

T5 - Hydratations- und Neutralisationsenthalpie

Aufgaben:

1. Messung der molaren integralen Lösungsenthalpie von Natriumhydrogenphosphat Na_2HPO_4 , Natriumhydrogenphosphat-dihydrat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Natriumhydrogenphosphat-heptahydrat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und Natriumhydrogenphosphat-dodekahydrat $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ und Interpretation der Ergebnisse.
2. Messung der Neutralisationsenthalpie von Zitronensäure.

Stichworte zur Vorbereitung:

- 0. Hauptsatz der Thermodynamik
- 1. Hauptsatz der Thermodynamik
- Definition des Wärmebegriffs
- Wärmeeinheit
- Wärmekapazität
- spezifische Wärmekapazität
- molare Wärmekapazität
- Zusammenhang der molaren Wärmekapazität mit Innerer Energie und Enthalpie
- Latente Wärme
- Äquivalenz von Wärme und Arbeit
- Reaktionswärme bei konstantem Volumen
- Äquivalenz von Wärme und Arbeit
- Innere Energie als Zustandsgröße
- Reaktionsenthalpie bei konstantem Volumen V und bei konstantem Druck p
- Berechnung der Bildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer
- Exotherme und endotherme Reaktion
- Neutralisationsreaktion
- Löslichkeit
- Lösungsenthalpie
- Gitterenergie und Hydratationsenergie
- Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur
- Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktniedrigung durch Zusatz von gelöstem Stoff

Literaturhinweise:

- Näheres auch in Versuch B I - 7 - Lösungsenthalpien
- Brdicka, Reich, Wedler, Atkins, etc.

Kontrollfragen:

1. Wie kann eine Reaktionsenthalpie im Prinzip experimentell bestimmt werden?
2. Welche Erfahrungen liegen dieser Meßvorschrift zugrunde?
3. **Welche (positiven bzw. negativen) Energieänderungen sind vom molekularen Modell her bei der Auflösung eines kristallisierten Stoffes in Wasser zu erwarten?**
4. Warum wird für die Messung ein Thermistor benutzt und kein PT100 (wie groß ist die erwartete Temperaturänderung bei der Salzzugabe? Literatur vorher nachschlagen...)?

Versuchsaufbau:

In diesem Versuch sollen Reaktionsenthalpien kalorimetrisch ermittelt werden. Die Reaktionen laufen in einem offenen Kalorimeter (*Dewar*-Gefäß) ab. Die dabei auftretenden Temperaturänderungen werden gemessen.

Im Kalorimeter befindet sich ein Thermistor, der an ein Widerstandsmeßgerät mit Computeranbindung angeschlossen ist. Der Thermistor hat eine nichtlineare Kennlinie, weshalb es nötig ist, die jeweilige Starttemperatur der Messungen zu berücksichtigen (Anhang 1 und 2).

Die Wärmekapazität des Kalorimeters wird durch elektrisches Heizen bestimmt. Dazu wird der sich im Kalorimeter befindliche Heizwiderstand an das Netzgerät angeschlossen. Der genaue Wert des Heizwiderstandes und Spannung/Stromstärke ist am Versuchsplatz angegeben ($\Delta R = \pm 0.1\Omega$, $\Delta V = \pm 0.1V$).

Versuchsdurchführung:

Einstellungen für das Multimeter (siehe auch „Datenerfassung an PC Meßplätzen“):

- Meßintervall: 2sec.
- Auflösung: 6 Stellen
- Messung: Widerstand (2W)
- Bereich: $M\Omega$

1. Teil: Messung der molaren integralen Lösungsenthalpie von Na_2HPO_4 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

- a) In das *Dewar*-Gefäß werden 800cm^3 dest. Wasser gegeben.
- b) Starten Sie die Aufnahme der Vorperiode (ca. 120s). Der Widerstand des Thermistors wird mit dem Multimeter/Computer registriert.
- c) Nun wird die Heizung eingeschaltet (die Heizdauer Δt wird mit einer Stoppuhr bestimmt). Es erfolgt eine relativ schnelle Temperaturänderung (Hauptperiode). Es sollte eine Temperaturerhöhung von ca. 0.25°C (ca. $1\text{k}\Omega$ Unterschied) erreicht werden.
- d) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) auf.
- e) Nehmen Sie die Vorperiode (ca. 120sec) für die Salzzugabe auf.
- f) 2.5g eines der Salze werden in das Kalorimeter gegeben und die Temperaturänderung registriert. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass sich das Salz vollständig löst, da ansonsten die Ergebnisse verfälscht werden (geben Sie das Salz nicht zu schnell in den Trichter).
- g) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) für die Salzzugabe auf.
- h) Nehmen Sie die Vorperiode (ca. 120sec) für die zweite Bestimmung der Wärmekapazität auf.
- i) Schalten Sie die Heizung wieder ein (die Heizdauer Δt wird mit einer Stoppuhr bestimmt). Es sollte eine Temperaturerhöhung von ca. 0.25°C (ca. $1\text{k}\Omega$ Unterschied) erreicht werden.
- j) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) auf.

Sie können die Messungen direkt ineinander übergehen lassen. Wiederholen Sie diese Schritte für jedes Salz. Eventuell sind die Salze etwas klumpig; ein Mörser wird gestellt.

Die Wärmekapazität von reinem Wasser unterscheidet sich in nicht vernachlässigbarer Weise von der Wärmekapazität der Salzlösungen. Deshalb müssen Sie sowohl vor als auch nach dem Lösen des jeweiligen Salzes die Wärmekapazität des *Dewar*-Gefäßes samt Inhalt bestimmen (dabei wird

auch der Einfluß der Dewar Gefäßes eliminiert). Für die Berechnung der mittleren Wärmekapazität sollten Sie das arithmetische Mittel der beiden Wärmekapazitäten benutzen. Vergleichen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters mit der des Wassers und diskutieren Sie Abweichungen schriftlich!

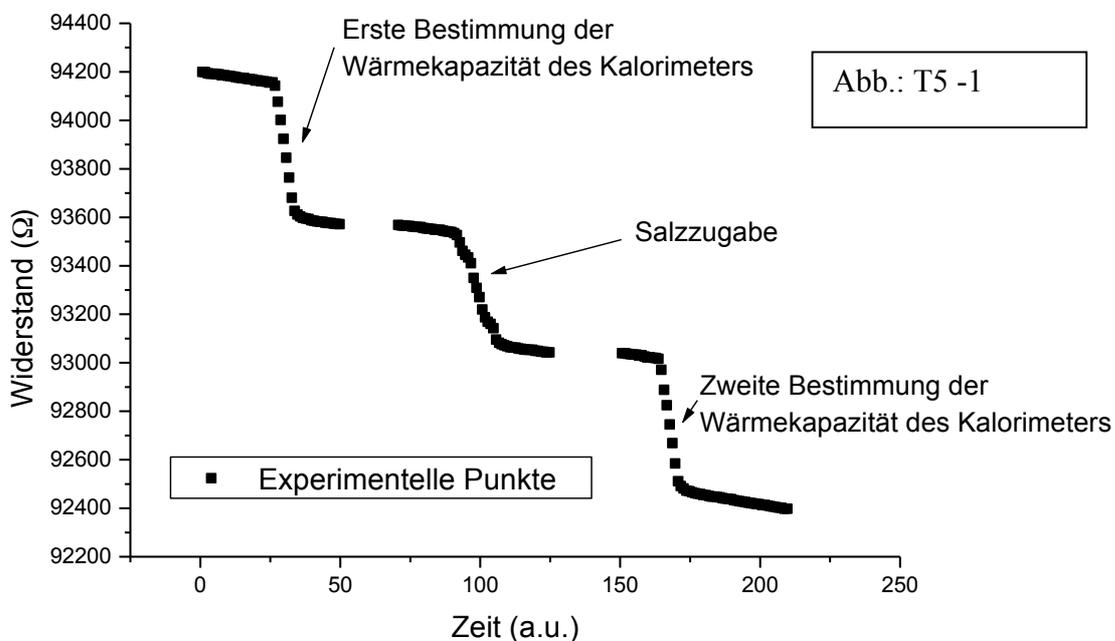
Für die Wärmekapazität, die angibt, welche Wärmemenge erforderlich ist, um das Kalorimeter um 1°C zu erwärmen, gilt:

$$(T5 -1): \quad c_w = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta T}$$

U: Spannung am Heizwiderstand
 I: Heizstromstärke
 ΔT: beim Heizen erzielte Temperaturänderung

Anschließend werden die Messungen mit den anderen Salzen durchgeführt. Dazu muß das Kalorimeter jedes Mal neu mit dest. Wasser gefüllt werden.

Eine typische Meßkurve finden Sie hier:



2. Teil: Messung der Neutralisationsenthalpie von Zitronensäure

- k) In das *Dewar*-Gefäß werden 800cm³ dest. Wasser gegeben.
- l) Starten Sie die Aufnahme der Vorperiode (ca. 120s). Der Widerstand des Thermistors wird mit dem Multimeter/Computer registriert.
- m) Nun wird die Heizung eingeschaltet (die Heizdauer Δt wird mit einer Stoppuhr bestimmt). Es erfolgt eine relativ schnelle Temperaturänderung (Hauptperiode). Es sollte eine Temperaturerhöhung von ca. 0.25°C (ca. 1kΩ Unterschied) erreicht werden.
- n) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) auf.
- o) Nehmen Sie die Vorperiode (ca. 120sec) für die Zitronensäurezugabe auf.

- p) 1g Zitronensäure werden in das Kalorimeter gegeben und die Temperaturänderung registriert
- q) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) für die Zitronensäurezugabe auf.
- r) Nehmen Sie die Vorperiode (ca. 120sec) für die zweite Bestimmung der Wärmekapazität auf.
- s) Schalten Sie die Heizung wieder ein (die Heizdauer Δt wird mit einer Stoppuhr bestimmt). Es sollte eine Temperaturerhöhung von ca. 0.25°C (ca. $1\text{k}\Omega$ Unterschied) erreicht werden.
- t) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) auf.

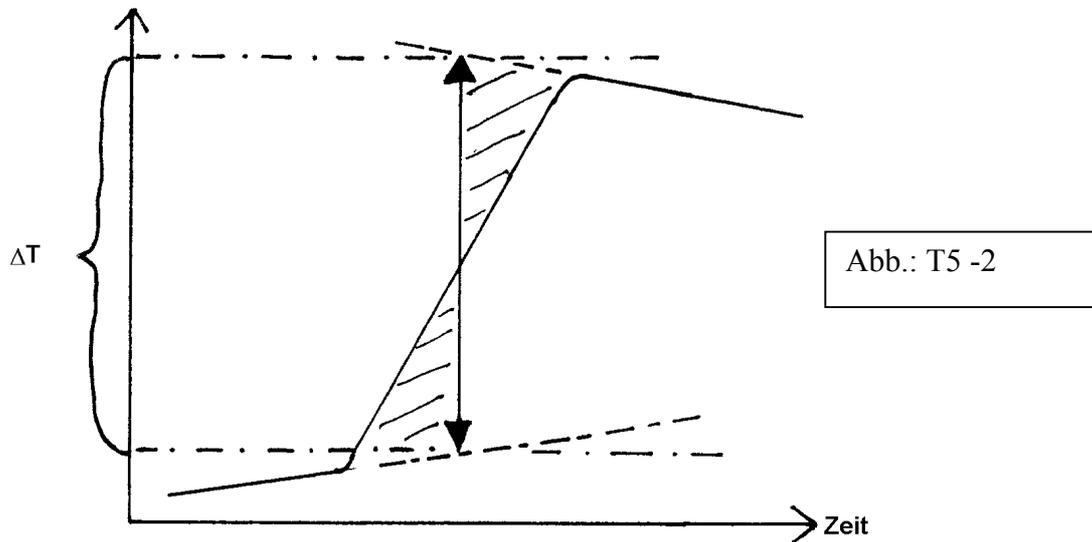
- u) In das *Dewar*-Gefäß werden 780cm^3 dest. Wasser und 20ml 2M NaOH gegeben.
- v) Starten Sie die Aufnahme der Vorperiode (ca. 120s). Der Widerstand des Thermistors wird mit dem Multimeter/Computer registriert.
- w) Nun wird die Heizung eingeschaltet (die Heizdauer Δt wird mit einer Stoppuhr bestimmt). Es erfolgt eine relativ schnelle Temperaturänderung (Hauptperiode). Es sollte eine Temperaturerhöhung von ca. 0.25°C (ca. $1\text{k}\Omega$ Unterschied) erreicht werden.
- x) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) auf.
- y) Nehmen Sie die Vorperiode (ca. 120sec) für die Zitronensäurezugabe auf.
- z) 1g Zitronensäure werden in das Kalorimeter gegeben und die Temperaturänderung registriert
- aa) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) für die Zitronensäurezugabe auf.
- bb) Nehmen Sie die Vorperiode (ca. 120sec) für die zweite Bestimmung der Wärmekapazität auf.
- cc) Schalten Sie die Heizung wieder ein (die Heizdauer Δt wird mit einer Stoppuhr bestimmt). Es sollte eine Temperaturerhöhung von ca. 0.25°C (ca. $1\text{k}\Omega$ Unterschied) erreicht werden.
- dd) Nehmen Sie die Nachperiode (ca. 120sec) auf.

Hinweise zur Auswertung:

1. Den zur Auswertung nötigen (temperaturabhängigen) Temperaturkoeffizienten $\alpha(T) = \frac{\Delta R_T}{\Delta T_T}$ können Sie Anhang 2 entnehmen. Für die Berechnung der im Experiment gemessenen Temperaturerhöhung ΔT reicht die lineare Näherung: $\Delta T = \frac{\Delta R_{\text{gemessen}}}{\alpha(T_{\text{Start}})}$ (T_{Start} entnehmen Sie bitte dem Anhang 1; 1°C Genauigkeit ist ausreichend).

2. Während der Vor- und Nachperiode wird der Wärmeaustausch mit der Umgebung registriert. Im Normalfall ist das verwendete Wasser kühler als die Raumtemperatur und die Bestimmung des Temperaturunterschiedes ist einfach. Sollte aber die Temperatur des Wassers im Kalorimeter höher als die Raumtemperatur sein, so bietet sich das Bild wie in Abb BI-3-2. Die Extrapolation auf die ideale adiabatische Temperaturänderung im Kalorimeter wird wie folgt durchgeführt:

Die linearen Kurventeile werden, wie in Abb. T5 -2 dargestellt, verlängert. Parallel zur Temperaturachse wird eine Gerade derart gezeichnet, daß die in der Abbildung schraffierten Flächen gleich groß sind. Die Ordinatendifferenz der Schnittpunkte dieser Geraden mit den verlängerten Geraden von Vor- und Nachperiode ist die adiabatische Temperaturänderung ΔT .



3. Die Lösungsenthalpie bzw. die Neutralisationsenthalpie, die sich unter isothermen Bedingungen einstellen würde, wird mit der Gleichung

$$(T5 -2): \quad \Delta H = \frac{-C_w \cdot \Delta T}{n} \quad n: \quad \text{umgesetzte Stoffmenge in Mol}$$

berechnet.

4. Bei der Berechnung der Neutralisationsenthalpie muß die Lösungsenthalpie der Zitronensäure berücksichtigt werden. Vergleichen Sie Ihr Ergebnis für die Neutralisationsenthalpie mit Literaturwerten (Zitronensäure ist dreiprotonig!). Welche systematischen Fehler werden hier gemacht?

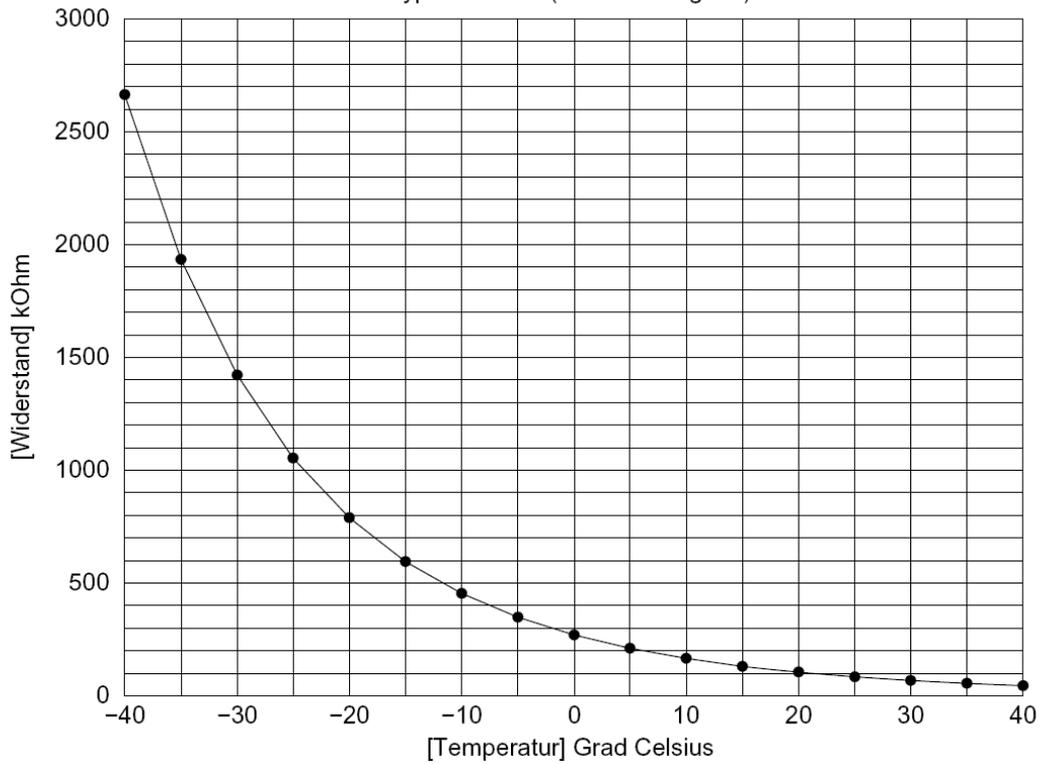
Literaturwerte:

- R. Brdicka, Grundlagen der Phys. Chem., 15. Aufl., DVW 199 (nur Neutralisationsenthalpie)
- Landolt-Börnstein NS IV 4/2 und Bd II/4

Anhang 1:

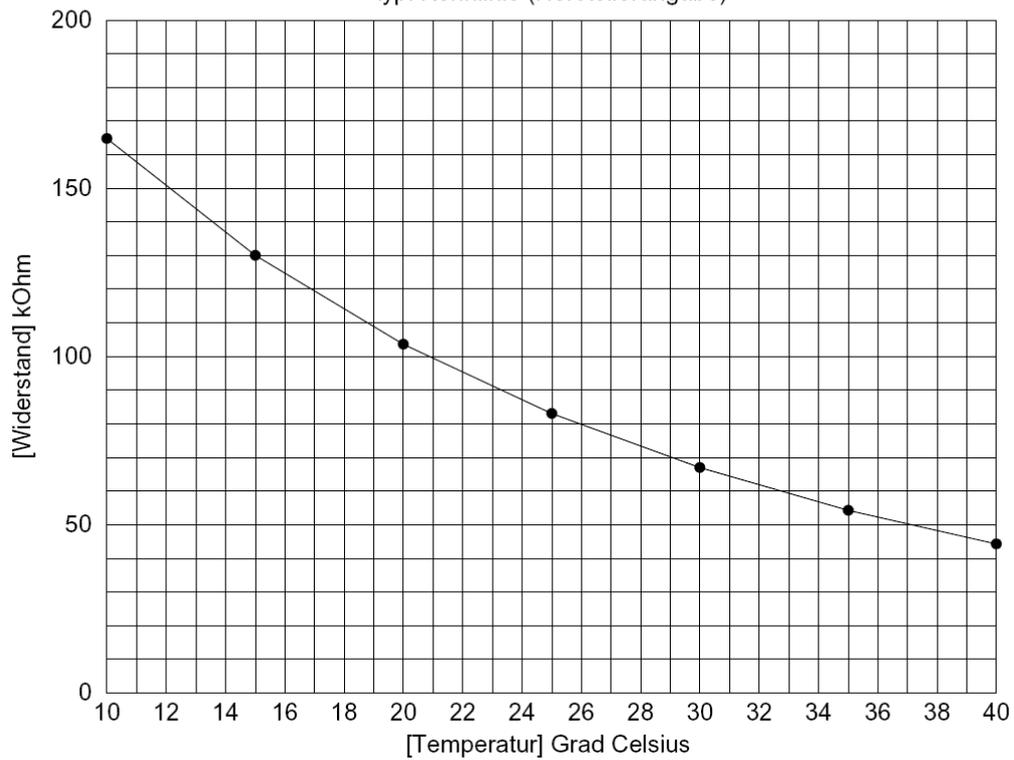
Thermistor SEMI 833 ET

typ. Kennlinie (Herstellerangabe)



Thermistor SEMI 833 ET

typ. Kennlinie (Herstellerangabe)



Anhang 2:

Thermistor SEMI 833 ET

typ. Temperaturkoeffizient (Herstellerangabe)

