

T6 - Verbrennungswärmen

1. Problemstellung:

Die molaren Standardbildungs- und Standardverbrennungsenthalpien $\Delta_f H^\circ$ und $\Delta_v H^\circ$ für n-Hexan und Cyclohexan, zweier verwandter Strukturen, sind zu bestimmen. Die unterschiedlichen Standardbildungsenthalpien sind zu ermitteln und bezüglich der jeweiligen Bindungsverhältnisse zu diskutieren. Dazu wird das Kalorimeter zunächst durch Verbrennung von Benzoesäure geeicht (Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters) und anschließend die Verbrennungsenthalpien der beiden Substanzen bestimmt.

2. Auswertung:

2.1 Eichung:

Zur Eichung des Kalorimeters wird eine exakt eingewogene Menge von Benzoesäure in Tablettenform verbrannt, deren Brennwert ($Q = 26,464 \text{ kJ/g}$) beträgt. Man muss darauf achten, dass die zuvor eingewogene, auf $25,6^\circ\text{C}$ temperierte Wassermenge im Innenkessel des Kalorimeters konstant gehalten wird, da ansonsten verschiedene Wärmekapazitäten für das Kalorimeter auftreten. Dies verursacht Fehler in der späteren Bestimmung der Standardverbrennungs- und Standardbildungsenthalpien. Zu diesem Zweck wird vor jeder Messung die Masse des Wassers mittels einer Waage bestimmt und bei Bedarf korrigiert. Die Wärmekapazität c des Kalorimeters errechnet sich wie folgt:

$$\Delta Q = c \cdot \Delta T \quad \Leftrightarrow \quad c = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$$\Delta Q = m_{\text{Benzoesäure}} \cdot Q_{\text{Benzoesäure}} + \Delta Q_{\text{Draht}} + \Delta Q_{\text{Faden}}$$

$$\Rightarrow c = \frac{m_{\text{Benzoesäure}} \cdot Q_{\text{Benzoesäure}} + \Delta Q_{\text{Draht}} + \Delta Q_{\text{Faden}}}{\Delta T}$$

Die gesamte bei der Verbrennung entstehende Wärmeenergie setzt sich zusammen aus den Brennwerten der Benzoesäure sowie den Brennwerten von Zünddraht und Stofffaden. In der folgenden Tabelle sind alle für die Berechnung der Wärmekapazität des Kalorimeters relevanten Daten zusammengestellt:

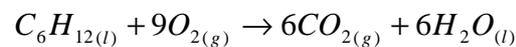
$m_{\text{Benzoessäure/g}}$	0,52454
$Zündtemperatur/K$	1,095
$Endtemperatur/K$	2,926
$Q_{\text{Benzoessäure(kJ/g)}}$	26,464
$Q_{\text{Draht(kJ/Stück)}}$	0,03
$Q_{\text{Faden(kJ/Stück)}}$	0,05

Damit errechnet sich für c:

$$c = 7,63 \text{ kJ/K}$$

2.2 Cyclohexan

Die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von Cyclohexan lautet:



Die Verbrennung des Cyclohexans wird in Acetylbutyratkapseln durchgeführt, da Cyclohexan eine leicht flüchtige Substanz ist. Auf diese Weise verhindert man einen Massen- und damit einen Stoffmengenverlust während der Verbrennung.

Zur Berechnung der Reaktionsenthalpie von Cyclohexan gehen wir von folgender Gleichung aus:

$$\Delta H_{T,V} = \Delta U_{T,V} + p\Delta V = \Delta U + \nu RT$$

Durch einsetzen von ΔU und $p\Delta V$ in die obige Gleichung ergibt sich:

$$\Delta U_{T,V} = \Delta Q_{T,V} = \Delta Q_{\text{ges.}} - Q_{\text{Draht}} - Q_{\text{Faden}} = c\Delta T - (Q_{\text{Draht}} + Q_{\text{Faden}} + Q_{\text{Kapsel}})$$

$$p\Delta V = (n_{\text{Edukte}} - n_{\text{Produkte}})RT$$

Daraus folgt für $\Delta H_{T,P}$:

$$\Delta H_{T,P} = -(c\Delta T - (Q_{\text{Draht}} + Q_{\text{Faden}} + Q_{\text{Kapsel}})) + (n_{\text{Edukte}} - n_{\text{Produkte}})RT$$

Die molare Verbrennungsenthalpie erhält man, indem man die obige Gleichung durch die Stoffmenge n dividiert.

$$\Delta \bar{H}_{T,p} = -\frac{(c \cdot \Delta T - \Delta Q_{\text{Draht}} - \Delta Q_{\text{Faden}} - \Delta Q_{\text{Kapsel}})}{n} - \Delta \nu \cdot R \cdot T$$

mit:

$$\Delta \nu = \frac{\Delta n}{n}$$

Bei Cyclohexan beträgt Δv somit -3 . Alle weiteren zur Berechnung relevanten Werte sind in folgender Tabelle enthalten:

$Q_{\text{Kapsel}}(\text{kJ/g})$	20,028
$m_{\text{Kapsel}}/\text{g}$	0,24649
$m_{\text{Cyclohexan}}/\text{g}$	0,55651
Zündtemperatur/K	1,972
Endtemperatur/K	5,701
Molare Masse(g/mol)	84,16
n/mol	0,0066125
T/K	298,75
R/(kJ/(mol*K))	0,008314

Durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichung für $\Delta \bar{H}_{T,p}$ erhält man für die molare Verbrennungsenthalpie von Cyclohexan bei $T = 298,75 \text{ K}$ und $p = 30 \text{ bar}$ den Wert:

$$\Delta_v H^\circ = -3534 \text{ kJ/mol}$$

Der Literaturwert für Cyclohexan wurde aus dem „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“ von Peter W. Atkins, 1. Auflage, VCH entnommen:

$$\Delta_v H^\circ = -3920 \text{ kJ/mol}$$

Zur Berechnung der Standardbildungsenthalpie wird der Hess'sche Satz angewandt:

$$\Delta_f \bar{H}^\circ = \sum_i v_i \Delta_f \bar{H}_i^\circ$$

Die Standardbildungsenthalpie der ablaufenden Reaktion errechnet sich also aus der Summe des Produktes der Standardbildungsenthalpien der Teilreaktionen und deren stöchiometrischen Koeffizienten.

Die Standardbildungsenthalpie berechnet sich also nach folgender Formel:

$$\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 6\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{CO}_2) + 6\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 9\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{O}_2) - \Delta_v \bar{H}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12})$$

Da für alle Elemente die Standardbildungsenthalpie Null ist, gilt dies auch für O_2 . Die Standardbildungsenthalpien für CO_2 und H_2O werden dem Versuchsskript entnommen.

$$\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{CO}_2) = 393,17 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 285,39 \text{ kJ/mol}$$

An Hand dieser Werte ergibt sich für die Standardbildungsenthalpie von Cyclohexan:

$$\Delta_f H^\circ = -537 \text{ kJ/mol}$$

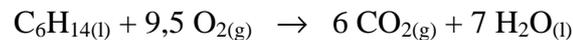
Hierfür gibt das „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“ von Peter W. Atkins, 1. Auflage, VCH folgenden Theoriewert an:

$$\Delta_f H^\circ = -156 \text{ kJ/mol}$$

Die von uns ermittelten Werte weichen deutlich von den Literaturwerten ab. Mögliche Gründe dafür werden in der abschließenden Fehlerbetrachtung erläutert.

2.3. n-Hexan

Die Reaktionsgleichung für die vollständige Verbrennung von n-Hexan lautet:



Bei diesem Versuch werden ebenfalls Acetobutyratkapseln verwendet (siehe 2.2). Die Berechnung der Standardverbrennungs- und Standardbildungsenthalpien von n-Hexan verläuft analog der Berechnung für Cyclohexan.

Hierbei beträgt $\Delta v = -3,5$. Die restlichen Werte können folgender Tabelle entnommen werden.

Q_{Kapsel}(kJ/g)	20,028
m_{Kapsel}/g	0,22666
m_{n-Hexan}/g	0,643
Zündtemperatur/K	5,132
Endtemperatur/K	9,372
Molare Masse(g/mol)	86,17
n/mol	0,0074620
T/K	298,75
R/(kJ/(mol*K))	0,008314

Damit ergibt sich für die Standardverbrennungsenthalpie von n-Hexan bei $T = 298,75 \text{ K}$ und $p = 30 \text{ bar}$:

$$\Delta_v H^\circ = -3703 \text{ kJ/mol}$$

Für die Berechnung der Standardbildungsenthalpie wird folgende Formel verwendet:

$$\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 6\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{CO}_2) + 6\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 9,5\Delta_f \bar{H}^\circ(\text{O}_2) - \Delta_v \bar{H}^\circ(\text{C}_6\text{H}_{14})$$

Mit den unter 2.2 angegebenen Werten errechnet sich für die Standardbildungsenthalpie von n-Hexan:

$$\Delta_f H^\circ = -653,75 \text{ kJ/mol}$$

Als Literaturwert („Lehrbuch der Physikalischen“, Peter W. Atkins, 1. Auflage, VCH) findet sich:

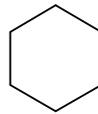
$$\Delta_f H^\circ = -198,72 \text{ kJ/mol}$$

Auch bei n-Hexan weichen die ermittelten Werte deutlich von den Literaturwerten ab. Diskussion der Fehler erfolgt unter Punkt 3.

3. Diskussion der Ergebnisse:



n-Hexan



Cyclohexan

Da die Ergebnisse für die jeweiligen Standardbildungs- und Standardverbrennungsenthalpien in etwa der gleichen Größenordnung liegen, kann man darauf schließen, dass in beiden Molekülen der gleiche Bindungswinkel vorliegt. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn der Winkel im Cyclohexan ebenfalls $109,28^\circ$ (Tetraederwinkel) beträgt. Damit diese Bedingung erfüllt ist, kann Cyclohexan nicht planar aufgebaut sein, sondern muss in einer räumlichen Sesselkonformation vorliegen. Durch die Abweichung aus der ebenen Struktur erreicht die Ringspannung einen Minimalwert.

Fehlerbetrachtung:

- Vernachlässigung der Volumenänderung der Festkörper und Flüssigkeiten
- Gase und Flüssigkeiten werden ideal genähert; Beeinträchtigung durch den verhältnismäßig hohen Druck von $p = 30 \text{ bar}$ bei der Reaktion
- Ablesefehler und Ungenauigkeit der Waage ($\pm 0,00001 \text{ g}$)
- Masse des wassergefüllten Innenkessels nicht genau konstant
- Temperaturschwankungen am Kalorimeter
- Unvollständige Verbrennung der verwendeten Substanzen (Rußablagerungen in der Bombe), Drähte und Fäden
- Verdunstungsverluste beim Einwiegen der leicht flüchtigen Substanzen

Vermutlich spielen nur die letzten beiden Fehlerquellen eine übergeordnete Rolle, da eine Ungenauigkeit der Waage von $0,00001$ unsere Genauigkeit der Ergebnisse übertrifft.