

Praktikum der physikalischen Chemie
Versuch T1: Kalorimetrie

Janosch Ehlers (jaeh@uni-bremen.de)
Samed Hür (huer@uni-bremen.de)
Gruppe H

Betreuer: Arne Wittstock (awittstock@uni-bremen.de)

25.11.2022

Inhaltsverzeichnis

1	Theoretischer Hintergrund	1
2	Durchführung	1
3	Auswertung	2
4	Zusatzfragen	5
5	Hazard and Protection Statements	5

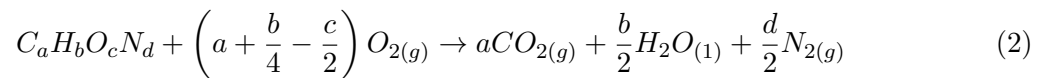
Ziel des Versuches ist es, verschiedene physikalische Größen durch die Verbrennung von Saccharose zu bestimmen. Genutzt wird dafür ein Bombenkalorimeter.

1 Theoretischer Hintergrund

Zur Bestimmung der entstehenden Verbrennungswärme benutzt man die kalorimetrische Bombe. Die Substanz wird unter Sauerstoffdruck verbrannt. Mit der frei werdenden Verbrennungswärme Q_V kann durch Umrechnungen die frei werdende Reaktionsenergie (U_R)

$$m \cdot Q_V = n \Delta U_R \quad (1)$$

ermittelt werden. Die folgende Reaktionsgleichung zeigt den allgemeinen Fall der Verbrennung einer Substanz:



Die Molzahldifferenz kann mit

$$\Delta \nu = \frac{c + d}{2} - \frac{b}{4} \quad (3)$$

berechnet werden. Der Wasserwert gibt die Wärmekapazität des gesamten Systems wieder. Die Berechnung des Wasserwertes erfolgt mit der Formel:

$$W = \frac{Q}{\Delta T} \wedge Q = \Delta T \cdot W \quad (4)$$

Der Fehler des Wasserwertes kann über die gaußsche Fehlerfortpflanzung nach Gleichung 5 oder über die Ermittlung des Mittelwertes bestimmt werden.

$$\Delta W_m = \sqrt{\left(\frac{\delta W_m}{\delta m} \cdot \Delta m\right)^2} = \frac{\Delta m \cdot Q}{\Delta T} \quad (5)$$

Der Fehler von Q , bzw. Q_M wird analog über Gleichung 6 bestimmt.

$$\Delta Q_M = \sqrt{\left(\frac{\delta Q_M}{\delta m} \cdot \Delta m\right)^2 + \left(\frac{\delta Q_M}{\delta W} \cdot \Delta W\right)^2} = \Delta T \cdot M \cdot \sqrt{\left(-\frac{\Delta m \cdot W}{m^2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta W}{m}\right)^2} \quad (6)$$

2 Durchführung

Zuerst wurde der Kalorimeterbecher mit ca. 2 L Wasser gefüllt. Anschließend wurde die Benzoesäure-Tablette gewogen. Danach wurde die Tablette und 5 ml destilliertes Wasser in die Bombe gefüllt. Die Temperatur wurde jede Minute gemessen. Nach 5 min der Messung wurde die Bombe gezündet und die Messungen wurden fortgesetzt, bis die Temperatur Differenz sich nur noch minimal verändert hat. Diese Messung wurde zweimal durchgeführt. Anschließend wurden noch zwei analoge Versuche mit einem Gummibärchen (Saccharose) durchgeführt.

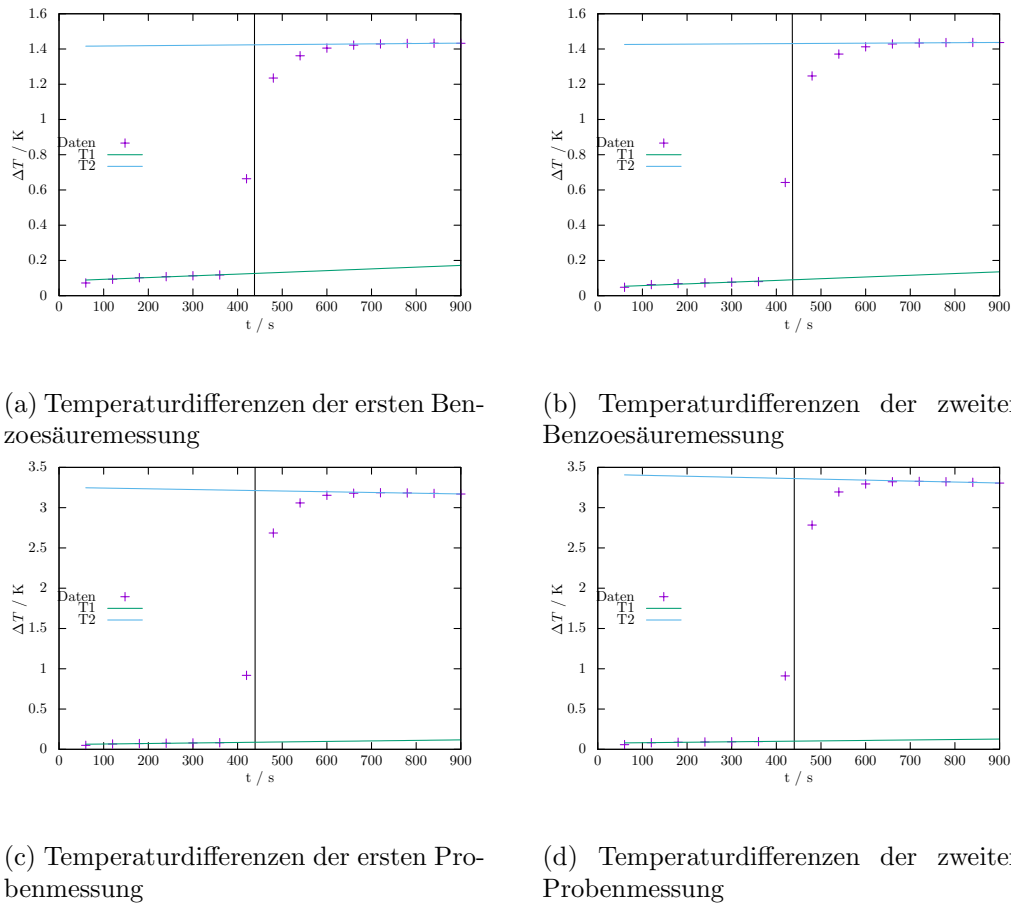


Abbildung 1: Messdaten von der kalorimetrischen Bestimmung von Benzoessäure und Gummibärchen sowie die Ausgleichgeraden über die Daten vor und nach der Reaktion

3 Auswertung

Zur Berechnung des Wasserwertes, sind die Temperaturdifferenzen über die Zeit in Abbildungen 1a und 1b zu sehen. Es wurde eine lineare Regressionsgerade über die ersten 6 Werte berechnet. Eine Zweite wurde über die Letzten vier Werte gelegt. Über Geogebra wurde die Fläche zwischen einer Vertikalen, den Messpunkten und den Ausgleichsgeraden berechnet. Die Vertikale wurde so in die Abbildung gelegt, dass beide Flächen gleich groß sind. Die Schnittpunkte der Vertikalen mit den Ausgleichsgeraden gibt die Temperaturdifferenz ΔT_α . Diese ist befreit von Fehlern, die aus der Wärmestrahlung des Gerätes sowie der Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Bombe entsteht. In Tabelle 1 sind die berechneten Ausgleichsgeraden, die Vertikalen, Probengewichte sowie die Temperaturdifferenzen dargestellt.

Gegeben wurden uns die spezifische Verbrennungsenthalpie von Benzoessäure mit $26\,439\text{ J g}^{-1}$ [2]. Und der Verbrennungsenthalpie der Baumwollfäden mit 50 J . Daraus ergibt sich nach Gleichung 4 der Wasserwert. Beispielhaft ist dies für die erste Benzoessäure-Tablette mit 0.4962 g und 1.298 K berechnet.

$$\frac{0.4962\text{ g} \cdot 26\,439\text{ J g}^{-1} + 50\text{ J}}{1.298\text{ K}} = 10\,145.63\text{ J K}^{-1}$$

Dies wurde analog für die zweite Tablette durchgeführt. Wir erhalten folgende Wasserwerte: $W_1 = 10\,145.63\text{ J K}^{-1} \wedge W_2 = 10\,156.03\text{ J K}^{-1}$. Daraus folgen ein mittlerer Wasserwert und eine Mittelwertabweichung von: $\overline{W} = 10\,152.52\text{ J K}^{-1}, \Delta W = 3.52\text{ J K}^{-1}$. Die Mittelwertabweichung

chung ist in diesem Fall der Gaußschen Fehlerfortpflanzung zu bevorzugen, da diese GröÙer ist. Außerdem würde sich nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung (Gleichung 5) ein Fehler von $\Delta W_1 = 2.04 \text{ J K}^{-1} \wedge \Delta W_2 = 1.97 \text{ J K}^{-1}$ ergeben. Berechnet ist dieser nach:

$$\Delta W_m = \frac{0.0001 \text{ g} \cdot 26439 \frac{\text{J}}{\text{g}}}{1.2976 \text{ K}} = 2.0376 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Der Gaußsche Fehler wäre nicht einmal groß genug, den Mittelwert einzuschließen. Die Temperaturdifferenzen der Proben sind in den Abbildungen 1c und 1d dargestellt. Die erhaltenen ΔT_α Werte können nun über Gleichung 4 in eine Wärmeenergie umgerechnet werden. Die Verbrennungswärme, geteilt durch die Probenmasse gibt nun die spezifische Verbrennungswärme. Wird nun angenommen, dass die Probe ausschließlich aus Saccharose besteht, so kann über die molare Masse auf die molare Verbrennungsenthalpie von Saccharose geschlossen werden. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$W = \frac{Q}{\Delta T} \Rightarrow W \Delta T = Q \Rightarrow \frac{W \Delta T}{m} = Q_m \Rightarrow \frac{W M \Delta T}{m} = Q_M$$

Für die erste Probenmessung mit $M = 342.3 \text{ g mol}^{-1}$, $\Delta T = 3.124 \text{ K}$ und $m = 2.0421 \text{ g}$, folgt eine molare Verbrennungsenthalpie von:

$$Q_{M1} = \frac{342.3 \text{ g mol}^{-1} \cdot 3.124 \text{ K} \cdot 10152.52 \text{ J K}^{-1}}{2.0421 \text{ g}} = 5317524.91 \text{ J mol}^{-1}$$

Aus dem zweiten Experiment ergibt sich eine molare Verbrennungsenthalpie von $Q_{M2} = -5294899.02 \text{ J mol}^{-1}$. Der Fehler kann wieder über die Mittelwertabweichung oder der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet werden. Ermittelt wurde eine Mittelwertabweichung von $\overline{\Delta Q} = 11312.94 \text{ J mol}^{-1}$. Und ein gaußscher Fehler von $\Delta Q_{M1} = 1842.21 \text{ J mol}^{-1} \wedge \Delta Q_{M2} = 1834.37 \text{ J mol}^{-1}$. Beispielhaft ist der gaußsche Fehler mit $\Delta T = 3.1247 \text{ K}$, $m = 2.0421 \text{ g}$, $W = 1015252 \text{ J K}^{-1}$ und $\Delta W = 3.517 \text{ J K}^{-1}$ wie folgt berechnet worden:

$$\Delta Q_M = 3.1247 \text{ K} \cdot 342.294 \text{ g mol}^{-1} \cdot \sqrt{\left(-\frac{0.0001 \text{ g} \cdot 10152.52 \text{ J K}^{-1}}{2.0421 \text{ g}^2}\right)^2 + \left(\frac{3.517 \text{ J K}^{-1}}{2.0421 \text{ g}}\right)^2}$$

$$\Delta Q_M = 1860.53 \text{ J mol}^{-1}$$

Die Reaktionsenergie wird nun über die Gleichung 1 bestimmt. Die Reaktionsenthalpie ergibt sich nun aus:

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta \nu RT$$

In unserem Fall errechnet sich $\Delta \nu$ für Saccharose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) nach:

$$\Delta \nu = \frac{11 + 0}{2} - \frac{22}{4} = 0$$

	Benzoessäure 1	Benzoessäure 2	Probe 1	Probe 2
m / g	0,4962	0,5131	2,0421	2,1396
T1(t) / s	$0,0001t + 0,083$	$0,0001t + 0,0475$	$0,0001t + 0,0594$	$t \cdot 5,66e - 5 + 0,0764$
T2(t) / s	$t \cdot 2,06e - 5 + 1,415$	$t \cdot 1,38e - 5 + 1,425$	$t \cdot -9,11e - 5 + 3,252$	$t \cdot -0,00012 + 3,414$
t / s	437,75	436,65	439,15	440,05
ΔT_α / K	1,298	1,341	3,125	3,26

Tabelle 1: Ausgangs Daten aus der Messung

Damit ist die Verbrennungsenthalpie gleich der Reaktionsenergie. Die Standardbildungsenthalpie ist außerdem gleich:

$$\Delta H_B = \nu_i \Delta H_{R,i} - \Delta H_R$$

In unserem Fall ergibt sich mit $\Delta H_{RH} = -285.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta H_{CR} = -393.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ eine Standardbildungsenergie von:

$$\Delta H_B = 22 \cdot -285.98 \text{ kJ mol}^{-1} + 12 \cdot \Delta H_{CR} = -393.42 \text{ kJ mol}^{-1} - 11\,093.94 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Damit hat Saccharose eine Standardbildungsenergie von: $\Delta H_B = -33\,200.48 \text{ kJ mol}^{-1}$. Eine Fehlerrechnung ist hier überflüssig, da hier kein zusätzlicher Fehler entsteht.

Nach der Literatur [1] liegt die molare Verbrennungsenthalpie bei $-5\,645\,000 \text{ J mol}^{-1}$. Nach beiden Fehlerermittlungsmethoden liegt der Literaturwert nicht im Fehlerbereich. Somit folgt, dass unsere Messung stärker fehlerbehaftet ist als vorher angenommen. Die erhaltenen Ergebnisse können aus der Tabelle 2 entnommen werden.

	Messung 1	Messung 2
$H_B / \text{J mol}^{-1}$	-33200483,57	
$U_R / \text{J mol}^{-1}$	10858917,61	11328965,95
$U_R / \text{J mol}^{-1}$	11093941,78	
$dQ / \text{J mol}^{-1}$	1860,53	1850,99
$dQ / \text{J mol}^{-1}$	11312,94	
$Q / \text{J mol}^{-1}$	5317524,91	5294899,02
$dW / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	2,04	1,97
$dW / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	3,52	
$W / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	10149	10156,03
$W / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	10152,52	

Tabelle 2: Ergebnisse der kalorimetrischen Messung von Benzoesäure und Saccharose

4 Zusatzfragen

1. **Was versteht man unter adiabatischer und isothermer Kalorimetrie? In welche Gruppe gehört der vorstehende Versuch?**

Bei der adiabatischen Kalorimetrie findet kein Wärmeaustausch statt und bei der isothermen Kalorimetrie bleibt die Temperatur konstant. Der durchgeführte Versuch gehört zur adiabatischen Kalorimetrie.

2. **Was sind atomare Bildungsenthalpien?**

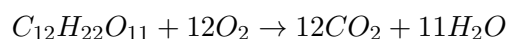
Atomare Bildungsenthalpien sind die Bildungsenthalpien von den einzelnen Atomen. Auch Atomisierungsenergie genannt.

3. **Warum muss nach der DIN-Vorschrift die Bombe vor der Verbrennung mit 5 ml Wasser gefüllt werden? Welcher Fehler kann außerdem dadurch ausgeschlossen werden und wie groß ist er?**

Die Zugabe von Wasser hilft bei der Kondensation von Wasser und verhindert das frühzeitige Stoppen der Reaktion. Wenn die Verbrennung vorzeitig abbricht, wäre der Fehler sehr groß.

4. **Wie groß ist der Fehler, wenn man bei der verbrannten Substanz näherungsweise Verbrennungsenthalpie und -energie gleichsetzt?**

Wenn wir eine isobare Messung durchführen, ist der Fehler vernachlässigbar. $dH = dQ + pdV$ Bei einer nicht isobaren Messung liegt ein großer Fehler vor. $dH = dQ + Vdp$ Gehen wir in unserem Fall von einem Isobaren Prozess aus, ist der Fehler Vernachlässigbar, da $dp = 0$ ist und damit der gesamte zweite Term null ist. In einem nicht isobaren System kann eine Abschätzung des Fehlers durch Errechnen der Druckdifferenz nach dem Idealen Gasgesetz gemacht werden. Für die Saccharose Verbrennung liegt nach Reaktionsgleichung 2 folgende Reaktionsgleichung vor:



Daraus ergibt sich ein Δn von 10 mol Das Volumen des reaktionsgefäßes ist irrelevant, da sich durch das Multiplizieren von der Druckänderung mit dem Volumen dieses herauskürzt, wenn die Druckänderung über das Ideale Gasgesetz errechnet wird. Weiter wird eine Temperatur von 300 K angenommen. So folgt:

$$\begin{aligned} Vdp &= V \cdot \frac{\Delta n RT}{V} \\ &= 10 \text{ mol} \cdot 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 300 \text{ K} \\ &= 24943.38 \text{ J} \end{aligned}$$

5 Hazard and Protection Statements

- H315 Verursacht Hautreizungen.
- H318 Verursacht schwere Augenschäden.

- H372 Schädigt die Organe bei längerer oder wiederholter Exposition.
- P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz 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 spülen. (Bis zum Inkrafttreten der 8. ATP am 1. Februar 2018: Bei Kontakt mit den Augen: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.)
- P314 Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Literatur

- [1] Ralf Atkins Peter W.; Ludwig. *Kurzlehrbuch der Physikalischen Chemie*. VCH, S. 1080.
- [2] *Praktikumsskript der physikalischen Chemie - T1: Kalorimetrie*.