

# Protokoll Versuch Nr. 6

Gruppe 26

Christian Wagner

Philipp Müller

„Kalorimetrie“

## 1. Aufgabenstellung:

Man verwende ein Flüssigkeitskalorimeter zur Bestimmung von:

- der Neutralisationsenthalpie von HCl
- der Lösungsenthalpie von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (wasserfrei) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O

Aus den obigen Ergebnissen bestimme man zudem die Hydratisationsenthalpie von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

## 2. Theoretische Grundlagen:

Kalorimeter dienen der Bestimmung von Wärmemengen. Hierzu misst man die Temperaturänderungen des Wärmeträgers. Wir werden in diesem Versuch destilliertes Wasser als Wärmeträger verwenden.

Für die Wärmemenge gilt dann bei Erwärmung des Wassers um  $\Delta T$ :

$$Q = HC_K + c_W m_W \Delta T$$

Hierbei bezeichnet  $C_K$  [J/K] die zunächst unbekannte Wärmekapazität des Kalorimeters,  $c_W$  [J/(g·K)] ist die spezifische Wärmekapazität des Wärmeträgers und  $m_W$  [g] die Masse des Wärmeträgers

Das Bestimmen von  $C_W$  erfolgt dadurch, dass man mit einem Tauchsieder eine bekannte Wärmemenge zuführt, und die Temperaturänderung  $\Delta T$  misst.

Der Tauchsieder führt folgende Joule'sche Wärme zu:

$$Q = U I t = R I^2 t$$

Bei der Bestimmung von  $\Delta T$  muss man beachten, dass der Tauchsieder die Wärme nicht schlagartig abgibt. Man erhält vielmehr charakteristischen Temperaturanstieg. Mit der Methode des Flächenausgleichsverfahrens kann  $\Delta T$  aber grafisch bestimmt werden.

Hierbei zeichnet man eine Senkrechte durch den Wendepunkt der Temperaturkurve. Der Anfangsabschnitt und der Endabschnitt des Temperaturverlaufs lassen sich linear nähern. Extrapoliert man diese Geraden und bildet die Schnittpunkte  $P_1$  und  $P_2$  mit der Senkrechten durch  $W$ , kann man  $\Delta T$  durch den Abstand von  $P_1$  und  $P_2$  ablesen.

## Teil 1: Bestimmung der Neutralisationsenthalpie

Bei konstantem Druck entspricht die Neutralisationsenthalpie der Wärmemenge, die bei der Neutralisationsreaktion abgegeben wird. Hier muss man allerdings zwischen konzentrierten und verdünnten Säuren unterscheiden. Für verdünnte Säuren entspricht die Neutralisationsenthalpie der Bildungsenthalpie von Wasser aus den Ionen. Bei konzentrierten Säuren muss man zudem noch die Verdünnungsenthalpie berücksichtigen.

Für verdünnte Säuren gilt daher:

$$Q = n H_N = HC_W + c_W m_W \Delta T$$

$\Delta H_N$  bezeichnet die Neutralisationsenthalpie in J/mol  
 n ist die Anzahl der Mole gebildeten Wassers

Zusammenfassend gilt dann:

$$\bar{H}_N \gg = \frac{1}{n} RI^2 t \frac{T}{T_{Eich}}$$

Für konzentrierte Säuren gilt:

$$H_{N,S} = H_N - H_D \quad \text{mit der Verdünnungsenthalpie } \Delta H_D$$

### Teil2: Bestimmung der Hydratations - und Lösungsenthalpie

Löst man einen Stoff in einem Lösungsmittel, so ergibt sich eine Enthalpieänderung  $\Delta H_L$ . Je nach Stoff kann diese positiv oder negativ sein. Negative Enthalpieänderungen treten dann auf, wenn das Wasser im Kalorimeter wärmer wird (Vorzeichenkonvention).

Die Hydratationsenthalpie  $\Delta H_{Hydr}$  ist die Bildungsenthalpie des festen Hydrates aus wasserfreiem Salz. (z.B.: Bildung von  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  aus  $Na_2CO_3$ )

Man kann  $\Delta H_{Hydr}$  indirekt über die molaren Lösungsenthalpien des wasserfreien Salzes und des wasserhaltigen Salzes bestimmen. Hierbei gilt:

$$\Delta H_{Hydr} = \Delta H_L^{Salz} - \Delta H_L^{Salzhydrat}$$

Analog zu Aufgabenpunkt 1 kann man jetzt schreiben:

$$Q = n \cdot H_L^{Salz} = HC_W + c_W \cdot m_{WL} \cdot T^{Salz} \quad T^{Salz} > 0$$

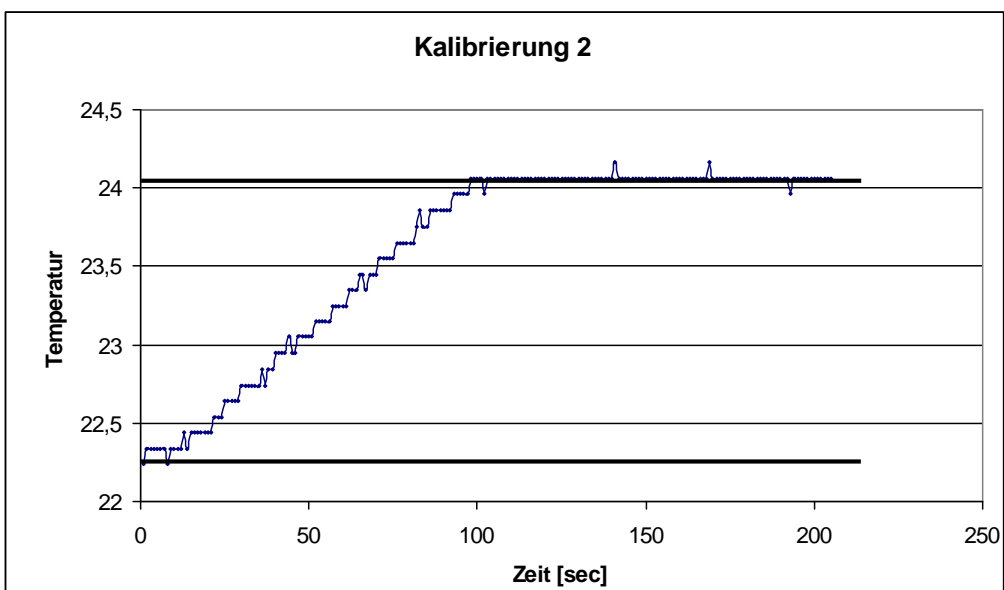
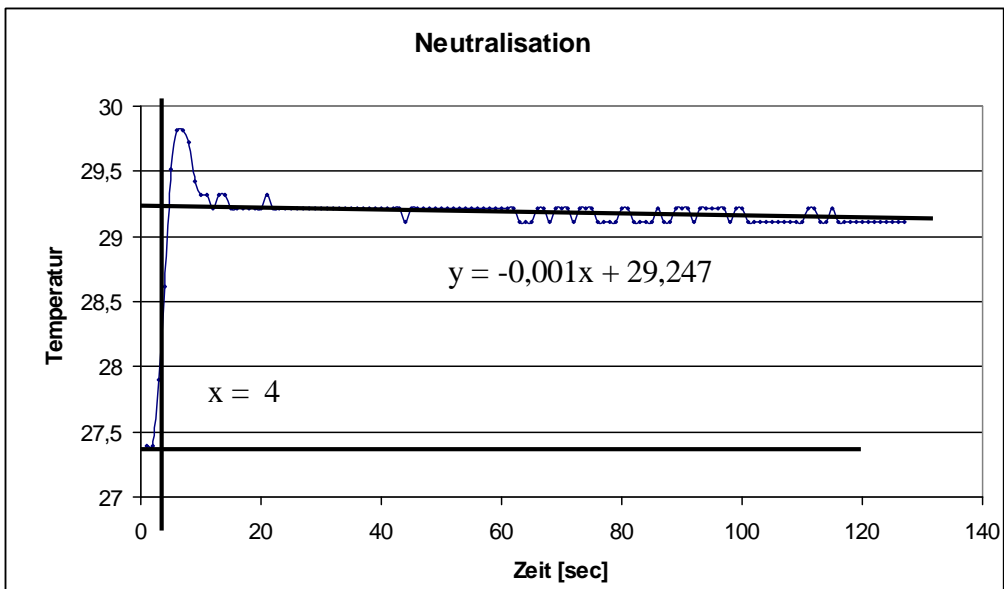
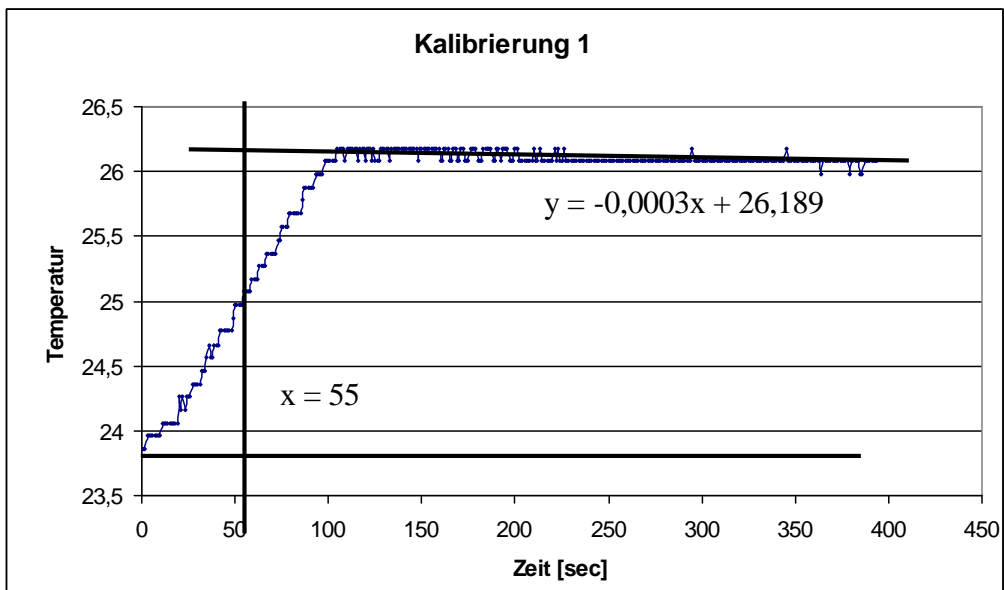
$$Q = n \cdot H_L^{Salzhydrat} = HC_W + c_W \cdot m_{WL} \cdot T^{Salzhydrat} \quad T^{Salzhydrat} > 0$$

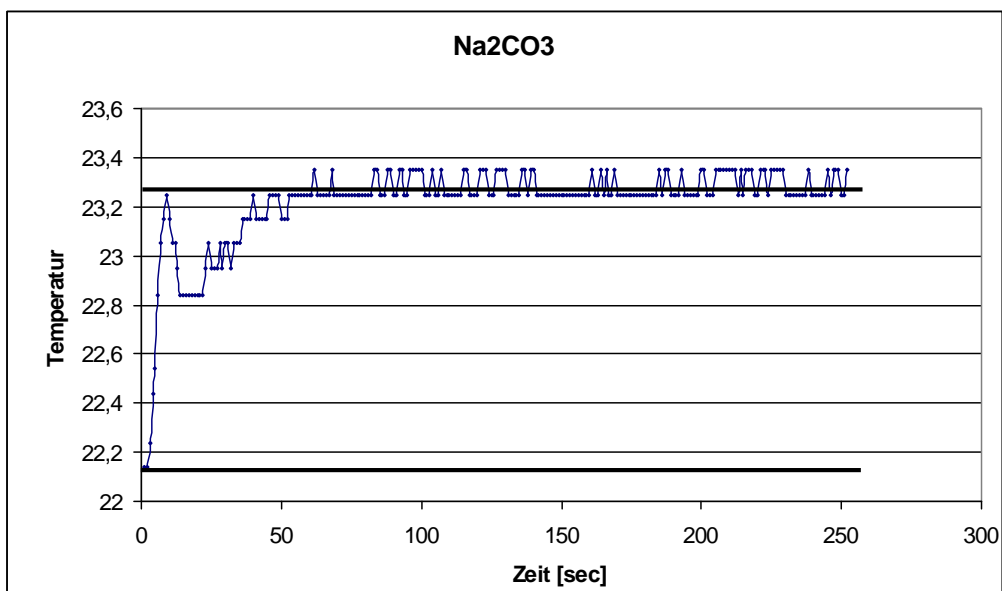
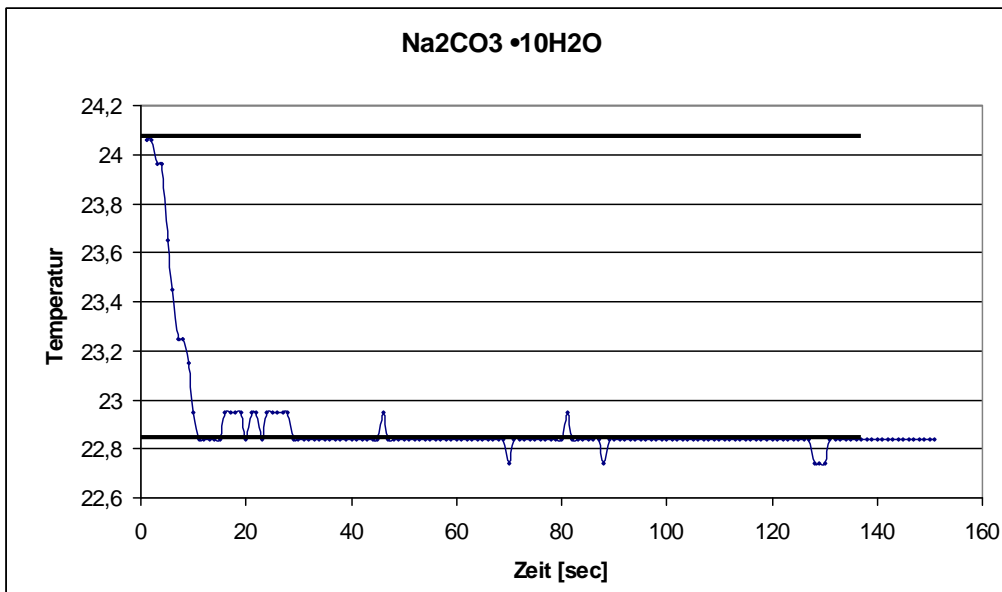
Man kann wiederum nach  $\Delta H$  auflösen:

$$\bar{H}_L^{Salz} \gg = \frac{1}{n} RI^2 t \frac{T^{Salz}}{T_{Eich}} \quad \bar{H}_L^{Salz} < 0$$

$$\bar{H}_L^{Salzhydrat} \gg = \frac{T^{Salzhydrat}}{T_{Eich}} \quad \bar{H}_L^{Salzhydrat} > 0$$

### 3. Messwerte





Die Näherungsfunktionen für die linearen Bereiche wurden gefunden, indem man in Excel den linearen Bereich plottet und dann lineare Regression durchführt. Ist keine Funktionsvorschrift angegeben, verläuft der lineare Teil in sehr guter Näherung horizontal.

Abgelesene/berechnete Temperaturdifferenzen:

Kalibrierung 1 (vor Neutralisationsreaktion):	$\Delta T = 2,31\text{K}$
Neutralisationsreaktion:	$\Delta T = 1,85\text{K}$
Kalibrierung 2 (vor Salzlösungen):	$\Delta T = 1,72\text{K}$
Lösen von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :	$\Delta T = -1,22\text{K}$
Lösen von $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :	$\Delta T = 1,16\text{K}$

Zugeführte Energien:

Kalibrierung 1: $m_W = 300\text{g}$ ; $V = 45,6\text{V}$ ; $I = 0,912\text{A}$ ; $t = 90\text{sec}$	$Q = 3743\text{J}$
Kalibrierung 2: $m_W = 400\text{g}$ ; $V = 45,6\text{V}$ ; $I = 0,910\text{A}$ ; $t = 90\text{sec}$	$Q = 3735\text{J}$

$C_W = 4,185 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$

#### 4. Auswertung der Versuchsergebnisse

Wärmekapazität des Kalorimeters bei Kalibrierung 1:

$$c_w = \frac{Q}{T} - c_w m_w = 365 \frac{J}{K}$$

Neutralisationsenthalpie:

25ml 2m HCl:  $n = 1/20$

Nun kann man  $\Delta H_N$  berechnen:  $\Delta H_N = -59,95 \text{ kJ/mol}$

Berücksichtigt man  $\Delta H_D$  mit  $1,883 \text{ kJ/mol}$  erhält man:

$$\Delta H_{N,S} = -61,83 \text{ kJ/mol}$$

Wärmekapazität des Kalorimeters bei Kalibrierung 2:

$$c_w = \frac{Q}{T} - c_w m_w = 498 \frac{J}{K}$$

Lösungsenthalpien der Salze:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ :  $m = 10 \text{ g}$ ;  $M = 286 \text{ g/mol}$ ;  $n = 0,03497 \text{ mol}$

$$\Delta H_L^{\text{Salzhydrat}} = 75,79 \text{ kJ/mol}$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $m = 10 \text{ g}$ ;  $M = 106 \text{ g/mol}$ ;  $n = 0,09434 \text{ mol}$

$$\Delta H_L^{\text{Salz}} = -26,71 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Hydr}} = \Delta H_L^{\text{Salz}} - \Delta H_L^{\text{Salzhydrat}} = -102,5 \text{ kJ/mol}$$

#### 5. Fehlerbetrachtung

Der Fehler der Wärmekapazitäten setzt sich aus den Fehlern für die bei der jeweiligen Kalibrierung zugeführte Energie  $Q$  und dem Fehler des Temperaturanstiegs  $\Delta T$  zusammen.

Damit lässt sich der Fehler für die Enthalpien bestimmen. Er hängt vom Fehler der Wärmekapazitäten und der jeweiligen Temperaturdifferenz ab.

Der Fehler hängt zum einen vom Fehler des Messgerätes ab, andererseits führt die grafische Bestimmung der Temperaturdifferenz zu Fehlern. Uns lagen leider keine Genauigkeiten des Thermometers vor. Fehler in der Eichung (Alle Temperaturen sind um  $1 \text{ K}$  nach oben verschoben) werden dadurch eliminiert, dass wir ja nur Temperaturunterschiede messen. Wir nehmen für  $\Delta T$  eine Ungenauigkeit von  $0,1 \text{ K}$  an, da die gemessenen Temperaturen im stabilen Bereich in etwa um diesen Wert schwanken.

Für die anderen Werte rechnen wir mit folgenden Fehlern:

Fehler Strom:  $\pm 5 \text{ mA}$

Fehler Spannung:  $\pm 0,1 \text{ V}$

Fehler Zeit:  $\pm 1 \text{ sec}$

Fehler Wassermasse :  $\pm 1\%$  ( 1ml Fehler bei Abmessung mit 100ml Messzylinder)

Fehler der abgewogenen Massen:  $\pm 10$  mg

Wir erhielten die Fehler jeweils, indem wir in die Formeln zur Berechnung der Werte jeweils die ungünstigsten Fälle einsetzten:

Um den maximalen Wert zu berechnen, setzt man beispielsweise bei einem Quotient im Zähler die maximalen und im Nenner die minimalen Werte ein.

Genauere Rechnung am Beispiel der Kalibrierung 1:

$$C_{W,\max} = \frac{Q_{\max}}{T_{\min}} - c_w m_{w,\min} = \frac{U_{\max} I_{\max} t_{\max}}{T_{\min}} - c_w m_{w,\min} = \frac{45,7 \text{ V} \cdot 0,917 \text{ A} \cdot 91 \text{ sec}}{2,21 \text{ K}} - 4,185 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 303 \text{ g} = 482,6 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

Die Werte der Abweichung sind dann jeweils das Maximum der Abweichung des Minimalwertes und der Abweichung des Maximalwertes zum Berechneten Wert.

Kalibrierung 1:

$$C_{W,\max} = 482,6 \text{ J/K}$$

$$C_{W,\min} = 256,0 \text{ J/K}$$

Abweichung 29,9 %

Neutralisationsenthalpie:

$$\Delta H_{N,\max} = -67,94 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{N,\min} = -52,44 \text{ kJ/mol}$$

Abweichung: 13,3%

Kalibrierung 2:

$$C_{W,\max} = 709,6 \text{ J/K}$$

$$C_{W,\min} = 316,2 \text{ J/K}$$

Abweichung 41,9%

Lösungsenthalpie Salzhydrat:

$$\Delta H_{L,\text{Salzhydrat},\max} = 90,53 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{L,\text{Salzhydrat},\min} = 63,28 \text{ kJ/mol}$$

Abweichung: 19,4 %

Lösungsenthalpie Salz:

$$\Delta H_{L,\text{Salz},\max} = -32,03 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{L,\text{Salz},\min} = -22,20 \text{ kJ/mol}$$

Abweichung: 19,9%

Hydratationsenthalpie:

$$\Delta H_{\text{Hydr},\max} = -122,56 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{Hydr},\min} = -85,48 \text{ kJ/mol}$$

Abweichung: 19,6 %

## 6. Zusatzfragen:

### Warum ist Wasser ein gutes Lösungsmittel für ionische Verbindungen?

Dies liegt daran, dass die Wassermoleküle polar sind, also einen kleinen Dipol bilden. Daher können sich geladene oder polare Stoffe in Wasser leicht lösen. Es bilden sich dann so genannte Hydrathüllen. Das bedeutet, dass sich um das Ion eine Hülle von Wassermolekülen anlagert. Die Wassermoleküle richten sich so aus, dass immer der relativ zum Ion gegensätzlich geladene Bereich zum Ion hin zeigt. Die Hydrathülle schwächt so die Anziehung des Ions auf die anderen Ionen ab und verhindert ein erneutes kristallisieren. Die Ionen sind gelöst.

### Warum erfolgt die Auflösung von $\text{Na}_2\text{CO}_3$ unter Erwärmung und die Auflösung von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ unter Abkühlung?

Beim Lösen eines Salzes sind zwei Energien zu berücksichtigen:

Die Gitterenergie (Enthalpie) muss aufgebracht werden, um die Ionen aus dem Potential des Kristalls zu entfernen, und die Lösungsenergie (Solvationsenergie) wird frei, wenn sich um die Ionen eine Hydrathülle bildet. Je nach dem, ob diese Bilanz am positiv oder negativ ausfällt kommt es zur Erwärmung oder Abkühlung.

Beim  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ist die verbrauchte Gitterenergie also kleiner, als die frei werdende Solvationsenergie → Erwärmung

Beim  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  ist die Gitterenergie größer, als die Solvationsenergie → Abkühlung.

Dies kann man sich so veranschaulichen, dass  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  schon hydratisiert ist. Es kann also nur noch weniger Hydratisationsenergie frei werden.