

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S06	Version 2018 (260218)
Kurzbezeichnung: Verbrennungsenergie	

Bestimmung der Standardbildungsenthalpie einer organischen Verbindung aus der Verbrennungsenergie

Aufgabenstellung

Ein Verbrennungskalorimeter nach BERTHELOT-MAHLER ist zunächst mit Benzoesäure zu kalibrieren, deren molare Verbrennungsenthalpie als bekannt vorausgesetzt wird. Dann ist von einer organischen Verbindung (Salicylsäure $C_6H_4OHCOOH$) die Verbrennungswärme zu bestimmen und damit die molare Verbrennungsenthalpie sowie die molare Standardbildungsenthalpie zu berechnen.

Grundlagen

a) Bestimmung der Verbrennungs- und Bildungsenthalpie der Salicylsäure

Aus dem Energieerhaltungssatz folgt für die Verbrennung in einem Kalorimeter, dass die vom Kalorimeter aufgenommene Wärme von der Verbrennungsreaktion abgegeben worden sein muss.

$$q_{\text{Kal}} + q_{\text{v}} = 0$$

(Zum Zusammenhang zwischen ausgetauschter Wärme und Enthalpiedifferenz beim vorliegenden Versuchsaufbau vgl. Anmerkung (*) am Ende des theoretischen Teils.)

Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters durch Verbrennung einer Substanz mit bekannter Verbrennungsenthalpie (hier: Benzoesäure)

Die Verbrennung einer –über die Einwaage - bekannten Stoffmenge an *Benzoesäure* ergibt unter Berücksichtigung der ebenfalls über die Masse zu ermittelnden verbrannten Menge des Fe-Zünddrahtes zunächst die Verbrennungswärme q_{vB} und daraus die vom Kalorimeter aufgenommene Wärme q_{KalB}

$$q_{\text{vB}} = \xi_{\text{B}} \Delta_{\text{C}} U_{\text{B}}^{\text{O}} + \xi_{\text{Fe(B)}} \Delta_{\text{C}} U_{\text{Fe}}^{\text{O}}$$

$$q_{\text{KalB}} = -\xi_{\text{B}} \Delta_{\text{C}} U_{\text{B}}^{\text{O}} - \xi_{\text{Fe(B)}} \Delta_{\text{C}} U_{\text{Fe}}^{\text{O}}$$

$$\xi_{\text{B}} = n_{\text{B0}} = \frac{m_{\text{B0}}}{M_{\text{B}}} \quad \text{und} \quad \xi_{\text{Fe(B)}} = \Delta n_{\text{Fe(B)}} = \frac{\Delta m_{\text{Fe(B)}}}{M_{\text{Fe}}}$$

$$q_{\text{kalB}} = -\frac{m_{\text{B0}}}{M_{\text{B}}} \Delta_{\text{C}} U_{\text{B}}^{\text{O}} - \frac{\Delta m_{\text{Fe(B)}}}{M_{\text{Fe}}} \Delta_{\text{C}} U_{\text{Fe}}^{\text{O}} \quad (1)$$

Die verfügbaren tabellierten Werte sind

$$\Delta_{\text{C}} H_{\text{B}}^{\circ} = \Delta_{\text{C}} H^{\circ} (C_6H_5COOH, 25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = -3228,1 \text{ kJ/mol}$$

und

$$\Delta_{\text{C}} H_{\text{Fe}}^{\circ} = \Delta_{\text{C}} H^{\circ} (\text{Fe}, 25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = -496,9 \text{ kJ/mol.}$$

Da nun in der Kalorimeterbombe das Volumen, nicht aber der Druck konstant gehalten wird, entsprechen die ausgetauschten Wärmen den Differenzen der inneren Energien, nicht der Enthalpien. Reaktionsenthalpien $\Delta_R H$ unterscheiden sich von Reaktionsenergien $\Delta_R U$ um die Reaktionsvolumenarbeit, die bei heterogenen Reaktionen weitestgehend durch die Stoffmengenänderung der Gaskomponenten bestimmt wird. Mit den stöchiometrischen Koeffizienten ν der gasförmigen Reaktanten i in der Verbrennungsreaktion und der allgemeinen Gaskonstanten R besteht der Zusammenhang:

$$\Delta_R H^\circ = \Delta_R U^\circ + p\Delta_R V^\circ \approx \Delta_R U^\circ + RT \sum \nu_i(g) \quad (U)$$

Mit dieser Umrechnungsgleichung kann man die benötigten Standardverbrennungsenergien aus den gegebenen Standardverbrennungsenthalpien ermitteln.

Aus der bei der Verbrennung der Benzoesäure beobachteten Temperaturdifferenz ΔT_{Kal} erhält man die Wärmekapazität des Kalorimeters:

$$c_{\text{Kal}} = \frac{q_{\text{KalB}}}{\Delta T_{\text{Kal}}} \quad (2)$$

Bestimmung der Standardbildungsenthalpie einer organischen Substanz (hier: Salicylsäure)

Verbrennt man nun eine definierte Menge an Salicylsäure, wobei am Kalorimeter die Temperaturdifferenz ΔT_V auftritt, erhält man unter Berücksichtigung des verbrannten Fe-Zünddrahtes

$$q_{vS} = -c_{\text{Kal}} \Delta T_V - \Delta_C U_{\text{Fe}}^\circ \xi_{\text{Fe(S)}} \quad (3a)$$

$$q_{vS} = -c_{\text{Kal}} \Delta T_V - \Delta_C U_{\text{Fe}}^\circ \frac{\Delta m_{\text{Fe(s)}}}{M_{\text{Fe}}}$$

Kennt man die Molmasse, so ist die molare Verbrennungsenthalpie berechenbar, wobei wieder von der vollständigen Verbrennung der Salicylsäure ausgegangen wird:

$$\Delta_C U_s^\circ \approx \frac{q_{vS}}{\xi_S} = \frac{q_{vS}}{n_{S0}} = \frac{q_{vS}}{m_{S0}} M_S \quad (3b)$$

$$\Delta_C U_s^\circ \approx q_{vS} \frac{M_S}{m_{S0}}$$

Die Standardverbrennungsenergie der Salicylsäure kann dann mit Hilfe der Umrechnungsgleichung (U) in die Standardverbrennungsenthalpie $\Delta_c H_s^\circ$ konvertiert werden.

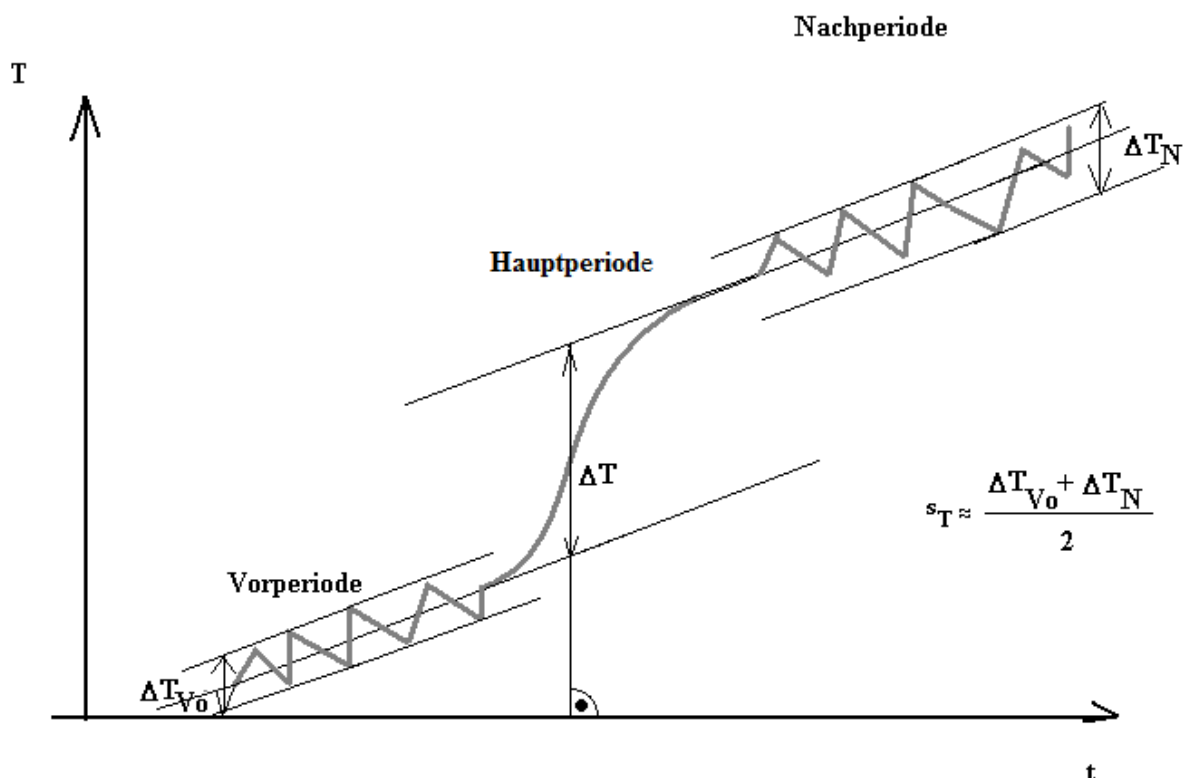
Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie nach dem Satz von HESS benötigt man noch die folgenden Angaben:

$$\Delta_B H^\circ(\text{CO}_2, 25^\circ \text{C}) = -393,51 \text{ kJ/mol} \quad \text{und}$$

$$\Delta_B H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 25^\circ \text{C}) = -285,9 \text{ kJ/mol} .$$

b) Zur Bestimmung der Temperaturdifferenzen am anisothermen Kalorimeter

Die Verbrennungsreaktionen werden im vorliegenden Fall an einem anisothermen Kalorimeter ermittelt, das keine vollständige Wärmeisolierung gegenüber der Umwelt gewährleistet. Die Ermittlung Temperaturdifferenzen muss eine dadurch ggf. auftretende Temperaturdrift berücksichtigen, was am einfachsten durch eine graphische Methode realisiert wird:



(Temperaturdrift und - rauschen in der Vor- und Nachperiode sind überzeichnet)

Dabei werden die „Vorperiode“ (das ist der Temperaturverlauf vor Betätigen des Startknopfes) und die „Nachperiode“ (der Temperaturverlauf nach Abschluss der Verbrennungsreaktion, min. die letzten 5-7 min) durch Ausgleichsgeraden verbunden, die in den Bereich der Verbrennungsreaktion verlängert werden.

Die *Temperaturdifferenz* ΔT liest man an einer Senkrechten ab, die den Bereich des Temperaturanstiegs (ungefähr) mittig teilt. Die zugehörige maximale Messunsicherheit s_T kann als halbe Summe der maximalen Temperaturspannen in der Vor- und in der Nachperiode abgeschätzt werden.

Bei der Versuchsdurchführung wird die Temperaturdifferenz durch ein Excel-Makro ermittelt.

Vorbereitungsfragen

- Warum misst man bei konstantem Volumen Energie- und nicht Enthalpieänderungen?
- Warum spielt unter der Annahme, dass die Zustandsgleichung idealer Gase gilt, für $\Delta_R U$ oder $\Delta_R H$ von Gasreaktionen der Druck keine Rolle?
- Warum gelangt man bei der Verbrennung organischer Verbindungen in Sauerstoff zu Werten, die praktisch Standardreaktionsgrößen entsprechen?

Durchführung

- (Wenn noch nicht geschehen:) Thermostat einschalten und auf ca. 20 °C bringen und 2000 ml Leitungswasser mit einem Messzylinder in das Kalorimeter einfüllen
- **Programmierungen am Datenlogger AHLBORN ALMEMO 2290-8** vornehmen bzw. überprüfen, wobei *folgende Einstellungen im Display erscheinen müssen*:
 - Drehschalter auf MESSWERT: „1: aktuelle Temp. /°C“
 - Drehschalter auf MESSBEREICH: „1: Ntc °C“
 - Drehschalter auf MESSZYKLUS: „00:00:30 s“

Nach Abschluss der Überprüfung ist der Drehschalter wieder auf MESSWERT zu stellen

- Zwei ca. 20 cm lange Stücke Eisendraht von der Vorratsrolle abschneiden und genau auswägen (Analysenwaage)
- Je ca. 0,5 g Benzoesäure und Salicylsäure einwiegen (Laborwaage)

Beim im Folgenden beschriebenen Pressen und Einlegen der Tablette unterstützt ein Mitarbeiter

- Den Draht jeweils 5 bis 7 cm von einem Ende entfernt mit Daumen und Zeigefinger der linken Hand auf den Wickelstab drücken und 10 Windungen aneinanderliegend wickeln, wobei beide Drahtenden abschließend in gleicher Richtung zeigen sollen.
- Jedes der freien Drahtenden etwa 1 cm vom Stab entfernt im Winkel von 90 ° von der Wicklung wegbiegen und die Wicklung vorsichtig vom Stab abschieben.
- Die Windungen leicht auseinanderziehen, so dass sie sich nicht mehr berühren.
- Einen der so vorbereiteten Eisen-Zünddrähte mit der Wicklung in die auf den Kopf gestellte Pressform- also von deren Unterseite - einführen. Die Wicklung soll sich mittig über den gesamten Querschnitt der Öffnung erstrecken.
- Die abgewinkelten Drahtenden in die Rillen, die in die Wand der Form eingefräst sind, eindrücken
- Die konusförmige Bodenplatte, in der sich gegenüberliegend ebenfalls zwei Rillen befinden, so in die Pressform einpassen, dass der Draht in diesen Rillen verläuft, die genau auf die Rillen in der Wand der Form treffen müssen, so das später beim Pressen der Draht nicht abgequetscht werden kann.
- Die externe Grundplatte auf die Form legen, mit der Hand andrücken.

- Die Pressform umdrehen und mit der Grundplatte auf die Tischplatte stellen.
- Die ca. 0,5g Benzoessäure in die Öffnung der Pressform einfüllen.
- Durch leichtes seitliches Klopfen mit dem Maulschlüssel - ohne die Form dabei anzuheben – die Substanz möglichst gleichmäßig in der Form verteilen.
- Den Pressstempel einsetzen und das komplette Presswerkzeug mit der Grundplatte anheben, unter die Presse schieben und die Substanz möglichst fest zu einer Tablette pressen.
- Die Spindel der Presse zurückdrehen, die Form herausnehmen und ohne die externe Grundplatte auf den Kopf gestellt wieder unter die Presse setzen, wobei die Spindelspitze jetzt mittig auf die Wand der Form zeigen muss.
- Die Tablette durch leichten Druck auf die Matrize bzw. den Stempel herausschieben.
- Ggf. lose an der Tablette haftende Substanzteilchen entfernen.
- Die Tablette auf 0,1 mg genau wiegen (Analysenwaage)
- Vor dem **Einbau der Substanzprobe in die Bombe** hat man sich zu vergewissern, dass der Behälter sauber ist, eventuell anhaftende Kohlenstoffreste von vorangegangenen Untersuchungen sind zu entfernen. Weiterhin sind die Zündstäbe im Deckel der Bombe zu kontrollieren, ob sie frei von Korrosionsbelägen oder Ablagerungen sind. Ist das nicht der Fall, müssen sie zunächst mit feinem Sand- bzw. Polierpapier blank geschliffen werden.
- Die Verbrennungssprobe durch vorsichtiges, jedoch straffes Aufwickeln der beiden Eisendrahtenden auf je einen der metallischen Zündstäbe am Bombendeckel befestigen. Die Tablette muss sich zwischen den Stäben in der Mitte befinden. Es dürfen keine Drahtenden in den Raum ragen.
- Den Deckel danach vorsichtig einsetzen, den Gewinding auflegen und fest aufschrauben.

Nach dem Verschluss wird die Bombe mit Sauerstoff gefüllt.

- Auf dem Bombendeckel das Auslassventil (trägt Schlaucholive) mit dem 14 mm-Maulschlüssel lockern und die Sicherungsschraube auf dem Einlassventil herausschrauben.
- Den Anschlussstutzen am Ende des Gaseinleitungsrohres in das Ventilgewinde schrauben.
- Das Hauptventil an der Sauerstoffflasche wird nun geöffnet und kurz darauf, wenn sich der Gasdruck im Druckminderer voll aufgebaut hat, geschlossen. Am Druckminderer den Gasaustrittsverschluss aufdrehen, so dass Sauerstoff in und durch die Bombe strömt. Gleiches wird zweimal wiederholt. Danach ist die Luft aus dem Verbrennungsraum verdrängt
- Das Auslassventil wieder fest anschrauben bzw. schließen.
- In gleicher Weise, wie bei der Sauerstoffspülung beschrieben, portionsweise Sauerstoff in die Bombe drücken. Jeweils nach Schließen des Hauptventils an der Sauerstoffvorratsflasche und Öffnung des Druckminderers wird der Druck im System Bombe / Gasleitung am äußeren (Niederdruck-)Manometer abgelesen. Wenn der Sollwert 25 atm (ca. 25 bar) erreicht ist, wird bei geschlossenem Flaschenventil die Gaszuleitung von der Bombe getrennt und die Sicherungsschraube wieder in das Gewinde zum Auslassventil eingeschraubt.
- Die Bombe ins Kalorimetergefäß überführen, Kontakt zur Zündvorrichtung herstellen, den Temperaturmessfühler einsetzen, und das Rührwerk in Betrieb nehmen. Falls der Rührer die Bombe berührt ist die Bombe neu zu zentrieren. Das Kalorimetergefäß ist mit dem zweiteiligen Deckel zu verschließen.

- Nach einer Wartezeit von etwa 5 min mit der **Messung** beginnen, dazu „START/STOP“-Taste am Datenlogger drücken und die Stoppuhr auslösen
- 5 min nach **Messbeginn** wird die **Zünderinrichtung betätigt**. **Falls sich in den nächsten 3 min kein Temperaturanstieg $>0,5\text{ °C}$ zeigt, ist die Messung abzubrechen (START/STOP-Taste drücken), ansonsten**
- 15 min nach Messbeginn die Messung durch Drücken der START-STOP-Taste beenden
- Die Bombe aus dem Wasserbad nehmen, das Auslassventil öffnen (Schutzbrille!), hiernach den Überwurfer am Deckel aufschrauben und den Deckel entfernen.
- Die Reste des Fe-Drahtes entnehmen, auf der Analysenwaage wiegen und die **Masse des verbrannten Fe** ($=\Delta m_{\text{Fe}}$) ermitteln.
- Der Verbrennungsraum ist visuell auf Vollständigkeit der Verbrennung hin, das heißt auf Rußablagerung zu kontrollieren und danach sorgfältig zu säubern.

Bei der **analog durchzuführenden Folgemessung** sollen die Wassermenge im Kalorimetergefäß und die Rührgeschwindigkeit nicht geändert werden. Der Temperaturmessfühler muss wieder möglichst gleich tief in das Kalorimeterwasser eintauchen. Die Temperatur des Kalorimeterwassers vor und nach der Verbrennung soll nicht mehr als 5 K von 20 °C abweichen.

Nach der erfolgreichen Durchführung beider Messreihen sind die gespeicherten Messwerte auszulesen und auszuwerten. Die Vorschrift dazu befindet sich am Computer.

Gefahrstoffe und Gefahrenhinweise:

- Vorschriften über den Umgang mit Druckgasflaschen beachten!
Vorsicht beim Füllen und Entlasten der Kalorimeterbombe, ein Fülldruck von 25 bar ist nicht zu überschreiten!
- Vor dem Einsetzen der Kalorimeterbombe in den und dem Entnehmen aus dem Thermostaten: RÜHRER AUSSCHALTEN !

LITERATUR:

C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap. 2.1.6
P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
G.S. Parks, D.W. Light, J. Am. Chem. Soc. 56(1934)1511
(Achtung, die Daten wurden hier in cal angegeben!)

Hinweise zur Versuchsauswertung

Zuerst berechnet man nach Gleichung (1) und (U) q_{KalB} und nach Gleichung (2) die **Wärmekapazität des Kalorimeters**.

Die **Verbrennungswärme der Versuchssubstanz q_v (Salicylsäure)** ergibt sich aus Gleichung (3a), um aus der Verbrennungswärme die Verbrennungsenthalpie der Salicylsäure zu ermitteln, benutzt man die Gleichungen (3b) und (U), und schließlich berechnet man durch Anwendung des HESS´ schen Gesetzes die Standardbildungsenthalpie der Salicylsäure, wofür hier die Standardbildungsenthalpien von CO_2 und H_2O gegeben werden:

$$\Delta_{\text{B}}H^{\circ}(\text{CO}_2, 25\text{ °C}) = -393,51\text{ kJ/mol} \quad \text{und}$$

$$\Delta_{\text{B}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, 1, 25 \text{ }^{\circ}\text{C}) = -285,9 \text{ kJ/mol} .$$

Nachbereitungsfragen

Berechnen Sie die maximale Messunsicherheit der ermittelten Standardbildungsenthalpie.

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz für maximale Messunsicherheiten lautet:

$$y=f(x_1,x_2\dots)$$

$$\Delta_y = \left| \frac{\partial y}{\partial x_1} \right| \Delta_{x_1} + \left| \frac{\partial y}{\partial x_2} \right| \Delta_{x_2} + \dots$$

Gehen Sie dabei davon aus, dass

- in Gleichung (3b) m_{S0} und q_{vs}
- in Gleichung (3a) ΔT_{V} und c_{Kal}
- in Gleichung (2) q_{Kalb} und ΔT_{B}
- in Gleichung (1) m_{B0}

mit Messunsicherheiten behaftet sind. Die Messunsicherheiten von ΔT_{V} und ΔT_{B} ergeben sich aus dem Datenblatt. Für die Messunsicherheit von m_{S0} und m_{B0} wird einheitlich die ebenfalls auf dem Datenblatt verzeichnete geschätzte Messunsicherheit der Wägung eingesetzt.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
q	Wärme
ξ	Reaktionslaufzahl
n	Stoffmenge
$\Delta_{\text{c}}U^{\circ}$	Standardverbrennungsenergie
$\Delta_{\text{R}}Y^{\circ}$	Standardreaktionsgröße (z.B. Y = U,H,V)
$\Delta_{\text{c}}H^{\circ}$	Standardverbrennungsenthalpie
v	Stöchiometriezahl
v(g)	Stöchiometriezahl einer <i>gasförmigen</i> Verbindung
c_{Kal}	Wärmekapazität
m	Masse
M	Molmasse
$\Delta_{\text{B}}H^{\circ}$	Standardbildungsenthalpie

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende

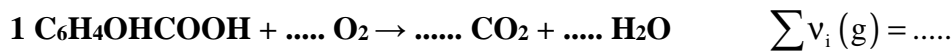
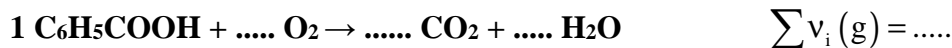
Datenblatt: Verbrennungsenergie

Gruppe:.....

Datum:.....

Anmeldung nicht vergessen!

Reaktionsgleichungen für die Verbrennung einer Formeleinheit der eingesetzten Substanzen (Stöchiometriezahlen bitte ergänzen, Vorzeichen beachten!) :



v_i(g) sind die vorzeichenbehafteten Stöchiometriezahlen der gasförmigen Verbindungen!

Benzoessäure

V-Nr.	m _{Fe} mg	m _{Tabl.} mg	m _{B0} = m _{Tabl} -m _{Fe} mg	Messbeginn (Uhrzeit)	Zündung (Uhrzeit)	Messende (Uhrzeit)	Versuch erfolgreich?	m _{FeRest} mg	Δm _{Fe(B)} = m _{Fe} -m _{FeRest} mg
0	20,5	525	504,5*	13:33	13:38	13:48	ja→dann:	0,5	20*

Salicylsäure

V-Nr.	m _{Fe} mg	m _{Tabl.} mg	m _{S0} = m _{Tabl} -m _{Fe} mg	Messbeginn (Uhrzeit)	Zündung (Uhrzeit)	Messende (Uhrzeit)	Versuch erfolgreich?	m _{FeRest} mg	Δm _{Fe(S)} = m _{Fe} -m _{FeRest} mg
0	20,5	525	504,5*	14:45	14:50	15:00	ja→dann:	0,5	20*

Δm =mg (maximale Messunsicherheit der Wägung, Schätzwert)*

*) Die entsprechenden experimentellen Daten sind bei der Vorauswertung in die Excel-Tabelle zu übernehmen.

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....
Abmeldung nicht vergessen!