

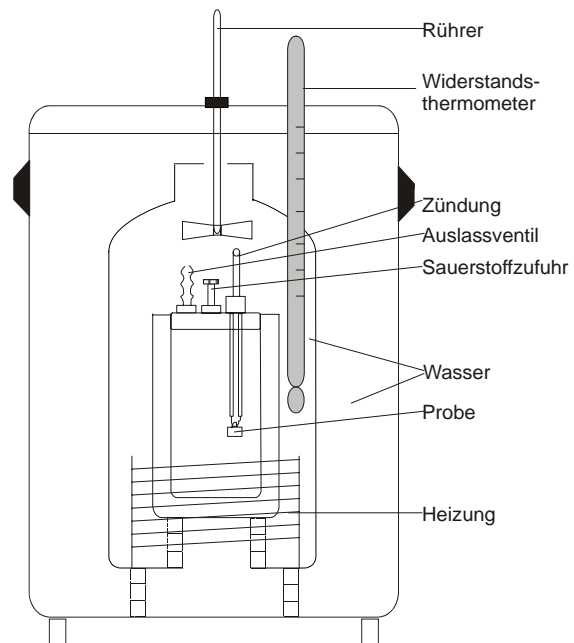
## Molare Verbrennungs- und Bildungsenthalpie

### Theoretische Grundlagen:

Die Substanz wird in einer Verbrennungsbombe unter Sauerstoffüberdruck ( $p \approx 2,5 \text{ MPa}$ ) verbrannt. Die Verbrennungsbombe steht während der Messung in einem Wassergefäß (mit Rührer und Thermometer) und bildet mit diesen Teilen das eigentliche Kalorimeter. Dieses befindet sich in einem doppelwandigen, ebenfalls mit Wasser gefüllten Mantelgefäß; der Wassermantel stellt eine Umgebung praktisch konstanter Temperatur dar (siehe Abbildung).

Bombenkalorimeter mit konstantem Volumen.

Die "Bombe" ist das Gefäß in der Mitte. Es ist so massiv, dass es hohe Drücke aushalten kann. Das eigentliche Kalorimeter ist der ganze abgebildete Apparat. Seine Wärmekapazität wird aus der Temperaturänderung bei Zuführung einer elektrisch genau messbaren Heizenergie ermittelt. Das Kalorimeter steht in einem (nicht dargestellten) Wasserbad, dessen Temperatur nahe der Kalorimetertemperatur sein muss, um den Wärmeaustausch zu minimieren (adiabatische Betriebsweise).



Da die Verbrennung bei konstantem Volumen und ohne Austausch von Arbeit erfolgt, ist die vom Meßsystem mit dem Kalorimeter ausgetauschte Wärme  $q_M$  gleich der Änderung der inneren Energie  $\Delta_c u$  des Meßsystems. Da die ausgetauschte Wärme vom Standpunkt des Kalorimeters das entgegengesetzte Vorzeichen wie vom Standpunkt des Meßsystems hat ( $q_K = -q_M$ ), gilt:

$$q_M = -c_K \cdot \Delta T \quad \text{bzw.} \quad \Delta_c u = -c_K \cdot \Delta T \quad (1)$$

Die zunächst unbekannte Wärmekapazität  $c_K$  wird bestimmt, indem mit einer elektrischen Heizung (Widerstand  $R$ ) eine genau messbare Wärmemenge

$$q_{el} = I \cdot U \cdot t_H \quad (2)$$

zugeführt wird ( $t_H = \text{Heizzeit}$ ). Die dabei im Kalorimeter gemessene Temperaturerhöhung  $\Delta T_H$  gestattet die Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters:

$$c_K = \frac{I \cdot U \cdot t_H}{\Delta T_H} \quad (3)$$

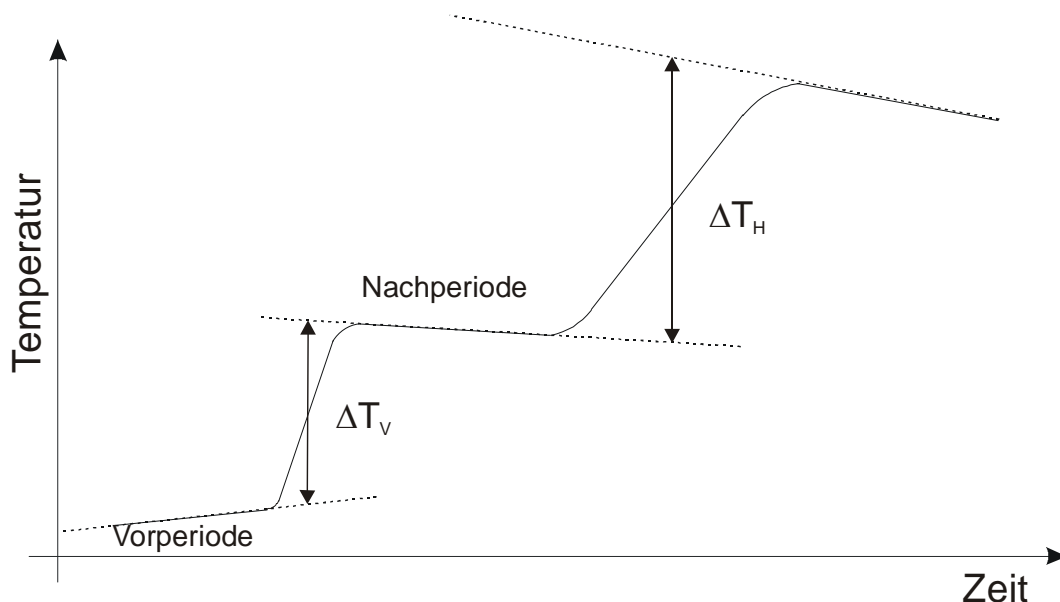
In Gl.(1) eingesetzt ergibt sich die Verbrennungsenergie zu

$$\Delta_c u = -I \cdot U \cdot t_H \cdot \frac{\Delta T_V}{\Delta T_H} \quad (4)$$

$\Delta T_V$  = Temperaturdifferenz bei der Verbrennung der Probe

Wenn die Bestimmung der Wärmekapazität jeweils nach Beendigung des Verbrennungsvorganges ohne jede Veränderung am Kalorimeter durchgeführt wird, werden Fehler durch Füllstandsänderungen des Kalorimeters vermieden. Bei sorgfältiger Arbeitsweise kann so die Verbrennungsenergie mühelos mit Fehlern unter 1 - 2 % gemessen werden.

Ein typischer Temperatur-Zeit-Verlauf eines Verbrennungsvorganges mit anschließender elektrischer Heizung zur Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters sieht folgendermaßen aus:



Wegen der unvermeidlichen Wärmeübergänge zwischen Kalorimeter und Umgebung sowie wegen der zugeführten Rührarbeit bleibt die Temperatur vor und nach dem Verbrennungsvorgang nicht konstant. Aus der genau gemessenen Temperaturdrift in Vor- und Nachperiode können genau die Temperaturdifferenzen  $\Delta T_V$  bzw.  $\Delta T_H$  ermittelt werden, die allein auf die Verbrennung bzw. die elektrische Heizung zurückzuführen sind. Dazu werden mittels eines geeigneten Auswertprogramms Ausgleichsgeraden für den Temperaturverlauf in Vor- und Nachperiode berechnet.  $\Delta T_V$  und  $\Delta T_H$  erhält man aus der Differenz zwischen den Ausgleichsgeraden der Vor- und Nachperioden zu einem Messzeitpunkt, bei dem die Fläche zwischen dem Temperatur-Zeit-Verlauf und der Vorperiode gleich der Fläche zwischen dem Temperatur-Zeit-Verlauf und der Nachperiode ist.

Dividiert man  $\Delta_{cU}$  (ggf. nach Anbringung einer Korrektur für den zur Zündung benutzten Ni-Draht, siehe Hinweis 3.) durch die Stoffmenge der Formelumsätze der Verbrennungsreaktion, die hier gleich der Stoffmenge der Moleküle der verbrennenden Substanz ist (warum?), so erhält man näherungsweise die partielle molare Verbrennungsenergie der Substanz ( $\Delta_c U$ ), die wieder näherungsweise gleich der molaren Standardverbrennungsenergie ( $\Delta_c U^\theta$ ) ist. Aus dieser erhält man die molare Standardverbrennungsenthalpie,

$$\Delta_c H^\theta = \Delta_c U^\theta + p\Delta_c V^\theta = \Delta_c U^\theta + \sum v_{ig} R \cdot T, \quad (5)$$

( $v_{ig}$  = Stöchiometriefaktoren der gasförmigen Reaktanden und Reaktionsprodukte) und daraus wieder die molare Standardbildungsenthalpie der verbrannten Substanz:

$$\Delta_B H^\theta = \sum v_{ox} \Delta_B H_{ox}^\theta - \Delta_c H^\theta. \quad (6)$$

Informieren Sie sich über die Bedeutungen der Begriffe "partielle molare Reaktionsgröße", "Standardzustand" und "molare Standardreaktionsgröße"!

#### Aufgaben:

- 1.) Es ist die Verbrennungsenergie  $\Delta_{cU}$  einer organischen Substanz zu bestimmen (3 Messungen).
- 2.) Die Wärmekapazität  $c_K$  des Kalorimeters ist durch elektrische Heizung im Anschluss an jeden Verbrennungsversuch zu ermitteln (3 Messungen).

#### Durchführung:

Die Substanz wird zu einer Tablette gepresst, die in einem Wägegglas gewogen wird. (Die eingewogene Masse soll möglichst an der unteren Grenze der auf dem Gefäß angegebenen Einwaagen liegen. Man sollte jedoch zwei Tabletten mit etwas unterschiedlichen Massen herstellen. In die Tablette wird ein Zünddraht aus Ni eingepresst (10 cm  $\hat{=}$  6,8 mg, Einwaagekorrektur erforderlich!) Man überzeugt sich nun, dass die rote Lampe des Schaltpults aufleuchtet, wenn das Zündkabel an den Bombenkopf angeschlossen und zwischen dessen nach unten führenden Stromzuleitungen ein Kurzschluss hergestellt wird (Spezialstativ benutzen). Ggf. müssen die Stromzuleitungen abgeschmirgelt werden. Jetzt wird die Tablette mittels des Ni-Drahtes an die Stromzuleitungen angebunden (rote Lampe muss brennen) und ein Quarztiegel daruntergehängt. Nach Einfüllung einiger Tropfen  $H_2O$  in den Bombenkörper wird der Bombenkopf vorsichtig aufgesetzt; nicht kanten, es darf kein bleibender Kurzschluss zwischen der isolierten Stromzuleitung und dem Bombenkörper entstehen. Nach Einlegen des Gummi- und des Metallrings wird die Überwurfmutter mit der Hand angezogen (nicht zu fest; die Dichtung wird durch den Überdruck bewirkt). Dann wird das Cu-Rohr der  $O_2$ -Flasche in das Einlassventil geschraubt (darin muss sich eine Dichtung befinden; Cu-Rohr nicht knicken!) und die Bombe bei geschlossenem Auslassventil etwa bis zum Druck 2,5 MPa gefüllt. Anschließend ist das Hauptventil der  $O_2$ -Flasche zu schließen. Nach Verschließen des Einlassventils (Schraube nur mit den Fingerspitzen anziehen, sie hat keine Dichtungsfunktion) wird die Bombe auf Dichtheit geprüft und in das Wassergefäß des Kalorimeters gestellt. Der Bombenkopf soll etwa

1 cm hoch mit Wasser bedeckt sein (immer dieselbe Wassermenge verwenden). Nach Anschluss des Zündkabels wird der zweiteilige Deckel aufgelegt und die Rührung eingeschaltet.

Die Messung der Temperatur-Zeit-Verläufe erfolgt mit einem kalibrierten hochempfindlichen Halbleiterfühler (Thermistor). Die Widerstandswerte werden im angeschlossenen Computer in Temperaturwerte umgerechnet, das T(t) - Diagramm wird auf dem Monitor angezeigt. Zur Messung ist das Programm "mess.exe" zu starten, die für das Gerät zutreffende Eichkurve des Thermistors ist auszuwählen und ein Dateiname für die Abspeicherung ist festzulegen.

Die Auswertung der Temperatur-Zeit-Kurven erfolgt im Anschluss an die Messung mit dem Programm "tempdiff.exe". Dazu ist den Bildschirmanweisungen zu folgen.

Nach Beendigung einer Messung mit anschließendem Heizlauf wird die Bombe herausgenommen, der Überdruck durch Öffnen des Auslassventils abgelassen, die Bombe geöffnet, gereinigt und für den folgenden Verbrennungsgang vorbereitet.

#### Hinweise:

- 1.) Wenn die rote Lampe nach Drücken des Zündknopfes nicht erlischt, besteht in der Bombe ein Kurzschluss.
- 2.) Die zur Zündung zugeführte elektrische Arbeit wird vernachlässigt. Es ist abzuschätzen, ob die Verbrennungsenergie  $\Delta_c u(\text{Ni})$  berücksichtigt werden muss (spezifische Verbrennungsenergie  $\Delta_c u_{\text{spez}}(\text{Ni}) = -4,06 \text{ kJ/g}$ ). Bei jeder Verbrennung ist  $q_M = \Delta_c u(\text{Substanz}) + \Delta_c u(\text{Ni})$ . Die Ni-Korrektur kann unterbleiben, wenn  $\Delta_c u(\text{Ni}) \ll s(\Delta_c u)(\text{Substanz})$  ist.
- 3.) Bei der Umrechnung von  $\Delta_c U^\theta$  auf  $\Delta_c H^\theta$  ist zu beachten, dass das gebildete Wasser flüssig anfällt.

#### Fehlerrechnung:

Die drei Einzelmessungen der Wärmekapazitäten  $c_K$  und der molaren Verbrennungsenergien  $\Delta_c U^\theta$  sind zu mitteln.

Die mittleren Fehler beider Größen ergeben sich nach der allgemeinen Definition des mittleren Fehlers eines Mittelwertes:

$$s(\overline{c_K}) = \sqrt{\frac{\sum (c_{Ki} - \overline{c_K})^2}{n(n-1)}} \quad (7)$$

bzw.

$$s(\overline{\Delta_c U^\theta}) = \sqrt{\frac{\sum (\Delta_c U_i^\theta - \overline{\Delta_c U^\theta})^2}{n(n-1)}} \quad (8)$$

Aus dem FFG (Anleitung Fehler- und Ausgleichsrechnung) folgt

$$s(\Delta_B H^\theta) = s(\Delta_c H^\theta) = s(\overline{\Delta_c U^\theta}). \quad (9)$$

Anzugebende Werte:

1.) Für jede Messreihe:  $\Delta_c u$ ,  $\Delta_c u(\text{Ni})$ ,  $\Delta_c u(\text{Substanz})$ ;

2.)  $c_{Ki}$ ;  $\overline{c_K}$ ;  $s(\overline{c_K})$ ;  $\Delta_c U_i^\theta$ ;  $\overline{\Delta_c U^\theta}$ ;  $s(\overline{\Delta_c U^\theta})$ .

3.) Reaktionsgleichung der Verbrennungsreaktion,  $RT \cdot \sum v_{ig}$ ;  $\Delta_c H^\theta$ .

4.)  $\Delta_B H^\theta$  (Substanz) unter Verwendung von:

$$\Delta_B H^\theta(\text{CO}_2) = -393,51 \text{ kJ/mol} \text{ und } \Delta_B H^\theta(\text{H}_2\text{O}) = -285,9 \text{ kJ/mol}$$

5.)  $\Delta_c H^\theta = (\dots+\dots) \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta_B H^\theta = (\dots+\dots) \text{ kJ mol}^{-1}$ .

(Vertrauensintervalle mit höchstens 2 fehlerhaften Stellen angeben!)