

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

# Physikalisch-chemisches Grundpraktikum

Wintersemester 2013/2014

## Protokoll

### Versuch 6: Energetik von Reaktionen

Teil A: Kalorimetrische Bestimmung von Verbrennungsenthalpien

Betreuer: Dr. Heiko Strauß

Praktikanten: Sebastian Blanke  
Toshiki Ishii

Tag der Versuchsdurchführung: 15.10.2013

Tag der Protokollabgabe: 29.10.2013

# 1 Einleitung

Kalorimetrie ist eine Methode zur Messung von während eines Prozesses umgesetzten Wärmemengen. Die aus der Methode bestimmbaren thermodynamischen Größen sind von direkter Bedeutung in Industrie und Alltag. In der Industrie werden sie bei der Konzeption von Großanlagen benötigt, in denen Wärme liefernde und benötigende Prozesse möglichst wirtschaftlich kombiniert werden sollen. Im Alltag spielen Brennwerte von Heizmaterialien und Nahrungsmitteln eine große Rolle. Preise für Erdgas, Heizöl und Braunkohle lassen sich nur bei Kenntnis der Heizwerte vergleichen. Auch der Nährwert („die Kalorien“) eines Nahrungsmittels kann aus dem physikalischen Brennwert abgeschätzt werden.

## 2 Theorie

### 2.1 Grundbegriffe

Primäre Messgröße der Kalorimetrie ist die Temperatur  $T$  (beziehungsweise  $\vartheta$ ). Temperaturdifferenzen  $dT$  sind nach

$$dq = C \cdot dT \quad (1)$$

proportional zur umgesetzten (transportierten, freiwerdenden oder aufgenommenen) Wärme  $dq$  mit der Wärmekapazität  $C$  als Proportionalitätsfaktor.

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die innere Energie  $U$  eines Systems so definiert, dass ihre Änderung gleich der Summe an zugeführter Wärme  $dq$  und am System verrichteter Arbeit  $dw$  ist:

$$dU = dq + dw \quad (2)$$

Als  $dw$  spielt hauptsächlich die Volumenarbeit eine Rolle. Diese ist als

$$dw = -p \cdot dV \quad (3)$$

definiert, wobei das negative Vorzeichen aus der Konvention stammt, dass  $dw$  positiv ist, wenn am System Arbeit verrichtet wird (ihm Energie zugeführt wird), und negativ ist, wenn das System Arbeit an seiner Umgebung verrichtet (Energie von ihm abgeführt wird).

Bezüglich der Prozessführung werden hauptsächlich zwei Fälle unterschieden:

Im isochoren Fall ist  $dV = 0$  und damit nach 3 auch  $dw = 0$ , was eingesetzt in 2 und 1

$$dU = (dq)_V = C_V \cdot dT \quad (4)$$

ergibt.

Im isobaren Fall ergibt sich aus 2 und 3

$$dU = dq - p \cdot dV \quad (5)$$

beziehungsweise

$$dq = dU + p \cdot dV \quad (6)$$

Nun ist die Substitution mit der nach

$$H = U + p \cdot V \quad (7)$$

definierten Enthalpie  $H$  sinnvoll. Denn aus 7 folgt

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp, \quad (8)$$

woraus mit der Konstanz von  $p$  ( $dp = 0$ )

$$dH = dU + p \cdot dV \quad (9)$$

folgt, was eingesetzt in 6

$$dH = (dq)_p \quad (10)$$

liefert. Einsetzen in 1 liefert schließlich

$$dH = C_p \cdot dT. \quad (11)$$

Aus den Temperaturänderungen während eines kalorimetrischen Experiments kann also direkt auf die Änderung der thermodynamischen Größe  $U$  (bei isochorem Experiment) beziehungsweise  $H$  (bei isobarem Experiment) gefolgert werden. Zu beachten ist hierbei, dass die Wärmekapazitäten geringfügig temperaturabhängig sind. Werden jedoch während des Experiments keine allzu großen Temperaturveränderungen vollzogen, so kann diese Temperaturabhängigkeit vernachlässigt werden.

## 2.2 Umrechnung

Oft wird ein Verbrennungsexperiment isochor durchgeführt, gesucht ist jedoch die Verbrennungsenthalpie. Eine Umrechnung ist leicht, wenn folgende Näherungen gemacht werden:

- Für die festen und flüssigen Reaktionspartner ist die Änderung der Enthalpie gleich der inneren Energie. Anders ausgedrückt: Die Änderung des molaren Volumens bei der Reaktion wird nur durch die gasförmigen Komponenten bestimmt. Das bedeutet auch, dass das für die Gase zur Verfügung stehende Volumen konstant ist ( $dV = 0$ ).
- Die gasförmigen Reaktionspartner sind ideale Gase.
- Der Prozess verläuft isotherm ( $dT = 0$ ).

In diesem Fall folgt aus Gleichung 8 wegen  $dV = 0$ :

$$dH = dU + V \cdot dp \quad (12)$$

Kann man von idealen Gasen ausgehen, so gilt

$$p \cdot V = n_g \cdot R \cdot T, \quad (13)$$

wobei  $n_g$  die Stoffmenge an Gasen sei. Betrachtet man die Änderungen, so gilt wegen  $dV = dT = 0$

$$V \cdot dp = R \cdot T \cdot dn_g \quad (14)$$

Dieser Zusammenhang kann in Gleichung 12 eingesetzt werden:

$$dH = dU + R \cdot T \cdot dn_g \quad (15)$$

Bezieht man diese Gleichung auf die Verbrennung einer bestimmten Stoffmenge  $n$  eines Stoffes, ergibt sich folgende Gleichung für die Verbrennungsenthalpie  $\Delta_c H_m$ :

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m &= \Delta_c U_m + R \cdot T \cdot \frac{\Delta n_g}{n} \\ &= \Delta_c U_m + R \cdot T \cdot \Delta \nu_g \end{aligned} \quad (16)$$

Dabei ist  $\nu_g$  die Summe der Stöchiometriezahl der Gase auf der Produktseite minus die Summe der Stöchiometriezahl der Gase auf der Eduktseite, wenn die Stöchiometriezahl des verbrannten Stoffes 1 ist.

### 2.3 Einfaches Modell des anisothermen Kalorimeters

Verändert sich während eines Experiments die Kalorimetertemperatur, so spricht man von einem anisothermen Kalorimeter. Dabei wird noch einmal zwischen adiabatischen und diathermischen Kalorimetern unterschieden: Adiabatische Kalorimeter sind so gut isoliert, dass der Wärmeaustausch mit der Umgebung vernachlässigt werden kann, während er bei diathermischen Kalorimetern berücksichtigt werden muss. Im Fall der kalorimetrischen Bestimmung einer Verbrennungsenthalpie läuft die Verbrennung selbst in einer Bombe ab, die in einem Wasserbad steht. Die Verbrennung läuft dabei sehr schnell ab, der Wärmeaustausch zwischen Bombe und Wasserbad weniger schnell und der Wärmeaustausch zwischen Wasserbad und Umgebung langsam. Ein einfaches Modell, das den Prozess beschreibt, ist folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\dot{T}_B = \frac{dT_B}{dt} = \frac{(T_W - T_B) \cdot k_B}{C_B} \quad (17)$$

$$\dot{T}_W = \frac{dT_W}{dt} = \frac{(T_B - T_W) \cdot k_B}{C_W} + \frac{(T_U - T_W) \cdot k_U}{C_W} \quad (18)$$

$$\dot{T}_U = \frac{dT_U}{dt} = 0 \quad (19)$$

$$T_B(0) = T_U + \frac{q_C}{C_B} \quad (20)$$

Das Gleichungssystem drückt die Änderung der Temperaturen der Bombe  $T_B$ , des Wasserbads  $T_W$  und der Umgebung  $T_U$  in Abhängigkeit von diesen Temperaturen, den Wärmekapazitäten  $C$  und den Wärmedurchgangskoeffizienten  $k$  (Bombe  $\leftrightarrow$  Wasserbad:  $k_B$ , Wasserbad  $\leftrightarrow$  Umgebung:  $k_U$ ; Einheit:  $\text{W K}^{-1}$ ) aus. In Gleichung 19 steckt die Annahme, dass die Umgebung so groß ist, dass sie die an sie abgegebene Wärme aufnehmen kann ohne sich zu erwärmen. Gleichung 20 gibt die Ausgangstemperatur der Bombe an, unter der Annahme, dass die Verbrennung instantan verläuft, sodass währenddessen kein Wärmeaustausch zwischen Bombe und Wasserbad

stattfindet (adiabatischer Prozess).  $T_B$  und  $T_W$  lassen sich separieren, indem man zuerst Gleichungen 17 und 18 addiert, und die entstandene Gleichung 21 noch einmal nach der Zeit ableitet:

$$C_B \cdot \frac{dT_B}{dt} + C_W \cdot \frac{dT_W}{dt} = (T_U - T_W) \cdot k_U \quad (21)$$

$$C_B \cdot \frac{d^2T_B}{dt^2} + C_W \cdot \frac{d^2T_W}{dt^2} = -\frac{dT_W}{dt} \cdot k_U \quad (22)$$

Ableiten von Gleichung 17 nach der Zeit und Einsetzen in Gleichung 22 ergibt Gleichung 23:

$$\left( \frac{dT_W}{dt} - \frac{dT_B}{dt} \right) \cdot k_B + C_W \cdot \frac{d^2T_W}{dt^2} = -\frac{dT_W}{dt} \cdot k_U \quad (23)$$

Mithilfe von Gleichung 21 kann nun  $T_B$  vollständig eliminiert werden, woraus (nach Umstellen) Gleichung 24 folgt:

$$\frac{d^2T_W}{dt^2} + \left( \frac{k_B}{C_B} + \frac{k_B}{C_W} + \frac{k_U}{C_W} \right) \cdot \frac{dT_W}{dt} + \frac{k_B \cdot k_U}{C_B \cdot C_W} \cdot T_W = \frac{k_B \cdot k_U}{C_B \cdot C_W} \cdot T_U \quad (24)$$

Mithilfe von

$$p = \frac{k_B}{C_B} + \frac{k_B}{C_W} + \frac{k_U}{C_W} \quad (25)$$

$$q = \frac{k_B \cdot k_U}{C_B \cdot C_W} \quad (26)$$

$$r = \frac{k_B \cdot k_U}{C_B \cdot C_W} \cdot T_U \quad (27)$$

lässt sich Gleichung 24 auf das Wesentliche reduzieren:

$$\frac{d^2T_W}{dt^2} + p \cdot \frac{dT_W}{dt} + q \cdot T_W = r \quad (28)$$

Die allgemeine Lösung dieser inhomogenen linearen Differentialgleichung zweiter Ordnung ist:

$$T_W(t) = A \cdot e^{\mu \cdot t} + B \cdot e^{\nu \cdot t} + C \quad (29)$$

mit den Parametern

$$\mu = -\frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (30)$$

$$\nu = -\frac{p}{2} - \sqrt{\frac{p^2}{4} - q} \quad (31)$$

Aus den Anfangswertbetrachtungen

$$T_W(0) = T_U \quad (32)$$

$$\dot{T}_W(0) = k_B \cdot \frac{T_B(0) - T_U}{C_W} \quad (33)$$

und der Grenzwertbetrachtung

$$\lim_{t \rightarrow \infty} T_W(t) = T_U \quad (34)$$

folgen (in dieser Reihenfolge):

$$A + B + C = T_U \quad (35)$$

$$\mu \cdot A + \nu \cdot B = k_B \cdot \frac{T_B(0) - T_U}{C_W} \quad (36)$$

$$C = T_U \quad (37)$$

und damit

$$A = -B = \frac{k_B}{C_W} \cdot \frac{T_B(0) - T_U}{\mu - \nu} \quad (38)$$

Aus der Gleichung 29 wird unter Verwendung der Gleichungen 37, 38 und 20 schließlich eine Gleichung, die als Modell für eine Fitkurve verwendet werden kann:

$$T_W(t) = f \cdot \frac{e^{\mu \cdot t} - e^{\nu \cdot t}}{\mu - \nu} + T_U \quad (39)$$

Dabei ist der Parameter

$$f = \frac{k_B}{C_W} \cdot \frac{q_C}{C_B} \quad (40)$$

Hat man nun eine Kurve, für die  $q_{C1}$  bekannt ist, und eine, für die der Parameter  $q_{C2}$  gesucht wird, und kann man weiterhin annehmen, dass die Parameter  $k_B$ ,  $k_U$  und  $C_W$  konstant sind, so bietet sich folgender Weg zur Bestimmung von  $q_{C2}$  an: Zunächst wird für beide Kurven der Parameter  $q_k$  bestimmt, wobei aus den Gleichungen 30 und 31 folgt, dass

$$q = \mu \cdot \nu \quad (41)$$

gilt. Außerdem gelten nach Gleichungen 26 und 40:

$$q_k = \frac{k_B \cdot k_U}{C_{Bi} \cdot C_W}$$
$$f_k = \frac{k_B \cdot q_{Ci}}{C_{Bi} \cdot C_W}$$

$q_{C2}$  ergibt sich demzufolge nach

$$q_{C2} = q_{C1} \cdot \frac{f_2 \cdot q_1}{f_1 \cdot q_2} \quad (42)$$

### 3 Geräte und Chemikalien

- Kalorimeter
  - Wasserbad mit Deckel
  - Kalorimeterbombe
  - Rührer
  - Computer mit Digitalthermometer
  - Reserve-Quecksilberthermometer
  - Quarzglasiegel
  - Zündvorrichtung
- Digitalmultimeter
- Gestell zum Pressen der Tabletten
- dünner Eisendraht
- Benzoesäure
- Probe: Lactose für Säuglingsnahrung

### 4 Durchführung

0,3g Benzoesäure wurden aus dem bereitgestellten Vorratsgefäß entnommen und in einen tarierten Quarzglasiegel eingewogen. Ein Stück Zünddraht wurde von der bereitgestellten Rolle abgeschnitten und ebenfalls eingewogen. Der Draht wurde in das Pressgestell eingespannt, die eingewogene Benzoesäure in das Gestell überführt und eine Tablette gepresst. Die mit Draht versehene Tablette wurde nochmals gewogen und in den Quarzglasiegel gehängt, dieser in die Kalorimeterbombe eingesetzt und der Zünddraht mit den inneren Kontakten der Bombe verbunden. Die Bombe wurde verschlossen und der Widerstand zwischen den Außenkontakten der Bombe gemessen, um sicherzustellen, dass der Zündkreis geschlossen ist. Die Bombe wurde erst mit O<sub>2</sub> gespült, dann mit 18 bar O<sub>2</sub> gefüllt und in das Wasserbad eingesetzt. Der isolierte Außenkontakt der Bombe wurde mit dem Potentialleiter (braun), der nicht-isolierte mit dem Nulleiter (blau) der Zündvorrichtung verbunden. Die Temperaturoaufzeichnung wurde am Computer gestartet und es wurde gewartet, bis eine annähernd linear verlaufende Periode von etwa 8 min aufgezeichnet worden war. Die Verbrennung wurde gezündet und gewartet, bis nach dem Temperatursprung wieder eine ebenfalls etwa 8 min lange linear verlaufende Periode aufgezeichnet worden war und die Messung beendet. Die Bombe wurde entnommen und das Auslassventil geöffnet. Die Bombe wurde geöffnet und Quarzglasiegel sowie Drahtreste zur Wägung entnommen. Die Drahtreste wurden entsorgt und der Tiegel gereinigt.

Der Versuch wurde mit 0,5 g der Lactose-Probe wiederholt.

## 5 Messwerte

Für die beiden Messreihen wurden folgende Massen bestimmt:

Stoff	Tablette mit Draht $\frac{m_T}{g}$	Draht $\frac{m_{Fe,1}}{g}$	Restdraht $\frac{m_{Fe,2}}{g}$	Ruß $\frac{m_C}{g}$
Benzoessäure	0,3206	0,0060	0,0025	0,0054
Lactose	0,5004	0,0092	0,0042	0,0070

Tabelle 1: Relevante Massen der Verbrennungsexperimente

## 6 Auswertung

Zur Reduktion der Messreihen auf die wesentlichen Daten wurden folgende Schritte unternommen:

- Die als Gleitkommazahl gespeicherten Zeitmarken wurden in eine ganze Zahl umgewandelt. Dazu wurden die Vorkommastellen abgeschnitten, mit  $24 \cdot 60^2$  multipliziert und abgerundet.
- Für jeden Temperaturwert wurde geprüft, ob dieser größer (kleiner) als der zweitgrößte (-kleinste) unter den vorhergehenden drei bis nachfolgenden drei Temperaturwerten ist und gegebenenfalls durch diesen zweitgrößten (-kleinsten) ersetzt.
- Die so errechneten Temperaturen wurden mit gewichteten Mittelwerten der 20 vorhergehenden und nachfolgenden Temperaturen ersetzt. Die Gewichtung erfolgte nach der Binomialverteilung (PASCALSches Dreieck). Diese Glättung der Daten ermöglichte eine bessere visuelle Abschätzung des Kurvenverlaufs.
- Die erhaltenen Wertepaare wurden in *qtplot 0.9.8.9* übernommen und die annähernd linear verlaufenden Vor- und Nachperioden linear angepasst.
- Die erhaltenen linearen Funktionen wurden in *LibreOffice 3.6.1.2 Calc* übernommen und in den Zwischenbereich extrapoliert.
- Aus den momentanen Differenzen zwischen extrapolierten und gemessenen Temperaturen wurden die Integrale approximiert.
- Das Wertepaar, bei dem die Integrale von oben und unten am besten übereinstimmten, wurde genutzt, um  $T_m$  und  $\Delta T$  zu bestimmen. Dabei wurde  $T_m$  als der nach den vorstehenden Schritten geglättete Temperaturwert bestimmt,  $\Delta T$  als Differenz der extrapolierten Funktionen an dieser Stelle.
- In einem Diagramm wurden die ursprünglichen (nicht bearbeiteten) Messwerte und die extrapolierten Geraden dargestellt. Die Unsicherheit von  $\Delta T$  ist die von *qtplot* ausgegebene Standardabweichung, jene von  $T_m$  die Differenz die sich ergibt, wenn statt der verwendeten Temperatur die zu dieser benachbarten angegeben würden.

## 6.1 Kalibrierkurve

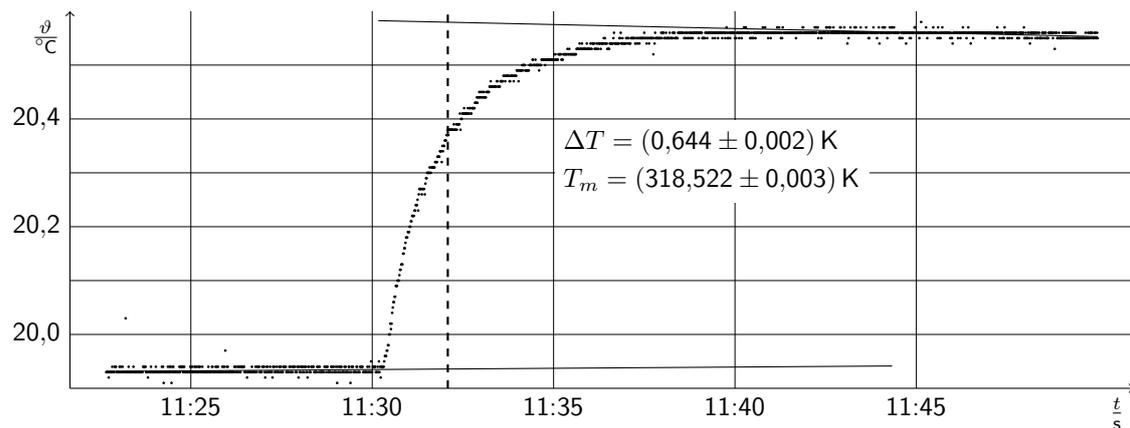


Abbildung 1:  $\vartheta(t)$ -Kurve der Benzoesäure-Verbrennung

## 6.2 Messkurve

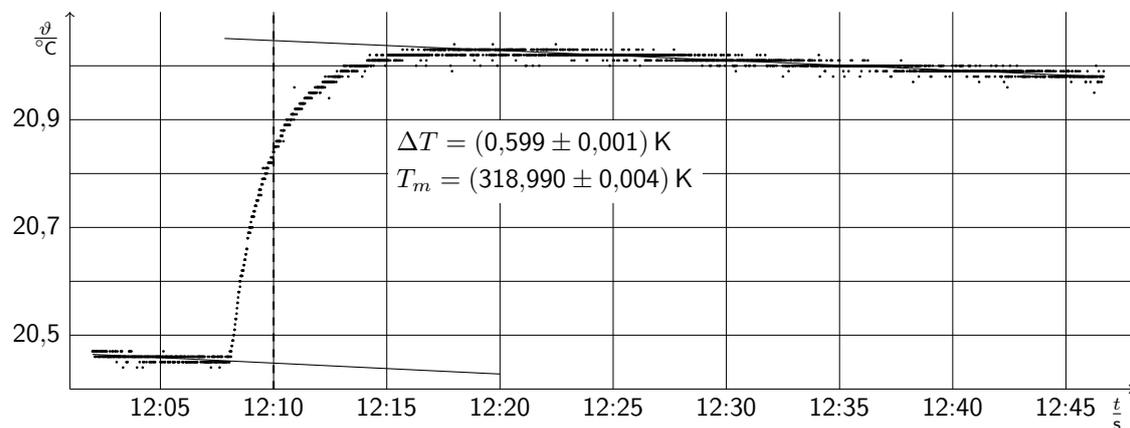


Abbildung 2:  $\vartheta(t)$ -Kurve der Lactose-Verbrennung

## 6.3 Berechnung

### 6.3.1 Ansatz

Die molare Verbrennungsenthalpie  $\Delta_c H_m$  von Lactose ergibt sich entsprechend Gleichung 16 zu

$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m + R \cdot T \cdot \Delta \nu_g$$

Als  $T$  wird die oben bestimmte mittlere Temperatur  $T_m$  verwendet. Da der Prozess isochor verläuft, ist die Änderung der inneren Energie gleich der Reaktionswärme  $q_c$

$$\begin{aligned} \Delta_c U_m &= \frac{\Delta_c U}{n} = \frac{q_c}{n} \\ &= \frac{M}{m} \cdot q_c \end{aligned} \quad (43)$$

$q_c$  bestimmt sich aus der Kalorimeterkonstante  $C_{kal}$  und der oben bestimmten Änderung der Temperatur  $\Delta T$ , korrigiert um die Verbrennungswärme des verbrannten Drahtes und die des zurückgebliebenen Rußes:

$$\begin{aligned} q_c &= -C_{kal} \cdot \Delta T + \Delta n_{Fe} \cdot \Delta_c H_{m,Fe} + n_C \cdot \Delta_c H_{m,C} \\ &= -C_{kal} \cdot \Delta T + \Delta m_{Fe} \cdot Q_{Fe} + m_C \cdot Q_C \end{aligned} \quad (44)$$

### 6.3.2 Kalorimeterkonstante

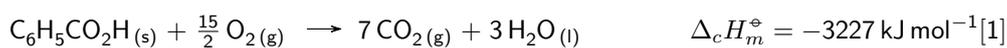
Um  $C_{kal}$  zu bestimmen, werden die oben genannten Gleichungen auf die Verbrennung der Kalibriersubstanz angewendet. Es ergibt sich nach Gleichung 44:

$$C_{kal} = \frac{-q_c + \Delta m_{Fe} \cdot Q_{Fe} + m_C \cdot Q_C}{\Delta T} \quad (45)$$

Die erwartete Wärmemenge ergibt nach Gleichungen 16 und 43:

$$q_c = (\Delta_c H_m - R \cdot T_m \cdot \Delta \nu_g) \cdot \frac{m}{M} \quad (46)$$

Da Benzoesäure ( $M = 122,121 \text{ g mol}^{-1}$ ) verwendet wurde, gilt



Einsetzen der Werte in Gleichung 46 liefert:

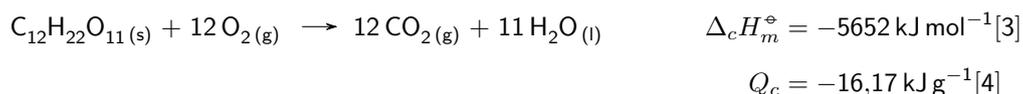
$$\begin{aligned} q_c &= (-3227 \text{ kJ mol}^{-1} - 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 318,522 \text{ K} \cdot (-1/2)) \cdot \frac{0,3206 \text{ g} - 0,0060 \text{ g}}{122,12 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= -8,310 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Zur Berechnung von  $C_{kal}$  nach Gleichung 45 sind noch die Verbrennungswärmen von Eisen und Ruß erforderlich, die aus der Versuchsbeschreibung[2] übernommen werden.

$$\begin{aligned} C_{kal} &= \frac{-(-8,310 \text{ kJ}) + (0,0025 \text{ g} - 0,0060 \text{ g}) \cdot (-6,65 \text{ kJ g}^{-1}) + 0,0054 \text{ g} \cdot (-34,16 \text{ kJ g}^{-1})}{0,644 \text{ K}} \\ &= \underline{\underline{12,65 \text{ kJ K}^{-1}}} \end{aligned}$$

### 6.3.3 Lactoseverbrennung

Lactose ist ein Disaccharid, das aus einem Molekül Glucose und einem Molekül Galactose kondensiert. Beide Monomere haben die Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , sodass sich für Lactose die Summenformel  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  ( $M = 342,296 \text{ g mol}^{-1}$ ) ergibt. Die Verbrennungsreaktion ist



Folglich ist für die Verbrennung von Lactose die Änderung der Gasmenge  $\Delta \nu_g = \pm 0$ .

Die bei der Verbrennung der Lactose freigesetzte Energie berechnet sich nach Gleichung 44

$$\begin{aligned} q_c &= -12,65 \text{ kJ K}^{-1} \cdot 0,599 \text{ K} + (0,0092 \text{ g} - 0,0042 \text{ g}) \cdot (-6,65 \text{ kJ g}^{-1}) + 0,0070 \text{ g} \cdot (-34,16 \text{ kJ g}^{-1}) \\ &= -7,785 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich die spezifische Verbrennungswärme

$$Q_c = \frac{q_c}{m} \quad (47)$$

$$= \frac{-7,785 \text{ kJ}}{0,5004 \text{ g} - 0,0092 \text{ g}} = \underline{\underline{-15,85 \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}}}$$

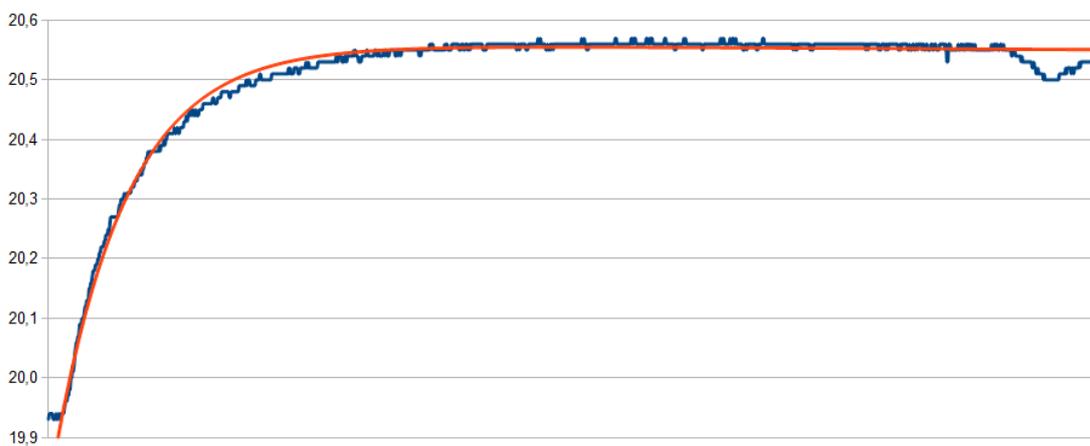
Die molare Verbrennungsenergie (wegen  $\Delta\nu_g = \pm 0$  entsprechend Gleichung 16 gleich der Verbrennungsenthalpie) berechnet sich nach Gleichung 43 zu

$$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m = \frac{M}{m} \cdot q_c$$

$$= \frac{342,296 \text{ g mol}^{-1}}{0,5004 \text{ g} - 0,0092 \text{ g}} \cdot (-7,785 \text{ kJ}) = \underline{\underline{-5425 \text{ kJ mol}^{-1}}}$$

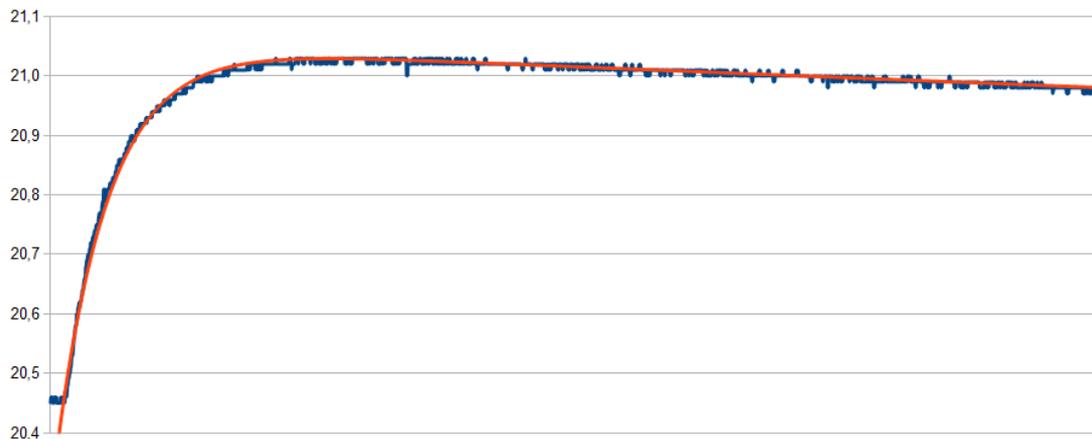
## 6.4 Mathematisches Modell des anisothermen Kalorimeters

Die automatische Anpassung der Modellparameter auf die Messreihen mit *qtiplot* schlug fehl. Bei manueller Parameteranpassung in *LibreOffice Calc* wurde eine theoretische Kurve erreicht, die sehr gute Übereinstimmung mit tatsächlichen Messwerten lieferte (siehe Abbildungen). Der Verlauf der Kurven änderte sich bei Modifikation der Parameter (insbesondere bei  $\mu$  und  $\nu$ ) jedoch kaum, sodass eine auf diesen Parametern basierende Auswertung mit hohen Fehlern verbunden ist. Das Modell wurde deshalb zur Auswertung nicht herangezogen.



$$T(t) = 19,935 \text{ °C} + 0,625 \text{ K} \cdot \left( e^{-1,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot (t-41417 \text{ s})} - e^{-1,10 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1} \cdot (t-41417 \text{ s})} \right)$$

Abbildung 3: Modellkurve (rot-orange), angepasst auf Kalibrierkurve (blau)



$$T(t) = 20,452 \text{ }^{\circ}\text{C} + 0,600 \text{ K} \cdot \left( e^{-5,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot (t-43\,680 \text{ s})} - e^{-8,35 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot (t-43\,680 \text{ s})} \right)$$

Abbildung 4: Modellkurve (rot-orange), angepasst auf Messkurve (blau)

## 7 Fehler

### 7.1 Qualitative Fehlerbetrachtung

Folgende Einflüsse haben zu Fehlern in den Messergebnissen geführt:

- Die Laborwaage wies eine Präzision von etwa  $\pm 0,0001 \text{ g}$  . .  $\pm 0,0002 \text{ g}$  auf. In der Auswertung wurden meist Differenzen von Massen verwendet, für die im folgenden eine Gesamtunsicherheit von  $\pm 0,0003 \text{ g}$  angenommen wird.
- Das Digitalthermometer wies eine Präzision von etwa  $\pm 0,02 \text{ K}$  auf. Aufgrund der vielen Messungen könnte bei richtiger Steilheit der Übertragungsfunktion des Thermometers der Fehler von  $\Delta T$  viel niedriger liegen. Im folgenden wird von  $u(\Delta T) = \pm 0,01 \text{ K}$  ausgegangen.
- Die Temperatur wurde mit einem Digitalthermometer an einer Stelle gemessen. Trotz Rühren stimmte diese lokale Temperatur nicht zu jeder Zeit der globalen Temperatur überein. Der Fehler hat jedoch auf die Endergebnisse wenig Einfluss, da immer an derselben Stelle gemessen wurde.
- Die Raumtemperatur wurde weder gemessen noch konstant gehalten.

Bei der Auswertung wurden folgende Näherungen vorgenommen:

- Es wurde angenommen, dass das Volumen der festen und flüssigen (=kondensierten) Edukte gleich dem der kondensierten Produkte ist. Dadurch konnte das für die Gase zur Verfügung stehende Volumen als konstant angenommen werden ( $\Delta V_g = 0$ ).
- Der Unterschied zwischen Änderung der inneren Energie und Änderung der Enthalpie wurde für die kondensierten Reaktionspartner vernachlässigt.
- Der Prozess wurde näherungsweise als isotherm betrachtet.

- Es wurde angenommen, dass die Temperaturänderungen der Vor- und Nachperiode sich durch eine lineare Funktion beschreiben lassen. Tatsächlich werden thermische Equilibrierungen jedoch durch Exponentialfunktionen beschrieben.
- Es wurde angenommen, dass die Wärmekapazität  $C_{kal}$  des Kalorimeters unabhängig von der Temperatur ist.

Bei den verwendeten Näherungen handelt es sich um sinnvolle und gute Näherungen, die bei der gegebenen Messgenauigkeit praktisch keinen Einfluss auf das Endergebnis haben. Die Fehler von Waage und Thermometer werden im folgenden quantitativ betrachtet. Nicht quantifiziert werden kann der Fehler der veränderlichen Raumtemperatur.

## 7.2 Fehler der Kalorimeterkonstante

Bei der Berechnung der Kalorimeterkonstante  $C_{kal}$  nach Gleichung 45 hat  $q_c$  einen viel größeren Einfluss als die beiden Korrekturterme, die nur mit insgesamt  $-2\%$  in das Ergebnis eingehen. Es gilt deshalb in guter Näherung:

$$u(C_{kal}) = \frac{u(q_c)}{|\Delta T|} + u(\Delta T) \cdot \left| \frac{-q_c + \Delta m_{Fe} \cdot Q_{Fe} + m_C \cdot Q_C}{\Delta T^2} \right| \quad (48)$$

$q_c$  wurde nach Gleichung 46 berechnet, wobei der Term  $-R \cdot T_m \cdot \Delta \nu_g$  sehr klein ist und die molare Masse sehr genau bekannt ist. Es ergibt sich für  $u(q_c)$

$$u(q_c) = \frac{u(\Delta_c H_m) \cdot |m| + |\Delta_c H_m - R \cdot T_m \cdot \Delta \nu_g| \cdot u(m)}{|M|} \quad (49)$$

Nimmt man  $u(\Delta_c H_m) = \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$  an, so ergibt sich

$$\begin{aligned} u(q_c) &= \frac{\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 0,3146 \text{ g} \pm 0,0003 \text{ g} \cdot -3225,8 \text{ kJ mol}^{-1}}{122,121 \text{ g mol}^{-1}} \\ &= \pm 11 \text{ J} \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung 48 ergibt dies

$$\begin{aligned} u(C_{kal}) &= \frac{\pm 11 \text{ J}}{0,644 \text{ K}} \pm 0,01 \text{ K} \cdot \frac{8,149 \text{ kJ}}{(0,644 \text{ K})^2} \\ &= \pm 0,22 \text{ kJ K}^{-1} \end{aligned}$$

## 7.3 Fehler der Verbrennungsenthalpie von Lactose

Zunächst sei die Unsicherheit der Verbrennungswärme  $q_c$  betrachtet. Diese beträgt entsprechend Gleichung 44 bei Vernachlässigung der Unsicherheiten der Korrekturterme

$$\begin{aligned} u(q_c) &= u(C_{kal}) \cdot |\Delta T| + |C_{kal}| \cdot u(\Delta T) \\ &= \pm 0,22 \text{ kJ K}^{-1} \cdot 0,599 \text{ K} \pm 0,01 \text{ K} \cdot 12,65 \text{ kJ K}^{-1} \\ &= \pm 0,26 \text{ kJ} \end{aligned} \quad (50)$$

$\Delta_c H_m = \Delta_c U_m$  wurde nach Gleichung 43 berechnet, die Unsicherheit ist bei vernachlässigbarer Unsicherheit der molaren Masse

$$\begin{aligned}
 u(\Delta_c H_m) = u(\Delta_c U_m) &= |M| \cdot \left( u(m) \cdot \left| \frac{q_c}{m^2} \right| + \frac{u(q_c)}{|m|} \right) \\
 &= 342,297 \text{ g mol}^{-1} \cdot \left( \frac{\pm 0,0003 \text{ g} \cdot 7,785 \text{ kJ}}{(0,4912 \text{ g})^2} + \frac{\pm 0,26 \text{ kJ}}{0,4912 \text{ g}} \right) \\
 &= \pm 1,8 \cdot 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{51}$$

## 8 Zusammenfassung

Bestimmt wurden:

Größe	Wert
Kalorimeterkonstante $C_{kal}$	$(12,65 \pm 0,22) \text{ kJ K}^{-1}$
spezifische Verbrennungswärme $Q_c$ der Lactoseprobe	$(-15,8 \pm 0,6) \cdot 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$
molare Verbrennungsenergie $\Delta_c U_m$ der Lactoseprobe	$(-5,43 \pm 0,18) \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$
molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H_m$ der Lactoseprobe	$(-5,43 \pm 0,18) \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$

Tabelle 2: Zusammenfassung der bestimmten Werte

## 9 Diskussion

### 9.1 Vergleich mit Literaturwerten

Der berechnete Wert für die spezifische Verbrennungswärme von  $(-15,8 \pm 0,6) \text{ kJ g}^{-1}$  stimmt gut mit den auf der Packung angegebenen  $16,17 \text{ kJ mol}^{-1}$  überein – allerdings wurde dort das negative Vorzeichen nicht angegeben, vermutlich da es für den Laien nicht intuitiv ist. Der berechnete Wert für die molare Verbrennungsenthalpie von  $(-5,4 \pm 0,2) \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$  stimmt dagegen nicht mit den in der Literatur gefundenen  $-5652 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $Q_c = -16,51 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) überein.

### 9.2 Erklärung der Abweichungen

Rechnet man mit der von *qtiplo*t angegebenen Unsicherheit ( $u(\Delta T) = \pm 0,002 \text{ K}$  für Benzoesäure und  $u(\Delta T) = \pm 0,001 \text{ K}$  für Lactose) so ergeben sich Werte von  $Q_c = (-15,85 \pm 0,11) \text{ kJ g}^{-1}$  und  $\Delta_c H_m = \Delta_c U_m = (-5,43 \pm 0,04) \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ , die weder den auf der Verpackung aufgedruckten noch den in der Literatur gefundenen Wert einschließen.

Diese Diskrepanzen veranlassten die Experimentatoren zu weiteren Nachforschungen. Im Literaturstudium[5][6] trat zutage, dass aus Wasser kristallisierte Lactose ein Gemisch aus stark hygroskopischer  $\alpha$ -Lactose und wenig hygroskopischer  $\beta$ -Lactose ist. Die  $\alpha$ -Form nimmt dabei ein Teilchen  $\text{H}_2\text{O}$  auf und bildet das Lactose-Monohydrat. Dabei weist Lactose-Anhydrat ( $M = 342,296 \text{ g mol}^{-1}$ ) 95,00 % der Masse wie die gleiche Stoffmenge Lactose-Monohydrat ( $M = 360,312 \text{ g mol}^{-1}$ ) auf.

Der große Unterschied zwischen der in der Literatur gefundenen Verbrennungsenthalpie und dem auf der Packung angegebenen Brennwert rührt vermutlich daher, dass es sich bei dem untersuchten Zucker um ein Gemisch aus  $\alpha$ -Lactose-Monohydrat und  $\beta$ -Lactose-Anhydrat handelt.

### 9.3 Miniexperiment: Untersuchung der hygroskopischen Eigenschaften

Eine Probe des Stoffes wurde mit einer digitalen Feinwaage eingewogen, für 30 min bei 130 °C in den Backofen (Ober- und Unterhitze) gestellt, an der Luft auf Raumtemperatur abgekühlt und gewogen. Der Prozess wurde wiederholt. Dann wurde die Probe wieder an die Luft gestellt und nach einer Stunde sowie nach zwei Tagen nochmals gewogen:

	$\frac{m}{g}$	$\frac{m}{m_0}$	$\frac{m}{m_{min}}$
Einwaage $m_0$	2,46		
nach 30 min Trocknung	2,29	93,1 %	
nach 60 min Trocknung	2,23	90,7 %	
nach 1 h an der Luft	2,28	92,7 %	102,2 %
nach 2 d an der Luft	2,38	96,7 %	106,7 %

Tabelle 3: Massen der Probe

Wasserfreie Lactose ist bis zur Schmelztemperatur (202 °C) stabil[5], sodass aus der Untersuchung der Hygroskopizität geschlossen werden kann, dass wasserfreie Lactose an der Luft mehr H<sub>2</sub>O aufnimmt als unter Annahme der Bildung des Monohydrats zu erwarten ist.

### 9.4 Schlussfolgerungen

Aus den vorangehenden Betrachtungen folgt, dass Lactoseproben zur Gewährleistung reproduzierbarer Resultate vor der Einwaage zunächst bis zum Erreichen der Massenkonstanz bei einer Temperatur von etwa 100 °C getrocknet und dann unter Ausschluss von Feuchtigkeit behandelt werden müssen. Die berechneten Ergebnisse haben deshalb unabhängig von den diskutierten Messfehlern nur geringe Aussagekraft.

## 10 Literatur

- [1] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Grundpraktikum Physikalische Chemie. Versuch 6: Kalorimetrie, Seite 4 unten.
- [2] Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Leipzig: Grundpraktikum Physikalische Chemie. Versuch 6: Kalorimetrie, Seite 5 oben.
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Lactose>, abgerufen am 16.10.2013 um 19:35
- [4] Verpackungsangabe: babydream Milchzucker, hergestellt für Dirk Rossmann GmbH.
- [5] <http://de.wikipedia.org/wiki/Lactose>, abgerufen am 20.10.2013 um 20:05
- [6] Krömker: Kurzes Lehrbuch Milchkunde und Milchhygiene. Parey, 2006. ISBN 3-83044155-X