

## Kalorimetrische Messungen von Wärmekapazität, Lösungsenthalpie von KCl, Titration von Speiseessig, Reaktionsenthalpie von Oxalsäure mit NaOH und der Schmelzenthalpie von Eis

Janosch Ehrenmann D-CHAB, 1. Semester, janosche@student.ethz.ch  
Simon Neuhauser D-CHAB, 1. Semester, sneuhauser@msn.com

Assistentin: Stephanie Köneke

**Abstract:** Fünf Versuche wurden durchgeführt. Im ersten Versuch wurde die Wärmekapazität des Kalorimeters zu  $143 \pm 51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt. Die ermittelte Wärmekapazität des Kalorimeters wurde für alle Berechnungen in Folgeversuchen verwendet. Im zweiten Versuch wurde die Lösungsenthalpie von KCl in Wasser gemessen. Die experimentell bestimmte Lösungsenthalpie betrug  $20.1 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei einem molaren Stoffmengenverhältnis von 0.24% KCl/H<sub>2</sub>O. Das dritte Experiment umfasste eine Titration von herkömmlichem Speiseessig mit 1M NaOH-Lösung zur Bestimmung des Essigsäuregehalts. Die Titration ergab  $53.0 \pm 0.8 \text{ g/L}$ , respektive  $0.736 \pm 0.012 \text{ M}$  Essigsäure/Speiseessig. Im vierten Versuch wurde die Reaktionsenthalpie der Neutralisation von Oxalsäure mit NaOH im molaren Verhältnis von 1/1 gemessen. Die gemessene Reaktionsenthalpie betrug  $-128 \pm 51 \text{ J Kg}^{-1}$ . Im fünften Versuch wurde die molare Schmelzenthalpie von Eis bei Standarddruck gemessen. Der gemessene Enthalpiewert betrug  $240 \pm 11 \text{ kJ Kg}^{-1}$ .

Zürich, 8. November 2007

J.Ehrenmann

S.Neuhauser

# Einführung in die Kalorimetrie

Beim Mischen, Lösen oder der Reaktion von chemischen Substanzen werden Wärmeeffekte beobachtet. Ausgehend von einer Anfangstemperatur  $T_i$  oder  $\theta_i$  vor dem Prozess und Endtemperatur  $T_f$  oder  $\theta_f$  nach dem Prozess können über die resultierende Temperaturänderung  $\Delta T$  oder  $\Delta \theta$  Aussagen über die Wechselwirkung zwischen den Stoffen gemacht werden.

Der Kalorimetrie liegt der Energieerhaltungssatz zugrunde, welcher vorschreibt, dass die innere Energie  $U$  in einem abgeschlossenen System immer den gleichen Wert betragen muss. Die innere Energie in einem thermodynamischen System ist in ihrer Summe für alle Zeiten gleich. Kalorimetrische Reaktionen werden in einem gut isolierten, abgeschlossenen System durchgeführt. Für die Berechnungen wird ein adiabatisches System angenommen, bei dem kein Energieaustausch vom System mit der Umgebung stattfindet. Aufgrund der Temperaturänderung, kann die bei einem thermodynamischen Vorgang umgesetzte Energie bestimmt werden.

Da meistens nicht bei konstantem Volumen gearbeitet wird, sondern bei konstantem Druck, ist die Enthalpie  $H$  in Abhängigkeit der inneren Energie  $U$  unter dem Volumendruck  $pV$  zu berechnen als (1). Für ein adiabatisches System ergibt sich für die Enthalpieänderung die Formel (2), wobei  $C_p$  die molare Wärmekapazität eines Stoffes ist und  $\Delta T$  die Temperaturänderung. Die Temperaturänderung ist somit proportional zur Enthalpieänderung im System. Auf die Herleitung von (2) wird hier verzichtet. Diese ist in [1] beschrieben.

$$H = U + pV \quad (1)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (2)$$

Wird beispielsweise einem abgeschlossenen System Energie in Form von elektrischer Energie zugefügt, so führt dies zu einer Temperaturerhöhung. Mit der folgenden Formel (3) kann über die Enthalpieänderung die zugefügte Wärmeenergie aus der elektrischen Energie berechnet werden:

$$\begin{aligned} W_{el} &= H_W(T_f) - H_W(T_i) + H_K(T_f) - H_K(T_i) \\ &= \Delta T (m_W c_{p,W}^{sp} + C_{p,K}) \end{aligned} \quad (3)$$

Hier ist  $m_W c_{p,W}^{sp}$  die Spezifische Wärmekapazität von Wasser und  $C_{p,K}$  die Wärmekapazität der Messapparatur, in diesem Fall das Kalorimeter.

## Experimente

### Das Kalorimeter

Es wurde ein Heidolph MR82 Kalorimeter benutzt, welches mit einem National LM35 Sensor (Messgenauigkeit 0.001K) [1] bestückt war. Die Spannung wurde von einem Konverter digitalisiert und über einen Laptop eingelesen. Wobei die Messdaten über LabVIEW verarbeitet und ausgewertet wurden.

Das Netzgerät war ein Power Suply EA-3002L, welches mit einem Widerstand von 10Ohm angenommen wurde. Abbildung Kalorimeter siehe Anhang (Seite 6).

## 1. Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

**Prinzip:** Durch Erhitzen einer Probelösung mit bekannter Energie, kann aufgrund der Temperaturänderung bestimmt werden, wie viel Energie das Kalorimeter aufgenommen hat und somit die Wärmekapazität bestimmt werden.

**Vorgehen:** Das Dewargefäß wird mit 100ml Wasser, aus einem Messkolben gefüllt. Um einen gleichmässigen Temperaturwert zu erhalten wird ein Magnetrührer beigefügt. Das Kalorimeter wird anschliessend inkl. aller Komponenten geschlossen. Nach kurzer Zeit stellt sich eine Anfangstemperatur ein, welche notiert wird. Danach wird das Netzgerät für eine definierte Zeit von 100 Sekunden eingeschaltet und die Endtemperatur abgelesen.

**Messwerte:** Die zugefügte elektrische Energie berechnet sich auf 1000 J. Die Wärmekapazität der Apparatur (Kalorimeter und Wasser) beläuft sich auf  $C_p = 560 \pm 51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Für die Wärmekapazität des Kalorimeters ergibt sich somit der ein Wert von  $C_{p,K} = 143 \pm 51 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

**Diskussion:** Aus den gemessenen Daten und der Formel bei (1) wurden die konstanten  $C_p$  und  $C_{p,K}$  berechnet. Diese Messung gilt als Eichung, da alle folgenden Messungen bei ihrer mathematischen Bestimmung den Wert  $C_{p,K}$  voraussetzen.

In Folge der wenigen Messungen, in diesem Fall 3, muss die Studentverteilung angenommen werden. Dadurch wird allgemein die Varianz der Normalverteilung durch die Studentverteilung, eine „breitere“ Funktion hin zu einer breiteren Streuung korrigiert, was die grosse Breite des Vertrauensintervalls erklärt.

Alle weiteren Daten und Berechnungen für diesen sowie für alle Folgeversuche sind im Anhang beigelegt.

## 2. Bestimmung der Lösungsenthalpie von KCl

**Prinzip:** Ein Feststoff wird in einem Lösungsmittel (hier Wasser) gelöst. Bei diesem Vorgang geht der Feststoff in einen energetisch günstigeren Zustand über. Dieser Vorgang gibt eine Enthalpie frei, welche im Kalorimeter gemessen werden kann. Auf diese Weise kann die molare Lösungsenthalpie bestimmt werden.

**Vorgehen:** In einem mit genau 100ml Wasser gefüllten Dewargefäß wird 1g eines Feststoffs in einer Probezelle gelagert. Nach der Equilibration der Temperatur, wird die Anfangstemperatur notiert und die Probezelle geöffnet. Danach wird die Temperaturänderung verfolgt bis sich ein Maximum bei einer exothermen bzw. ein Minimum bei einer endothermen Reaktion zeigt. Der Temperaturunterschied zwischen Anfangstemperatur und Temperaturmaximum wird abgelesen und notiert.

**Messwerte:** Die im Versuch gemessene Lösungsenthalpie von KCl beträgt  $20.1 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Das molare Stoffmengenverhältnis von KCl zu Wasser beträgt 0.24%.

**Diskussion:** Durch das Lösen des Salzes war eine deutliche Temperaturzunahme zu beobachten, welche ohne mechanische Einwirkung eine glatte Kurve beschrieb. Durch Schütteln des Probebehälters kann die Reaktion beschleunigt werden, wobei die Kurve nicht

mehr glatt ist und Ecken aufweist. Da jedoch nur das Temperaturmaximum eine Rolle spielt, kann dies vernachlässigt werden.

Alle weiteren Daten und die genaue Berechnung ist im Anhang beigelegt.

### 3. Kalorimetrische Titration von Speiseessig

**Prinzip:** Die Konzentration eines herkömmlichen Speiseessigs soll infolge einer Neutralisation mit NaOH bestimmt werden. Solange diese Neutralisation statt findet, wird ein Temperaturanstieg zu vermerken sein, welcher sich einstellt, sobald der Essig vollständig reagiert hat. Bei NaOH Überschuss wird die Temperatur wieder sinken.

**Vorgehen:** 100ml einer 1:4 verdünnten Essigsäurelösung werden ins Dewargefäß transferiert. Das Kalorimeter wird geschlossen, jedoch ohne den Probenbehälter, was eine Öffnung des Deckels zur Folge hat. Durch diese Öffnung werden schrittweise je 3ml 1M NaOH beigelegt, bis die erwünschte Temperaturänderung negativ ist. Diese Messung verbraucht ca. 30ml NaOH.

#### Messdaten:

Die Konzentration der Essigsäure im Speiseessig beträgt  $53.0 \pm 0.8$  g/L. Dies entspricht einer molaren Konzentration von  $0.736 \pm 0.012$  M Essigsäure/Speiseessig. Für die Konzentration war auf der Verpackung ein Wert von 45g/L angegeben.

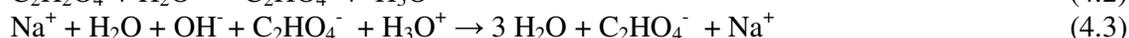
**Diskussion:** Jedes Mal nach hinzufügen der Menge, ist ein Temperaturanstieg zu verzeichnen, welcher sich dann wieder einstellt. Dadurch entsteht ein stufenförmiger Graph. Nach dem Äquivalenzpunkt ist weiterhin ein stufenförmiger Graph zu erkennen, jedoch mit negativem  $\Delta T$  und kleineren Stufen. Die gemessene Konzentration an Essigsäure im Speiseessig weicht um 15.1% von der Angabe auf der Verpackung ab.

### 4. Bestimmung der Reaktionsenthalpie von 1/1 Oxalsäure mit NaOH

**Prinzip:** Werden zwei Stoffe oder Stofflösungen gleicher Anfangstemperatur zusammengebracht und treten in Reaktion miteinander, so wird eine Temperaturänderung beobachtet, sofern die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  nicht Null beträgt.

Durch das Mischen zweier Reaktanden ändert sich die Temperatur des Systems. Aus der Temperaturänderung  $\Delta T$  und der Wärmekapazität  $C_p$  des Systems errechnet sich die Reaktionsenthalpie durch Umformen der Formel (2) zu  $\Delta_r H = -C_p \Delta T$ .

Säure-Base-Reaktion von Oxalsäure und NaOH:



**Vorgehen:** In einem Dewargefäß werden 100ml 0.1M NaOH-Lösung vorgelegt. In der Probezelle werden 0.9g Oxalsäure bereitgestellt. Während einigen Minuten wird das System equilibriert bis eine konstante Anfangstemperatur  $\theta_i$  erreicht ist. Die Probezelle wird geöffnet und der Temperaturverlauf im System aufgezeichnet. Der Temperaturunterschied zwischen Anfangstemperatur  $\theta_i$  und dem Temperaturmaximum, bzw. -Minimum (Endtemperatur  $\theta_f$ ) wird gemessen.

**Resultate und Diskussion:** Aus den Experimentell ermittelten Daten errechnet sich unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit von  $C_p$  die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H = 128 \pm 47 \text{ J Kg}^{-1}$ . Die Reaktandenmengen wurden im Verhältnis 1/1 eingesetzt, was zur Folge hat, dass sich NaOH und Oxalsäure gemäss (2.3) gerade neutralisieren; die Stoffe reagieren vollständig miteinander. Auf Grund dieser Tatsache kann eine präzise Aussage über die Reaktionsenthalpie gemacht werden. Würde einer der beiden Stoffe nicht vollständig reagieren, wäre das Resultat verfälscht. Ebenfalls zu beachten ist, dass die Reaktionsenthalpie zweier Stoffe abhängig von deren Konzentration ist. Die in diesem Versuch erhaltenen Werte gelten nur für eine Reaktandenkonzentration von 0.1 M. Auffällig bei der Auswertung ist, dass einer von drei gemessenen Temperaturwerten um 10.0% vom Mittelwert der beiden anderen abweicht. Dies rührt von einer Störung des Messgeräts her. Die daraus resultierende grosse Streuung erklärt auch die beträchtliche relative Breite von 40.3% des Vertrauensintervalls für die Reaktionsenthalpie. Ein Literaturwert für die Reaktionsenthalpie von Oxalsäure mit NaOH wurde nicht gefunden.

## 5. Bestimmung der Schmelzenthalpie von Eis

Zu einer bekannten Menge Wasser von Raumtemperatur gibt eine bekannte Menge Eiswasser und misst die resultierende Temperaturänderung (Experiment 1). Anschliessend wiederholt man die Prozedur, verwendet aber anstelle des Eiswassers eine möglichst gleiche Menge Eis und misst die Temperaturänderung (Experiment 2). Aus den beiden Temperaturunterschieden, sowie der verwendeten Mengen Eis, respektive Eiswasser errechnet sich gemäss Formel (5) die Spezifische Schmelzenthalpie des Eises.

$$\Delta_m H_E^{sp} = c_{p,W}^{sp} \left( \frac{m_{EW}}{m_E} \frac{\Delta \theta_2}{\Delta \theta_1} \theta_{1f} - \theta_{2f} \right) \quad (5)$$

**Vorgehen:** (Experiment 1) Im Dewargefäss werden 100ml Wasser vorgelegt. Sobald die Temperatur konstant ist, werden 20ml Eiswasser zugegeben und die Temperaturänderung abgelesen. (Experiment 2) Analoges vorgehen, nur werden anstelle von Eiswasser 17.25g Eis beigegeben.

**Resultate und Diskussion:** folgende Werte wurden gemessen:

Die aus den Messwerten (Fig 2, siehe Anhang) errechnete Schmelzenthalpie von Eis beträgt  $\Delta_m H_E^{sp} = 240 \pm 11 \text{ kJ Kg}^{-1}$ . Verglichen mit dem Literaturwert für die Schmelzenthalpie von Eis unter Normdruck  $\Delta_m H_E^{sp} = 333.8 \text{ kJ Kg}^{-1}$  [2] ist der erhaltene Mittelwert plus Vertrauensintervall um 24.9% zu klein. Mögliche Erklärungen dafür sind folgende:

Der Deckel der Versuchsaapparatur ist während dieses Versuches offen. Es liegt also ein offenes System vor (nicht adiabatisch), in dem Energie in Form von Wärme mit der Umgebung ausgetauscht werden kann. Die gemessene Schmelzentahlpie ist folglich kleiner, da für den Vorgang zusätzlich Energie aus der Umgebung gezogen wird. Auch ist die Masse zugegebenen Eises nur ungenau zu bestimmen, da ein Teil des Eises vor der Zugabe zum Messsystem durch Aufnahme von Wärmeenergie aus der Umgebung bereits zu Wasser schmilzt. Ebenfalls Einfluss auf die Schmelzenthalpie nimmt die Reinheit des Wassers, die hier aber nicht bestimmt wurde. Deionisiertes Wasser hat eine höhere Schmelzenthalpie als Leitungswasser.

# Anhang

## Literaturnachweis

- [1] Erich Meister, „Praktikum Allgemeine Chemie, Teil Physikalische Chemie“,  
Laboratorium für Physikalische Chemie ETHZ, 8. Auflage 2007  
[2] „Formeln und Tafeln“, DMK/DPK, Orell Füssli, 11. Auflage 2006  
[3] „Laborchemikalien und analytische Reagenzien“, Produktkatalog Fluka, Riedel-de Haen,  
SIGMA-ALDRICH, Ausgabe 2007/2008  
[4] D. Meinhold, W Seichter, K. Köhnke, J. Seidel, E. Weber, Ad. Matter, 12 (1997), 958  
[5] www.chemdat.info, Produkteverzeichnis, Sicherheitsdatenblatt, Merck

## Bildnachweis

*Fig. 1* Erich Meister, „Praktikum Allgemeine Chemie, Teil Physikalische Chemie“,  
Laboratorium für Physikalische Chemie ETHZ, 8. Auflage 2007

## Verwendete Chemikalien und ihre Gefahren:

Alle Angaben, sofern nichts vermerkt, stammen aus Quelle [5]

H<sub>2</sub>O

Reinheit: Deionisiertes Wasser vom Hahn der ETHZ

S: keine R: keine

KCl

Reinheit: Bereitgestellte Chemikalie im Labor der ETHZ

S: keine R: keine

Lösungsenthalpie:  $17.54 \pm 0.09 \text{ kJ mol}^{-1}$  [4]

Tafelessig 5% Essigsäure

Reinheit: 5% Masse

S:(1/2-)23-26-45 R: 10-35

Oxalsäure

Reinheit: Bereitgestellte Chemikalie im Labor der ETHZ

S:(2-)24/25 R: 21/22

NaOH

Reinheit: Bereitgestellte Chemikalie im Labor der ETHZ

S: (1/2-)26-37/39-45 R: 35

## Das Kalorimeter

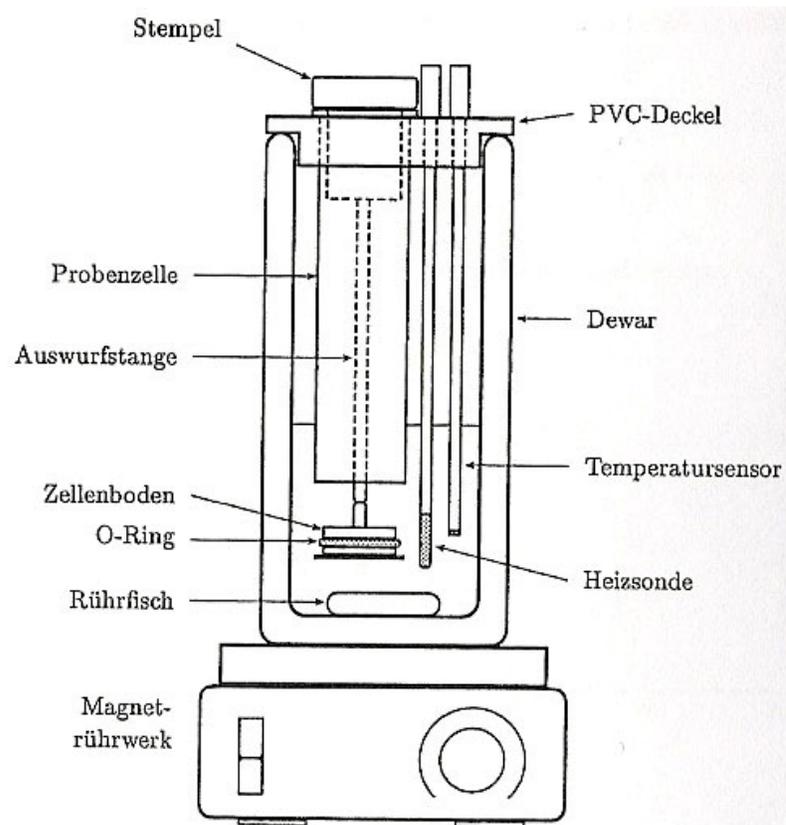


Fig. 2