

Übungen in physikalischer Chemie für B.Sc.-Studierende	
Versuch Nr.: S12	Version 2019 (060319)
Kurzbezeichnung: Hydratbildung	

Reaktionsenthalpie der Hydratbildung von Salzen

Aufgabenstellung

Die molaren *Lösungsenthalpien* von Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ sind zu bestimmen und aus diesen Ergebnissen die molaren *Reaktionsenthalpien* folgender Reaktionen bei Zimmertemperatur zu berechnen:



Grundlagen

Die bei der Auflösung eines Salzes umgesetzte Wärme kann kalorimetrisch erfasst werden.

Aus dem Energieerhaltungssatz folgt, dass die vom Kalorimeter aufgenommene Wärme beim Auflösungsprozess abgegeben worden sein muss.

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

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.

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

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

Zur Bestimmung der Lösungswärme wird bei sonst gleichen Bedingungen eine genau abgewogene Menge der entsprechenden Verbindung im Kalorimeter aufgelöst und die dabei auftretende Temperaturdifferenz ΔT_L bestimmt.

Somit ist

$$q_L = -q_{Kal} = -c_{Kal} \Delta T_L \quad (4)$$

Dividiert man die ermittelte Lösungswärme durch die eingesetzte Stoffmenge der Verbindung, so erhält man die (integrale) molare Lösungsenthalpie:

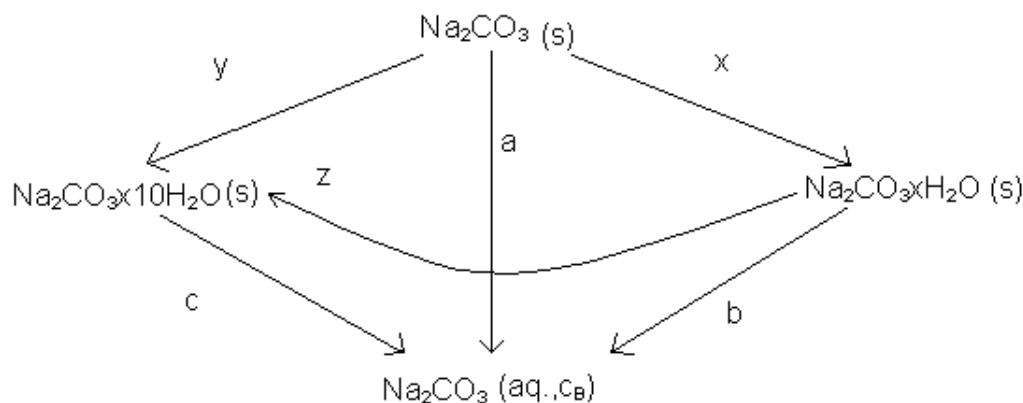
$$\Delta_L H = \frac{q_L}{n}$$

Unter Verwendung von Gleichung (4) ergibt sich schließlich:

$$\boxed{\Delta_L H = -\frac{c_{Kal} \Delta T_L}{n}} \quad (5)$$

Um die in der Aufgabenstellung vorgegebenen Reaktionsenthalpien berechnen zu können, werden die integralen molaren Lösungsenthalpien für die Auflösung des wasserfreien Natriumcarbonats, des Monohydrats und des Dekahydrats ermittelt, wobei zur Sicherung gleicher Bedingungen die eingesetzten Mengen so gewählt werden, dass *unter Berücksichtigung des freigesetzten Kristallwassers am Ende immer dieselbe Salzkonzentration vorliegt!*

Das beigefügte Schema zeigt, dass die Auflösung des wasserfreien Natriumcarbonats (Weg a) auch über die Zwischenzustände der Bildung des Monohydrats (Weg x-b) bzw. der Bildung des Dekahydrats (Weg y-c) führen kann und ebenso über die Bildung des Monohydrats und die nachfolgende Bildung des Dekahydrats (Weg x-z-c).



Daher ist die Berechnung der Reaktionsenthalpien für die Reaktionswege x,y und z aus den für die Wege a,b,c gemessenen Lösungsenthalpien nach dem Satz von Hess möglich.

Vorbereitungsfragen

Was versteht man unter der Hydratationsenthalpie? Erläutern Sie den Unterschied zur Solvatationsenthalpie und zu der hier zu ermittelnden Reaktionsenthalpie der Hydratbildung fester Salze.

Wie kann man die Gitterenergie eines Salzes ermitteln?

LITERATUR:

- C. Czeslik, H. Seemann, R. Winter, Basiswissen Physikalische Chemie, 4., aktualisierte Auflage, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2010, Kap.6.2
P.W. Atkins, J.de Paula, Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 4., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2008
C. G. Waterfield , R. G. Linford , B. B. Goalby , T. R. Bates , C. A. Elyard , L.

A. K. Staveley, Trans. Faraday Soc., **64** (1968) 868-874

(Achtung: Die Lösungsenthalpien auf S. 872 sind in Kalorien angegeben!)

Durchführung

Zubehör:

Dewargefäß (350 ml), Rührer, 50 ml Messzylinder,

Temperaturmessgerät mit Messfühler,

3 Wägekärtchen,

Chemikalien: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Zur elektrischen Kalibrierung: elektrischer Heizer; Stoppuhr, Voltmeter, Amperemeter, Kabelschnüre, Sparstelltrafo

Arbeitsablauf

Die Versuche sind mit folgenden Mengen durchzuführen:

- | | | |
|----|---|-------------------------------|
| a) | 10,6 g Na_2CO_3 (0,1 mol) | + 218 ml H_2O |
| b) | 12,4 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol) | + 216 ml H_2O |
| c) | 28,6 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mol) | + 200 ml H_2O |

Zunächst wird das vorgeschriebene Volumen destillierten Wassers in das Kalorimetergefäß gefüllt und, wenn nötig, auf Zimmertemperatur eingestellt. (Dies kann gegebenenfalls mit dem elektrischen Heizer erfolgen.) Der elektrische Heizer, das Thermometer und ein Glasstab als Rührer bleiben während des Versuchs im Kalorimeter. Während die Einwaage des benötigten Salzes erfolgt, gleichen sich noch vorhandene geringe Temperaturunterschiede im Kalorimeter aus. Wenn die am Thermometer abgelesene Temperatur über längere Zeit konstant bleibt (θ_A), wird das Salz zugegeben und gerührt, bis sich alles gelöst hat und die Temperatur im Kalorimeter verfolgt, bis sie wieder konstant ist (θ_E). Geringe Temperaturunterschiede ($< 0,5 \text{ K}$) zwischen Salz und Kalorimeterflüssigkeit zu Beginn des Versuches können unberücksichtigt bleiben. Die Temperaturdifferenz beträgt:

$$\Delta T_L = \theta_E - \theta_A$$

Um die Wärmekapazität des Kalorimeters c_{Kal} und der darin befindlichen Salzlösung zu ermitteln, wird an jeden Lösungsvorgang eine elektrische Kalibrierung angeschlossen, die zur Erzielung größerer Genauigkeit wiederholt werden sollte. Hierzu führt man dem Kalorimeter mit dem elektrischen Heizer eine bestimmte Wärmemenge q_{el} zu und stellt die dadurch erreichte Temperaturerhöhung ΔT_{el} fest. Dazu ist anhand des am Arbeitsplatz vorhandenen Schaltplans die Potentiometerschaltung aufzubauen

Die Dauer des Heizvorganges soll 120 s betragen. Nach dem Heizen ist unter Rühren der Temperatúrausgleich abzuwarten.

Hinweise zur Versuchsauswertung

Zur Darstellung der Ergebnisse im Zusammenhang mit der Berechnung der Lösungsenthalpien ist die folgende Tabelle zu benutzen, wobei die c_{Kal} nach Gl. 3 zu errechnen und zu mitteln, die $\Delta_{\text{L}}H$ nach Gl. 5 zu errechnen sind.

Formel	m in g	n in mol	q_{el} in	ΔT_{el} in	c_{Kal} in (Mittelwert)	ΔT_{L} in	$\Delta_{\text{L}}H$ in
Na_2CO_3	10,6	0,1					
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	12,4	0,1					
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	28,6	0,1					

Anschließend ist darzustellen, *wie* die Reaktionsenthalpien auf den Wegen x,y und z (vgl. S. 2 der Vorschrift) nach dem Satz von Hess aus den Lösungsenthalpien auf den Wegen a, b und c ermittelt werden. Für die Lösungsenthalpien sind dabei die Symbole $\Delta_{\text{L}}H$ (a), $\Delta_{\text{L}}H$ (b) und $\Delta_{\text{L}}H$ (c), für die Reaktionsenthalpien die Symbole $\Delta_{\text{R}}H$ (x), $\Delta_{\text{R}}H$ (y) und $\Delta_{\text{R}}H$ (z) zu verwenden. Die ermittelten Lösungsenthalpien sind mit Literaturdaten zu vergleichen.

Nachbereitungsfragen

In einem mit 0,38 l Wasser gefüllten Thermosgefäß werden einmal 0,1 mol $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ und einmal 0,1 mol Na_2SO_4 aufgelöst. Dabei wird für das Dekahydrat eine Temperaturdifferenz von $-4,7 \text{ K}$ und für das wasserfreie Salz von $0,2 \text{ K}$ ermittelt.

Die Wärmekapazität des Thermosgefäßes wird praktisch durch die Wasserfüllung bestimmt.

a) Berechnen Sie *nach dem Satz von Hess* die Reaktionsenthalpie der Bildung des Dekahydrats aus dem wasserfreien Salz.

b) Warum verläuft die Auflösung des Dekahydrates trotz positiver Lösungsenthalpie freiwillig?

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Symbol	Bedeutung
q	Wärme	t	Zeit
c_{Kal}	Wärmekapazität des Kalorimeters	$\Delta_{\text{L}}H$	Lösungsenthalpie
ΔT	Temperaturdifferenz am Kalorimeter	c_{S}	Säurekonzentration
U	Spannung	v_{S}	Volumen der Säurelösung
I	Stromstärke	$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie

Übungen in physikalischer Chemie für B. Sc.-Studierende

Datenblatt: Hydratbildung

Gruppe:.....

Datum:.....

Anmeldung nicht vergessen!

Formel des aufgelösten Salzes		Na ₂ CO ₃	
<i>Daten des Auflösevorgangs</i>			
Masse	m in g		
Volumen des eingesetzten Wassers	v _w in ml		
Stoffmenge des Salzes	n in mol	0,1	
Anfangstemperatur und	θ _a in °C		
Endtemperatur der kalorimetrischen Messung	θ _E in °C		
Temperaturdifferenz	ΔT _L in K		
<i>Daten der Kalibrierungen</i>		Vers.1	Vers. 2
elektrische Spannung der Kalibrierung	U in V		
elektrische Stromstärke der Kalibrierung	I in A		
Zeit der Kalibrierung	t in s		
Anfangstemperatur und	θ _a in °C		
Endtemperatur der kalorimetrischen Messungen	θ _E in °C		
Temperaturdifferenz	ΔT _{el} in K		
Formel des aufgelösten Salzes		Na ₂ CO ₃ xH ₂ O	
<i>Daten des Auflösevorgangs</i>			
Masse	m in g		
Volumen des eingesetzten Wassers	v _w in ml		
Stoffmenge des Salzes	n in mol	0,1	
Anfangstemperatur und	θ _a in °C		
Endtemperatur der kalorimetrischen Messung	θ _E in °C		
Temperaturdifferenz	ΔT _L in K		
<i>Daten der Kalibrierungen</i>		Vers.1	Vers. 2
elektrische Spannung der Kalibrierung	U in V		
elektrische Stromstärke der Kalibrierung	I in A		
Zeit der Kalibrierung	t in s		
Anfangstemperatur und	θ _a in °C		
Endtemperatur der kalorimetrischen Messungen	θ _E in °C		
Temperaturdifferenzen	ΔT _{el} in K		
Formel des aufgelösten Salzes		Na ₂ CO ₃ x10H ₂ O	
<i>Daten des Auflösevorgangs</i>			
Masse	m in g		
Volumen des eingesetzten Wassers	v _w in ml		
Stoffmenge des Salzes	n in mol	0,1	
Anfangstemperatur und	θ _a in °C		
Endtemperatur der kalorimetrischen Messung	θ _E in °C		
Temperaturdifferenz	ΔT _L in K		
<i>Daten der Kalibrierungen</i>		Vers.1	Vers. 2
elektrische Spannung der Kalibrierung	U in V		
elektrische Stromstärke der Kalibrierung	I in A		
Zeit der Kalibrierung	t in s		
Anfangstemperatur und	θ _a in °C		
Endtemperatur der kalorimetrischen Messungen	θ _E in °C		
Temperaturdifferenzen	ΔT _{el} in K		

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

Unterschrift:.....

Abmeldung nicht vergessen!