

## Kalorimetrische Bestimmung der Lösungsenthalpie eines Salzes, sowie der Neutralisationsenthalpie

### Aufgabenstellung:

Ermitteln Sie nach elektrischer Kalibrierung eines anisothermen Kalorimeters:

- a) die spez. Lösungsenthalpie  $\Delta_c H_{sp}$  eines Salzgemisches in Wasser
- b) die Neutralisationsenthalpie bei der Umsetzung einer verdünnten Base mit einer verdünnten Säure

### Grundlagen:

Ein Kalorimeter ist ein Gerät zur Messung von Wärmemengen, die beim Ablauf von chemischen oder physikalischen Vorgängen zwischen Systemen ausgetauscht wird. Es gibt die adiabatischen Kalorimeter und die Wärmeflusskalorimeter. Es gibt allerdings keine Materialien, welche eine vollständige Wärmeisolation und damit einen adiabatischen Vorgang ermöglichen. Es kann nur versucht werden den Wärmeaustausch mit der Umgebung so minimal wie möglich zu halten. Das adiabatische Kalorimeter kann noch in drei verschiedenen Kalorimeterarten unterteilt werden. Bei allen drei Arten ist am Anfang des Versuch die Temperatur des Kalorimeters auf die Temperatur der Umgebung einzustellen. Bei dem Isothermen Kalorimeter ist ein entgegen gerichteter, leicht messbarer Vorgang zur Kompensation des Wärmeaustausches, somit ändert sich die Temperatur des Kalorimeters nicht. Das quasiadiabatische Kalorimeter bedient sich eines Hilfssystems, wobei die Temperatur des Kalorimeters zu jedem Zeitpunkt die Temperatur des Hilfssystems ist. Bei dem vorliegenden Versuch benutzt man ein anisothermes Kalorimeter. Bei diesem ändert sich die Temperatur des Kalorimeters zeitlich.

Es gilt  $dq = c_p \cdot dT$

Zur Bestimmung der Wärmekapazität  $c_p$  wird eine elektrische Kalibrierung des Kalorimeters durchgeführt. Dabei wird eine bestimmte Menge an Wasser in dem Kalorimeter elektrisch beheizt, wobei Spannung, Stromstärke und Dauer der Heizperiode bis zum Erreichen einer bestimmten Temperaturänderung gemessen werden.

Es gilt  $q = U \cdot I \cdot t$

$$\Delta q = c_p \cdot \Delta T$$

Daraus ergibt sich  $c_p (WK) = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T}$

und für das Kalorimeter ohne Wasser  $c_p (K) = c_p (WK) - m_w \cdot c_w$

Zur Ermittlung der spezifischen Lösungsenthalpie eines Salzes wird eine zuvor abgewogene Menge des Salzes in eine bestimmte Menge Wasser gegeben und die Temperaturänderung gemessen, es gilt:

$$\Delta_L h = c_p (WK) \cdot \Delta T$$

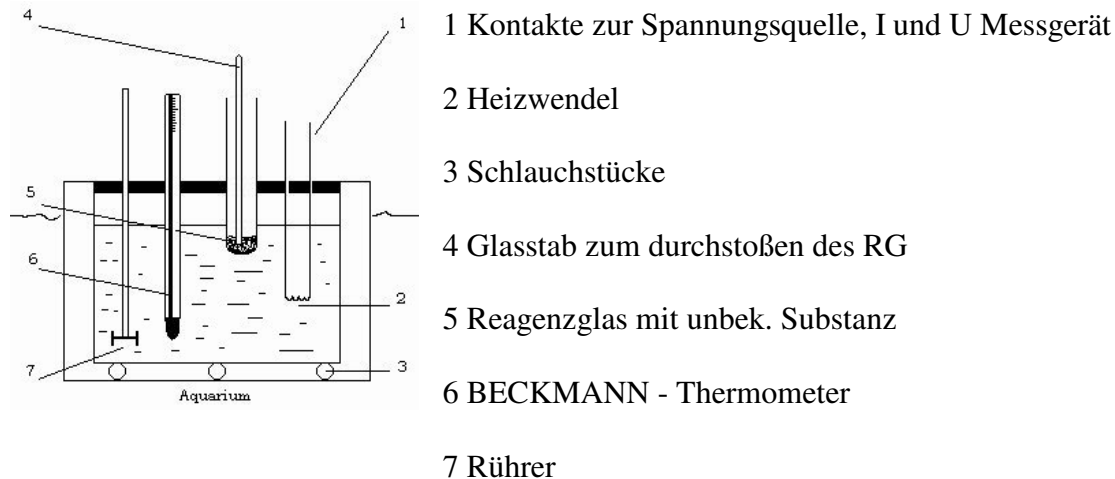
Wenn die gleiche Menge Wasser wie bei der Kalibrierung verwendet wurde kann man für  $c_p$  auch gleich den bei der Kalibrierung ermittelten Wert für  $c_p(WK)$  verwenden. Zur Ermittlung der spezifischen Lösungsenthalpie muss man die ermittelte Lösungsenthalpie auch durch die eingesetzte Masse teilen:  $\Delta_L H_{sp} = \Delta_L h / m_{Salz}$

Zur Ermittlung der Neutralisationsenthalpie verfährt man ähnlich: eine der beiden Lösungen, Säure oder Base, wird in das Kalorimeter gegeben und dann die zweite Lösung hinzugefügt.

Aus der gemessenen Temperaturänderung ergibt sich die Neutralisationsenthalpie (Reaktionsenthalpie) gemäß:

$$\Delta_N h = (c_W + c_K) \cdot \Delta T$$

#### Aufbau des anisothermen Kalorimeters:



#### Durchführung:

Der Aufbau ist für alle Versuche, mit geringen Änderungen der Versuche 2 und 3, der Skizze zu entnehmen.

##### 1) Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters:

- dem Kalorimeter mittels Gleichstrom, über eine Heizspirale eine gewisse Wärmemenge zuführen (Wassereinwaage ca: 200g)
- Temperaturgang vor, während und nach dem Heizen aufnehmen (Temperaturerhöhung ca. 0,5-1K → Heizdauer ca. 10min, I=0,6 bis 0,8A)
- U und I Werte möglichst genau bestimmen und nicht verändern

##### 2) Bestimmung der Lösungsethalpie:

- ca. 200g Wasser in einem Becherglas einwiegen
- das Becherglas soll thermisch isoliert auf Gummischläuchen stehen
- im Reagenzglas befinden sich 3-4g des Salzgemisches
- es ist darauf zu achten, dass die gesamte Salzmenge gelöst wird, beim Durchstoßen des Reagenzglasbodens mit dem bereitgestellten Glasstab

##### 3) Bestimmung der Neutralisationsenthalpie

- die Lösungen von Säure und Base im Aquarium vortemperieren
- bei Temperaturkonstanz die Säure in das Becherglas geben und die Vorperiode aufnehmen
- Hauptperiode durch die Basenzugabe einleiten
- Temperaturänderung aufnehmen

### Berechnungen:

Werte für die Temperaturänderungen aus den beigelegten Diagrammen entnommen!

### Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters:

$$m_{\text{Wasser}} = 232,7 \text{ g}$$

$$t = 13 \text{ min} = 780 \text{ s}$$

$$\Delta T = 0,64 \text{ K}$$

$$U = 1,87 \text{ V}$$

$$I = 0,495 \text{ A}$$

$$c_p(W) = 4,19 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{g}}$$

$$\underline{\underline{c_p(WK) = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} = (1128,14) \frac{\text{J}}{\text{K}}}}$$

$$\underline{\underline{c_p(K) = c_p(WK) - c_{p,sp}(W) \cdot m_W = 1128,14 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 4,19 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{g}} \cdot 232,7 \text{ g} = (153,13) \frac{\text{J}}{\text{K}}}}$$

### Bestimmung der Löslichkeitsenthalpie:

$$m_{\text{Salz}} = 2,9753 \text{ g}$$

$$\Delta T = 0,66 \text{ K}$$

$$\Delta_L h = c_p(WK) \cdot \Delta T = 744,57 \text{ J}$$

$$\underline{\underline{\Delta_L H = \frac{\Delta_L h}{m_S} = 250,25 \frac{\text{J}}{\text{g}}}}$$

### Bestimmung der Neutralisationsenthalpie:

$$m_S = 100 \text{ g}$$

$$m_B = 100 \text{ g}$$

$$\Delta T = 1,2 \text{ K}$$

$$c_p(W) = m_W \cdot c_{p,sp} = 200 \text{ g} \cdot 4,19 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{g}} = 838 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$c_p(WK) = c_p(W) + c_p(K) = 991,12 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\underline{\underline{\Delta_N h = -c_p(WK) \cdot \Delta T = -1189,34 \text{ J}}}$$

### Fehlerrechnung:

Messgeräte, wie das Beckmann-Thermometer sowie das Spannungs- bzw. Strommessgerät sind relativ genau, deshalb sind die Hauptfehler anderen Quellen zuzuschreiben. Die größten Fehler ergeben sich wohl aus dem Ermitteln der Temperaturdifferenzen aus den Zeichnungen (Flächengleichheit) und dem genauen Ablesen der Temperaturen während des oft Sprunghaften Anstiegs der Temperaturen bei Zugabe des Salzes, bzw. nach Zugabe der Base zur Säure.

Des weiteren wurde bei der Bestimmung von  $c_p(\text{WK})$  das Reagenzglas und der Glasstab nicht berücksichtigt. Deren Wärmekapazität sei aber vernachlässigbar klein.

1)

$$\begin{array}{ll} I=0,495 \text{ A} & \Delta I=0,0001 \text{ A} \\ U=1,87 \text{ V} & \Delta U=0,01 \text{ V} \\ t=780 \text{ s} & \Delta t=1 \text{ s} \\ \Delta T=0,64 \text{ K} & \Delta(\Delta T)=0,005 \text{ K} \\ m=232,7 \text{ g} & \Delta m = 0,1 \text{ g} \end{array}$$

$$\Delta c_p(\text{WK}) = \left| \frac{I \cdot t}{\Delta T} \right| \cdot \Delta U + \left| \frac{U \cdot t}{\Delta T} \right| \cdot \Delta I + \left| \frac{U \cdot I}{\Delta T} \right| \cdot \Delta t + \left| -\frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T^2} \right| \cdot \Delta(\Delta T)$$

$$\underline{\underline{\Delta c_p(\text{WK})}} = 6,03 + 0,23 + 1,45 + 8,81 = 16,52 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\frac{\Delta c_p(\text{WK})}{c_p(\text{WK})} = 0,0146 = 1,46\%$$

$$c_p(\text{K}) = c_p(\text{WK}) - c_{sp,p}(\text{W}) \cdot m_{\text{W}}$$

$$\Delta c_{\text{W}} = \left| \frac{\partial c_{\text{W}}}{\partial m} \right| \cdot \Delta m = c_{sp,p}(\text{W}) \cdot \Delta m = 0,419 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\underline{\underline{\Delta c_p(\text{K})}} = 16,52 + 0,419 = 16,94 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

2)

$$\Delta_L H = \frac{c_p(\text{WK}) \cdot \Delta T}{m_{\text{Salz}}}$$

$$c_p(\text{WK}) = 1128,14 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad \Delta c_p(\text{WK}) = 16,94 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$\Delta T = 0,66 \text{ K} \quad \Delta(\Delta T) = 0,005 \text{ K}$$

$$m_{\text{Salz}} = 2,9753 \text{ g} \quad \Delta m = 0,001 \text{ g}$$

$$\Delta(\Delta_L H) = \left| \frac{\Delta T}{m_S} \right| \cdot \Delta c_p(WK) + \left| \frac{c_p(WK)}{m_S} \right| \cdot \Delta(\Delta T) + \left| -\frac{c_p(WK) \cdot \Delta T}{m_S^2} \right| \cdot \Delta m_S$$

$$\Delta(\Delta_L H) = 3,76 + 1,9 + 0,08 \frac{J}{g} = 5,74 \frac{J}{g}$$

$$\frac{\Delta(\Delta_L H)}{\Delta_L H} = 0,023 = 2,3\%$$

3)

$$c_p(WK) = 991,12 \frac{J}{K}$$

$$\Delta T = 1,2K$$

$$\Delta c_p(WK) = 16,94 \frac{J}{K}$$

$$\Delta(\Delta T) = 0,005K$$

$$\Delta_N h = -(c_p(WK)) \cdot \Delta T$$

$$\Delta(\Delta_N h) = \left| -(|\Delta T| \cdot \Delta c_p(WK) + |c_p(WK)| \cdot \Delta(\Delta T)) \right|$$

$$\Delta(\Delta_N h) = 25,28J$$

$$\frac{\Delta(\Delta_N h)}{\Delta_N h} = 0,021 = 2,1\%$$

### Zusammenfassung

$$c_p(WK) = (1128,14 \pm 16,52) \frac{J}{K}$$

$$c_p(K) = (153,13 \pm 16,94) \frac{J}{K}$$

$$\Delta_L H = (250,25 \pm 5,74) \frac{J}{g}$$

$$\Delta_N H = (-1189,34 \pm 25,28)J$$