

Kalorimetrie

-A 6 -

Versuch vom; 17. Juni 2011

Raphael Schmager und Tobias Rentz

Gruppe: 19

O.K.



Karlsruher Institut für Technologie
Institut Physikalische Chemie

Praktikum: PCA

testiert am: 28.06.11

Betreuer:

[Handwritten signature]

I. Ziele und theoretische Grundlagen

Kalorimetrie

Das Ziel dieses Versuches ist es, mit einem Kalorimeter, die Neutralisationsenthalpie von Salzsäure, die Lösungsenthalpie von Na_2CO_3 und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zu messen. Danach soll noch die Hydrationsenthalpie von Na_2CO_3 berechnet werden.

Kalorimeter dienen zur Bestimmung von Wärmemengen, dazu wird die Temperaturänderung gemessen: $Q = (C_k + c_{\text{W}} m_{\text{W}}) \Delta T$

Da die Wärmekapazität unseres Kalorimeters unbekannt ist, müssen wir diese zuerst bestimmen.

Dazu führen wir über einen Tauchsieder eine genau bekannte Wärmemenge her.

$$Q = UI \cdot t = (C_k + c_{\text{W}} m_{\text{W}}) \Delta T_{\text{Eich}}$$

$$\Rightarrow (C_k + c_{\text{W}} m_{\text{W}}) = \frac{UI \cdot t}{\Delta T_{\text{Eich}}}$$

Neutralisationsenthalpie von HCl

Bei der Neutralisation einer Säure mit einer Base wird Neutralisationsenthalpie (ΔH_n^*) frei.

Da wir unseren Versuch bei konstantem Druck durchführen, ist die Neutralisationsenthalpie gleich der messbaren Neutralisationswärme:

$$Q = n \cdot \Delta H_n^* = (C_k + c_{\text{W}} m_{\text{W}}) \Delta T$$

mit der Wärmekapazität des Kalorimeters können wir ΔH_n^* wie folgt berechnen:

$$|\Delta H_n^*| = \frac{1}{n} UI t = \frac{Q}{\Delta T_{\text{Eich}}}$$

Da wir noch die Verdünnungsenthalpie (ΔH_d) berücksichtigen müssen, wird die Neutralisationsenthalpie zu: $\Delta H_n = \Delta H_n^* - \Delta H_d$.

Hydratations- und Lösungsenthalpie

Löst man einen Stoff in einem Lösungsmittel, so ergibt sich die Enthalpieänderung ΔH_L . Diese kann größer oder kleiner null sein.

Die Lösungsenthalpie von Na_2CO_3 (ΔH_L^{Salt}) und von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (ΔH_L^{Hydr}) werden wieder über kalorimetrisch bestimmt.

$$|\Delta H_L^{\text{Salt}}| = \frac{Q_{\text{IEt}}}{n} \cdot \frac{\Delta T^{\text{Salt}}}{\Delta T_{\text{Eich}}}$$

$$|\Delta H_L^{\text{Hydr}}| = \frac{Q_{\text{IEt}}}{n} \cdot \frac{\Delta T^{\text{Hydr}}}{\Delta T_{\text{Eich}}}$$

Um die Hydratationsenthalpie ΔH_{Hydr} zu bestimmen, also die Bildungsenthalpie des festen Hydrats aus einem Mol des Salzes mit Wasser, nutzen wir den Satz von Hess aus, der besagt, dass die Reaktionsenthalpie unabhängig vom Weg ist. Daraus folgt dann:

$$\Delta H_{\text{Hydr}} = \Delta H_L^{\text{Salt}} - \Delta H_L^{\text{Hydr}}$$

Das Vorzeichen der Enthalpieänderung ist so definiert, dass $\Delta H > 0$ ist, wenn von außen Wärme zugeführt werden muss um die Temperaturkonstant zu halten.

II Darstellung und Auswertung der Messergebnisse

Unsere Messreihen für die Neutralisation und die Lösungsenthalpien mit jeweiliger Kalibrierung haben wir in Form von Graphen dargestellt.

Aus den Schaubildern haben wir dann die jeweiligen Temperaturänderungen bestimmt. Die jeweilige Temperaturänderung können wir nur auf eine Nachkommastelle genau angeben, da unser Messgerät nicht genauer gemessen hat.

Auswertung der Messergebnisse

1. Bestimmung der Neutralisationsenthalpie:

aus den Schaubildern:

$$\Delta T_{\text{rech}} = 1,4 \text{ K} \quad \Delta T = 2,0 \text{ K}$$

Zugegeben:

6g NaOH und 50ml 2M HCl

gemessen:

$$U = 37 \text{ V} \quad t = 120 \text{ s}$$

$$I = 0,8 \text{ A}$$

$$|\Delta H_n^*| = \frac{1}{n} U I t \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{rech}}}$$

Zuerst benötigt man die Zahl der Mole des gebildeten Wassers:

$$n(\text{NaOH}) = \frac{m}{M(\text{NaOH})} = \frac{6 \text{ g}}{40 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,15 \text{ mol}$$

$$n(\text{HCl}) = 0,05 \text{ L} \cdot \frac{2 \text{ mol}}{\text{L}} = 0,1 \text{ mol}$$

=> Zahl des gebildeten Wassers (n) = 0,1 mol

$$|\Delta H_n^*| = \frac{1}{0,1 \text{ mol}} 37 \text{ V} \cdot 0,8 \text{ A} \cdot 120 \text{ s} \frac{2,0 \text{ K}}{1,4 \text{ K}} \approx 50743 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$
$$= 50,743 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Da bei der Neutralisation Wärme an die Umgebung abgegeben wurde muss $\Delta H_n^* < 0$ sein.

$$\Rightarrow \Delta H_n^* = -50,743 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_n = \Delta H_n^* - \Delta H_d$$

$$\text{mit } \Delta H_d = 1,883 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \Delta H_n = -50,743 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 1,883 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = \underline{\underline{-52,623 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$

2. Bestimmung der Lösungsenthalpie von Na_2CO_3
aus Schaubild:

$$\Delta T_{\text{Erch}} = 1,4 \text{ K} \quad \Delta T = 0,7 \text{ K}$$

gemessen:

$$U = 37 \text{ V} \quad I = 0,8 \text{ A} \quad t = 120 \text{ s}$$

zugegeben: $10 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$ $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m}{M} = 0,0943 \text{ mol}$$

$$|\Delta H_{\text{L, Salz}}| = \frac{U \cdot I \cdot t}{n} \cdot \frac{\Delta T_{\text{Salz}}}{\Delta T_{\text{Erch}}} = \frac{37 \text{ V} \cdot 0,8 \text{ A} \cdot 120 \text{ s}}{0,0943 \text{ mol}} \cdot \frac{0,7 \text{ K}}{1,4 \text{ K}}$$

$$= 18833,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 18,834 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Da Wärme an die Umgebung abgegeben wird

ist $\Delta H_{\text{L, Salz}} < 0$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{L, Salz}} = \underline{\underline{-18,834 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}}$$

3. Bestimmung der Lösungsenthalpie von



aus Schaubild:

$$\Delta T_{\text{Erzh}} = 1,3\text{K} \quad \Delta T = -2,2\text{K}$$

gemessen:

$$U = 37\text{V} \quad I = 0,8\text{A} \quad t = 120\text{s}$$

Zugegeben: 26,08g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 286 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$n = \frac{m}{M} = 0,0913 \text{ mol}$$

$$|\Delta H_{\text{L}}^{\text{Hydr}}| = \frac{U \cdot I \cdot t}{n} \cdot \frac{\Delta T_{\text{Hydr}}}{\Delta T_{\text{Erzh}}} = -63744,2 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Da Wärme zugeführt werden muss, ist $\Delta H_{\text{L}}^{\text{Hydr}} > 0$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{L}}^{\text{Hydr}} = +63,744 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

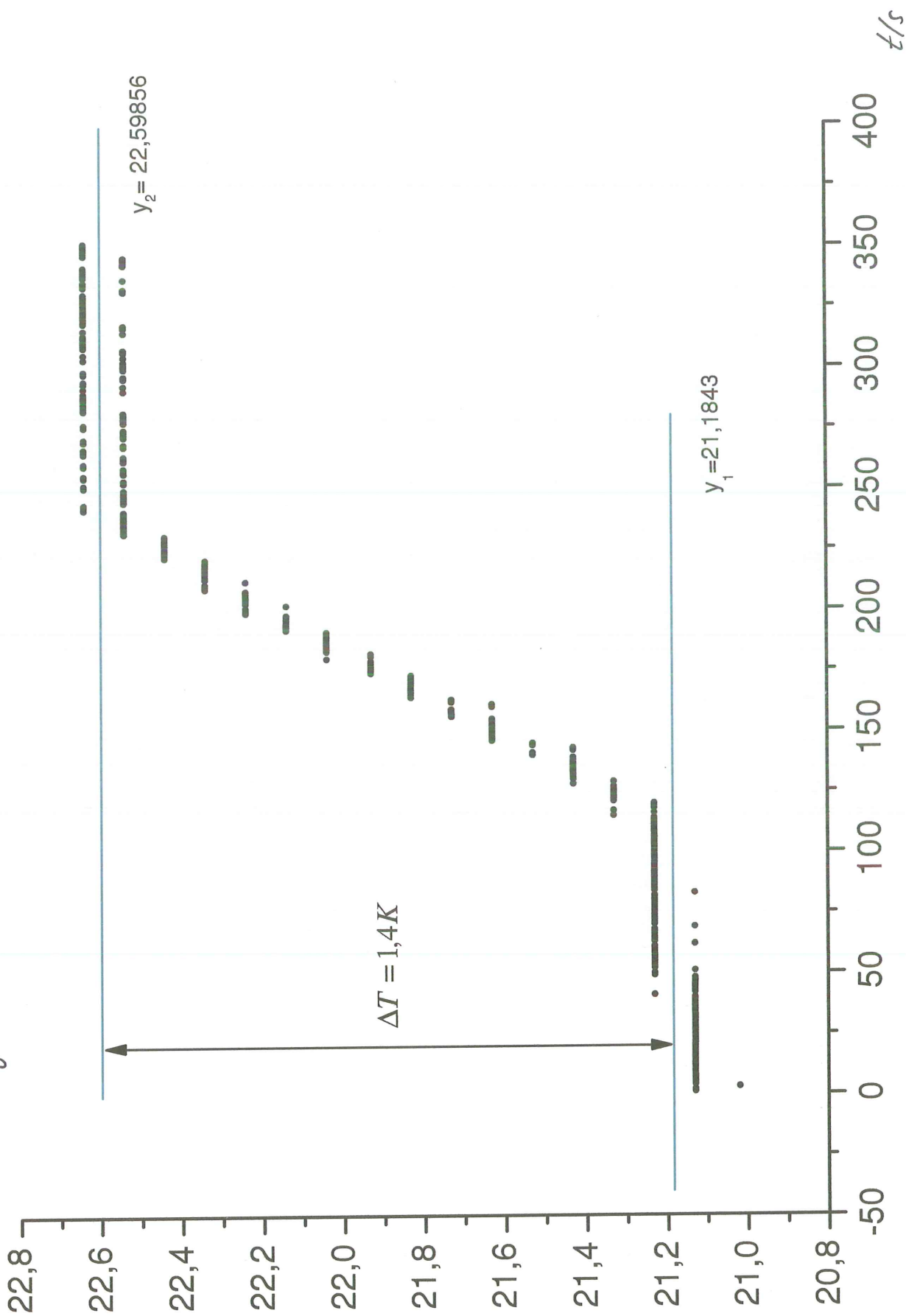
4. Berechnung der Hydrationsenthalpie

$$\Delta H_{\text{Hydr}} = \Delta H_{\text{L}}^{\text{Sub}} - \Delta H_{\text{L}}^{\text{Hydr}}$$

$$\Delta H_{\text{Hydr}} = -18,834 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 63,744 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -82,578 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

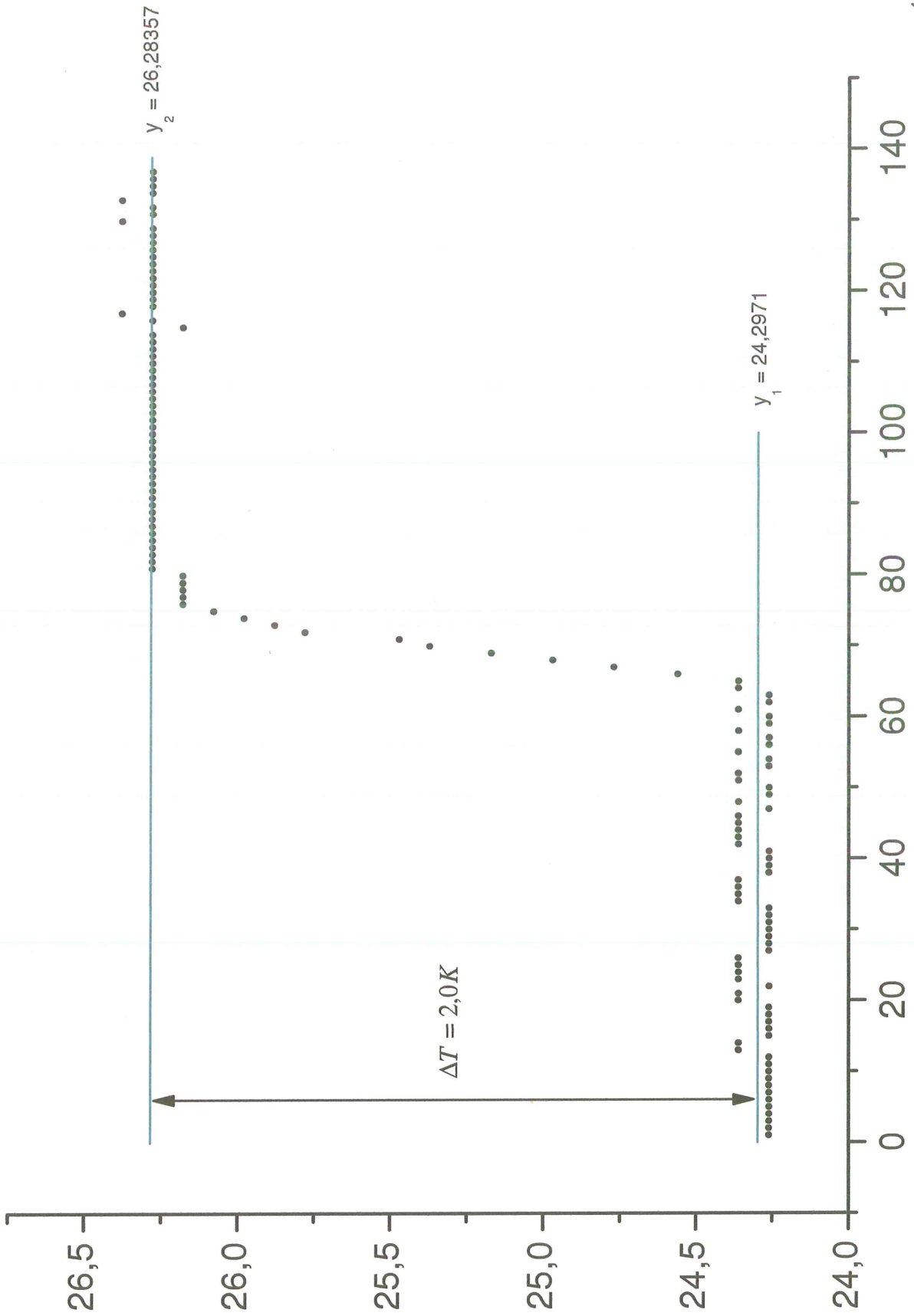
$T/^\circ\text{C}$

Kalibrierung Neutralisation

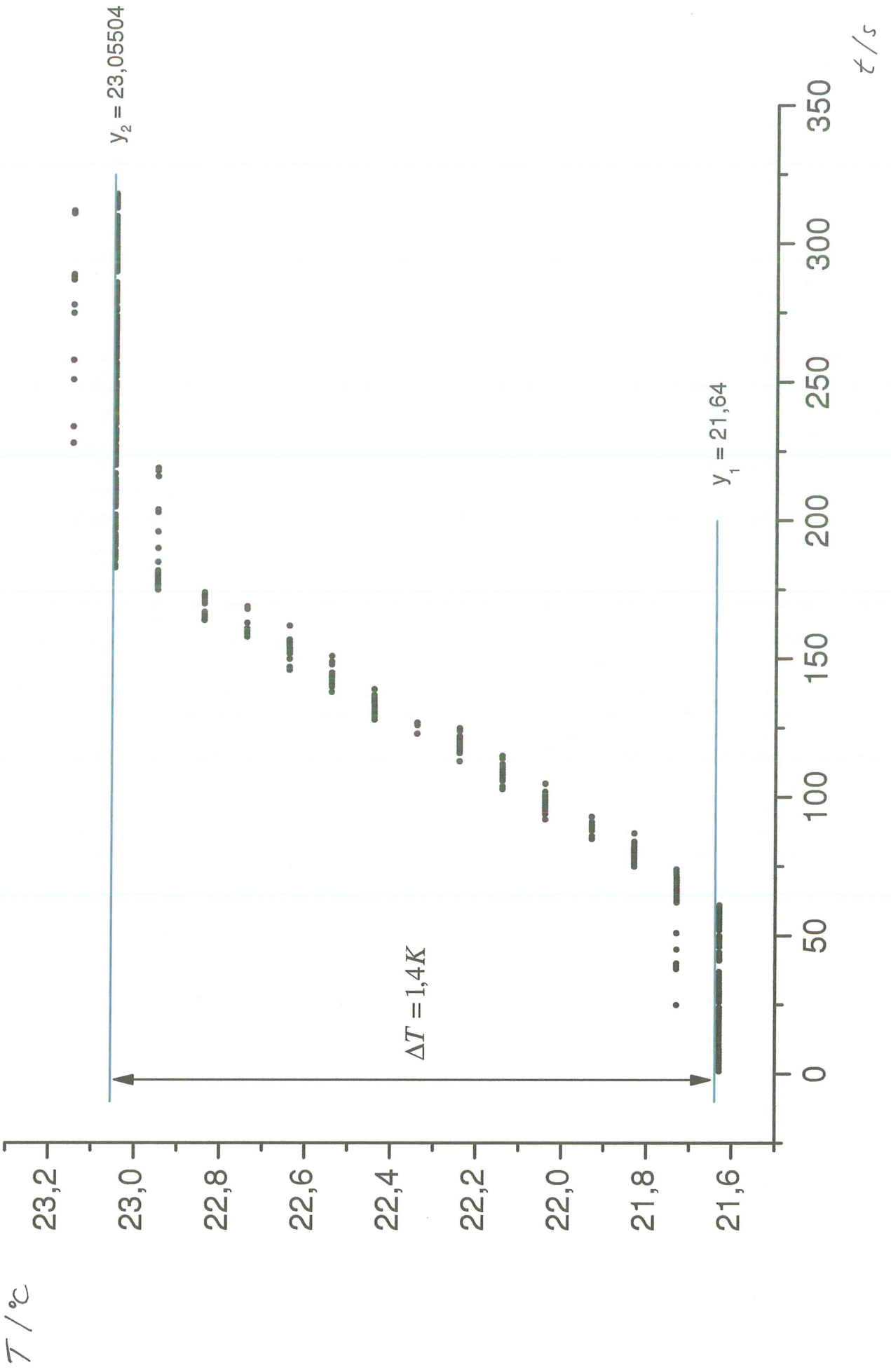


Neutralisation

$T / ^\circ\text{C}$

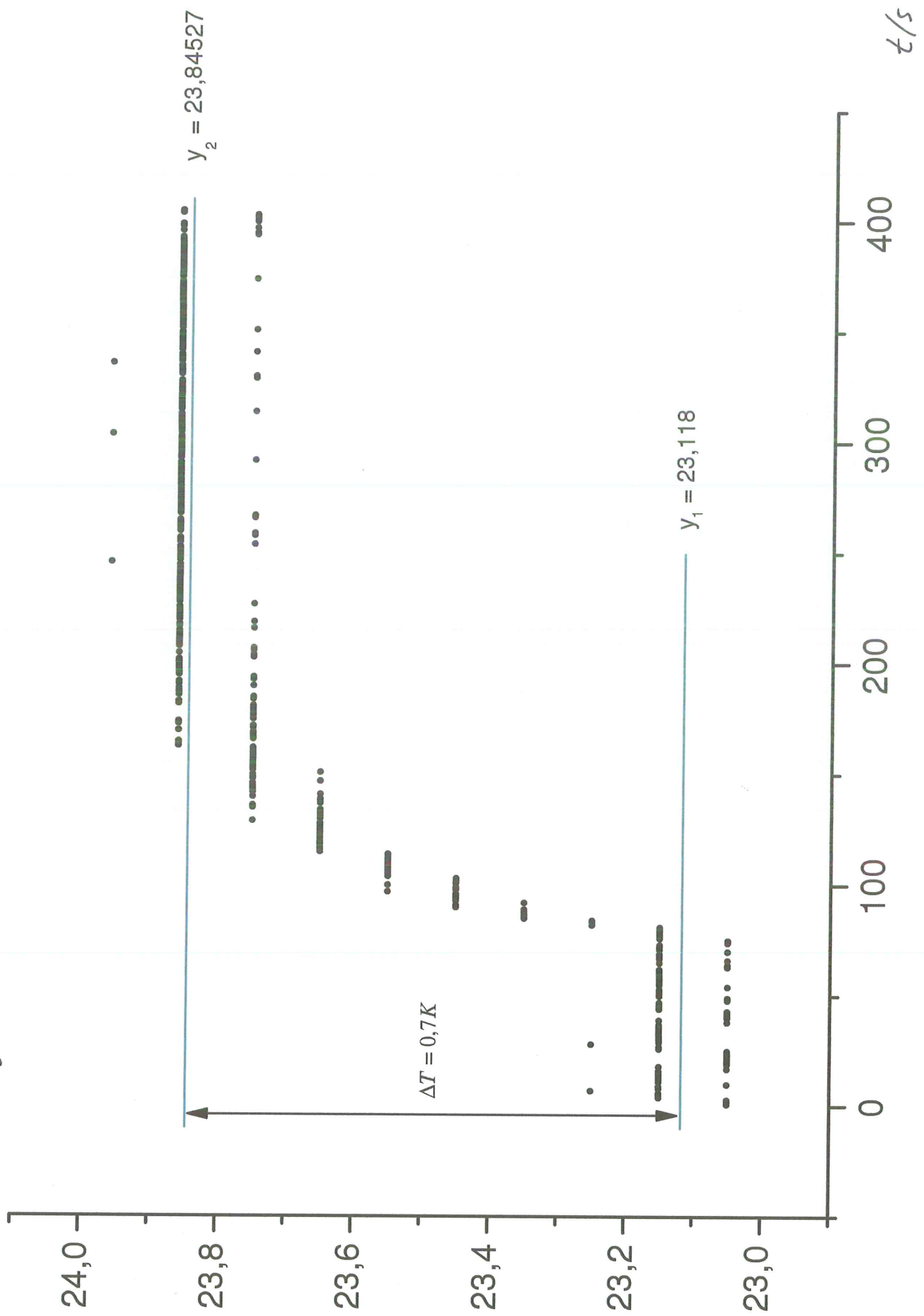


Kalibrierung Na_2CO_3



$T/^\circ\text{C}$

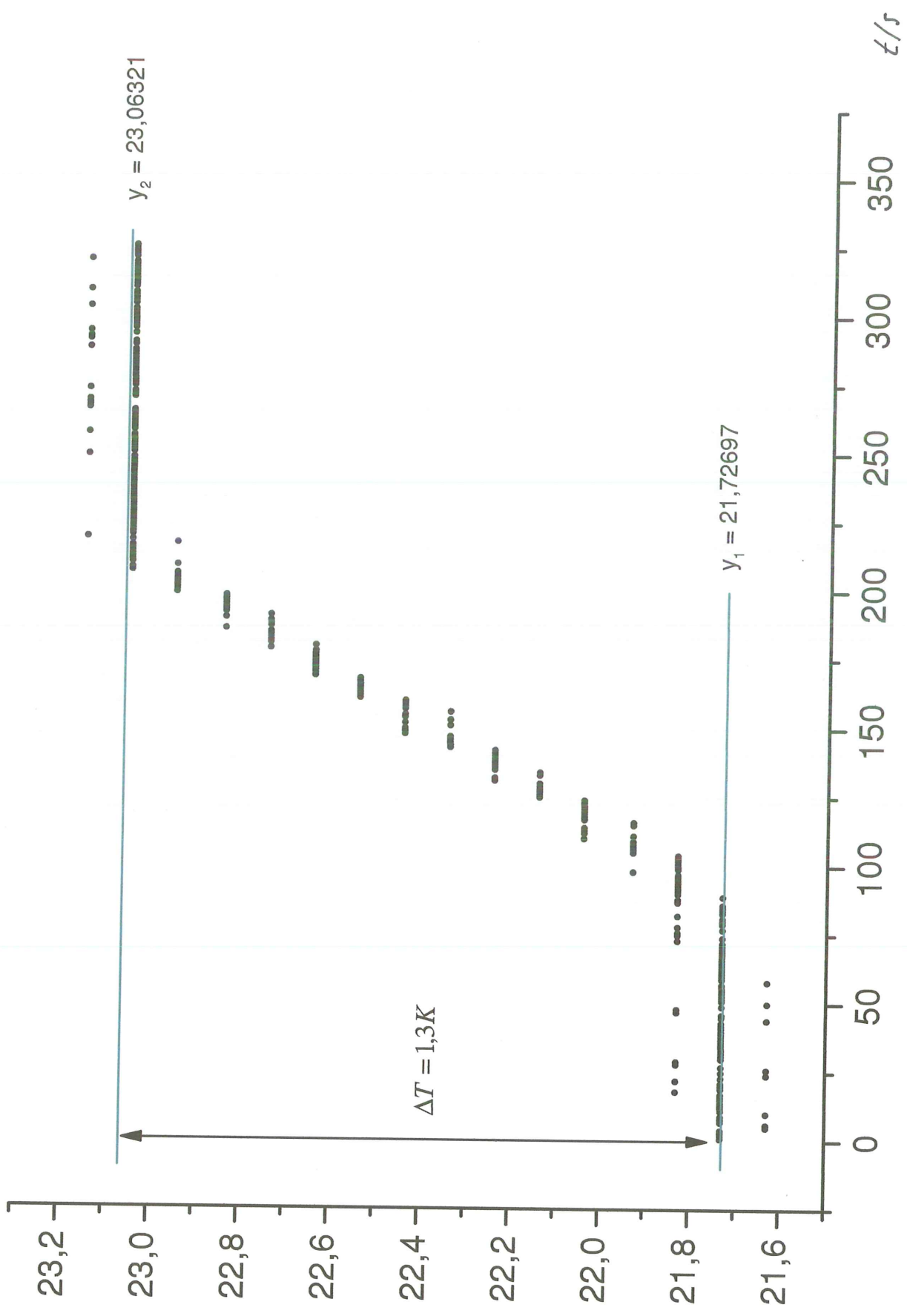
Na_2CO_3



t/s

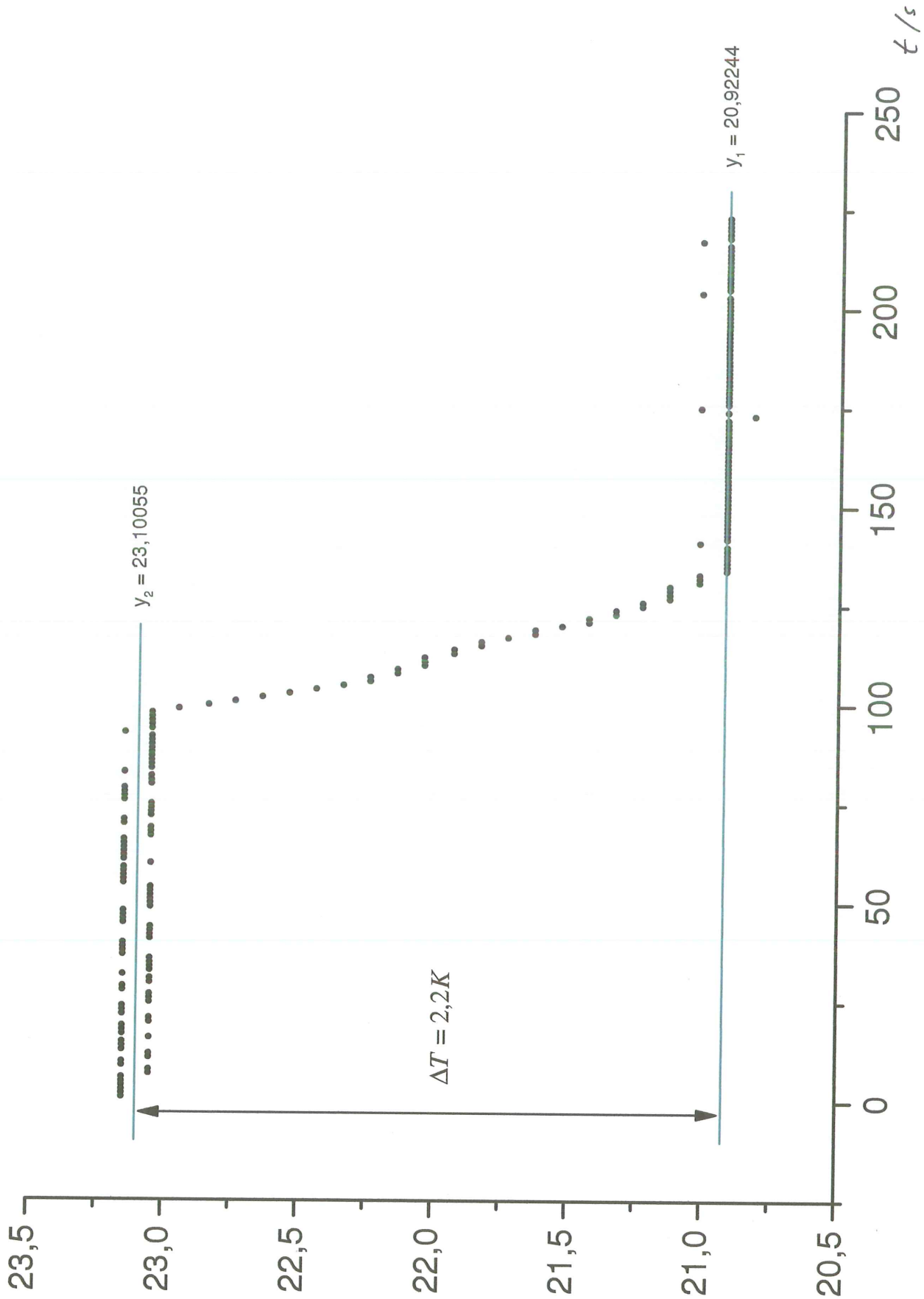
Kalibrierung Hydrat

$T/^\circ\text{C}$



T / °C

Na2CO3 \cdot 10H2O



III Fehleranalyse und Vergleich mit Literaturwerten

Bei der Fehlerbetrachtung müssen wir annehmen, dass alle unsere Messwerte eine Abweichung besitzen.

Temperaturmessung: Unser Messgerät besitzt eine Ungenauigkeit von $0,1\text{K}$. Für unsere Temperatur nehmen wir deshalb eine Ungenauigkeit von $0,1\text{K}$.

Bei der Spannungs- und Strommessung wird die Abweichung vom Messgerät bestimmt.

$$\Delta U = 6,7\text{V} \quad \text{und} \quad \Delta I = 0,08\text{A}$$

Bei der Zeitmessung nehmen wir einen Abweichung von 1s an. $\Delta t = 1\text{s}$

Wiegen: Da die Waage sehr genau war nehme ich einen Fehler von $0,1\text{g}$ bei den Massen an.

Beim Volumen von HCl nehme ich einen Fehler von 1ml an. $\Delta V(\text{HCl}) = 1\text{ml}$

Fehlerberechnung

1. Neutralisationsenthalpie

$$\Delta n(\text{HCl}) = \frac{\Delta V}{V} \cdot n = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \Delta n(\text{Wasser}) = \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\frac{\Delta(\Delta H_n^*)}{\Delta H_n^*} = \left| \frac{\Delta n}{n} \right| + \left| \frac{\Delta U}{U} \right| + \left| \frac{\Delta I}{I} \right| + \left| \frac{\Delta t}{t} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T_{\text{Gem}})}{\Delta T_{\text{Gem}}} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \right|$$

$$\frac{\Delta(\Delta H_n^*)}{\Delta H_n^*} = \left| \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{0,1 \text{ mol}} \right| + \left| \frac{0,08 \text{ A}}{0,5 \text{ A}} \right| + \left| \frac{6,7 \text{ V}}{37 \text{ V}} \right| + \left| \frac{1 \text{ s}}{120 \text{ s}} \right| + \left| \frac{0,1 \text{ K}}{14 \text{ K}} \right| + \left| \frac{0,1 \text{ K}}{2 \text{ K}} \right|$$

$$\frac{\Delta(\Delta H_n^*)}{\Delta H_n^*} = 0,43 \quad \Rightarrow \quad \Delta(\Delta H_n^*) = 21,86 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \Delta H_n = (-52,6 \pm 21,86) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2. Lösungsenthalpie von Na_2CO_3

$$\Delta n = \left| \frac{\Delta m}{M} \right| = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{\Delta(\Delta H_{L, \text{Salt}})}{\Delta H_{L, \text{Salt}}} = \left| \frac{\Delta n}{n} \right| + \left| \frac{\Delta V}{V} \right| + \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + \left| \frac{\Delta t}{t} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} \right| + \left| \frac{\Delta(\Delta T_{\text{Eich}})}{\Delta T_{\text{Eich}}} \right|$$

$$\frac{\Delta(\Delta H_{L, \text{Salt}})}{\Delta H_{L, \text{Salt}}} = 0,5 \quad \Rightarrow \Delta(\Delta H_{L, \text{Salt}}) = 9,57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{L, \text{Salt}} = (-18,8 \pm 9,57) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

3. Lösungsenthalpie von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

$$\Delta n = \left| \frac{\Delta m}{M} \right| = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\frac{\Delta(\Delta H_{L, \text{Hydr}})}{\Delta H_{L, \text{Hydr}}} = 0,41 \quad \Rightarrow \Delta(\Delta H_{L, \text{Hydr}}) = 26,14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{L, \text{Hydr}} = (63,7 \pm 26,14) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

4. Hydrationsenthalpie

$$\Delta(\Delta H_{\text{Hydr}}) = |\Delta(\Delta H_{L, \text{Salt}})| + |\Delta(\Delta H_{L, \text{Hydr}})| = 35,71 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{Hydr}} = (-82,578 \pm 35,71) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Vergleich mit Literaturwerten

Neutralisationsenthalpie von HCl

unser Wert:

$$(-52,6 \pm 21,86) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Literaturwert:

$$-55,81 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (1)$$

Lösungsenthalpie von Na_2CO_3

unser Wert:

$$(-18,8 \pm 9,57) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Literaturwert:

$$-26,47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (2)$$

Leider haben wir für die Lösungsenthalpie von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ keinen Wert gefunden.

(1): Peter W. Atkins, Julio de Paula; Physikalische Chemie, Wiley-VCH, Weinheim 2006

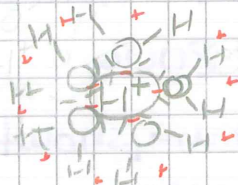
(2) <http://www.chemieonline.de/forum/showthread.php?t=45737> f; 23.06.2011 17:45 Uhr

IV Zusatzfragen

✓ 1. Warum ist Wasser ein gutes Lösungsmittel für ionische Verbindungen?

Wassermoleküle sind polar, das heißt sie bilden einen kleinen Dipol. Die Dipole können sich nun sehr leicht an Ionen anlagern und diese aus der Gitterstruktur "brechen". Es bildet sich dann eine sogenannte Hydrathülle um die Ionen, die ein erneutes Kristallisieren verhindert. Aus diesen Gründen ist Wasser ein gutes Lösungsmittel für ionische Verbindungen.

Skizze: Hydratation eines H^+ Moleküls:



✓ 2. Warum erfolgt die Auflösung von Na_2CO_3 unter Erwärmung und die Auflösung von $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ unter Abkühlung?

Beim Lösen eines Salzes muss man zwei Energien berücksichtigen. Die Gitterenergie und die Lösungsenergie. Die Gitterenergie muss aufgebracht werden um die Ionen aus der Gitterstruktur zu entreißen und die Lösungsenergie wird frei, wenn sich die Hydrathülle um die Ionen bildet.

Bei Na_2CO_3 ist die Lösungsenergie also größer als die Gitterenergie \Rightarrow Erwärmung

Beim Hydrat ist die Lösungsenergie kleiner als die Gitterenergie \rightarrow Abkühlung. Dies liegt daran, dass das Hydrat schon hydratisiert ist.

V. Kritische Diskussion

Die Abweichung unserer Werte zu den Literaturwerten kommt zum einen daher, dass unser Kalorimeter offen war und somit etwas Wärme an die Umgebung verloren ^{vernachlässigt} ging, zum anderen durch das Temperaturmessgerät ^{Temperaturmessgerät} und unserem Netzgerät.

Da das Temperaturmessgerät nur sehr ungenau ist, können wir ~~us~~ unsere Werte nur sehr ungenau angeben. Auch das Netzgerät, das die Spannung und die Stromstärke nur mit einem großen Fehler angibt, führt dazu, dass die Messwerte durch ^{diesem} ~~unsere~~ großen Fehler eigentlich unbrauchbar sind.

Es wäre besser digitale und genauere Geräte zu verwenden um die Fehlerabweichung einzuschränken. Die Fehler der Zeitmessung und der Stoffmenge sind gering und haben geringe Auswirkungen auf den Gesamtfehler.

VI Quellen

- Peter W. Atkins, Julio de Paula ; Physikalische Chemie, Wiley-VCH ; Weinheim 2006
- Versuchsanleitung
- <http://www.chemieonline.de/forum/showthread.php?t=45737> ; 23.06.2011 ; 17:45 Uhr