

A 6 Kalorimetrie

Aufgabe:

Mittels eines Flüssigkeitskalorimeters ist

- die Neutralisationsenthalpie von Salzsäure
- die Lösungsenthalpie von Na_2CO_3 (wasserfrei) und von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zu messen
- aus den Ergebnissen von b) ist die Hydratationsenthalpie von Na_2CO_3 zu berechnen.

Grundlagen:

Ein Kalorimeter ist eine Vorrichtung zur quantitativen Bestimmung von Wärmemengen, deren Messung auf eine Temperaturänderung zurückgeführt wird, welche ein Wärmeträger - hier Wasser - erfährt. Es gilt

$$Q = (C_K + c_W m_W) \cdot \Delta T \quad (1)$$

Q [J]:	zugeführte Wärmemenge
C_K [JK ⁻¹]:	Wärmekapazität des Kalorimeters
c_W [Jg ⁻¹ K ⁻¹]:	spezifische Wärme der Kalorimeterflüssigkeit
m_W [g]:	Wassermenge im Kalorimeter
ΔT [K]:	Temperaturänderung im Kalorimeter

C_K in Gl. (1) ist meist unbekannt und wird durch Kalibrierung bestimmt. Hierzu führt man eine definierte Wärmemenge zu, z.B. Joulesche Wärme über einen Tauchsieder. Damit ergibt sich für Gl. (1):

$$Q = UIt = (C_K + c_W m_W) \cdot \Delta T_{\text{Eich}} \quad (2)$$

U [V]:	Spannung
I [A]:	Stromstärke
t [s]:	Zeitdauer, in der Strom I fließt

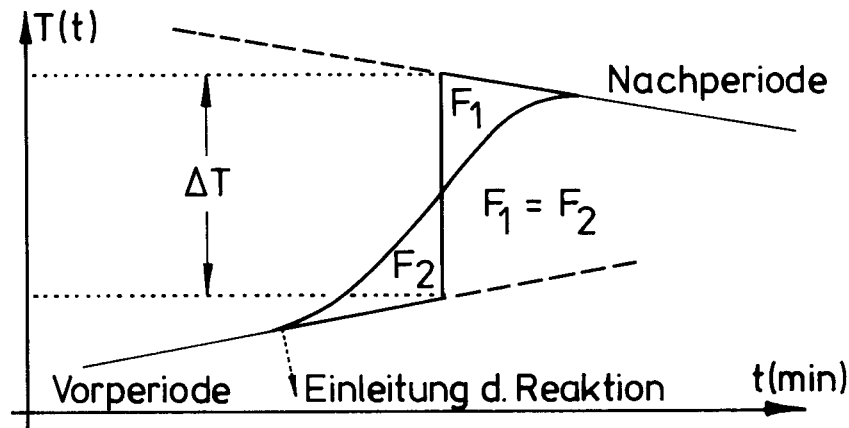
Das elektrische Wärmeäquivalent ist $1 \text{ VAs} = 1 \text{ Ws} = 1 \text{ J}$.

Das mechanische Wärmeäquivalent ist $1 \text{ cal} = 4,185 \text{ J}$.

Weil der Wärmeaustausch nicht unendlich schnell erfolgt, muss man T als Funktion der Zeit messen.

ΔT wird nach dem Flächenausgleichsverfahren bestimmt (**Abb. 1**).

Abb. 1:



Neutralisationsenthalpie ΔH_N^* von HCl:

Bei der Vereinigung einer Säure und einer Base wird die Neutralisationsenthalpie frei. Diese ist bei konstantem Druck während der Reaktion gleich der Neutralisationswärme. Bei der Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base vereinigen sich die H^+ - und OH^- -Ionen zu Wassermolekülen, d.h. die Neutralisationsenthalpie ist gleich der Bildungsenthalpie des Wassers aus den genannten Ionen. Man erhält also bei verschiedenen Säuren und Basen die gleiche Neutralisationsenthalpie. Allerdings gilt dies nur für verdünnte Lösungen. Bei konzentrierten Lösungen muss man noch andere Beiträge, z.B. die Verdünnungsenthalpie berücksichtigen. Daher kann H über eine Messung der Neutralisationswärme bestimmt werden.

$$Q = n \cdot \Delta H_N^* = (C_K + c_W m_W) \cdot \Delta T \quad (3)$$

n [mol]: Zahl der Mole gebildeten Wassers (g-mol)

ΔH_N^* [JEmol⁻¹]: Neutralisationsenthalpie ohne Berücksichtigung der Verdünnungsenthalpie

Aus den Gl. (2) und (3) folgt:

$$|\Delta \bar{H}_{N^*}| = \frac{1}{n} UI t \frac{\Delta T}{\Delta T_{Eich}} \quad (4)$$

Unter Berücksichtigung der Verdünnungsenthalpie ΔH_d ergibt sich

$$\Delta \bar{H}_N = \Delta \bar{H}_{N^*} - \Delta H_d \quad (\text{Index d = dilution}) \quad (5)$$

Hydratations- und Lösungsenthalpie

Löst man n Mole eines Stoffes in einem Lösungsmittel, so ergibt sich pro Mol des gelösten Stoffes die Enthalpieänderung $\Delta \bar{H}_L$ (= Lösungsenthalpie). $\Delta \bar{H}$ kann ≥ 0 sein. Nach der üblichen Vorzeichen-Definition ist $\Delta H > 0$, wenn von außen Wärmeenergie zugeführt werden muss, um die Temperatur konstant zu halten.

Die Hydratationsenthalpie $\Delta \bar{H}_{Hydr.}$ ist die Bildungsenthalpie des festen Hydrats aus einem Mol des festen wasserfreien Salzes und Wasser.

$\Delta \bar{H}_{Hydr.}$ kann als Summe der jeweiligen molaren Lösungsenthalpien $\Delta \bar{H}_L^{Salz}$ des festen wasserfreien Salzes und $\Delta \bar{H}_L^{Hydr.}$ des festen Salzhydrats bestimmt werden:

$$\Delta \bar{H}_{Hydr.} = \Delta \bar{H}_L^{Salz} - \Delta \bar{H}_L^{Hydr.} \quad (6)$$

$\Delta \bar{H}_L^{Salz}$ und $\Delta \bar{H}_L^{Hydr.}$ werden kalorimetrisch bestimmt.

Analog zu Gl. (3) gilt:

$$Q = n \cdot \Delta \bar{H}_L^{Salz} = (C_K + c_W m_W) \cdot \Delta T^{Salz}; \quad \Delta T^{Salz} > 0 \quad (7)$$

$$Q = n \cdot \Delta \bar{H}_L^{Hydr.} = (C_K + c_W m_W) \cdot \Delta T^{Hydr.}; \quad \Delta T^{Hydr.} < 0 \quad (8)$$

wobei jeweils die gleiche Molzahl n Na_2CO_3 und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ aufgelöst wird. C_K wird wieder durch Eichung mit Joulescher Wärme aus einem Tauchsieder bestimmt (s. Gl. (2)).

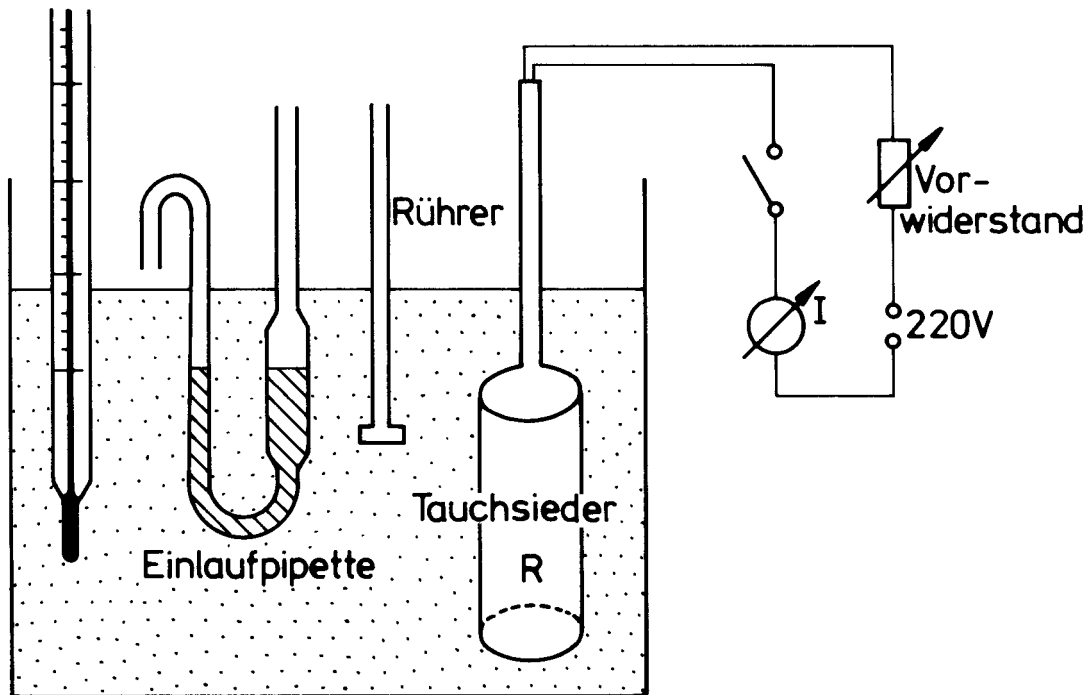
Aus den vorstehenden Gleichungen erhält man:

$$|\Delta \bar{H}_L^{\text{Salz}}| = \frac{R \cdot I^2 \cdot t}{n} \cdot \frac{\Delta T^{\text{Salz}}}{\Delta T^{\text{Eich}}}; \quad \Delta \bar{H}_L^{\text{Salz}} < 0 \quad (9)$$

$$|\Delta \bar{H}_L^{\text{Hydr.}}| = \frac{\Delta T^{\text{Hydr.}}}{\Delta T^{\text{Salz}}} \cdot \Delta \bar{H}_L^{\text{Salz}}; \quad \Delta \bar{H}_L^{\text{Hydr.}} > 0 \quad (10)$$

Durchführung:

In **Abb. 2** ist der Versuchsaufbau für die Neutralisation schematisch dargestellt:



Als Kalorimetergefäß dient ein Dewar, der mit 600 g destilliertem Wasser gefüllt wird. Die Einlaufpipette wird mit 50 g destilliertem Wasser gefüllt und mit dem Tauchsieder, dem Rührer und dem Thermometer in das Dewargefäß eingesetzt.

Zur Kalibrierung des Kalorimeters wird der Tauchsieder 120 Sekunden lang (Stoppuhr!) mit 0,8 A (genau ablesen) beheizt. Falls erforderlich, kann man am Vorwiderstand die Stromstärke nachregulieren. Vor Beginn des Heizvorgangs (Vorperiode) bis über dessen Ende hinaus (Nachperiode) wird jede Sekunde die Temperatur aufgenommen (rühren!), bis der Tauchsieder keine Wärme mehr an das Wasser abgibt. So erhält man eine Temperatur-Zeit-Kurve ($T(t)$ -Kurve).

Zur Messung der Neutralisationsenthalpie werden dann 6 g NaOH in den 600 g H₂O gelöst. Einlaufpipette mit 50 ml 2m HCl füllen und Säure unter Umrühren einblasen. $T(t)$ -Kurve bestimmen. Der Tauchsieder muss während der Neutralisation im Dewar bleiben.

Zur Bestimmung der Lösungswärmen wird der Versuchsaufbau nach **Abb. 2** benutzt, wobei die Einlaufpipette entfällt.

Man füllt das Kalorimeter mit 600 g destilliertem Wasser und eicht wie vorher beschrieben.

Man wiegt 10 g wasserfreies Na₂CO₃ und die gleiche Molzahl des Hydrats

Na₂CO₃ · 10 H₂O (= 26,98 g).

Es wird nun jeweils das wasserfreie und das wasserhaltige Salz gelöst und jeweils die $T = T(t)$ -Kurve bestimmt.

Auswertung:

Alle $T = T(t)$ -Kurven einschließlich der Kalibration sind aufzuzeichnen und die ΔT -Werte nach dem Flächenausgleichsverfahren zu bestimmen (Vorzeichen beachten).

Die Neutralisationsenthalpie ist nach Gl. (5) anzugeben, wobei $\Delta H_d = 1,883 \text{ kJmol}^{-1}$ eingesetzt wird.

Die kalorimetrisch bestimmten $\Delta \bar{H}_L^{\text{Salz}}$ - und $\Delta \bar{H}_L^{\text{Hydr.}}$ -Werte werden zur Ermittlung der Hydrationsenthalpie in Gl. (6) eingesetzt. Vorzeichen beachten! Man vergleiche die erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten!

Molekulargewichte: Na₂CO₃ 106 g/mol

Na₂CO₃ · 10 H₂O 286 g/mol

Was man wissen sollte:

Ideale Lösungen, Standardzustände, Gitterenergie und Löslichkeit fester Stoffe.

Zusatzfragen:

Warum ist Wasser ein gutes Lösungsmittel für ionische Verbindungen?

Erklären Sie, warum die Auflösung von Na₂CO₃ in Wasser unter Erwärmung und die

Auflösung von Na₂CO₃ · 10 H₂O unter Abkühlung erfolgt?

Fehlerrechnung A6

Welche Art der Fehlerabschätzung soll gemacht werden – Größtfehler oder Gaußsche Fehlerfortpflanzung? Bei diesem Versuch werden alle Werte nur einmal gemessen, eine statistische Information fehlt, deshalb ist die Größtfehlerabschätzung die Methode der Wahl. Alle gemessene Werte sind fehlerbehaftet - U , I , t , n , ΔT , ΔT_E . Die Messfehler ΔU , ΔI sind auf dem Stelltrafo zu finden. $\Delta(\Delta T)$ und $\Delta(\Delta T_E)$ sollen aus der Anleitung des Multimeters entnommen werden. Δt und Δn werden abgeschätzt (zu Δn können auch Stoffverluste beitragen).

ΔH ist ein Produkt verschiedener Variablen. In diesem Fall vereinfacht sich Formel der Größtfehlerabschätzung

$$\Delta f(x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta x_i \right| = |f| \sum_{i=1}^n \left| \frac{\Delta x_i}{x_i} \right|$$

Δx_i sind absolute Fehler, $\frac{\Delta x_i}{x_i}$ sind relative Fehler der direkt gemessenen Variablen x_i . Als eine Übung kann man diese Formel für eine einfache Funktion $f = \frac{xy}{z}$ beweisen.

In Protokoll sollen alle Graphen $T(t)$ präsent sein, mit aufgetragenen ΔT . Die Datentabellen sind nicht notwendig. Die gemessenen Reaktionsenthalpien sollen mit Literaturwerten verglichen werden.