

Versuch 2: Festkörperkette

Durchführende: Isaac Maksso, Julia Stachowiak
Assistent: Sven Meyer
Versuchsdatum: 10.11.2016
Datum der ersten Abgabe: 17.11.2017
Datum der zweiten Abgabe: 1.12.2017

Tabelle 1: Ergebnisse des Versuchs.

Messgröße	Ergebniss	Literaturwert
T_m^{RECH}	$379 \pm 28 \text{ K}$	493.65 K
$T_m^{\text{y-Ab}}$	$476 \pm 35 \text{ K}$	
T_m^{Vant}	$492 \pm 36 \text{ K}$	
T_m^{Graph}	$471 \pm 10 \text{ K}$	

Inhaltsverzeichnis

1	Experimentelles	3
1.1	Experimenteller Aufbau	3
1.2	Durchführung	3
2	Auswertung	4
2.1	Messergebnisse	4
2.2	Auftragung von $\Delta_R G(T)$ gegen T	4
2.3	Auftragung von ΔE gegen T	6
2.4	Bestimmung der Reaktionsenthalpie	8
2.5	Auftragung nach Vant'Hoff	10
2.6	Bestimmung der Umwandlungsenthalpie und Umwandlungsentropie . . .	12
2.7	Schmelzpunktbestimmung	13
3	Diskussion	14
4	Literaturverzeichnis	16

1 Experimentelles

1.1 Experimenteller Aufbau

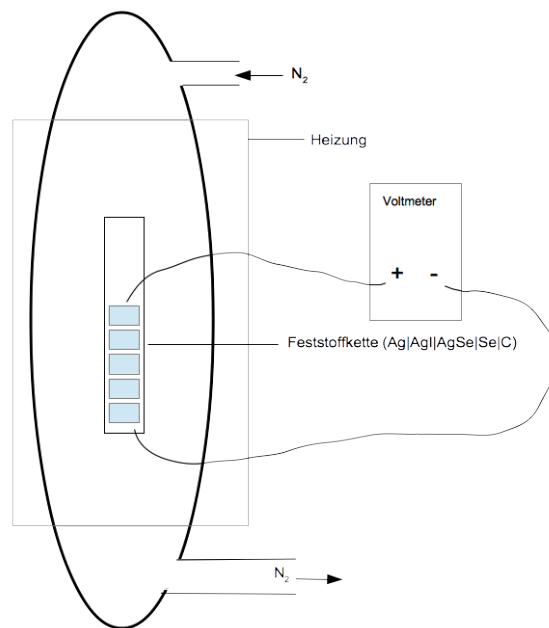


Abbildung 1: Der Versuchsaufbau sieht eine beheizte Feststoffkette unter Stickstoffatmosphäre vor. Die Festkörperkette wurde in einem Magazin mit Platinelektroden aufgebaut und über Kabel an einem Voltmeter angeschlossen. Das Magazin wurde von einem Heizblock umschlossen. Über das vom Heizblock umschlossene Magazin wird eine Glasglocke übergestülpt, wo die Stickstoffatmosphäre eingestellt wird.

1.2 Durchführung

Es wurde 0.4002 g Silberiodid abgewogen und zu einer Tablette gepresst. Es wurde eine Festkörperkette, wie in Abbildung 1 zu sehen ist, aufgebaut und 10 min mit N_2 -Gas umspült. Die Feststoffkette wurde auf 160 °C hochgeheizt und 45 min bei einem Strom

von 1.2 mA aufgeladen. Es wurde ab 160 °C in 5 °C-Schritten die Spannung gemessen. Ab 175 °C wurde das Messgerät einmalig kurzgeschlossen und die Messung fortgesetzt.

2 Auswertung

2.1 Messergebnisse

In der Tabelle 2 sind die Messergebnisse der Elektromotorischenkraft dargestellt.

Tabelle 2: Messergebnisse des Versuchs.

T/ K	EMK/ V	T/ K	EMK/ V
433.7	0.2889	488.15	0.2860
438.5	0.2871	493.15	0.2868
443.25	0.2772	498.15	0.2877
448.15	0.2782	503.15	0.2885
453.15	0.2792	508.15	0.2893
458.15	0.2803	513.15	0.2900
463.15	0.2814	518.15	0.2903
468.15	0.2826	523.15	0.2916
473.15	0.2838	528.15	0.2923
478.15	0.2844	533.15	0.2933
483.15	0.2852		

2.2 Auftragung von $\Delta_R G(T)$ gegen T

Die freie Reaktionsenergie $\Delta_R G$ lässt sich nach Gl. 1 errechnen:

$$\Delta_R G = -zF\Delta E \quad (1)$$

ΔE berechnet sich folgendermaßen:

$$\Delta E = \Delta E^0 + z \cdot F \cdot \frac{a(\text{Ag}_2\text{Se})}{a(\text{Ag})^2 \cdot a(\text{Se})} \quad (2)$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{1^2 \cdot 1}\right) \quad (3)$$

$$\Delta E = \Delta E^0 + R \cdot T \cdot \ln(1) \quad (4)$$

$$\Delta E = \Delta E^0 \quad (5)$$

$$(6)$$

Da die Aktivität von Feststoffen 1 ist, fällt der logarithmische Term weg und Die EMK ist gleich dem Standardelektrodenpotential.

Die Werte für $\Delta_R G(T)$ sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Ergebnisse für $\Delta_R G$.

T / K	$\Delta_R G / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	T / K	$\Delta_R G / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
433.7	-55.75	488.15	-55.19
438.5	-57.33	493.15	-55.52
443.25	-55.42	498.15	-55.67
448.15	-53.68	503.15	-55.83
453.15	-53.88	508.15	-55.96
458.15	-54.09	513.15	-56.12
463.15	-54.30	518.15	-56.12
468.15	-54.53	523.15	-56.27
473.15	-54.77	528.15	-56.41
478.15	-54.88	533.15	-56.60
483.15	-55.04		

Der Fehler der freien Reaktionsenthalpie $\Delta(\Delta_R G)$ wird mittels Fehlerfortpflanzung berechnet. Bei den ersten drei Messungen schwankte die Anzeige auf dem Voltmeter. Es wurde die Schwankung als Fehler notiert. Ab der vierten Messung konnte die EMK ohne Schwankungen abgelesen werden. Der Fehler wird auf 0,0005 V geschätzt:

$$\Delta(\Delta_R G) = \sqrt{(-z \cdot F \cdot \Delta(\Delta E))^2} \quad (7)$$

Tabelle 4: Fehler für $\Delta_R G$.

$T/ \text{ K}$	$\Delta(\Delta E)/ \text{ V}$	$\Delta(\Delta_R G)/ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
433.7	0.005	0.1
438.5	0.003	0.06
443.25	0.003	0.06
448.15	0.0005	0.01
453.15	0.0005	0.01
458.15	0.0005	0.01
463.15	0.0005	0.01
468.15	0.0005	0.01
473.15	0.0005	0.01
478.15	0.0005	0.01
483.15	0.0005	0.01
488.15	0.0005	0.01
493.15	0.0005	0.01
498.15	0.0005	0.01
503.15	0.0005	0.01
508.15	0.0005	0.01
513.15	0.0005	0.01
518.15	0.0005	0.01
523.15	0.0005	0.01
528.15	0.0005	0.01
533.15	0.0005	0.01

2.3 Auftragung von ΔE gegen T

Es wurden die Werte für ΔE und T aus Tabelle 2 mit den Fehlern aus für ΔE aus Tabelle 3 aufgetragen in Abbildung 2 aufgetragen. Die Temperatur wurde als fehlerfrei angenommen, da diese nach einer langen Aufheizphase durch kleine Temperaturerhöhungen mittels Temperatursteuering eingestellt wurde. Es wurden bei der linearen Regression die ersten drei Messpunkte nicht eingefügt, da sie sehr stark von den folgenden Messwerten abweichen.

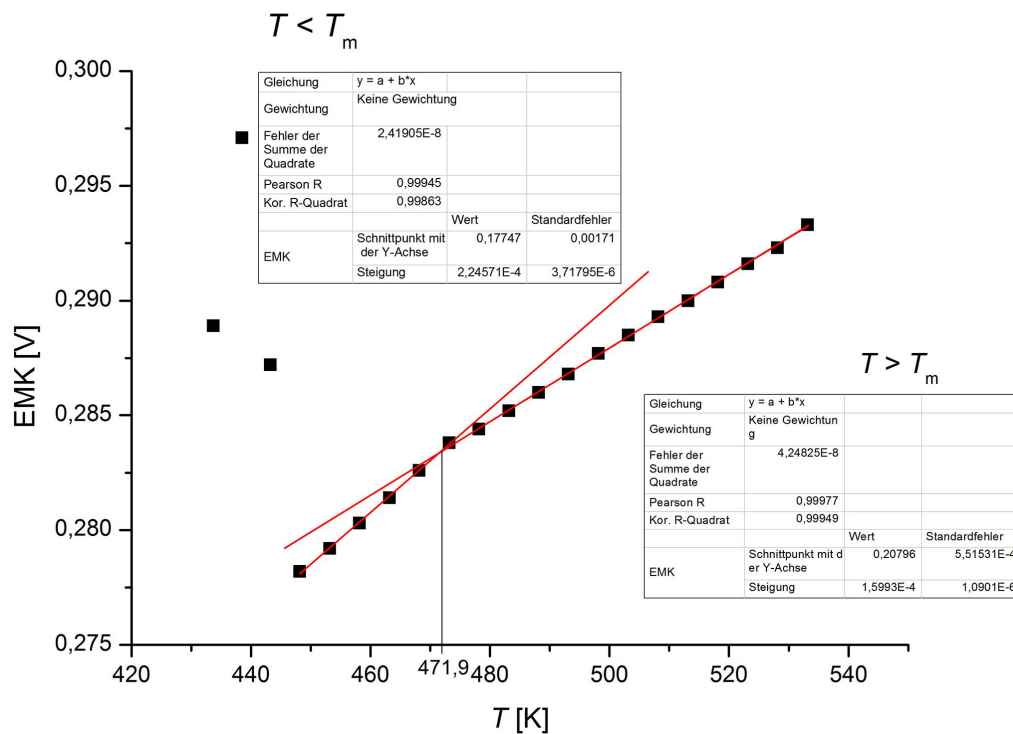


Abbildung 2: Auftragung von ΔE gegen T.

Die negative Ableitung der freien Reaktionsenthalpie nach der Temperatur ist gleich der Reaktionsentropie (Siehe Gleichung 8). Durch einsetzen der Gleichung 1 wird die Formel zur Berechnung der Reaktionsentropie erhalten.

$$\Delta_R S = - \left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T} \right) \quad (8)$$

$$= z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right) \quad (9)$$

$$= z \cdot F \cdot m \quad (10)$$

$$\Delta_R S_s = 2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ As} \cdot 2.24 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (11)$$

$$= 43.3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (12)$$

$$\Delta_R S_l = 2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ As} \cdot 1.60 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (13)$$

$$= 30.9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (14)$$

Der Fehler der Reaktionsentropie lässt sich mittels Fehlerfortpflanzung berechnen. Der

Fehler der Steigung wird hierbei von Origin entnommen.

$$\Delta(\Delta_{\text{R}}S) = \sqrt{(z \cdot F \cdot \Delta m)^2} \quad (15)$$

$$\Delta(\Delta_{\text{R}}S_{\text{s}}) = \sqrt{\left(2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ As} \cdot 0.04 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)^2} \quad (16)$$

$$= 0.7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (17)$$

$$\Delta(\Delta_{\text{R}}S_{\text{l}}) = \sqrt{\left(2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ As} \cdot 0.01 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right)^2} \quad (18)$$

$$= 0.2 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (19)$$

2.4 Bestimmung der Reaktionsenthalpie

Aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ergibt sich die Reaktionsenthalpie:

$$\Delta_{\text{R}}H = \Delta_{\text{R}}G + T \cdot \Delta_{\text{R}}S \quad (20)$$

Der Fehler lässt sich durch die Fehlerfortpflanzung ermitteln. Es wurde für $\Delta(\Delta_{\text{R}}G)$ die Werte aus Tabelle 4 und für $\Delta(\Delta_{\text{R}}S)$ die Fehler aus Gl. 12 oder 14 benutzt:

$$\Delta(\Delta_{\text{R}}H) = \sqrt{(\Delta(\Delta_{\text{R}}G))^2 + (\Delta(\Delta_{\text{R}}S) \cdot T)^2 + (\Delta T \Delta_{\text{R}}S)^2} \quad (21)$$

$$(22)$$

Tabelle 5: Fehler für $\Delta_R G$.

$T/ \text{ K}$	Aggregatzustand	$\Delta_R H/ \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
433.7 ± 0.05	s.	-37.0 ± 1.0
438.5 ± 0.05		-38.3 ± 0.7
443.25 ± 0.1		-36.2 ± 0.7
448.15 ± 0.05		-34.3 ± 0.3
453.15 ± 0.05		-34.2 ± 0.3
458.15 ± 0.05		-34.2 ± 0.3
463.15 ± 0.05		-34.2 ± 0.3
468.15 ± 0.05		-34.2 ± 0.3
473.15 ± 0.05	l.	-40.2 ± 0.1
478.15 ± 0.05		-40.1 ± 0.1
483.15 ± 0.05		-40.1 ± 0.1
488.15 ± 0.05		-40.1 ± 0.1
493.15 ± 0.05		-40.3 ± 0.1
498.15 ± 0.05		-40.3 ± 0.1
503.15 ± 0.05		-40.3 ± 0.1
508.15 ± 0.05		-40.3 ± 0.1
513.15 ± 0.05		-40.3 ± 0.1
518.15 ± 0.05		-40.1 ± 0.1
523.15 ± 0.05		-40.1 ± 0.1
528.15 ± 0.05		-40.1 ± 0.1
533.15 ± 0.05		-40.1 ± 0.1

Die Werte sind von 433.7 K bis 468.15 K und 473.15 K bis 533.15 K nahezu konstant. Es wird aufgründdessen der Mittelwert gebildet, um die Reaktionsenthalpie der festen beziehungsweise flüssigen Phase zu bestimmen. Der Fehler wird gemittelt:

$$\Delta_R H_x = \frac{1}{n} \sum_{n=i}^i \Delta_R H_i \quad (23)$$

$$\Delta_R H_s^{\text{RECH}} = -35.3 \pm 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (24)$$

$$\Delta_R H_l^{\text{RECH}} = -40.2 \pm 0.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (25)$$

Es ist möglich die Reaktionsenthalpie aus der Auftragung EMK gegen T zu bestimmen. Hierbei werden die Ausdrücke für die freie Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie aus

der Gleichung 20 durch die Ausdrücke aus Gleichung 9 und 1 ersetzt:

$$\Delta_R H = -z \cdot F \cdot \Delta E + z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right) \cdot T \quad (26)$$

$$\Delta_R H(0) = -z \cdot F \cdot \Delta E(0) + z \cdot F \cdot \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T} \right) \cdot 0 \quad (27)$$

$$\Delta_R H(0) = -z \cdot F \cdot \Delta E(0) \quad (28)$$

Die Werte für $\Delta E(0)$ wurde aus der Auftragung 1 abgelesen.

$$\Delta_R H_s^{y-\text{Ab}} = -34.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (29)$$

$$\Delta_R H_l^{y-\text{Ab}} = -40.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (30)$$

Der Fehler wurde mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt. Der Fehler des y-Achsenabschnitts wurde aus dem Analysedatenblatt des Zeichenprogramms entnommen.

$$\Delta(\Delta_R H) = \sqrt{(-z \cdot F \cdot \Delta(\Delta E(0)))^2} \quad (31)$$

$$\Delta(\Delta_R H_s^{y-\text{Ab}}) = 0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (32)$$

$$\Delta(\Delta_R H_l^{y-\text{Ab}}) = 0.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (33)$$

2.5 Auftragung nach Vant'Hoff

Zwischen der Gleichgewichtskonstante und der freien Reaktionsenthalpie besteht folgender Zusammenhang:

$$K = e^{-\frac{\Delta_R G}{RT}} \quad (34)$$

In Gl. 28 wird Gl. 1 eingesetzt und der natürliche Logarithmus gezogen:

$$K = e^{-\frac{zF\Delta E}{RT}} \quad (35)$$

$$\ln(K) = -\frac{zF\Delta E}{RT} \quad (36)$$

Die Reaktionsenthalpie kann durch die Vant'Hoff Gleichung aus der Steigung ermittelt werden. Die Wert der aufgetragenen Punkte sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Steigung

wurde aus der Abbildung 3 abgelesen

$$\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial T^{-1}}\right)_p = \frac{-\Delta_R H}{R} \quad (37)$$

$$\Delta_R H = -\left(\frac{\partial \ln(K)}{\partial T^{-1}}\right)_p \cdot R \quad (38)$$

$$\Delta_R H = -m_x \cdot R \quad (39)$$

$$\Delta_R H_s^{\text{Vant}} = -40.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (40)$$

$$\Delta_R H_l^{\text{Vant}} = -34.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (41)$$

$$(42)$$

Tabelle 6: Wert für die Auftragung nach Van't Hoff.

$T^{-1} / 10^{-3} \text{K}^{-1}$	Aggregatzustand	$\ln(K)$
2.31	s.	15.5
2.28		15.7
2.26		15.0
2.23		14.4
2.21		14.3
2.18		14.2
2.16		14.1
2.14		14.0
2.11	l.	13.9
2.10		13.8
2.07		13.7
2.05		13.6
2.03		13.5
2.01		13.4
1.99		13.3
1.97		13.2
1.95		13.2
1.93		13.0
1.91		12.9
1.89		12.8
1.88		12.8

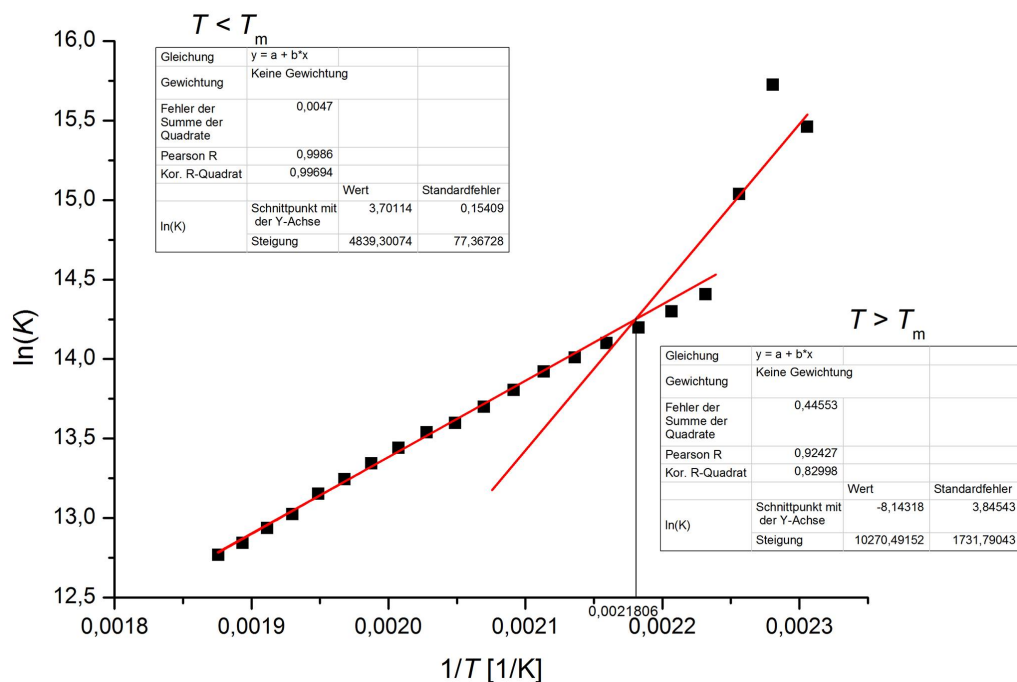


Abbildung 3: Auftragung nach Van't Hoff.

Der Fehler der Reaktionsenthalpie lässt sich mittels Fehlerfortpflanzung ermitteln. Der Fehler der Steigung wurde aus dem Analysdatenblatt der Auftragung entnommen:

$$\Delta(\Delta_R H) = \sqrt{(R \cdot \Delta m)^2} \quad (43)$$

$$\Delta(\Delta_R H_s) = 0.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (44)$$

$$\Delta(\Delta_R H_l) = 0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (45)$$

2.6 Bestimmung der Umwandlungsenthalpie und Umwandlungsentropie

Die Umwandlungsenthalpie wird aus der Differenz zwischen der Reaktionsenthalpie der festen und der flüssigen Phase bestimmt. Hierbei wird die Umwandlungsenthalpie aus dem Mittelwert der rechnerischen Werte aus Tabelle 5 ($\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{RECH}}$) und die Umwandlungsenthalpie aus den y-Abschnitten-Rechnungen Gl. 26 und 27 ($\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{y-Ab}}$) berechnet. Der Fehler wurde durch die Summe der Fehler der Reaktionenthalpie in der flüssigen

und festen Phase bestimmt:

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{RECH}} = -40.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-35.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \pm \left((0.2 + 0.5) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \quad (46)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{RECH}} = -4.7 \pm 0.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (47)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{y-Ab}} = -40.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-34.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \pm \left((0.4 + 0.1) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \quad (48)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{y-Ab}} = -5.9 \pm 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (49)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{Vant}} = -40.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-34.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \pm \left((0.8 + 0.4) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \quad (50)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{Vant}} = -6.1 \pm 1.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (51)$$

Die Umwandlungsentropie berechnet sich ähnlich der Umwandlungsenthalpie aus der Differenz der Reaktionsentropien der festen und flüssigen Phase. Die Fehler wurden zu Größtfehlern summiert. Es wurden die Werte aus den Gleichungen 12, 14, 17 und 19 genutzt:

$$\Delta_U S_{s \rightarrow l} = 30.9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} - 43.3 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \pm \left((0.7 + 0.2) \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \quad (52)$$

$$\Delta_U S_{s \rightarrow l} = -12.4 \pm 0.9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \quad (53)$$

2.7 Schmelzpunktbestimmung

Ist das System im Phasengleichgewicht, ist die freie Reaktionsenthalpie gleich 0. Die Gibbs-Helmholtzgleichung (Gl. 20) wird nach T umgestellt werden. Um die Schmelztemperatur bestimmen zu können wird der Quotient aus der Umwandlungsenthalpie und der Umwandlungsentropie aufgestellt:

$$T_m = \frac{\Delta_U H_{s \rightarrow l}}{\Delta_U S_{s \rightarrow l}} \quad (54)$$

Der Fehler lässt sich mittels Fehlerfortpflanzung bestimmen:

$$T_m = \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta_U S_{s \rightarrow l}} \cdot \Delta(\Delta_U H_{s \rightarrow l}) \right)^2 + \left(\frac{\Delta_U H_{s \rightarrow l}}{(\Delta_U S_{s \rightarrow l})^2} \cdot \Delta(\Delta_U S_{s \rightarrow l}) \right)^2} \quad (55)$$

In der Tabelle 7 sind die bestimmten Schmelztemperaturen für die rechnerisch, mit dem y-Achsenabschnitt und mittels Vant Hoff Auftragung bestimmten Enthalpien aufgelistet.

Tabelle 7: Schmelztemperatur durch verschiedene Methoden bestimmt.

Methode	T_m / K
RECH	379 ± 28
y-Ab	476 ± 35
Vant Hoff	492 ± 36

Die Schmelztemperatur kann auch aus der Auftragung EMK gegen T bestimmt werden. Am Schnittpunkt, den die Geraden bilden, wird der x-Achsenwert abgelesen.

$$T_m^{\text{Graph}} = 471.9 \pm 10 \text{ K} \quad (56)$$

3 Diskussion

Tabelle 8: Ergebnisse des Versuchs.

Messgröße	Ergebniss	Literaturwert
$\Delta_R S_l$	$30.9 \pm 0.2 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$29.52 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}^{[2]}$
$\Delta_R S_s$	$43.3 \pm 0.7 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$41.97 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}^{[2]}$
$\Delta_U S_{s \rightarrow l}$	$-12.4 \pm 0.9 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$	$-12.45 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}^{[2,*]}$
$\Delta_R H_l^{\text{RECH}}$	$-40.2 \pm 0.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$41.084 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}^{[2]}$
$\Delta_R H_l^{y\text{-Ab}}$	$-40.1 \pm 0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_R H_l^{\text{Vant}}$	$-40.4 \pm 0.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_R H_s^{\text{RECH}}$	$-35.3 \pm 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$34.927 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}^{[2]}$
$\Delta_R H_s^{y\text{-Ab}}$	$-34.2 \pm 0.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_R H_s^{\text{Vant}}$	$-34.3 \pm 0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{RECH}}$	$-4.7 \pm 0.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-6.157 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}^{[2,*]}$
$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{y\text{-Ab}}$	$-5.9 \pm 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{Vant}}$	$-6.1 \pm 1.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
T_m^{RECH}	$379.0 \pm 27.5 \text{ K}$	$493.65 \text{ K}^{[1]}$
$T_m^{y\text{-Ab}}$	$475.9 \pm 34.5 \text{ K}$	
T_m^{Vant}	$491.9 \pm 35.7 \text{ K}$	
T_m^{Graph}	$471 \pm 10 \text{ K}$	

* Berechnet aus der Differenz der Literaturstellen (ähnlich Gl.46/ Gl.52).

Die Ergebnisse der Reaktionsentropie $\Delta_R S_l$ und $\Delta_R S_s$ liegen überhalb den Literaturwerten. Auch unter Berücksichtigung der Fehlerbereiche liegen die Messergebnisse überhalb den Literaturwerten. Die Messgrößen, die diese Abweichung verursachen könnten, sind eine zu klein bestimmte Temperatur, so wie eine zu groß bestimmte EMK. Eine Abweichung der Temperatur ist unwahrscheinlich, denn hierfür müsste hochgeheizt und

runtergeheizt werden, sodass eine höhere Temperatur als an der Temperaturstreuerung eingestellte angezeigt wird. Die EMK hängt vom Aggregatzustand und der Temperatur der Festkörperkette ab. Da eine systematische Abweichung der Temperatur als unwahrscheinlich erachtet wird, könnte eine nicht dichte Apparatur das Phasengleichgewicht beeinflussen. Wenn die Apparatur nicht dicht ist und Sauerstoff in das Gasgemisch eindringt, könnte es zu einer Nebenreaktion kommen, die das Phasengleichgewicht

Enthalpie diskutiere ich jetzt

$\Delta_R H_1^{y\text{-Ab}}$ und $\Delta_R H_1^{\text{RECH}}$ weichen vom Literaturwert ab. Sie liegen unterhalb des Literaturwerts. Ursachen für die Abweichung von $\Delta_R H_1^{\text{RECH}}$ könnten die Messgrößen $\Delta_R G$ und $\Delta_R S$ sein. $\Delta_R G$ ist nach Gleichung 1 negativ proportional zu ΔE . Nach Gleichung 20 wurde für $\Delta_R G$ ein zu großer Wert berechnet.

Zu diskutieren sind $\Delta_R H_1$ alle aus das Vant Hoff, $\Delta_R H_s$ alle außer das RECH, $\Delta_U H_{s-1}$ nur das RECH.

Die ermittelten Schmelztemperaturen sind alle bis auf T_m^{RECH} dem Literaturwert nahe. Die Schmelztemperatur T_m^{RECH} liegt unter dem Literaturwert. Ursache hierfür könnte die ersten 3 Messungen sein. Hier sind die bestimmten Reaktionsenthalpien im Vergleich zu den übrigen Messungen 2-4 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ größer. Die nachfolgenden Messungen schwanken um $0.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, was einen systematischen Fehler bei den ersten 3 Messungen vermuten lässt. Da die Reaktionsentropie ohne die 3 ersten Messungen bestimmt wurde, wird die Abweichung auf die freie Reaktionsenthalpie zurückgeführt. Hier führt eine zu groß bestimmte EMK zu einem höheren Betrag an freier Reaktionsenthalpie führen. Die Messung könnte durch das noch angeschlossene Ladegerät, welches ab der vierten Messung entfernt wurde, verfälscht worden sein.

4 Literaturverzeichnis

- 1 Lide, D.R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Boca Raton 84. edition, S.4-312, **2003**.
- 2 Grønvold, F., Stølen, S., Semenov, Y.: *Thermochimica Acta* 399 (2003) 221.