

Chemie Protokoll

Versuch 2-2 (KAL)

Kalorimetrie

Stuttgart, Sommersemester 2012

GRUPPE 10

Jan Schnabel

Maximilian Möckel

Henri Menke

Assistent: Kleeberg

1. Mai 2012

Inhaltsverzeichnis

1 Theorie 3

2 Versuchsdurchführung 4

2.1 Kalibriersubstanz Benzoesäure 7

2.2 Unbekannte Substanz (Anthracen) 8

2.3 Schokolade 9

2.4 Weitere Aufgaben 9

Literatur 12

1 Theorie

Die *Kalorimetrie* ist ein experimentelles Verfahren um die Wärmemenge einer chemischen Reaktion (meist Verbrennung) zu bestimmen. Grundlegend für den Prozess der Kalorimetrie ist das Verständnis der elementaren Thermodynamik. Dazu zählt insbesondere der erste Hauptsatz, der besagt, dass die Änderung der inneren Energie direkt von der Summe der Änderung der Wärmemenge und der Änderung der Arbeit abhängt, was sich mathematisch formulieren lässt als:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad (1.1)$$

mit

$\Delta U \triangleq$ Änderung der inneren Energie

$\Delta Q \triangleq$ Änderung der Wärmemenge

$\Delta W \triangleq$ Änderung der Arbeit

Wenn als Arbeit nur Volumenarbeit auftritt, lässt sich (1.1) formulieren als

$$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V \quad (1.2)$$

mit

$\Delta p \triangleq$ Druck

Liegt nun zusätzlich ein lediglich isochorer Prozess (konstantes Volumen) vor, gilt $\Delta V = 0$ und somit:

$$\Delta U = \Delta Q_V, \quad V = \text{const.} \quad (1.3)$$

In diesem Fall kann man also von der Änderung der Wärmemenge direkt auf die Änderung der inneren Energie des Systems schließen.

Da sehr viele Reaktionen bei konstantem Druck (nicht bei konstantem Volumen) ablaufen, ist es sinnvoll, eine neue Größe H einzuführen, deren Änderung gleich der zugeführten Wärmemenge ΔQ bei konstantem Druck ist. Dies lässt sich wie folgt herleiten:

$$H = U + p \cdot V \quad (1.4)$$

folgt

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta U + \Delta(p \cdot V) \\ &= \Delta U + V \cdot \Delta p + p \cdot \Delta V \end{aligned}$$

Unter Verwendung von (1.2) und der Annahme eines isobaren Prozesses erhält man

$$\Delta H = \Delta Q_p, \quad p = \text{const.} \quad (1.5)$$

Hier erhält man also aus der Änderung der Wärmemenge, ähnlich wie beim isochoren Prozess, direkt die Änderung der Enthalpie.

Um quantitativ gute experimentelle Ergebnisse zu erhalten müssen diese unter exakt definierten Bedingungen erfolgen. Man unterscheidet dies in offene, geschlossene und abgeschlossene Systeme. Ein offenes System kann Energie und Materie mit der Umgebung austauschen. Ein geschlossenes System kann lediglich Energie austauschen, während ein abgeschlossenes System nicht in

Wechselwirkung mit der Umgebung tritt. Nur das gesamte Universum stellt ein solches abgeschlossenes System dar.

Grundsätzlich gilt aber bei jeder chemischen Reaktion, dass die Energie erhalten bleibt, egal auf welchem Reaktionsweg die Produkte entstehen. Nach dem Satz von Hess bleibt die Gesamtenthalpie über die Gesamtreaktion erhalten, egal wie viele Zwischenschritte zu den Produkten nötig waren (ΔH ist gleich die Summe aus allen Enthalpien der einzelnen Schritte). Gilt für die Reaktion ΔH kleiner 0 spricht man von einer *exothermen* Reaktion, es geht also Wärme an die Umgebung über ist allerdings ΔH größer 0 heißt die Reaktion *endotherm* und es wird Wärme aus der Umgebung entzogen.

Man unterscheidet zwei Enthalpietypen, einmal die Reaktionsenthalpie und die Bildungsenthalpie deren Werte für viele Stoffe in der Literatur vorgehalten werden. Da man niemals einen absoluten Enthalpiewert messen kann sondern nur den Unterschied zwischen zwei Zuständen hat man für die Bildungsenthalpie der Elemente den Wert 0 festgelegt. Alle anderen gemessenen Werte sind nur eine Änderung zu diesen festgesetzten Werten.

Möchte man nun mittels Kalorimetrie den Brennwert von zum Beispiel Lebensmitteln messen müssen einige Bedingungen erfüllt sein. So sollte die Reaktion immer eindeutig also ohne Nebenreaktionen ablaufen, da diese das Ergebnis verfälschen könnten. Außerdem sollte der Prozess schnell ablaufen (ein deutlicher Temperaturanstieg sollte vorhanden sein) damit die entstandene Wärme nicht wieder an die Umgebung abgegeben werden kann. Bei unseren Versuchen (Brennwertbestimmungen) muss noch beachtet werden, dass genügend Sauerstoff über die gesamte Reaktion vorhanden ist um die Edukte komplett verbrennen zu können.

Heutzutage unterscheidet man zwei verschiedene Arten der Kalorimetrie einmal die *direkte* Kalorimetrie, bei der Brennwert mittels eines Kalorimeters bestimmt wird, indem der Stoff verbrannt wird. Bei der *indirekten* Kalorimetrie wird die verbrauchte Sauerstoffmenge ermittelt und durch zurückrechnen die freigesetzte Wärme bestimmt.

2 Versuchsdurchführung

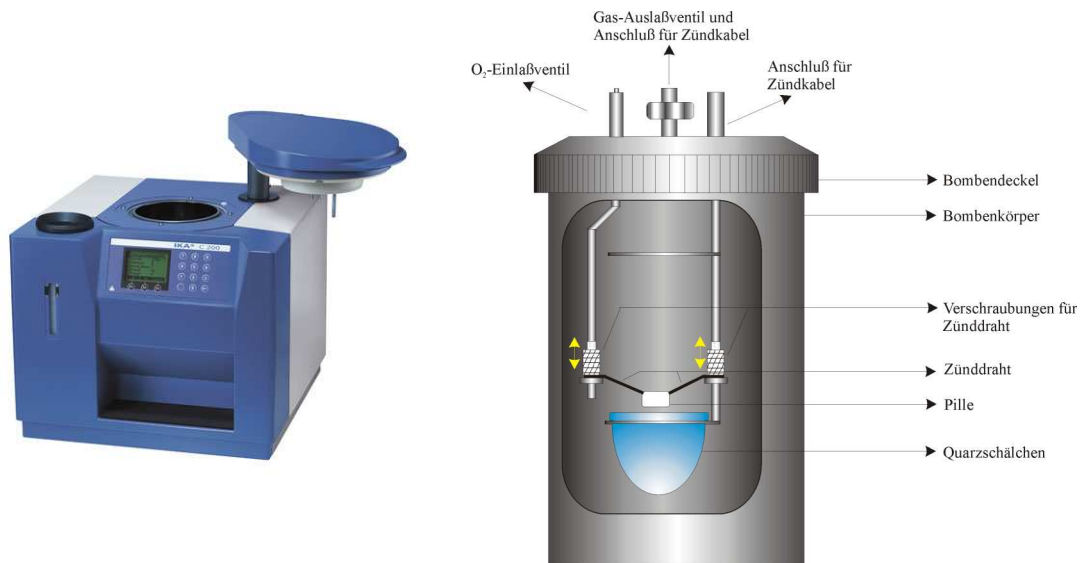
Aufgabenstellung

Der Versuch zur Kalorimetrie bestand aus drei Aufgabenteilen. Zunächst sollte die Wärmekapazität des Kalorimeters anhand der Temperatur-Zeit-Kurve ermittelt werden, indem man Benzoesäure (Kalibriersubstanz) zu einer Tablette presste und diese verbrannte.

Anschließend galt es die Verbrennungswärme einer unbekannt Substanz zu ermitteln, die wieder zu einer Tablette gepresst und verbrannt wurde. Mit Hilfe der zuvor bestimmten Wärmekapazität des Kalorimeters sollte die Verbrennungswärme letztlich berechnet werden.

Abschließend sollte noch die Verbrennungswärme von Schokolade bestimmt werden, die im Kalorimeter ebenfalls verbrannt werden sollte. Der ermittelte Wert sollte dann noch mit dem angegebenen Brennwert verglichen werden. Eine Abweichung galt es dann noch zu diskutieren.

Versuchsaufbau



1 links: Das Versuchskalorimeter [IKA12] — rechts: Modell eines Bombenkalorimeters [Phy03, S. 12]

Am Arbeitsplatz befand sich ein Bombenkalorimeter und dessen Bombe (Grafik zeigt den schematischen Aufbau der Bombe, stimmt aber nicht mit der tatsächlich verwendeten Bombe überein), die das Fundament des Versuchs darstellten. Die Gerätschaften und deren Handhabung ergab sich bei der Durchführung des Versuchs.

Durchführung

Vor der eigentlichen Durchführung der einzelnen Versuche wurde die Konvention getroffen, dass von jeder Substanz jeweils ca. 500 mg verwendet werden sollten. Zunächst mussten 500 mg Benzoesäure abgewogen und diese Portion mit Hilfe einer Presse zu einer Tablette geformt werden. Nach dem Pressvorgang war ein erneutes Wiegen notwendig um die endgültige Masse (≈ 500 mg) feststellen zu können. Anschließend folgte die Vorbereitung der Bombe (Abbildung 1) und des Kalorimeters (Abbildung 1) für Messungen. Dazu wurde zunächst ein Baumwollfaden am Zünddraht der Bombe befestigt, der dann in das Quarzschälchen gesteckt werden musste. Nun galt es die Tablette so in das Quarzschälchen zu legen, dass es genau über dem Baumwollfaden liegt. Der Bombenkörper wurde danach mit 10 ml demineralisiertem Wasser gefüllt. Anschließend steckte man die Vorrichtung mit Zünddraht und Quarzschälchen in den Bombenkörper und verschloss diesen fest mit dem Bombendeckel. Nun musste der festverschlossene Bombenkörper mit Sauerstoff bis auf ca. 30 bar Überdruck gefüllt werden. Dies gelang mit einem Kompressor. Um sicher zu gehen ob alles fest und vor allem dicht verschlossen war wurde die Bombe komplett in Wasser versenkt, um eventuell austretenden Sauerstoff »sichtbar« zu machen. Nach diesem Test wurde die Bombe im Kalorimeter angebracht und der Deckel des Kalorimeters geschlossen. Bevor man erste Messergebnisse erhalten konnte musste das Kalorimeter zuerst mit ungefähr zwei Liter demineralisiertem Wasser befüllt werden und einige Einstellungen am Gerät selbst getroffen werden. Nun arbeitete das Gerät »quasi« alleine. Es erfolgten jedoch zunächst zehn Messungen (Zeitschritt der

Messungen: eine Minute) von ΔT in der Vorperiode, das sogenannte Einschwingen. Danach konnte man zünden und musste nun 20 Minuten lange die gelieferten Messwerte dokumentieren.

Nach Abschluss der Messung wurde die Bombe wieder aus dem Kalorimeter entfernt und abgetrocknet. Da die Bombe immer noch unter Überdruck stand musste dieser zunächst mit Hilfe eines Ablassventils im Abzug beseitigt werden. Danach konnte die Bombe geöffnet und gereinigt werden.

Für die Verbrennung der zweiten Substanz und der Schokolade mussten chronologisch die selben Arbeitsabläufe wiederholt werden. Der Unterschied bei der Durchführung des zweiten und dritten Teils des Versuchs lag lediglich darin, dass zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Schokolade keine Tablette gepresst werden musste. Außerdem wurde das Kalorimeter für den Versuch mit Schokolade auf isoperibolen Betrieb umgeschaltet. Dies hatte zur Folge, dass die einzelnen Messwerte nicht dokumentiert werden mussten, da das Kalorimeter den gesuchten Wert direkt lieferte.

(Was man unter isoperibolen Betrieb versteht soll im Abschnitt 2.4 näher behandelt werden.)

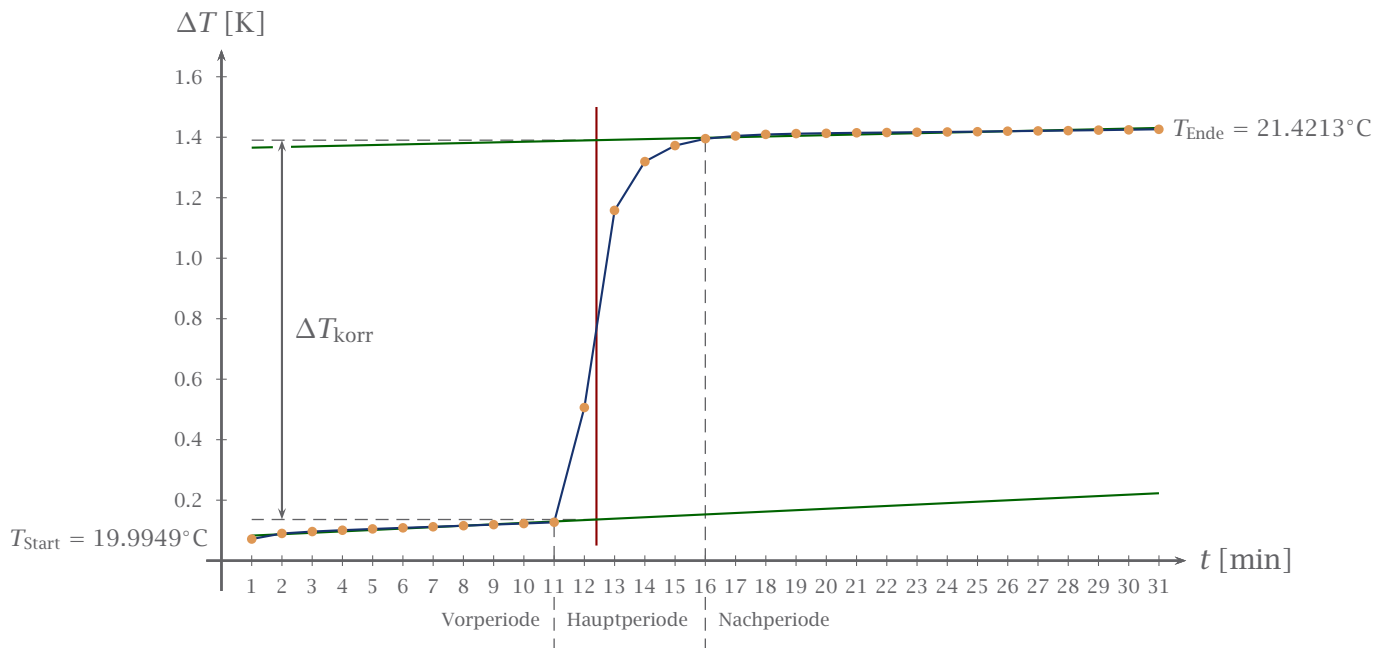
Beobachtung

Während der Durchführung des Versuchs war zunächst zu beobachten, dass sich die zweite Substanz schwerer zu einer Tablette pressen ließ als Benzoesäure. Beim Füllvorgang der Bombe mit Sauerstoff unter Überdruck konnte man nach Anschließen des Kompressors zuerst einen Druckabfall sehen, bevor der Druck schließlich wieder stieg. Darüber hinaus konnte man beim Test der Dichtigkeit der Bombe beobachten, da der Bombendeckel die Bombe fest verschloss, dass keine Wasserbläschen aufstiegen, bis auf ein paar wenige, die zum Beispiel aus Restluft im Gewinde des Deckels resultierten.

Bei der eigentlichen Kalorimetrie schließlich war nach Beendigung der Vorperiode durch manuelles Zünden ein deutlicher und sprunghafter Anstieg der Temperaturdifferenzen zu sehen. Dieser sprunghafte Anstieg klang jedoch bei jedem Teilversuch sehr schnell ab, bis die Temperaturdifferenzen schließlich zu stagnieren begannen (Abbildung 2, Abbildung 3). Beim zweiten Versuch war im Vergleich zum ersten Versuch eine stärkere Erhöhung der Temperaturdifferenz zu beobachten, sowie ein allgemein stärkerer Temperaturanstieg. In Versuch Nummer zwei fiel die Temperaturdifferenz in der Nachperiode wieder ab.

Darüber hinaus konnte man nach Beendigung der Kalorimetrie feststellen, dass bei jeder Substanz eine vollständige Verbrennung stattfand, da sich im Quarzschälchen jeweils nichts mehr befand. Siehe auch Tabelle 1.

2.1 Kalibriersubstanz Benzoesäure

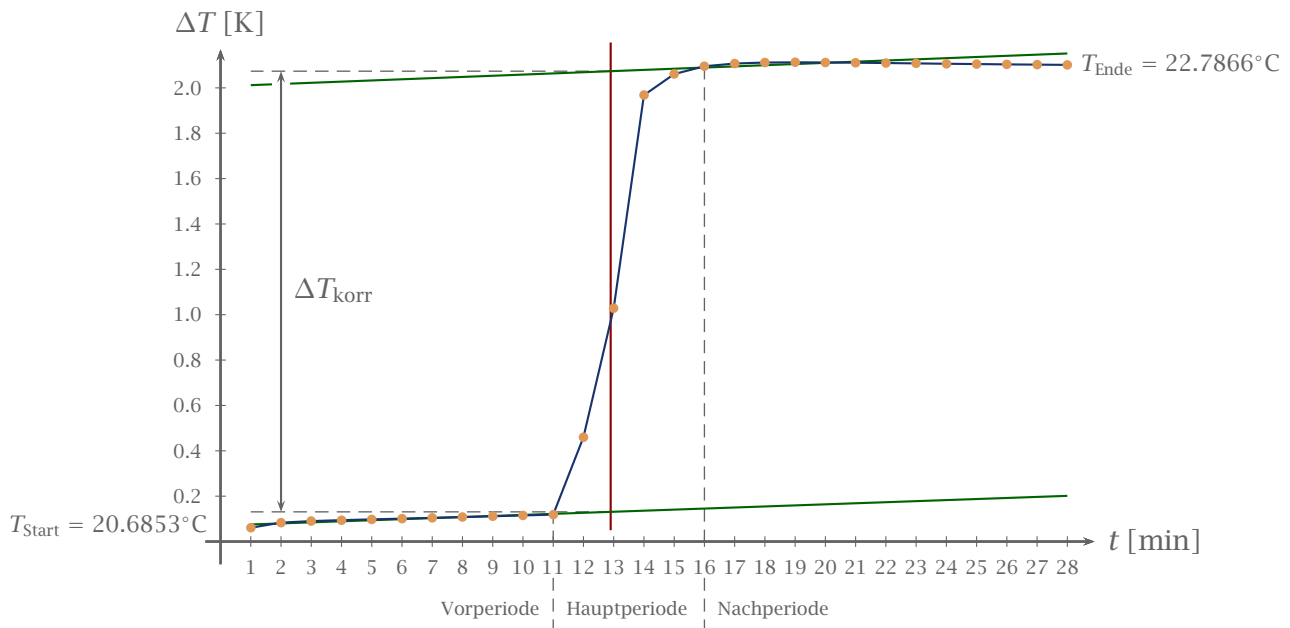


- 2 Temperatur-Zeit-Diagramm der Messung mit Benzoesäure. Die Regressionsgeraden wurden mit dem `fit`-Algorithmus von `gnuplot` erstellt.

$$\begin{aligned}
 T_{\text{korr}} &= 1.3903 \text{ K} - 0.1361 \text{ K} \\
 &= 1.2542 \text{ K}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 c_p &= \frac{m(\text{Benzoesäure}) \cdot Q_V(\text{Benzoesäure}) + Q_V(\text{Faden})}{T_{\text{korr}}} \\
 &= \frac{0.487 \text{ g} \cdot 26441 \frac{\text{J}}{\text{g}} + 50 \text{ J}}{1.2542 \text{ K}} \\
 &= 10306.78 \frac{\text{J}}{\text{K}}
 \end{aligned}$$

2.2 Unbekannte Substanz (Anthracen)



- 3 Temperatur-Zeit-Diagramm der Messung mit der unbekanntem Substanz (Anthracen). Die Regressionsgeraden wurden mit dem fit-Algorithmus von gnuplot erstellt.

$$\begin{aligned} T_{\text{korr}} &= 2.0735 \text{ K} - 0.1309 \text{ K} \\ &= 1.9426 \text{ K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_V(\text{Anthracen}) &= \frac{c_P \cdot T_{\text{korr}}}{m} - Q_V(\text{Faden}) \\ &= \frac{10306.78 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 1.9426 \text{ K}}{0.502 \text{ g}} - 50 \text{ J} \\ &= 39834.36 \frac{\text{J}}{\text{g}} \triangleq 9520.64 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \end{aligned}$$

vgl. Literaturwert $Q_V(\text{Anthracen}) = 9460 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$

Prozentuale Abweichung: 0.6369%

Fehlerbetrachtung

Die Abweichung vom Literaturwert kann durch verschiedene Faktoren zustande kommen:

- ▶ Verunreinigung durch Metallspäne in der Presse
- ▶ Unzureichend isoliertes System
- ▶ Rundungsfehler bei der Auswertung (es wurde auf zwei bis vier Nachkommastellen gerundet)
- ▶ Fehler beim Abwiegen der Substanz (z.B. durch Gewichtsverlust nach dem Wiegen)
- ▶ Ungenauigkeit des Geräts (Endliche Genauigkeit des Thermometers im Kalorimeter)

2.3 Schokolade

Für 507 mg Schokolade vom Typ »Gut & Günstig« lieferte das Kalorimeter nach sechs minütigem Einschwingvorgang eine Wärmeenergie von $24034 \frac{\text{J}}{\text{g}}$. Der auf der Verpackung angegebene Brennwert betrug $2232 \frac{\text{kJ}}{100 \text{ g}} \triangleq 22320 \frac{\text{J}}{\text{g}}$.

Fehlerbetrachtung

Neben den oben genannten Gründen für Messfehler kommt hinzu, dass die Verbrennung im Kalorimeter auf eine völlig andere Weise geschieht, als die »Verbrennung« im menschlichen Körper. Auf der Verpackung ist der biologische Brennwert angegeben. Während der menschliche Körper Ballaststoffe und Eiweiße nicht metabolisiert werden diese im Kalorimeter dennoch verbrannt. Damit lässt sich die im Kalorimeter gemessene höhere Verbrennungsenergie erklären.

2.4 Weitere Aufgaben

- Der Begriff Kalorimetrie leitet sich vom lateinischen Wort »calor« ab, was Wärme bedeutet. Hierin liegt der Zweck der Kalorimetrie und des Kalorimeters. Es ist, wie bereits im Theorie-Teil erwähnt, eine Methode, um die Wärmeenergie von chemischen, aber auch biologischen und physikalischen Vorgängen, zu bestimmen. Dabei wird die Bestimmung der Wärmeenergie auf die Messung von Temperaturdifferenzen, die während der Umwandlung bestimmter Substanzen auftreten, zurückgeführt. Um letztlich die Wärmeenergie mit der Formel

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

berechnen zu können, muss das Kalorimeter zunächst geeicht werden. Dazu muss die Wärmekapazität c des Kalorimeters ermittelt werden, indem die Temperaturendifferenz einer Substanz gemessen wird bei der, der »Wärmeoutput« bekannt ist.

Die Funktionsweise eines Kalorimeters beruht auf dem folgenden Grundprinzip. Ein Behälter in dem die Reaktion abläuft befindet sich in einem Wasserbad, somit wird gewährleistet, dass der gesamte Vorgang von der Umwelt isoliert ist. Mit Hilfe eines Thermometers wird stets die Temperaturerhöhung des Wassers gemessen, das durch die beim Prozess (zum Beispiel: Verbrennungsvorgang) abgegebene Wärmeenergie erwärmt wird. Diese Messungen unterscheiden sich lediglich im angewandten Messverfahren, beruhen aber alle auf dem obigen Grundprinzip und auf dem Energieerhaltungssatz. Man unterscheidet wie folgt:

- *Adiabatische Systeme*, wobei die durch die Verbrennungswärme entstehende Temperaturdifferenz zwischen innerem Wassergefäß mit Bombe und dem Gefäßmantel ständig durch Erwärmen des Mantels angeglichen wird. Dies muss in Echtzeit mit der entsprechenden Geschwindigkeit ablaufen [Wik12].
- *Isotherme Systeme*, bei denen die Wärmemengen von bestimmten Substanzen abgenommen wird, wodurch diese einen Phasensprung erleiden. Die Temperatur bleibt dabei konstant. Dieses Messverfahren wird bei langsam ablaufenden Reaktionen eingesetzt [Wik12].

- *Isoperibole Systeme*, sind dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Ummantlung konstant gehalten wird, während die Temperatur des Kalorimetergefäßes (Bombe und Ummantlung) aufgrund der freiwerdenden Wärme durch die Verbrennung ansteigt. Beide Temperaturen werden kontinuierlich gemessen und für die Bestimmung der Wärmeabgabe berücksichtigt [Wik12].

Für die Bestimmung von Verbrennungswärmen im Speziellen werden überwiegend Bombenkalorimeter eingesetzt (so auch bei diesem Versuch). Die hierbei eingesetzte Bombe, in der die Verbrennung stattfindet, wird isochor gehalten und auf einen Sauerstoffüberdruck geführt. Dies ist von Nöten, um eine rasche und chemisch vollständige Verbrennung herbeizuführen [Ado5, S. 49], [Phy03].

- Der Unterschied von Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie liegt einerseits darin, dass die Reaktionsenergie ΔU ein Maß für die aufgenommene, beziehungsweise abgegebene Energie ist. Die Reaktionsenthalpie ΔH hingegen gibt an, ob Wärmeenergie aufgenommen oder abgegeben wurde. Wie schon im Theorieteil beschrieben leiten sich die Gesetzmäßigkeiten aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik her. Da im Theorieteil bereits eine ausführliche Herleitung erfolgte, soll hier im Prinzip lediglich eine kleine Zusammenfassung der wichtigsten Relationen Platz finden.

Der erste Hauptsatz liefert für Prozesse bei denen nur Volumenarbeit auftritt:

$$\Delta U = \Delta Q - p \cdot \Delta V$$

Für die Änderung der Reaktionsenthalpie gilt:

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

was durch Einsetzen von ΔU auf

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta Q - p\Delta V + p\Delta V \\ &= \Delta Q + V\Delta p \end{aligned}$$

führt. Aus diesen Relationen wird ersichtlich, dass für isochore, beziehungsweise isobare Prozesse für ΔU und ΔH gilt:

$$\begin{aligned} \Delta U &= \Delta Q_V \\ \Delta H &= \Delta Q_P \end{aligned}$$

Somit sind Reaktionsenergie und Reaktionsenthalpie für isochore und isobare Reaktionen identisch.

- Man kann nicht ohne weiteres die Ergebnisse des dritten Versuchsteils mit der Nutzenergie im menschlichen Körper vergleichen, da bei einer kalorimetrischen Verbrennung eine vollständige Verbrennung stattfindet. Im menschlichen Körper kann aber beispielsweise kein Eiweiß verbrannt werden, da dieser in Harnstoff umgewandelt wird. Somit kann der Mensch nicht die gesamte Verbrennungsenergie von Lebensmitteln in Nutzenergie umwandeln.

1 Messdaten

Versuch 1		Versuch 2	
Minuten	ΔT	Minuten	ΔT
1	0.0716	1	0.0608
2	0.0898	2	0.0834
3	0.0962	3	0.0901
4	0.1008	4	0.0943
5	0.1048	5	0.0977
6	0.1085	6	0.1011
7	0.1120	7	0.1045
8	0.1156	8	0.1078
9	0.1192	9	0.1114
10	0.1229	10	0.1151
11	0.1267	11	0.1187
12	0.5061	12	0.4601
13	1.1582	13	1.0284
14	1.3195	14	1.9679
15	1.3725	15	2.0608
16	1.3949	16	2.0952
17	1.4044	17	2.1073
18	1.4091	18	2.1116
19	1.4117	19	2.1126
20	1.4133	20	2.1120
21	1.4146	21	2.1109
22	1.4155	22	2.1095
23	1.4167	23	2.1079
24	1.4175	24	2.1062
25	1.4186	25	2.1050
26	1.4199	26	2.1035
27	1.4210	27	2.1024
28	1.4222	28	2.1013
29	1.4234		
30	1.4248		
31	1.4264		

Literatur

- [Ado5] Atkins, P. und de Paula, J.: *Elements of physical chemistry*. W. H. Freeman, 4. Auflage, 2005.
- [Har12] Hartenbach, I.: *Praktische Einführung in die Chemie für Studierende der Fachrichtungen Technische Biologie und Physik*. Universität Stuttgart, 2012.
- [IKA12] IKA: *C 200 Kalorimetersystem*, 26. April 2012. <http://ika.com/>.
- [MM07] Mortimer, C. und Müller, U.: *Chemie – Das Basiswissen der Chemie*. Thieme Verlag, 9. Auflage, 2007.
- [Phy03] Physikalisch-Chemisches Institut: *Physikalisch-Chemisches Grundpraktikum — Versuch Th 3*. Universität Heidelberg, 2003. <http://www.pci.uni-heidelberg.de/pci/praktikum/>.
- [Wik12] Wikipedia: *Kalorimeter*, 29. April 2012. <http://de.wikipedia.org/wiki/Kalorimeter>.