

Praktikum Allgemeine Chemie

Teil Physikalische Chemie

KALORIMETRIE

1.Semester Chemie BSc WS 2002/03
ETH Zürich

David Rubinstein

Philippe Arnez

Die Kalorimetrie befasst sich mit den Wärmeeffekten bei chemischen Umwandlungen und beim Lösen oder Mischen von Substanzen. Es wurden drei Versuche durchgeführt. Nachfolgend werden sie mit den jeweiligen Resultaten aufgeführt, die mit dem Vertrauensintervall von 95% angegeben sind. Die erste Messung dient dazu, die Wärmekapazität der Apparatur zu ermitteln, da sie für die Berechnung der weiteren Werte von Bedeutung ist.

- Die Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters ergab:

$$C_{p,K} = 201.12 \pm 7.92 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$$

- Ebenfalls untersucht wurde die Schmelzenthalpie von Eis, wo der folgende Wert berechnet wurde:

$$?_m H_E = 189.64 \pm 4.67 \text{ J Kg}^{-1}$$

- Und die Lösungsenthalpie einer ca. 0.4 molaren Lösung NaCl wurde bestimmt auf:

$$?_m H_E = - 297.37 \pm 45.19 \text{ J mol}^{-1}$$

1 Einführung

1.1 Die Grundlagen der Experimente

1.1.1 Die Wärmekapazität des Kalorimeters

Das Kalorimeter besteht aus dem Dewargefäss, der Probezelle, dem Magnetrührer, dem Temperaturfühler und der elektrischen Heizung. Das Dewargefäss soll eine möglichst gute Isolation bringen. Es besteht aus einer gläsernen, evakuierten Doppelwand, die innen versilbert ist. Ziel der Untersuchung ist es nun, die *Wärmekapazität* dieser Apparatur zu ermitteln, um sie dann in folgenden Versuchen in Betracht ziehen zu können. Unter Wärmekapazität, versteht man die Wärmemenge, die einem Stoff zugeführt werden muss, um dessen Temperatur um ein Grad pro Kilogramm zu steigern. Wird die Wärmemenge angegeben, die nötig ist um die Temperatur eines Mols eines Stoffes um ein Grad zu steigern, spricht man von molarer Wärmekapazität.

1.1.2 Die Schmelzenthalpie von Eis

Wenn ein Stoff bei einer bestimmten Temperatur einen Zustandswechsel erfährt, z.B. von fester zu flüssiger Form oder von flüssiger Form zu Gas, so bleibt die Temperatur konstant, bis die gesamte Menge der Substanz die Änderung vollzogen hat. Weil bei solchen Vorgängen trotz Wärmeabgabe oder -aufnahme keine Temperaturänderung geschieht, werden diese auch latente Wärmen genannt. Wird bei konstantem Druck eine Substanz geschmolzen, dann wird die aufzubringende Wärme als *Schmelzenthalpie* bezeichnet. Uns interessiert die Schmelzenthalpie von Eis. Diese kann mit relativ einfachen Mitteln bestimmt werden. Wichtig dabei ist, dass die zu untersuchende Substanz, in diesem Fall Wasser und Eis, möglichst isoliert ist. Dabei hilft uns das Dewargefäss des Kalorimeters.

1.1.3 Die Lösungsenthalpien

Wenn ein Stoff beliebiger Zustandsform in einem Lösungsmittel gelöst wird, welches dieselbe Anfangstemperatur erreichen soll, wie die zugegebene Substanz, so erfährt das System eine Enthalpieänderung, die als *Lösungsenthalpie* bezeichnet wird. In unserer Untersuchung betrachten wir die Lösungsenthalpie von Kochsalz. Unter anderem sollte dabei ersichtlich werden, dass diese Enthalpie von der Konzentration der Lösung abhängig ist.

1.2 Grössen, Symbole und Einheiten

In den Experimenten wurden die folgenden Einheiten benutzt. Zu allen Einheiten gehört ebenfalls ein Symbol.

<u>Grösse</u>	<u>Symbol</u>	<u>Einheit</u>	<u>Abkürzung</u>
Temperatur	?	Grad Celsius	°C
Masse	<i>m</i>	Gramm	<i>G</i>
Stoffmenge	<i>n</i>	Mol	<i>mol</i>
Zeit	<i>T</i>	Sekunden	<i>s</i>
Wärme	<i>Q</i>	Joule	<i>J</i>
Wärmekapazität	<i>C</i>	Joule / Grad Celsius	<i>J °C⁻¹</i>
Enthalpie	<i>H</i>	Joule / Masse od. Mol	<i>J Kg⁻¹ od. J mol⁻¹</i>

2 Die Experimente

2.1 Instrumente

Für die Experimente wurden folgende Instrumente benutzt:

- Dewargefäss
- Magnetrührer
- Temperaturfühler Kalorimeter
(Anzeige in mV / 10 = °C)
- Elektrische Heizung mit Heizleistung von 10 Watt
- Präzisionswaage PJ 3000
(max. Last 3100 g / Ablesbarkeit: ± 0.01 g)
- Analysenwaage AG 204 Delta Range
(max Last 60 g / Ablesbarkeit ± 0.0001 g)
- Messkolben 100 ml ± 0.10 ml In 20 °C
- Vollpipette 20 ml Ex 20 °C

2.2 Substanzen

Die folgenden Substanzen wurden für die Durchführung der Experimente gewählt:

- Deionisiertes Wasser *H₂O*
- Ein Eis/ Wasser-Gemisch *EW*
- Eiswürfel *E*
- Kochsalz *NaCl*

2.3 Durchführung

2.3.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Das Dewargefäss wird mit 100 ml deionisiertem Wasser aus dem Messkolben gefüllt. Die Apparatur wird geschlossen, d.h. die Probezelle, der Temperaturfühler und die Heizung werden eingesetzt. Anschliessend wird der Magnetrührer eingeschaltet (nicht zu schnell, das Dewargefäss ist aus dünnem Glas). Schliesslich muss man die Equilibration des Systems abwarten, damit sich die Energie gleichmässig verteilt. Dieser Gleichgewichtszustand ist nach ca. 5 Minuten erreicht.

Nun wird die Anfangstemperatur θ_i abgelesen, sie sollte wenn möglich konstant sein. Dann wird die Heizung für ein definiertes Zeitintervall ($t = 120\text{ s}$) eingeschaltet. Nach der abgelaufenen Zeit t wird die Heizung wieder ausgeschaltet und die Equilibration abgewartet. Stabilisiert sich die Temperatur, wird diese als Endtemperatur θ_f notiert und die Differenz $\theta_f - \theta_i$ berechnet.

Dieser Ablauf wird dreimal mit jeweils frischem Wasser wiederholt. Um die Messresultate zu optimieren, sollte das Dewargefäss vor dem nächsten Versuch jeweils ausgetrocknet werden und bei Raumtemperatur abkühlen.

2.3.2 Bestimmung der Schmelzenthalpie von Eis

Das Vorgehen ist ähnlich wie im ersten Experiment. Es besteht jedoch aus zwei Teilen.

Teil 1: Das Dewargefäss wird wieder mit 100 ml H_2O gefüllt, dieses Mal muss noch die Masse $m_{\text{H}_2\text{O}}$ gewogen werden ($\theta_f - \theta_i$ Differenzwägung).

Aus einem zweiten Dewargefäss, in welchem sich eine vorbereitete Eis/Wasser-Mischung ($\theta_{\text{EW}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$) befindet, werden mit der Vollpipette 20 ml entnommen. Die Masse m_{EW} wird mit dem Einwägen des Dewargefässes vor und nach der Entnahme bestimmt.

Das Eiswasser wird nach Notieren der Anfangstemperatur θ_{1i} in das Wasser gemischt. Auch hier wird auf die Stabilisierung der Endtemperatur θ_{1f} gewartet. Dieser Vorgang wird ebenfalls dreimal wiederholt.

Teil 2: In dieselbe Menge Wasser im Gefäss werden statt Eiswasser eine ungefähr gleiche Menge Eiswürfel gemischt. Die Masse m_E wird mittels Wägung, einer mit Linsoft bedeckten Petrischale, vor und nach dem Begeben des Eises in das Dewargefäss erfasst. Aus diesem Telexperiment, welches dreimal durchgeführt wird, erhalten wir Anfangstemperatur θ_{2i} und Endtemperatur θ_{2f} .

Leider konnten wir beim Telexperiment 1 wegen Zeitmangel nur zwei Versuche und für das Telexperiment 2 nur einen Versuch durchführen, was zu ungenaueren Resultate führt. Zur Ermittlung des Endresultats wurde aus diesem Grund eine Fehlerfortplanzung berechnet.

2.3.3 Bestimmung von Lösungsenthalpien

Bei der Untersuchung der Lösungsenthalpien verfolgen wir wieder dasselbe Prinzip. 100 ml Wasser kommen in das Dewargefäß und die Masse m_{H_2O} wird gewogen, das Gewicht des Gefäßes muss vorher tariert worden sein. Die zu lösende Substanz, in diesem Fall NaCl (zur leichteren Auflösung wurde es zu Pulver gemahlen), wird in die Probezelle gegeben, wobei die genau Masse m_{NaCl} mittels Differenzwägung gemessen wird. Die Zelle und sämtliche Komponenten des Kalorimeters werden zusammengebaut. Wenn die Equilibrierung erreicht ist und die Anfangstemperatur θ_i abgelesen wurde, wird das Salz durch Öffnen der Probezelle mit dem Wasser vermischt. Nach vollständigem Lösen wird als letztes noch die Endtemperatur θ_f notiert. Das Experiment wird dreimal durchgeführt.

3 Resultate und Auswertung

3.1 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

	t	Q	θ_i	θ_f	$\Delta\theta$
Versuch 1	120 s	1200 J	21.04 °C	22.98 °C	1.94 °C
Versuch 2	120 s	1200 J	21.77 °C	23.71 °C	1.94 °C
Versuch 3	120 s	1200 J	21.82 °C	23.76 °C	1.94 °C

Tabelle 1: Messdaten des Kalorimeters

Die Resultate dieses Experiments (Tabelle 1) zeigen, dass bei einer zugegebenen Wärme von $Q = 1200 \text{ J}$ auf eine Wassermenge von $m_{H_2O} = 100 \text{ ml}$, sich diese um $\Delta\theta = 1.94 \text{ °C}$ erwärmt. Mit diesem Wert lässt sich die Gesamt-Wärmekapazität C_p des Systems berechnen: $C_p = Q / \Delta\theta$. Dabei ergibt sich einen Wert von $C_p = 618.56 \text{ J °C}^{-1}$. Wir berechnen nun die Menge des Wassers gemäss $m = V \cdot \rho$ $m = 100 \text{ ml} \cdot 0.9982 \text{ g/cm}^3 = 99.82 \text{ g}$. Die spezifische Wärmekapazität des Wassers ist bekannt als: $c^{sp} = 4182 \text{ J/°C}$. Anhand dieser zwei Zahlen ist es möglich die Wärmekapazität des Kalorimeters zu ermitteln. Sie müssen lediglich multipliziert und von C_p subtrahiert werden:

$$C_{p,K} = Q / \Delta\theta - m_{H_2O} \cdot c_{p,W}, \text{ woraus wir } C_{p,K} = 201.11 \text{ J °C}^{-1} \text{ erhalten.}$$

Da wir ein Resultat mit einem Vertrauensintervall anstreben, müssen wir aus den Daten eine Standardabweichung berechnen. Wie in Tabelle 1 sichtbar ist, wurde im Zeitintervall $t = 120 \text{ s}$ dreimal die identische Temperaturänderung $\Delta\theta$ gemessen. Dies hat nun zur Folge, dass kein Vertrauensintervall ermittelt werden kann. ($\Delta\theta = 0 \text{ s} \cdot mHE = 0$)

Wir nehmen nun eine hypothetische Standardabweichung an $s_{\Delta\theta} = 0.01 \text{ °C}$. Die ergibt dann drei verschiedene Werte für C_p und $C_{p,K}$. (Tabelle 2)

	??	$C_{p,K}$	C_p
Versuch 1	1.93 °C	204.31 J °C ⁻¹	621.76 J °C ⁻¹
Versuch 2	1.94 °C	201.11 J °C ⁻¹	618.56 J °C ⁻¹
Versuch 3	1.95 °C	197.94 J °C ⁻¹	615.38 J °C ⁻¹

Tabelle 2: Berechnete Wärmekapazitäten

Mit diesen konstruierten Daten können nun die entsprechenden Standardabweichung $s_{C_{p,k}}$ berechnen. Wir erhalten $s_{C_{p,k}} = 3.19 J C^{-1}$, womit gleich weitergerechnet wird und der Wert für die Wärmekapazität des Kalorimeters mit dem Vertrauensintervall von 95% ermittelt wird:

$$C_{p,K} = 201.12 \pm 7.92 J °C^{-1}$$

3.2 Bestimmung der Schmelzenthalpie von Eis

<u>Eiswasser</u>	m_{H_2O}	m_{EW}	$?_i$	$?_f$??
Versuch 1	99.29 g	19.96 g	20.37 °C	18.67 °C	1.70 °C
Versuch 2	99.19 g	19.98 g	21.62 °C	19.66 °C	1.96 °C

<u>Eis</u>	m_{H_2O}	m_E	$?_i$	$?_f$??
Versuch 1	99.19 g	16.64 g	20.43 °C	11.46 °C	8.97 °C

Tabelle 3: Messdaten des Eiswassers und des Eises

Wie schon erwähnt, konnten insgesamt nur drei, statt sechs Versuche durchgeführt werden (Tabelle 3). Mittels Fehlerfortpflanzung wurde die folgende Standardabweichung für die Schmelzenthalpie $s_{?mHE}$ von Eis berechnet:

$$s_{?mHE} = 1.88 J Kg^{-1}$$

Wir erhalten also für die Schmelzenthalpie von Eis mit dem Vertrauensintervall von 95% das Resultat:

$$?_mH_E = 189.64 \pm 4.67 J Kg^{-1}$$

3.3 Bestimmung von Lösungsenthalpien

NaCl-Lösung	m_{H_2O}	m_{NaCl}	ϑ_i	ϑ_f	ϑ
Versuch 1	99.22 g	2.403 g	21.39 °C	21.19 °C	0.20 °C
Versuch 2	99.19 g	2.192 g	21.53 °C	21.34 °C	0.19 °C
Versuch 3	99.20 g	2.462 g	21.61 °C	21.39 °C	0.22 °C
Mittelwerte	99.20 g	2.352 g	21.51 °C	21.31 °C	0.20 °C

Tabelle 4: Messdaten der NaCl-Lösung

NaCl-Lösung	Stoffmenge n_{NaCl}	Stoffmenge n_{H_2O}	Konzentration der Lösung	ϑ_{sH}
Versuch 1	0.411 mol	5.51 mol	7.46 %	- 301.070 J mol ⁻¹
Versuch 2	0.375 mol	5.51 mol	6.81 %	- 313.410 J mol ⁻¹
Versuch 3	0.421 mol	5.51 mol	7.64 %	- 323.251 J mol ⁻¹
Mittelwerte	0.403 mol	5.51 mol	7.30 %	- 312.574 J mol ⁻¹

Tabelle 5: Berechnete Werte für die Bestimmung der Enthalpie für die NaCl-Lösung

Die Enthalpie $\vartheta_{sH} = - C_p \vartheta / n_B$ wurde auf die Stoffmenge von NaCl n_{NaCl} bezogen berechnet (Tabelle 5). Da der Wert der Wärmekapazität C_p , welcher im ersten Experiment ermittelt wurde, fehlerbehaftet ist, muss dies bei der Berechnung der Standardabweichung der Lösungsenthalpie $s_{\vartheta_{sH}}$ berücksichtigt werden. Wird also mit den vorhandenen Werte die Standardabweichung der Lösungsenthalpie $s_{\vartheta_{sH}}$ mit Fehlerfortpflanzung berechnet, ergibt dies die Standardabweichung:

$$s_{\vartheta_{sH}} = 11.10 \text{ J mol}^{-1}$$

Wir erhalten also für die Lösungsenthalpie mit dem Vertrauensintervall von 95% das Resultat:

$$\vartheta_{sH} = - 297.37 \pm 32.56 \text{ J mol}^{-1}$$

4 Diskussion

Was sagen nun diese Resultate aus? Wir sehen, dass das Kalorimeter trotz des eigentlich gut isolierten Dewargefäss eine relativ hohe Wärmekapazität besitzt, wenn man die Werte mit denjenigen des gesamten Systems vergleicht. Somit wäre wohl eine grössere Gewichtung dieses Faktors nötig, welche bei unseren Berechnungen nicht in dieser Masse berücksichtigt wurde.

Es ist noch zu bemerken, dass die Standardabweichung und somit auch das Vertrauensintervall eine reine Annahme ist, da bei der Messung dreimal die identische Temperaturänderung gemessen wurde. Dies zeigt, wie erwartet, dass die Wärmekapazität des Wassers, aber auch diejenige des Kalorimeters konstant ist. Dies ist natürlich ein positiver Aspekt, denn so ist die Einbeziehung in gesamte Auswertungen einfacher.

Beim zweiten Experiment, ist es auffallend, wie gross der Unterschied der Temperaturänderung zwischen dem Eiswasser und dem Eis ist, obwohl gerade in unserem Beispiel das Eis noch die kleinere Masse aufweist. Leider reichte die Zeit nicht für eine umfangreiche Messung mit je drei Versuchen, was zu grossen Ungenauigkeiten führt. Mit der Berechnung der Fehlerfortpflanzung kann diese Tatsache ein wenig eingedämmt werden.

Nun zu der Lösungsenthalpie der Kochsalzlösung. Anhand unserer Messungen, kann leider nicht klar gezeigt werden, dass die Lösungsenthalpie von der Konzentration der Lösung abhängig ist. Doch die negative Enthalpie zeigt, dass das Zugeben des Salzes das Wasser dazu drängt Wärme abzugeben, was man auch an den Messdaten (Tabelle 4) bestätigen kann.