

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S11	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Neutralisation	

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 zu diskutieren.

Grundlagen

Die Reaktionsenthalpie für die Reaktion $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ wird als Neutralisationsenthalpie bezeichnet.

Zu ihrer experimentellen Bestimmung werden starke Säuren in einem Kalorimetergefäß mit starken Basen umgesetzt.

Aus dem Energieerhaltungssatz folgt, dass die vom Kalorimeter aufgenommene Wärme von der Neutralisationsreaktion abgegeben worden sein muss.

$$q_{\text{Kal}} + q_{\text{N}} = 0 \quad (1)$$

Die Bestimmung der vom Kalorimeter aufgenommenen Wärme q_{Kal} setzt die Kenntnis der Wärmekapazität c_{Kal} des Kalorimeters voraus:

$$q_{\text{Kal}} = c_{\text{Kal}} \Delta T \quad (2)$$

Eine Möglichkeit der Ermittlung der Wärmekapazität ist die elektrische Kalibrierung, bei der man am Kalorimeter die Temperaturdifferenz ΔT_{el} misst, die sich ergibt, wenn man die elektrische Energie UIt über einen ohmschen Widerstand vollständig in Wärme umwandelt. Strom und Spannung werden dabei über die entsprechenden Messgeräte verfolgt, die Zeitdauer t vorgegeben.

$$q_{\text{el}} = UIt = c_{\text{Kal}} \Delta T_{\text{el}}$$

$$c_{\text{Kal}} = \frac{UIt}{\Delta T_{\text{el}}} \quad (3)$$

Zur Bestimmung der Neutralisationsenthalpie wird bei sonst gleichen Bedingungen eine genau abgemessene Menge der starken Säure mit einem Überschuss an Base umgesetzt und die dabei auftretende Temperaturdifferenz ΔT_{Ntr} bestimmt.

Somit ist

$$q_N = -q_{\text{Kal}} = -c_{\text{Kal}} \Delta T_{\text{Ntr}} \quad (4)$$

Die Neutralisationsenthalpie ergibt sich in guter Näherung als Quotient aus dieser Neutralisationswärme und der Reaktionslaufzahl der Neutralisationsreaktion $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Da wegen des Basenüberschusses eine vollständige Umsetzung der Säure erfolgt, ist die Reaktionslaufzahl mit der eingesetzten Stoffmenge der Säure n_S gleichzusetzen, die aus Konzentration und Volumen berechnet werden kann:

$$\Delta_N H \approx \frac{q_N}{\xi_N} = \frac{q_N}{n_S} = \frac{q_N}{c_S V_S}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (4) erhält man schließlich

$$\Delta_N H = - \frac{c_{\text{Kal}} \Delta T_{\text{Ntr}}}{c_S V_S} \quad (5)$$

Vorbereitungsfragen

- Wonach richtet sich das Vorzeichen der in der Thermodynamik verwendeten Energiegrößen?
- Warum ist es wichtig, zur Bestimmung der Neutralisationsenthalpie starke Säuren einzusetzen? Überlegen Sie sich, welche *zusätzlichen* Enthalpiedifferenzen bei der Umsetzung schwacher Säuren oder Basen auftreten könnten.
- Unter welchen Bedingungen wären die molaren Reaktionsenthalpien für die Umsetzung *beliebiger* Säure-Base-Paare in Wasser gleichgroß?

LITERATUR:

- C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap.2.1.6
- P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
- W. Bechmann, J. Schmidt, Einstieg in die Physikalische Chemie für Nebenfächler, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, S. 127.

Durchführung

Versuchsaufbau

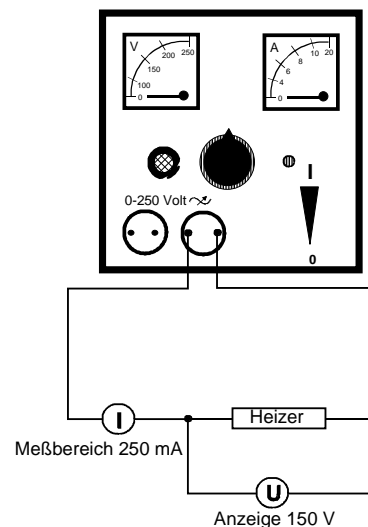
- Sparstelltrafo
- elektrischer Heizer,
- 3 elektrische Leitungen,
- zwei Digitalmultimeter: Amperemeter (I); Voltmeter (U)
- Datenlogger AHLBORN ALMEMO 2290-8 mit Temp.-messfühler

- Kalorimetergefäß,
- Ausflussgefäß mit verlängertem Schliffstopfen,
- Rührwerk mit Glasrührer,
- Messzylinder (500 ml),
- Pipette (10 ml),

Lösungen:

- 1 N NaOH,
- Säurelösung bekannter Zusammensetzung.

Versuchsaufbau zur elektrischen Kalibrierung



Arbeitsablauf

In das Kalorimetergefäß werden (aus 1 M NaOH bereitete) 400 ml 0,1 M NaOH eingemessen. Sodann pipettiert man in das Ausflussgefäß bei eingesetztem Schliffstopfen 10 ml der gegebenen Säurelösung (Konzentration notieren!) 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 Temperaturengleich 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 BEREICH:	„1: Ntc °C“
Drehschalter auf MESSZYKLUS:	„00:00:30 5“

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 das erneutes Drücken der „START/STOP“-Taste die Datenspeicherung beendet.

Während das Gerät nun alle 30 s den gemessenen Wert in seinem Speicher registriert, sind die angezeigten Werte auf einen konstanten Temperaturgang 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. Zeichnung) sind vorher 150 V einzuregulieren (DrehSchalter befindet sich in waagerechter Position) und der 200-mA-Bereich (Strommessgerät) und der 200-V-Bereich (Spannungsmessgerät) einzustellen (entspr. Tasten müssen gedrückt sein). Durch Umstellen des Drehschalters am Trafo auf **I** (Schalterspitze oben auf **I**) 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. Danach beginnt die Nachperiode der Kalibrierung. Hier muss das Gerät ca. 10 Werte erfasst haben, dann wird die Taste „START/STOP“ gedrückt.

Durch *sofortiges erneutes* Drücken der Taste „START/STOP“ wird nun die Messwertaufnahme für die Neutralisationsreaktion gestartet. *Es ist darauf zu achten, dass im Display wieder ▲▲ erscheint.* Nach der Aufnahme von ca. 10 Werten (Vorperiode der Neutralisation, ca. 5 min) wird das **Auslaufgefäß ca. 2 bis 3 cm aus dem Gefäßdeckel herausgehoben** – nur so wird ein vollständiges Einfließen der Säure und somit ein vollständiger Reaktionsverlauf garantiert- und der Schliffstopfen herausgezogen. Das leere Gefäß mit geschlossenem Stopfen verbleibt im Kalorimeter. Infolge der Reaktion sollte nun ein gewisser Temperaturanstieg erkennbar sein (Hauptperiode der Neutralisation). Anschließend beginnt die Nachperiode der Neutralisationsreaktion. Für die Haupt- und Nachperiode sollte das Gerate ca. 20 Werte (ca. 10 min) 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 geschlossen werden.

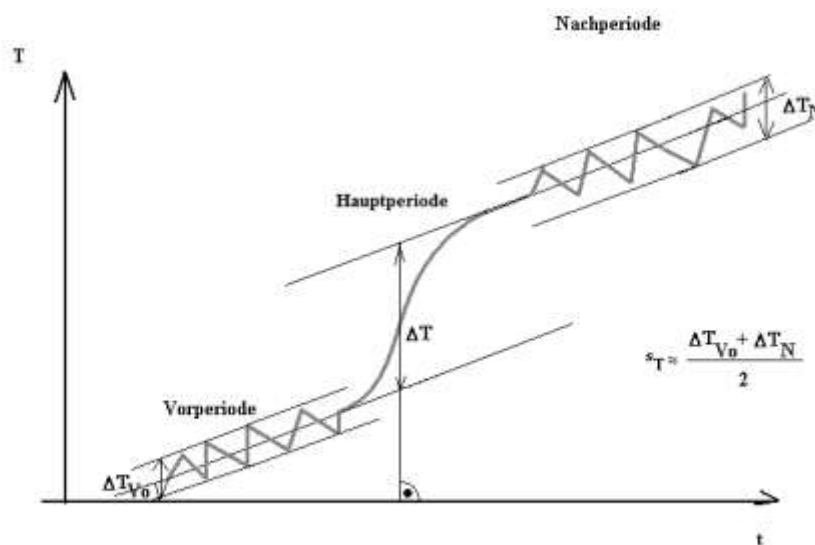
Durch erneutes Klicken auf GERÄTE, ist MESSWERTSPEICHER und danach **Speicher komplett auslesen** auszuwählen. Unter Format muss *Spalten* erscheinen – wenn nicht auswählen, und der Button Ausführen zu betätigen. . Anschließend erscheint im Fenster „Messwerte speichern unter“ das Verzeichnis Z:\PC-PRAKTIKUM-CLOUD (falls nicht, so ist dieses auszuwählen!), 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, oder n1 für nachmittags 1. Messreihe: z.B. 220414v1) einzugeben und zu speichern. Anschließend ist die Vorauswertung durchzuführen. Das dabei erstellte „Excel-Datenblatt“ ist an die Praktikumsmitarbeitenden und an die eigenen Mailadressen (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“.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Das eingesetzte Kalorimeter ist nicht vollständig adiabatisch, was sich (je nach aktueller Raumtemperatur) in einer Temperaturdrift ausdrückt.

Um dies zu berücksichtigen, sind die ausgelesenen Temperaturwerte über der Zeit graphisch aufzutragen. Zur Ermittlung der ΔT werden die Kurvenstücke der Vor- und Nachperiode jeweils vorwärts und rückwärts geradlinig extrapoliert. Dann wird aus der Kurve der Zeitpunkt ermittelt, bei dem die Hälfte der Temperaturänderung zwischen Beginn der Hauptperiode und Maximum stattgefunden hat. Durch diesen Punkt der Abszisse lege man eine Parallele zur Ordinatenachse, die die extrapolierten Geraden schneidet. Der Abstand der Schnittpunkte stellt dann die Temperaturänderung ΔT dar, die sich ergeben hätte, wenn der Temperatuausgleich im Kalorimeter plötzlich und ohne äußere Einflüsse verlaufen wäre.



Dieser Teil der Auswertung wird bereits durch die Vorauswertung erbracht.

Zu Hause sind noch ΔT_{el} und $\Delta T_{Ntr.}$ aus dem „Excel-Datenblatt“ zu entnehmen und die Wärmekapazität des Kalorimeters (Gl. 3) sowie die gesuchte Neutralisationsenthalpie (Gl. 5) zu berechnen.

Nachbereitungsfragen

- a) Schlagen Sie eine weitere Methode vor, mit der man die Wärmekapazität des Kalorimeters *für den vorliegenden Versuch, also unter Berücksichtigung einer Füllmenge von 400ml verdünnter wässriger Lösung*, ermitteln könnte.
- b) Berechnen Sie Neutralisationsenthalpie für die Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge (Reaktionsgleichung in Ionenschreibweise!) aus den *Standardbildungsenthalpien* der beteiligten Verbindungen und *Ionen*. Die (zitierfähige) Fundstelle für die benutzten Standardbildungsenthalpien ist mit Seitenangabe in das Quellenverzeichnis aufzunehmen.

Symbole

Symbol	Bedeutung
q	Wärme
C_{Kal}	Wärmekapazität des Kalorimeters
ΔT	Temperaturdifferenz am Kalorimeter
U	Spannung
I	Stromstärke
t	Zeit
ξ	Reaktionslaufzahl
Δ_{NH}	Neutralisationsenthalpie
c_{s}	Säurekonzentration
v_{s}	Volumen der Säurelösung

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende**Datenblatt: Neutralisationsenthalpie**

Anmeldung nicht vergessen!

Gruppe:.....

Datum:.....

Kalibrierung:

U =..... V

I =A

t =.....s

Neutralisation:

$c_s = \dots\dots\dots$ mol/l (Bitte von der Vorratsflasche ablesen).

Der Versuch wurde ordnungsgemäß durchgeführt, die Daten in das Excel-Formular eingetragen und der Arbeitsplatz übergeben.

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!