

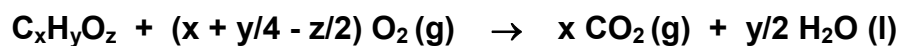
Hochschule Emden/Leer	Physikalische Chemie Praktikum	Vers. Nr. 18 Nov. 2016
Thermodynamik: Verbrennungsenthalpie einer organischen Substanz		

## Allgemeine Grundlagen

1. Hauptsatz der Thermodynamik, Enthalpie, Reaktionsenthalpie,  $C_p$  und  $C_v$ , Standardbildungsenthalpie

## Grundlagen zum Versuch

Unter der molaren Verbrennungsenthalpie  $\Delta_c H$  einer organischen Substanz der Summenformel  $C_x H_y O_z$  versteht man die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$ , die dem Verbrennungsvorgang



entspricht. Die Verbrennungsenthalpie erhält man aus der mit einem Bomben-Kalorimeter bei konstantem Volumen und bei 298,15 K gemessenen Verbrennungsenergie  $\Delta_c U$  bzw.  $\Delta_r U$  und durch Umrechnung auf den entsprechenden Enthalpiewert gemäß

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n RT$$

wobei  $\Delta n$  die Differenz der Molzahlen zwischen gasförmigen Produkten und gasförmigen Edukten ist.

Für die Substanz  $C_x H_y O_z$  ist  $\Delta n_g = 1/2 (z - y/2)$  mol.

Mit der molaren Verbrennungsenthalpie lässt sich bei Kenntnis der Standardbildungsenthalpien von  $CO_2 (g)$  und  $H_2O (l)$  schließlich die molare Standardbildungsenthalpien der Substanz berechnen. Die Mehrzahl der tabellierten molaren Standardbildungsenthalpien wurde so aus den Verbrennungsreaktionen experimentell bestimmt.

Das Kalorimeter (s. Abb. 1) ist folgendermaßen aufgebaut: Im Inneren befindet sich ein druckfestes Gefäß ("Bombe") aus nichtrostendem Stahl, das mit einer isolierten Drahtführung zur elektrischen Zündung des Verbrennungsvorganges versehen ist. Es enthält eine Quarzschale zur Aufnahme der zu messenden Substanz, die mit genau bekannter Masse vorliegt muss.

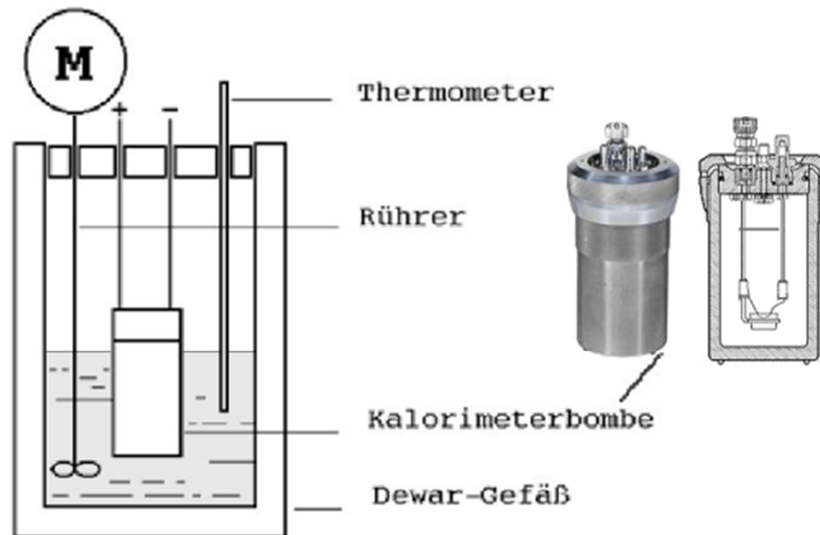


Abbildung 1: Kalorimeter

Nach dem Verschließen der Bombe wird der Bombenraum mit Sauerstoff gespült und anschließend mit diesem Gas unter einem Druck von ca. 25 bar gefüllt. Damit wird eine vollständige Verbrennung gewährleistet.

Die Bombe steht in einem Kalorimetergefäß, das eine bestimmte Wassermenge (ca. 2,5 Liter) enthält und mit einem Rührer und einem Thermometer ausgerüstet ist. Die bei der Verbrennung freigesetzte Energie führt zu einer Temperaturerhöhung ( $\Delta T \sim 1$  Grad) des Kalorimeters. Diese Temperaturerhöhung wird mit einem Thermometer gemessen. Einerseits sollte  $\Delta T$  möglichst groß sein, um eine hohe Messgenauigkeit zu erzielen, andererseits sind die Reaktionsenergien und -enthalpien bei  $T = \text{konst}$  ( $\Delta T = 0$ ) definiert. Deshalb muss man hier einen Kompromiss schließen und  $\Delta T$  möglichst klein, aber noch hinreichend genau messbar wählen. Aus diesem Grund wurden früher zur Temperaturmessung hochauflösende Quecksilber-Thermometer ("Beckmann-Thermometer") verwendet. Heute verwendet man empfindliche elektronische Thermometer.

Die Eichung des Systems erfolgt durch Verbrennung einer bekannten Substanz oder durch Zuführung einer definierten Wärmemenge mit einer elektrischen Heizung.

### Aufgabenstellung

Es sind die Verbrennungsenergie, die Verbrennungsenthalpie und die Standardbildungsenthalpie einer organischen Substanz zu ermitteln.

Um diese Werte bestimmen zu können, muss zuerst die Gefäßkonstante durch Verbrennung einer Substanz (hier: Benzoesäure) mit bekanntem Brennwert ermittelt werden. Die Verbrennungsenthalpie ist auf Standardbedingungen (25 °C) zu korrigieren. Verbrennungsenthalpie und Standardbildungsenthalpie sind mit ihren Literaturwerten (incl. Quellenangabe) zu vergleichen.

## Versuchsdurchführung

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters wird zunächst eine Kalibrier-substanz (hier: Benzoesäure) verbrannt und die dabei auftretende Temperatur-änderung gemessen. Anschließend wird die Verbrennung der zu untersuchenden Substanz analog durchgeführt.

Für die Messung werden jeweils ca. 8 cm Zünddraht abgeschnitten und genau mit der Analysenwaage (auf  $\pm 0.1$  mg) gewogen. Der Draht wird mit etwa 1,1-1,2 Gramm der Substanz (Grobwägung auf der Waage vor Ort) zu einer Pastille gepresst. Die fertige Pastille wird dann genau mittels der Analysenwaage gewogen (auf  $\pm 0.1$  mg).

Die Pastille wird in den Probenhalter gelegt und die beiden Drahtenden werden mit Zünddrahtklemmen an den beiden Stiften befestigt. Drahtenden dürfen nicht überstehen (Kurzschlussgefahr!).

Vor dem Verschließen der Bombe achten Sie auf Sauberkeit der Dichtflächen, evtl. vorhandenes Kondenswasser aus dem Bombeninneren ist zu entfernen. Der Bombendeckel wird aufgeschraubt. Das Auslass-Ventil für die Spülung geöffnet. Die Bombe wird mit der Sauerstoffflasche verbunden. Die Spülung und die Füllung der Bombe (25 bar) erfolgen im Beisein des Laboringenieurs.

Danach wird die Bombe in das Kalorimeter eingebaut und die Zündkabel angeschlossen. Nach dem Verschließen des Dewargefäßes wird der Rührer mit niedriger Drehzahl eingeschaltet. Die Spitze des Thermometerfühlers muss in das Wasser im Inneren eintauchen.

### Messung

1. Notieren Sie zunächst 10 min lang jede Minute die Temperatur.
2. Zünden Sie dann bei genau 10 Minuten.
3. Notieren Sie in den nächsten 2 min die Temperatur im Abstand von ca. 10 s. Sollten Sie keine Temperaturerhöhung mittels des Thermometers feststellen, ist die Zündung zu wiederholen.
4. Messen Sie ca. 20 min lang jede Minute die Temperatur nach der Zündung.

Nach Abschluss der Messung wird die Bombe aus dem Kalorimeter herausgenommen und durch vorsichtiges Öffnen des Auslassventils der Überdruck abgelassen. Anschließend ist die Bombe zu säubern.

## Versuchsauswertung

1. Bestimmung von  $\Delta T$  aus der Temperatur-Zeit-Kurve (s. Abb. 2)

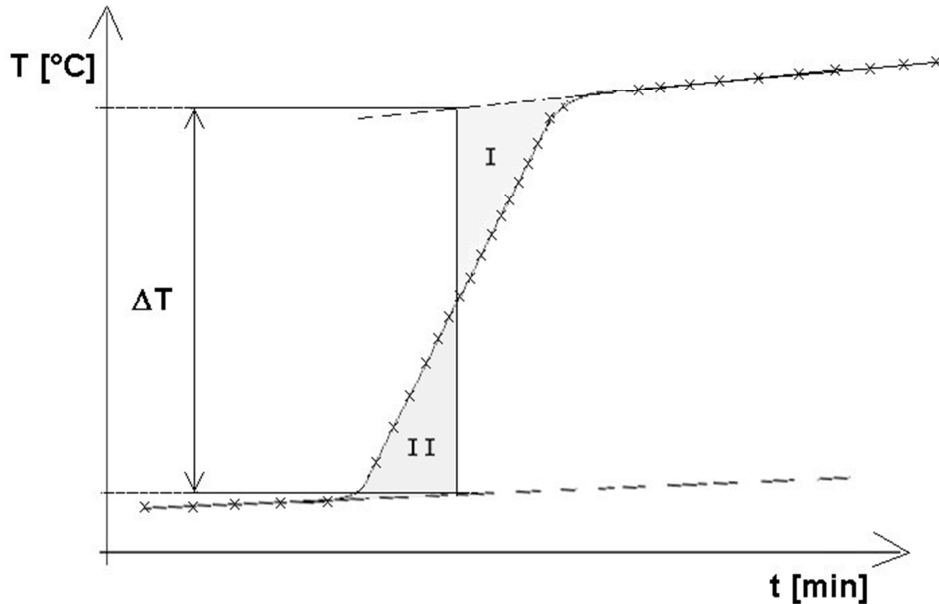


Abbildung 2: Bestimmung von  $\Delta T$

Die Senkrechte zur t-Achse wird so gezogen, dass die beiden Flächen I und II etwa gleich groß sind.

2. Berechnung der Verbrennungsenergie, der Verbrennungsenthalpie und der Standardbildungsenthalpie der unbekannt organischen Substanz

1 g Benzoessäure = 26440 J =  $\Delta U$

1 cm Zünddraht = 2,69 J

Standardbildungsenthalpien:  $\Delta_f H^{\circ}(\text{CO}_2, \text{g}) = -393,654 \text{ kJ/mol}$

$\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,833 \text{ kJ/mol}$

Wärmekapazitäten:  $c_p(\text{CO}_2, \text{g}) = 37,11 \text{ J}/(\text{mol K})$

$c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,29 \text{ J}/(\text{mol K})$

$c_p(\text{O}_2, \text{g}) = 29,36 \text{ J}/(\text{mol K})$

$c_p(\text{Rohrzucker}, \text{s}) = 425,0 \text{ J}/(\text{mol K})$

### 3. Korrektur auf Standardbedingungen

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r c_p dT \quad \text{für } c_p \neq f(T) \text{ gilt dann}$$

$$\Delta_c H^\circ = \Delta_c H_{T_1} + \Delta_r c_p \cdot (T_2 - T_1)$$

$T_2 = 298.15 \text{ K}$  (Standardbedingungen)

$T_1 =$  mittlere Temperatur des Messintervalls  $\Delta T$

$$\Delta_r c_p = \sum_i \nu_i c_{p,i}$$

### Zubehör

1 Zünddraht (Rolle)  
1 Tablettenpresse  
1 Kalorimeterbombe  
1 Bombenständer  
1 Rührmotor  
1 Analysenwaage  
Zucker

Sauerstoffflasche mit Druckminderer  
1 Dewargefäß mit Deckel und Gestell  
1 Thyristorthermometer (Anzeige: 00.00°)  
1 Zündvorrichtung  
1 Stoppuhr  
1 Oberschalenwaage  
Benzoessäure