

Verbrennungsenergie

Grundlagen

Ziel dieses Versuches ist die Bestimmung der bei verschiedenen Verbrennungsreaktionen freiwerdenden Wärmeenergie.

Die innere Energie ist die Summe einzelner Energien eines Systems. Nach dem **ersten Hauptsatz** lässt sich die **Änderung der inneren Energie ΔU** berechnen mit:

$$\Delta U = Q + W$$

Hierbei ist Q die Wärmemenge und W die Volumenarbeit. Die Volumenarbeit ist definiert als:

$$W = p \cdot \Delta V$$

wobei p der Druck ist und ΔV die Änderung des Volumens. Da im Versuch die Verbrennungsreaktion unter Konstanthaltung des Volumens stattfindet, wird dieser Ausdruck null, und es folgt für die Änderung der inneren Energie:

$$\Delta U = Q$$

Bestimmt werden soll allerdings nicht die Änderung der inneren Energie, sondern die Änderung der **Enthalpie ΔH** , das heißt die freiwerdende Wärmeenergie bei konstantem Druck. Diese ist wie folgt definiert:

$$\Delta H = \Delta U + p \cdot V$$

Bei konstantem Volumen wird daraus:

$$\Delta H = Q + V \cdot \Delta p$$

Da die Änderung des Druckes experimentell nicht bestimmt werden kann, wird folgende Näherung gemacht: Man vernachlässigt die Volumenänderung der kondensierten Reaktionsteilnehmer und behandelt die gasförmigen als ideale Gase, für die die Allgemeine Gasgleichung $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (mit n = Stoffmengen der Gase, R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur) gilt. Nun setzt man in die Gleichung für die Enthalpie ein:

$$\Delta H = Q + R \cdot T \cdot \sum n_i$$

In die Summe der Stoffmengen gehen die Edukte negativ, die Produkte positiv ein. Die Wärmemenge Q wird im Versuch abgegeben, wird also im folgenden negativ eingesetzt. Ebenso die Arbeit $V \cdot \Delta p$, die vom System an der Umgebung verrichtet wird, und dementsprechend negativ ist.

Die Wärmemenge Q erhält man aus der zu bestimmenden **Wärmekapazität C** des Kalorimeters multipliziert mit der gemessenen Temperaturänderung:

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Hiermit ergibt sich:

$$\Delta_c H = C \cdot \Delta T + R \cdot T \cdot \sum n_i$$

Diese Gleichung enthält nur bekannte und experimentell bestimmbare Größen, n lässt sich anhand der Reaktionsgleichung unter Beachtung der Einwaage berechnen. Bei Substanzen, die als Flüssigkeit vorliegen, muss bei der Berechnung der Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ zusätzlich die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ abgezogen werden.

Vor Beginn des eigentlichen Versuches muss das Kalorimeter kalibriert werden, das heißt seine Wärmekapazität C muss bestimmt werden. Dazu verbrennt man eine bestimmte Menge einer Substanz mit bekannter Standardverbrennungsenthalpie. Diese ist in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ angegeben, es gilt also:

$$\Delta_c H = \frac{Q}{n}$$

Daraus berechnet man die bei der Verbrennung abgegebene Wärmemenge Q :

$$Q = \Delta_c H \cdot n = \frac{\Delta_c H \cdot m}{M}$$

Nun misst man die Änderung der Temperatur ΔT . Die Wärmekapazität ergibt sich aus:

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Die Verbrennungsenthalpien können auch berechnet werden, indem man die Gesamtreaktion in einzelne hypothetische Reaktionen zerlegt und deren Reaktionsenthalpien unter Beachtung ihrer Vorzeichen summiert (**Satz von Hess**). Dies ist möglich, weil es sich bei der Enthalpie um eine Zustandsfunktion handelt, das heißt es ist unerheblich, über welche und wie viele Zwischenschritte man von den Edukten zu den Produkten gelangt, solange die Zwischenschritte in der Summe die betrachtete Reaktion ergeben.

Die Bildungsenthalpien vieler Stoffe lassen sich auch aus der Addition der **Bindungsanteile (Bindungsinkremente)** berechnen. Bei Molekülen, die mesomere Grenzstrukturen ausbilden, stimmen die so berechneten Bildungsenthalpien allerdings nicht mit den gemessenen überein. Diese Differenz nennt man **Mesomerie-** oder **Resonanzenergie**, die sich auf diese Weise ermitteln lässt.

Sicherheit

Benzen



$$M(\text{C}_6\text{H}_6) = 78.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_6) = 0.88 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\Delta_{\text{v}}H(\text{C}_6\text{H}_6) = 30.7 \text{ kJ}$$

R 45 Kann Krebs erzeugen

R 11 Leichtentzündlich

R 48/23/24/25 Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken

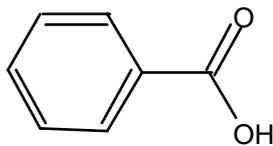
S 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen)

S 53 Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen

F Leichtentzündlich

T Giftig

Benzooesäure



$$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = 122.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_{\text{c}}H^0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = -3227 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

R 22 Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

R 36 Reizt die Augen

S 24 Berührung mit der Haut vermeiden

Xn Gesundheitsschädlich

Cyclohexan



$$M(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 84.16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 0.78 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\Delta_{\text{v}}H(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 30.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

R 11	Leichtentzündlich
R 38	Reizt die Haut
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
R 65	Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen
R 67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
S 16	Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen
S 60	Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen
S 62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen
F	Leichtentzündlich
Xn	Gesundheitsschädlich
N	Umweltgefährlich

Cyclohexen



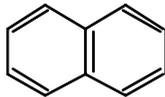
$$M(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 82.15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\rho(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 0.81 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

$$\Delta_v H(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 30.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

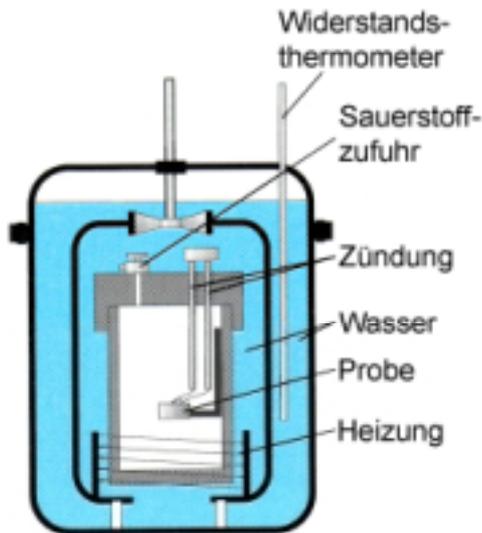
- R 11** Leichtentzündlich
R 21/22 Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken
- S 16** Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen
S 23 Dampf nicht einatmen
S 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen
S 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
- F** Leichtentzündlich
Xn Gesundheitsschädlich

Naphthalen



$$M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = 128.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

- R 40** Irreversibler Schaden möglich
R 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben
- S 36/37** Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen
S 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
- Xn** Gesundheitsschädlich
N Umweltgefährlich

Versuchsaufbau

Die Messung findet in einer sogenannten kalorimetrischen Bombe statt. Vor Versuchsbeginn wird das Kalorimetergefäß mit einer konstanten Menge Wasser gefüllt (im Experiment 1800 ml), so dass die Bombe völlig bedeckt ist. In dieser wird die Substanz mit Hilfe einer Zündvorrichtung unter einem Überangebot an Sauerstoff (30 bar) vollständig verbrannt. Die Wärme wird an das Kalorimeterwasser abgegeben und kann nach der Gleichgewichtseinstellung gemessen werden. Um die Wärmeverluste während der Wartezeit zu minimieren, wurde im Versuch ein adiabatisches Kalorimeter verwendet, das im Außenmantel ein integriertes Heiz-/Kühlsystem

enthält, das Temperaturunterschiede mit der Umgebung registriert und automatisch selbst kleine Änderungen ausgleicht. So findet kein Wärmeaustausch statt, es kann also unter adiabatischen Bedingungen gearbeitet werden.

Als Pulver vorliegende Substanzen wurden zu Tabletten gepresst. Flüssigkeiten mussten in einer Gelatinekapsel verbrannt werden. Dabei wurde die Verbrennungswärme einer leeren Kapsel vom Messwert der Substanz abgezogen.

Messergebnisse

	Masse in g	T 1	T 2	ΔT in K
Kapsel	–	– 1.984	– 1.662	0.322
Benzoessäure	0.257	– 2.436	– 1.681	0.755
Benzen	0.264	– 1.505	0.013	1.518
Cyclohexan	0.234	– 1.895	– 0.423	1.472
Cyclohexen	0.243	– 1.509	0.019	1.528
Naphthalen	0.500	– 1.853	0.327	2.180

Auswertung

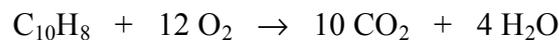
Die Verbrennung von Benzoesäure zur Eichmessung lieferte eine Temperaturänderung von 0.755 K. Daraus lässt sich anhand der Standardverbrennungsenthalpie die abgegebene Wärmemenge Q berechnen. Da diese vom System abgegeben wird, ist sie negativ.

$$Q = -\Delta_c H^0 \cdot n(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2) = \frac{-\Delta_c H^0 \cdot m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)}{M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)} = \frac{-3227 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 0.257 \text{ g}}{122.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = -6.791 \text{ kJ}$$

Aus Q lässt sich nun die Wärmekapazität der Apparatur berechnen:

$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{-6.791 \text{ kJ}}{0.755 \text{ K}} = -8.995 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Aus der nun bekannten Wärmekapazität kann mit Hilfe der gemessenen Temperaturänderungen die Standardverbrennungsenthalpie der untersuchten Substanzen berechnet werden.

Bestimmung der Standardverbrennungsenthalpie von Naphthalen

$$n(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{m(\text{C}_{10}\text{H}_8)}{M(\text{C}_{10}\text{H}_8)} = \frac{0.50 \text{ g}}{128.17 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Daraus ergeben sich für die Molmassen des reagierenden Sauerstoffs und des entstehenden Kohlendioxids und Wassers:

$$n(\text{O}_2) = 4.68 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.56 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 3.90 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

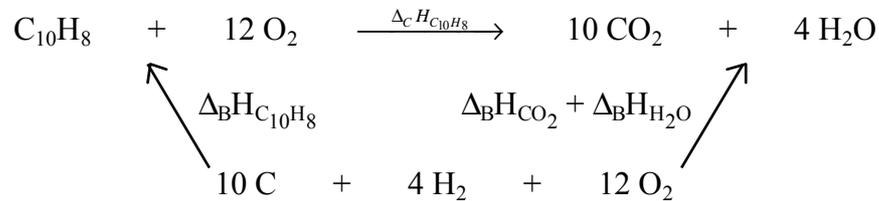
$$\Delta_c H = \frac{C \cdot \Delta T - R \cdot T \cdot (n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) - n(\text{O}_2))}{n(\text{C}_{10}\text{H}_8)}$$

$$\Delta_c H = \frac{-8995 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 2.18 \text{ K} - 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot 7.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{3.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

$$\Delta_c H = -5.033 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -5033 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Bestimmung der Standardbildungsenthalpie von Naphthalen

Die Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H$ lässt sich über den Satz von Hess berechnen. Dabei wird das Naphthalen hypothetisch aus den Grundbausteinen aufgebaut. Unter Beachtung der Vorzeichen der Reaktionsenthalpien addieren sich die theoretischen Zwischenschritte zu $\Delta_B H$ einer nicht gemessenen oder sogar nicht messbaren Reaktion.

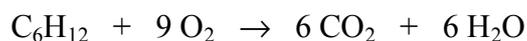


$$-\Delta_B H_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = \Delta_C H_{\text{C}_{10}\text{H}_8} - 10 \cdot \Delta_B H_{\text{CO}_2} - 4 \cdot \Delta_B H_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$-\Delta_B H_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = -5033 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 10 \cdot (-393.51 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}) - 4 \cdot (-285.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}})$$

$$-\Delta_B H_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = -5033 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3935.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 1143.32 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$-\Delta_B H_{\text{C}_{10}\text{H}_8} = 45.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Bestimmung der Standardverbrennungsenthalpie von Cyclohexan

$$n(\text{C}_6\text{H}_{12}) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_{12})}{M(\text{C}_6\text{H}_{12})} = \frac{0.234 \text{ g}}{84.16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2.78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Daraus ergeben sich für die Molmassen des reagierenden Sauerstoffs und des entstehenden Kohlendioxids und Wassers:

$$n(\text{O}_2) = 2.50 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.67 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 1.67 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

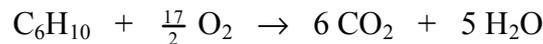
Wie bereits in den Grundlagen erwähnt, wird die Wärmemenge Q von der Substanz abgegeben und die Arbeit W am System verrichtet. Beide Werte werden daher mit negativem Vorzeichen eingesetzt. Insgesamt wird die Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_c H$ dadurch ebenfalls negativ. Da die Verdampfungsenthalpie $\Delta_v H$ vom Betrag von $\Delta_c H$ abgezogen werden muss, wird sie zur negativen Enthalpie hinzuaddiert.

$$\Delta_c H = \frac{C \cdot (\Delta T_{C_6H_{12}} - \Delta T_{Kapsel}) - R \cdot T \cdot (n(CO_2) + n(H_2O) - n(O_2))}{n(C_6H_{12})} + \Delta_v H_{C_6H_{12}}$$

$$\Delta_c H = \frac{-8995 \frac{J}{K} \cdot (1.472 \text{ K} - 0.322 \text{ K}) - 8.314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot 0.84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2.78 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} + 30100 \frac{J}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c H = -3.692 \cdot 10^6 \frac{J}{\text{mol}} = -3692 \frac{kJ}{\text{mol}}$$

Bestimmung der Standardverbrennungsenthalpie von Cyclohexen



$$n(C_6H_{10}) = \frac{m(C_6H_{10})}{M(C_6H_{10})} = \frac{0.243 \text{ g}}{82.15 \frac{g}{\text{mol}}} = 2.96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Daraus ergeben sich für die Molmassen des reagierenden Sauerstoffs und des entstehenden Kohlendioxids und Wassers:

$$n(O_2) = 2.52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

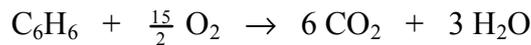
$$n(H_2O) = 1.48 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(CO_2) = 1.78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Delta_c H = \frac{C \cdot (\Delta T_{C_6H_{10}} - \Delta T_{Kapsel}) - R \cdot T \cdot (n(CO_2) + n(H_2O) - n(O_2))}{n(C_6H_{10})} + \Delta_v H_{C_6H_{10}}$$

$$\Delta_c H = \frac{-8995 \frac{J}{K} \cdot (1.528 \text{ K} - 0.322 \text{ K}) - 8.314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot 7.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{2.96 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} + 30500 \frac{J}{\text{mol}}$$

$$\Delta_c H = -3.641 \cdot 10^6 \frac{J}{\text{mol}} = -3641 \frac{kJ}{\text{mol}}$$

Bestimmung der Standardverbrennungsenthalpie von Benzen

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_6)} = \frac{0.264 \text{ g}}{78.12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 3.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Daraus ergeben sich für die Molmassen des reagierenden Sauerstoffs und des entstehenden Kohlendioxids und Wassers:

$$n(\text{O}_2) = 2.53 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 1.01 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_2) = 2.03 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\Delta_{\text{C}}H = \frac{C \cdot (\Delta T_{\text{C}_6\text{H}_6} - \Delta T_{\text{Kapsel}}) - R \cdot T \cdot (n(\text{CO}_2) + n(\text{H}_2\text{O}) - n(\text{O}_2))}{n(\text{C}_6\text{H}_6)} + \Delta_{\text{V}}H_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

$$\Delta_{\text{C}}H = \frac{-8995 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot (1.518 \text{ K} - 0.322 \text{ K}) - 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298.15 \text{ K} \cdot 0.51 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{3.38 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} + 30700 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_{\text{C}}H = -3.153 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = -3153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Bestimmung der Mesomerieenergie von Benzen

Auf die Mesomerie- oder Resonanzenergie E_{R} von Benzen kann über folgende Überlegung geschlossen werden:

Benzen enthält formal 3 Doppelbindungen und 3 Einfachbindungen. Die Bindungsenergien addieren sich. Es lässt sich daher theoretisch aus folgender Gleichung aufbauen:



Nach dieser Gleichung wird die Bilanz der Bindungen zwar korrekt wiedergegeben, setzt man allerdings die Verbrennungsenthalpien der Stoffe ein, so ergibt sich eine Differenz, die der Resonanzenergie entspricht. Energetisch korrekt lautet die Enthalpiegleichung

$$\Delta_{\text{C}}H_{\text{C}_6\text{H}_6} + E_{\text{R}} = 3 \Delta_{\text{C}}H_{\text{C}_6\text{H}_{10}} - 2 \Delta_{\text{C}}H_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$$

$$E_R = 3 \cdot \Delta_C H_{C_6H_{10}} - 2 \cdot \Delta_C H_{C_6H_2} - \Delta_C H_{C_6H_6}$$

$$E_R = 3 \cdot \left(-3641 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - 2 \cdot \left(-3692 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) - \left(-3153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right)$$

$$E_R = (-10923 + 7384 + 3153) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$E_R = -386 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Fehlerbetrachtung

	ΔH_C Messung	ΔH_C Literatur	Abweichung
	in kJ	in kJ	in %
Benzen	- 3153	- 3268	3.5
Cyclohexan	- 3692	- 3902	5.4
Cyclohexen	- 3641	- 3734	2.5
Naphthalen	- 5033	- 5157	2.4

	ΔH_B Berechnung	ΔH_B Literatur	Abweichung
	in kJ	in kJ	in %
Naphthalen	- 45.4	78.5	158

	E_R Berechnung	E_R Literatur	Abweichung
	in kJ / mol	in kJ / mol	in %
Benzol	- 386	- 151	156

Durch die vollständig adiabatische Apparatur konnten relativ gute Werte für die Verbrennungsenthalpien erzielt werden. Auf die restlichen berechneten Werte wirkten sich die Abweichungen jedoch sehr stark aus.

Gesamtdiskussion

Die Werte für die Standardverbrennungsenthalpien sind isoliert betrachtet sehr zufriedenstellend. Da sich die Fehlerfortpflanzung in den weiteren Berechnungen leider stark auswirkt, sind die deren Werte nicht interpretierbar.

So liefert die Berechnung der Standardbildungsenthalpie von Naphthalen sogar einen negativen Wert, was gegen jede Erfahrung spricht, da noch nie von einer spontanen Bildung von Naphthalen aus Kohlenstoff und Wasserstoff berichtet wurde.

Dieses Protokoll wurde selbstständig erstellt.

Frank Bock

Benjamin Bulheller