

Seminar zu den Physikalisch-Chemischen Übungen für Pharmazeuten

Versuche:

V1: Kinetische Untersuchung einer Solvolysereaktion

V2: Verbrennungswärme organischer Stoffe

**V3: Bestimmung der Säurekonstante
von o-Nitro-p-kresol**

V2: Verbrennungswärme organischer Stoffe

Theoretische Grundlagen:

1. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$\Delta U = Q + W = c_v \cdot \Delta T - \int p dV$$

Isochore Prozesse: $dV = 0$, $\Delta U = Q_v = c_v \cdot \Delta T$

Wärmekapazität c_v :

Maß für pro K Temperaturerhöhung aufgenommene Energiemenge

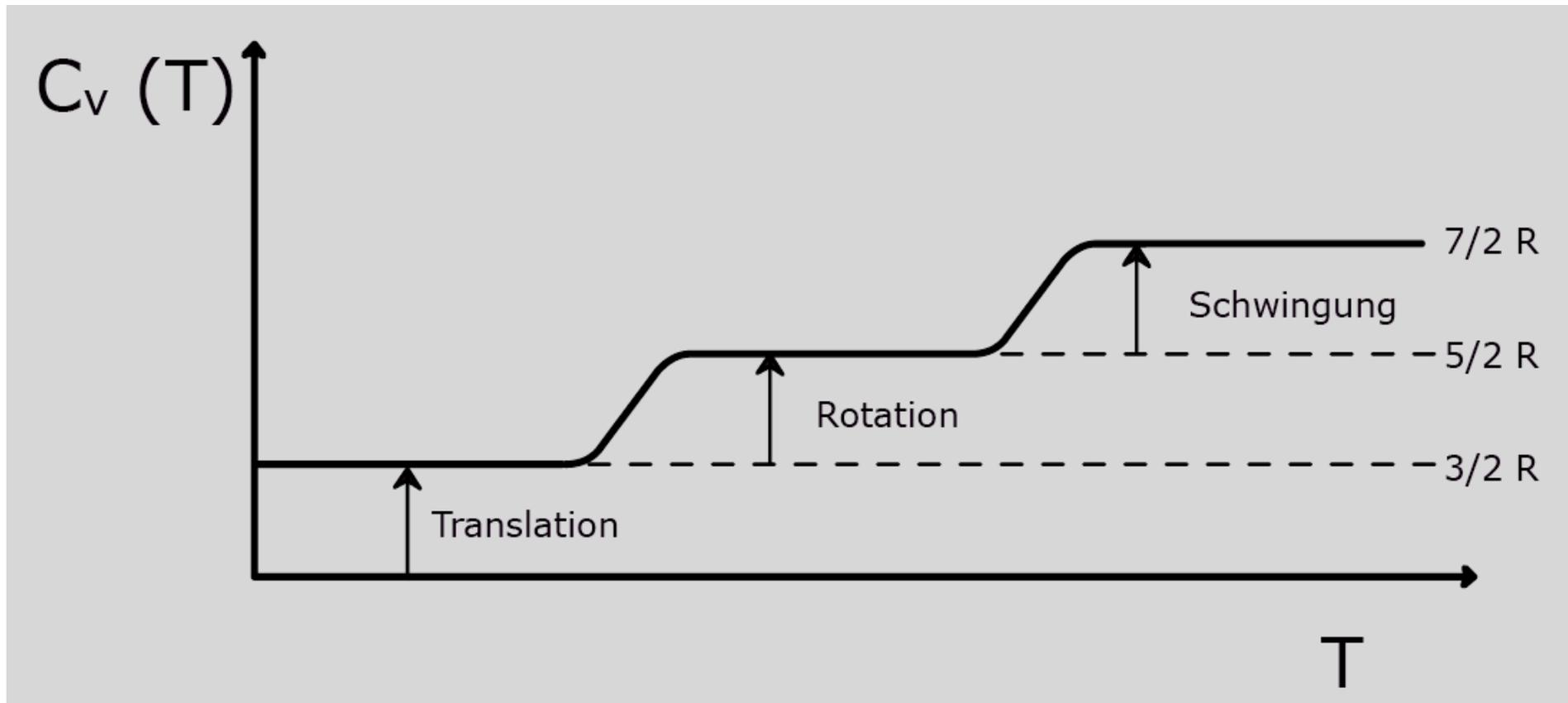
Exkurs Wärmekapazitäten:

(i) Gase:

	CO ₂	H ₂ O
Translation	3	3
Rotation	2	3
Vibration	$9 - 5 = 4$	$9 - 6 = 3$

$$C_{V,\text{CO}_2} = \frac{3}{2}R + \frac{2}{2}R + 4R = 6,5R \quad \text{und} \quad C_{V,\text{H}_2\text{O}} = \frac{3}{2}R + \frac{3}{2}R + 3R = 6R$$

$$R = 8.314 \text{ J/(Mol K)}$$



- Translation: stets angeregt
- Rotation: angeregt bei höheren Temp. (oder: Mikrowellen)
- Schwingung: angeregt bei hohen Temp. (oder: Infrarot)

(ii) Festkörper:

DULONG-PETIT-Regel:

$$c_{V,\text{molar}}(T \rightarrow \infty) = 3R$$

Experimentell:

$$C_V \propto \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

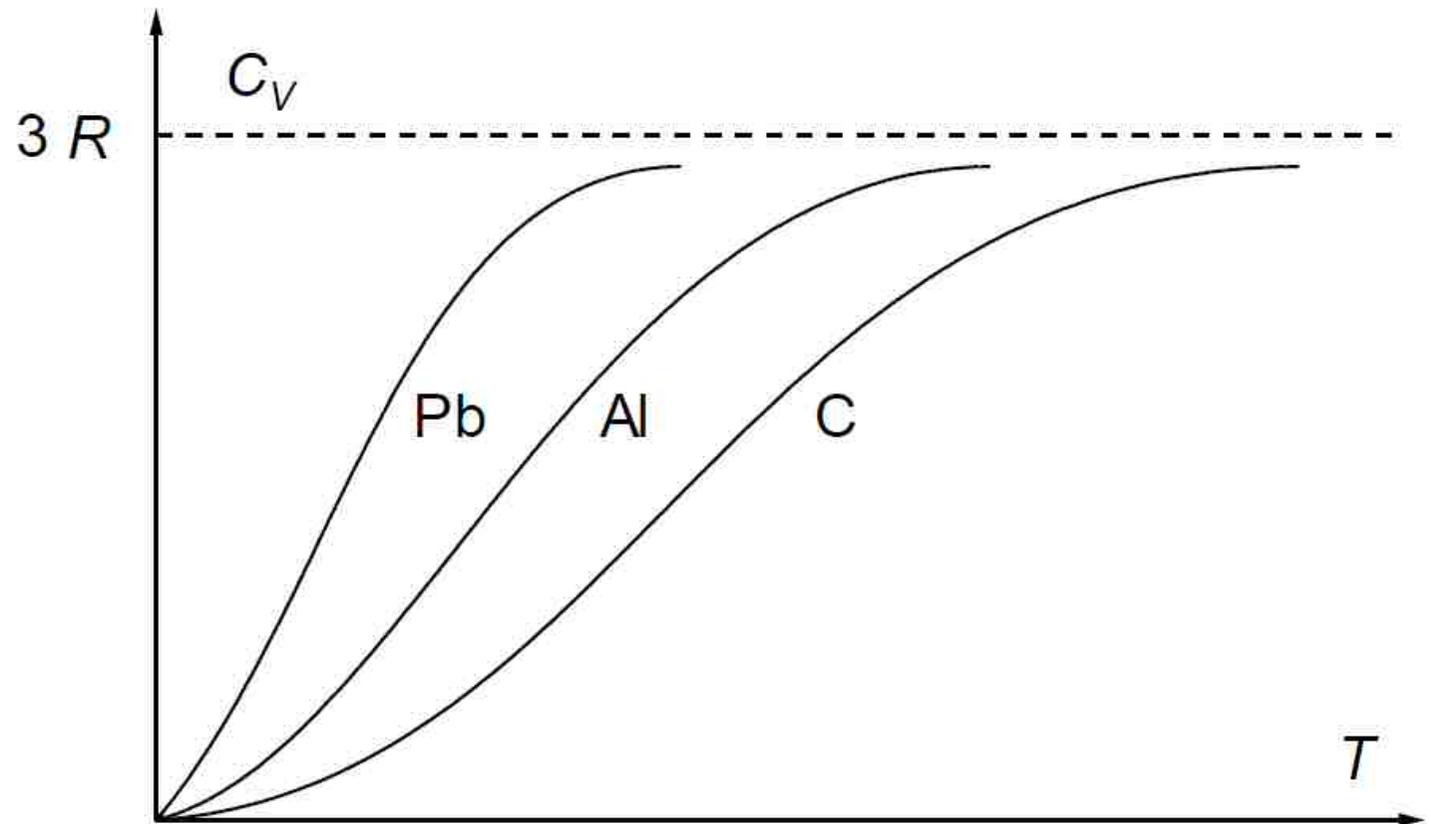
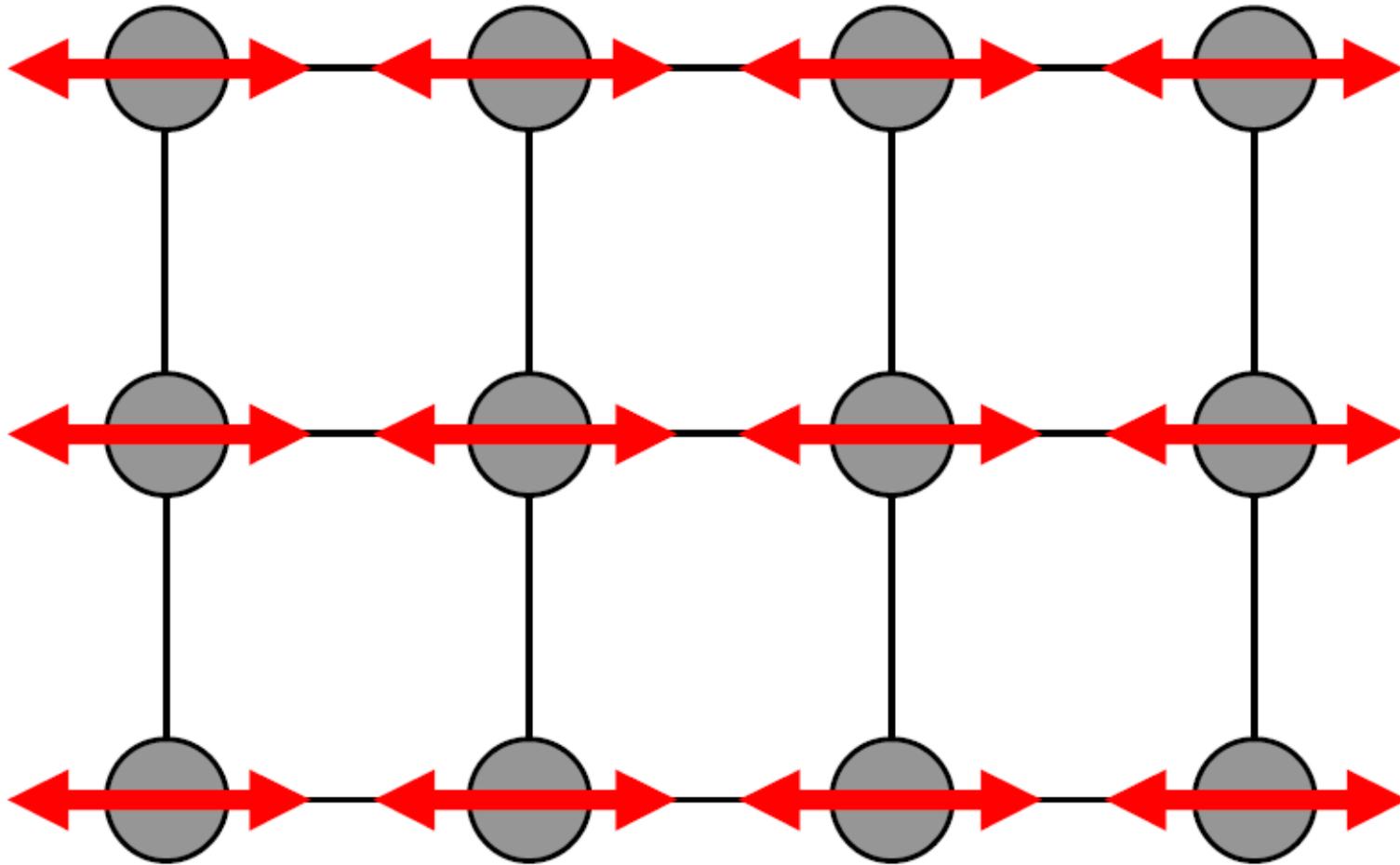
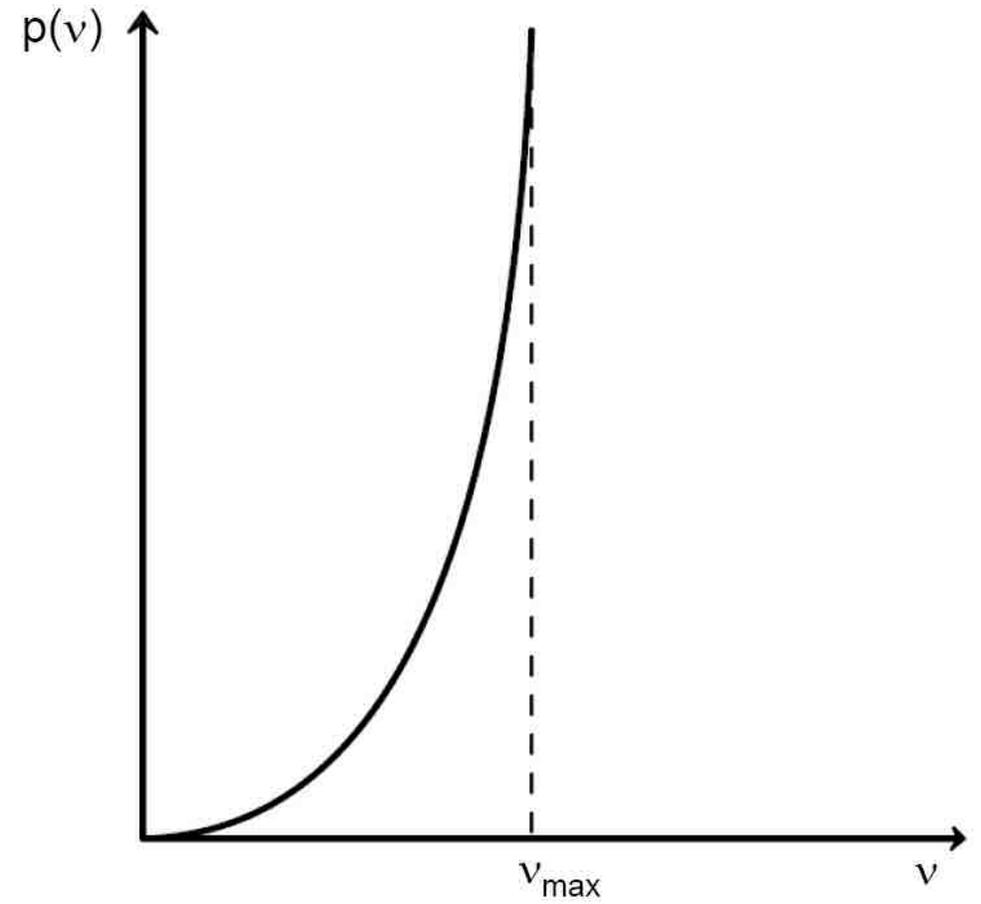
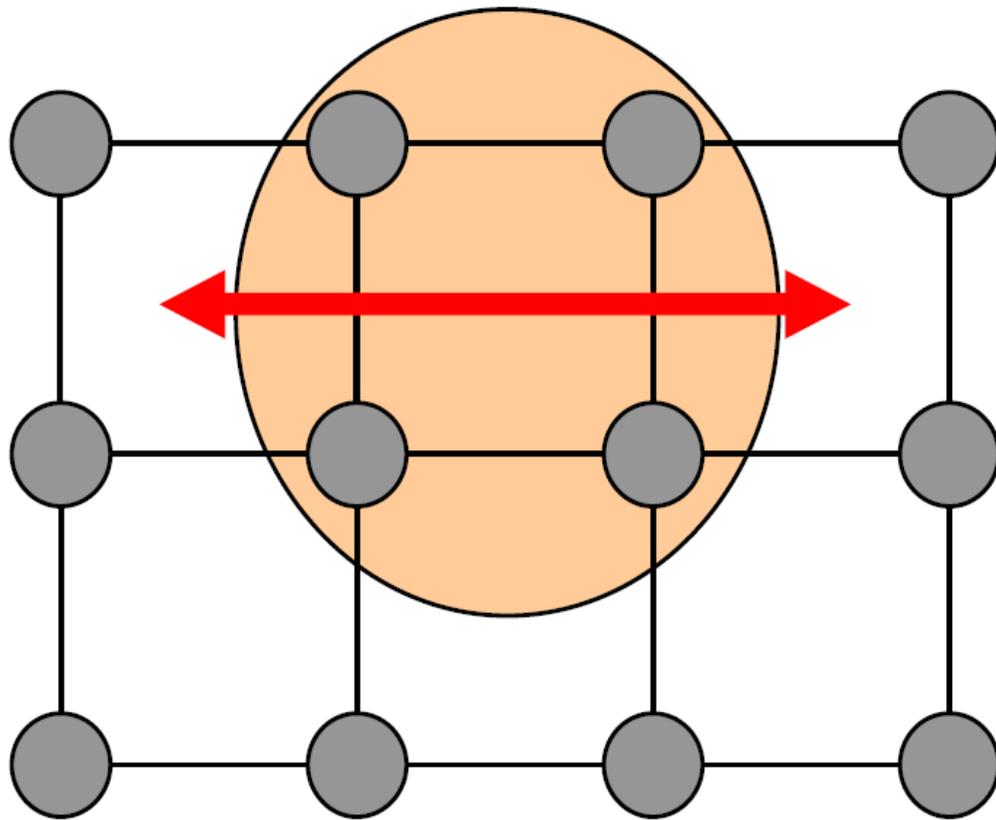


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Molwärmern von der Temperatur bei Elementen.



Festkörperschwingungen im Einstein-Modell



Festkörperschwingungen im Debye-Modell

Flüssigkeiten:

Sehr komplex, Translation, Rotation, Vibration inkl. Interpartikel-WW!

Beispiel: Wasser

1 cal = 4.186 J: erwärmt 1 g Wasser um 1 K

$$\Rightarrow c_{V,\text{molar}} = 18 \frac{\text{g}}{\text{Mol}} \cdot 4.186 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} = 75.35 \frac{\text{J}}{\text{Mol} \cdot \text{K}} \approx 9,1 \cdot R$$

Für isobare Prozesse:

Zustandsfunktion Enthalpie $H = U + pV$

$$dp=0 \quad \Rightarrow \quad \Delta H = Q_p = c_p \cdot \Delta T$$

Für Gase gilt: $c_{p,\text{molar}} - c_{v,\text{molar}} = R$

Für kondensierte Phasen: $c_{p,\text{molar}} \approx c_{v,\text{molar}}$

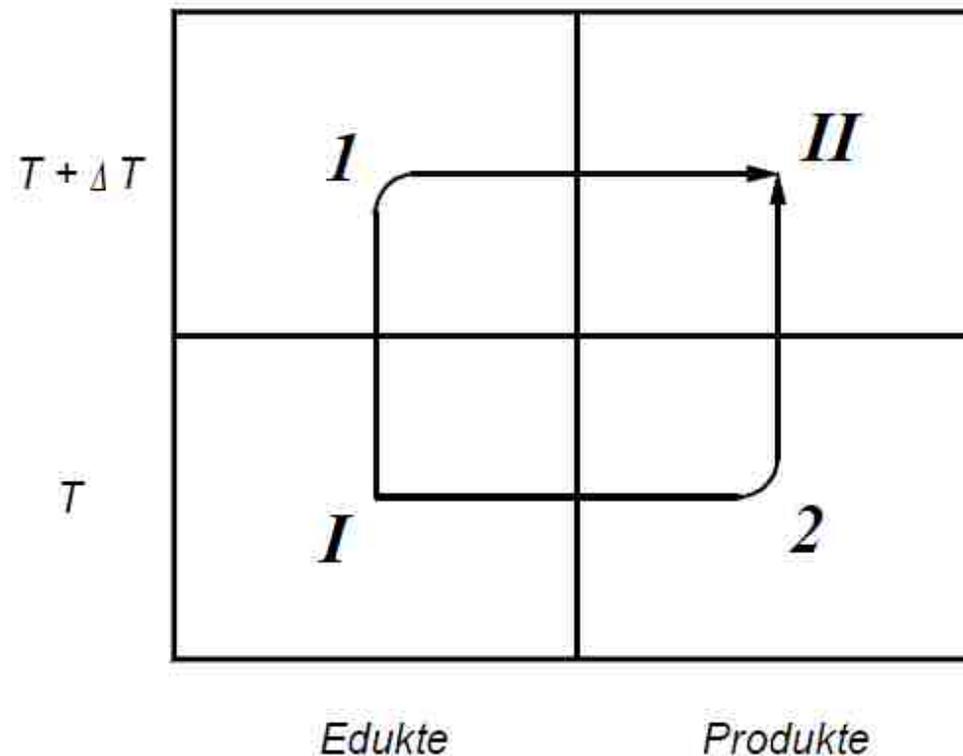
Für isobare Reaktionen in der Gasphase gilt:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta n \cdot RT$$



Kirchhoffsches Gesetz: $\Delta_R H(T) = ?$

Betrachte auf 2 versch. Wegen: $A(T_1) \rightarrow B(T_2)$



$$\Delta_R H(\text{Weg1}) = c_{p,A} \cdot \Delta T + \Delta_R H(T_2) = \Delta_R H(\text{Weg2}) = \Delta_R H(T_1) + c_{p,B} \cdot \Delta T$$

$$\frac{\Delta_R H(T_2) - \Delta_R H(T_1)}{\Delta T} = \left(\frac{d\Delta_R H}{dT} \right)_p = c_{p,B} - c_{p,A} = \sum v_i c_{p,i}$$

Satz von Heß

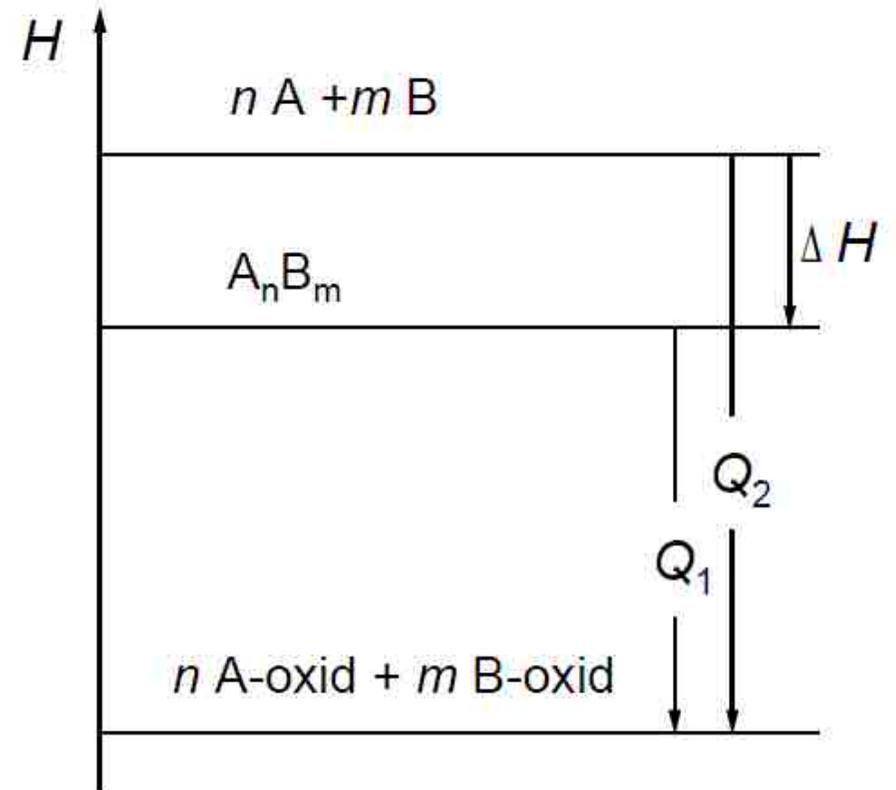
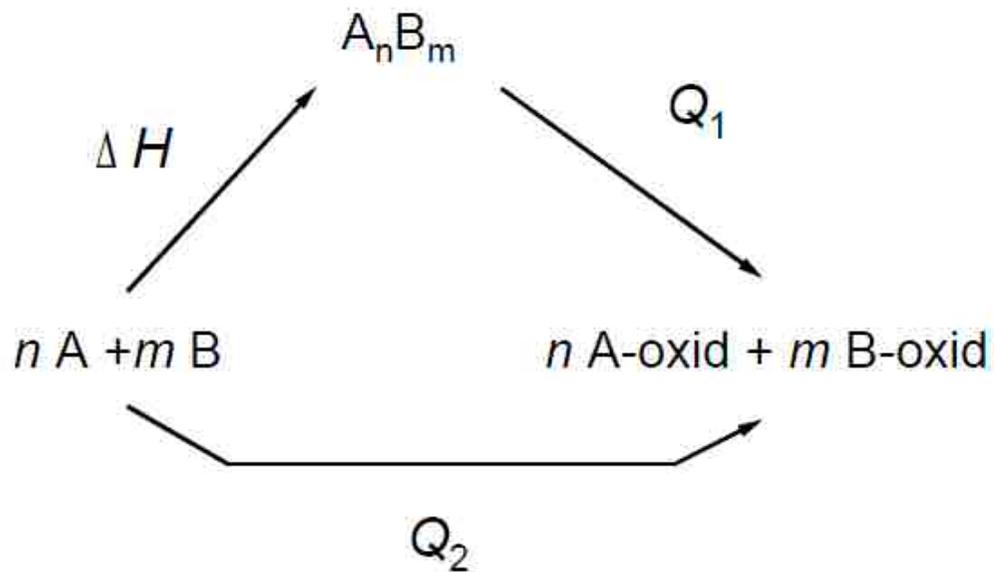
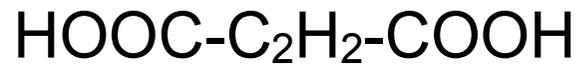


Abbildung 2.4: Veranschaulichung des Heßschen Satzes. Bestimmung einer Reaktionsenthalpie aus Verbrennungsenthalpien.

Praktikumsversuch:

Verbrennung von:



Cyclohexans.

Verbrennungswärmen aus:

$$\Delta U = Q_V = c_V \cdot \Delta T$$

$$\Delta U_{\text{molar}} = c_V \cdot \Delta T \cdot \frac{M}{m_s}$$

Eichung c_V mit Benzoes.
(Wasserwert $W_W = c_V$)

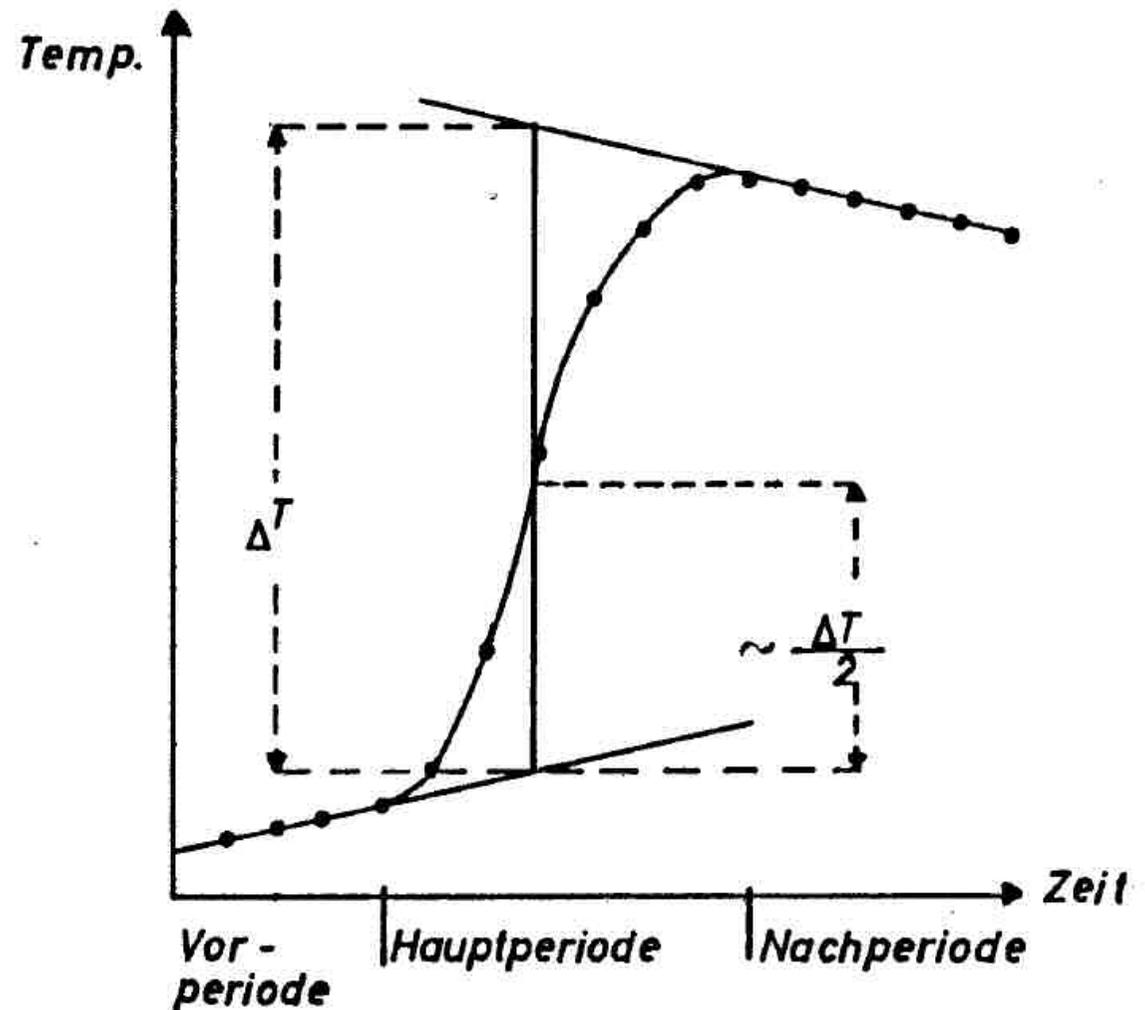


Abbildung 2.6: Vorgehen bei der Auswertung.

Aufgaben:

(1) $\Delta U_{\text{molar}}(\text{COOH}), \Delta U_{\text{molar}}(\text{CH}_2)$ aus $\Delta U_{\text{molar}}(\text{HOOC}-\text{C}_n\text{H}_{2n}-\text{COOH})$

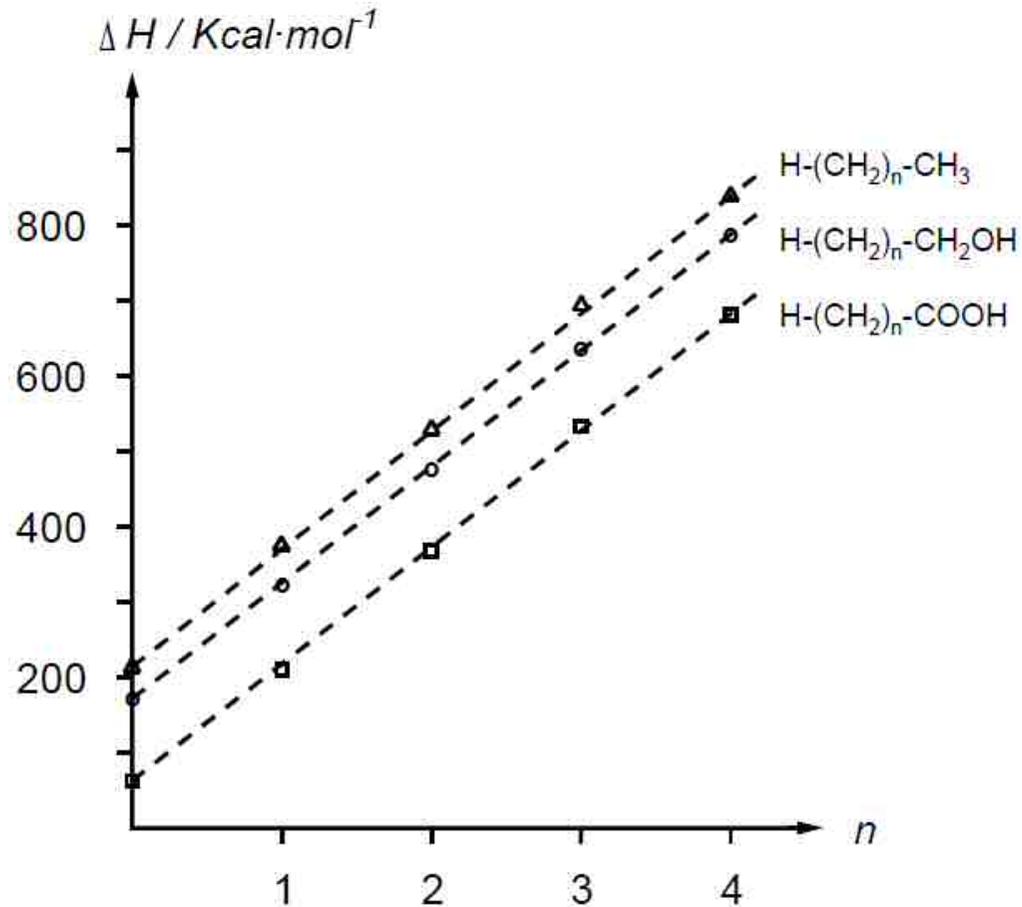


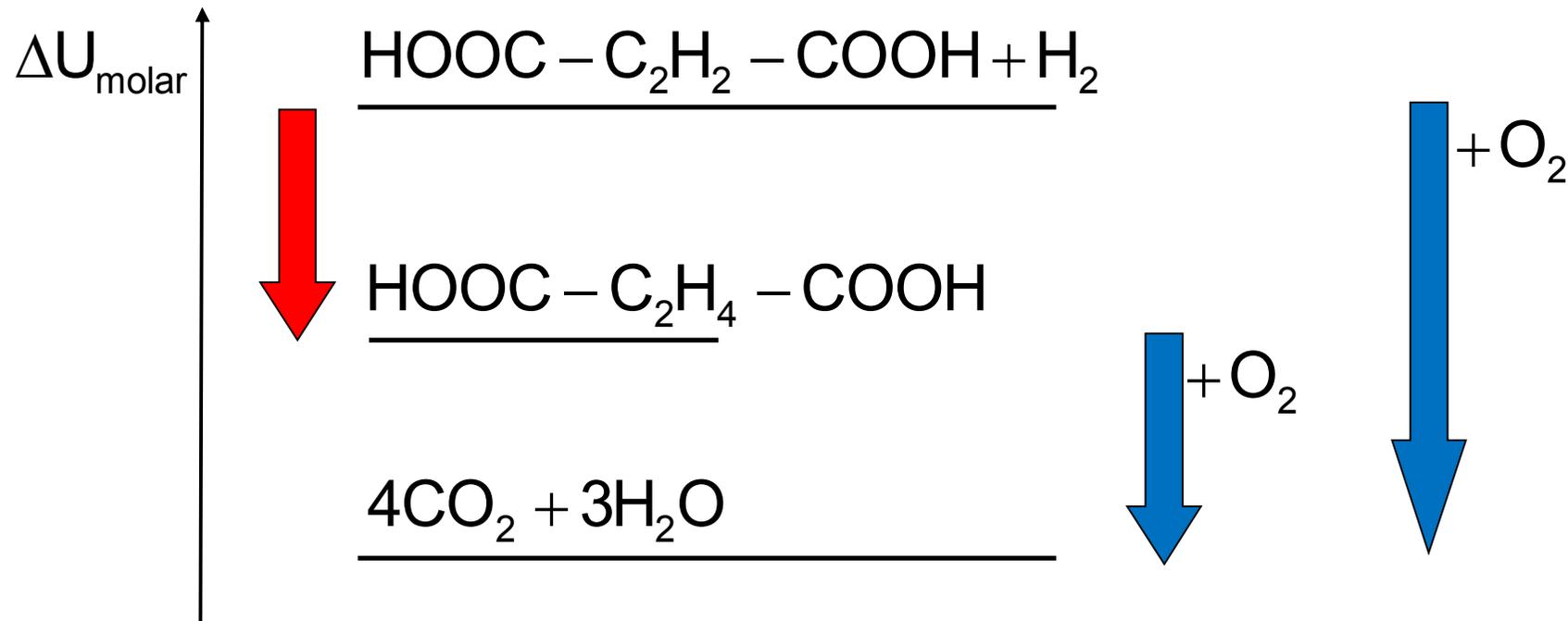
Abbildung 2.3: Molare Verbrennungsenthalpien homologer Reihen.

(2) Vergleiche:

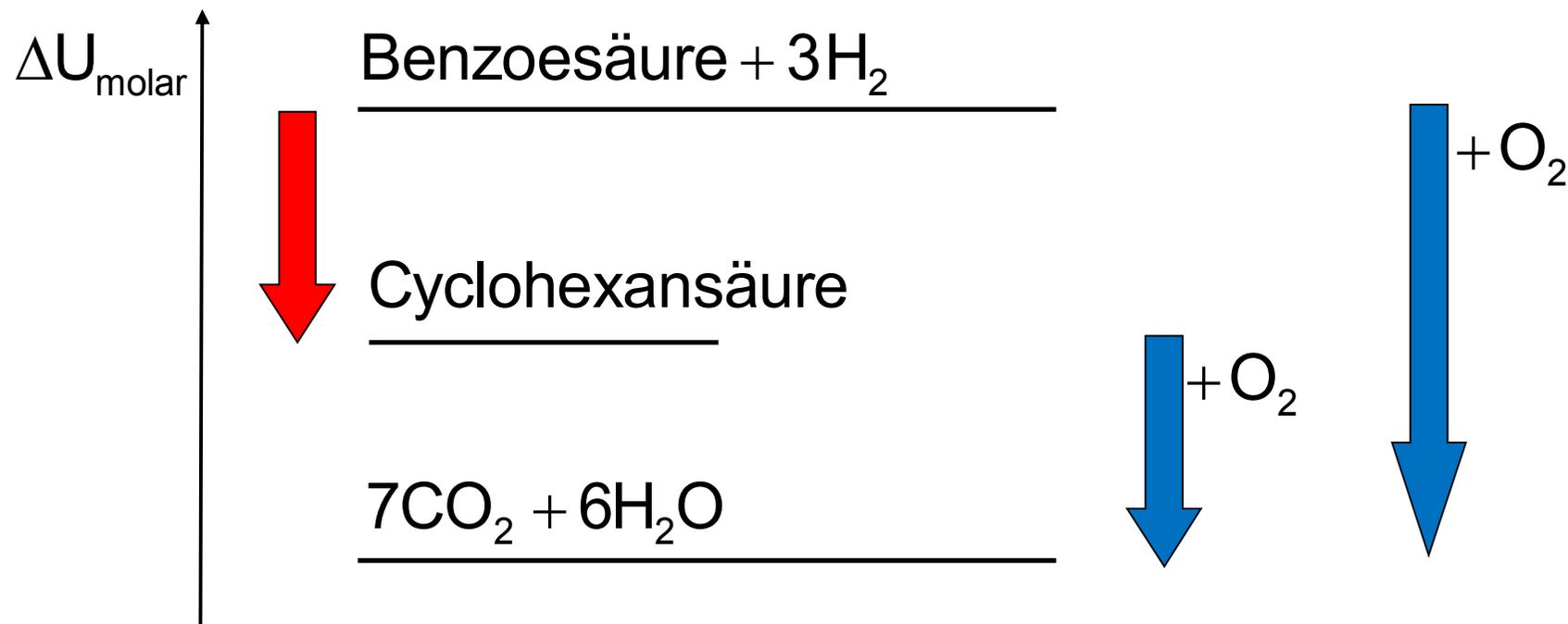
$$\Delta U_{\text{molar}} (\text{Cyclohexans.})_{\text{exp.}},$$

$$\Delta U_{\text{molar}} (\text{Cyclohexans.})_{\text{theoret.}} = \Delta U_{\text{molar}} (\text{COOH}) + 5 \cdot \Delta U_{\text{molar}} (\text{CH}_2) + \Delta U_{\text{molar}} (\text{CH})$$

(3) Bestimme Hydrierwärme aliphatischer Doppelbindungen:



(4) Bestimme Hydrierwärme aromatischer Doppelbindungen:



(5) Berechne Mesomerieenergie des Benzols

$$\Delta U_{\text{molar}} (\text{Mesomerie}) = \left| \Delta U_{\text{molar,Hydr.}} (\text{Benzoes.}) \right| - 3 \cdot \left| \Delta U_{\text{molar,Hydr.}} (=) \right| < 0$$