

Grundpraktikum Physikalische Chemie
Studiengang: Chemie-Ingenieurwesen
Technische Universität München SS 2003

Protokoll zum Versuch 3.1

Kalorimetrie

Gruppe 3
Kim Langbein
Oliver Gobin

11 April 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	1
2	Theoretischer Hintergrund	1
2.1	Themodynamische Größen	1
2.2	Der Kalorimeter	1
2.3	Neutralisationsenthalpie von Salzsäure	2
2.4	Hydratations- und Lösungsenthalpie eines Salzes	2
3	Versuchsdurchführung	3
4	Auswertung und Diskussion	4
4.1	Neutralisationsenthalpie von Salzsäure	4
4.2	Lösungswärme von Ammoniumchlorid	4
4.3	Fehlerrechnung und Fehlerbetrachtung	5
4.3.1	Fehlerrechnung	5
4.3.2	Fehlerbetrachtung	5
5	Anhang	6

1 Aufgabenstellung

Mittels eines Flüssigkeitskalorimeters ist die Neutralisationsenthalpie von Salzsäure und die Lösungsenthalpie von NH_4Cl zu bestimmen.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Thermodynamische Größen

In diesem Versuch werden die Energieänderungen gemessen, die von verschiedenen Größen abhängen können:

$$F = f(p, V, T) \quad (1)$$

Hält man das Volumen konstant, so wird die Änderung der inneren Energie gemessen, bzw die Wärmekapazität C_v :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

Bei konstanten Druck erhält man die Änderung der Enthalpie:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

2.2 Der Kalorimeter

Mit einem Kalorimeter lassen sich Wärmemengen, die z. B. bei einer chemischen Reaktion umgesetzt werden, quantitativ bestimmen. Die Wärmemenge ergibt sich als

$$Q = (C_K + c_W \cdot m_W) \cdot \Delta T = C_{S_{ys}} \cdot \Delta T \quad (4)$$

mit der Wärmemenge Q , der Wärmekapazität C_K des Kalorimeters, der spezifischen Wärmekapazität c_W der Kalorimeterflüssigkeit (hier Wasser), der Menge der Kalorimeterflüssigkeit m_W und ΔT , der gemessenen Temperaturänderung. $C_{S_{ys}}$ entspricht der Wärmekapazität des gesamten Systems, dem des Wassers und der des Kalorimeters.

Zur Bestimmung von $C_{S_{ys}}$ fährt man eine Eichmessung durch, indem man z.B. über eine elektrische Heizung eine genau definierte Wärmemenge zuführt

$$Q = RI^2t = C_{S_{ys}} \cdot \Delta T_{eich} \quad (5)$$

mit dem ohmschen Widerstand R der elektrischen Heizung, durch den in dem Zeitraum t der Strom I fließt. Für $C_{S_{ys}}$ ergibt sich daher:

$$C_{S_{ys}} = \frac{I^2 \cdot R \cdot t}{\Delta T} \quad (6)$$

Da nun die Gesamtwärmekapazität des Systems (dazu gehört auch die elek. Heizung) bekannt ist, kann man mit Gleichung (4) versch. Wärmemengen bestimmen.

Der hier verwendete Kalorimeter tauscht Wärme mit der Umgebung aus, er ist nicht isotherm oder adiabatisch, daher muss der Wärmeverlust während des Versuchs an die Umgebung rechnerisch oder, wie hier gemacht wurde, zeichnerisch berücksichtigt werden.

Zeichnerisch lässt sich dies mit dem Flächenausgleichsverfahren, durch extrapolation der erhaltenen Geraden der Vor- und Nachperioden des Versuchs, bewerkstelligen. Man erhält eine gute Näherung für ΔT unter Berücksichtigung des Wärmeverlustes.

Rechnerisch erhält man die Temperaturdifferenz in erster Näherung aus dem Newtonschen Abkühlgesetz:

$$\frac{dT}{dt} = K \cdot (T_0 - T(t)) \quad (7)$$

mit der Temperatur $T(t)$ des Kalorimeters zum Zeitpunkt t und der Abkühlkonstante K , die nur konstant ist solange $T_0 - T < 6K$ ist.

2.3 Neutralisationsenthalpie von Salzsäure

Bei der Vereinigung einer Säure und einer Base wird die Neutralisationsenthalpie frei, welche bei konstanten Druck der Neutralisationswärme entspricht. Wenn es sich, wie in diesem Fall, um eine starke Säure und eine starke Base handelt, entspricht die Neutralisationsenthalpie der Bildungsenthalpie des Wassers aus OH^- - und H_3O^+ -Ionen, sofern die Lösung stark verdünnt ist. Bei konzentrierten Lösungen ist u.a. die sog. Verdünnungsenthalpie zu berücksichtigen. Es ergibt sich unter Berücksichtigung der Verdünnungsenthalpie:

$$C_{Sys} \cdot \Delta T_{verd.} + n \cdot \Delta H_{verd.} + n \cdot \Delta H_{neutr.} = 0 \quad (8)$$

2.4 Hydratations- und Lösungsenthalpie eines Salzes

Wenn ein Salz gelöst wird, wird in einigen Fällen Energie frei (exothermer Vorgang) und in anderen Fällen wird Energie aufgenommen (endothermer Vorgang). Der Lösungsvorgang eines Salzes in einem Lösemittel wird dabei in zwei Schritte unterteilt.

1.Schritt: Das Salz liegt vor dem Lösen in kristalliner Form vor. Zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen eines Salzkristalls herrschen starke Anziehungskräfte. Zur Aufspaltung des Kristallgitters müssen diese Kräfte überwunden werden. Die hierzu nötige Energie wird Gitterenergie genannt. Die Gitterenergie wird dem Lösemittel entzogen, wodurch sich die Lösung stark abkühlt. Da beim Aufspalten des Kristallgitters Energie benötigt wird, handelt es sich um einen endothermen Vorgang.

2.Schritt: Die abgespaltenen Ionen umgeben sich mit einer Hülle aus Lösemittelmolekülen (Solvathülle). Dieser exotherme Vorgang wird Solvation genannt. Die hierbei an das Lösemittel abgegebene Energie heißt Solvatationsenergie. Handelt es sich bei dem Lösemittel um Wasser, spricht man von Hydratation bzw. Hydratationsenergie.

Beide obengenannten Prozesse laufen parallel zueinander ab. Überwiegt die Gitterenergie, so ist der Gesamtvorgang des Lösens endotherm. Im umgekehrten Fall hat die Lösungsenthalpie ein negatives Vorzeichen (exotherm). Jedoch kann die Reaktion freiwillig ablaufen, selbst wenn die

Lösungsenthalpie des Salzes endotherm ist. Dafür muss die freie Enthalpie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ betrachtet werden, welche bei der Zunahme der Entropie kleiner wird. Ist $\Delta G < 0$ so läuft die Reaktion freiwillig ab, sie ist exergonisch, im Falle von $\Delta G > 0$ läuft sie nicht freiwillig ab, sie ist endergonisch.

Gesucht ist die Lösungsenthalpie des Salzes, die folgender Energieerhaltung entsprechen muss:

$$C_{Sys} \cdot \Delta T_{loes.} + n \cdot \Delta H_{loes.} = 0 \quad (9)$$

Die Wärmekapazität des Systems (achtung hier handelt es sich um ein anderes System als im ersten Versuch) und die Temperaturänderung infolge der Lösung des Salzes, werden im Versuch bestimmt und man erhält die gesuchte Lösungsenthalpie.

3 Versuchsdurchführung

Das Thermostat wurde auf die Stufe 3 eingestellt und das Kühlwasser nicht zu stark aufgedreht. 25 ml 1-molare Natronlauge wurden in 225 ml dest. Wasser pipettiert und mit einem Stopfen im Thermostat etwa eine halbe Stunde auf ca. 25 °C temperiert. Ebenso 25 ml 1-molare Salzsäure. Nun wurde der Temperatenausgleich abgewartet (dauert ca. eine halbe Stunde). Dann wurde die verdünnte Natronlauge ins Kalorimetergefäß gegeben und die Temperatur 10 Minuten lang in einminuten Schritten auf dem Präzisions-Thermometer verfolgt (Vorperiode). Danach wurde die Säure zugegeben und der rasche Temperaturanstieg beobachtet (Hauptperiode), der nach ca. 20 sec beendet war. Als die Temperatur konstant blieb, wurde 10 Minuten lang weiterbeobachtet (Nachperiode). Nun wurde die elektrische Eichung zur Bestimmung der Wärmekapazität C durchgeführt. Die elektrische Heizung wurde eingeschaltet und ein Strom von 1 A eingestellt und ca. 10 Minuten geheizt (Vorperiode). Dann wurde noch die Nachperiode beobachtet.

Das selbe Verfahren führt man auch mit Ammoniumchlorid (8 g) durch. Die Hauptperiode dauerte länger als beim vorherigen Versuch.

Wichtig: Zwischendrin im Kalorimeter rühren, damit sich die Wärme im ganzen Gefäß verteilt.

4 Auswertung und Diskussion

Der Versuch wird nicht adiabatisch ausgeführt, daher ist der Wärmeaustausch mit der Umgebung nicht zu vernachlässigen, und es müssen Vergleichsmessungen durchgeführt werden.

4.1 Neutralisationsenthalpie von Salzsäure

Die Molzahl von Salzsäure ergibt sich zu:

$$n_{HCl} = \frac{1\text{mol}}{1000\text{ml}} \cdot 25\text{ml} = 0,025\text{mol}$$

Mit den, aus den Messdaten (siehe Tabelle 1) mit Hilfe des Flächenausgleichsverfahrens, erhaltenen Temperaturdifferenzen $\Delta T_{eich.} = 0,63\text{K}$ und $\Delta T_{neutr.} = 1,09\text{K}$ und dem vorgegebenen Wert der Verdünnungsenthalpie $\Delta H_{verd.} = -2,68\text{kJ/mol}$ ergibt sich aus (8) mit (4):

$$\begin{aligned} C_{Sys1} &= \frac{1A^2 \cdot 1\Omega \cdot 600s}{0,63K} = 952,38\text{J/K} \\ \Delta H_{neutr.} &= -(\Delta H_{molar} - \Delta H_{verd.}) = -\frac{RI^2t}{n_{HCl}} \cdot \frac{\Delta T_{neutr.}}{\Delta T_{eich.}} - \Delta H_{verd.} \\ &= -\frac{1A^2 \cdot 1\Omega \cdot 600s}{0,025\text{mol}} \cdot \frac{1,09K}{0,63K} + 2,68 \cdot \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ &= -38,84 \pm 1,19 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Wegen $\Delta H < 0$ handelt es sich um einen exothermen Vorgang, d.h. es wird Wärme freigesetzt, bzw. der Umgebung zugeführt.

4.2 Lösungswärme von Ammoniumchlorid

Es ergibt sich für die Molzahl von Ammoniumchlorid:

$$n_{NH_4Cl} = \frac{8\text{g}}{53,5\text{g}} \cdot \text{mol} = 0,15\text{mol}$$

Analog zu der Rechnung der Neutralisationsenthalpie von Salzsäure, ergibt sich mit den Temperaturdifferenzen $\Delta T_{loes.} = -1,80\text{K}$ und $\Delta T_{eich.} = 0,82\text{K}$ aus (9) mit (4):

$$\begin{aligned} C_{Sys2} &= \frac{1A^2 \cdot 1\Omega \cdot 720s}{0,82K} = 878,049\text{J/K} \\ \Delta H_{loes.} &= -\Delta H_{molar} = -\frac{RI^2t}{n_{NH_4Cl}} \cdot \frac{\Delta T_{neutr.}}{\Delta T_{eich.}} \\ &= -\frac{1A^2 \cdot 1\Omega \cdot 720s}{0,15\text{mol}} \cdot \frac{-1,80K}{0,82K} \\ &= 10,537 \pm 0,103 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Hier handelt es sich um einen endothermen Vorgang, der allerdings spontan abläuft und daher exergonisch ist, siehe Abschnitt 2.4.

4.3 Fehlerrechnung und Fehlerbetrachtung

4.3.1 Fehlerrechnung

Im Laufe des Versuches und der Auswertung traten folgende Fehler auf:

1. Die Ungenauigkeit σ_I des Eichstroms ($I = 1 \pm 0,01\text{A}$)
2. Zeitungenauigkeit σ_t ($t = 60 \pm 1\text{s}$)
3. Aus dem Flächenausgleichsverfahren geschätzter Temperaturfehler ($\pm 0,1\text{K}$)
4. Fehler beim Abwiegen ($\pm 1 \cdot 10^{-4}\text{g}$)
5. Fehler des Beckmannthermometers ($\pm 0,01\text{K}$)

Die Fehler 4 und 5 sind vernachlässigbar klein, bzw. Fehler 5 wurde bei der Abschätzung des Temperaturfehlers in 3 berücksichtigt. Der Widerstand ist fest auf 1Ω eingestellt und verursacht daher keinen Fehler.

Der Maximalfehler ergibt sich nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungssatz aus

$$\Delta H = \frac{RI^2t\Delta T}{n\Delta T_{eich.}}$$

mit

$$\begin{aligned}\sigma_{\Delta H} &= \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial I} \cdot \sigma_I \right| + \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial t} \cdot \sigma_t \right| + \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T} \cdot \sigma_{\Delta T} \right| + \left| \frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T_{eich.}} \cdot \sigma_{\Delta T_{eich.}} \right| \\ &= \left| 2 \frac{RI^2t\Delta T}{n\Delta T_{eich.}} \cdot \sigma_I \right| + \left| \frac{RI^2\Delta T}{n\Delta T_{eich.}} \cdot \sigma_t \right| + \left| \frac{RI^2t}{n\Delta T_{eich.}} \cdot \sigma_{\Delta T} \right| + \left| \frac{RI^2t\Delta T}{n\Delta T_{eich.}^2} \cdot \sigma_{\Delta T_{eich.}} \right|\end{aligned}$$

zu

$$\begin{aligned}\sigma_{H(neutr.)} &= (83,05 + 69,21 + 380,9 + 659,1) \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 1,192 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \\ \sigma_{H(loes.)} &= (17,56 + 14,63 + 48,78 + 22,22) \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 103,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}}\end{aligned}$$

4.3.2 Fehlerbetrachtung

- Der Fehler beim Flächenausgleichsverfahren könnte auch noch größer sein, da die Temperatur während des Versuches (z.B. bei der Neutralisation) teilweise schlagartig stieg und deshalb in dem Bereich dieses starken Temperaturanstiegs nur jeweils ein Messpunkt vorliegt.
- Beim Zufügen des Ammoniumchlorids in das Kalorimeter ist eine kleine Menge Salz im Reagenzglas und auf dem Kalorimeter geblieben. Dadurch wird das Ergebnis leicht verfälscht.
- Die Umgebungstemperatur während des Versuchs ist mit Sicherheit nicht konstant geblieben, diese Fehlerquelle wird zwar mit Hilfe mehrerer Ausgleichsmessungen teilweise kompensiert, jedoch ist dies eine weitere Fehlerquelle, die von uns nicht in dieser Rechnung erfasst wurde.

5 Anhang

t in [s]	$T_{neutr.}$ in [K]	T_{salz} in [K]	t in [s]	$T_{neutr.}$ in [K]	T_{salz} in [K]
1	25.83	26.11	22	26.66	23.96
2	25.82	26.095	23	26.64	23.98
3	25.81	26.08	24	26.64	24.04
4	25.79	26.06	25	26.63	24.07
5	25.78	26.045	26	26.68	24.115
6	25.77	26.03	27	26.76	24.14
7	25.75	26.015	28	26.84	24.205
8	25.74	26	29	26.925	24.24
9	25.73	25.985	30	27.01	24.29
10	25.71	25.97	31	27.08	24.33
10.25	26.25	25.955	32	27.16	24.39
11	-	26.8	33	27.23	24.42
12	24.3	24.13	34	27.26	24.42
13	26.8	24.13	35	27.22	24.41
14	26.79	24.12	36	27.18	24.405
15	26.77	24.085	37	27.145	24.4
16	26.76	24.045	38	27.11	24.39
17	26.745	24.03	39	27.06	24.385
18	26.73	24.02	40	27.04	24.38
19	26.715	24	41	27.01	24.37
20	26.70	23.99	42	26.98	-
21	26.685	23.98	43	26.95	-

Tabelle 1: Messwerte