

Kalorimetrische Messungen

Durch Verfolgen des Temperaturverlaufs in einem Kalorimeter sollen die spezifische Wärmekapazität von Kupfer, die Schmelzwärme von Eis sowie die Lösungswärmen zweier Salze bestimmt werden. Aus dem Vergleich der Lösungswärmen wasserfreier und kristallwasserhaltiger Spezies kann die Hydratationswärme bestimmt werden.

Stichworte

Energie, Enthalpie, 1. Hauptsatz der Thermodynamik, Wärmekapazität, Temperatur, Temperaturmessung, Volumenarbeit, Wärme, Schmelzwärme, Hydratationswärme, Lösungswärme

Experimentelle Bestimmung von Wärmemengen

Kalorimetrische Messungen dienen zur Bestimmung von Wärmemengen, die von Substanzen unter konstanten äußeren Bedingungen aufgenommen werden, wenn diese entweder ihre Temperatur ändern (spezifische Wärme) oder sich selbst ändern (Wärmetönungen). Außerdem können in der Kalorimetrie Energien nicht thermischer Art (z.B. Strahlungsenergien) indirekt gemessen werden, wenn man den Grad der Umwandlung solcher Energieformen in Wärme kennt. Die empfohlene Einheit der Wärmemenge Q ist das Joule (J):

$$1 \text{ J} = 1 \text{ VAs} = 1/4,184 \text{ cal} \quad (1)$$

Die alte Wärmeeinheit Kalorie (cal) ist durch (1) neu definiert.

Bei allen kalorimetrischen Messungen ist der Wärmeaustausch des Kalorimeters mit seiner Umgebung zu kontrollieren. Bei den isothermen und adiabatischen Kalorimetern wird der Wärmeverlust experimentell weitgehend ausgeschaltet. Bei den isoperibolen Erwärmungskalorimetern in temperaturkonstanter Umgebung (Temperatur T_0) muss der Wärmeverlust rechnerisch oder graphisch ermittelt werden. Ein solches Kalorimeter wird im Praktikumsversuch verwendet. Es besteht aus einem Dewargefäß mit Deckel, Magnetrührer und einem elektrischen Heizelement. Die Temperatur wird mit einem Thermometer gemessen. Als Wärmeempfänger im Erwärmungskalorimeter kann ein Flüssigkeitsbad oder ein Metallblock dienen. Im hier verwendeten Versuchsaufbau wird dazu destilliertes Wasser eingesetzt. Bei einer Temperaturerhöhung ΔT des Wärmeempfängers beträgt die zugeführte Wärmemenge (Wärmetönung) Q , wenn C die Wärmekapazität des gesamten Kalorimeters ist:

$$Q = C \Delta T \quad (2)$$

Bestimmungen der Wärmekapazität C

Die Wärmekapazität C eines Kalorimeters ist nach Gl. (2) diejenige Wärmemenge, die ein Kalorimeter bei einer Temperaturänderung von 1 K (bei Atmosphärendruck) aufnimmt bzw. abgibt. C ist für eine bestimmte Temperatur eine Apparatekonstante. Es gilt:

$$C = \sum_{i=1}^k m_i c_i \quad (3)$$

wenn das Kalorimeter aus k Teilen mit den Massen m_i und den spezifischen Wärmen c_i besteht (z.B. eigentlicher Wärmeempfänger, Thermometer, Rührer usw.). Nach Gl. (3) lässt sich C berechnen, wenn alle m_i und c_i bekannt sind.

Einfacher und meist genauer ist jedoch eine experimentelle Bestimmung von C nach Gl. (2), indem man dem Kalorimeter eine genau bekannte Wärmemenge Q zuführt und die Temperaturänderung ΔT misst. Die genaueste Methode beruht auf der Wärmezuführung mit einem elektrischen Heizelement. Die elektrische Energie E, die vollständig in Wärme umgewandelt wird, ist für Gleichstrom durch $E = U_e \cdot I \cdot t$ gegeben, wenn I die Stromstärke, U die Spannung an den Enden des Heizelements und t die Zeitdauer der Energiezuführung sind. Misst man U_e , I und t in den Einheiten V, A und s, so erhält man C aus Gl. (2) unmittelbar in der Einheit J/K:

$$C = U_e \cdot I \cdot t / \Delta T \quad (4)$$

Bestimmungen der Temperaturänderung ΔT aus einer Gangbeobachtung

Eine Gangbeobachtung besteht aus der Aufnahme einer Temperatur-Zeit-Kurve. Man unterscheidet bei kalorimetrischen Messungen drei Stadien (Abbildung 1): die Vorperiode, die Hauptperiode und die Nachperiode. Die Vorperiode beginnt, sobald sich die Temperatur im Kalorimeter durch Rühren ausgeglichen hat und sich nur noch linear mit der Zeit ändert. Die Hauptperiode beginnt, sobald die Wärmeentwicklung, die gemessen werden soll, in Gang gesetzt wird. Die Hauptperiode ist vorüber und die Nachperiode beginnt, wenn nach Beendigung der Wärmeentwicklung die Temperatur sich ausgeglichen hat und sich wieder nur noch linear mit der Zeit ändert.

Im Idealfall (augenblicklicher Wärmeaustausch in einem trägheitslosen Kalorimeter bei trägheitsloser Temperaturmessung) wäre die Hauptperiode unendlich kurz. Der Temperatur-

sprung an dieser Stelle wäre mit ΔT identisch und damit nach Gl. (2) der gesuchten Wärmemenge Q direkt proportional. Dieser Idealfall lässt sich jedoch streng nicht verwirklichen, da i.a. ein Wärmeaustausch mit der Umgebung (konstante Temperatur T_0) stattfindet. Die zeitliche Änderung der Temperatur im Kalorimeter erhält man in erster Näherung aus dem Newtonschen Abkühlungsgesetz

$$dT/dt = K (T_0 - T(t)) \quad (5)$$

$T(t)$ ist die Temperatur der Kalorimeters zum Zeitpunkt t . Die Abkühlungskonstante K (Dimension t^{-1}) ist nahezu nur solange konstant, wie $T_0 - T < 6 \text{ K}$ ist.

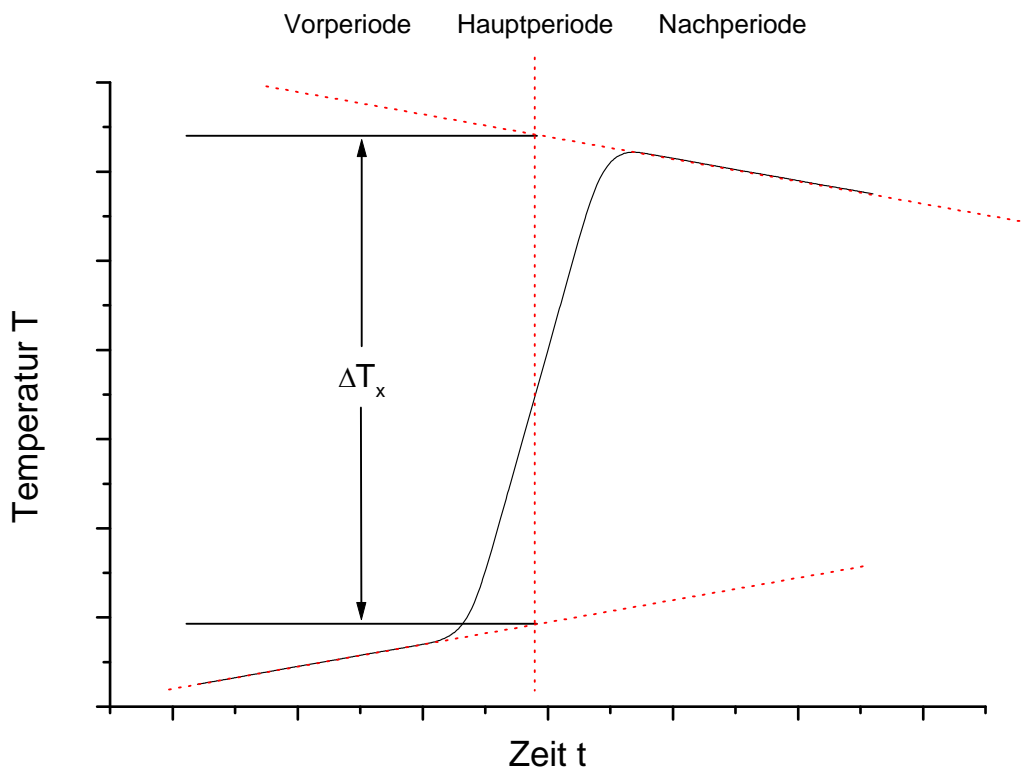


Abbildung 1: Flächenausgleichsverfahren zur genauen Bestimmung der Temperaturdifferenz ΔT

In der Praxis benutzt man zur Bestimmung von ΔT häufig das Verfahren des Flächenausgleichs (s. Abb. 1). Man extrapoliert die Vorperiode vorwärts und die Nachperiode rückwärts, bis die beiden "Dreiecksflächen" beiderseits der Hauptperiode in Abbildung 1 gleich groß sind. Die Flächengleichheit kann man durch numerische oder graphische Integration sowie durch Auszählen von Quadraten auf Millimeterpapier feststellen. Der Temperatursprung an der markierten Stelle ist die gesuchte Temperaturdifferenz ΔT

Sind außer der Wärmeleitung noch andere Vorgänge für den beobachteten Temperaturgang verantwortlich, so müssen sie auf der rechten Seite von Gl. (5) entsprechend berücksichtigt werden. Hierzu gehört z.B. auch die Rührwärme, die etwa mit der dritten Potenz der Rührgeschwindigkeit zunimmt. Wenn diese jedoch in allen Versuchen zeitlich konstant ist, so wird ihr Einfluss im Flächenausgleichsverfahren ausreichend berücksichtigt. Ebenso heben sich andere unkontrollierbare Effekte heraus, wenn man alle Versuche unter denselben Bedingungen durchführt, bei denen man die Wärmekapazität C des Kalorimeters bestimmt.

Temperaturmessung in der Kalorimetrie

Die Aufgabe besteht darin, eine Temperaturdifferenz ΔT möglichst genau zu messen. Außerdem muss i.a. eine absolute Bezugstemperatur bekannt sein, auf die man die kalorimetrisch gemessene Wärmemenge beziehen kann (z.B. T_0). Hier wird ein Pt100-Widerstandsthermometer verwendet, dessen temperaturabhängiger Widerstand gemessen wird. Dies geschieht mittels eines Messverstärkers, der eine Spannung U erzeugt, die dem Widerstand proportional ist und die über ein Digitalmultimeter von einem Computer registriert wird. Registrierten Spannungsdifferenzen ΔU entsprechen daher Temperaturdifferenzen ΔT . Für eine Absolutbestimmung der Temperaturen ist die Ermittlung einer Reihe von Temperatur-Spannungswertepaaren (T,U) erforderlich, aus denen mittels linearer Regression eine Kalibriergerade $T(U) = T_0 + kU$ erhalten wird, die eine eindeutige Zuordnung der gemessenen Spannungen zu den jeweiligen Temperaturwerten erlaubt. k ist ein experimentell zu bestimmender Kalibrierfaktor.

Der erste Hauptsatz

"In einem abgeschlossenen System ist $dU = 0$ (Energieerhaltungssatz)."

Die theoretische Grundlage für kalorimetrische Messungen ist der erste Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltungssatz), den man in differentieller Schreibweise so formulieren kann:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (6)$$

In einem nicht abgeschlossenen System (wie z.B. einem Kalorimeter) führen das verrichten mechanischer Arbeit oder ein Wärmerein- oder -austrag zu einer Änderung der inneren Energie und damit der im Kalorimeter gemessenen Temperatur. In Gl. (6) sind δQ und δW keine vollständigen Differentiale (Q und W sind keine Zustandsfunktionen!). δW kann sich allgemein aus folgenden Anteilen zusammensetzen: mechanische, elektrische, magnetische, Schwerefeld- und Oberflächenarbeit. Im Folgenden wird nur eine (mechanische) Kompressi-

onsarbeit $\delta W = -pdV$ betrachtet. Dabei sind p der Druck des Systems (im mechanischen Gleichgewicht gleich dem Außendruck p_{ext}) und dV die Volumenänderung des Systems.

Der Ausdruck (6) ist eine exakte Energiebilanz (Gleichheitszeichen) für beliebige Zustandsänderungen. Nach Gl. (6) erhält man dU (nicht U selbst), wenn man den Zustand des Systems ändert, die dabei vom System aufgenommene Wärme δQ misst und die am System geleistete Arbeit δW hinzuzählt. Leistet das System Arbeit an seiner Umgebung (z.B. ein Motor), so gilt Gl. (6) unverändert mit $\delta W < 0$.

Führt man einem materiellen System eine unendlich kleine Wärmemenge δQ zu und erhöht sich dabei seine Temperatur um dT (latente Wärmeanteile seien ausgeschlossen), so heißt $C = \delta Q/dT$ die Wärmekapazität des Systems (s. Gl. 2). Ihre Einheit ist J/K.

Zustandsänderungen bei konstantem Volumen (isochore Zustandsänderungen)

In diesem Fall wird $\delta W = -pdV = 0$, und aus Gl. (6) erhält man

$$dU = \delta Q_V \quad (7)$$

Die Wärmekapazität bei konstantem Volumen C_V erhält man aus der differentiellen Formulierung von Gl (2) zu

$$C_V = \delta Q_V/dT = dU/dT \quad (8)$$

Entsprechend gilt für die spezifische Wärmekapazität c_V und die molare Wärmekapazität C_{MV} :

$$c_V = C_V/m \quad (9a)$$

$$C_{MV} = C_V/M \quad (9b)$$

mit der Masse m bzw. der molaren Masse M .

Zustandsänderungen bei konstantem Druck (isobare Zustandsänderung)

Für Zustandsänderungen bei konstantem Druck gilt nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik

$$\delta Q_p = dU - \delta W = dU + pdV \quad (10)$$

Man definiert zweckmäßig eine neue Funktion $H(p,T)$, die Enthalpie:

$$H = U + pV \quad (11a)$$

$$\text{bzw.} \quad dH = dU + pdV + Vdp \quad (11b)$$

was sich im hier betrachteten Fall (konstanter Druck: $dp = 0$) zu

$$dH = dU + pdV = \delta Q_p \quad (12)$$

reduziert. Analog zu Gl. (8) und (9) folgt aus Gl. (12) dann:

$$C_p = \delta Q_p/dT = dH/dT \quad (13a)$$

$$c_p = C_p/m \quad (13b)$$

$$C_{Mp} = C_p/M \quad (13c)$$

Gl. (9) und Gl. (13) sind Messvorschriften für C_{Mv} bzw. C_{Mp} , wenn man die infinitesimalen Größen δQ und dT durch (nicht allzu große) messbare Differenzen Q und ΔT ersetzt (s. Gl. 2). Ist $\Delta T = T_2 - T_1$ groß ($T_1 =$ Temperatur des Ausgangszustands, $T_2 =$ Temperatur des Endzustands), ist C_M die mittlere Mol-/Atomwärme (bzw. spezifische Wärme) zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 .

Spezifische Wärme von Gasen

Die Molwärmern idealer Gase lassen sich mit Hilfe der kinetischen Gastheorie aus dem Molekülbau abschätzen. Nach dem Gleichverteilungssatz der Energie entfällt auf jeden Freiheitsgrad der Translation (f_{trans}) und Rotation (f_{rot}) die Energie $\frac{1}{2}kT$ und auf jeden Schwingungsfreiheitsgrad (f_{vib}) die Energie kT (wegen Addition von kinetischer und potentieller Energie der Vibration). Daraus folgt $C_{Mv} = \frac{1}{2}R(f_{\text{trans}} + f_{\text{rot}} + 2f_{\text{vib}})$. $R = N_A k = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ist die allgemeine Gaskonstante, k die Boltzmann-Konstante und N_A die Avogadrozahl. Einatomige Gase verfügen nur über drei Translationsfreiheitsgrade. Daraus folgt $C_{Mv} = (3/2)R \approx 12,5 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Zweiatomige und lineare Gase weisen drei Translations-, zwei Rotations- und einen Schwingungsfreiheitsgrad auf, so dass $C_{Mv} = 7/2 R \approx 29,1 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Drei- und mehratomige gewinkelte Moleküle haben drei Translations-, drei Rotations- und drei Schwingungsfreiheitsgrade, so dass $C_{Mv} = 6R \approx 50 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Allerdings sind dies Grenzwerte für hohe Temperaturen. Rotations- und Vibrationsenergien sind gequantelt und leisten damit erst einen

Beitrag zu C_{MV} , wenn die mittlere thermische Energie kT die Größenordnung der Energiequantisierung erreicht. Rotationsquanten sind energieärmer als Vibrationsquanten. Daher sind die meisten zwei- und dreiatomige Gase bei Zimmertemperatur nur rotations- und nicht schwingungsangeregt, so dass C_{MV} bei $(5/2)R$ bzw. $(6/2)R = 3R$ liegt und mit steigender Temperatur stetig wächst. Die Molwärmen realer Gase liegen im allgemeinen nur wenig über den für ideale Gase vorausgesagten Werten. Flüssigkeiten haben höhere Molwärmen als Gase und Feststoffe.

Spezifische Wärme fester Körper - Dulong–Petitsche Regel

Die Atomwärme C_{MV} hat für die meisten festen Elemente bei gewöhnlicher Temperatur (Zimmertemperatur) mit einigen Ausnahmen (z.B. B, C, Si) den allgemeinen Wert

$$C_{MV} = 3 R \approx 25 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (14)$$

Auch diese Regel kann man mit dem Gleichverteilungssatz der Energie erklären, nach dem jedem Freiheitsgrad eines Atoms (Moleküls) im Mittel der gleiche Energiebetrag $\frac{1}{2}kT$ zukommt (k = Boltzmann-Konstante). Betrachtet man Atome im Kristallgitter als lineare harmonische Oszillatoren und rechnet jeweils 3 Freiheitsgrade (3 Raumrichtungen) für die potentielle und die kinetische Energie, so erhält man für ein Mol Substanz genau den durch Gl. (14) gegebenen Betrag für die Atom-/Molwärme C_{MV} . Bei tieferen Temperaturen wird C_{MV} kleiner und geht am absoluten Nullpunkt mit T^3 (Peter Debye) gegen Null (Nernst). Zwischen 0 K und 50 K gilt das Debyesche T^3 -Gesetz: $C_{MV} = aT^3$ (a ist eine Stoffkonstante). Bei höheren Temperaturen nimmt C_{MV} über den Wert von Gl. (14) zu, da die Schwingungen anharmonisch werden.

Messungen von C_{Mp} bzw. c_p nach der Mischungsmethode

Das Kalorimeter im Praktikum ist ein offenes Gefäß. Demzufolge misst man durch die Wärmetonungen ΔQ_p Enthalpieänderungen ΔH nach Gl. (13). Man mischt dazu den zu untersuchenden Körper mit einer Flüssigkeit von bekannter spezifischer Wärme. Sind T_1 die Anfangstemperatur des Körpers (im Versuch die Siedetemperatur T_S des Wassers) und T_2 die (gemeinsame) Endtemperatur nach dem Wärmeaustausch, so ist nach Gl. (13):

$$c_p = Q_p / (m\Delta T) \text{ mit } \Delta T = T_2 - T_1 \quad (15)$$

Dabei ist Q_p die ausgetauschte Wärmemenge (s. unten).

Schmelzwärme

Die spezifische Schmelzwärme λ_S eines Körpers ist z.B. diejenige (latente) Wärme, die nötig ist, um seine Masseneinheit isotherm (bei der Schmelztemperatur T_S) vom festen in den flüssigen Zustand zu überführen. Analog sind Verdampfungs- und Sublimationswärmen definiert.

Man kann λ_S nach der Mischungsmethode messen. Liegt die anfängliche Kalorimetertemperatur T_1 oberhalb der Schmelztemperatur T_S , so kühlt man den Körper etwas unter seinen Schmelzpunkt T_S auf die Temperatur T_0 ab. Dann lässt man ihn in ein Flüssigkeitskalorimeter fallen, in dem er nach dem Schmelzen die Kalorimeter-Endtemperatur T_2 annimmt ($T_0 < T_m < T_2 < T_1$). Man erhält nach dem ersten Hauptsatz folgende Energiebilanz:

$$C\Delta T = m (\lambda_S + c_{fl} (T_2 - T_m) + c_f (T_m - T_0)) \quad (16)$$

C ist die Wärmekapazität und ΔT die Temperaturänderung im Kalorimeter (s. unten). Aus Gl. (16) kann man λ_S und daraus die Schmelzentropie $\Delta S_S = \lambda_S/T_m$ berechnen, wenn die mittleren spezifischen Wärmen c_{fl} und c_f im flüssigen bzw. festen Zustand in dem betreffenden Temperaturbereich bekannt sind. In der Praxis versucht man, die Temperaturdifferenz ($T_m - T_0$) in Gl. (16) so klein zu halten, dass der letzte Term in Gl. (17) gegen λ_S vernachlässigt werden kann. Für den Praktikumsversuch mit Eis gilt z.B. in guter Näherung, dass $T_0 = T_m$ ist, wenn sich das Eis in einem offenen Dewargefäß¹ einige Zeit in flüssigem Wasser befand.

Analog zu Gl. (16) kann man umgekehrt die Erstarrungswärme bestimmen. Im Prinzip können auch die bei Strukturänderungen fester Stoffe auftretenden Umwandlungswärmen so bestimmt werden. Diese Wärmen sind jedoch im allgemeinen wesentlich kleiner und die Umwandlung kann sich über einen größeren Temperaturbereich erstrecken.

Lösungs-, Verdünnungs- und Mischungswärmen

Es seien n_1 Mole einer festen Substanz in n_2 Molen eines Lösungsmittels gelöst. Wird das Stoffmengenverhältnis n_1/n_2 dieser Lösung um einen unendlich kleinen Betrag dn_1 (Auflösung) oder dn_2 (Verdünnung) geändert, so erhält man eine Wärmetönung δQ_1 bzw. δQ_2 . Man nennt

$\delta Q_1/dn_1$ die differentielle Lösungswärme
und analog $\delta Q_2/dn_2$ die differentielle Verdünnungswärme

¹ Benannt nach dem schottischen Physikochemiker James Dewar, 1842-1923 (sprich: dju:ar)

der Lösung bei der Konzentration c . Da selbst bei endlichen Konzentrationsänderungen um $\Delta n \ll n$ diese Wärmetönungen sehr gering sind, sind zu ihrer Messung sehr empfindliche Kalorimeter nötig.

Einfacher lässt sich im allgemeinen die integrale Lösungswärme Q/n_1 bestimmen. Q ist die (meist negative) Wärmemenge, die bei der Auflösung von n_1 Molen fester Substanz in n_2 Molen Lösungsmittel insgesamt auftritt. Die integrale Mischungswärme ist definiert durch $Q/(n_1+n_2)$. n_1 und n_2 sind die Molzahlen der beiden Komponenten in der Mischung.

Hydratationswärme eines Salzes

Unter der molaren Hydratationswärme eines Salzes versteht man diejenige Wärmemenge, die man zur Bildung eines Mols festen Kristallhydrats aus dem festen wasserfreien Salz und der entsprechenden Menge Wasser benötigt. Wie diese Zustandsänderung bewirkt wird, ist nach dem ersten Hauptsatz – oder auch nach dem Heßschen Satz von der Konstanz der Wärmesummen bei verschiedenen Wegen einer Reaktion – belanglos. Die Hydratationswärme lässt sich aus den molaren integralen Lösungswärmen des wasserfreien und des hydratisierten Salzes bestimmen. Dies soll am Beispiel von Kupfersulfat erklärt werden.

Zunächst wird 1 Mol festes Kupfersulfat gelöst. Es gilt



Der Index ∞ soll andeuten, dass Wasser im Überschuss vorhanden ist (Molzahl $n \gg 1$).

Ebenfalls 1 Mol gelöstes Kupfersulfat erhält man durch Auflösen des festen Kristallhydrats, das aber zunächst gebildet werden muss:



Setzt man (18a) in (18b) ein und vergleicht mit (17), so erhält man die gesuchte Beziehung für die Hydratationswärme

$$\Delta H_{\text{hyd}} = \Delta H_\infty - \Delta H'_\infty \quad (19)$$

Alle Lösungsenthalpien in (17) bis (19) sind auf 1 Mol bezogen. Hat man Substanz der Masse m eingewogen, so erhält man also die molaren integralen Lösungsenthalpien (Lösungswärme) aus der Beziehung

$$\Delta H = Q \cdot M/m \quad (20)$$

Q ist die nach Gl. (2) gemessene Wärmetönung und M die Molmasse der Substanz.

Wenn ein Salz gelöst wird, wird in einigen Fällen Energie frei (exothermer Vorgang) und in anderen Fällen wird Energie aufgenommen (endothermer Vorgang). Der Lösungsvorgang eines Salzes in einem Lösemittel wird dabei in zwei Schritte unterteilt. 1.Schritt: Das Salz liegt vor dem Lösen in kristalliner Form vor. Zwischen den unterschiedlich geladenen Ionen eines Salzkristalls herrschen starke Anziehungskräfte. Zur Aufspaltung des Kristallgitters müssen diese Kräfte überwunden werden. Die hierzu nötige Energie wird Gitterenergie genannt. Die Gitterenergie wird dem Lösemittel entzogen, wodurch sich die Lösung stark abkühlt. Da beim Aufspalten des Kristallgitters Energie benötigt wird, handelt es sich um einen endothermen Vorgang. 2.Schritt: Die abgespaltenen Ionen umgeben sich mit einer Hülle aus Lösemittelmolekülen (Solvathülle). Dieser exotherme Vorgang wird Solvation genannt. Die hierbei an das Lösemittel abgegebene Energie heißt Solvationsenergie. Handelt es sich bei dem Lösemittel um Wasser, spricht man von Hydratation bzw. Hydratationsenergie. Beide obengenannten Prozesse laufen parallel zueinander ab. Überwiegt die Gitterenergie, so ist der Gesamtvorgang des Lösens endotherm. Im umgekehrten Fall hat die Lösungsenthalpie ein negatives Vorzeichen (exotherm).

Chemische Reaktionen laufen dann freiwillig ab, wenn die Änderung der Gibbschen Freien Enthalpie $\Delta G < 0$ ist. Nach Definition ist $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Endotherme Lösungsprozesse ($\Delta H > 0$) können somit dennoch als freiwillige Reaktionen ablaufen, wenn sich die Entropie im System stark vermehrt ($\Delta S \gg 0$).

Ausführung und Auswertung der Messungen

- 1.) Kalibrierung des Widerstandsthermometers
- 2.) Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters
- 3.) Messung der spezifischen Wärme von Kupfer
- 4.) Bestimmung der Schmelzwärme von Eis
- 5.) Messung der Hydratationswärme von CuSO_4
- 6.) Messung der Hydratationswärme von NaAc

Die Versuche erfolgen alle als Gangbeobachtung, die sich aus Vorperiode, Hauptperiode und Nachperiode zusammensetzt (siehe dazu den Abschnitt Bestimmung der Temperaturänderung aus einer Gangbeobachtung). Vor- und Nachperiode sollen jeweils sechs Minuten dauern, die Hauptperiode dauert nur bei der Bestimmung der Wärmekapazität sechs Minuten.

Versuchsablauf

Zunächst werden zur Vorbereitung des Versuchsteils Nr. 4 einige Eiswürfel in ein separates Dewargefäß gebracht und dieses mit destilliertem Wasser aufgefüllt.

- 1.) Kalibrierung des Widerstandsthermometers

Da für die Auswertung zum Teil absolute Temperaturen benötigt werden, ist eine Kalibrierung des Widerstandsthermometers erforderlich. Die Aufnahme der dazu erforderlichen Datenpunkte erfolgt während des Ablaufs der Versuchsteile 2-6. Ein geeichtes $2/10^\circ\text{C}$ -Thermometer ist am Kalorimeter fest montiert. Während der Messung der Versuche 2–6 notieren Sie für zehn verschiedene Temperaturen jeweils einen Spannungswert des Widerstandsthermometers und einen Wert des $2/10^\circ\text{C}$ -Thermometer. Es ist wichtig, vor jeder Temperaturablesung den Temperatenausgleich abzuwarten.

- 2.) Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters

Das Dewar-Gefäß des Kalorimeters mit Rührkern wird ohne Wasser (gut trocken) mit 600 ml destilliertem Wasser von Umgebungstemperatur gefüllt. Anschließend wird es auf den Magnetrührer gestellt. Der am Stativ befestigte Teil des Deckels (Deckelteil I) mit dem Widerstandsthermometer wird vorsichtig abgesenkt, bis er auf dem Gefäß aufliegt. Danach wird das Kalorimeter mit dem zweiten Teil des Deckels (Deckelteil II) verschlossen und der Rührer eingeschaltet, der für alle Versuche mit der gleichen Geschwindigkeit laufen soll. Nachdem es im Kalorimeter zu einem Temperatenausgleich

gekommen ist (erkennbar daran, dass sich die Temperatur noch linear mit der Zeit ändert), werden das Widerstandsthermometer und der Computer zur Aufnahme der Gangkurve vom Assistenten eingestellt. Notieren Sie die Temperaturanzeige am Widerstands- und am $2/10^{\circ}\text{C}$ -Thermometer (für Aufgabe 1). Damit beginnt die Gangbeobachtung der Vorperiode. Zum Beginn der Hauptperiode schalten Sie mit dem Schalter \sim den Strom I ein und lesen Sie an den Messinstrumenten Strom I und Spannung U_e ab. Kontrollieren Sie U_e und I während der Hauptperiode häufiger, aber verändern Sie sie nicht! Wenn die Werte stark von 500 mA bis 600 mA und ca. 24 V abweichen, rufen Sie den Assistenten. Schalten Sie nach 6 Minuten den Strom ab und beobachten Sie die Nachperiode. Notieren Sie in der Nachperiode wieder die Anzeigen beider Thermometer.

3.) Messung der spezifischen Wärme von Kupfer

Wiegen Sie den Kupferzylinder auf der Oberschalenwaage auf mindestens 0,1 g genau. Hängen Sie ihn anschließend an einem Faden in siedendes Wasser. Erhitzen Sie dazu Wasser in einem Becherglas mit dem Bunsenbrenner. Der Kupferzylinder muss dabei vollständig in das Wasser ein tauchen. Leeren Sie das Kalorimeter aus und befüllen es erneut mit 600 ml dest. Wasser und beginnen Sie mit der Messung der Vorperiode. Nachdem der Metallkörper im Becherglas die Siedetemperatur angenommen hat, heben Sie den Deckelteil II mit dem Haken ab, hängen den Kupferblock ein (dabei verbleibt er im Wasserbad) und lassen ihn von dem Assistenten in das Kalorimeter überführen. Setzen Sie die Gangbeobachtung wie gewöhnlich fort. Notieren Sie die Temperaturanzeigen beider Thermometer zu Beginn der Vorperiode und am Ende der Nachperiode. Nach der Messung heben Sie den Deckelteil II ab und haken den Kupferzylinder aus.

4.) Bestimmung der Schmelzwärme von Eis

Befüllen Sie das Kalorimeter neu mit 600 ml Wasser. Wiegen Sie das Dewar-Gefäß mit Rührkern auf der Oberschalenwaage (im Wägeraum). Anschließend beobachten Sie wie gewohnt die Vorperiode und lassen zum Beginn der Hauptperiode möglichst "trockenes" Eis (anhaftendes Wasser verfälscht das Ergebnis) in das Kalorimeter fallen. Das Eis hierfür, etwa die Menge eines normalen Eiswürfels, entnehmen Sie dem dafür zu Versuchsbeginn vorbereiteten Dewar-Gefäß. Beobachten Sie wie in den Versuchen vorher den Temperaturverlauf. Vergessen Sie nicht, sich die Anzeigen beider Thermometer bei Einstellung eines linearen Temperaturverlaufs (Vorperiode und Nachperiode) zu notieren. Bestimmen Sie durch Rückwiegen das Gewicht des eingesetzten Eiswürfels.

5.) Messung der Hydrationswärme von CuSO_4

Wiegen Sie ca. 7g CuSO_4 und 7g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in dafür bereitgestellte, beschriftete Kunststoffbecher im Wägeraum ein. Die Salze entnehmen Sie dem Chemikalienschrank. Stellen Sie dann das Dewar-Gefäß mit 600ml neuem, destilliertem Wasser auf den Rührer, verschließen Sie es mit den beiden Deckelteilen und schalten Sie den Rührer ein. Warten Sie den Temperaturlausgleich ab und beginnen dann mit der Messung der Vorperiode. Notieren Sie die Thermometeranzeigen. Öffnen Sie zum Beginn der Hauptperiode kurz den Deckelteil II und geben Sie das CuSO_4 in das Kalorimeter. Setzen Sie die Gangbeobachtung wie gewohnt fort.

Wiederholen Sie den Versuch mit 7 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und 600ml neuem, destilliertem Wasser.

Kupfersulfat darf keinesfalls in den Ausguss gelangen. Es ist für Wasserorganismen sehr giftig und kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben (R50/53). Sammeln Sie die CuSO_4 -Lösungen in einem Kanister zur Entsorgung.

6.) Messung der Hydrationswärme von NaAc.

Wiederholen sie analog den vorherigen Versuch mit je ca. 10g Natriumacetat (NaAc) und $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Entsorgen Sie die Natriumacetat-Lösungen im Ausguss.

Auswertung

- 1.) Tragen Sie die Spannungswerte des Widerstandsthermometers gegen die Temperaturen des geeichten $2/10^\circ\text{C}$ -Thermometers auf und stellen Sie mittels linearer Regression eine Geradengleichung auf, mit der Sie aus den Messwerten des Widerstandsthermometers absolute Temperaturen berechnen können. Setzen Sie die absoluten Temperaturen in die Gl. (15) und (16) ein. Die Temperaturdifferenzen ΔT können relativ angegeben werden.
- 2.) Berechnen Sie die Wärmekapazität des Kalorimeters aus der zugeführten elektrischen Energie. Bestimmen Sie ΔT graphisch aus der Gangkurve.
- 3.) Bestimmen Sie ΔT aus den Gangkurven und berechnen Sie anschließend die spezifische Wärme c_p der Metallprobe nach Gl. (15). Prüfen Sie die Gültigkeit der Dulong-Petitschen Regel (Gl. 14).
- 4.) Bestimmen Sie analog zu 3.) die Schmelzwärme λ_S von Eis aus Gl. (16) und berechnen Sie die Schmelzentropie ΔS_S .

- 5.) Bestimmen Sie analog zu 3.) die integralen Lösungswärmen des nicht hydratisierten sowie des hydratisierten Kupfersulfats nach Gl. (19) und berechnen Sie die Hydratationswärme nach Gl. (18).

Literaturwerte für diesen Versuchsteil finden Sie entweder in der [Landolt-Börnstein-Buchreihe](#), Group IV Physical Chemistry, Volume 2: Heats of Mixing and Solution, Springer-Verlag, 1976, oder in der dort angeführten [Originalarbeit](#) von J.W.Larson, P. Cerutti, H.K. Garber und L.G. Helper, Journal of Physical Chemistry, 72, 2902 (1968). Beide Quellen sind aus dem Adressbereich der TU on-line zugänglich.

- 6.) Berechnen Sie analog zu 5.) die integralen Lösungswärmen des nicht hydratisierten sowie des hydratisierten Natriumacetats nach Gl (19) und berechnen Sie die Hydratationswärme nach Gl. (18).

Literaturwerte für diesen Versuchsteil finden Sie in Kapitel VII bzw. in Tabelle XXI in "[Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes](#)", National Standard Reference Data Series (NSRDS) 2, Vivian Barfield Parker (1965). Das Dokument ist auf der Website des National Institute of Standards and Technology (NIST), des Äquivalents zur Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB), frei zugänglich.

Diskutieren Sie alle Ergebnisse und vergleichen Sie sie mit den Literaturwerten (genaue Angabe der Literaturquelle). Berücksichtigen Sie in der Fehlerbetrachtung mögliche Quellen für Messungenauigkeiten (wie verlässlich ist die Thermometerkalibrierung?) und berechnen Sie die Fehler der ermittelten Größen nach dem Gaußschen Fehlerfortpflanzungsgesetz.