



Universität für Bodenkultur Wien
Department für Chemie

Ergänzung zu den Arbeitsunterlagen
zu
771106 Instrumentelle Analytische und
Physikalische Chemie Übungen

Kalorimetriebeispiel

Auflage 2011

T. Gaßler

T. Prohaska

M. Schwanninger

Department für Chemie

Universität für Bodenkultur Wien

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS	1
KALORIMETRISCHE MESSUNG EINER NEUTRALISATIONS-REAKTION	2
Theorie zur Kalorimetrie	2
Innere Energie und Reaktionsenthalpie	2
Wärmekapazität	3
Neutralisations-Reaktion	4
Verdünnungsenthalpie	6
Praktische Durchführung - Arbeitsvorschrift	7
1) Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	9
2) Bestimmung der molaren Verdünnungsenthalpie	10
3) Bestimmung der Neutralisationenthalpie	11
Auswertung der Ergebnisse	12
1) Wärmekapazität	12
2) Verdünnungsenthalpie und Neutralisationenthalpie	13
ANHANG	20
Tabelle 1: Dichtetabelle von Wasser bei verschiedenen Temperaturen	20
Tabelle 2: Spezifische Wärmekapazität von Wasser bei verschiedenen Temperaturen	21
Beispiele für gut auswertbare Messserien	22
Beispiele für schlecht bzw. nicht auswertbare Messserien	24

KALORIMETRISCHE MESSUNG EINER NEUTRALISATIONS-REAKTION

Theorie zur Kalorimetrie

Mit einem Kalorimeter können die bei chemischen Reaktionen umgesetzten Wärmemengen (allgemein angegeben als Q) gemessen werden. Die Wärme ist eine allgemeine Erscheinungsform der Energie und hat somit die Einheit Joule [J]. Definiert sind zwei Formen der Wärme:

$$\text{Molare Wärme } Q_m \quad [\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

$$\text{Spezifische Wärme } q \quad [\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

Die molare Wärme ist die Wärmemenge, die notwendig ist, um 1 Mol einer Substanz um 1 K zu erwärmen. Die spezifische Wärme ist jene Wärmemenge die aufzubringen ist, um 1 kg der betreffenden Substanz um 1 K bzw. 1 °C zu erwärmen. Die spezifische Wärme von Wasser c_w beträgt z.B. bei 25 °C 4,183 kJ/(kg·K)¹.

Die Wärme eines Systems kann durch einen Temperaturgradienten zur Umgebung verändert werden. Bei Systemen, welche einen Wärmefluss mit der Umgebung zulassen, spricht man von **diathermischen** Systemen. Besteht kein Wärmefluss zwischen System und Umgebung, spricht von einem **adiabatischen** System.

Innere Energie und Reaktionsenthalpie

Jedes System besitzt eine **innere Energie (U)**, welche eine Zustandsfunktion darstellt. Das bedeutet, dass die innere Energie nur von den Zustandsvariablen (p, V, n, T)² abhängig ist und unabhängig davon, auf welchem Weg der Zustand erreicht wurde. Die innere Energie setzt sich aus allen Energieparametern einer Substanz zusammen (z.B.: Schwingungsenergie, Rotationsenergie...). Diese innere Energie U ist zwar nicht direkt messbar, dagegen aber die Änderung, also die Differenz von U_1 vor und U_2 nach einer Reaktion. Die dabei umgesetzte Energie (ΔU) setzt sich dabei aus der umgesetzten Wärme und der geleisteten Arbeit (W) des Systems zusammen.

Alle kalorimetrischen Messungen liefern uns diesen Wert ΔU :

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1)$$

$$\Delta U = Q + W \quad (2)$$

$$W = p \cdot \Delta V \quad (3)$$

¹ Diese ist auch von der Temperatur des Wassers abhängig (siehe Tabelle 2 im Anhang).

² Zustandsvariablen und SI – Einheiten: Druck p [Pascal (Pa), $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$], Volumen V [Kubikmeter, m^3], Stoffmenge n [Mol, mol], absolute Temperatur [Kelvin, K]

Arbeit kann bei chemischen Reaktionen nur geleistet werden, wenn es zu einer Zunahme/Abnahme des Volumens kommt (Volumsarbeit). Volumsarbeit ($p \cdot \Delta V$, oder auch ausgedrückt durch $\Delta n \cdot R \cdot T$)³ wird geleistet, wenn bei einer Reaktion Gas umgesetzt oder frei wird. Die Messung von ΔU bei *konstantem* Volumen liefert uns also direkt die Reaktionswärme einer Reaktion.

Da chemische Reaktionen aber meist bei konstantem Druck (Atmosphärendruck) durchgeführt werden (= isobar), muss die mögliche Volumsveränderung (Entstehung eines Gases bei einer Reaktion), welche sich in Arbeit gegen den äußeren Druck kennzeichnet, berücksichtigt werden.

Die bei der Reaktion umgesetzte Wärmemenge wird als **Reaktionsenthalpie (H)** bezeichnet. Die Reaktionsenthalpie ist ebenso wie die innere Energie eine Zustandsfunktion.

$$\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V = \Delta H - \Delta n \cdot R \cdot T \quad (4)$$

Wird bei einer isobar ablaufenden Reaktion keine Arbeit in Form von Volumsarbeit geleistet, wie das in unserem Übungsbeispiel der Fall ist, entspricht die freiwerdende Wärme Q dem gemessenen ΔU (da $\Delta U = \Delta H - p \cdot \Delta V$ und $\Delta V = 0$).

Wärmekapazität

Um kalorimetrische Messungen durchführen zu können muss die so genannte Wärmekapazität c [J/K], welche zur Berechnung der Wärme Q aus einer Temperaturänderung ΔT notwendig ist, definiert werden. Die Wärmekapazität eines beliebigen Körpers (z.B. die Wärmekapazität eines Kalorimeters c_k) ist jene Wärmemenge die notwendig ist, um den besagten Körper, unabhängig von seiner Masse m , um 1 K zu erwärmen.

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C \cdot dT = C \cdot \Delta T = \Delta U - p \cdot \Delta V$$
$$\text{mit } p \cdot \Delta V = 0 \rightarrow Q = \Delta U = \Delta H \quad (5)$$

Die Wärmekapazität des Kalorimeters wird in diesem Beispiel durch die sogenannte ‚Mischungsmethode‘ bestimmt. Dabei wird ein bestimmtes Volumen Wasser (mit der Masse m_1 und der Temperatur T_1) vorgelegt und mit einem bestimmten Volumen Wasser (mit der Masse m_2 und der Temperatur T_2) vermischt. Die Massen der Wasserportionen sind jeweils über das eingesetzte Volumen und die Dichte ρ_w zu errechnen (Dichtetabelle für Wasser in Abhängigkeit der Temperatur finden Sie im Anhang Tabelle 1). Somit führen wir dem System eine definierte Wärmemenge zu (Q_{ab}). Die vom kälteren Wasser aufgenommene

³ Diese Angaben beziehen sich auf Standardbedingungen: Normdruck $p = 1013$ mbar bzw. 101,3 kPa, Standardtemperatur $T = 25,15$ °C bzw. 298,15 K. R [J/(mol·K)] wird als ideale Gaskonstante beschrieben (Zustandsgleichung eines idealen Gases: $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$)

Wärmemenge (Q_{auf}) wird über die gemessene Mischtemperatur T_M bestimmt. Würde kein Wärmefluss mit der Umgebung stattfinden, wäre die vom kalten Wasser aufgenommene Wärmemenge gleich groß mit der vom warmen Wasser abgegebenen Wärmemenge. Grundlage für die Formel ist die Annahme: Wärmegewinn = Wärmeverlust.

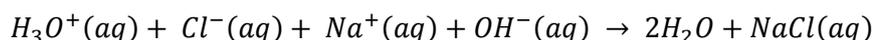
$$(m_1 * c_w + c_k) * (T_M - T_1) = m_2 * c_w * (T_2 - T_M) \quad (6)$$

$$\rightarrow c_k = m_2 * c_w * \frac{T_2 - T_M}{T_M - T_1} - (m_1 * c_w) \quad (6.1)$$

Die durch Zugabe der Säure hervorgerufene Veränderung der Wärmekapazität, kann aufgrund der starken Verdünnung vernachlässigt werden.

Neutralisations-Reaktion

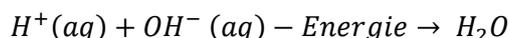
Nach dem Konzept von Arrhenius bildet eine Base in einer wässrigen Lösung OH^- -Ionen und eine Säure H_3O^+ -Ionen. Wird, wie in folgendem Beispiel, eine wässrige NaOH-Lösung mit einem äquivalenten Volumen der korrespondierender Säure HCl vermischt, so bilden sich H_2O und NaCl (aq) gemäß folgender Ionengleichung der Neutralisationsreaktion:



Netto-Ionengleichung:



Die hydratisierten Protonen reagieren dabei mit den Hydroxidionen unter Energiefreisetzung zu Wasser. Diese freiwerdende Energie wird als Wärme freigesetzt ($\Delta H < 0$) und kann somit aus der Temperaturänderung ΔT bestimmt werden.



Die freiwerdende Wärmemenge dieser Reaktion wird als **Neutralisationsenthalpie** bezeichnet.

Größen die zur Berechnung der Wärmemenge aus der Temperaturänderung bekannt sein müssen:

V_W	Volumen der gesamten wässrigen Lösung
c_k	Wärmekapazität des Kalorimeters
c_w	spezifische Wärmekapazität des Wassers
c_g	gesamte Wärmekapazität
ΔT	$T_M - T_1$
T_1	Temperatur vor der Neutralisation
T_M	Temperatur nach der Neutralisation

$$c_g = c_w * V_W + c_k = c_w * m_W * T_M + c_k \quad (7)$$

Für die Neutralisationsenthalpie von NaOH mit HCl gilt:

$$Q = \Delta H = \Delta U = -c_g * \Delta T \quad (8)$$

Diese Formel liefert ein spezifisches Ergebnis (=bezogen auf die umgesetzten Stoffmengen). Um die molare Reaktionsenthalpie (ΔH_R) zu erhalten, wird über die Stoffmenge an umgesetzter NaOH bzw. HCl der Faktor für die Berechnung der molaren Größe bestimmt.

$$\Delta H_R = \Delta H * \frac{1}{n(\text{NaOH bzw. HCl})} \quad (9)$$

Der Temperatursprung ΔT wird aus der sogenannten Gangbeobachtung (Temperaturverlauf der Reaktion gegen die Zeit) graphisch bestimmt. Anhand der Abbildung 1 soll dieses Verfahren erklärt werden:

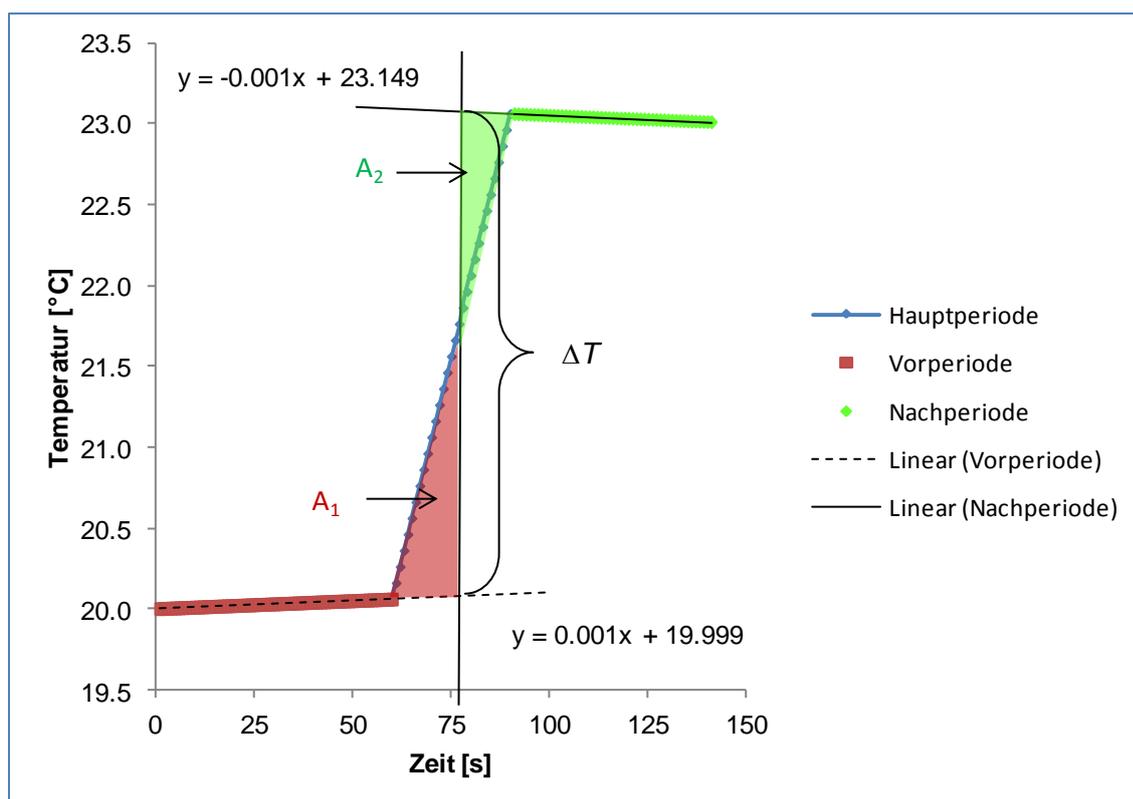


Abbildung 1: Gangbeobachtung des Temperaturverlaufes als illustrative Darstellung des Flächenausgleichsverfahrens zur Ermittlung der Temperaturdifferenz

Der Temperaturverlauf der **Vorperiode** ist durch einen konstanten Temperaturanstieg oder auch Temperaturabfall gekennzeichnet, welcher durch die Temperaturdifferenz zur Umgebung hervorgerufen wird. Die **Hauptperiode** ist durch den steilen Temperatursprung deutlich erkennbar. Erreicht die Temperatur ein Maximum und fällt danach wieder konstant

ab (Abbildung 6A) bzw. erreicht einen relativ konstanten Wert und steigt danach stetig weiter (Abbildung 6B), ist das der Beginn der **Nachperiode**. Die Vor- und Nachperiode werden als jeweils eigene Datenserie in das Diagramm aufgenommen. Die Hauptperiode ist als ursprüngliche Datenserie zwischen Vor- und Nachperiode sichtbar. Über Vor- und Nachperiode wird eine lineare Trendlinie gelegt, welche bei der Vorperiode vorwärts und bei der Nachperiode rückwärts verlängert wird. Zusätzlich sind im Diagramm die Regressionsgleichungen der Trendlinien dargestellt. Danach wird eine Senkrechte angelegt, welche die Kurve in einer Weise schneidet, dass die Flächen A_1 und A_2 gleich groß sind. Durch den x-Achsen Schnittpunkt dieser Senkrechten kann die Zeit t abgelesen werden. Durch Einsetzen dieses x-Wertes in die Formeln der Trendlinien⁴ kann die Temperatur vor der Reaktion T_1 und die Temperatur nach der Reaktion T_M errechnet werden (Berechnung von T_1 und T_M und somit auch ΔT über Regressionsgleichungen!). Durch die **Extrapolation** der Daten der Vor- bzw. Nachperiode versucht man den Wärmefluss mit der Umgebung noch besser zu korrigieren, um ein annähernd **adiabatisches System** zu erzielen.

Verdünnungsenthalpie

Säuren sind Substanzen, welche in wässrigen Lösungen dissoziiert vorliegen. Die Anziehungskräfte des O-Atoms des H_2O -Moleküls überwiegen gegenüber denen des Cl^- -Atoms im HCl -Molekül. Somit wird das Proton abgespalten und geht durch Hydratation in ein H_3O^+ -Ion (Oxonium (nach IUPAC: Oxidanium)) über. Da H^+ keine Ladungsabschirmung durch eigene Elektronen aufweisen kann, wird es zum Oxonium hydratisiert, welches wiederum mit anderen H_2O -Molekülen Wasserstoffbrücken eingeht. Dieser Effekt führt dazu, dass neben dem H_3O^+ -Molekül noch $H_5O_2^+$ - und $H_9O_4^+$ -Moleküle in Lösung sind. Aufgrund dieser Vielfalt ist es auch eher zweckmäßiger, anstatt H_3O^+ lieber $H^+(aq)$ in der Ionengleichung zu schreiben, da dieses ja ohnehin die Hydratation (aq) des Protons angibt. Wichtig für unsere Messung ist dabei, dass bei der Bildung des Oxoniums eine zusätzliche Wärmetönung auftritt. Wir bezeichnen diese Reaktionswärme fortan als molare **Verdünnungsenthalpie ΔH_V^R** . ΔH_V^R ist eine molare Größe und hat die Einheit $[J \cdot mol^{-1}]$.

Für die grafische Ermittlung der Verdünnungsenthalpie wird analog zum Verfahren für die Neutralisationsenthalpie vorgegangen. Die Verdünnungsenthalpie ΔH_V^R dient als Korrekturwert und wird von allen ΔH_R -Werten abgezogen.

⁴ Häufig erhält man in Excel Regressionsgleichungen der Form $y = 3E-4x + 22,542$. Für die Berechnung der Temperatur ist dies zu ungenau. Deshalb muss die Steigung auf drei Zifferen z.B. $y = 0,000328x + 22,542$ angegeben und für die Berechnung verwendet werden.

Praktische Durchführung - Arbeitsvorschrift

Vorbereitung

Die Probe wird **bereits einen Tag vor den Messungen in den Abzug**, in dem sich das Kalorimeter befindet, gestellt. (Überlegen Sie sich warum dieser Schritt für die Genauigkeit ihrer Messung wichtig ist!) Die HCl-Maßlösung ($c = 2,00 \text{ mol/L}$) und der Wasservorrat werden von den BetreuerInnen im Abzug bereitgestellt.

Verwendete Geräte

PHYSICS 1000 Digitalmessgerät

Messbereich: $-200^\circ\text{C} - +400^\circ\text{C}$

Auflösung: $0,001 \text{ K}$ bzw. $0,01 \text{ K}$

Messfrequenz 1 Hz ($= 1 \text{ s}^{-1}$, jede Sekunde wird ein Messwert aufgezeichnet)

Genauigkeit: $0,01\%$ vom Messwert

Thermoisoliertes Gefäß nach Dewar - kurz Dewar

Kolbenhubpipette ($100 - 1000 \mu\text{L} \pm 5 \mu\text{L}$), Vollpipette ($20,0 \text{ mL} \pm 0,03 \text{ mL}$)

Magnetrührer

Durchführung

Schalten Sie zunächst das Temperaturmessgerät durch Drücken auf *On* ein und starten Sie am PC das Programm PHYSICS View (Abbildung 2).

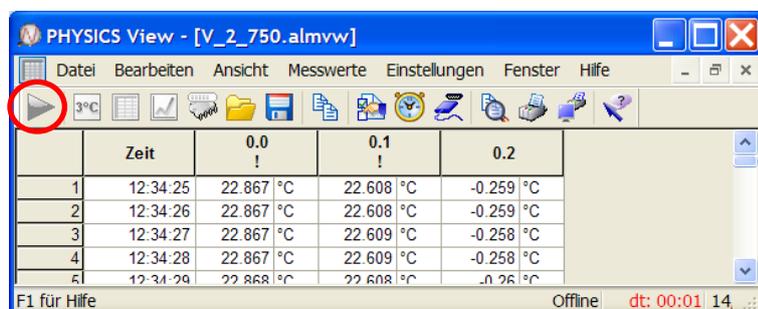
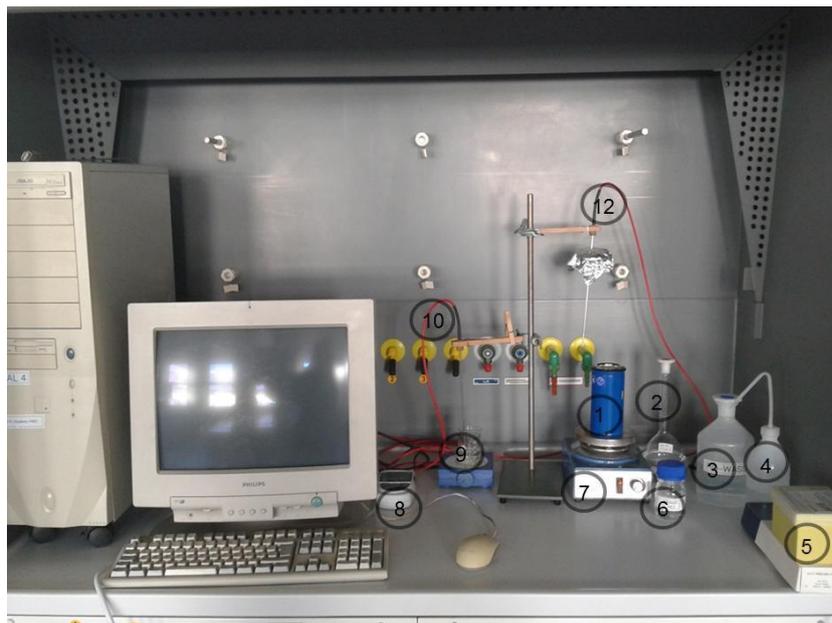


Abbildung 2: Startfenster der Software PHYSICS View, Spalte 0.0 enthält die Messdaten des Temperaturverlaufs im Dewar; Spalte 0.1 enthält die Messdaten des zweiten Temperaturfühlers (z.B.: Temperatur des wärmeren Wassers bei der Bestimmung der Wärmekapazität; Spalte 0.2 liefert die Differenz der Messwerte)

Durch Klick auf das rot eingekreiste *Play* Symbol in Abbildung 2 wird die Messung (Aufzeichnung der Messwerte) gestartet. Durch einen zweiten Klick auf dieses Symbol pausiert die Messung. Durch Klick auf Messwerte>Neue Tabelle kann die bestehende Tabelle verworfen und eine neue Messung gestartet werden. Durch Klick auf den Namen der Spalte (z.B.: 0.0!) können alle Werte einer Spalte markiert und mittels Kopieren und Einfügen in eine Excel-Datei überführt werden. Da bei allen Messserien (Wärmekapazität des Kalorimeters, Verdünnungsenthalpie und Neutralisationsenthalpie) jeweils mindestens drei

Messungen zu machen sind, sollten parallel zu den Messungen die Werte im Excel als Kurve betrachtet und verglichen werden, um bei „größeren“ Abweichungen (Unterschieden) von den vorher erhaltenen Messdaten, weitere Messungen durchführen zu können. Ziel ist, dass am Ende drei bis fünf für die Auswertung geeignete Kurven vorliegen. Beispiele für die Auswertung geeignete und ungeeignete Kurven (Messserien) sind im Anhang zu finden.

1) Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters



- 1) Dewar mit PTFE - Deckel
- 2) Probe
- 3) RO-H₂O Vorrat
- 4) Spritzflasche
- 5) Kolbenhubpipette (100:1000 µL) mit Spitzen
- 6) HCl – Maßlösung
- 7) Magnetrührer
- 8) PHYSICS 1000 Digitalmessgerät
- 9) Becherglas (50,0 mL) mit Magnetrührer
- 10) Pt100 – Temperaturmessfühler
- 11) Pt100 – Temperaturmessfühler

Abbildung 3: Aufbau des Kalorimeters

Abbildung 3 zeigt den Aufbau für die kalorimetrischen Messungen. Der Dewar wird mit einem Rührknochen versehen. Die 20-mL-Vollpipette wird 2mal mit dem vortemperierten RO-Wasser (im Abzug in einer 2 L Kunststoffsteil-brustflasche) gespült (2mal aufziehen und entleeren). Dann werden 20,0 mL RO-H₂O mit der Vollpipette in den Dewar überführt, der PTFE-Deckel daraufgesteckt und der Dewar am Magnetrührer platziert. Nun wird der Pt100-Messfühler durch den PTFE-Deckel gesteckt bis dieser den Boden des Dewars berührt. Ein Stativ wird so platziert, dass der Pt100-Messfühler in einer Eprovettenklammer eingeklemmt werden kann. Dann wird der Pt100 7 bis 10 mm (soweit, dass der Rührknochen den Fühler nicht berührt) herausgezogen und fixiert⁵. Nun wird der Magnetrührer eingeschaltet und die Rührgeschwindigkeit so gering als möglich eingestellt (Dies ev. schon vorher ausprobieren, damit Sie sicher sein können, dass sich der Rührknochen auch wirklich dreht. Dies hängt zum Teil von der Stärke des Magnetrührers ab.). Der Rührknochen muss sich kontinuierlich drehen. Sie können nun die Messung starten, damit Sie einmal sehen wie es aussieht wenn die Temperatur konstant ist bzw. wie lange es dauert bis diese konstant ist. Nun werden in einem 100 mL Becherglas etwa 50 - 60 mL RO-H₂O auf 35 - 40 °C erwärmt. (Sicherheitsteclubrenner, ABER NICHT im Abzug!) Das 100 mL Becherglas wird nun mit einem Rührknochen versehen und auf einen weiteren Magnetrührer direkt neben dem Dewar

⁵ Die Pt100 – Messfühler messen die Temperatur nur am unteren Ende (Sensorbereich). Der Sensorbereich taucht bei einem Volumen von 20,0 mL nicht vollständig in die Flüssigkeit ein. Deshalb muss beim Zugeben weiterer Lösungen darauf geachtet werden, dass diese parallel zum Messfühler zugegeben wird und dabei die Lösung nicht im Dewar versprüht wird, da sonst erhebliche Messungenauigkeiten durch Wasser- bzw. Säuretropfen am oberen Sensorbereich auftreten.

gestellt. Dieser Magnetrührer wird vorher so unter einem Stativ platziert, dass der zweite Temperaturfühler eintauchen kann (Abbildung 3). Um die Ausbildung eines Temperaturgradienten zu vermeiden, muss das warme Wasser im Becherglas gerührt werden. Rühren Sie das RO- H₂O bis die Temperatur auf ca. 35 °C gesunken ist. Nun wird eine neue Messung gestartet und der Temperaturverlauf registriert. Die Temperatur T_1 im Dewar sowie die Temperatur T_2 des warmen Wassers werden aufgezeichnet. Vor dem Überführen des Wassers muss die Spitze der Kolbenhubpipette vorgewärmt werden (**sehr wichtig**). Dazu tauchen Sie diese in das warme Wasser und ziehen dreimal auf (revers pipettieren⁶) und pipettieren diese wieder in das Becherglas. Dazu wird die Kolbenhubpipette zum Aufsaugen ganz (2. Druckpunkt) durchgedrückt und zum Entleeren nur bis zum ersten Druckpunkt. Nach ca. 60 s werden 1000 µL mit der Kolbenhubpipette aus dem Becherglas möglichst schnell durch eine Öffnung im Deckel des Dewar überführt. Halten Sie dabei den Dewar mit einer Hand fest und stecken Sie die Spitze auf der Kolbenhubpipette im rechten Winkel in die zweite Öffnung des PTFE-Deckels. Dieser Schritt hat die höchste Fehleranfälligkeit! Durch zu schnelles Pipetieren wird eine Luftströmung an der Öffnung der Spitze entstehen, welche zu zusätzlichen Temperaturschwankungen führen kann. Zur Vermeidung wird revers pipettiert. Bitte vorher üben!!! Das eingebrachte Wasser darf weder an der Gefäß-Innenwand entlang laufen noch den Temperaturfühler benetzen. Die benötigte Zeit zur Überführung muss möglichst konstant bleiben!!! Nun wird die Temperatur weitere **180 s** gemessen bis die Temperatur konstant ist. Die Messung der Wärmekapazität muss mindestens dreimal wiederholt werden. Dazu muss der Dewar nicht jedes Mal neu befüllt werden, sondern nach einer Wartezeit von ca. 3 - 5 min (die Temperatur muss wieder konstant sein!!) wird sofort ein zweites Mal mit neuem Startvolumen von 21,0 mL ($V_1 = 20,0$ mL plus $V_2 = 1000$ µL) gemessen, dabei muss die Temperatur des Wassers im 100-mL-Becherglas zw. 30 und 35 °C liegen. Bei der Berechnung muss das größere Volumen natürlich berücksichtigt werden.

2) Bestimmung der molaren Verdünnungsenthalpie

Für die Messung von ΔH_V^R benötigt man auf Raumtemperatur vortemperierte HCl-Maßlösung ($c = 2,00$ mol/L) - diese steht bereits im Abzug - und das vortemperierte RO-H₂O. Der Dewar mit Rührknochen wird mit 20,0 mL RO-H₂O befüllt und mit PTFE-Deckel verschlossen und auf den Magnetrührer gestellt. Dann den Pt100 wie vorher beschrieben positionieren. Die Rührerdrehzahl bleibt gleich wie bei der Messung der Wärmekapazität. Die Messung wird gestartet und der Temperaturverlauf mindestens 60 s lang bzw. bis die Temperatur wieder mindestens 30 s lang konstant ist. Nun wird das für die Neutralisation

⁶ Wenn Sie noch nie eine Kolbenhubpipette bedient und noch nie revers pipettiert haben, fragen Sie einen Betreuer.

ihrer NaOH-Probe notwendige Volumen der HCl (welches in der Übungssoftware angegeben wird) mit der Kolbenhubpipette revers in den Dewar überführt. Wenn das Soll-Volumen auf der Kolbenhubpipette nicht genau eingestellt werden kann, runden Sie bitte auf (z.B. von 253 μL auf 255 μL). Um Verzögerungen bei der Überführung des Volumens zu vermeiden, bitte die Kolbenhubpipette rechtzeitig auf das entsprechende Volumen einstellen. Die Überführungszeit sollte nicht variieren. Der Temperaturverlauf wird weitere 180 s lang verfolgt. Ist die Messung beendet, werden der Dewar, der Rührknochen und der Temperaturfühler mit RO-Wasser **sofort** gespült und mit Küchenrolle abgetrocknet. Nun kann die Messung wiederholt werden. Über das eingesetzte Volumen an HCl wird auf die Stoffmenge rückgerechnet. Die Stoffmenge dient der Berechnung der molaren Verdünnungsenthalpie der HCl ($c = 2,00 \text{ mol/L}$). Die Messung muss mindestens fünf Mal durchgeführt werden und dabei mindestens drei gut auswertbare Kurven ergeben.

3) Bestimmung der Neutralisationsenthalpie

Das Probenkonzentrat, welches in einem 100,0 mL Messkolben ausgegeben wird, enthält eine NaOH-Lösung ($c = 0,500 \text{ mol/L}$). Der Messkolben wird bis zur Marke mit RO- H_2O aufgefüllt und am **Vortag** im Abzug platziert. Es wird ein 20,0 mL Aliquot der aufgefüllten Probe in den Dewar überführt, in dem sich bereits der Rührknochen befindet, und wie bereits in der Durchführung zur Wärmekapazität und Verdünnungsenthalpie beschrieben mit dem Deckel verschlossen, auf einem Magnetrührer platziert, und mit Temperaturfühler versehen. Das zur Neutralisation der Probe notwendige Volumen an HCl ($c = 2,00 \text{ mol/L}$), ist in der Praktikumssoftware vorgegeben. Wenn das Soll-Volumen auf der Kolbenhubpipette nicht genau eingestellt werden kann, runden Sie bitte auf (z.B. von 253 μL auf 255 μL). Diese Abweichung ist selbstverständlich im Protokoll anzugeben. Um Verzögerungen bei der Überführung des Volumens zu vermeiden, bitte die Kolbenhubpipette rechtzeitig auf das entsprechende Volumen einstellen. Analog zu den vorherigen Messungen wird die Vorperiode im mindestens 60 s lang aufgezeichnet. Nun wird – sofern die Temperatur konstant ist - das entsprechende Volumen der HCl-Maßlösung ($c = 2,00 \text{ mol/L}$) durch die Öffnung am Deckel in den Dewar überführt. Dabei wird wieder revers pipettiert und darauf geachtet, dass die Säure, ohne die Gefäßwand und den Fühler zu benetzen, in die basische Probelösung eingebracht wird. Der Temperaturverlauf wird wiederum für weitere 180 s verfolgt. Ist die Messung beendet, wird zusätzlich mittels Indikator (welchem?) überprüft, ob die Probe auch wirklich neutralisiert wurde. Danach wird die Apparatur wieder mit RO- H_2O gespült und die gleiche Messung noch zwei bis drei Mal wiederholt.

Auswertung der Ergebnisse

1) Wärmekapazität

Die Software PHYSICS View liefert die Temperatur gegen die Zeit (Uhrzeit) in tabellarischer Form. Die Messdaten werden aus der Messdatentabelle kopiert und in ein Excel-Blatt eingefügt. Für die Auswertung und für die Erstellung der Diagramme muss die Uhrzeit noch in Sekunden umgerechnet bzw. eingegeben⁷ werden. Durch die Erstellung eines x-, y-Diagramms⁸ kann der Temperaturverlauf visualisiert werden (siehe Abbildung 4).

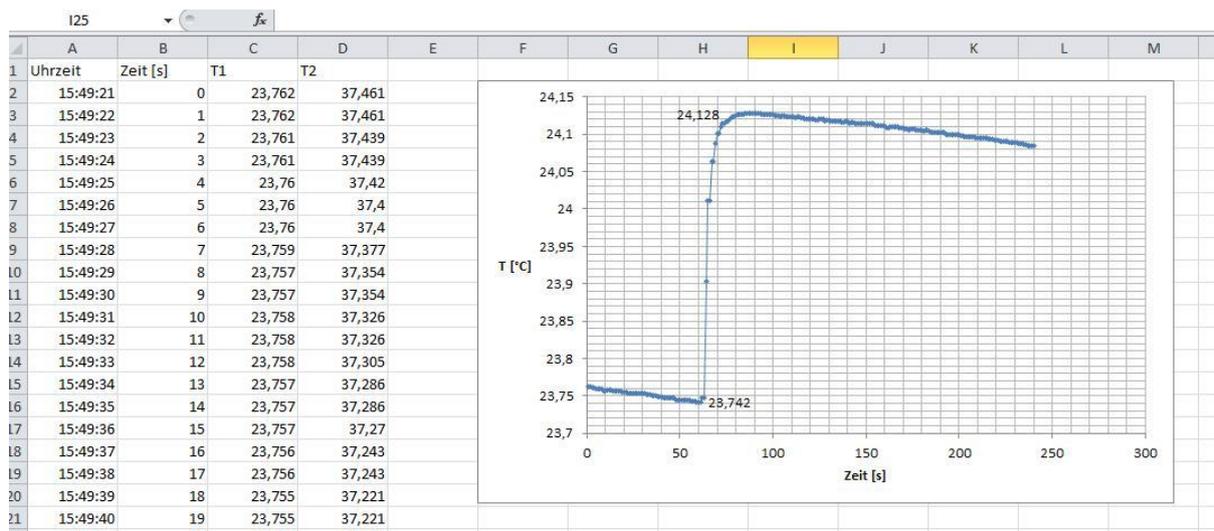


Abbildung 4: Ausschnitt aus der Messwertetabelle zur Bestimmung der Wärmekapazität; T_1 ist die Temperatur des Wassers im Dewar und T_2 die des wärmeren Wassers im 100-mL-Becherglas; Das Diagramm zeigt den Verlauf von T_1 gegen die Zeit [s]

15:50:18	57	23,743	36,709
15:50:19	58	23,742	36,684
15:50:20	59	23,742	36,684
15:50:21	60	23,742	36,663
15:50:22	61	23,747	36,64
15:50:23	62	23,747	36,64
15:50:24	63	23,903	36,59
15:50:25	64	24,011	36,579
15:50:26	65	24,011	36,579
15:50:27	66	24,063	36,562
15:50:28	67	24,063	36,562

Abbildung 5: Ausschnitt aus der Messwertetabelle zur Bestimmung der Wärmekapazität; gezeigt sind das Ende der Vor- und der Anfang der Hauptperiode.

Der letzte Wert vor dem Anstieg der Temperatur dient als Temperatur T_1 , der zugehörige T_2 wird aus der Messdatentabelle abgelesen. D.h. es wird zeitlich betrachtet derjenige Wert als T_2 (in Abbildung 5 **Error! Reference source not found.** grün hinterlegt) genommen, bei dem T_1 (in Abbildung 5 gelb hinterlegt) zu steigen beginnt.

⁷ Einfach eine Spalte rechts neben der Uhrzeit einfügen und bei Null beginnend Zeile für Zeile die Zahl um Eins erhöhen.

⁸ In allen Diagrammen die Messpunkte (Datenpunkte) und die Verbindungslinie darstellen.

Fällt die Temperatur nach Beendigung der Hauptperiode wieder ab, wird das Maximum der Kurve als T_M (= ermittelte Mischtemperatur) bezeichnet (Siehe Abbildung 4). Steigt die Temperatur nach der Hauptperiode weiter an, wird derjenige Wert als T_M genommen, bei dem die Temperatur im Dewar einen annähernd konstanten Wert erreicht hat. Es wird also T_M zu dem Zeitpunkt genommen, ab dem der Temperaturanstieg wieder linear erfolgt (Abbildung 6 Fall B). Dies sollte allerdings nicht eintreten, da bei der Bestimmung der Wärmekapazität die Temperatur T_M in der Regel über der Raumtemperatur liegen wird. Die Wärmekapazität des Kalorimeters c_K kann aus den ermittelten Größen nach der Formel 6.1 berechnet werden.

2) Verdünnungsenthalpie und Neutralisationsenthalpie

Die Werte aus der Temperaturbeobachtung werden auch bei diesen Messungen gegen die Zeit aufgetragen. Erstellen Sie ein x-, y-Diagramm mit allen Werten als eine Datenserie und sehen Sie sich die Bereiche vor und nach dem Temperaturanstieg genauer an. Zunächst müssen die drei Teilbereiche der Kurve, Vor-, Haupt- und Nachperiode erkannt werden. Das Ende der Vorperiode kann man aus der Tabelle der Messdaten bzw. aus dem Diagramm erkennen. Der letzte Wert vor dem Temperaturanstieg bildet mit dem zugehörigen Zeitwert das Ende der Vorperiode. Sinkt der Temperaturverlauf nach der Hauptperiode wieder, so verwendet man das Kurvenmaximum als Ende der Hauptperiode bzw. als Anfang der Nachperiode (Abbildung 6 Fall A). Steigt nach dem steilen Temperaturanstieg die Temperatur stetig weiter, kann ein Wert als Startpunkt der Nachperiode genommen werden, welcher sich im linearen Bereich des Temperaturanstiegs der Nachperiode befindet (Abbildung 6 Fall B).

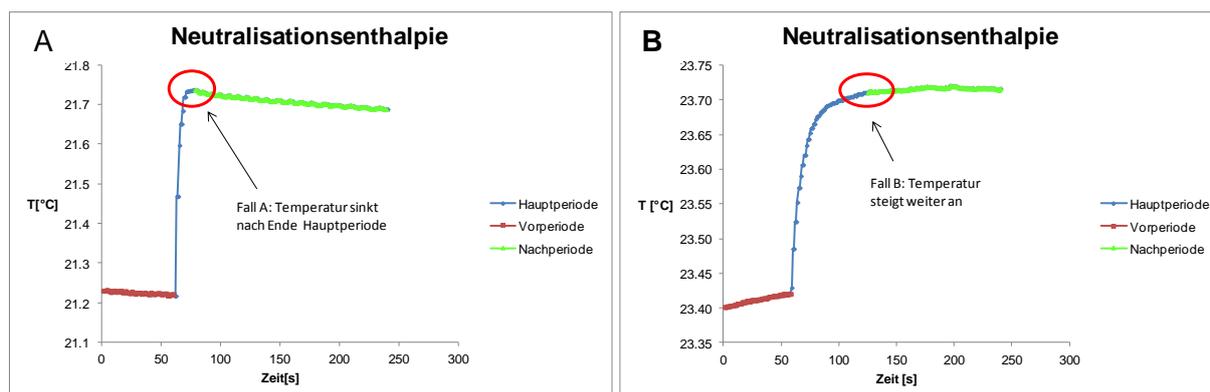


Abbildung 6: Neutralisationsenthalpie; Beispieldiagramme zur Bestimmung der Vor- und Nachperiode aus dem Temperaturverlauf; Im Fall A sinkt die Temperatur im Dewar nach der Hauptperiode. Im Fall B steigt die Temperatur im Dewar nach der Hauptperiode weiter an.

Die Werte der Vor- und Nachperiode werden als zusätzliche Datenserie in das Diagramm aufgenommen. Die Hauptperiode bleibt als ursprüngliche Datenserie im Diagramm erhalten und ist zwischen Vor- und Nachperiode zu sehen (Abbildung 6 blau markierte Serie).

Nun werden lineare Trendlinien über Vor- und Nachperiode gelegt, und bei der Vorperiode vorwärts und bei der Nachperiode rückwärts extrapoliert. (siehe extrapolierte Trendlinien Abbildung 7).

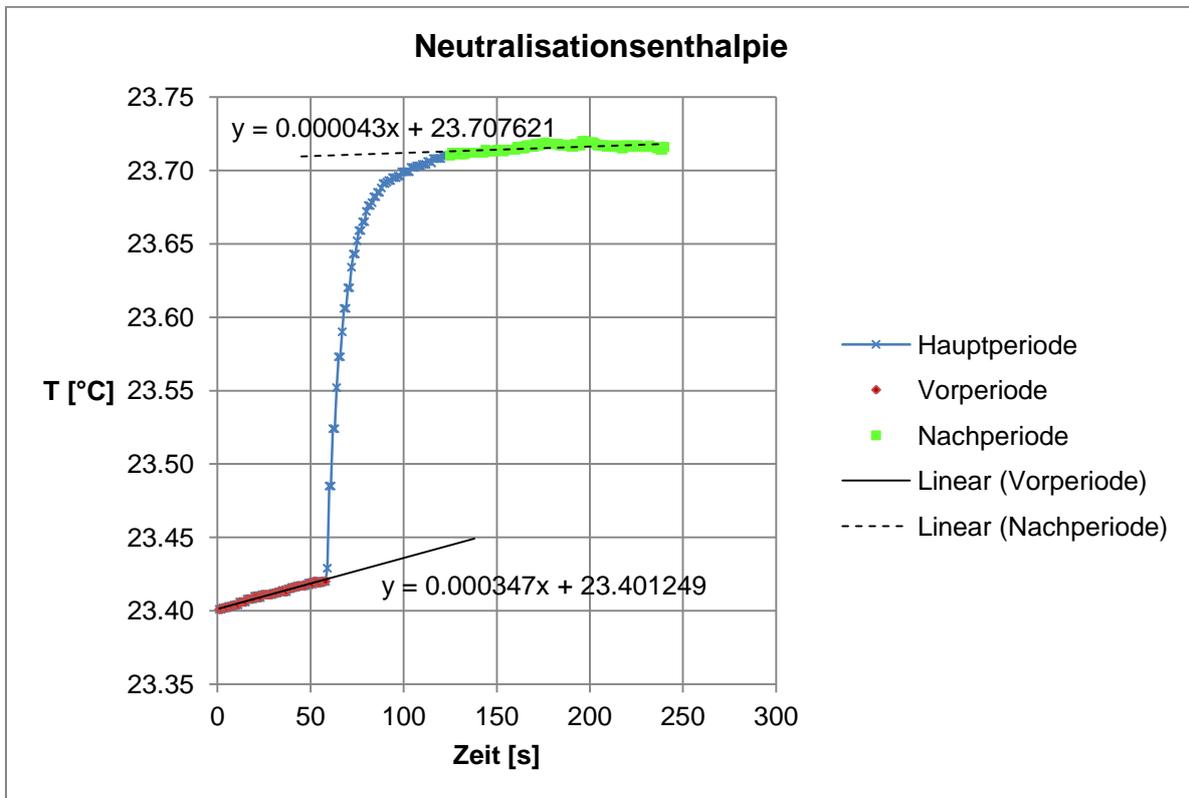


Abbildung 7: Neutralisationsenthalpie; Lineare Extrapolation der Vorperiode (vorwärts) und der Nachperiode (rückwärts) mit den Regressionsgleichungen der Trendlinien.

Als Nächstes versucht man eine senkrechte Linie so einzufügen, dass die Flächen A_1 und A_2 ungefähr gleich groß sind (Abbildung 8).

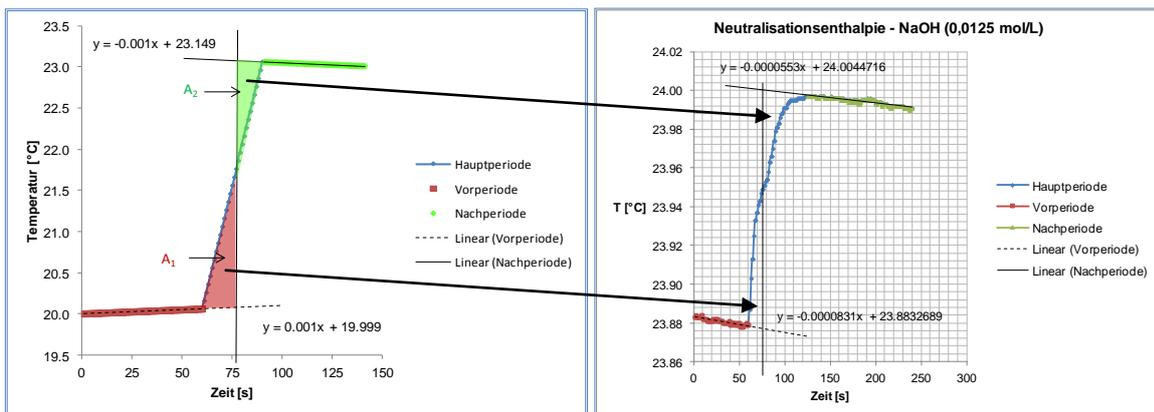


Abbildung 8: Neutralisationsenthalpie: Anleitung zum Auswählen der beiden Flächen

Dannach wird diese Abbildung in Excel kopiert und ins gleiche Blatt eingefügt, die Legende und die Regressionsgleichungen gelöscht, die x-Achse so skaliert, dass der Bereich der Temperaturzunahme die Zeichenfläche füllt. Nun werden die Datenpunkte der Vor- und

Nachperiode entfernt, die Größe der Datenpunkte der Hauptperiode ev. verkleinert und die Linienstärken reduziert (Abbildung 9).⁹

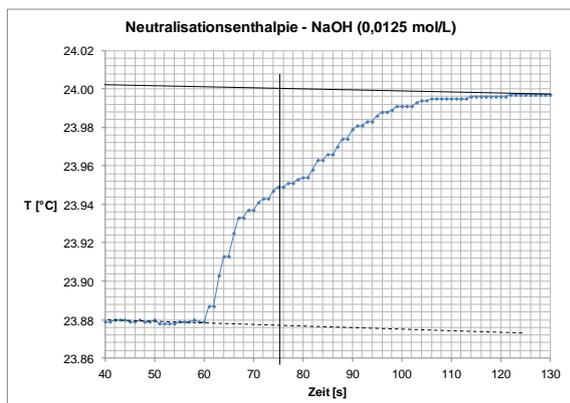


Abbildung 9: Bereich der Temperaturzunahme vergrößert

Da Excel leider keine Flächen berechnen kann, wird für die Flächenanalyse das Bildbearbeitungsprogramm ImageJ verwendet. Das Programm ist als Freeware im Internet erhältlich (<http://rsbweb.nih.gov/ij/download.html>).

Nun wird einfach mit Rechtsklick auf die ausgewählte Abbildung und Klick auf kopieren, mittels Einfügen in die Software ImageJ (Edit>Paste oder Strg + v) übertragen.

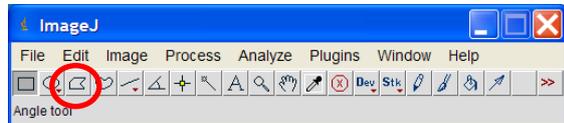


Abbildung 10: Startfenster der Bildbearbeitungssoftware ImageJ.

Durch Klick auf das rot eingekreiste Symbol startet man das Markieren eines Polygons.

Die eingefügten Flächen werden als Polygon¹⁰ markiert (Abbildung 11).

Durch Klick auf Analyze>Measure im Steuerungsfenster der Software ImageJ liefert das Programm die Größe der markierten Flächen. Die beiden Flächen dürfen sich maximal um 5% unterscheiden. Wie in Abbildung 11 zu erkennen ist, ist die zweite Fläche größer als die erste. Wenn Sie sich wieder an Abbildung 1 oder Abbildung 8 orientieren wäre die zweite Fläche A_2 .

⁹ Kleine Datenpunkte und „zarte“ Linien sehen nicht nur schöner aus, sondern erleichtern auch die spätere Auswertung im Programm ImageJ.

¹⁰ Durch Drücken der Strg-Taste und gleichzeitigem Drücken der + bzw. der – Taste können Sie das Bild vergrößern, was Ihnen das Auswählen der beiden Flächen erleichtern wird.

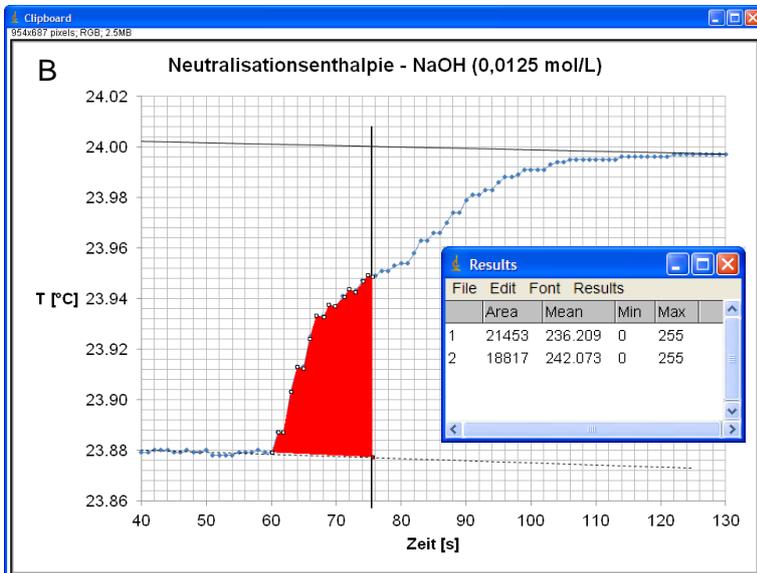
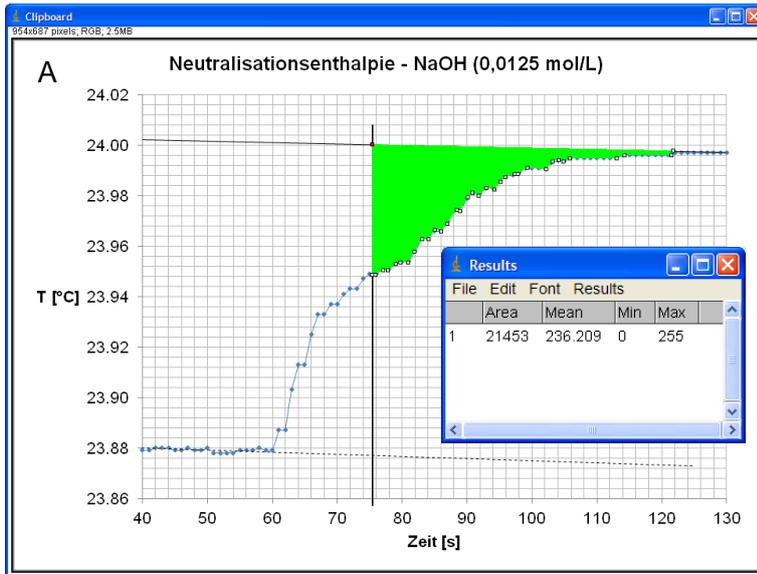


Abbildung 11: Auswählen der Flächen A_1 und A_2 als Polygone in ImageJ und Flächenanalyse. A zeigt die Bestimmung der Fläche A_1 und B jene von A_2 .

Die beiden Flächen (21453 und 18817) unterscheiden sich um 12,3%. Das heißt die Senkrechte muss im Diagramm etwas nach rechts verschoben werden um diese Fläche zu verkleinern und die untere gleichzeitig zu vergrößern. Nun wird in Excel in der Abbildung die Senkrechte etwas in Richtung spätere Zeitpunkte verschoben, und die Prozedur wiederholt.

Abbildung 12 zeigt das Ergebnis der neuerlichen Bestimmung der Flächen nach verschieben der Senkrechten.

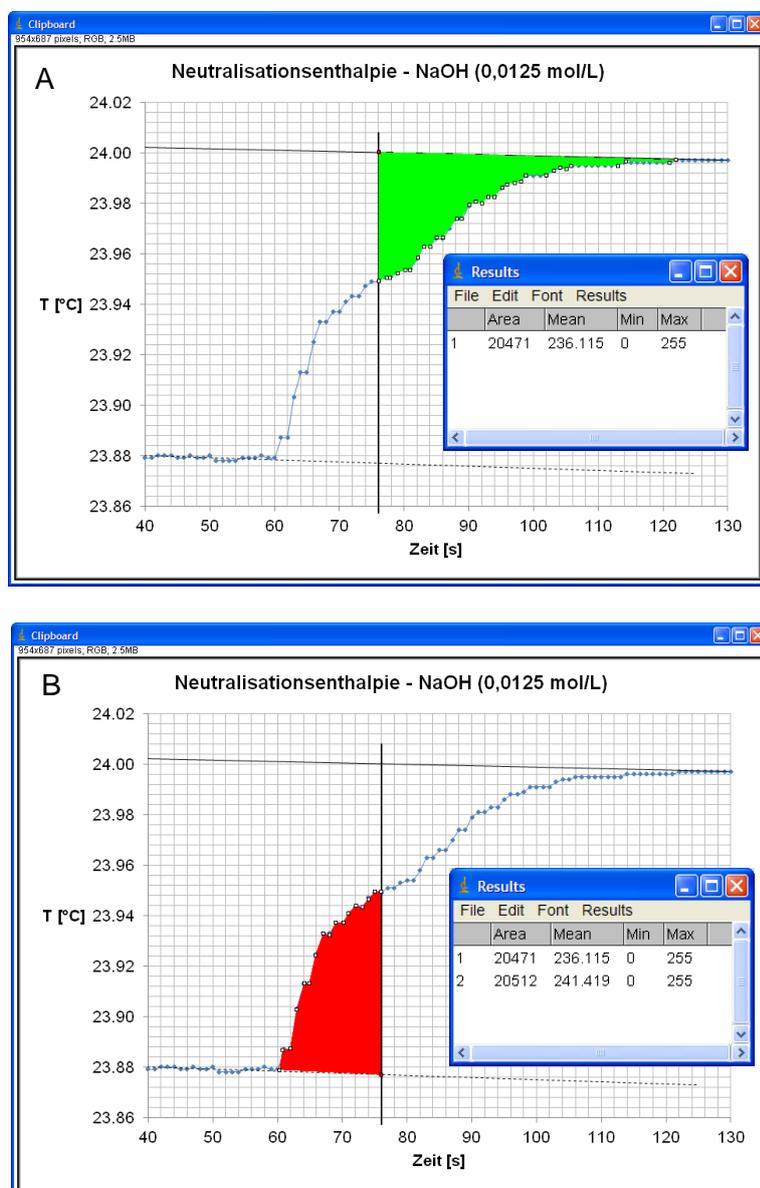


Abbildung 12: Neutralisationsenthalpie: Korrektur beim Flächenausgleichsverfahren mittels Excel und ImageJ. Auswählen der Flächen A_1 und A_2 als Polygone in ImageJ und Flächenanalyse. A zeigt die Bestimmung der Fläche A_1 und B jene von A_2 nach Verschiebung der Senkrechten in Richtung späterer Zeitpunkt.

Die beiden Flächen (20471 und 20512) unterscheiden sich nur mehr um 0,2%. Nun sind beide Flächen „gleich“ groß. Am x-Achsenschnittpunkt kann der Zeitwert t abgelesen werden (= 76 s). Dieser wird später für die Berechnung der Temperaturdifferenz benötigt. Die Senkrechte in der anfänglichen Grafik in Excel (Abbildung 8 rechts) kann nun fürs Protokoll angepasst, also etwas nach Rechts verschoben werden.

Durch Rechtsklick auf die Datenpunkte der Trendlinie erhält man ein Kontextmenü und durch Klick auf Trendlinie formatieren > Formel in Diagramm anzeigen, wird Ihnen die zugehörige Regressionsgleichung der Trendlinie angezeigt. Im Formatierungsmenü der Trendlinie kann diese verlängert werden. (siehe Abbildung 13).

Durch Einsetzen des Zeitwertes t können nun T_1 und T_M und daraus der Temperatursprung ΔT berechnet werden. Jetzt können nach Formel 8 die Neutralisationsenthalpie sowie die Verdünnungsenthalpie berechnet werden.

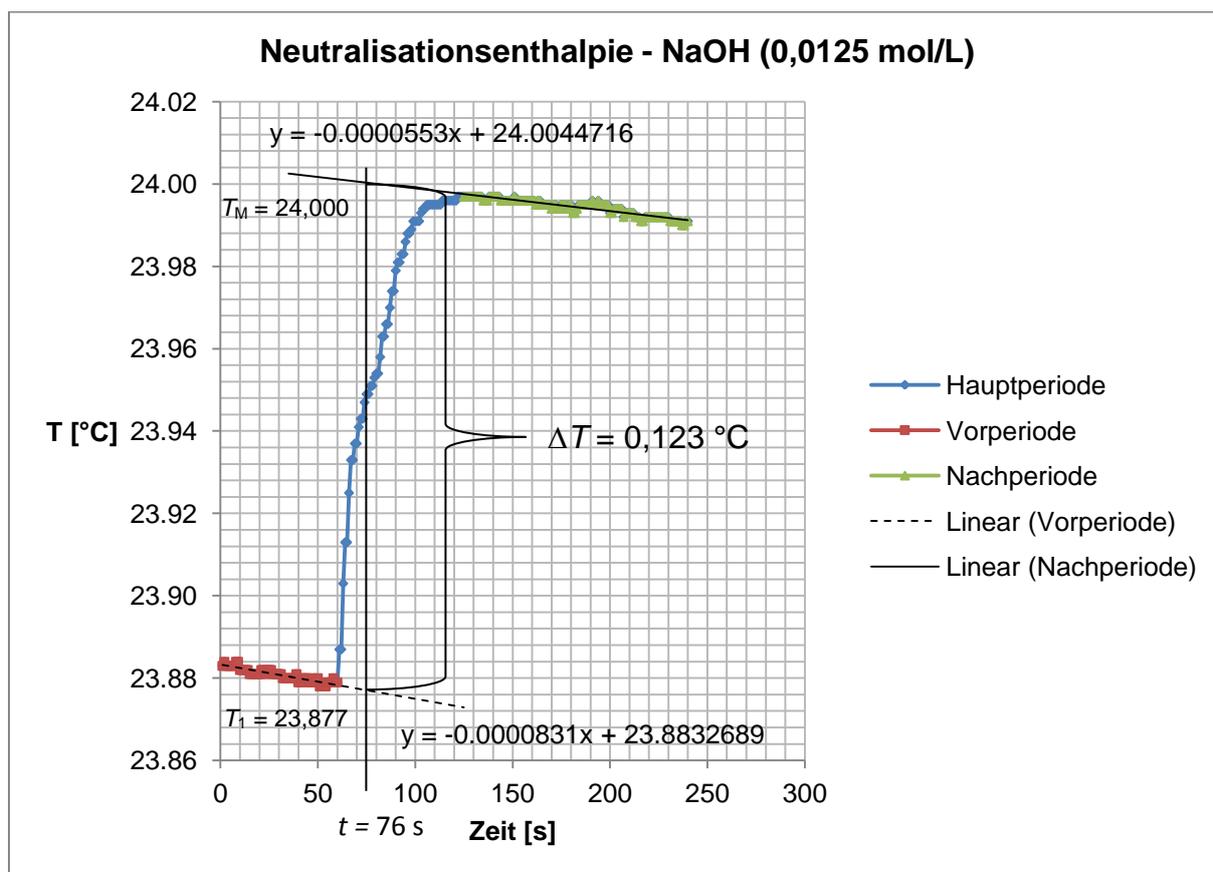


Abbildung 13: Neutralisationsenthalpie: Fertiges Diagramm mit eingetragenem Temperatursprung ΔT .

Abgabe der Ergebnisse unter Angabe von:

- Wärmekapazität $c_K = (\bar{x} \pm s) \text{ kJ/K}$
- Molare Verdünnungsenthalpie $\Delta H_V^R = (\bar{x} \pm s) \text{ kJ/mol}$
- Molare Neutralisationenthalpie $\Delta H_R = (\bar{x} \pm s) \text{ kJ/mol}$
- Jeweils mit Angabe von n (n = Anzahl der Wiederholungen)

Protokoll:

Prinzip der Ermittlung der Wärmekapazität und der Enthalpien

Durchführung der Messungen

Auswertung (je drei Diagramme zu allen drei Messverfahren)

Berechnung von c_K mit Standardabweichung

Berechnung von ΔH_V^R mit Standardabweichung

Berechnung von ΔH_R mit Standardabweichung

Berechnung der Reaktionsenthalpie und Diskussion dieser mit dem theoretischen Wert der Reaktionsenthalpie.

ANHANG

Tabelle 1: Dichtetabelle von Wasser bei verschiedenen Temperaturen

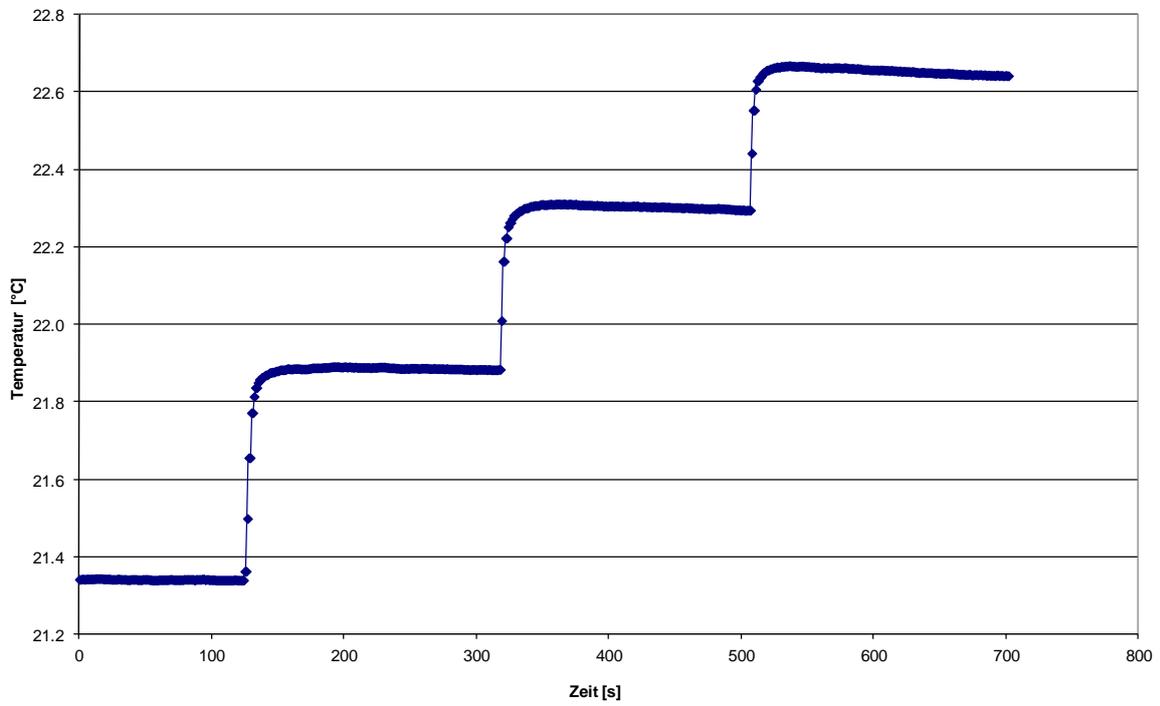
T [°C]	Dichte ρ [kg/dm ³]	T [°C]	Dichte ρ [kg/dm ³]	T [°C]	Dichte ρ [kg/dm ³]
1	0,99989	35	0,99408	69	0,97821
2	0,99994	36	0,99373	70	0,97763
3	0,99998	37	0,99337	71	0,97705
4	1	38	0,993	72	0,97647
5	1	39	0,99263	73	0,97588
6	0,99999	40	0,99225	74	0,97528
7	0,99996	41	0,99186	75	0,97468
8	0,99991	42	0,99146	76	0,97408
9	0,99985	43	0,99105	77	0,97346
10	0,99977	44	0,99064	78	0,97285
11	0,99968	45	0,99022	79	0,97223
12	0,99958	46	0,9898	80	0,9716
13	0,99946	47	0,98936	81	0,97097
14	0,99933	48	0,98892	82	0,97033
15	0,99919	49	0,98847	83	0,96969
16	0,99903	50	0,98802	84	0,96904
17	0,99886	51	0,98756	85	0,96839
18	0,99868	52	0,98709	86	0,96773
19	0,99849	53	0,98662	87	0,96707
20	0,99829	54	0,98614	88	0,96641
21	0,99808	55	0,98565	89	0,96574
22	0,99786	56	0,98516	90	0,96506
23	0,99762	57	0,98466	91	0,96438
24	0,99738	58	0,98416	92	0,9637
25	0,99713	59	0,98364	93	0,96301
26	0,99686	60	0,98313	94	0,96231
27	0,99659	61	0,9826	95	0,96162
28	0,99631	62	0,98207	96	0,96091
29	0,99602	63	0,98154	97	0,9602
30	0,99571	64	0,981	98	0,95949
31	0,99541	65	0,98045	99	0,95878
32	0,99509	66	0,9799	100	0,95805
33	0,99476	67	0,97934		
34	0,99443	68	0,97878		

Tabelle 2: Spezifische Wärmekapazität von Wasser bei verschiedenen Temperaturen

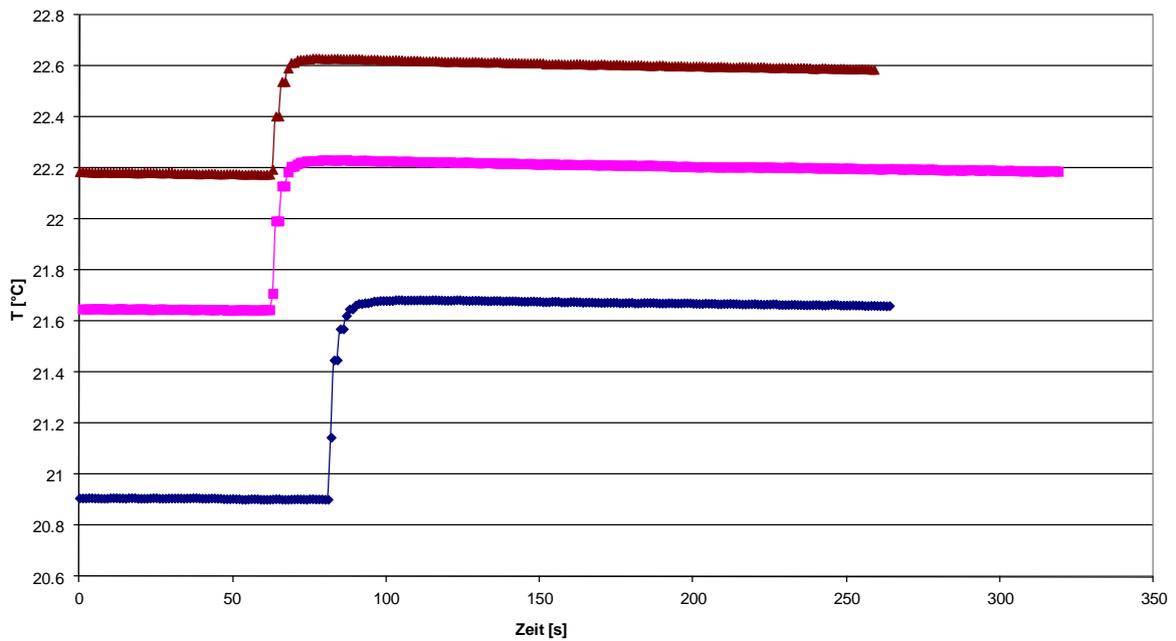
T [°C]		c_w [kJ / K]
0		4,228
5		4,200
10		4,188
15		4,184
20		4,183
25		4,183
30		4,183
35		4,183
40		4,182
45		4,182
50		4,181
60		4,183
70		4,187
80		4,194
90		4,204
99,63	l	4,217
	g	2,043
100		2,042
200		1,975
300		2,013
500		2,135
750		2,308
1000		2,478

Beispiele für gut auswertbare Messserien

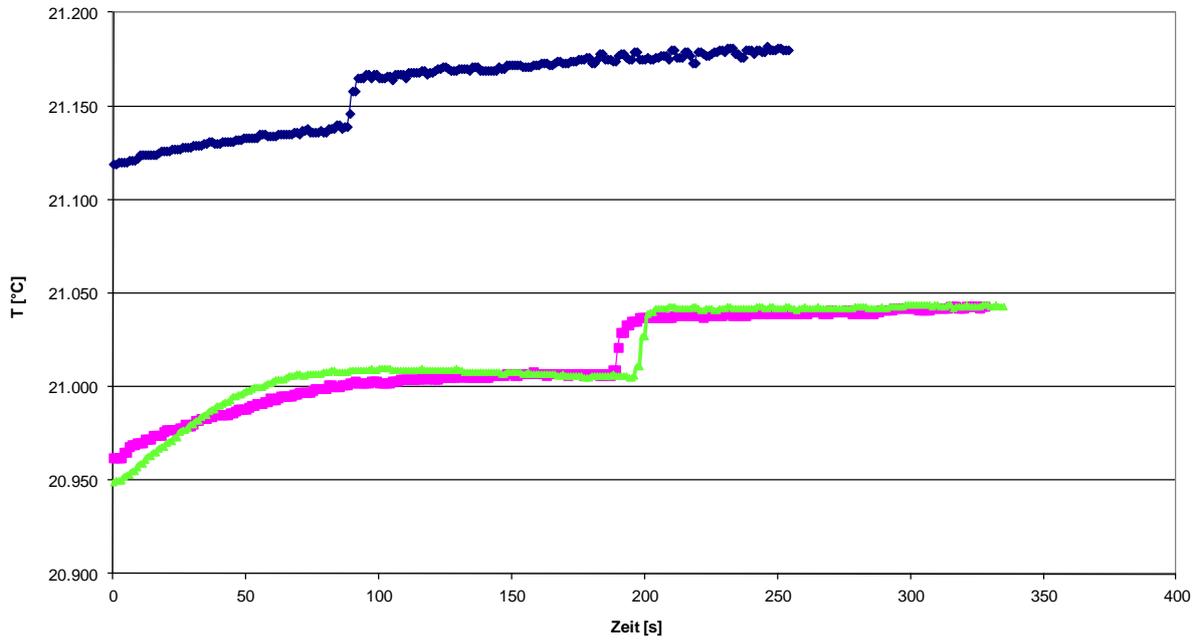
Wärmekapazität



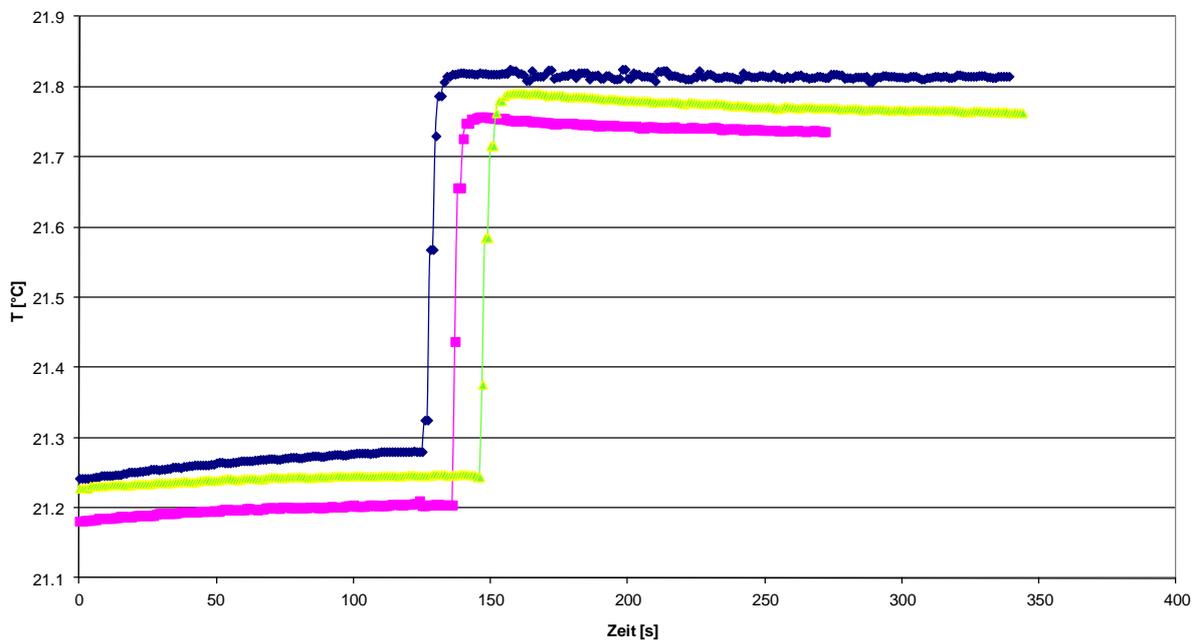
Wärmekapazität



Verdünnungsenthalpie



Neutralisationsenthalpie



Beispiele für schlecht bzw. nicht auswertbare Messserien

