

# Kalorimetrie

## Ermittlung der Verdampfungsenthalpie (PHYWE)

Ziel des Versuches ist die Ermittlung der molaren Standardverdampfungsenthalpie von Ethanol.

### Vorbereitung:

- Zustandsänderungen/ Fundamentalgleichungen
- Hauptsätze der Thermodynamik
- Reaktionsenthalpie und Umwandlungsenthalpie
- Der Kirchhoffsche Satz
- Troutonsche Regel

### Literatur:

P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim

G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim (die den obigen Problemen entsprechenden Seiten)

### Grundlagen:

Das Verdampfen von Flüssigkeiten erfolgt immer unter Energieaufnahme. Um die Verdampfungsenthalpie zu bestimmen, wird in diesem Versuch eine bekannte Masse einer Flüssigkeit in einem Verdampfungsgefäß in ein mit Wasser gefülltes Kalorimeter eingehängt. Zum Verdampfen wird durch die Flüssigkeit ein konstanter Luftstrom gesaugt. Aus der Temperaturänderung des Kalorimetersystems kann dann die Verdampfungsenthalpie bestimmt werden. Die Kalibrierung des Kalorimetersystems erfolgt mit Hilfe einer elektrischen Heizspule. Die elektrische Arbeit  $W_{el}$ , die durch diese Heizspule als Wärme  $Q_{Kal}$  an das Kalorimeter übertragen wird, wird mit einem Arbeitsleistungsmeßgerät exakt gemessen. Aus dieser gemessenen Arbeit und der ebenfalls gemessenen Temperaturänderung während der Kalibrierung  $\Delta T_{Kal}$  des Systems kann die Wärmekapazität des Kalorimeters  $C_{Kal}$  berechnet werden.

$$C_{Kal} = \frac{Q_{Kal}}{\Delta T_{Kal}} = \frac{W_{el}}{\Delta T_{Kal}} = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t}{\Delta T_{Kal}}$$

Die Änderung (Erhöhung) der Enthalpie  $\Delta H_v$  bei der Verdampfung ist gleich der absorbierte Wärme  $Q_v$ . Diese kann einfach berechnet werden:

$$-\Delta H_v = Q_v = C_{Kal} \Delta T_v$$

( $\Delta T_v$  = Änderung der Temperatur während der Verdampfung)

Die Erhöhung der Entropie  $\Delta S_v$ , die mit der Verdampfung einhergeht, kann über den Zweiten Satz der Thermodynamik berechnet werden:

$$\Delta S_v = \Delta H_v / T_v$$
$$\Delta S_v = - C_{Kal} \Delta T_v / T_v$$

( $T_v$  = Verdampfungstemperatur)

Zu den entsprechenden molaren Größen gelangt man durch Berücksichtigung der Reaktionslaufzahl, bzw. im einfachen Fall der Verdampfung, der Stoffmenge des verdampften Stoffes.

$$\Delta_{\text{vap}}S = \Delta S_{\text{v}}/n$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = \Delta H_{\text{v}}/n$$

( $n$  = Stoffmenge der verdampften Flüssigkeit;  $\Delta_{\text{vap}}S$  bzw.  $\Delta_{\text{vap}}H$  = molare Verdampfungsentropie bzw. -enthalpie)

In diesem Versuch wird die Flüssigkeit in einem Luftstrom bei einer Temperatur unter dem eigentlichen Siedepunkt der Flüssigkeit verdampft. Unter diesen Umständen ist das Gleichgewicht zwischen der flüssigen- und der Gasphase durch das ständige Entfernen des Dampfes (Gasphase) gestört. Um die Standardwerte  $\Delta_{\text{vap}}H^0$ ,  $\Delta_{\text{vap}}S^0$  (bei Siedetemperatur) zu erhalten, muss der Kirchhoff'sche Satz angewandt werden:

$$\Delta_{\text{vap}}H^0 = \Delta_{\text{vap}}H + \int_T^{T_s} \sum v_i c_{p_i} dT$$

( $c_{p_i}$  = molare Wärmekapazität der Reaktionspartner bei konst. Druck,  $T_s$  = Siedetemperatur)

## Aufgaben

1. Das Kalorimeter ist zu kalibrieren, ein Temperatur –Zeit – Diagramm zu erstellen und die Kalorimeterkonstante rechnerisch zu bestimmen.
2. Die Änderung der Kalorimetertemperatur ist für Ethanol zu tabellieren und in einem Temperatur – Zeit - Diagramm darzustellen.
3. Ermitteln Sie die molare Verdampfungsenthalpie und -entropie. Diese Werte sind nach dem Satz von Kirchoff auf die Standardwerte (bei  $T_s$ ) umzurechnen. Die Ergebnisse sind unter Berücksichtigung von der Troutonschen Regel und in Zusammenhang mit den Literaturwerten zu diskutieren.

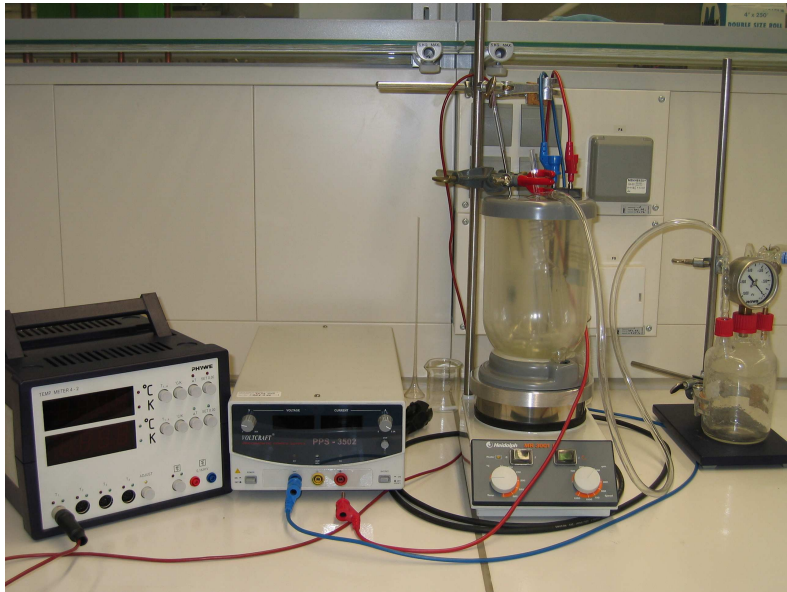
## Versuchsvorbereitung

Das Verdampfungsgefäß ist zur Stabilisierung während des Einfüllens und Wiegens in einen 250ml Erlenmeyerkolben zu stellen. 15 ml der zu verdampfenden Flüssigkeit –Ethanol- sind mittels der für diese Substanz gekennzeichneten Spritze (Vorsicht! Verletzungsgefahr an allen Spritzenkanülen) in das Verdampfungsgefäß zu geben. Nun muss das Gewicht des Verdampfungsgefäßes und der darin enthaltenen Flüssigkeit bestimmt werden. Dazu ist es am günstigsten, den Erlenmeyerkolben inklusive Inhalt zu wiegen.

Die Versuchsanordnung ist gemäß der Abb. aufzubauen. Das Kalorimetergefäß wird mit 900g Wasser befüllt und auf den Magnetrührer gestellt. Das Verdampfungsgefäß wird anschließend in das Kalorimetergefäß gegeben und vorsichtig fixiert. Das so befestigte und frei im Wasser hängende Gefäß wird nun mit der Sicherheitsflasche verbunden und der Hahn an der Sicherheitsflasche geöffnet. Danach werden der Heizstab so wie der Temperaturmessfühler in den dafür vorgesehenen Öffnungen fixiert, und der Rührer wird eingeschaltet.

Es ist zu beachten, dass die digitale Temperaturanzeige des Temperaturmessgerätes den Wert des Temperaturmessfühlers am gewählten Anschluss angibt. Die Wahl des Anschlusses erfolgt mittels Taste [T<sub>1...4</sub>]. Nun wird durch Drücken der Taste [SET

0,00] die Temperaturdifferenz zum Ausgangswert am Gerät angegeben, um die Temperatur während der Messung auf einhundertstel genau zu ermitteln.



### **Kalibrierung des Kalorimeters**

Während der gesamten Messung sind die Werte für die Temperatur alle 30 Sekunden aufzunehmen. Zunächst wird die Temperatur des Wassers solange notiert, bis sie einen konstanten Wert im Zehntelbereich annimmt. Nach dieser Vorperiode wird der Heizstab in Betrieb genommen (Stellung am Spannungsmesser 6 V, bzw. maximal mögliche Spannung) und die Temperatur des Wassers bis zu einer Temperaturänderung von ca. 1...2 K gemessen. Zusätzlich sind Stromstärke und Spannung während des Heizens zu ermitteln. Ist die Messung abgeschlossen, wird der Heizstab vom Stromnetz getrennt und die Temperatur noch mal fünf Minuten lang erfasst. Die so ermittelten Werte werden in einem Temperatur – Zeit – Diagramm abgebildet und die Kalorimeterkonstante berechnet.

### **Ermittlung der Verdampfungsenthalpie**

Die Nachperiode der Kalibrierungsmessung ist gleichzeitig die Vorperiode für die  $\Delta H$ -Messung. Die Anfangstemperatur des Wassers ist am Temperaturmessgerät abzulesen und zu notieren.

Es wird der Wasserhahn geöffnet, um einen Luftstrom mittels der Wasserstrahlpumpe durch die zu verdampfende Flüssigkeit zu leiten. Die Temperaturdifferenz wird während dieses Vorgangs alle 30 Sekunden gemessen bis eine Änderung von ca. 1K erreicht ist. Danach wird der Luftstrom durch schließen des Wasserhahns unterbrochen und eine 3- bis 5-minütige Nachperiode aufgenommen.

Hierauf wird die Schlauchverbindung zum Verdampfungsgefäß getrennt und dieses vorsichtig aus dem Kalorimeter entnommen, außen abgetrocknet und erneut, im Erlenmeyerkolben stehend, gewogen, um die Masse des verdampften Stoffes zu bestimmen. Die ermittelten Temperaturen werden in einem Temperatur – Zeit – Diagramm dargestellt,  $\Delta T$  durch Flächenausgleich ermittelt und anschließend die in den Aufgaben geforderten Größen berechnet.