

# Integrale und partiell molare Lösungsenthalpie

## Ziel des Versuches

Die Grundlagen kalorimetrischer Messverfahren werden am Beispiel der Messung der partiellen molaren Lösungsenthalpie demonstriert. Die Zusammenhänge zwischen der **partiellen molaren Lösungsenthalpie** und der **integralen** sowie der **integralen molaren Lösungsenthalpie** sind zu untersuchen.

## Theoretische Grundlagen:

Werden zwei Stoffe A (Lösungsmittel) und B (Gelöstes) gemischt, ohne dass eine chemische Reaktion eintritt, werden i.a. Mischungswärmen freigesetzt oder verbraucht. Wenn der Mischungsvorgang bei konstantem Druck abläuft, ist die Mischungswärme gleich der **Mischungsenthalpie**  $\Delta_M h$  ( $\Delta_M h = \text{Enthalpie (Lösung)} - [\text{Enthalpie (A)} + \text{Enthalpie (B)}]$ ).

Die Ursache der Mischungsenthalpie liegt in den Unterschieden der Wechselwirkungsenergien  $E_{AA}$  und  $E_{BB}$  der artgleichen Moleküle in den reinen Komponenten sowie der Wechselwirkungsenergie  $E_{AB}$  zwischen den verschiedenen Molekülsorten in der Mischung. Wenn die anziehende Wechselwirkung zwischen gleichartigen Molekülen stärker ist als zwischen ungleichartigen in der Lösung, wird zum Mischen Energie benötigt, die Mischung kühlt sich ab (Beispiel Ethanol/Heptan,  $\Delta_M h > 0$ ). Im umgekehrten Fall erwärmt sich die Lösung ( $\Delta_M h < 0$ , Beispiel Ethanol/Wasser).

Werden feste in flüssigen Stoffen gelöst, ist die Enthalpieänderung die **Lösungsenthalpie**  $\Delta_L h$ , die im vorliegenden Versuch bestimmt werden soll. Beim Lösen von Salzen wird das Kristallgitter abgebaut, wozu die Gitterenthalpie aufzuwenden ist. In der Lösung werden die Ionen solvatisiert, so dass die Lösungsenthalpie gleich der Differenz aus Solvations- und Gitterenthalpie ist.

Der Betrag der Mischungsenthalpie hängt in starkem Maße von der Konzentration der Lösung ab (Ursache: in sehr verdünnten Lösungen gibt es praktisch nur Wechselwirkungen der gelösten Moleküle mit dem Lösungsmittel (A-B) und zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander (A-A), während bei hohen Konzentrationen die Wechselwirkungen (B-B) hinzukommen).

Daten zu Lösungsenthalpien (und allgemein Mischungsenthalpien) werden z.B. zur Berechnung von Reaktionsenthalpien benötigt. Aus tabellierten Standardbildungsenthalpien erhält man zunächst die Standardreaktionsenthalpie, die für die Standardkonzentration (z.B. 1 mol/l) gilt. Bei der Umrechnung von der Standardkonzentration auf die Konzentration, in der das System vorliegt, ist die Mischungsenthalpie zur Standardreaktionsenthalpie zu addieren.

Die folgenden Größen sind zu unterscheiden:

### 1.) Integrale Lösungsenthalpie ( $\Delta_L h$ ):

Enthalpieänderung beim Herstellen einer realen Lösung der gewünschten Konzentration aus dem reinen Lösungsmittel. Sie ist eine Funktion der Stoffmenge  $n_A$  des Lösungsmittels und der Stoffmenge  $n_B$  der zu lösenden Substanz. Bei Messung mit einem Kalorimeter der Wärmekapazität  $c$  tritt eine Temperaturänderung  $\Delta T$  auf, aus der die integrale Lösungsenthalpie als Funktion von  $n_A$  und  $n_B$  berechnet werden kann:

$$\Delta_L h = -c \cdot \Delta T \quad (1)$$

### 2.) Integrale molare Lösungsenthalpie (des gelösten Stoffes B) $\Delta_L^{\text{int}} H_B$

Sie ergibt sich aus (1) durch Division durch die Stoffmenge  $n_B$  des Gelösten:

$$\Delta_L^{\text{int}} H_B = \frac{\Delta_L h}{n_B} \quad (2)$$

**3.) Partiiell molare Lösungsenthalpie (des gelösten Stoffes B)  $\Delta_L H_B$** 

ist eine für Berechnungen besonders wichtige Größe. Sie stellt die Enthalpieänderung pro Mol des Stoffes B beim Lösen dar, wenn die Zusammensetzung der Lösung nicht verändert wird. Sie wird aus (1) durch partielle Differentiation nach  $n_B$  erhalten

$$\Delta_L H_B = \left( \frac{\partial \Delta_L h}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_A = \text{const.}} \quad (3)$$

**4.) Partiiell molare Verdünnungsenthalpie (des Lösungsmittels A)  $\Delta_D H_A$** 

ist die Enthalpieänderung pro Mol Zugabe des **Lösungsmittels A** bei konstant gehaltener Konzentration der Lösung (partielle Ableitung von  $\Delta_L h$  nach  $n_A$  bei  $n_B = \text{const.}$ ):

$$\Delta_D H_A = \left( \frac{\partial \Delta_L h}{\partial n_A} \right)_{t, p, n_B = \text{const}} \quad (4)$$

Die Kenntnis der partiell molaren Größen ist für die Berechnung der Lösungsenthalpie von Lösungen beliebiger Konzentration wesentlich. Es gilt:

$$\Delta_L h = n_B \cdot \Delta_L H_B + n_A \cdot \Delta_D H_A \quad (5)$$

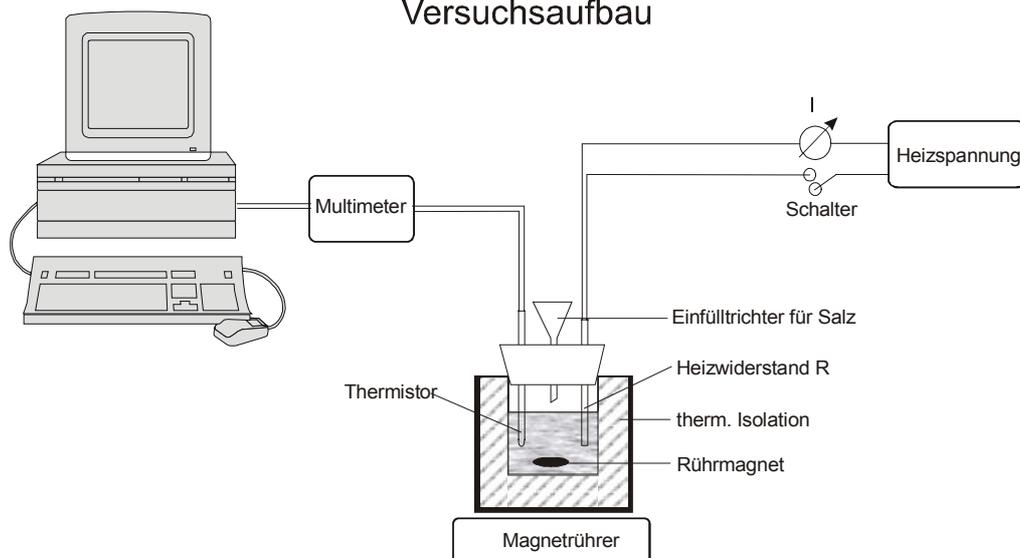
Während die Lösungsenthalpie  $\Delta_L h$  eine extensive Größe ist (sie verdoppelt sich bei Verdopplung aller Stoffmengen), sind  $\Delta_L H_B$ ,  $\Delta_D H_A$  und  $\Delta_L^{\text{int}} H_B$  intensive Größen.

$\Delta_L h$  und  $\Delta_L^{\text{int}} H_B$  werden als integrale Größen bezeichnet, weil sie den Gesamtvorgang der Herstellung der Lösung aus den reinen Stoffen beschreiben. Die partiellen molaren Größen beschreiben demgegenüber eine fertige Lösung: Sie stellen Grenzwerte von Quotienten (Änderung der Lösungsenthalpie)/(Änderung einer Stoffmenge) dar. Die "Änderung der Lösungsenthalpie" kann auch als Enthalpieänderung beim Hinzufügen (oder Herausnehmen) des gelösten Stoffes bzw. des Lösungsmittels zur (oder aus der) Lösung gedeutet werden.

**Aufgaben:**

- 1.) Die partiell molare Lösungsenthalpie  $\Delta_L H_B$  des Stoffes B in Wasser ist als Funktion der Molalität  $m_B = n_B/m_{\text{H}_2\text{O}}$  für 6 Molalitäten im Bereich 0 ... 2 mol/kg zu messen.
- 2.) Es ist eine ausgleichende Funktion (Ausgleichsgerade) für die Abhängigkeit der partiell molaren Lösungsenthalpie von der Molalität des Gelösten zu berechnen und graphisch darzustellen.
- 3.) Unter Verwendung der Ausgleichsfunktion ist die integrale molare Lösungsenthalpie  $\Delta_L^{\text{int}} H_B$  im benutzten Bereich zu berechnen und graphisch darzustellen.
- 4.) Es sind die partiell molare Lösungsenthalpie ( $\Delta_L H_{B\infty}$ , mit Vertrauensintervall) und die partiell molare Verdünnungsenthalpie bei unendlicher Verdünnung zu berechnen. Wie groß ist die partiell molare Verdünnungsenthalpie bei einer Molalität von 1 mol/kg?
- 5.) Berechnung der integralen Lösungsenthalpie  $\Delta_L h_B$  beim Auflösen von 1 mol Substanz in 5 kg bzw. in 20 kg Wasser (Fehlerabschätzung aus  $s(A)$  und  $s(B)$  nach Fehlerfortpflanzungsgesetz).

## Versuchsaufbau

**Durchführung:**

Das Kalorimetergefäß (thermisch isoliertes 150 ml-Becherglas auf einem Magnetrührer) wird mit 100 ml dest. Wasser gefüllt, ein Rührfisch ist einzulegen. Der Stopfen mit Heizpatrone, Thermistor und Einfülltrichter ist aufzusetzen, der Magnetrührer ist auf eine nicht zu hohe Rührgeschwindigkeit einzustellen.

Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermistor (temperaturabhängiger Halbleiterwiderstand), dessen Widerstand mit einer Wheatstonebrücke gemessen wird. Die Brücke ist so abgeglichen, daß bei  $T = 24\text{ °C}$  die Brückendiagonalspannung Null ist. Bei einer Temperaturänderung (z.B. infolge des Lösungsvorganges) tritt eine von Null abweichende Diagonalspannung auf, die über ein Digitalmultimeter in einen Personalcomputer eingespeist und direkt in Temperaturen umgerechnet wird (Multimetermessprogramm "mess.exe").

Einzelheiten der Messgeräte- und Computereinstellungen sind dem ausliegenden Arbeitsblatt zu entnehmen.

Zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit der partiell molaren Lösungsenthalpie wird die Temperaturänderung  $\Delta T_L$  ermittelt, die beim Auflösen einer *differentiell kleinen* Substanzmenge  $\Delta n_B$  in einer Lösung fester Konzentration auftritt. Die entsprechende Enthalpieänderung  $\Delta h$  ist dann

$$\Delta h = -c \cdot \Delta T_L. \quad (6)$$

Die Wärmekapazität des Meßsystems hängt von der Molalität der Lösung ab und muß demzufolge für jede Molalität der Lösung neu ermittelt werden. Nach jeder neuen Substanzzugabe ist eine Heizperiode einzuschalten, aus der dabei gemessenen Temperaturerhöhung  $\Delta T_H$  wird  $c$  ermittelt:

$$I \cdot U \cdot t_H = +c \cdot \Delta T_H. \quad (7)$$

Damit ergibt sich für die Enthalpieänderung:

$$\Delta h = -I \cdot U \cdot t_H \cdot \frac{\Delta T_L}{\Delta T_H} \quad (8)$$

Da man in der Praxis nur mit *endlichen* Substanzmengen arbeiten kann, die Zusammensetzung der Lösung sich aber während des Lösungsvorganges ändert, erhält man durch Bildung des Differenzenquotienten aus  $\Delta h$  und  $\Delta n_B$  nur einen Näherungswert der partiell molaren Lösungsenthalpie:

$$\Delta_L H_B \approx \frac{\Delta h}{\Delta n_B}, \tag{9}$$

der aber bei den hier untersuchten Systemen bereits bei Zugaben im Bereich von 0.005 ... 0.01 mol auf 100 ml Wasser hinreichend genau ist.

Die zu diesem Wert gehörige Molalität der Lösung entspricht dem Mittelwert der Molalitäten vor und nach der Zugabe.

Folgende Schritte sind zweckmäßigerweise einzuhalten:

Start des Programms "mess.exe":

Namen der Datei festlegen, in die die Messergebnisse eingelesen werden sollen, Zeitdifferenz zwischen zwei Messungen eingeben (z.B.2 s),

Gesamtmesszeit (in Sekunden) eingeben. Nicht über 4000 s gehen, nach Ablauf der Messzeit kann besser eine neue Messung (neue Datei) angeschlossen werden.

Vorperiode mindestens 5 min lang verfolgen (linearen Gang abwarten), Zugabe einer gemörserten und genau gewogenen Menge der Substanz (z.B. Δm=0.5 g, genaue Mengen stehen auf den jeweiligen Substanzflaschen). Nach Einstellung der Endtemperatur wird die Nachperiode (linearer Gang) wieder mindestens 5 min lang registriert. Danach Einschalten der Heizung. Strom und Heizzeit unbedingt notieren! Berechnung der elektrischen Energie aus  $W_{el} = I^2 \cdot R \cdot t$ . (Der Widerstand  $R_H$  ist auf dem Kalorimeter vermerkt.) Nach Abschalten der Heizung linearen Gang der Temperatur abwarten, die Nachperiode ist gleichzeitig die Vorperiode der folgenden Messung.

Zugabe von 4 · Δm (genau wägen!), um die nächste Molalität einzustellen. Nach Ablauf der Nachperiode wird erneut Δm zugegeben. Nach dieser Messung erneute Bestimmung der Wärmekapazität durch elektrische Heizung.

**Hinweis:**

*Das Heizregime ( $I_H, U_H, t_H$ ) ist so zu wählen, dass bei allen Löse- und Heizvorgängen die Temperatur des Meßsystems in der Nähe der Zimmertemperatur bleibt ( $24 \pm 3$  °C). Werden diese Grenzen eingehalten, bleibt der Temperaturfehler durch den Ausgleich der unterschiedlichen Anfangstemperaturen von Salz und Lösung unter 1% der durch den Lösungsvorgang bewirkten Temperaturveränderung.*

Zur Protokollierung ist zweckmäßigerweise folgende Tabelle anzulegen:

Einwaage [g]	Gesamtmasse $\Sigma \Delta m_i$ [g]	Molalität $c_m$ [mol/kg]	Vorgang	$I_H$ [A]	$t_H$ [s]	$\Delta T$ [K]
Δm	Δm		Lösung			$\Delta T_L (1)$
0	Δm		Heizung			$\Delta T_H (1)$
4 · Δm	5 · Δm		Lösung			
Δm	6 · Δm		Lösung			$\Delta T_L (6)$
0	6 · Δm		Heizung			$\Delta T_H (6)$
4 · Δm	10 · Δm		Lösung			
Δm	11 · Δm		Lösung			$\Delta T_L (11)$
0	11 · Δm		Heizung			$\Delta T_H (11)$
	bis $m_{ges}=26 \cdot \Delta m$					

Die Temperaturdifferenzen sind gemäß der Anleitung "Verbrennungsenthalpie" aus den Temperatur-Zeit-Kurven zu bestimmen. Ein Programm zur schnellen Auswertung steht zur Verfügung, es wird vom Assistenten erläutert.

### Auswertung:

Für die Abhängigkeit der partiell molaren Lösungsenthalpie von der Molalität der Lösung ist ein linearer Ansatz

$$\Delta_L H_B = A + B \cdot \frac{n_B}{m_{H_2O}} \quad (10)$$

zu verwenden. Die Parameter A und B einschließlich ihrer Streuungen sind zu berechnen (z.B. Programm "origin").

Die *integrale* Lösungsenthalpie ergibt sich aus Gl (3) durch Integration über die gelöste Stoffmenge  $n_B$ :

$$\Delta_L h = \int_0^{n_B} \Delta_L H_B \cdot dn_B \quad (11)$$

zu

$$\Delta_L h = A \cdot n_B + B \cdot \frac{n_B^2}{2 \cdot m_{H_2O}} \quad (12)$$

bzw. nach Erweitern mit  $m_{H_2O}$

$$\Delta_c h = A \cdot m_{H_2O} \cdot c_m + \frac{B}{2} \cdot m_{H_2O} \cdot c_m^2 \quad \text{mit} \quad c_m = \frac{n_B}{m_{H_2O}} \quad .$$

Aus dieser Gleichung kann die partiell molare Verdünnungsenthalpie  $\Delta_D H_A$  berechnet werden.

Die *integrale molare* Lösungsenthalpie des gelösten Stoffes B wird nach Gl. (2):

$$\Delta_L^{\text{int}} H_B = A + \frac{B}{2} \cdot m_{H_2O} = A + \frac{B}{2} \cdot c_m \quad . \quad (13)$$

### Anzugebende Werte:

- 1.) Tabelle der Messwerte
- 2.)  $n_B$ ;  $\Delta_L H_B$
- 3.) Ausgleichsparameter A, s(A), B, s(B)
- 4.) Graphische Darstellung  $\Delta_L H_B$  und  $\Delta_L^{\text{int}} H_B$  sowie  $\Delta_L h$  als Funktion der Molalität des Gelösten  $n_B/m_{H_2O}$
- 5.)  $\Delta_L H_{B_\infty}$  mit Vertrauensintervall;  $\Delta_D H_A$  für  $n_B/m_{H_2O} = 0$  und 1 mol/kg
- 6.) Integrale Lösungsenthalpie  $\Delta_L h$  für  $n_B = 1$  mol und  $m_{H_2O} = 5$  bzw. 20 kg (mit Vertrauensintervall)

**Substanzen für Versuch Lösungsenthalpie (für  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 100 \text{ g}$ )**

Nr.	Substanz	M in g/mol	$n_{\text{B}}$ in mol	$\Delta m$ in g
1	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53.492	0.013 ... 0.3	0.55
2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60.045	0.012 ... 0.3	0.55
3	KCl	74.555	0.01 ... 0.26	0.60
4	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	80.044	0.006 ... 0.16	0.40
5	$\text{KNO}_3$	101.107	0.005 ... 0.13	0.40
6	$\text{KClO}_3$	122.553	0.004 ... 0.11	0.32

**Substanzen für Versuch Lösungsenthalpie (für  $m_{\text{H}_2\text{O}} = 125 \text{ g}$ )**

Nr.	Substanz	M in g/mol	$n_{\text{B}}$ in mol	$\Delta m$ in g
1	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53.492	0.013 ... 0.3	0.70
2	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60.045	0.012 ... 0.3	0.70
3	KCl	74.555	0.01 ... 0.26	0.75
4	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	80.044	0.006 ... 0.16	0.50
5	$\text{KNO}_3$	101.107	0.005 ... 0.13	0.50
6	$\text{KClO}_3$	122.553	0.004 ... 0.11	0.50