

WÄRMEEFFEKTE STOFFLICHER PROZESSE: LÖSUNGSKALORIMETRIE

1. Lernziel

Kennenlernen der Funktionsweise eines Lösungskalorimeters und Bestimmung der Lösungsenthalpie von Thiosulfat in Wasser bei verschiedenen Konzentrationen.

2. Aufgabenstellung

Um die integrale molare Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{Lsg}}H_m$ von Natrium-Thiosulfat in Wasser experimentell zu bestimmen, wird mittels Lösungskalorimetrie die Temperaturänderung beim Lösungsprozess gemessen und anhand der Formeln im Theorieteil die Lösungsenthalpie berechnet. Durch Messungen mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Thiosulfat in Wasser kann auch die differentielle Lösungsenthalpie ermittelt werden.

3. Theorie

Die Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{Lsg}}H$ einer Substanz ist die Enthalpieänderung beim Auflösen der Substanz in einer bestimmten, angegebenen Menge eines Lösungsmittels. Die molare Standard-Lösungsenthalpie $\Delta_{\text{Lsg}}H_m$ erhält man durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung. Untersucht wird eine innerhalb eines gegebenen Systems ablaufende Reaktion



Reaktion (1) ist mit der Aufnahme oder Abgabe einer Wärmemenge ΔQ verbunden, für die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, bzw. bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen gilt:

$$\Delta Q = \Delta H = \lambda \sum_J \nu_J H(J) \quad p, T = \text{konstant} \quad (2)$$

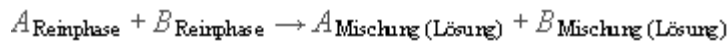
bzw.

$$\Delta Q = \Delta U = \lambda \sum_J \nu_J U(J) \quad V, T = \text{konstant} \quad (3)$$

λ ist der Formelumsatz, ν_J sind die Stöchiometrie-Koeffizienten, und mit $U(J)$ und $H(J)$ bezeichnen wir die partiellen molaren Energien bzw. Enthalpien der Reaktionspartner. ΔU ist die Reaktionsenergie und ΔH die Reaktionsenthalpie.

Die folgenden Reaktionstypen werden unterschieden:

- | | |
|---|---|
| a) Chemische Umsetzung: | Reaktionswärme |
| b) Phasenübergänge: | Schmelz-, Kondensations-, Sublimations-,
Umwandlungswärmen |
| c) Mischungsvorgänge (Lösungsvorgänge): | Mischungswärme (Lösungswärme) |



Im vorliegenden Experiment werden die mit der Auflösung einer festen Substanz B in einem flüssigen Lösungsmittel A



umgesetzten Wärmeeffekte bei konstantem Druck kalorimetrisch untersucht.

Für den Wärmeeffekt ΔQ der Auflösung von n_A Molen A in n_B Molen B gilt bei konstantem Druck und konstanter Temperatur:

$$\Delta Q = \Delta H = n_A(H_{A(gel)} - H_{A(fl)}^*) + n_B(H_{B(gel)} - H_{B(fest)}^*) \quad (5)$$

$H_{A(gel)}, H_{B(gel)}$: partielle molare Enthalpien von A, B in der Lösung

$H_{A(fl)}^*, H_{B(fest)}^*$: molare Enthalpien der flüssigen bzw. der festen Reinkomponenten A und B .

4. Apparatur

Zur Messung der Lösungswärme dient ein adiabatisches Lösungskalorimeter PARR 1451, dessen Prinzip schematisch in Abbildung 1 dargestellt ist.

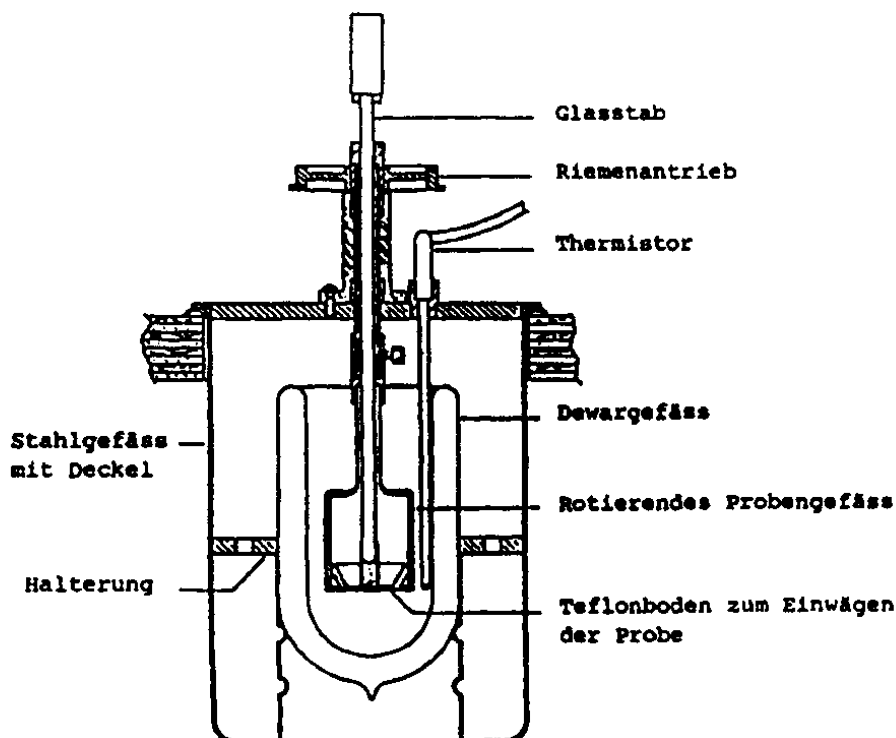


Abbildung 1: Querschnitt des PARR 1451-Lösungskalorimeters (aus der Geräteanleitung).

Das Lösungsmittel A befindet sich in einem Dewargefäss, in das von oben ein Probengefäss zur Aufnahme der festen, aufzulösenden Komponente B taucht. Durch Drücken des Glasstabes (vorsichtig!) wird der Teflonboden des Probengefässes abgesenkt, so dass die Substanz B unter Rühren mittels des rotierenden Probengefässes in Lösung geht.

Die Temperaturmessung während des Auflösevorgangs erfolgt mit einem Multimeter METRAHit 30M, welche die kontinuierliche Registrierung des zeitlichen Temperaturverlaufs mittels PC ermöglicht.

Der Auflösevorgang erfolgt in diesem Kalorimeter *isobar* und *adiabatisch* mit einer Temperaturänderung von einem Anfangswert T_a auf einen Endwert $T_a + \Delta T$. Für das gesamte System (Kalorimeter + Lösung) gilt:

$$H(T_2) = H(T_1) + \int_{T_a}^{T_a + \Delta T} C_p(T) dT \quad (6)$$

$H(T_1)$, $H(T_2)$, $C_p(T)$: Enthalpien und Wärmekapazität des gesamten Systems (Kalorimeter + Lösung).

Bei Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von C_p ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen dem zu bestimmenden *isotherm-isobaren* Wärmeeffekt ΔH und der Messgrösse ΔT :

$$\Delta H \approx C_p \Delta T \quad (7)$$

Daraus können die *integrale Lösungsenthalpie* $\frac{\Delta_{\text{Lsg}} H}{n_B} = \Delta_{\text{Lsg}} H_m$ und die damit korrelierten Kenngrössen (differentielle Lösungswärme, differentielle Verdünnungswärme) bestimmt werden.

Eichung des Kalorimeters

Die Wärmekapazität C_p setzt sich aus dem Lösungsanteil $C_{p, \text{Lösung}}$ und dem Anteil C'_p des leeren Kalorimeters zusammen (die Grössen C_p und C'_p werden in der Geräteanleitung mit e und e' bezeichnet)

$$C_p = C'_p + C_{p, \text{Lösung}} \quad (8)$$

und muss mittels einer Eichsubstanz E mit bekanntem isobar-isothermen Wärmeeffekt $\Delta H = \Delta_E Q$ ermittelt werden, wofür im vorliegenden Experiment die Auflösung von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) in Wasser benützt wird. Damit kann aus der bei der Eichung gemessenen Temperaturänderung $\Delta T_{\text{Eichung}}$ die Wärmekapazität $C_{p, \text{Eichung}}$ von Kalorimeter + Eichlösung bestimmt werden:

$$C_{p, \text{Eichung}} = C'_p + C_{p, \text{Eichlösung}} = \left(\frac{\Delta Q_{\text{Eichung}}}{\Delta T_{\text{Eichung}}} \right) \quad (9)$$

Daraus folgt für die Wärmekapazität von Kalorimeter + vorgelegter Probelösung

$$C_p = C_{p, \text{Eichung}} - C_{p, \text{Eichlösung}} + C_{p, \text{Probelösung}} \quad (10)$$

so dass für den gesuchten isobar-isothermen Wärmeeffekt des Auflösungs Vorgangs aus (7) folgt:

$$\Delta H = (C_{p, \text{Eichung}} - C_{p, \text{Eichlösung}} + C_{p, \text{ProbeLösung}}) \Delta T \quad (11)$$

Man beachte, dass für eine zuverlässige Messung die Differenz zwischen den Wärmekapazitäten der Eichlösung und der Probelösung nicht vernachlässigt werden sollte. Besser ist es, sie anhand von Literaturdaten abzuschätzen.

Zur Bestimmung von ΔT

Bei der experimentellen Bestimmung von ΔT resultiert auf Grund der trägen Wärmeübertragungsdynamik des Kalorimeters und allfälligem nichtverschwindendem Wärmeaustausch zwischen Kalorimetergefäß und Umgebung ein zeitlicher Temperaturverlauf, wie er in Abbildung 2 dargestellt ist. Dabei führt der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu unterschiedlichem Temperaturgang in der der Reaktion vor- und nachgelagerten Messperiode (Abbildung 2a). Dieser Temperaturgang muss zur hinreichend genauen Bestimmung von ΔT durch ein geeignetes Auswerteverfahren (Abbildung 2c) korrigiert werden.

In einem einfachen, auf kleine Temperatureffekte ($\Delta T \leq 6 \text{ °C}$) beschränkten Modell wird angenommen, dass dem mit der Geschwindigkeit $\frac{dT}{dt}$ ($\lambda = \text{Formelumsatz}$) ablaufenden Reaktionseffekt ein als proportional zur Temperaturänderung angenommener Wärmeaustausch (Newton'sches Abkühlungsgesetz) überlagert wird. Bei einer rasch ablaufenden Reaktion resultiert ein Kurvenverlauf der in Abbildung 2 gezeigten Form. Es kann gezeigt werden, dass dann für ΔT Gleichung (12) gilt (siehe Abbildung 2c).

Es gilt:

$$\Delta T_x = T_3 - T_2 - k(t_3 - t_2)(T_0 - \bar{T}_h) \quad (12)$$

$$\text{mit: } \bar{T}_h = \frac{1}{(t_3 - t_2)} \int_{t_2}^{t_3} T_h(t) dt \quad (13)$$

T_0 : Umgebungstemperatur

k : Abkühlungskonstante

$T_h(t)$: Temperaturverlauf während der Hauptperiode

Dies entspricht der in Abbildung 2c gezeigten graphischen Auswertung, bei welcher der zu ΔT gehörende Abszissenwert t_x so gewählt wird, dass die als schraffierte Flächen eingetragenen Integrale gleich gross sind. Sofern $T_h(t)$ einen bestimmten Funktionsverlauf aufweist, entspricht t_x in Abbildung 2c dem Abszissenwert, bei dem die Differenz zwischen den beiden extrapolierten Geraden von der Temperaturkurve im Verhältnis 0.63 / 0.37 geschnitten wird.

Lesen Sie nach der Messung die Daten in das MATHCAD Programm deltaT.MCD ein. Aus dem gemessenen Spannungsverlauf wird nach der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Methode die Temperaturdifferenz ermittelt.

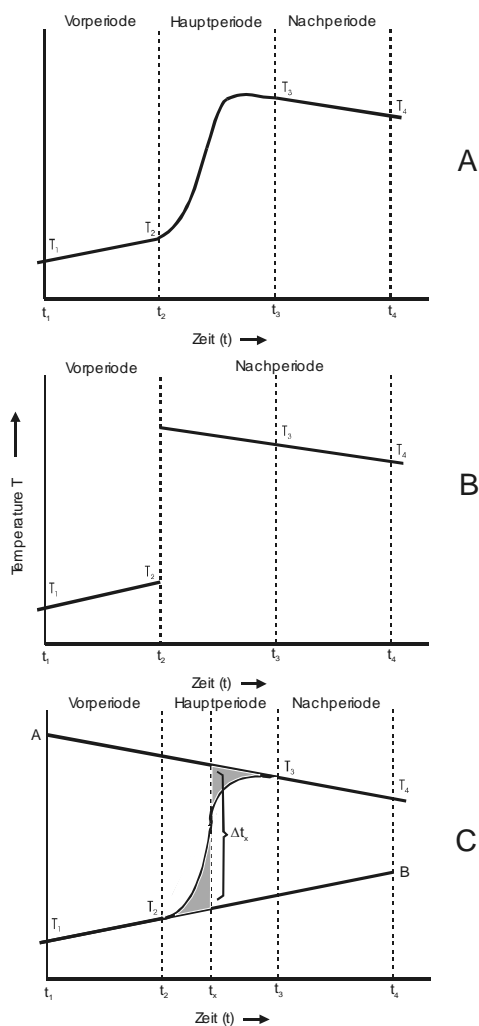


Abbildung 2: Temperatur-Zeit-Kurven bei exothermen kalorimetrischen Prozessen [Referenz c), S. 672]

- normale Kurvenform für eine rasch ablaufende Reaktion;
- idealisierte Kurvenform für unendlich kurze Reaktionsdauer und trägheitsfreies Kalorimeter;
- Konstruktion der idealisierten Kurve aus der realen durch Extrapolation von Vor- und Nachperiode auf die Zeit t_x

5. Experimentelle Durchführung

Untersucht wird die Auflösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser bei Raumtemperatur. Als vorgelegtes Anfangssystem wählen Sie (nach Absprache mit dem Assistenten) reines Wasser oder eine wässrige Lösung des Pentahydrats $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in definierter Konzentration. In einer Messreihe werden dann in 5 Einzelversuchen einer gegebenen Vorlage jeweils unterschiedliche Mengen festes Pentahydrat zugesetzt und die resultierenden Temperatureffekte gemessen. Die maximal zugesetzte Menge wird durch die beschränkte Kapazität des Probengefäßes auf ca. 1.5 - 2 g fester Substanz begrenzt, so dass die Zugaben bei einer Messreihe in Inkrementen von ca. 400 mg variieren sollen. Das zugesetzte Pentahydrat muss vorher gut in einem sauberen Mörser pulverisiert werden.

6. Auswertung der Daten

- Führen Sie die Eichung der Wärmekapazität mit NH_4NO_3 durch. Bestimmen Sie die Wärmekapazität mehrmals, bis mindestens drei zuverlässige und gut übereinstimmende Messwerte vorliegen.
- Untersuchen Sie die Auflösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser. Führen Sie für jede gewählte Anfangskonzentration jeweils mindestens zwei unabhängige Messreihen durch, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Berechnen Sie aus den Messresultaten die integrale Lösungsenthalpie $\Delta H/n_B$.
- Orientieren Sie sich in Referenz b) über die Begriffsbildung im Zusammenhang mit Lösungsvorgängen.
- Die integrale Lösungsenthalpie einer binären Mischung nach Gleichung (14) kann graphisch als Funktion des Molzahlenverhältnisses $\frac{n_A}{n_B}$ dargestellt werden.

$$\frac{\Delta H}{n_B} = \frac{n_A}{n_B} (H_{A(\text{soln})} - H_{A(l)}^\#) + (H_{B(\text{soln})} - H_{B(s)}^\#) \quad (p, T = \text{konstant}) \quad (14)$$

Zeigen Sie, wie daraus die differentielle Lösungswärme und die differentielle Verdünnungsenthalpie ermittelt werden können [Referenz b)].

Differentielle Lösungsenthalpie:
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_B}\right)_{n_A} = H_{B(\text{soln})} - H_{B(s)}^\# \quad (15)$$

Differentielle Verdünnungsenthalpie:
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_A}\right)_{n_B} = H_{A(\text{soln})} - H_{A(l)}^\# \quad (16)$$

Ermitteln Sie aus den in den Experimenten gemessenen Wärmeeffekten nach einem geeigneten Auswerteverfahren die differentielle Lösungsenthalpie und die differentielle Verdünnungsenthalpie der binären Lösung im untersuchten Konzentrationsbereich und diskutieren Sie die Resultate.

Für die Auswertung stehen die MATHCAD-Programme deltaT.MCD (Berechnung des gemessenen Temperatursprungs), LÖSKAL1.MCD (Eichung), LÖSKAL2.MCD (Berechnung der integralen Lösungswärme) und LÖSKAL3.MCD (Berechnung der differentiiellen Lösungs- und Verdünnungswärmen) zur Verfügung.

7. Fragen

- Zeigen Sie die Gültigkeit von 0.63/0.37 auf Seite 4 (fakultativ).

8. Literaturangaben

- P. W. Atkins, Physical Chemistry 6th edition, Kapitel 2, 7.1, 7.2, 7.3
- Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 2/I, S. 664 ff. (Standort: Bibliothek).
- Anleitung Lösungskalorimeter PARR 1451 (mit Versuch abgegeben).

Inventarliste LÖSKAL

Ammoniumnitrat
Glasstab
Gummis
Lösungskalorimeter
Mörser mit Pistill
Multimeter
Natriumthiosulfat-pentahydrat
Stromschiene