

Versuch 6:

Verbrennungswärme von Naphthalin

Durchführende:	Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistent:	Jannis Neugebohren
Versuchsdatum:	08.12.2016
Datum der ersten Abgabe:	15.12.2016

Inhaltsverzeichnis

1 Experimentelles

1.1 Versuchsaufbau

1.2 Auftragungen der Messungen

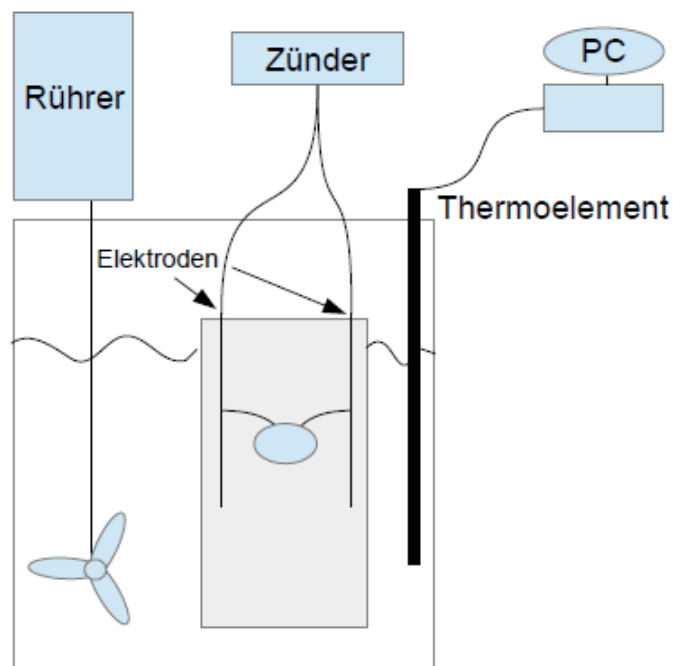


Abbildung 1: Versuchsaufbau: Die aus der gepressten Tablette führenden Enden des Nickeldrahtes sind an den Elektroden des Gestells befestigt; dieses befindet sich in einer fest zugeschraubten Bombe. Der Pt100-Temperaturmesskopf(elektronische Weitergabe der Daten an den Computer), sowie der Rührer befinden sich im Wasser. Die Apparatur ist vollständig mit Flüssigkeit bedeckt und mit einem leichten Metalldeckel abgedeckt.

1.3 Durchführung

Die Verbrennungswärme von Naphthalin sollte mittels eines Kalorimeters mit Berthelot-Mahlerscher Bombe ermittelt werden.

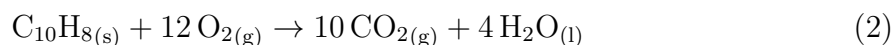
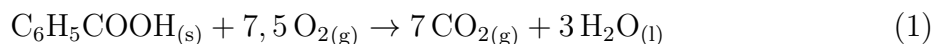
Zur Kalibrierung des Thermoelements wurden ca. 0,6 g mit einem vorher gedrehten und genau gewogenen Nickeldraht in eine Tablette gepresst. An einer Stelle wurde vorher

eine Spur des doppelt gewickelten Drahtes durchtrennt und so gelegt, dass sich diese Zündungsstelle innerhalb der Tablette befand. Die Tablette wurde am Nickeldraht an zwei Elektroden befestigt und die Bombe angeschraubt. Anschließend wurde diese mit 25 atm O₂ befüllt und in das Wasserbad gestellt. Die Temperaturmessung erfolgte über einen Pt100- Temperaturmesskopf (Verstärkung mit einem Pt100-Vorverstärker um 20 mV·K⁻¹). Nach ca. 3 Minuten Vorperiode wurde die Probe gezündet und ca. 5 Minuten lang weitergemessen (Nachperiode). Die Temperaturlaufzeichnung erfolgte mittels LabView.

Der Vorgang wurde mit Benzoesäure (zur Ermittlung der Wärmekapazität des Kalorimeters) und Naphthalin je drei mal durchgeführt.

2 Auswertung

Für die Verbrennung von Naphthalin (??) und Benzoesäure (??) ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



Nach dem Satz von Hess kann die Reaktionsenthalpie aus der Differenz der Standardbildungsenthalpien ΔH_f^0 zwischen Produkten und Edukten berechnet werden:

$$\Delta H_C = \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}(\text{Produkte}) - \sum_i \nu_i \Delta H_{f,i}(\text{Edukte}) \quad (3)$$

Die Literaturwerte für die molaren Standardbildungsenthalpien $\Delta H_{f,m}$ und die nach Gleichung (??) berechneten Verbrennungsenthalpien $\Delta H_{C,m}$ für Benzoesäure und Naphthalin sind in Tabelle(??) aufgelistet.

Tabelle 1: Molare Standardbildungsenthalpien sowie Verbrennungsenthalpien für Benzoesäure und Naphthalin.

	$\Delta H_{f,m}$ [kJ·mol ⁻¹]	$\Delta H_{C,m}$ [kJ·mol ⁻¹]
C ₆ H ₅ COOH _(s)	-384,8 ²	-3227
C ₁₀ H _{8(s)}	78,53 ³	5156
O _{2(g)}	0 ¹	
CO _{2(g)}	-393,51 ¹	
H ₂ O _(l)	-285,830 ¹	

Die aus den Auftragungen ermittelten Temperaturdifferenzen sind in Tabelle (??) dargestellt.

Tabelle 2: Aus den Auftragungen ermittelte Temperaturdifferenzen.

	Benzoessäure			Naphthalin		
Messung	1	2	3	1	2	3
ΔT /K	1,21	1,17	1,15	2,31	1,88	2,05
m /g	0,6460	0,6044	0,6208	0,8229	0,6166	0,7072
n /mmol	5,288	4,949	5,084	6,420	4,811	5,518

2.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters und der Änderung der inneren Energie

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist folgendermaßen definiert:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (4)$$

Integration liefert einen Differenzenquotienten. Da mit der molaren Änderung der inneren Energie $\Delta U_{C,m}$ gerechnet wird, ergibt sich die molare Wärmekapazität. Um den absoluten Wert zu erhalten wird diese daher mit der Stoffmenge multipliziert.

Das totale Differential der inneren Energie lautet folgendermaßen:

$$dU = TdS - pdV \quad (5)$$

Bei konstantem Volumen fällt der letzte Term weg und folgender Zusammenhang mit der Enthalpie besteht:

Tabelle 3: Die molare Wärmekapazität und Änderung der inneren Energie für Benzoesäure.

Messung	1	2	3
T_0 /K	294,584	295,909	301,017
$\Delta U_{C,m}$ /kJ·mol ⁻¹	-3225,8	-3225,8	-3225,7
C_v /kJ·K ⁻¹	14,102	13,645	14,259

$$dH|_v = TdS + Vdp = dU + Vdp = dU + RT_0 \sum_i \nu_{i,gas} \quad (6)$$

Der letzte Term beschreibt dabei die Änderung der Stoffmenge ($dn = \sum_i \nu_{i,gas}$). Integration liefert:

$$\Delta H_C = \Delta U_C + V\Delta p = \Delta U_C + RT_0 \sum_i \nu_{i,gas} \quad (7)$$

Für Benzoesäure kann die Wärmekapazität nach Gleichung (??) und die Änderung der inneren Energie nach Gleichung (??) bestimmt werden. T_0 beschreibt dabei die Anfangstemperatur der Messung. Nach der Reaktionsgleichung für die Verbrennung von Benzoesäure ergibt sich $\sum \nu_{i,gas} = -0,5$. Die Ergebnisse sind in Tabelle (??) dargestellt.

2.2 Bestimmung der Verbrennungsenthalpie $\Delta H_{C,m}$ von Naphthalin

Mit der molaren Wärmekapazität des Thermoelements kann die Verbrennungswärme $\Delta Q_{C,m}$ von Naphthalin berechnet werden.

$$\Delta U_{C,m} = \Delta Q_{C,m} = C_{v,m} \cdot \Delta T \quad (8)$$

Einsetzen in Gleichung (??) mit $\sum_i \nu_i = -2$ liefert die Verbrennungsenthalpie $\Delta H_{C,m}$. Die Ergebnisse sind in Tabelle (??) zu sehen.

Tabelle 4: Molare Verbrennungswärme und Verbrennungsenthalpie für Naphthalin.

Messung	1	2	3
T_0 /K	298,14	300,2	300,9
$\Delta U_{C,m}$ /J·mol ⁻¹	-32,939	-26,807	-29,232
$\Delta H_{C,m}$ /J·mol ⁻¹	-37,897	-31,799	-34,235

2.3 Berechnung der Standardbildungsenthalpie $\Delta H_{f,m}$ von Naphthalin

Mit der molaren Verbrennungsenthalpie $\Delta H_{C,m}$ von Naphthalin kann nach dem Satz von Hess (Gleichung ??) auf die molare Standardbildungsenthalpie zurückgerechnet werden und so die Genauigkeit der Messung geprüft werden:

$$\Delta H_{f,m}(\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s})) = -\Delta H_{C,m} + 7 \cdot \Delta H_{f,m}(\text{CO}_2(\text{g})) + 3 \cdot \Delta H_{f,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \quad (9)$$

Folgende Werte ergeben sich:

Tabelle 5: Nach dem Satz von Hess errechnete Standardbildungsenthalpien für Naphthalin.

Messung	$\Delta H_{f,m}^{\text{exp.}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}$
1	-3574,16
2	-3580,26
3	-3577,83

2.4 Fehlerrechnung

Folgende Größen sind fehlerbehaftet:

$$\Delta m = 0,00005 \text{ g}$$

$$\Delta T_0 = 0,1 \text{ K}$$

Die Fehler der Temperaturdifferenzen ergeben sich aus Grenzgeraden der Auftragungen: $\Delta \Delta T = \frac{\Delta T_{\text{max}} - \Delta T_{\text{min}}}{2}$. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die Fehlerbalken nicht für jeden Wert eingezeichnet. Die Auftragungen mit den Fehlerbalken sind im Anhang zu finden; die Fehler für ΔT sind in Tabelle (??) dargestellt.

Tabelle 6: $\Delta \Delta T$ /K für jede Auftragung.

Messung	Benzoessäure	Naphthalin
1	0,16	0,09
2	0,16	0,17
3	0,14	0,18

Die Fehler ergeben sich als Größtfehler:

$$\Delta f = \sum_i \left| \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \right| \cdot \Delta x_i \quad (10)$$

Die Fehler für $C_{v,m}$ und $\Delta H_{C,m}$ ergeben sich folgendermaßen (mit $\Delta n = \frac{\Delta m}{M}$):

$$\Delta C_{v,m} = \left| -\frac{\Delta H + 0,5 \cdot R \cdot T_0}{\Delta T^2} \cdot n \right| \cdot \Delta \Delta T + \left| -\frac{\Delta H + 0,5 \cdot R}{\Delta T} \cdot n \right| \cdot \Delta T_0 + \left| -\frac{\Delta H + 0,5 \cdot R \cdot T_0}{\Delta T} \right| \cdot \Delta n \quad (11)$$

$$\Delta \Delta H_{f,m} = \Delta \Delta H_{C,m} = \left| \frac{1}{\Delta T} \right| \cdot \Delta C_{v,m} + \left| -\frac{C_{v,m}}{\Delta T^2} \right| \cdot \Delta \Delta T + |-2R| \cdot \Delta T \quad (12)$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle (??) zu sehen.

Tabelle 7: Fehler C_v und $H_{C,m}$.

	Messung	ΔC_v /kJ·K ⁻¹	ΔH_m /kJ·mol ⁻¹
Benzoessäure	1	3,3	
	2	3,2	
	3	3,2	
Naphthalin	1		4,3
	2		4,4
	3		4,3

3 Fehlerdiskussion

Tabelle 8: Ergebnisse und Literaturwerte.

	$\Delta H_{C,m}$ /kJ·mol ⁻¹			$\Delta H_{f,m}$ /kJ·mol ⁻¹		
Messung	1	2	3	1	2	3
T_0 /K	298,14	300,2	300,9	298,14	300,2	300,9
Wert	37,9±4,3	31,8±4,4	34,2± 4,3	-3574,2±4,3	-3580,3±4,4	-3577,8±4,3
Literaturwert	-5157 ³			78,53 ³		

Die Abweichung der Werte zu den Literaturwerten ist extrem groß und liegt sehr stark außerhalb der Fehlergrenzen. Die Abweichung aller Werte ist ungefähr gleich groß und erstreckt sich über 2 Zehnerpotenzen, die Streuung verhältnismäßig klein. Dies lässt

auf sehr starke systematische Fehler schließen, die im Folgenden diskutiert werden. Da die Standardbildungsenthalpie mit der Verbrennungsenthalpie berechnet wurde, sind die Abweichungen gleich groß.

Die letzte Auftragung von Benzoesäure sowie die letzten beiden Auftragungen von Naphthalin weisen einen sehr untypischen, zackigen Verlauf auf. Dieser kann durch Verunreinigungen, Ausfallen des Rührers oder ein defektes Thermoelement entstanden sein. Die Auswertung dieser Kurven erlaubt nur eine sehr ungenaue Bestimmung der Temperaturdifferenz. Dennoch weichen die Werte nicht überverhältnismäßig stark von den Temperaturdifferenzen mit geradem Kurvenverlauf ab. Dies deutet auf andere systematische Fehlerquellen hin, die alle Messungen gleichermaßen beeinflusst haben.

Auffällig sind die starken Schwankungen in der Anfangstemperatur um ca. 5 K (z.B. bei der ersten und letzten Messung von Benzoesäure). Es kann sein, dass das Wasser von der vorigen Messung nicht richtig abgekühlt ist. Allerdings betrug die während des Versuchs gemessene Temperaturdifferenz nur 1-2 K, sodass dies nicht die Hauptursache gewesen sein kann. Wahrscheinlich war das Referenzbad des Thermoelements unstetig. Die somit ungenaue Anfangstemperatur ist damit zusätzlich fehlerbehaftet. Eine zu geringe Temperatur würde eine größere Enthalpie verursachen.

Während der Rechnung wird die Wärmekapazität als konstant, d.h. temperaturunabhängig betrachtet und mit der Anfangstemperatur der Messung gerechnet. Tatsächlich wird diese mit steigender Temperatur größer, sodass der Wert der Wärmekapazität systematisch zu klein sein muss. Dies führt ebenfalls zu einem zu geringen Wert von ΔU und somit auch ΔH .

Bei der Berechnung der Verbrennungswärme wurde außerdem die Wärmekapazität des Kalorimeters bei einer leicht anderen Temperatur verwendet. Es wurde nicht der Mittelwert aus den drei Messungen gebildet, sodass möglicherweise mit einem besonders fehlerbehafteten Wert gerechnet wurde und sich diese Ungenauigkeit fortgepflanzt hat.

Ob immer eine vollständige Umsetzung in die Produkte stattgefunden hat, ist nicht bestimmbar, würde die Messung aber auch stark systematisch verfälschen.

Des weiteren liegt kein ideal adiabatisches System vor, sodass während der Messung Wärme entweichen konnte und die gemessene Temperaturerhöhung zu gering ist. Dies hat eine zu groß bestimmte Wärmekapazität des Kalorimeters zur Folge und wiederum eine zu große Änderung der inneren Energie und somit auch Enthalpie.

Für die letzte Messung war Naphthalin schwer in der Apparatur zu befestigen, wobei noch nach dem Wiegen ein Massenverlust stattgefunden haben muss. Da der Wert für die 3. Messung jedoch nicht groß abweicht, hatte dieser Fehler wahrscheinlich nur einen kleinen Effekt.

4 Anhang

4.1 Auftragungen der Messungen

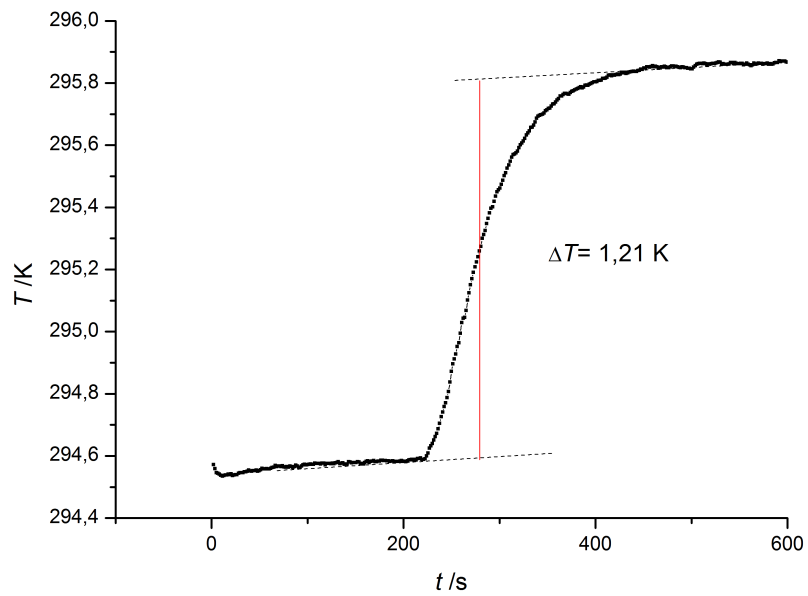


Abbildung 2: Benzoesäure Messung 1.

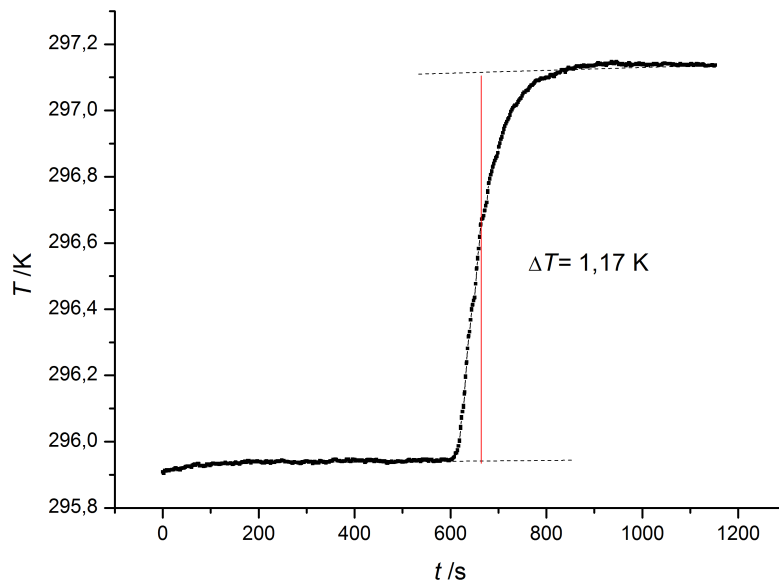


Abbildung 3: Benzoesäure Messung 2.

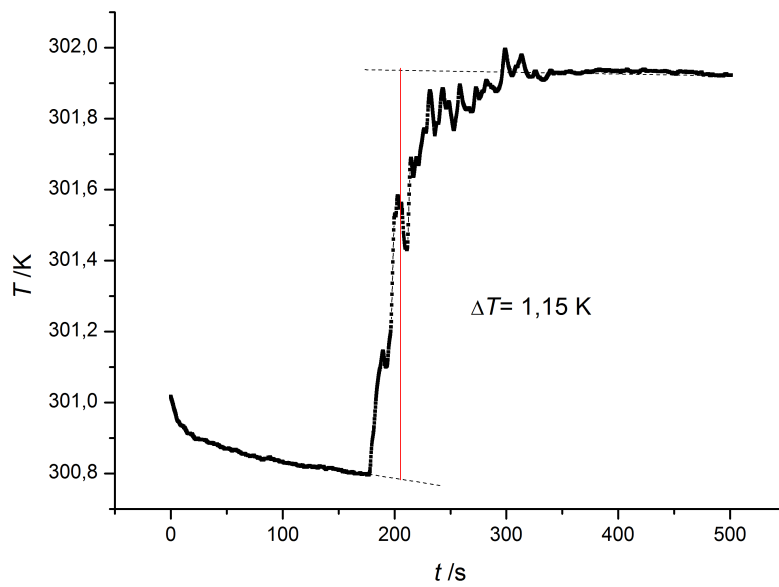


Abbildung 4: Benzoesäure Messung 3.

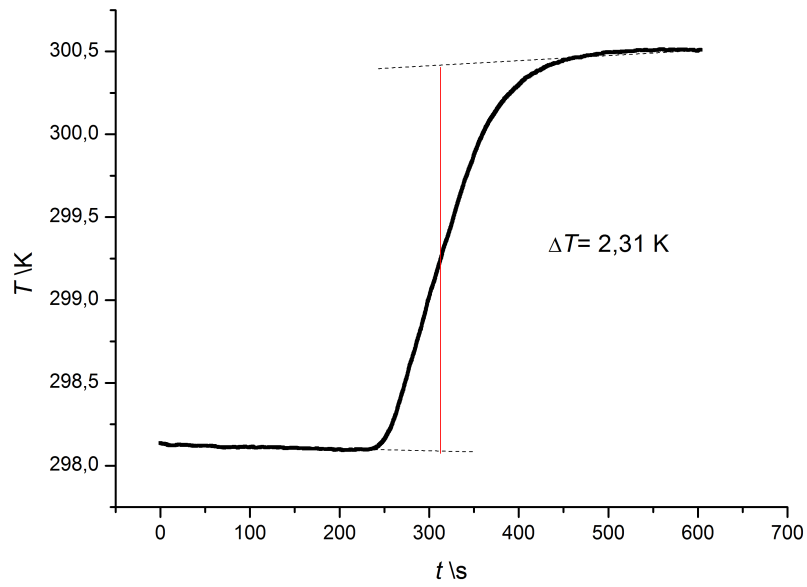


Abbildung 5: Naphthalin Messung 1.

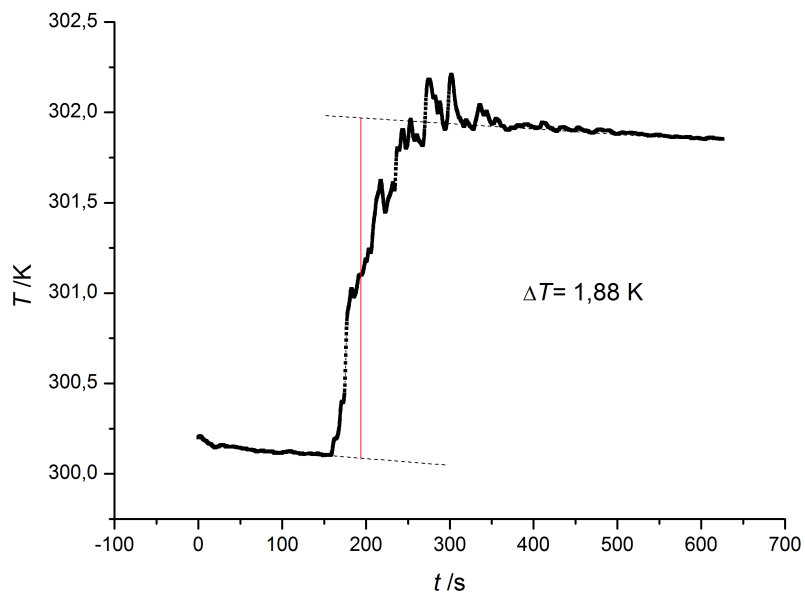


Abbildung 6: Naphthalin Messung 2.

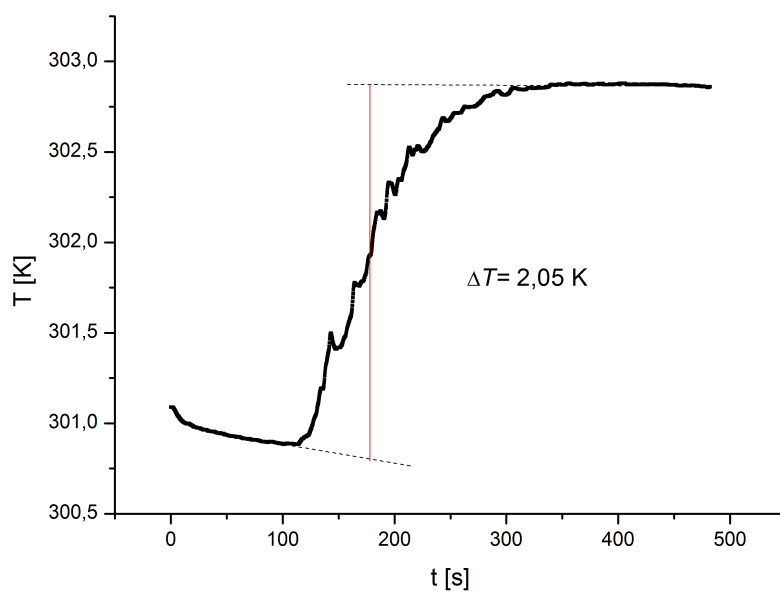


Abbildung 7: Naphthalin Messung 3.

4.2 Auftragungen mit Grenzgeraden

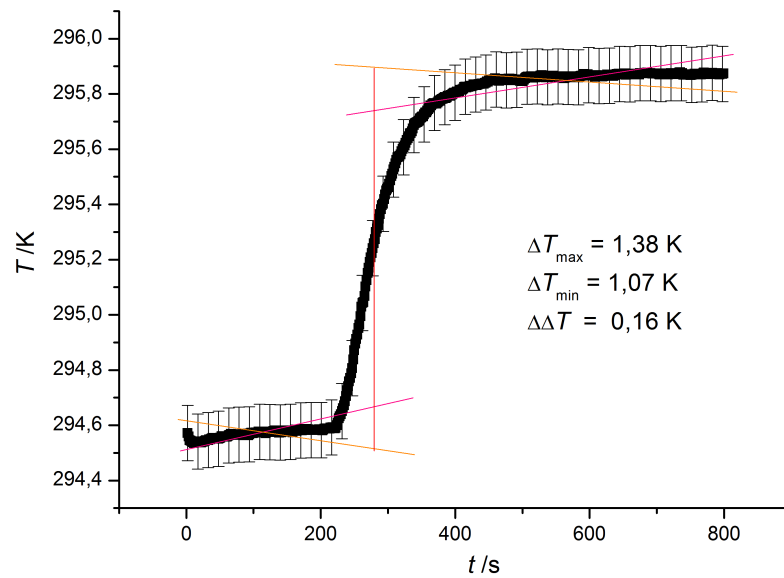


Abbildung 8: Benzoesäure Messung 1 mit Grenzgeraden.

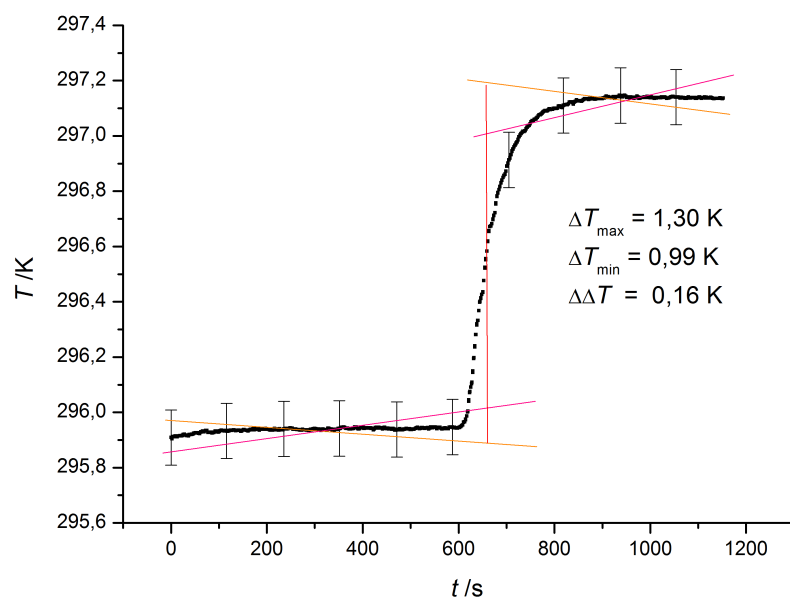


Abbildung 9: Benzoesäure Messung 2 mit Grenzgeraden.

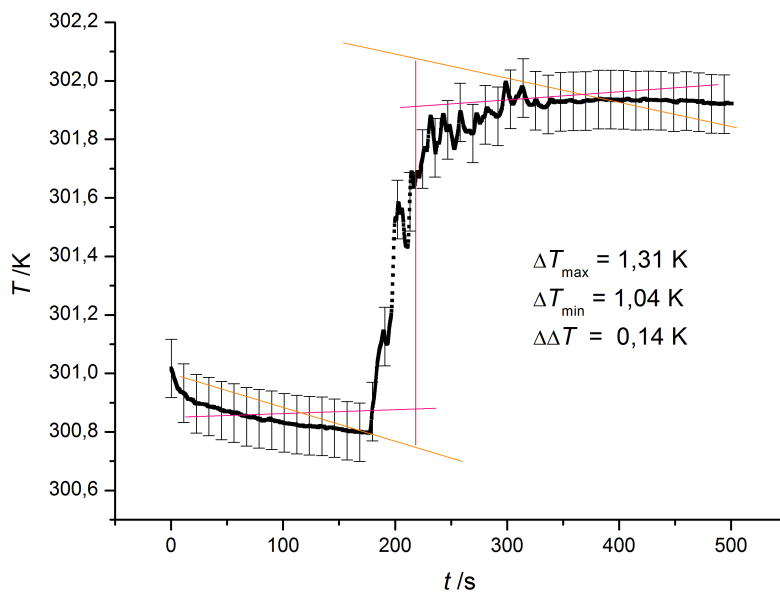


Abbildung 10: Benzoesäure Messung 3 mit Grenzgeraden.

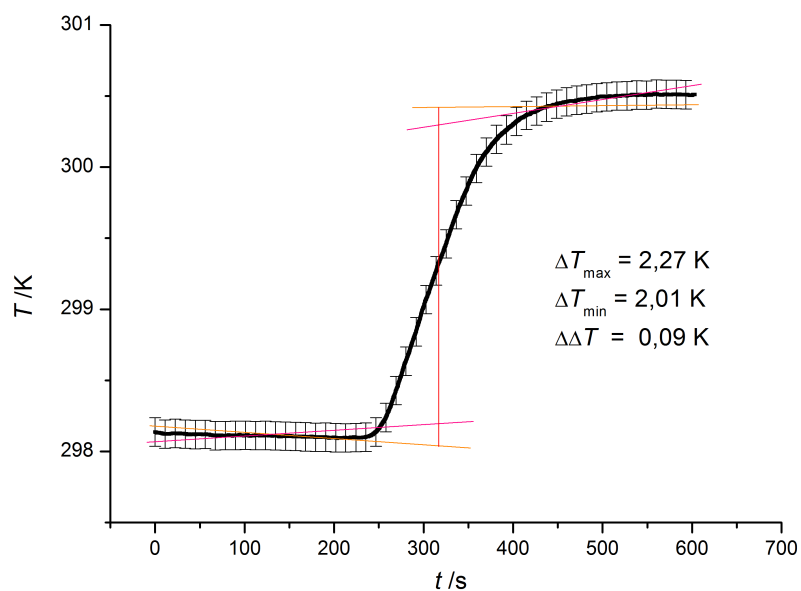


Abbildung 11: Naphthalin Messung 1 mit Grenzgeraden.

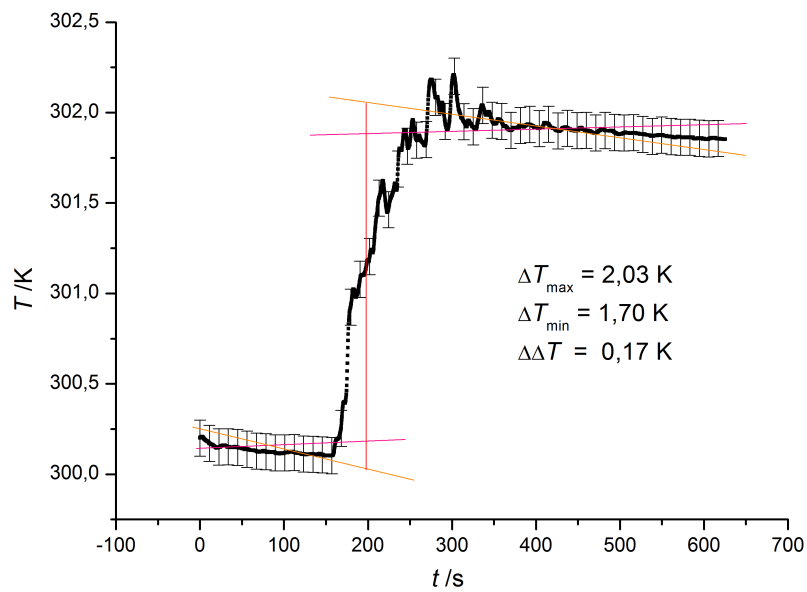


Abbildung 12: Naphthalin Messung 2 mit Grenzgeraden.

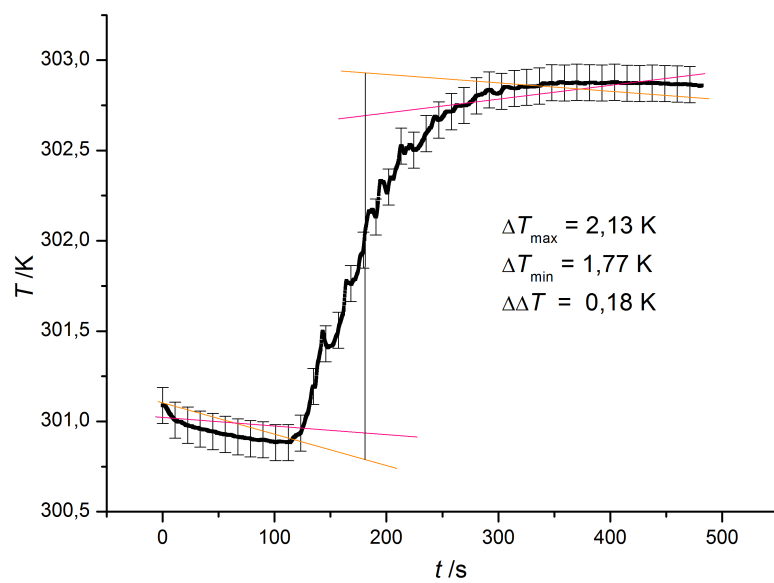


Abbildung 13: Naphthalin Messung 3 mit Grenzgeraden.

5 Literaturverzeichnis

- 1 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84. Auflage; D.R. Lide; CRC Press LLC: Boca Raton, **2004**.
- 2 <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C65850&Mask=2>; aufgerufen am 10.12.2016.
- 3 Atkins, P.W.: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.