

Übungen in physikalischer Chemie für Studierende der Pharmazie	
Versuch Nr.: 1	Version 2016
Kurzbezeichnung: Neutralisationsenthalpie	

Neutralisationsenthalpie in Wasser

Aufgabenstellung

Mit einem Kalorimeter ist die Enthalpieänderung beim Umsatz einer bekannten Menge einer starken Säure mit NaOH zu bestimmen. Aus dem Ergebnis ist die molare Neutralisationsenthalpie zu berechnen und im Vergleich zum Literaturwert (57,36 kJ/mol bei 25 °C) zu diskutieren.

Grundlagen:

Folgende Frage ist als Vorbereitung zu erarbeiten:

- Welche Vorgänge spielen sich neben der Neutralisation noch ab und welche Reaktionsgrößen entsprechen ihnen?

Diese Fragen sind in der Nachbereitung zu beantworten:

- Unter welchen Bedingungen sind die molaren Neutralisationsenthalpien für alle Säure-Base-Paare in Wasser gleich groß?
- Warum ergibt sich mit einer schwachen Säure ein anderer Wert als mit Salzsäure?

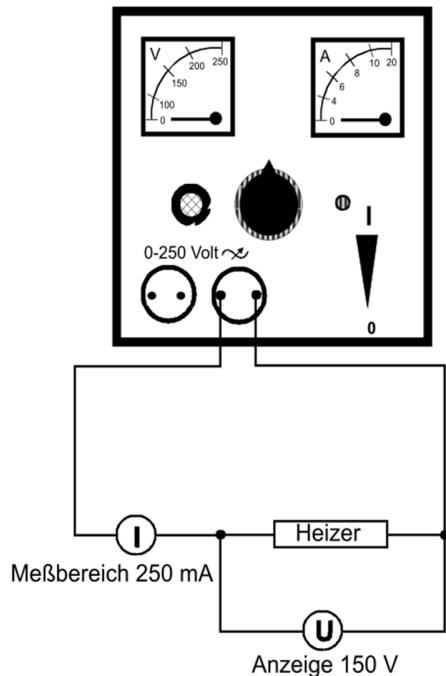
Versuchsaufbau

Kalorimetergefäß, Ausflussgefäß mit verlängertem Schliffstopfen, Stativ mit Muffen und Klemmern, Rührwerk mit Glasrührer, Datenlogger Ahlborn Almemo 2290-8, Widerstandsthermometer, Messzylinder (500 ml), Pipette (10 ml),

Zur elektrischen Kalibrierung (siehe Skizze 1): Sparstelltrafo, elektrischer Heizer, 3 elektrische Leitungen, zwei Digitalmultimeter (Ampermeter (I); Voltmeter (U)),

1 N NaOH; Säurelösung bekannter Zusammensetzung.

Versuchsaufbau zur elektrischen Kalibrierung



Skizze 1: Darstellung der Schaltung für die elektrische Kalibrierung

Durchführung

In das Kalorimetergefäß werden 400 ml 0,1 M NaOH eingemessen, die zuvor aus 1 M NaOH herzustellen ist. Sodann pipettiert man in das Ausflussgefäß bei eingesetztem Schliffstopfen 10,0 ml der gegebenen Säurelösung und hängt das Gefäß ins Kalorimeter ein.

Das Widerstandsthermometer wird in die Öffnung des Gefäßdeckels eingebaut, der Rührer in Betrieb gesetzt (Kippschalter am Rührmotor, auf exakte Eintauchtiefe achten!) und das Temperaturmessgerät mittels Schiebeknopf an der linken Geräteseite eingeschaltet. Der Temperaturfühler an die **Eingangsbuchse 2 (M1** - siehe blauer Pfeil) angeschlossen.

Nach etwa 10 bis 15 min hat sich in der Versuchsapparatur der Temperaturausgleich eingestellt.

Des Weiteren sollten schon vor Beginn des Versuches alle erforderlichen Programmierungen am Datenlogger Ahlborn Almemo 2290-8 vorgenommen bzw. überprüft werden.

Folgende Einstellungen müssen im Display erscheinen:

Drehschalter auf Messwert: „1: aktuelle Temp. /°C“

Drehschalter auf Messbereich: „1: Ntc °C“

Drehschalter auf Messzyklus: „00:00:30 s“

Nach Abschluss der Überprüfung ist der Drehschalter wieder auf Messwert zu stellen!

Wenn die Wartezeit zur Einstellung des thermischen Gleichgewichtes im Reaktionssystem abgelaufen ist, wird der Versuch durch einmaliges Drücken der Taste START/STOP gestartet. Im Display erscheint **▲▲** bis ein erneutes Drücken der START/STOP-Taste die Datenspeicherung beendet (aber erst am Ende des Versuches).

Während das Gerät nun alle 30 s den gemessenen Temperaturwert in seinem Speicher registriert, sind die angezeigten Werte auf einen konstanten Temperaturlang hin zu beobachten. Nach ca. 10 Minuten sind genügend Werte für die Vorperiode aufgenommen. Nun kann mit der Hauptperiode der elektrischen Kalibrierung begonnen werden.

Mit Hilfe eines Sparstelltransformators (s. Skizze 1) sind vorher 150 V einzuregulieren (Drehschalter befindet sich in waagerechter Position) und der 200-mA-Bereich (Strommessgerät) und der 200-V-Bereich (Spannungsmessgerät) einzustellen (entsprechende Tasten müssen gedrückt sein). Durch Umstellen des Drehschalters am Trafo auf **EIN** (Schalterspitze oben auf **EIN**) erfolgt das Einschalten. Der Strom wird exakt 2 min lang durch den elektrischen Heizer geschickt; dabei sind Spannungen **U**, Stromstärke **I** und die Zeit **t** möglichst genau zu messen.

Der Temperaturverlauf ist weiterhin zu verfolgen. Ist das Maximum durchlaufen beginnt, die Nachperiode der Kalibrierung. Auch hier muss das Gerät ca. 20 Werte erfasst haben, d.h. ein konstanter Gang der Temperatur im Kalorimeter erkennbar sein, bevor die Neutralisationsreaktion gestartet werden kann. Dazu ist das Auslaufgefäß ca. 2 bis 3 cm aus dem Gefäßdeckel herauszuheben und der Schliffstopfen herauszuziehen. So wird ein vollständiger Reaktionsverlauf garantiert. Das leere Gefäß mit geschlossenem Stopfen verbleibt im Kalorimeter, wird also wieder eingesetzt.

Ist auch hier das Maximum durchlaufen, beginnt die Nachperiode der Neutralisationsreaktion. Das Gerät sollte ebenfalls ca. 20 Werte dieser Periode erfasst haben, d.h. ein konstanter Gang der Temperatur im Kalorimeter erkennbar sein, bevor durch Drücken der Taste START/STOP der Versuch beendet wird.

Falls der Versuch nicht einwandfrei lief, ist er im Ganzen zu wiederholen.

Auslesen der gespeicherten Messwerte

Zum Auslesen der gespeicherten Messwerte wird das Almemo-Gerät mit dem notwendigen Kabel über die Ausgangsbuchse A1 mit dem Computer verbunden.

Das Programm „**AMR-Control V5**“ zum Auslesen der Messdaten wird durch Doppelklick auf das entsprechende Icon auf dem Desktop gestartet und anschließend **Hauptmenü** angeklickt.

In der oberen Menüleiste werden **Geräte** und **Liste** ausgewählt. Im neu geöffneten Fenster „Geräteliste“ erscheint in der 1. Zeile das angeschlossene Gerät. Dieses Fenster kann nun geschlossen werden. Durch erneutes Klicken auf **Geräte**, ist **Messwertspeicher...** und danach **Speicher komplett auslesen** auszuwählen. Unter Format muss **Spalten** erscheinen - wenn nicht auswählen - und der Button **Ausführen** zu betätigen. Anschließend erscheint im Fenster **Messwerte speichern unter** das Verzeichnis „Z:\STUDENT\Neutralisation“.

Falls dies nicht zu lesen ist, so ist dieses auszuwählen: Es ist „pcprakt (\jobstore.[...]) (Z:)“, dann ist das Verzeichnis „STUDENT“ und der entsprechend des durchgeführten Versuches richtige Ordner (hier: „Neutralisation“) auszuwählen.

Der Dateiname bestehend aus maximal 8 Zeichen (Datum ohne Punkte v1 (v für vormittags 1. Messreihe: z.B. 220415v1) einzugeben und zu speichern.

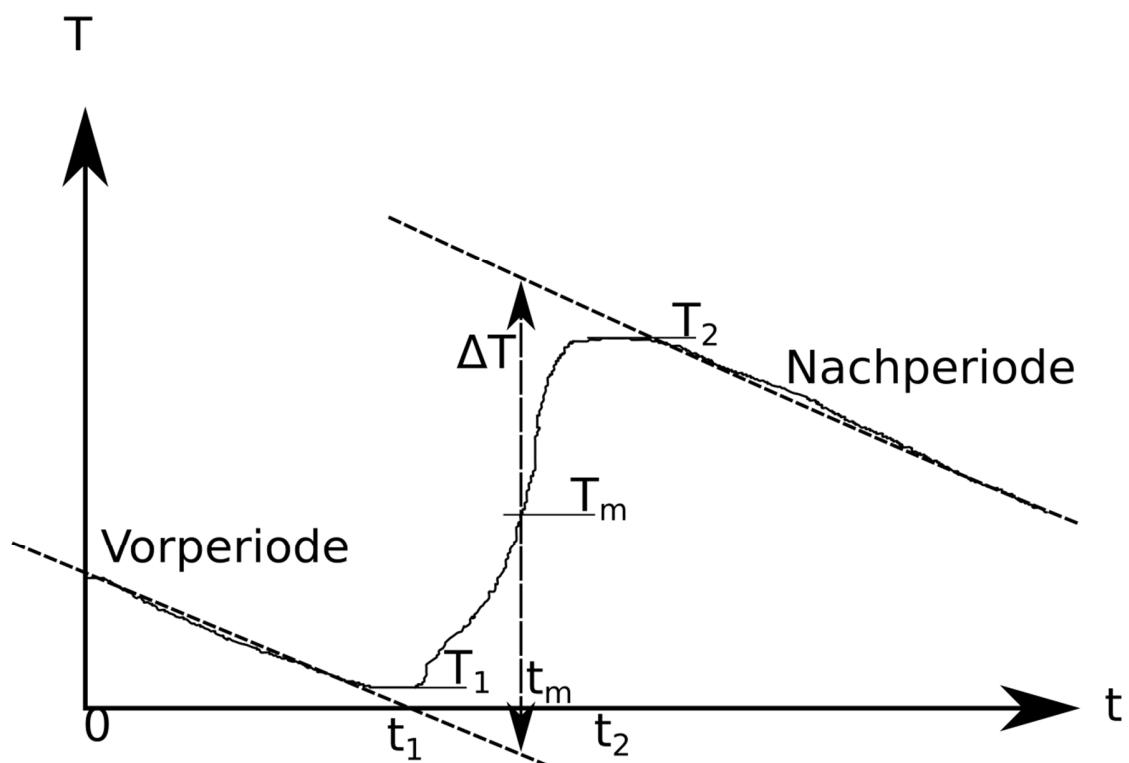
Am Ende des Versuches sind die gespeicherten Messdaten mit Hilfe des Emailprogramms „**Outlook**“ an den Praktikumsassistenten (zastrow@uni-greifswald.de) und an die eigene Mailadresse (unter CC...eintragen!) zu versenden!

Das **Löschen des Speicherinhaltes** vom Messgerät, was sicherheitshalber erst am Ende des Versuches erfolgen sollte, geschieht durch Anklicken im Menüpunkt **Geräte** und dann **Messwertspeicher** im Modus **Speicher löschen**.

Auswertung:

Die ausgelesenen Temperaturwerte sind über der Zeit graphisch aufzutragen.

Der Temperaturausgleich im Kalorimeter nach der Kalibrierung bzw. der Neutralisation nimmt längere Zeit in Anspruch. Während dieser Zeit setzt sich auch der laufende Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung fort. Der dadurch bedingte Fehler wird durch die Berücksichtigung des beobachteten Gangs der Temperatur in der Vor- und Nachperiode klein gehalten. Eine exakte mathematische Fehlerermittlung ist recht umständlich. Für die hier gestellte Aufgabe genügt folgendes Verfahren (siehe Skizze 2):



Skizze 2: Beispielhafte Darstellung zur Ermittlung von ΔT aus dem Verlauf der Vor-und Nachperiode

Mit der letzten Temperatur der Vorperiode, T_1 , und der ersten Temperatur der Nachperiode, T_2 (maximaler Temperaturwert), berechnet man eine mittlere Temperatur T_m :

$$T_m = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (1).$$

Aus der graphischen Auftragung aller Temperaturwerte über der Zeit t wird dann die Zeit t_m bestimmt, bei der T_m erreicht ist. Alternativ lässt sich t_m bestimmen, indem man mit T_m in die Wertetabelle der Messreihe geht und zwischen den Zeiten zur nächst höheren und nächst tieferen Temperatur interpoliert. Zu t_m ist die Temperaturdifferenz ΔT zwischen extrapoliertem Vor- und Nachperiode zu berechnen (siehe Skizze 2): Dazu wird der durchschnittliche Anstieg der Vorperiode k_v mit der Zeit vom Beginn der Hauptperiode (von T_1 aus der Gleichung (1)) t_1 bis t_m multipliziert und das Produkt zur Temperatur am Beginn der Hauptperiode T_1 (aus Gleichung (1)) addiert. Entsprechend wird die Nachperiode vom Ende der Hauptperiode (T_2 zu t_2 (siehe Gleichung (1))) mit dem Gang der Nachperiode k_n bis t_m zurückgerechnet. Es ist dann (Vorzeichen der Werte von k_n und k_v beachten!):

$$\Delta T = (T_2 - k_n * (t_2 - t_m)) - (T_1 - k_v * (t_m - t_1)) \quad (2).$$

Bei der elektrischen Kalibrierung wird die Wärme $q = U * I * t$ zugeführt und die Temperaturänderung ΔT_{el} bewirkt. Daraus ergibt sich die Wärmekapazität des Kalorimeters C_{Kal} :

$$C_{Kal} = U * I * t / \Delta T_{el} \quad (3)$$

Sie ist die Summe der Wärmekapazitäten aller Bestandteile des Kalorimeters; diese Wärmekapazitäten wiederum sind die Produkte aus Masse und spezifischer Wärmekapazität dieser Bestandteile. Da man diese Größe im Einzelnen nicht genau kennt, wird statt der Berechnung von C_{Kal} die Bestimmung durch die elektrische Kalibrierung durchgeführt.

Die Temperaturänderung ΔT_N der Neutralisation kann auf die gleiche Weise wie ΔT_{el} bestimmt werden.

Mit C_{Kal} , der Temperaturänderung ΔT_N und der Objektmenge der Formelumsätze bei der Neutralisation, die gleich der Objektmenge n des vollständig umgesetzten Reaktionsteilnehmers ist, erhält man die molare Neutralisationsenthalpie:

$$\Delta_N H = -C_{Kal} * \Delta T_N / n \quad (4).$$

Die Stoffmenge n wird aus der Konzentration und dem Volumen der verwendeten Säurelösung berechnet.

Literatur:

Physikalische Chemie, P.W. Atkins und Julio de Paula, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim 2008

Claus Czeslik, Heiko Seemann, Roland Winter: Basiswissen Physikalische Chemie 3.
überarbeitete und erweiterte Auflage, Vieweg und Teubner-Verlag, Wiesbaden 2009

Datenblatt: Neutralisationsenthalpie**Gruppe:**.....**Datum:**.....Niedrigste **Temperatur** der Vorperiode der Kalibrierung:**T_{1,el}** =..... °C**Kalibrierung:****U** =..... V**I** =..... A**t** =..... sHöchste **Temperatur** der Nachperiode der Kalibrierung:**T_{2,el}** =..... °CNiedrigste **Temperatur** der Vorperiode der Neutralisation:**T_{1,N}** =..... °CHöchste **Temperatur** der Nachperiode der Neutralisation:**T_{2,N}** =..... °C

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten an Sie und zastrow@uni-greifswald.de per E-Mail gesendet und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....