

Praktikum – Physikalische Chemie I

1. Januar 2016

Verbrennungsenergie und Bildungsenthalpie

Guido Petri
Anastasiya Knoch
PC111/112, Gruppe 11

Aufgabenstellung

Die Bildungsenthalpie von Salicylsäure wurde mit Hilfe eines Bombenkalorimeters bestimmt. Um das Aufbau zu kalibrieren wurden Experimente mit Graphit und Benzoesäure durchgeführt.

1. Theoretische Grundlagen

Eine Verbrennung ist eine Reaktionsart, die mit fast allen organischen Verbindungen sich durchführen lässt. Die Verbrennung ist die Umsetzung mit Sauerstoff bis sich die ganze Materie in Form von hauptsächlich CO₂ und H₂O befindet. Die Energie, die während der Verbrennung eines Stoffes freigesetzt wird, lässt sich mit Hilfe eines Bombenkalorimeters bestimmen. Die Grundlage dieses Apparats ist der 1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

δQ ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme und δW die geleistete Arbeit. dU ist die Veränderung der inneren Energie des Systems. Da die einzige Form von Arbeit, die in diesem Fall geleistet werden könnte, die Volumenarbeit $-p\Delta V$ ist:

$$dU = \delta Q - p dV$$

Mit der Definition der Enthalpie erhält man:

$$H = U - pV$$

$$dH = \delta Q + V dp$$

Die innere Energie U eines Systems lässt sich also als Funktion des Volumens, der Temperatur und des Umsatzes schreiben:

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\delta U}{\delta T}\right)_{V,\lambda} dT + \sum_i \left(\frac{\delta U}{\delta n_i}\right)_{V,T,n_{j \neq i}} dn_i$$

$$dU = \left(\frac{\delta U}{\delta V}\right)_{T,\lambda} dV + C_v dT + \Delta_R U \cdot d\lambda$$

Analog für die Enthalpie H :

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta p}\right)_{T,\lambda} dp + C_p dT + \Delta_R H \cdot d\lambda$$

Mit der Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_v und die bei konstantem Druck C_p . Das Bombenkalorimeter selbst besteht aus zwei Systeme: System I ist die Bombe, wodrin die Substanz elektrisch gezündet wird und die Reaktion abläuft, und System II ist einen Wassermantel, wo man die Temperatur misst. System I steht wegen den sehr starren Wänden unter konstantem Volumen, und System II wegen der Atmosphäre unter konstantem Druck. Der Wassermantel umgibt die Bombe komplett und beide Systeme haben nach einem durch Rühren gesorgten Temperatursausgleich dieselbe Temperatur. Die Arbeit, die durch das Rühren zugeführt wird, wird in der Auswertung vernachlässigt.

Da es nur einen Temperatúrausgleich zwischen den System I und II stattfindet gilt:

$$\delta Q^I + \delta Q^{II} = 0$$

Unter Betrachtung des konstantem Volumen des System I und konstantem Druck des System II:

$$dU^I + dH^{II} = 0$$

Im System II findet keine chemische Reaktion statt. $\Delta_R H$ ist deshalb gleich null. Unter Einsetzung der aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleiteten Gleichungen erhält man:

$$C_v^I dT + C_p^{II} dT + \Delta_R U d\lambda = 0$$

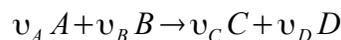
$$\Delta_R U d\lambda = -(C_v^I + C_p^{II}) dT$$

Durch Integration und unter der Annahme, dass $\Delta_R U$ unabhängig von der Zusammensetzung ist, und dass C_p und C_v in dem kleinen Temperaturbereich temperaturunabhängig sind:

$$\int_{\lambda_A}^{\lambda_E} \Delta_R U d\lambda = - \int_{T_A}^{T_E} (C_v^I + C_p^{II}) dT$$

$$\Delta_R U = -(C_v^I + C_p^{II}) \frac{T_E - T_A}{\lambda_E - \lambda_A}$$

Der Umsatz, auch die Reaktionslaufzahl genannt, berechnet sich für eine allgemeine Reaktion wie folgend:



$$d\lambda = \frac{1}{\nu_A} dn_A = \frac{1}{\nu_B} dn_B = \frac{1}{\nu_C} dn_C = \frac{1}{\nu_D} dn_D$$

Für diese Verbrennungsreaktion gilt also:

$$\Delta_R U = \underbrace{-(C_v^I + C_p^{II})}_{C_w} \frac{T_E - T_A}{n_A^B}$$

Wobei C_w die Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters $C_v^I + C_p^{II}$ und n_A^B die eingewogene Stoffmenge der zu untersuchende Substanz entspricht. Dieser wird nicht berechnet, sondern durch der Durchführung des Experimentes mit einer Substanz dessen Verbrennungsenthalpie schon bekannt ist bestimmt. Solche Verbrennungsenergien sind von großer Bedeutung und sind deshalb für verschiedene Substanzen in Handbüchern tabelliert. Aus diesen Werten lassen sich dann ΔU und ΔH für die verschiedensten Reaktionen durch Einsatz des Hess'schen Satzes berechnen. Ein Beispiel von den Werten, dass man mit dem Hess'schen Satz berechnen kann, ist die Bildungsenthalpie von einer Substanz aus ihrer Verbrennungsenergie. Das ist häufig die Quelle für Bildungsenthalpien, da die Bildungsreaktion selber normalerweise sich schwer durchführen lässt. Die molare Standardbildungsenthalpie $\Delta_B H_m^0(T)$ ist die Enthalpieänderung von 1 mol einer Substanz bei einem

konstanten Druck von 10^5 Pa und konstante Temperatur 298,15 K aus den in ihrem Standardzustand vorliegenden Elementen.

2. Versuchsaufbau und -durchführung, Beobachtung

Der Versuch wurde mit einem Bombenkalorimeter durchgeführt. Eine Pastille aus der zu untersuchende Substanz mit einem Draht reingewickelt wurde mit einer Presse gemacht. Sowohl der Draht als auch die Pastille wurden gewogen, um die genaue Masse der Substanz zu bestimmen. Diese Werte wurden tabelliert:

Probe	Masse des Drahtes in kg	Masse der Pastille in kg
Benzoessäure 1	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$9,01 \cdot 10^{-4}$
Salicylsäure	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,116 \cdot 10^{-3}$
Graphit	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,98 \cdot 10^{-4}$
Benzoessäure 2	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$9,15 \cdot 10^{-4}$

Die Pastille wurde dann in den Bombenkalorimeter reingestellt und der Draht um die Elektroden gewickelt, um die elektrische Zündung zu ermöglichen. Der Kalorimeter wurde dann mit reines Sauerstoff bei einem Druck von ungefähr 25 bar gefüllt, um eine vollständige Verbrennung zu garantieren. Der Kalorimeter wurde nach Zuschließen des Ventils in den Wasserbad gestellt zusammen mit einem elektrischen Thermometer und einem Rührer. Nach 10 Minuten Messung der Temperatur jede 60 Sekunden wurde die Probe entzündet und die Häufigkeit der Messungen auf eine jede 10 Sekunden erhöht. Nach Einstellung von einem ungefähren Temperatursgleich, das heißt, nachdem die Temperatur annähernd konstant geblieben ist, wurde die Häufigkeit der Messungen auf eine jede 30 Sekunden erniedrigt. Nach ungefähr fünf Messungen wurde sie dann wieder auf eine jede Minute erniedrigt, und nach Einstellung eines vollständigen Temperatursgleiches wurde die Messperiode beendet und eine erneute Durchführung mit der nächsten Substanz gemacht. Die untersuchten Substanzen waren einmal Benzoessäure, um C_w zu bestimmen; einmal Salicylsäure, unsere eigentlich zu untersuchende Substanz; einmal Graphit, um die Bildungsenthalpie von Salicylsäure durch das Hess'sche Satz berechnen zu ermöglichen; und nochmal Benzoessäure, um einen zweiten Wert für C_w zu finden, sodass die Ergebnisse präziser sind. Die Messung mit Graphit war die einzige, die keine Pastille hatte; stattdessen wurde Graphitpulver in einem Becherglas benutzt. Die Temperaturmessungen wurden dann tabelliert:

Benzoessäure 1	
t in s	T in K
0	291,52
60	291,60
120	291,65
180	291,70
240	291,75
300	291,78
360	291,80

Benzoessäure 2	
t in s	T in K
0	298,08
60	298,06
120	298,04
180	298,03
240	298,01
300	298,00
360	297,98

420	291,84
480	291,84
540	291,86
550	291,77
560	291,96
570	292,51
580	292,98
590	293,36
600	293,52
610	293,64
620	293,74
630	293,78
640	293,86
650	293,90
660	293,94
670	293,96
680	293,99
690	294,00
700	294,01
710	294,02
720	294,03
730	294,04
740	294,05
750	294,06
760	294,06
770	294,06
780	294,07
790	294,08
800	294,09
810	294,08
820	294,09
830	294,09
840	294,09
850	294,10
860	294,11

370	297,98
380	298,34
390	299,14
400	299,57
410	299,84
420	299,95
430	300,00
440	300,07
450	300,11
460	300,14
470	300,17
480	300,18
490	300,19
500	300,20
510	300,20
540	300,21
600	300,20
660	300,18
720	300,16
780	300,14

870	294,10
900	294,12
930	294,12
960	294,12
1020	294,14
1080	294,15
1140	294,16
1200	294,16
1260	294,16

Salicylsäure	
t in s	T in K
0	294,01
60	294,11
120	294,12
180	294,14
240	294,15
300	294,15
360	294,15
370	294,16
380	294,88
390	295,56
400	295,92
410	296,17
420	296,24
430	296,35
440	296,40
450	296,45
460	296,48
470	296,50
480	296,52
490	296,54
500	296,55
510	296,56
520	296,57

Graphit	
t in s	T in K
0	296,37
60	296,39
120	296,40
180	296,40
240	296,39
300	296,38
360	296,38
420	296,37
430	296,37
440	296,43
450	296,67
460	296,98
470	297,30
480	297,63
490	297,94
500	298,13
510	298,31
520	298,36
530	298,49
540	298,50
550	298,54
560	298,57
570	298,60

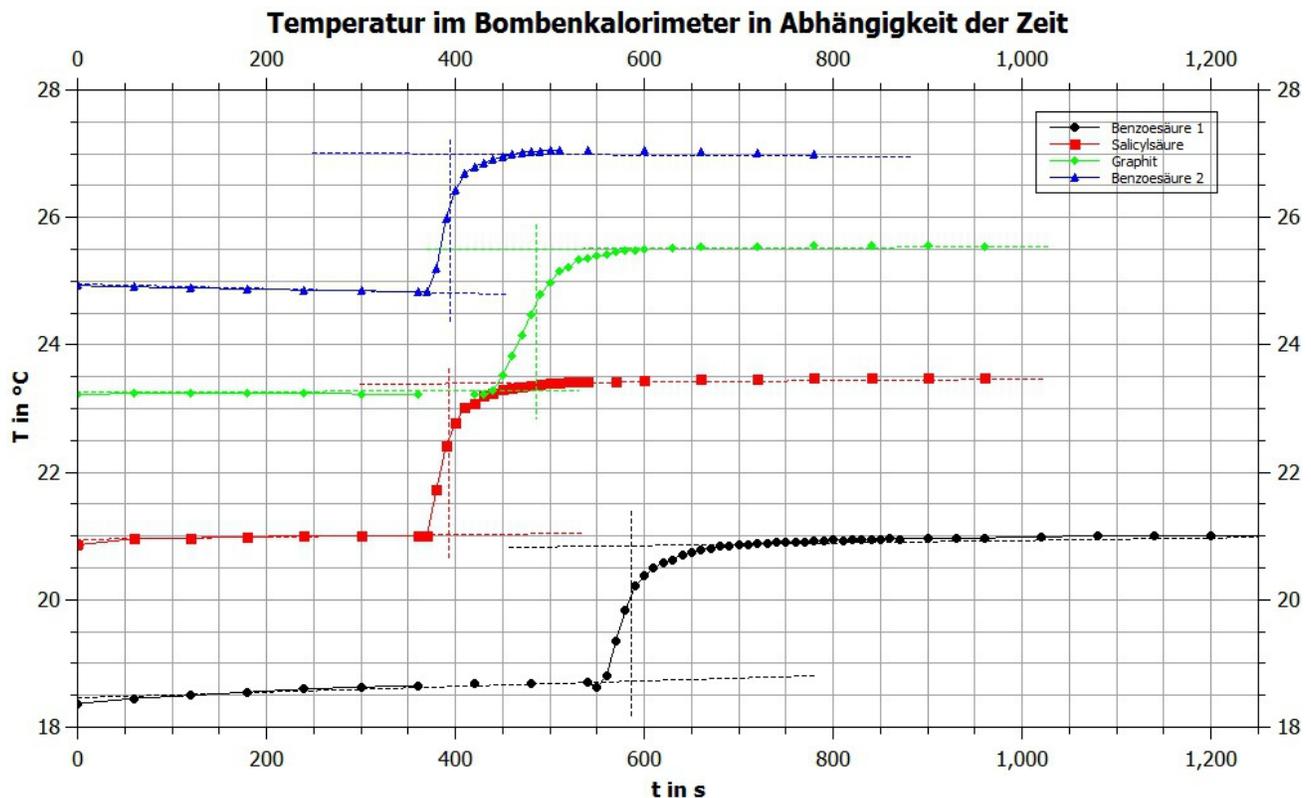
530	296,57
540	296,58
570	296,58
600	296,60
660	296,61
720	296,62
780	296,63
840	296,63
900	296,63
960	296,63

580	298,62
590	298,63
600	298,65
630	298,68
660	298,69
720	298,70
780	298,71
840	298,71
900	298,71
960	298,70

Jede Probe hat sich vollständig verbrannt. Bei der ersten Probe mit Benzoesäure gab es beim Auffüllen des Kalorimeters mit Sauerstoff eine Gasentweichung, die man gehört hat; Die Probe wurde sowieso durchgeführt, da man nicht erkannt hat, dass der Gas entwichen ist. Auf den anderen Versuchsdurchführungen wurde das erkannt und die Ventile prompt dichter geschlossen.

3. Auswertung

Aus diesen Messungen wurde dann einem Graph für jede Probe erstellt. Ausgleichsgeraden wurden für jeweils die Vor- und Nachperiode und eine gewichtete Senkrechte wurde eingezeichnet:



Die gewichtete Senkrechte wurde benutzt, um die Temperaturänderungen für jede Probe zu

quantifizieren. Folgende Werte wurden abgelesen:

Probe	T _A in K	T _E in K	ΔT in K
Benzoessäure 1	291,8758	293,9927	2,1169
Salicylsäure	294,1540	296,5532	2,3992
Graphit	296,4323	298,6500	2,2177
Benzoessäure 2	297,9645	300,1419	2,1774

Diese ΔT wurden dann in folgender Gleichung eingesetzt:

$$\Delta_R U = -C_w \frac{T_E - T_A}{n_A^B}$$

Die Stoffmengen wurden mit der folgenden Gleichung berechnet:

$$n = \frac{m}{M}$$

Die molare Massen wurden aus der Literatur entnommen:

Substanz	Molare Masse in kg/mol	Stoffmenge in mol
Benzoessäure	1,221213 · 10 ⁻¹	7,3779 · 10 ⁻³ / 7,4926 · 10 ⁻³
Salicylsäure	1,381207 · 10 ⁻¹	8,0799 · 10 ⁻³
Graphit	1,20107 · 10 ⁻²	6,6441 · 10 ⁻²

Für Benzoessäure wurde der Literaturwert für Δ_RU = -3228 ± 4 kJ/mol eingesetzt und daraus zwei Werte für C_w berechnet:

$$-3228 \pm 4 = -C_w \frac{T_E - T_A}{n_A^B}$$

$$C_{w,1} = 11,2503 \pm 0,01394 \frac{kJ}{K}$$

$$C_{w,2} = 11,1078 \pm 0,01376 \frac{kJ}{K}$$

Einen einfachen Durchschnitt wurde gemacht:

$$C_w = 11,17905 \pm 0,01385 \frac{kJ}{K}$$

Dieser Wert wurde dann für die Bestimmung von der vollständigen Verbrennungsenergie von

Salicylsäure und von Graphit benutzt:

$$\Delta_R U_{\text{Salicylsäure}} = -11,17905 \pm 0,01385 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \frac{2,3992 \text{ K}}{8,0799 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}$$

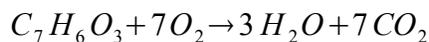
$$\Delta_R U_{\text{Salicylsäure}} = -3319,4441 \pm 4,1126 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R U_{\text{Graphit}} = -11,17905 \pm 0,01385 \frac{\text{kJ}}{\text{K}} \frac{2,2177 \text{ K}}{6,6441 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

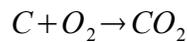
$$\Delta_R U_{\text{Graphit}} = -373,1398 \pm 0,4623 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R U_{\text{Wasser}} = -282,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

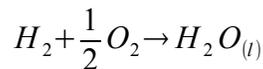
Der Wert für Wasser wurde aus der Literatur entnommen. Die Reaktionsgleichungen dafür lauten:



$$\Delta v = 3$$



$$\Delta v = 0$$



$$\Delta v = -2$$

$$\Delta_B H_m^0 = \Delta_B U_m^0 + \Delta v_{\text{Gas}} RT$$

Daher die Verbrennungsenthalpien $\Delta_R H$:

$$\Delta_R H_{\text{Salicylsäure}} = -3319,4441 \pm 4,1126 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 3 \cdot 8,3144598 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 294,15 \text{ K} = -3312,107 \pm 4,1126 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R H_{\text{Graphit}} = -373,1398 \pm 0,4623 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 0 \cdot 8,3144598 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 296,4 \text{ K} = -373,1398 \pm 0,4623 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R H_{\text{Wasser}} = -282,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 2 \cdot 8,3144598 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K} = -286,9554 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Mit diesen Werten und den Satz von Hess kann man dann die Bildungsenthalpie von Salicylsäure $\Delta_B H$ berechnen:

$$\Delta_B H_{\text{Salicylsäure}} = -\Delta_R H_{\text{Salicylsäure}} + 7 \cdot \Delta_R H_{\text{Graphit}} + 3 \cdot \Delta_R H_{\text{Wasser}}$$

$$\Delta_B H_{\text{Salicylsäure}} = 3312,107 \pm 4,1126 - 7 \cdot 373,1398 \pm 0,4623 - 3 \cdot 286,9554 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_B H_{\text{Salicylsäure}} = -160,7379 \pm 7,3487 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Die Literaturwerte betragen:

$$\Delta_R H_{\text{Salicylsäure}} = -3025,0 \pm 5,0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_B H_{\text{Salicylsäure}} = -589,0333 \pm 0,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta_R H_{\text{Graphit}} = -393,393 \pm 0,060 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Unsere Prozentabweichung beträgt:

$$\Delta \Delta_R H_{\text{Salicylsäure}} = 9,4911 \%$$

$$\Delta \Delta_B H_{\text{Salicylsäure}} = 72,7116 \%$$

$$\Delta \Delta_R H_{\text{Graphit}} = 5,1483 \%$$

4. Fehlerbetrachtung

Unsere berechneten Verbrennungsenergien haben weniger als 10% Abweichung von den Literaturwerten. Die große Abweichung in der Berechnung von der Bildungsenthalpie von Salicylsäure ist darauf zurückzuweisen, dass die Verbrennungsenthalpien, die schon fehlerhaft waren, noch multipliziert wurden (insbesondere das von Graphit). Während des Versuches wurde darauf geachtet, dass die Messungen immer durch dasselbe Verfahren gemacht wurden. Jedoch haben wir in der ersten Messung von der Verbrennungsenthalpie von Benzoesäure aus mangelnde Erfahrung die Ventile im Kalorimeter nicht richtig geschlossen. Es könnte also sein, dass die Messung nicht gültig ist, weil die Bombe nicht mit 25 bar Sauerstoff gefüllt war. Dieses Fehler wurde sich durch die ganze Auswertung ausprägen, da unsere C_w daraus berechnet wurde.

5. Verwendete Literatur

1. <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C65850&Mask=2>>, besucht am 1. Januar 2016, 18:45.
2. <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C69727&Mask=2>>, besucht am 1. Januar 2016, 18:45.
3. <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7782425&Mask=2>>, besucht am 1. Januar 2016, 18:45.
4. <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/21/jresv21n4p475_A1b.pdf>, besucht am 1. Januar 2016, 18:45.