

Chemisches Praktikum: Energietechnik

Komplex:

Kalorimetrische Bestimmung von Verbrennungswärmen (Heizwerten und Brennwerten)

1. Aufgabenstellung

Jeder chemische Stoffumsatz ist von einem Energieumsatz begleitet. Dieser ist in manchen Fällen sehr klein und tritt bei langsam verlaufenden Reaktionen nicht merklich in Erscheinung. Er kann zum Teil als Wärmeenergie aufgenommen oder abgegeben, zum Teil als Arbeit (überwiegend als mechanische oder elektrische) aufgewandt oder nutzbar gemacht werden.

Lässt man eine Reaktion in einem unveränderlichen Volumen (z.B. in einer kalorimetrischen Bombe) ablaufen, so wird keinerlei Arbeit geleistet. Der Energieumsatz erscheint vollständig in Form der Reaktionswärme bzw. als Wärmetönung (veralteter Begriff).

Zielgröße der kalorimetrischen Methoden ist die Messung der bei physikalischen oder chemischen Vorgängen auftretenden Wärmeeffekte. Mit einem Kalorimeter wird eine dem Wärmeaustausch proportionale Größe - die Änderung der Temperatur - gemessen und ausgewertet.

Im vorliegenden Versuchskomplex soll die Bombenkalorimetrie als eine kalorimetrische Messmethode kennengelernt und zur Bestimmung von Verbrennungswärmen bzw. Heiz- und Brennwerten angewendet werden.

Die durch kalorimetrische Messungen zugänglichen Verbrennungswärmen haben sowohl praktische als auch theoretische Bedeutung: einerseits sind sie wichtige Kenngrößen zur Charakterisierung des Heizwertes gasförmiger, flüssiger und fester Brennstoffe, zum anderen dienen sie bei der Anwendung des Satzes von Hess zur indirekten Bestimmung von Standardbildungsgrößen

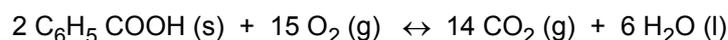
($\Delta_B H$ und $\Delta_B U$) organischer und anorganischer Verbindungen sowie zur Berechnung von Standardreaktionsenergien- und enthalpien beliebiger chemischer Reaktionen. (Definition von Brenn- bzw. Heizwerten in DIN 5499)

1. Eine eingewogene Eichsubstanz (z. B. Benzoesäure) ist in der kalorimetrischen Bombe zu verbrennen; die dabei auftretende Änderung der Temperatur ist in Abhängigkeit von der Zeit aufzunehmen ($\Delta T = f(t) \rightarrow$ Temperaturperiode); mit Hilfe der für die Eichsubstanz bekannten Verbrennungsenergie ist das Energieäquivalent des Kalorimeters zu berechnen.
2. Eine eingewogene Menge einer unbekanntes Substanz ist in analoger Weise zu verbrennen und die dabei auftretende Temperaturperiode aufzunehmen; mit Hilfe des Energieäquivalents des Kalorimeters sind die spezifische Verbrennungsenergie, die molare Verbrennungsenergie und der untere sowie obere Heizwert zu berechnen.

2. Theoretische Grundlagen

Der Idee und ersten apparativen Lösung des französischen Chemikers Berthelot folgend, lässt sich eine aus den Atomen C, H und O bestehende chemische Verbindung in einem als kalorimetrische Bombe bezeichneten Autoklaven unter einem Sauerstoffdruck von max. 10 bar vollständig und zu definierten Endprodukten oxidativ verbrennen.

So erfolgt die Verbrennung der Benzoesäure entsprechend der stöchiometrischen Gleichung:



(s = solid, fest; l = liquid, flüssig; g = gas)

Auf der Grundlage des I. Hauptsatzes der Thermodynamik (spezielle Form des Energieerhaltungssatzes)

$$\Delta u = q + w \quad (1)$$

verläuft eine Reaktion unter Wärmeabgabe exotherm und unter Wärmeaufnahme endotherm. Nach einer Vorzeichenkonvention gilt die Reaktionswärme im ersteren Fall als negativ, im zweiten Fall als positiv.

Natürlich hängt der Betrag der Reaktionswärme von der Menge des reagierenden Stoffes ab; man bezieht ihn meist auf den Formelumsatz, in dem die Stöchiometriefaktoren kleine ganze Zahlen sind. Die bei einer chemischen Umsetzung entwickelte Reaktionswärme wird nur von dem Ausgangs- und Endzustand der teilnehmenden Stoffe bestimmt, unabhängig davon, ob ein Prozess in einer Stufe ($C \rightarrow CO_2$) oder in mehreren Stufen ($C \rightarrow CO \rightarrow CO_2$) abläuft. Nach diesem Gesetz (Satz von Hess) ist es möglich, die Reaktionswärme von nicht unmittelbar durchführbaren Reaktionen durch geeignete Kombinationen bekannter oder messbarer Reaktionswärmen zu ermitteln.

Die experimentelle Bestimmung der Reaktionswärme ist in einer kalorimetrischen Messanordnung möglich. Diese stellt ein quasi-abgeschlossenes System dar, in welchem die kalorimetrische Bombe (Abb. 1) inmitten einer hinsichtlich des Wärmeaustauschvermögens definierten Umgebung installiert wurde. Die während der Verbrennungsreaktion in der Bombe abgegebene Wärme q wird durch Wärmeleitung über den Bombenmantel an diese Umgebung in kurzer Zeit abgeführt und verursacht dort eine Temperaturerhöhung entsprechend Gleichung (2).

$$q = C_{\text{Kal.}} \cdot (T_E - T_A) = C_{\text{Kal.}} \cdot \Delta T \quad (2)$$

$C_{\text{Kal.}}$ ist die Wärmekapazität oder besser das Energieäquivalent des Kalorimeters in $J K^{-1}$. Ist diese apparative Größe bekannt, so führt eine genaue Messung der beobachteten Temperaturdifferenz (ΔT) in der Umgebung der Bombe zur exakten Ermittlung des im Kalorimeter verlustlos ausgetauschten Wärmebetrages q .

3. Hinweise zur Versuchsdurchführung

Die Verbrennungswärmen fester Stoffe werden in einem isoperibolen Bombenkalorimeter (d.h. mit definiertem Wärmeaustausch) bestimmt. Die kalorimetrische Bombe ist in Abb. 1a und Abb. 1b dargestellt.

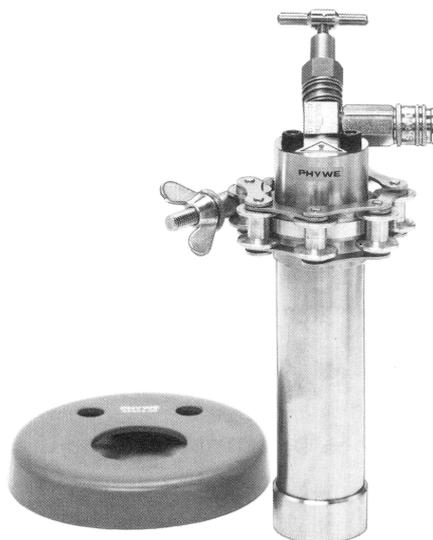


Abb. 1a: Ansicht der kalorimetrischen Bombe

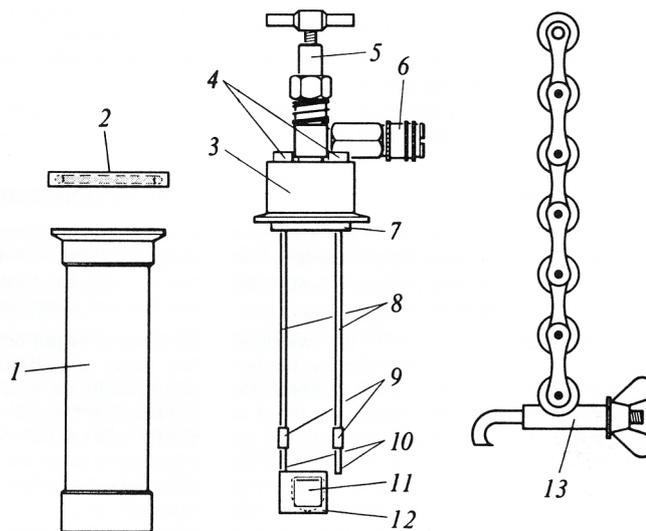


Abb. 1b: Schematische Darstellung der kalorimetrischen Bombe

Die Kalorimeterbombe besteht aus einem Druckbehälter 1 mit gasdicht aufsetzbarem Deckel 3. Zwei Anschlussbuchsen 4 auf der Deckeloberseite gehen unterhalb des Deckels in die Nickelelektroden 8 über, an denen sich der Zünddraht befestigen lässt. An den Elektroden befindet sich eine Halterung 12 zur Aufnahme des Verbrennungstiegels 11. Die Teflonscheibe 7 wirkt als Wärmedämmung. Zum Befüllen der Kalorimeterbombe mit Sauerstoff dient das Regulierventil 5 und die Schnellverschlusskupplung 6, die es ermöglicht, die Bombe über einen Druckschlauch an eine Sauerstoffflasche zu adaptieren. Mit Hilfe des O-Ringes 2 und des Spannverschlusses 13 werden Deckel und Druckbehälter fest und gasdicht miteinander verbunden.

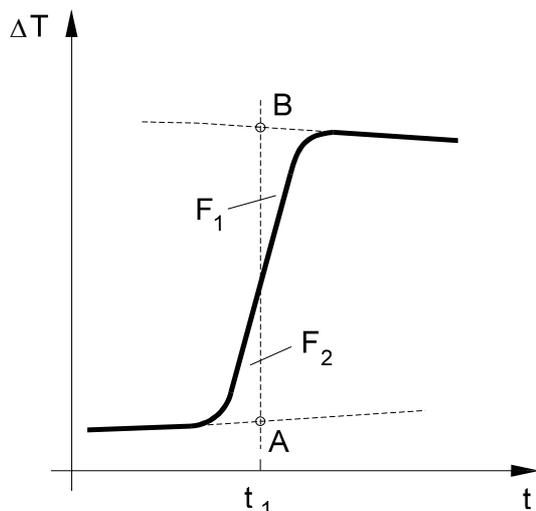
Ablauf der Messung (vergleiche mit Abb. 1b)

1. Ein ca. 4 cm langes Stück Eisendraht wird spulenförmig gewickelt und die Enden des Drahtes in die Bohrungen 10 der Nickelelektroden gesteckt; durch Herunterschieben der Hülsen 9 werden die Drahtenden festgeklemmt. Der Bombenkopf wird nun an einem Stativ befestigt.
2. In dem Verbrennungstiegel 11 werden ca. 300 mg zu untersuchende Substanz auf einer automatischen Analysenwaage eingewogen (Differenzwägung).
3. Der gefüllte Verbrennungstiegel wird nun in den Probenhalter 12 eingesetzt. Mit Hilfe eines Spaltels drückt man den Zünddraht vorsichtig in die pulverförmige Substanz.
4. Dann legt man den O-Ring 2 auf den Flansch des Druckbehälters, setzt den Deckel vorsichtig auf und verbindet Druckbehälter und Deckel mit dem Spannverschluss 13.
5. Anschließend wird die Kalorimeterbombe mit Sauerstoff gefüllt. Am Druckminderventil der Sauerstoffflasche stellt man einen Druck von max. 10 bar ein und öffnet das Regulierventil 5 der kalorimetrischen Bombe.
6. Nach dem Druckausgleich werden Regulierventil und Druckminderventil geschlossen, die Kalorimeterbombe vom Druckschlauch getrennt und vorsichtig in ein mit Wasser gefülltes Kalorimetergefäß gehängt.
7. Zur Temperaturmessung im Wasser des Kalorimetergefäßes setzt man durch eine entsprechende Deckelöffnung ein Widerstandsthermometer Pt 100 ein und schließt sie an das digitale Temperaturmessgerät (Messgenauigkeit 0,01 K) an. Wahlweise kann auch ein empfindliches Beckmann-Thermometer (Ablesegenauigkeit: 0,005 K) benutzt werden. (Informieren Sie sich über die Arbeitsweise dieser Thermometer!)

8. Die Buchsen 4 im Deckel des Kalorimeters werden mit einem Netzgerät verbunden, welches eine Mindestspannung von 15 V/1A liefert.
9. Während der Messung wird die Badflüssigkeit im Kalorimetergefäß mit einem Magnetrührer ständig durchmischt.
10. Zur Aufnahme der Vorperiode wird die Temperatur über einen Zeitraum von mindestens 5 min alle 30 s abgelesen und notiert. Vor-, Haupt- und Nachperiode schließen sich bei der Zeitmessung kontinuierlich an; d. h. die Stoppuhr läuft durchgehend.
11. Nach ca. 5 min wird der Verbrennungsvorgang über einen Taster ausgelöst. Es erfolgt ein Temperaturanstieg von ca. 1-2 K in einem relativ kurzen Zeitraum; dieser Temperaturablauf ist identisch mit der Hauptperiode. Er wird durch Ablesungen im Abstand von 10 s fixiert. Nach etwa drei gleichen Temperaturwerten können die Ablesintervalle wieder auf 30 s ausgedehnt werden. In diesen Zeitabständen sollten noch soviel Ablesungen vorgenommen werden (Nachperiode), bis die Temperatur des kalorimetrischen Systems linear mit der Zeit wieder absinkt.
12. Das Öffnen der Bombe erfolgt erst nach dem Druckausgleich mit der Umgebung, der über die Schnellverschlusskupplung 6 vorgenommen wird.

Auswertung

Zur graphischen Auswertung wird der gesamte protokollierte Temperaturgang (Temperaturperiode) auf Millimeterpapier (bitte selbst mitbringen!) gegen die Zeit aufgetragen. Eine durch die Messpunkte der Vorperiode zu ziehende Gerade wird in Richtung wachsender Zeitwerte verlängert. Analog wird der Gang der Nachperiode linear rückwärts extrapoliert, und man erhält zwei leicht gegen die Horizontale geneigte Hilfsgeraden. Parallel zur Ordinate wird eine Verbindungsgerade eingezeichnet, welche zusammen mit dem Kurvenzug der Hauptperiode und den extrapolierten Geraden von Vor- und Nachperiode zwei gleich große Flächenstücke F_1 und F_2 abgrenzen (Abb. 2).



Die Endpunkte der Strecke AB ergeben - parallel zur Abszisse - verlängert die gesuchte Temperaturdifferenz ΔT .

Das Energieäquivalent des Kalorimeters $C_{\text{Kal.}}$ und die Verbrennungswärme der zu untersuchenden Substanz können nun nach Abschluss der zwei Messungen mit der kalorimetrischen Grundgleichung (2) ermittelt werden.

($\Delta_v U$ für Benzoesäure - 3251 kJ mol⁻¹)

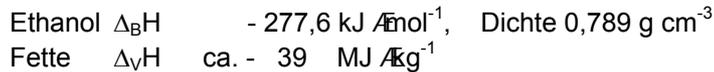
Nach Bekanntgabe der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Substanz sind für das Arbeitsblatt deren molare Verbrennungsenergie in kJ/mol sowie ihr unterer und oberer Heizwert in kJ/kg zu berechnen.

Um wertvolle Praktikumszeit zu sparen, sollten Sie sich beim Lösen der Kontrollfrage 4.5 - vor dem Praktikum - mit der Berechnung dieser kalorischen Kenngrößen beschäftigen.

4. Kontrollfragen

4.1 Erläutern Sie den formelmäßigen Zusammenhang zwischen den Begriffen Wärme sowie Temperatur und erklären Sie die Größen $C_{\text{Kal.}}$ und $C_{\text{spez.}}$! Geben Sie deren Einheiten an!

4.2 Berechnen Sie die durch Oxidation von Ethanol (zu flüssigem Wasser und CO_2) gebildete Verbrennungswärme $\Delta_{\text{v}}H$, die im Laufe eines Jahres (365 Tage) im Körper eines Menschen entstehen würde, wenn dieser im Durchschnitt täglich einen Liter 5 Vol.-%iges Bier trinkt. Welche Massenzunahme würde der Mensch erfahren, falls die gesamte Verbrennungswärme in Form von Fett gespeichert würde?



4.3 Bei der Verbrennung von festem Harnstoff zu CO_2 , N_2 und flüssigem Wasser wird eine Wärmemenge von 632 kJ mol^{-1} frei.

- Formulieren Sie zunächst die Reaktionsgleichungen für die Verbrennung und die formale Bildung (aus den Elementen) von Harnstoff!
- Berechnen Sie die Standardbildungsenthalpie für Harnstoff mit dem Satz von Hess!

4.4 Wie groß ist die molare Standardreaktionsenthalpie bei der Herstellung von Acetylen (Ethin) aus Calciumcarbid? Verläuft die Reaktion exotherm oder endotherm?

	$\Delta_{\text{B}}H$ (kJ mol ⁻¹)
C_2H_2 (g)	+ 226
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s)	- 986
CaC_2 (s)	- 63
H_2O (l)	- 286

4.5 Wie sind die Begriffe oberer und unterer Heizwert sowie Brennwert definiert? Wie werden diese Kenngrößen berechnet? In welcher Einheit werden diese Größen angegeben? Welches Vorzeichen verwendet der Ingenieur?

5. Betriebsanweisung gemäß § 20 der Gefahrstoffverordnung

Die zum Einsatz gelangenden Analysensubstanzen sind in der Regel ungefährlich, in Ausnahmefällen als mindergiftig (Symbol X_n) eingestuft. Sie erfordern keine über das übliche Maß hinausgehende Vorsicht beim Arbeiten in chemischen Laboratorien.

Zum Gebrauch der Druckflasche mit verdichtetem Sauerstoff beachten Sie genau die Anweisungen zum Umgang mit Sauerstoffflaschen und die ausgehängte Betriebsanweisung.

Folgende Hinweise sind besonders zu beachten:

- Beim Umgang mit komprimiertem Sauerstoff müssen Reduzierventil, Metallstutzen des Druckschlauches und Verbrennungsbombe sauber und fettfrei gehalten werden!
- Die gefüllte kalorimetrische Bombe ist gegen harte Stöße oder Umfallen zu sichern!
- Nach Beendigung des Versuches ist das Hauptventil der Sauerstoffflasche zu schließen.

Literatur:

R. Pfestorf, H. Kadner: Chemie – ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main

E. Lindner: Chemie für Ingenieure, M. Lindner Verlag, Karlsruhe

G. Cerbe, H.-J. Hoffmann: Einführung in die Wärmelehre, Carl Hanser Verlag, München - Wien

Weitere **Übungsaufgaben** zur Vorbereitung auf die **Praktikumsabschlussklausur Chemie** (2. Semester), deren Lösungen ebenfalls zu Beginn des Praktikums "Kalorimetrie" abzugeben sind:

Komplex:

Elektrolyse - Bestimmung des Kupfer- und Zinkgehalts einer Messing-Legierung

4. Kontrollfragen

- 4.1** Bei der Probenvorbereitung erfolgt das Lösen einer Messing-Legierung mit konzentrierter HNO_3 . Formulieren Sie die entsprechenden Redoxreaktionen mit den sich ändernden Oxidationszahlen! Beachten Sie dabei die E^0 -Werte der beteiligten Redoxpaare! Was sind nitrose Gase?
- 4.2** Formulieren Sie die Elektrodenvorgänge getrennt für die Pt-Katode und Pt-Anode, bei der Elektrolyse einer Magnesiumchloridschmelze und einer wässrigen Magnesiumchlorid-Lösung! Kennzeichnen Sie die Vorgänge an Katode und Anode!
- 4.3** Magnesium wird durch die Schmelzflusselektrolyse aus Magnesiumchlorid gewonnen. Die Elektrolyseanlage besteht aus 20 Bädern in Reihenschaltung. Diese Anlage produziert im Jahr (365 Tage) 1200 t Mg bei einer durchschnittlichen Stromstärke von 18,4 kA und bei einer Spannung von 6 V pro Bad. Berechnen Sie
 - a) die Stromausbeute in %
 - b) den Energiebedarf im Jahr in kWh
 - c) die Magnesiummasse (in g), die pro kWh erzeugt wird!
- 4.4** Eine Kupfersulfat-Lösung wird mit einer Badspannung von 5 V elektrolysiert. Wie viel kWh sind zur Reindarstellung von 100 kg Elektrolytkupfer erforderlich, wenn die Stromausbeute 87% beträgt?
- 4.5** Eine unedle Metalloberfläche von 100 cm^2 soll mit einer 0,01 mm dicken Nickelschicht auf galvanischem Wege überzogen werden. Die Stromstärke beträgt 1,5 A, die Stromausbeute 90 % und die Dichte des Nickels $8,76 \text{ g cm}^{-3}$. Welche Zeit (Angabe in min, sec) ist hierfür nötig?
- 4.6** Was versteht man unter einem Diaphragma?
- 4.7** Was sind Brennstoffzellen? Nennen Sie zwei Beispiele!