

Versuch TC3. Lösungswärme (V. 3.3)

I Ziel des Versuches

Es soll die Lösungswärme von PbI_2 mit Hilfe eines Kreisprozesses bestimmt werden. Dazu ist für die Fällung von PbI_2 für zwei Konzentrationen durchzuführen

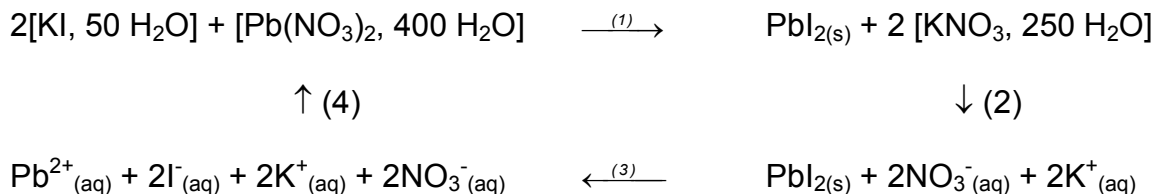
II Theoretischer Hintergrund

Die Lösungswärme für die Reaktion:



soll für den Zustand unendlicher Verdünnung bestimmt werden. Da Bleijodid ein schwerlösliches Salz ist, löst es sich nur langsam. Die dabei auftretende Wärmetönung ist so klein, dass sie kalorimetrisch nur schwer zu bestimmen ist.

Zur Bestimmung der Lösungswärme von Reaktion (R-1) wird der Heßsche Satz benutzt, der besagt, dass die Summe der Enthalpien in einem Kreisprozess null ist. Ein geeigneter Kreisprozess ist:



Hier bedeutet die Schreibweise '[Salz, x H_2O]', dass Salz in Wasser gelöst ist und mit H_2O im Stoffmengenverhältnis $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Salz}) = x$ vorliegt. Der Index (aq) bezeichnet den Zustand für unendliche Verdünnung. Im Versuch wird die Verdünnungsenthalpie des Schrittes (1) gemessen. Kennt man die Enthalpien für die Reaktionsschritte (2) und (4), so lässt sich die Lösungsenthalpie von $\text{PbI}_{2(\text{s})}$ in unendlich verdünnter Lösung (Schritt 3) bestimmen.

III Stichworte zum theoretischen Hintergrund

- Thermochemie.
- Kreisprozesse, Heßscher Satz

- Vorgänge beim Lösen von Salzen, Löslichkeit, Löslichkeitsprodukt
- Massenwirkungsgesetz mit Herleitung
- Standardbildungsenthalpie von Ionen
- Differentiale u. integrale Lösungsenthalpien
- Unterschied: Lösungsenthalpie - Verdünnungsenthalpie
- Gitterenergie, Solvatationsenergie

IV Aufgaben, die zum Versuchstag vorbereitet werden sollen

Die Vorgänge beim Lösen und Verdünnen eines Salzes sind zu erklären

V Versuchsbeschreibung und -durchführung

Zur Durchführung wird eine Anordnung verwendet, die in der untenstehenden Skizze schematisch dargestellt ist.

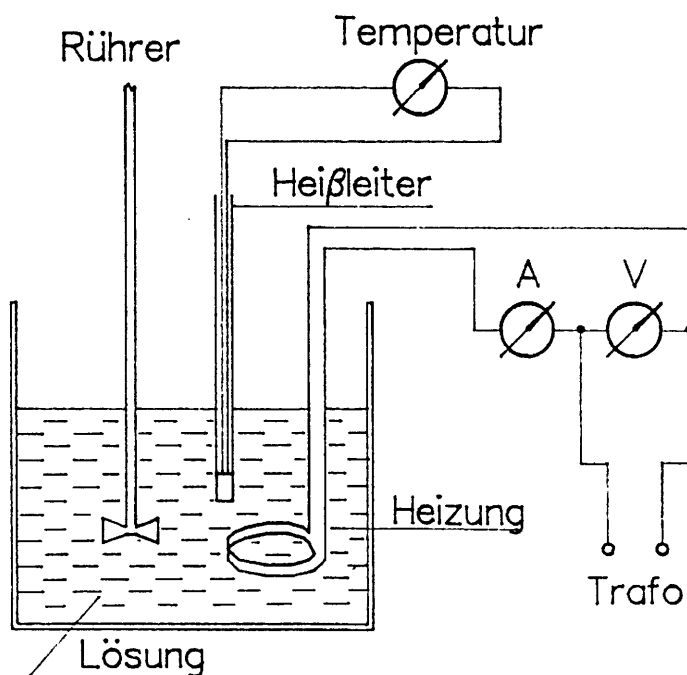


Abb. 1: Prinzipskizze des verwendeten Kalorimeters.

Die für den Versuch eingesetzten Ausgangslösungen sollten vor dem Vereinigen möglichst die gleiche Temperatur besitzen. Alle Temperaturmessungen werden mit demselben NTC-Widerstand durchgeführt. Die Funktion des NTC's wird mit Eiswasser und heißem Wasser überprüft.

Die Bleinitratlösung wird im Dewar vorgelegt. Die Heizung muss auch bei der Fällung im Dewargefäß sein (warum?). Wenn die Temperatur der Lösung konstant bleibt (Vorperiode), wird die Kaliumjodidlösung dazugegeben. Dabei muss gut gerührt und alle 15 s die Temperatur aufgenommen werden, solange bis sich wieder ein konstanter Temperaturwert einstellt (Hauptperiode) bzw. ein leichter Abfall zu erkennen ist (Nachperiode).

Zur Bestimmung der Wärmekapazität des Systems wird das Reaktionsgemisch im Dewar mit einem Eisfinger unter die Ausgangstemperatur abgekühlt. Dann wird die Vorperiode aufgenommen und anschließend die Heizung eingesteckt. Die Heizstromstärke soll 1.7 A betragen. Alle 30 Sekunden werden Stromstärke, Spannung und Heizzeit ermittelt. Die Aufheizung soll erst beendet werden, wenn die bei der Neutralisation erreichte Temperaturdifferenz überschritten wurde. Danach wird noch, bei ausgeschalteter Heizung, die Nachperiode aufgenommen.

Anmerkung: Da das Lösen der Salze für den Versuchsteil b) langsam abläuft, ist es günstig, die Lösungen frühzeitig anzusetzen.

VI a) Auswertung während des Versuchstages

Die Messwerte beider Versuchsansätze sind in ein Temperatur-Zeit-Diagramm einzutragen.

b) Auswertung nach dem Versuchstag

1. Die Enthalpie für die Fällung von PbI_2 ist mit Hilfe des ermittelten Wasserwertes (Wärmekapazität des Systems Dewar + Salzlösung) und der gemessenen Temperaturänderung zu bestimmen
2. Aus den Messergebnissen und den tabellierten Werten der Verdünnungsenthalpie der Salzlösungen ist die Lösungsenthalpie von PbI_2 in unendlich verdünnter Lösung zu berechnen

Anmerkung: Die in den folgenden Tabellen angegebenen Enthalpien stellen integrale Lösungsenthalpien dar.

VIII Materialien

1. Tabellen zur Bestimmung der Verdünnungsenthalpie

Tabelle 1: (aus: Hellwege, 1976)

Tabelle 2: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 8.Auflage, Blei, Teil C, Lieferung 1 1969, S. 245

Tabelle 3: Landolt-Börnstein Physikalisch Chemische Tabellen 5.Auflage, 2.Ergänzungsband, Berlin Springer 1931, S. 1531

Tabelle 1: x_1 : KI, x_2 : H₂O, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta H_{L\infty}^0 = -20,6 \text{ kJ/mol } x_2$

n mol x_2 /mol x_1	ΔH_L^0 kJ/mol x_2
6,19	-14,07
6,25	-14,10
6,45	-14,10
6,67	-14,31
7,14	-14,55
8,0	-14,93
9,09	-15,40
10,0	-15,73
11,1	-16,09
12,5	-16,48
14,3	-16,90
16,7	-17,36
20,0	-17,87
25,0	-18,39
33,3	-18,97
50	-19,58
100	-20,21
200	-20,53

Tabelle 2: x_1 : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, x_2 : H_2O , $T = 10^\circ\text{C}$, $\Delta H_{L\infty}^0 = -36,6 \text{ kJ/mol } x_2$

n_1 mol x_2 /mol x_1	$\Delta H_L^{1,2}$ kJ/mol x_2
368	-33.02
184	-30.51
91	-26.71
61	-24.04
46	-22.15
40	-21.19

Tabelle 3: x_1 : KNO_3 , x_2 : H_2O , $T = 15^\circ\text{C}$, $\Delta H_{L\infty}^0 = -36,7 \text{ kJ/mol } x_1$.

N_1 mol x_2 /mol x_1	ΔH_L^0 kJ/mol x_2
22.34	-29.59
33	-30.85
43.2	-32.14
61.1	-33.02
74.1	-33.61
113	-34.53
228	-35.41
425	-35.82
620	-35.99
870	-36.03

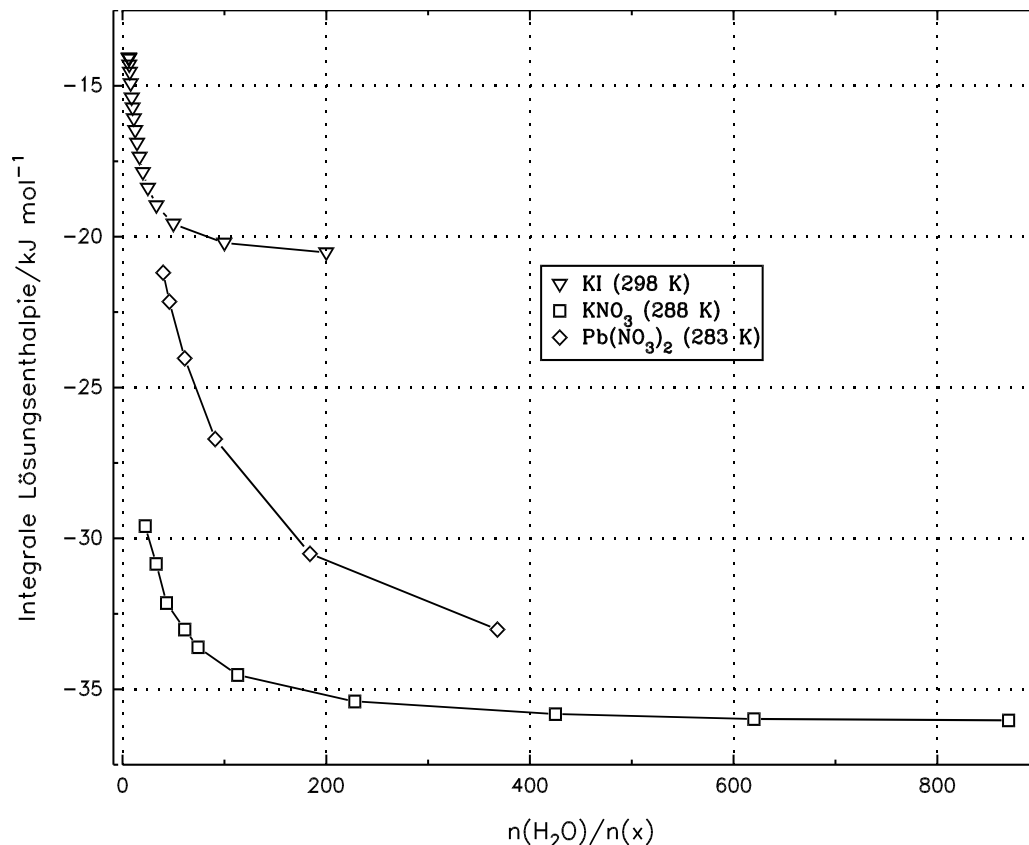


Abb. 2: Abhängigkeit der integralen Lösungsenthalpie vom Stoffmengenverhältnis $n(\text{H}_2\text{O})/n(x)$ mit $x = \text{KNO}_3, \text{KI}, \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

2. Verwendete Chemikalien

Bleinitrat

Signalwort: Gefahr



Gefahrenbezeichnung(en)

H272: Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel.

H302 + H332: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken oder Einatmen

H318: Verursacht schwere Augenschäden.

H360Df: Kann das Kind im Mutterleib schädigen. Kann vermutlich die Fruchtbarkeit beeinträchtigen.

H373

Kann die Organe schädigen bei längerer oder wiederholter Exposition.

H410

Sehr giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung.

Vorsichtsmaßnahmen

P201: Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.

P210: Von Hitze, heißen Oberflächen, Funken, offenen Flammen und anderen

Zündquellen fernhalten. Nicht rauchen.

P220: Von Kleidung/brennbaren Materialien fernhalten/entfernt aufbewahren.

P280: Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen.

P305 + P351 + P338 + P310: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Eventuell vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. Sofort

GIFTINFORMATIONSZENTRUM/Arzt anrufen.

P308 + P313: BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ ärztliche Hilfe hinzuziehen.

Kaliumiodid

Signalwort: Achtung



Gefahrenbezeichnung(en)

H302: Gesundheitsschädlich bei Verschlucken.

H315: Verursacht Hautreizungen.

H319: Verursacht schwere Augenreizung.

Vorsichtsmaßnahmen

P305 + P351 + P338: BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.

Tabelle TC2 / TC3: Temperatur vs NTC-Widerstand

°C	kΩ	10,2	169,52	20,6	105,77	31,0	66,98
0,0	277,60	10,4	167,98	20,8	104,82	31,2	66,43
0,2	274,71	10,6	166,46	21,0	103,87	31,4	65,90
0,4	271,86	10,8	164,95	21,2	102,93	31,6	65,37
0,6	269,05	11,0	163,45	21,4	102,00	31,8	64,84
0,8	266,28	11,2	161,98	21,6	101,07	32,0	64,32
1,0	263,55	11,4	160,31	21,8	100,16	32,2	63,81
1,2	260,86	11,6	159,06	22,0	99,25	32,4	63,31
1,4	258,20	11,8	157,62	22,2	98,36	32,6	62,81
1,6	255,58	12,0	156,20	22,4	97,47	32,8	62,31
1,8	253,00	12,2	154,79	22,6	96,59	33,0	61,82
2,0	250,45	12,4	153,39	22,8	95,72	33,2	61,34
2,2	247,94	12,6	152,01	23,0	94,85	33,4	60,86
2,4	245,46	12,8	150,64	23,2	94,00	33,6	60,39
2,6	243,02	13,0	149,28	23,4	93,15	33,8	59,92
2,8	240,61	13,2	147,94	23,6	92,32	34,0	59,46
3,0	238,23	13,4	146,61	23,8	91,49	34,2	59,00
3,2	235,88	13,6	145,29	24,0	90,67	34,4	58,55
3,4	233,57	13,8	143,98	24,2	89,86	34,6	58,10
3,6	231,28	14,0	142,68	24,4	89,05	34,8	57,66
3,8	229,02	14,2	141,40	24,6	88,26	35,0	57,22
4,0	226,80	14,4	140,13	24,8	87,47	35,2	56,78
4,2	224,60	14,6	138,86	25,0	86,69	35,4	56,35
4,4	222,43	14,8	137,61	25,2	85,92	35,6	55,92
4,6	220,28	15,0	136,37	25,4	85,16	35,8	55,49
4,8	218,17	15,2	135,15	25,6	84,40	36,0	55,06
5,0	216,08	15,4	133,93	25,8	83,65	36,2	54,64
5,2	214,01	15,6	132,72	26,0	82,92	36,4	54,23
5,4	211,97	15,8	131,53	26,2	82,19	36,6	53,81
5,6	209,96	16,0	130,34	26,4	81,46	36,8	53,39
5,8	207,97	16,2	129,17	26,6	80,75	37,0	52,98
6,0	206,01	16,4	128,00	26,8	80,04	37,2	52,57
6,2	204,06	16,6	126,85	27,0	79,35	37,4	52,16
6,3	202,14	16,8	125,70	27,2	78,65	37,6	51,75
6,5	200,25	17,0	124,57	27,4	77,97	37,8	51,34
6,7	198,37	17,2	123,44	27,6	77,30	38,0	50,91
6,9	196,52	17,4	122,33	27,8	76,63	38,2	50,53
7,1	194,69	17,6	121,22	28,0	75,97	38,4	50,12
7,3	192,88	17,8	120,13	28,2	75,32	38,6	49,71
7,5	191,09	18,0	119,04	28,4	74,68	38,8	49,30
7,7	189,32	18,2	117,97	28,6	74,04	39,0	48,89
7,9	187,57	18,4	116,90	28,8	73,41	39,2	48,48
8,1	185,84	18,6	115,84	29,0	72,79	39,4	48,07
8,3	184,13	18,8	114,80	29,2	72,18	39,6	47,65
8,5	182,44	19,0	113,76	29,4	71,57	39,8	47,23
8,7	180,67	19,2	112,73	29,6	70,97	40,0	46,81
8,9	179,10	19,4	111,71	29,8	70,38	40,2	46,39
9,1	177,47	19,6	110,70	30,0	69,80		
9,3	175,34	19,8	109,69	30,2	69,22		
9,5	174,24	20,0	108,70	30,4	68,65		
9,7	172,65	20,2	107,72	30,6	68,08		
9,9	171,08	20,4	106,74	30,8	67,53		

„Lösungswärme“

Gruppe	Umgebungstemp.[°C]	Datum/ Stempel
Name	Umgebungsdruck [mbar]	

9 g Pb(NO₃)₂ in 200 ml H₂O + 9 g KI in 50 ml H₂O

Lösungswärme			Wasserwert		
m (Pb(NO ₃) ₂):					
m (KI):					
t [s]	R [kΩ]	T [°C]	t [s]	R [kΩ]	T [°C]
Pb(NO ₃) ₂ , t = 0					
KI, t = 0					

54 g Pb(NO₃)₂ in 200 ml H₂O + 54 g KI in 50 ml H₂O

Neutralisation			Wasserwert		
m (Pb(NO ₃) ₂):					
m (KI):					
t [s]	R [kΩ]	T [°C]	t [s]	R [kΩ]	T [°C]
Pb(NO ₃) ₂ , t = 0					
KI, t = 0					