu einem Baumwollfaden bestand, der wiederum mit einem Zünddraht verknüpft war. Die Apparatur wurde fest verschlossen und an der Sauerstoffladestation zunächst mit Sauerstoff gespült und schließlich mit dem Gas bis zu einem Druck von etwa 30 bar gefüllt. Das Außengefäß des Kalorimeters wurde mit dest. Wasser gefüllt und das Versuchsgefäß hineingestellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Füllstand bis knapp unter die Überwurfmutter reichte. Mit einem Thermometer wurde am Computer der Temperaturverlauf im Reaktionsgefäß gegen die Zeit aufgetragen. Nach einer etwa 5-Minütigen Vorlaufzeit (Vorperiode) wurde die „Bombe“ mittels Strom gezündet (Hauptperiode). Nachdem die Kurve wieder einen annähernd linearen Verlauf zeigte (Nachperiode) wurde der Versuch beendet.
3. Der Versuch wurde mit der Proben-tablette wiederholt.

Versuchsauswertung

Auswertung Benzoesäure:

Für die Auswertung benötigte Literaturwerte:

$M(\text{Benzoesäure}) = 122,12 \text{ g/mol}$

$\Delta U_c(\text{Benzoesäure}) = -3226 \text{ kJ/mol}$

Brennwert Wollfaden = 50 J

Brennwert Zünddraht = 30 J

Bestimmung C_{syst}

Die Verbrennungsenergie von Benzoesäure wurde angegeben. ΔT wurde aus der grafischen Darstellung mittels Zwickelabgleich bestimmt. Daraus wurde die Wärmekapazität des Systems berechnet:

$$C_{\text{syst}} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{|\Delta U_c(\text{Benzoesäure})| \cdot \frac{m}{M} + 0,08 \text{ kJ}}{\Delta T}$$

Einwaagen, grafische Auswertung, Berechnung C_{syst} :

Die Einwaagen beziehen sich auf die fertig gepressten Tabletten und wurden auf eine Genauigkeit von 3 Nachkommastellen eingewogen. Die grafischen Auswertungen für ΔT sind im Anhang beigelegt:

Name der Substanz	Einwaage	ΔT	C_{syst}
Benzoesäure 1	0,352 g	0,552 K	17,0 kJ/mol
Benzoesäure 2	0,325 g	0,462 K	18,8 kJ/mol

Mittelwert und Standardabweichung von C_{syst} :

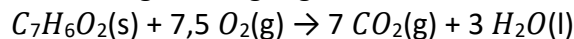
$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$C_{\text{syst}} = 17,9 \pm 1,2 \text{ kJ/mol}$

Berechnung der Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$:

Die Benzoesäure wurde unter Sauerstoffüberschuss verbrannt woraus sich folgende Reaktionsgleichung ergibt:



Für die Änderung der Stoffmenge wurden nur die gasförmigen Komponenten berücksichtigt. Daraus folgt:

$$\Delta n(\text{g}) = 7 \text{ mol} - 7,5 \text{ mol} = -0,5 \text{ mol}$$

$$\Delta \Delta \Delta \Delta c H = \Delta U_c + \Delta n(\text{g}) \times R \times T$$

$$\Delta c H = -3226 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 0,5 \text{ mol} \times 8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}} \times 297,15 \frac{\text{K}}{1000} = -3227,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

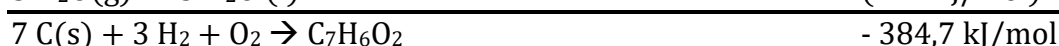
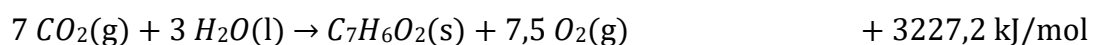
Berechnung Bildungsenthalpie $\Delta_f H$ mit Hilfe des Satz von Hess

Im Skript sind folgende Literaturwerte angegeben:

$$\Delta_f H(\text{CO}_2(\text{g})) = -393,5 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -241,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_v H(\text{H}_2\text{O}) = +44 \text{ kJ/mol}$$



Benzoessäure besitzt eine Bildungsenthalpie von - 384,7 kJ/mol. Dieser Wert wurde mit Hilfe des Satz von Hess berechnet, der besagt, dass die Reaktionsenthalpie nicht vom Reaktionsweg abhängig ist. Das Ergebnis ist negativ, was indiziert, dass die Bildungsreaktion ein exothermer Prozess ist.

Auswertung Unbekannte Probensubstanz

Bei der Substanz „G 138“ handelt es sich um weißes feinkristallines Pulver, dass wasserunlöslich ist.

Die grafischen Auswertungen für ΔT sind im Anhang beigelegt.

$M(\text{Substanz})=138 \text{ g/mol}$

Name der Substanz	Einwaage	ΔT	$q=\Delta U$
Substanz „G“ 1	0,336 g	0,414 K	3006 kJ/mol
Substanz „G“ 2	0,360 g	0,430 K	2915 kJ/mol

Bei der Berechnung von ΔU wird von der Tatsache profitiert, dass das Volumen der Bombe während des Versuchs konstant ist.

$$q = \frac{C_{\text{syst}} \cdot \Delta T - 80}{n}$$

Mittelwert und Standardabweichung von q:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$q=\Delta U= 2961 \pm 64 \text{ kJ/mol}$

Warum wird beim Experiment nicht ΔcH ermittelt?

Es gilt der erste Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta U = q + w \quad \text{mit } w = - \int_{V_A}^{V_E} p \cdot dV$$

durch das konstante Volumen fällt somit der Ausdruck für die Arbeit weg, wodurch gilt:

$$\Delta U = q$$

Wäre bei unserem Experiment der Druck konstant würde gelten:

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + dp + dV$$

Es gilt der erste Hauptsatz der Thermodynamik

$$dU = dq + dw = dq - p dV; \text{ daraus folgt:}$$

$$dH = dq + V dp$$

da $p = \text{const}$ fällt der Ausdruck $V dp$ weg

$$dH = dq \text{ und } \Delta H = q$$

Für diesen Fall würde man somit ΔH berechnen

Fehlerrechnung:

Fehler von C_{syst} .

C_{syst} wird in Abhängigkeit von ΔT und $m(\text{Benzoessäure})$ dargestellt. Sowohl die Einwaage als auch das Ablesen der Temperatur ist mit Fehlern behaftet. Der Fehler dieser beiden Parameter pflanzt sich in der weiteren Berechnung von C_{syst} fort. Diese Fehlerfortpflanzung wird mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung wie folgt berechnet:

$$\Delta m = \pm 0,002 \text{ g}$$

$\Delta T = 0,05 \text{ K}$ der systematische Fehler der Temperaturmessung wird am längsten „Zacken“ im Diagramm abgelesen.

$$\Delta C_{\text{syst}} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{\text{s}}}{\partial m}\right)^2 \times \Delta m(B)^2 + \left(\frac{\partial C_{\text{s}}}{\partial \Delta T}\right)^2 \times \Delta \Delta T^2}$$

Es werden die partiellen Ableitungen gebildet:

$$\Delta C_{\text{syst}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta U_c(B)}{\Delta T \times M(B)}\right)^2 \times \Delta m^2 - \frac{U(\text{Draht} + \text{Faden}) + \frac{m(B)}{M(B)} \times \Delta U_c(B)}{\Delta T^2}^2 \times \Delta \Delta T^2}$$

Es muss darauf geachtet werden, mit SI-Einheiten zu rechnen!

$$C_{\text{syst}} = 17,9 \pm 1,2 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta C_{\text{syst, error}} = 1,76 \text{ kJ/mol}$$

Fehler der Verbrennungsenergie $\Delta \Delta U$

ΔU wird in Abhängigkeit von ΔT , $m(\text{Probe})$ und C_{syst} dargestellt. Dadurch kommt es zu folgender Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta U_c(\text{Probe}) = \sqrt{\left(\frac{\partial U_c}{\partial m}\right)^2 \times \Delta m(P)^2 + \left(\frac{\partial U_c}{\partial C_{\text{s}}}\right)^2 \times \Delta C_{\text{s}}^2 + \left(\frac{\partial U_c}{\partial \Delta T}\right)^2 \times \Delta \Delta T^2}$$

$$\Delta U_c(P) = \sqrt{\left(\frac{U(\text{Faden} + \text{Draht}) - (C_{\text{s}} \times \Delta T) \times M(P)}{m^2}\right)^2 \times \Delta m^2 + \left(\frac{\Delta T \times M(P)}{m}\right)^2 \times \Delta C_{\text{s}}^2 + \left(\frac{C_{\text{s}} \times M(P)}{m}\right)^2 \times \Delta \Delta T^2}$$

$$\Delta U = 2961 \pm 64 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U_{\text{c, error}} = 294 \text{ kJ/mol}$$

Diskussion

Fehlerquellen:

Bei dem Experiment fallen vor allem folgende Fehlerquellen auf:

Einwaage:

Die Waage lieferte nur bis auf die dritte Nachkommastelle genaue Ergebnisse. Außerdem fehlte der Windschutz, wodurch durch Luftzüge o.Ä. Ungenauigkeiten entstanden. Bei der Fehlerrechnung gingen wir von einem Fehler von 0,002 g aus.

Tablettenpresse:

Die Tablettenpresse wurde zwischen den Pressvorgängen nicht gereinigt, wodurch die Probe verunreinigt worden sein könnte.

Verbrennungsvorgang:

Nach dem Öffnen des Versuchsgefäßes viel auf, dass nicht der gesamte Zünddraht bei der Reaktion verbrannt ist, bei der Berechnung aber vom vollständigem Verbrennen ausgegangen wurde.

Beim Entnehmen der Bombe kam es nach jedem Versuch zu Wasserverlusten im Kalorimetergefäß wodurch spätere Messungen ungenau wurden.

Thermometer:

Bei dem Thermometer handelt es sich um ein älteres Gerät. Bei der Temperaturmessung fielen zahlreiche Zacken in der Kurve auf. Es wird davon ausgegangen, dass der Fehler in etwa 0,05 K beträgt.

Auswertung:

Aufgrund der Sprünge im Temperaturverlauf war ein exakteres lineares Annähern nicht möglich.

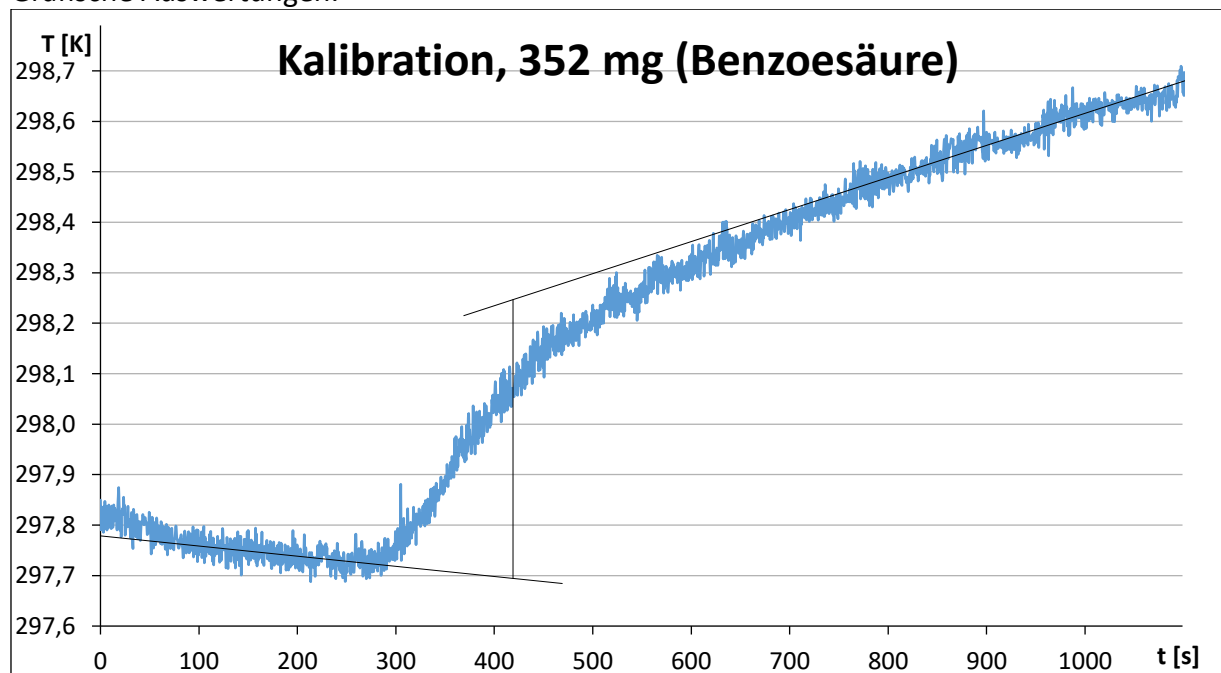
Während Ungenauigkeiten wie der Wasserverlust bzw. der Fehler bei der Einwaage nur geringe Auswirkungen auf das Ergebnis haben, wirkt sich Ungenauigkeit der Auswertung stärker auf das Ergebnis aus.

Interpretation:

Bei der unbekannten Probe handelt es sich aufgrund der Molmasse (138 g/mol) wahrscheinlich um Salicylsäure. Die Recherche im Internet ergab für Salicylsäure einen Literaturwert von $\Delta_c H^\circ_{\text{solid}} = -3025 \pm 5 \text{ kJ/mol}^1$. Da dieser Wert gut mit unserem Ergebnis übereinstimmt, wurde unser Verdacht bestärkt.

Anhang:

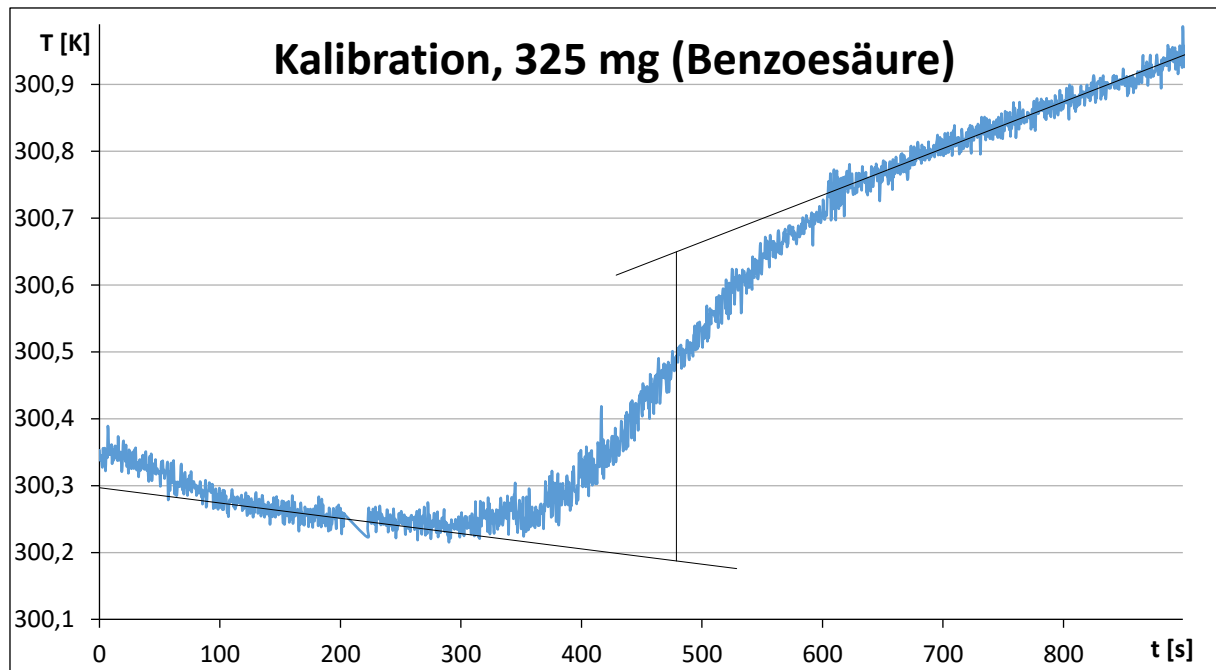
Grafische Auswertungen:



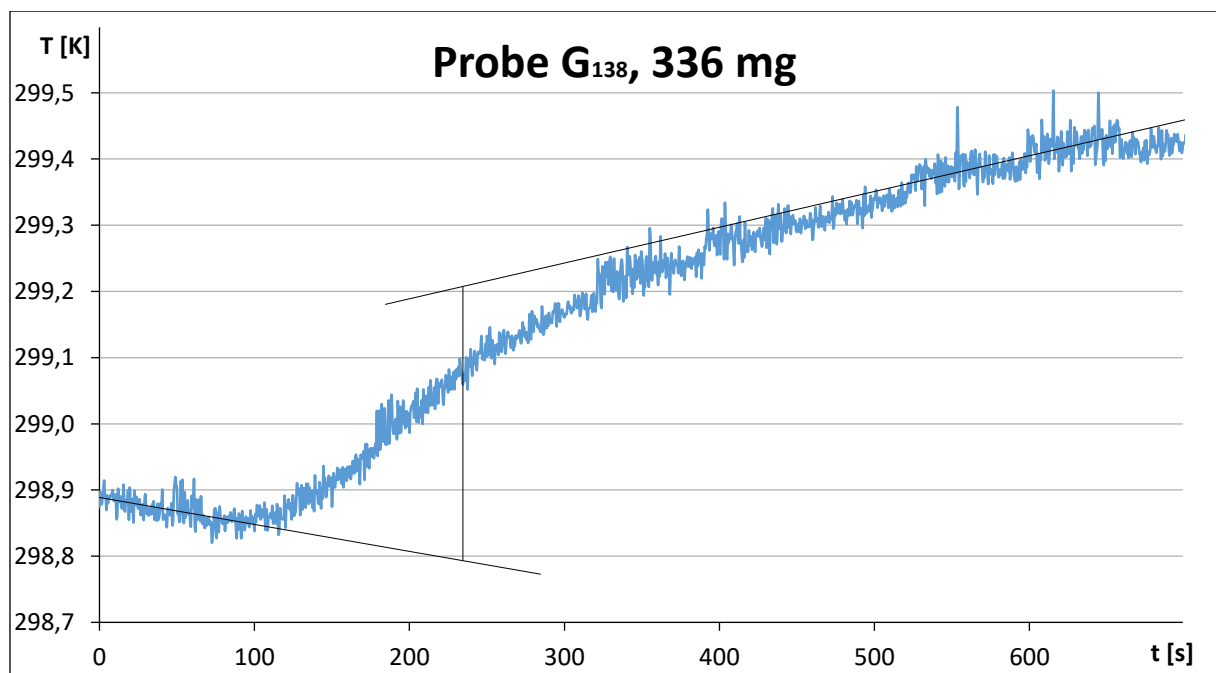
$\Delta T = 0,552 \text{ K}$

¹ Salicylsäure Verbrennungsenthalpie, Feststoff

Quelle: <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Source=1932VER297-301&Units=SI&Mask=1A8F>



$\Delta T = 0,462 \text{ K}$



$\Delta T = 0,414 \text{ K}$

