

## Versuch 7: „Adiabatischen Kalorimetrie“

### 1.Theorie

Temperaturänderungen im Zusammenhang mit physikalischen und chemischen Reaktionen können mit Hilfe der Kalorimetrie gemessen werden.

Bei der **Kalorimetrie** wird der Wärmeumsatz bei einer Reaktion mit entsprechender Meßtechnik erfaßt.

Beim Lösen von Salzen oder Neutralisieren einer Lauge mit einer Säure (oder umgekehrt) treten Temperaturänderungen auf. Die sogenannte Lösungswärme bzw. Neutralisationswärme läßt sich mit adiabatischen Kalorimetern bestimmen.

Bei der **adiabatischen Kalorimetrie** darf kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden, was praktisch durch entsprechende Isolation des Aufbaus erreicht werden soll.

Trotzdem bleibt ein geringer Wärmeverlust, der bei modernen Kalorimetern über das An-  
gleichen der Umgebungstemperatur an die Kalorimetertemperatur ausgeglichen wird.

Das im Praktikum verwendete Kalorimeter entspricht dem Vorgänger des adiabatischen Kalorimeters. Das sogenannte **anisotherme Kalorimeter** besteht aus einem durch eine Doppelwand mit evakuiertem Zwischenraum nach außen hin wärmeisolierten Dewar-Gefäß.

Aufgrund der nicht vollständigen Isolation sind anisotherme Kalorimeter nur für Wärmeumsatzmessungen im Minutenbereich geeignet, da nur dann die unvermeidbaren Verluste durch Wärmeaustausch mit der Umgebung auf die Auswertung nicht verfälschend wirken.

Bei der Kalorimetrie wird die Temperaturänderung  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Reaktionszeit  $t$  bestimmt.

Es ergibt sich eine einfache Beziehung zwischen zugeführter bzw. entnommener **Wärmemenge  $Q$**  und beobachteter Temperaturänderung  $\Delta T$ :

$$Q = C_{cal} \cdot \Delta T$$

Die Proportionalitätskonstante  $C_{cal}$  ist die für das Kalorimeter genau definierte Wärmekapazität.

Um  $C_{cal}$  zu berechnen, führt man dem System über einen Tauchsieder eine definierte Wärmemenge zu, die sich aus folgender Beziehung zwischen Wärmemenge und elektrischer Leistung errechnen läßt:

$$Q = U \cdot I \cdot t$$

(U: Heizspannung; I : Heizstrom; t : Heizzeit)

Über das Gleichsetzen der beiden Gleichungen läßt sich anschließend die **spezifische Wärmekapazität  $C_{cal}$**  bestimmen:

$$U \cdot I \cdot t = C_{cal} \cdot \Delta T$$

$$\Leftrightarrow C_{cal} = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T}$$

Mit dem so ermittelten Wert  $C_{cal}$  ist es möglich andere thermochemische Prozesse zu untersuchen. Ihre **Enthalpien** können nach  $\Delta H = - C_{cal} \cdot \Delta T$  berechnet werden.

### **1.1 Aufgabenstellung**

In diesem Versuch werden

- (1) die Lösungswärme für ein Salz (NaCl);
- (2) die Neutralisationswärme von HCl und NaOH bestimmt.

## **2. Praktischer Teil**

Der Aufbau des Versuches wurde mithilfe des im Praktikumsskript gegebenen Schaltplanes und der Aufbauskinne für ein Kalorimeter vorgenommen.

Dabei war zu beachten, dass das Voltmeter parallel und das Amperemeter in Reihe zum Tauchsieder geschaltet werden.

Beim Einsatz des Temperaturfühlers sollte darauf geachtet werden, dass die Spitze keinen mechanischen Belastungen ausgesetzt ist.

Außerdem wurde vor Versuchsbeginn die Heizleistung des Tauchsieders, wie im Skript beschrieben, auf 5-6 Watt geeicht.

### **2.1 Bestimmung der Lösungswärme eines Salzes**

#### *Geräte/Chemikalien*

Wärmeisoliertes Glasgefäß (Kalorimeter), Digitalthermometer, Heizvorrichtung (Tauchsieder), Magnetrührer mit Magnetrührkern, regelbare Gleichstromquelle, 2 Multimeter, Stoppuhr, 250 ml Meßzylinder, Glastrichter (groß), 1 ml und 2 ml Vollpipetten, NaCl, dest. Wasser

#### *Durchführung*

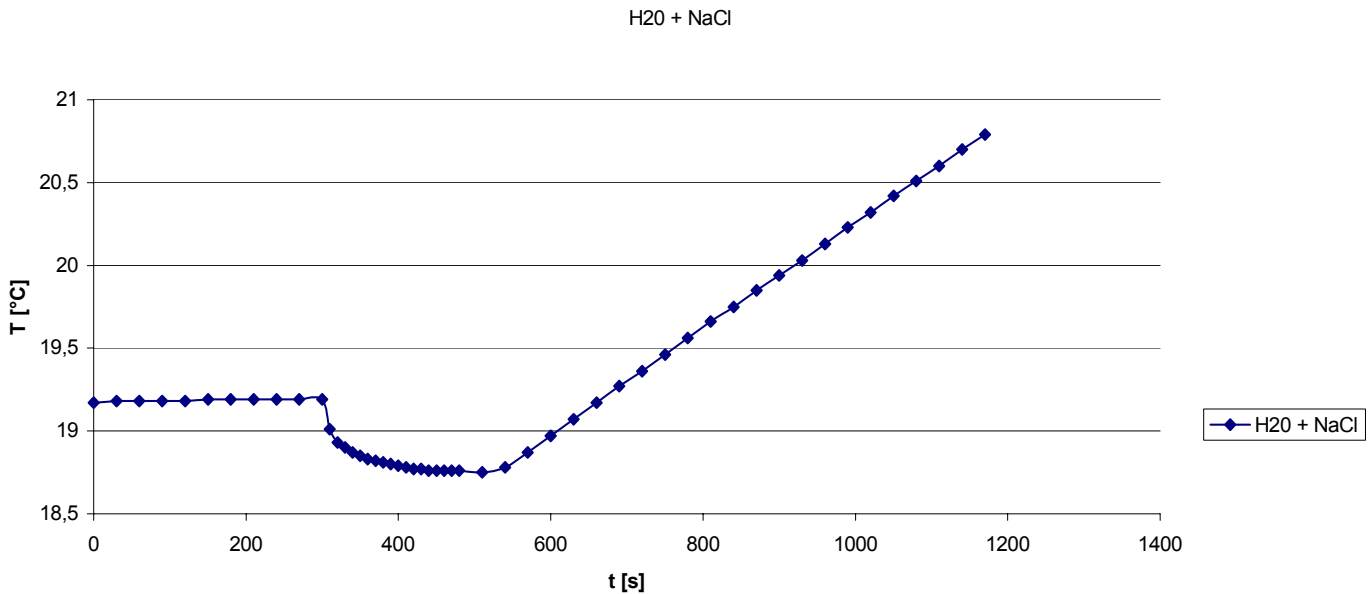
Nachdem man 350 ml dest. Wasser in das Reaktionsgefäß pipettiert hat, werden der ausgeschaltete Tauchsieder und der Fühler des Temperaturmeßgerätes eingesetzt und unter langsamen Rühren gewartet, bis die Temperatur ungefähr konstant bleibt.

Jetzt beginnt die Vorperiode, in der alle 30 Sekunden die Temperatur abgelesen wird.

Nach etwa 5 Minuten beginnt mit der Zugabe des NaCl-Salzes die sogenannte Hauptperiode. Nun wird alle 10 Sekunden die Temperatur notiert.

Im Anschluß daran folgt eine mindestens 5 minütige Nachperiode, in der die Temperatur wieder alle 30 Sekunden abgelesen wird. Dieser Abschnitt ist gleichzeitig die Vorperiode zur Bestimmung der Wärmekapazität in einem Aufheizvorgang. Zu diesem Zweck wird zu einer definierten Zeit die Spannungsquelle eingeschaltet und mit der Temperatur auch Stromstärke und Spannung protokolliert. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt bis die gesamte Temperaturänderung im Kalorimeter 1,5°C bis 2,0°C beträgt.

## Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse



### Die Bestimmung von $C_{cal}$

Nach der im Theorieteil beschriebenen Formel kann mit den gemessenen Werten für Spannung, Stromstärke und Temperaturänderung für die Heizperiode die Wärmekapazität  $C_{cal}$  berechnet werden.

Bei einer Heizzeit von 630 Sekunden und einer Temperaturänderung von 1,92K ergibt sich bei einer Spannung von 13,785V (im Mittel) und einer Stromstärke von 0,396A (im Mittel):

$$C_{cal} = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} = \frac{13,785V \cdot 0,396A \cdot 630s}{1,92K} = 1791,19 \frac{J}{K}$$

Bei den verwendeten Werten für Spannung U und Stromstärke I handelt es sich um Mittelwerte aus den Werten der Messung (siehe Meßprotokoll).

### Bestimmung der Lösungswärme $\Delta H_L$

Die Lösungswärme errechnet sich aus der im Theorieteil beschriebenen Gleichung.

Bei einer graphisch ermittelten Temperaturänderung von 0,45K ergibt sich mit vorherig berechnetem Wert für  $C_{cal}$ :

$$\Delta H_L = -C_{cal} \cdot \Delta T = -1791,19 \frac{J}{K} \cdot 0,45K = | -806,04J |$$

Dieser Wert entspricht der Lösungswärme, die beim Lösen von 0,16 mol NaCl (=die Stoffmenge der zugegebenen 9,355g NaCl) abgegeben wird.

Umgerechnet auf 1 mol NaCl (=58,44g) ergibt sich eine Lösungswärme von 5,038kJ/mol.

Aus Tabellenwerten<sup>1</sup> bezogen auf 25°C berechnet sich eine Lösungswärme von:

$$\Delta H_L = \sum \Delta H_B(\text{Pr od.}) - \Delta H_B(\text{Ed.})$$

$$\Delta H_L = \Delta H_B(\text{Na}^+) + \Delta H_B(\text{Cl}^-) - \Delta H_B(\text{NaCl}) = -240,12 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - 167,16 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 411,11 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 3,87 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Bezug auf dieses Ergebnis nehmend, weicht unser Wert um 1,168kJ/mol ab.

Da sich die Werte beim Umrechnen auf gleiche Temperatur nur im Nachkommastellenbereich verändern, ist es in diesem Fall nicht sinnvoll.

## **2.2 Bestimmung der Neutralisationswärme von NaOH und konz. HCl**

### *Geräte/Chemikalien*

Wärmeisoliertes Glasgefäß (Kalorimeter), Säurebehälterein satz, Digitalthermometer, Heizvorrichtung (Tauchsieder), Magnet rührer mit Magnet rühr kern, regelbare Gleichstromquelle, 2 Multimeter, Stoppuhr, 250 ml Meßzylinder, Glastrichter (groß), 1 ml und 2 ml Vollpipetten, 0,1 N NaOH, konz. HCl, dest. Wasser

### *Durchführung*

Die Versuchsdurchführung erfolgt prinzipiell analog zum vorherigen Versuch. Anstelle des dest. Wassers legt man in diesem Fall 0,1 N NaOH vor und gibt über den Säurebehälter ein satz in der Hauptperiode 3 ml konz. HCl hinzu. Die Protokollierung der Meßwerte erfolgt in gleicher Weise wie schon beschrieben.

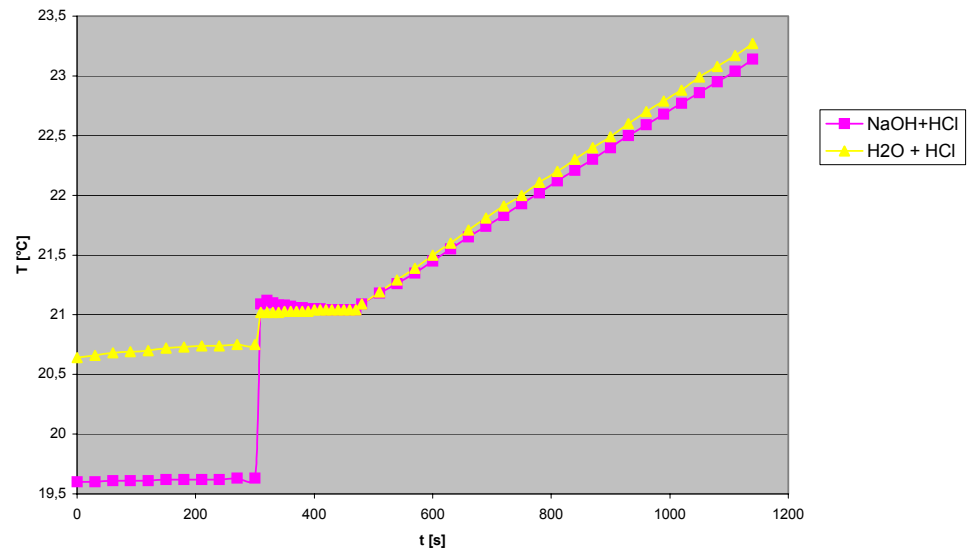
Die so zustandekommenden Werte sind eine Kombination aus Neutralisationswärme und Verdünnungswärme der HCl. Um später die Neutralisationswärme ermitteln zu können, folgt in einem zweiten Schritt die Bestimmung der Lösungswärme der HCl.

In einem dritten Versuchsdurchgang werden 350 ml dest. Wasser vorgelegt und in der Hauptperiode 3 ml konz. HCl hinzugegeben.

---

<sup>1</sup> 8Atkins, P.W.: „Physikalische Chemie“, 2.Aufl. Weinheim: VCH 1996 , S.1037/1039

## Darstellung und Auswertung der Meßergebnisse



### Bestimmung von $C_{cal}$ bei der Neutralisation von NaOH mit HCl

Die Berechnung der Wärmekapazität  $C_{cal}$  erfolgt wie in Versuch 1 beschrieben.

Bei einer Heizzeit von 660 Sekunden und einer Temperaturänderung von 2,05K ergibt sich bei einer Spannung von 14,11V (im Mittel) und einer Stromstärke von 0,408A (im Mittel):

$$C_{cal} = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} = \frac{14,11V \cdot 0,408A \cdot 660s}{2,05K} = 1853,43 \frac{J}{K}$$

### Bestimmung der Neutralisations- und Lösungswärme $\Delta H_{N,V}$

Bei einer graphisch ermittelten Temperaturänderung von 1,45K ergibt sich für die Enthalpieänderung, d.h. für Neutralisationswärme *und* Lösungswärme, mit vorherig berechnetem Wert für  $C_{cal}$ :

$$\Delta H_{N,V} = -C_{cal} \cdot \Delta T = -1853,43 \frac{J}{K} \cdot 1,45K = -2687,47J$$

Um die Neutralisationswärme bestimmen zu können, muß somit die Verdünnungswärme von dem zugegebenen HCl von diesem Wert abgezogen werden.

Die Berechnung der Verdünnungswärme von HCl erfolgt analog den vorherigen Beispielen.

Nachdem die Wärmekapazität  $C_{cal}$  bestimmt wurde, läßt sich  $\Delta H_V$  berechnen:

### Bestimmung von $C_{cal}$ beim Verdünnen von HCl

Bei einer Heizzeit von 660 Sekunden und einer Temperaturänderung von 2,18K ergibt sich bei einer Spannung von 14,11V (im Mittel) und einer Stromstärke von 0,407A (im Mittel):

$$C_{cal} = \frac{U \cdot I \cdot t}{\Delta T} = \frac{14,11V \cdot 0,407A \cdot 660s}{2,18K} = 1738,64 \frac{J}{K}$$

### Bestimmung der Verdünnungswärme $\Delta H_V$ von HCl

Bei einer graphisch ermittelten Temperaturänderung von 0,32K ergibt sich für die Verdünnungswärme mit vorherig berechnetem Wert für  $C_{cal}$ :

$$\Delta H_V = -C_{cal} \cdot \Delta T = -1738,64 \frac{J}{K} \cdot 0,32K = -556,36J$$

### Bestimmung der Neutralisationswärme $\Delta H_N$

Die Differenz der beiden vorherig errechneten Wärmemengen entspricht der Neutralisationswärme:

$$\Delta H_N = \Delta H_{N,V} - \Delta H_V = -2687,47J - (-556,36J) = 2131,11J$$

Diese Wärmemenge bezieht sich auf die sich in den 350 ml der 0,1 N NaOH-Lösung befindlichen 0,035 mol NaOH.

Umgerechnet auf die Stoffmenge von einem Mol NaOH erhält man für die Neutralisationswärme  $\Delta H_N$  einen Wert von 60,89kJ/mol.

Aus Tabellenwerten<sup>2</sup> bezogen auf 25°C berechnet sich für die Reaktion  $H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$  eine Neutralisationswärme von:

$$\Delta H_N = \sum \Delta H_B(\text{Pr od.}) - \Delta H_B(\text{Ed.})$$

$$\Delta H_L = \Delta H_B(H_2O) - (\Delta H_B(OH^-) + \Delta H_B(H^+)) = -285,83 \frac{kJ}{mol} + 229,99 \frac{kJ}{mol} + 0 \frac{kJ}{mol} = -55,84 \frac{kJ}{mol}$$

Bezug auf dieses Ergebnis nehmend, weicht unser Wert um 5,05 kJ/mol ab.

## 3. Fehlerbetrachtung

Aufgrund der Versuchsanordnung waren von der Literatur abweichende Werte abzusehen.

Die Isolierung nach außen war mit der zur Verfügung stehenden Alufolie nicht lückenlos gesichert, sodass ein Wärmeverlust an die Umgebung mit eingerechnet werden muß.

Auch ließ es der Aufbau nicht zu, das Gefäß nach Beendigung eines Versuches gründlich zu reinigen und zu trocknen, was im Skript ausdrücklich verlangt wird.

Zusätzlich traten beim Ablesen der jeweiligen Meßwerte an den Meßgeräten insofern Schwierigkeiten auf, dass die Werte leicht schwankten, und so nicht immer dem einen Meßwert für die Stromstärke der entsprechende Spannungswert zugeordnet werden konnte. Um diesen Fehler möglichst gering zu halten, rechneten wir später mit entsprechenden Mittelwerten weiter.

Probleme bereiteten weiterhin die Salz- bzw. Säurezugabe in den jeweiligen Versuchen.

So ist es möglich, dass das genau abgewogene Salz nicht vollständig hinzugegeben wurde, sondern einige Körnchen im Wiegeschälchen bzw. im Trichter verblieben sind.

Die Säurezugabe mit dem Säurebehältereinsatz gestaltete sich insofern schwierig, als das man von außen nicht erkennen konnte, ob der Einsatz vollständig geöffnet und die gesamte Säure zum Zeitpunkt x hinzugegeben wurde.

Grundsätzlich sind Verunreinigungen und abweichende Konzentrationen der Lösungen sowie Pipettierungenauigkeiten als weitere Faktoren mit einzubeziehen.

<sup>2</sup> Atkins, P.W.: „Physikalische Chemie“, 2.Aufl. Weinheim: VCH 1996, S.1039/1041