

<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>  <b>TU Dortmund</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: 1
<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>		

### Aufgabe

1. Es ist die Reaktionsenthalpie der Umwandlung eines Salzes aus kalorimetrischen Messungen der integralen Lösungsenthalpien von wasserfreiem Salz und Salzhydrat zu bestimmen.
2. Es ist die Verdampfungsenthalpie einer Flüssigkeit kalorimetrisch zu bestimmen.

### Sachlicher Bezug

Lösungsenthalpien, insbes. integrale Lösungsenthalpie; Kalorimetrie; Verdampfungsenthalpie und -entropie; Pictet-Trouton-Regel; Heßscher Satz

### Theoretischer Bezug

Grundlage der Kalorimetrie ist die in der Thermodynamik erfolgte Definition der Wärmekapazität.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (1)$$

Die Wärmekapazität ist die pro Kelvin erfolgte Änderung der inneren Energie bzw. Enthalpie des betrachteten Systems.

### Lösungswärmen

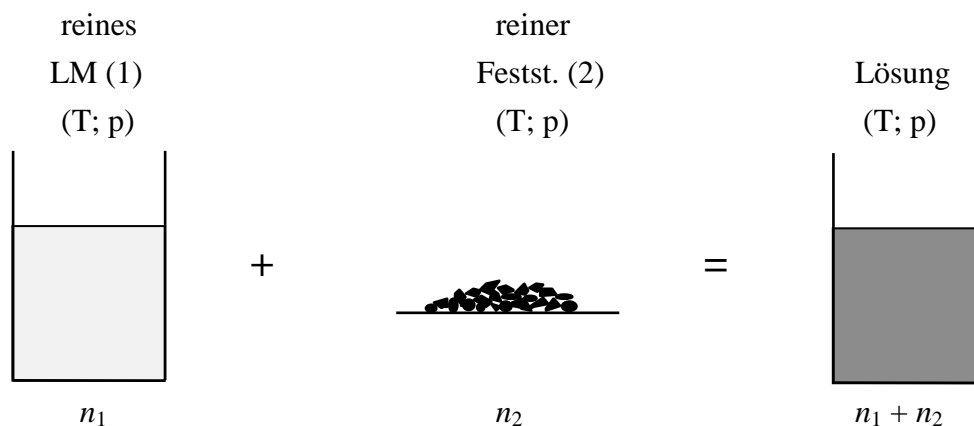
Stellt man eine Lösung eines Feststoffs, z.B. eines Salzes, aus reinem Lösungsmittel (1) und reinem Feststoff (2) her, dann ist die integrale (molare) Lösungsenthalpie  $\Delta_{\text{sol}}H$

$$\Delta_{\text{sol}}H = \frac{\Delta H}{n_2}, \quad (2)$$

wobei  $\Delta H$  der Enthalpieunterschied von Lösung und reinen Stoffen ist, jeweils bei gegebenem Druck und Temperatur.

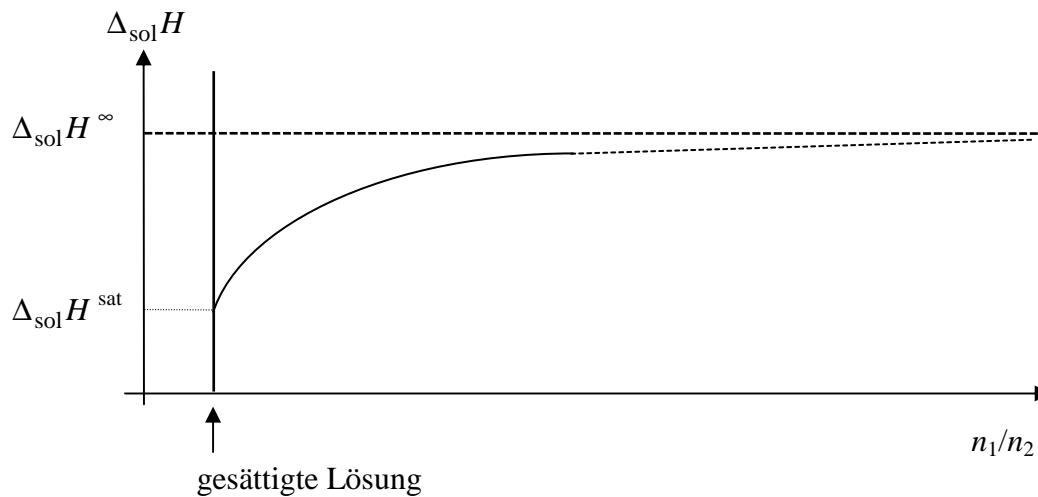
---

<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>  <b>TU Dortmund</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: <b>2</b>
<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>		



**Abb. 1**

$\Delta_{\text{sol}}H$  hängt von der Zusammensetzung der hergestellten Lösung ab, und zeigt beispielsweise die in Abb. 2 schematisch dargestellte Abhängigkeit von der Verdünnung  $n_1/n_2$ .

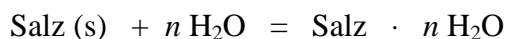


**Abb. 2 Verlauf der Lösungsenthalpie**

$\Delta_{\text{sol}}H^\infty$  ist die integrale Lösungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung (erste Lösungsenthalpie),  $\Delta_{\text{sol}}H^{\text{sat}}$  ist die integrale Lösungsenthalpie zur Herstellung der gesättigten Lösung (ganze Lösungsenthalpie).

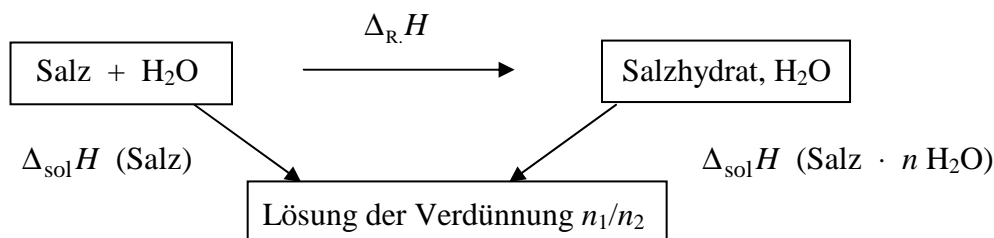
<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>  <b>TU Dortmund</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: 3
<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>		

Die molare Enthalpieänderung bei der Herstellung eines Salzhydrats aus dem wasserfreien Salz und Wasser bei  $p$  und  $T$



ist die (molare) Reaktionsenthalpie,  $\Delta_{\text{R}}H$ .

Die messtechnisch schwer bestimmbarere Reaktionsenthalpie kann mit Hilfe des Heßschen Satzes einfach aus den integralen Lösungsenthalpien des wasserfreien Salzes und des Salzhydrates bestimmt werden.



$$\Delta_{\text{R}}H = \Delta_{\text{sol}}H (\text{Salz}) - \Delta_{\text{sol}}H (\text{Salzhydrat})$$

Wichtig ist dabei, dass durch geeignete Wahl der Wassermenge jeweils die Lösung mit gleicher Verdünnung hergestellt wird.

## Experimentelles

### 1) Kalorimetrische Messungen

In diesem Versuch wird die bei verschiedenen Prozessen auftretende Enthalpieänderung in einem Kalorimeter bei konstantem (Außen-)Druck bestimmt. Das Kalorimeter besteht aus einem wassergefüllten Dewargefäß. Aus der gemessenen Temperaturänderung  $\Delta T$  des Wassers erhält man die bei dem Prozeß auftretende molare Enthalpieänderung.

$$\Delta H = -C \Delta T / n \qquad n: \text{Stoffmenge}$$

Die Wärmekapazität  $C$  der Apparatur bestimmt man mit Hilfe einer Eichung, indem man der Apparatur eine definierte dissipative elektrische Arbeit zuführt und die auftretende Temperaturerhöhung  $\Delta T$  misst. Für die Wärmekapazität  $C$  gilt dann

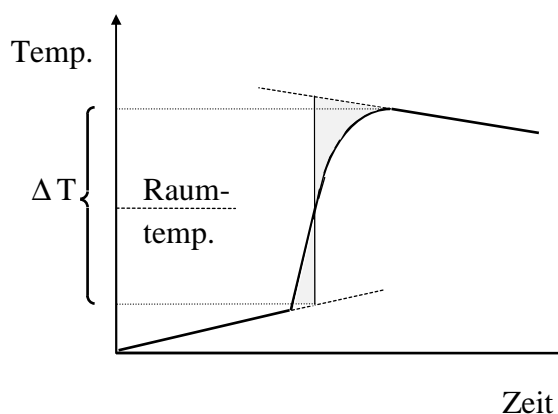
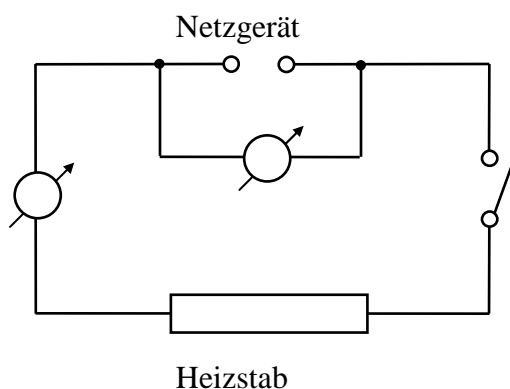
<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>  <b>TU Dortmund</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: 4
<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>		

$$C = \frac{W_{el}}{\Delta T} = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta T}$$

$U$  = Spannung

$I$  = Strom

$\Delta t$  = Zeitdauer des Stromflusses



**Abb. 3 Kalibrierung des Kalorimeters**

Da die Energieaufnahme des Kalorimeters eine gewisse Zeit beansprucht, wird der Apparat während des Versuches von außen eine gewisse Wärmemenge zugeführt oder entzogen. Der dadurch verursachte Fehler kann durch eine Gangbeobachtung, d.h., durch ständige Beobachtung der Temperaturänderung mit der Zeit **vor** dem Versuch (Vorperiode), **während** des Versuches (Hauptperiode) und **nach** seiner Beendigung (Nachperiode) ausgeschaltet werden. Man extrapoliert daher Vor- und Nachperiode und liest die Temperaturdifferenz zu dem Zeitpunkt ab, wo zwischen Messkurve und den extrapolierten Kurven Flächen gleicher Größe gebildet werden (s. Skizze).

**Wichtig:** Bei **Kalibrierung und Messung** muß der Aufbau der Apparatur **gleich** sein (z.B. auch gleiche Eintauchtiefe von Thermometer und Heizstab).

<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: <b>5</b>
<b>TU Dortmund</b>	<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>	

## 2) Bestimmung der integralen Lösungsenthalpie

Zur experimentellen Durchführung löst man zunächst im Kalorimeter  $n$  Mole des wasserfreien Salzes in  $m$  Molen Wasser (wobei  $m \gg n$ ) und bestimmt die Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{sol}}$  (Salz) des Kalorimeters beim Lösungsvorgang (die Temperatur wird dabei im allgemeinen steigen). Man verwendet hierzu  $(400 \pm 0,1)$  g  $\text{H}_2\text{O}$  und 10 g wasserfreies Salz.

In einem zweiten Versuch löst man dann möglichst genau die gleiche Molzahl, also  $n$  Mole jedoch des kristallwasserhaltigen Salzes ebenfalls wieder in  $m$  Molen Wasser und bestimmt die dabei auftretende Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{sol}}$  (Hydrat) des Kalorimeters (die Temperatur wird dabei im allgemeinen fallen). Hierbei dürfen in das Kalorimeter nicht wieder  $m$  Mole  $\text{H}_2\text{O}$  eingefüllt werden, sondern nur eine um die im eingewogenen kristallwasserhaltigen Salz enthaltene Molzahl an Wasser geringere Menge. Bei der Lösung des  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  muss das Beckmann-Thermometer zu Beginn ungefähr  $5^\circ\text{C}$  anzeigen. Man nimmt jeweils den zeitlichen Verlauf der Temperatur auf. Während der Vorperiode und der Nachperiode misst man die Temperatur alle 30 sec, in der Hauptperiode in kürzeren Abständen. Zum Schluss wird das Kalorimeter mit der entstandenen Salzlösung elektrisch kalibriert. Der Heizstab muss sich bei allen Versuchen im Kalorimeter befinden.

Die Nachperiode des Lösungsexperimentes kann gleich als Vorperiode der Kalibrierung betrachtet werden. Dann läßt man durch Schließen des Schalters einen Strom über den Heizstab fließen und misst Spannung (ca. 12 V), Strom (ca. 1 A) und Zeit. Unterdes wird die Temperaturänderung laufend mit dem Beckmann-Thermometer verfolgt.

Die Temperaturänderung sollte mindestens 0,5 K betragen.

## 3) Bestimmung der Verdampfungsenthalpie von Diethylether

Die molaren Verdampfungsenthalpien verschiedener Flüssigkeiten befolgen eine empirische, von F. Trouton angegebene Regel:

Der Quotient aus molarer Verdampfungsenthalpie und normaler absoluter Siedetemperatur (also die Verdampfungsentropie) ist annähernd konstant und beträgt bei einer großen Anzahl von Flüssigkeiten 84 - 92 J/K Mol.

a) Man regelt die Wasserhöhe  $\Delta h$  im „Manostaten“ auf 60 - 70 mm ein.

<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: <b>6</b>
<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>		

b) *Kalibrierung*

Man füllt das Verdampfungsgefäß zu 2/3 mit Diethylether, verschließt die beiden Öffnungen mit Gummistopfen und wiegt das Gefäß ab. Das Dewargefäß wird mit  $(500 \pm 1)$  g Wasser ( auf Messtemperatur vorgewärmt) gefüllt. Das verschlossene Verdampfungsgefäß wird in das Dewargefäß gestellt; Heizstab, Beckmann-Thermometer und Rührer werden in das Dewargefäß getaucht.

Man nimmt zunächst die Vorperiode auf (Messungen alle 30 sec). Dann läßt man durch Schließen des Schalters einen Strom über den Heizstab fließen und misst Spannung (ca. 12 V), Strom (ca. 1 A) und Zeit. Unterdes wird die Temperaturänderung laufend mit dem Beckmann-Thermometer verfolgt. Die Temperaturänderung sollte mindestens 0,5 K betragen.

c) *Messung der Verdampfungsenthalpie*

Nach der Bestimmung der Wärmekapazität und Abschalten des Heizstabes wartet man wieder einen gleichmäßigen Temperaturgang ab.

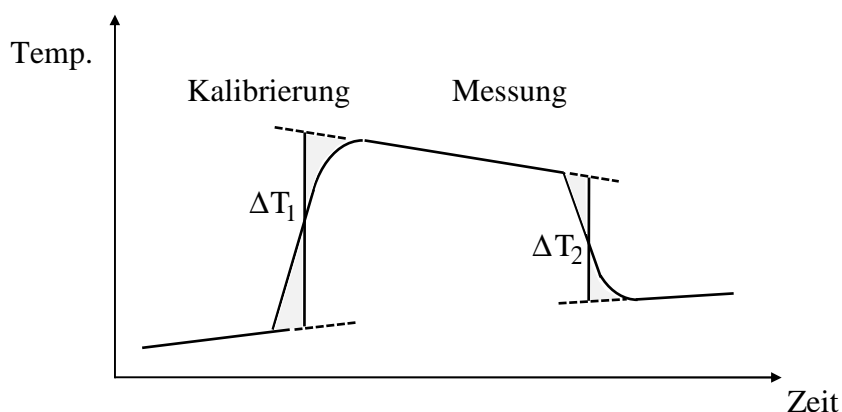
Ist der Temperaturgang (Vorperiode) ca. 5 min gleichmäßig, so entfernt man schnell die beiden Stopfen von dem Verdampfungsgefäß und schließt das Trockenröhrchen und die Membranpumpe (über Manostat) an und saugt Luft durch den Ether.

Ist etwa die Hälfte des Ethers verdampft, zieht man den Vakuumschlauch von der Öffnung II ab und verschließt diese Öffnung wieder mit einem Stopfen. Dann entfernt man das Trockenröhrchen, verschließt Öffnung I mit einem Stopfen und stellt schließlich die Membranpumpe ab. Die Aufnahme der Nachperiode kann abgebrochen werden, wenn der Temperaturgang wieder gleichmäßig ist (ca. 5 min).

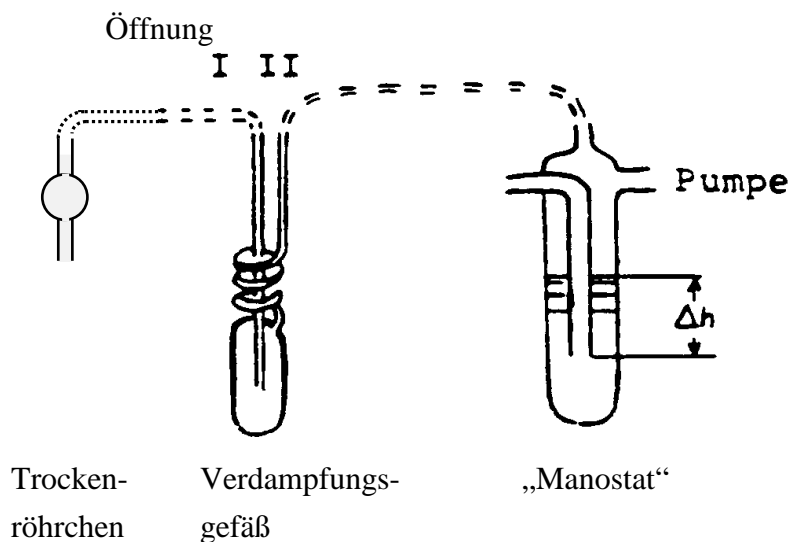
Dann entnimmt man dem Dewar das Verdampfungsgefäß, trocknet es und wiegt es.

Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des verdampften Ethers.

Mit einem Thermometer bestimmt man die Temperatur des Wasserbades.



<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>  <b>TU Dortmund</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: 7
<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>		



**Abb. 4 Messung der Verdampfungsenthalpie**

### Hinweise zur Auswertung

- Man schätze den Fehler der gemessenen Wärmekapazität ab (Fehlerfortpflanzung).
- Man berechne den Fehler der Lösungsenthalpien sowie der Reaktionsenthalpie (Angabe der Ergebnisse mit Fehler!).
- Man berechne den Fehler der Verdampfungsenthalpie (Angabe des Ergebnisses mit Fehler!).
- Man berechne die Reaktionsenthalpie aus Tabellenwerken unter Berücksichtigung des Hessschen Satzes.

Standardbildungsenthalpien <sup>(3)</sup>  $\Delta_B H_{298}^\ominus$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$                       1130,68  $\text{kJmol}^{-1}$

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$         4081,32  $\text{kJmol}^{-1}$

$\text{H}_2\text{O}$                                 285,83  $\text{kJmol}^{-1}$

### Hinweise zur Diskussion

- ◆ Unterschied von  $\Delta_{\text{sol}} H (n_1/n_2)$  und  $\Delta_{\text{sol}} H^\infty$ ?
- ◆ Gültigkeit der Pictet - Trouton - Regel

<b>PRAKTIKUM IN PHYSIKALISCHER CHEMIE</b>  <b>TU Dortmund</b>	<b>Thermodynamik</b>	<b>Versuch - Nr.:</b> <b>A 4</b>
		Blatt: <b>8</b>
<b>Kalorimetrie: Lösungsenthalpie, Verdampfungsenthalpie</b>		

### Literatur

1. Lehrbücher der Physikalischen Chemie
2. G. Kortüm / H. Lachmann, Einführung in die chemische Thermodynamik. Weinheim: Verlag Chemie, 1981
3. Handbook of Chemistry and Physics, 67. Auflage 1986, Tabelle D-50

### Verwendeter Gefahrstoff

1. Diethylether
2. Natriumcarbonat

Beachten Sie die Sicherheitshinweise „Umgang mit Gefahrstoffen“ dieses Skripts und die am Arbeitsplatz aushängenden Betriebsanweisungen.