

# Kalorimetrie

## **Ermittlung der Neutralisationsenthalpie (PHYWE)**

Ziel des Versuches ist die Ermittlung der Bildungsenthalpie eines Moles undissoziierten Wassers aus den Ionen.

### Vorbereitung:

- Kalorimetrie und Thermochemie
- Ionenreaktionen
- Starke und schwache Säuren und Basen
- pH-, pK<sub>S</sub>- und pK<sub>B</sub>-Werte
- Dissoziation u.a. Wärmeeffekte in ionischen wässrigen Lösungen
- Flächenausgleichsverfahren

### Literatur:

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim

G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim  
(die den obigen Problemen entsprechenden Seiten)

### Theoretische Grundlagen:

Neutralisationsreaktionen weisen eine stark positive Wärmetönung auf, es sind exotherme Reaktionen mit  $\Delta H < 0$ . Bei starken, in entsprechender Verdünnung vollständig dissoziierten Säuren und Basen sollte die Neutralisationsenthalpie von der Art der Reaktionspartner (Anionen der Säuren und Kationen der Basen) nur wenig abhängen, da die Reaktion in allen Fällen nur in der Bildung von undissoziiertem Wasser aus den hydratisierten H<sup>+</sup>-Ionen der Säuren und den OH<sup>-</sup>-Ionen der Basen besteht:



Jedoch ist auch bei starken Säuren und Basen zu beachten, dass beim Zusammengeben beider Lösungen einer bestimmten Konzentration wechselseitig Verdünnung erfolgt, so dass eine Berücksichtigung der Verdünnungsenthalpien erfolgen muss (gesonderter Versuch). Sind an der Neutralisation schwache Säuren und (oder) Basen beteiligt, ist außerdem bei der Verdünnung auftretende Dissoziationsenthalpie zu berücksichtigen (Änderung des Dissoziationsgrades, aber auch Auftreten von Assoziationen, Hydratation oder gar Hydrolyse). Während der Verdünnungseffekt (insbesondere Hydratation, z.B. besonders stark bei SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) sich relativ leicht erfassen lässt, bleiben die anderen Effekte im wesentlichen Bestandteil der ermittelten Neutralisationsenthalpie (zunehmende Dissoziation schwacher Elektrolyte allerdings z.T. auch in der Verdünnungsenthalpie enthalten) und sind damit die Ursache für unterschiedliche Werte der Neutralisationsenthalpie bei unterschiedlichen Säuren und Basen trotz Einhaltung gleicher äquivalenter analytischer Konzentrationsverhältnisse.

### Aufgabe:

1. Es sind kalorimetrisch die Neutralisations- und Verdünnungsenthalpie bei der Reaktion von HCl mit KOH zu ermitteln und mit Literaturwerten zu vergleichen.
2. Es sind die pH-Werte des Wassers vor den Reaktionen, der hergestellten KOH-Lösung, der KCl-Lösung nach erfolgter Neutralisation so wie der verdünnten HCl-Lösung zu ermitteln und mit rechnerisch zu ermittelnden Werten zu vergleichen.

### Durchführung der Messungen und Auswertung:

Die Versuchsanordnung ist entsprechend der Abbildung zusammenzustellen:

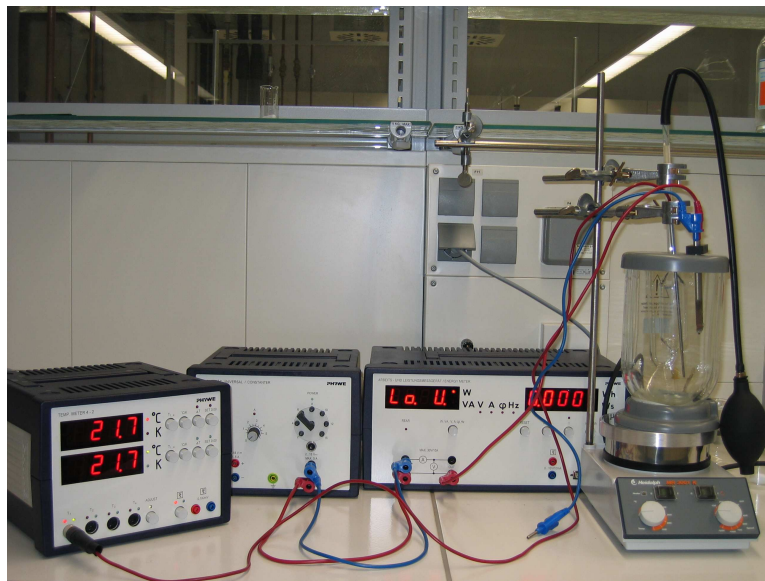


Abb. 1: Kalorimeter mit Meßeinrichtung

In das Dewargefäß (Kalorimeter) werden 750 ml entionisiertes Wasser eingefüllt. Der pH-Wert des Wassers wird mit der am Arbeitsplatz vorhandenen pH-Elektrode bestimmt. Dazu wird die Schutzkappe vorsichtig entfernt (sie beinhaltet KCl-Lösung) die Elektrode in das Wasser ca. 1,5 cm eingetaucht, und man wartet, bis das (vorher eingeschaltete) Gerät einen bis auf 0,02 genauen Wert anzeigt. Der Messfehler wird mit  $\pm 0,05$  angenommen. Danach werden 6 g KOH-Plättchen durch vorsichtiges Umschwenken gelöst.

Mittels des Kapillartichters werden etwa 50 g 2N HCl in die Auslaufpipette eingefüllt, die in einem Becherglas zur Halterung steht. Diese gesamte Anordnung wird auf der Oberschalenwaage auf 0,01 g genau gewogen (man achte darauf, dass kleine im Trichter verbleibende Säurereste während der Versuchszeit nicht verlorengehen).

Dann wird der ovale Rührmagnet in das Dewargefäß gegeben und das Kalorimeter zusammengebaut, indem die Einlaufpipette von unten durch die mittlere Öffnung des Deckels geführt und in die Kalilauge so eingesetzt wird, dass die Auslauföffnung stets oberhalb des Flüssigkeitsspiegels bleibt, anschließend am Einfüllrohr fest geklammert und der Schlauch des Gummiballs darüber gezogen. Der Pt100-Temperaturtauchfühler, die pH-Elektrode und der Heizer werden durch die anderen Öffnungen eingeführt, ggf. festgeklammert

Der Stecker des Temperaturtauchfühlers wird in die Buchse Kanal 1 des Temperaturmessgerätes gesteckt. Außerdem wird mit den Verbindungskabeln der Heizkreis

aufgebaut, wobei ein Stecker vom Heizerkabel noch nicht in die entsprechende Buchse des Arbeits- und Leistungsmessgerätes eingeführt wird (Heizstromkreis darf noch nicht geschlossen sein).

Jetzt wird, wie oben beschrieben, der pH-Wert der KOH-Lösung bestimmt.

Nach Einschalten von Temperaturmess- und Universalnetzgerät (Stellung 6 V) sowie des Arbeits- und Leistungsmessgerätes (linke Anzeige auf VA oder V einstellen, rechte Anzeige auf Ws und durch Drücken der Reset-Taste auf Null stellen) und des Magnetrührers (niemals die Heizung links einschalten!) wartet man bis zum Temperaturengleich im Kalorimeter. Um die Temperatur genauer messen zu können, gibt man beide Anzeigen auf Kanal 1 und stellt durch Drücken der rechten Taste „Set 0,00“ eine Anzeige auf 0,00 K (Differenztemperatur zum Ausgangswert). Bei Temperaturkonstanz startet man die Stoppuhr und notiert in einer Tabelle alle 30 s durch den gesamten Versuch die auf zwei Stellen nach dem Komma abgelesene Temperaturdifferenz.

Nach etwa fünf Minuten zur Aufnahme der Vorperiode drückt man mittels des Gumballs die Säure möglichst schnell und vollständig in die Kalilauge und nimmt nach Erreichen der Temperaturkonstanz weitere fünf Minuten die Nachperiode auf.

Sie ist zugleich die Vorperiode zur Kalibrierung der Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung. Nun schließt man den Heizstromkreis durch Einstecken des zweiten Steckers in die andere Buchse des Messgerätes. Die Messung der elektrischen Energie läuft automatisch an. Wenn die Temperatur um etwa 1,5...2 K im Kalorimeter angestiegen ist, beendet man durch Ziehen des einen Steckers die Heizperiode, notiert die angezeigte elektrische Energie und verfolgt weitere fünf Minuten den Temperaturengang, bis Konstanz bzw. ein gleichmäßig geringer Gang erreicht ist ( $\Delta T$  weiter alle 30 s notieren, zweckmäßigerweise bei größeren Temperaturdifferenzen von der anderen Anzeige die tatsächliche Temperatur notieren, damit man weiß, bei welcher Temperatur man die Messungen vorgenommen hat).

Jetzt wird, wie oben beschrieben, der pH-Wert der (neutralisierten) KCl-Lösung bestimmt.

Danach nimmt man die Einlaufpipette aus dem Kalorimetergefäß heraus, spült die noch alkalische Salzlösung mit destilliertem Wasser ab, trocknet sorgfältig ab und wiegt die Pipette im selben Becherglas mit dem Kapillartrichter zurück. Die Massedifferenz zwischen Einwaage und Rückwägung ergibt die tatsächlich zur Reaktion eingespritzte Salzsäure. Nun werden Dewargefäß und Pipette geleert, alles mit dest. Wasser ausgespült (Einlaufpipette danach dreimal mit etwas Aceton ausspülen) und getrocknet.

Anschließend wird der Versuch nochmals genauso wie vorangegangen durchgeführt, nur ohne das Einwiegen von 6 g KOH-Plätzchen (Verdünnungsenthalpie). Damit erhält man den Wärmeeffekt der Verdünnung der etwa 50 ml Salzsäure auf 800ml. Umgekehrt ist die Verdünnung der 750 ml Kalilauge auf 800 ml vernachlässigbar.

Die durch die Erwärmungen erhaltenen Temperaturdifferenzen ermittelt man grafisch über das Flächenausgleichsverfahren. Dazu werden die Punkte der Vor- und Nachperioden werden ausgleichend durch Geraden verbunden, die nach rechts bzw. links weitergeführt werden, die Heizperioden ebenfalls durch Geraden ausgleichend ergänzt und dann Parallelen zur Ordinate so in die beiden Temperaturerhöhungen eingezeichnet, dass die Flächen links und rechts dieser Lote, begrenzt außerdem durch die extrapolierten Vor- und Nachperioden sowie die schräge Erwärmungsgerade, gleich groß sind. Dadurch simuliert man einen idealisierten Temperatursprung und eliminiert Rührwärme, die ja dem eigentlichen Messvorgängen überlagert sind.

Die zugeführte elektrische Energie beim Kalibrieren wird quantitativ irreversibel in Wärme umgewandelt und durch das Arbeitsmessgerät direkt angezeigt in  $W_s = J$ :

$$Q = W_{el} = I \cdot U \cdot \Delta t \quad (2),$$

so dass sie nicht mehr berechnet werden muss. Die Wärmekapazität der Kalorimeteranordnung ergibt sich zu

$$C_{Kal} = \frac{Q}{\Delta T_{el}} \text{ in J/K}^{-1} \quad (3)$$

Die molare Enthalpie wird dann erhalten nach

$$\Delta H_R = -C_{Kal} \cdot \Delta T_R \quad (4)$$

$$\Delta_R H = \frac{\Delta H_R}{n_{HCl}} \quad (5)$$

$$\text{mit } n_{HCl} = \frac{c_{HCl} \cdot m_{HCl}}{\rho_{HCl}} \quad (6).$$

$\Delta H_R$  = Enthalpieänderung während der Reaktion,  $\Delta_R H$  = molare Reaktionsenthalpie,  $n_{HCl}$ ,  $c_{HCl}$ ,  $m_{HCl}$ ,  $\rho_{HCl}$  = Molzahl, Konzentration, Masse, Dichte der Salzsäure. Völlig entsprechend erhält man den Wert für die molare Verdünnungsenthalpie  $\Delta_V H$ , der dann von  $\Delta_R H$  zu subtrahieren ist:

$$\Delta_{Neutr.} H = \Delta_R H - \Delta_V H \quad (7).$$

Der Wert für die molare Neutralisationsenthalpie ist mit Literaturwerten zu diskutieren. Auf Grund dessen, dass sowohl HCl als auch KOH starke Säuren bzw. Basen sind, kann man von einer vollständigen Hydrolyse dieser Stoffe ausgehen:

$$\begin{aligned} c(H_3O^+) &= c(HCl) \text{ bzw. } c(OH^-) = c(KOH) \\ n(H_3O^+) &= n(HCl) \text{ bzw. } n(OH^-) = n(KOH) \end{aligned} \quad (8).$$

Konzentration und Stoffmenge stehen in dem Verhältnis  $c = n/V$ , der pH-Wert ist als negativer dekadischer Logarithmus der Konzentration der  $H^+$ - bzw.  $H_3O^+$ -Ionen definiert:

$$pH = -\log_{10}(c(H^+)) \quad (9).$$

pH- und pOH-Werte sind über das Löslichkeitsprodukt des Wassers miteinander verknüpft:

$$c(H_3O^+) \cdot c(OH^-) = K_w = 10^{-14} \frac{\text{mol}^2}{\text{l}^2} \Rightarrow pH + pOH = 14 \quad (10)$$

Entscheiden Sie, ob bei der Berechnung der pH-Wert des entionisierten Wassers zu beachten ist!