

Versuch 1:

Molare Wärmekapazität von Festkörpern

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

Tabelle 1: Ergebnisse des Versuchs.

Probe	Temperaturbad	$c_P^{\text{Exp.}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$	$c_P^{\text{Lit.}} \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$	$< \Theta_D > [\text{K}]$	$< \Theta_{D, \text{Lit.}} > [\text{K}]$
Graphit	ZT	$4,52 \pm 0,053$	8,517	$138 \cdot 10^2$	2500950
Zink	ZT	$51,7 \pm 0,260$	24,47	981	345
Kupfer	ZT	$55,9 \pm 0,242$	25,330	630	308

Inhaltsverzeichnis

1	Experimentelles	3
1.1	Experimenteller Aufbau	3
1.2	Durchführung	3
2	Auswertung	3
2.1	Messergebnisse	3
2.2	$\Delta_R G(T)$ gegen T	3
2.3	ΔE gegen T	5
2.4	Bestimmung der Reaktionsenthalpie	7
3	Auftragung nach Vant'Hoff	9
4	Bestimmung der Umwandlungsenthalpie und Umwandlungsentropie	11
5	Schmelzpunktbestimmung	12
6	Diskussion	13
7	Literaturverzeichnis	14

1 Experimentelles

1.1 Experimenteller Aufbau

1.2 Durchführung

Es wurde 0.4002 g Silberiodid abgewogen und zu einer Tablette gepresst. Es wurde eine Feststoffkette, wie in Abbildung ... zu sehen ist, aufgebaut und 10 min mit N₂-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 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 $\Delta_R G(T)$ 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:

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

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

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

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

$$(6)$$

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 Voltometer. Es wurde die Schwankung als Fehler notiert. Ab der vierten Messung konnte die EMK ohne Schwankungen abgelesen werden. Der Fehler wird 0,0005 V:

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

Tabelle 4: Fehler für $\Delta_R G$.

Temperatur/ K	$\Delta(\Delta E)/$ 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 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 1 aufgetragen. Die Temperatur wurde als fehlerfrei angenommen, da diese nach einer langen Aufheizphase durch kleine Temperaturerhöhungen mittels Thermodingsbuns eingestellt wurde. Es wurden bei der linearen Regression die ersten drei Messpunkte nicht eingefügt, da sie sehr stark von den folgenden Messwerten abweichen.

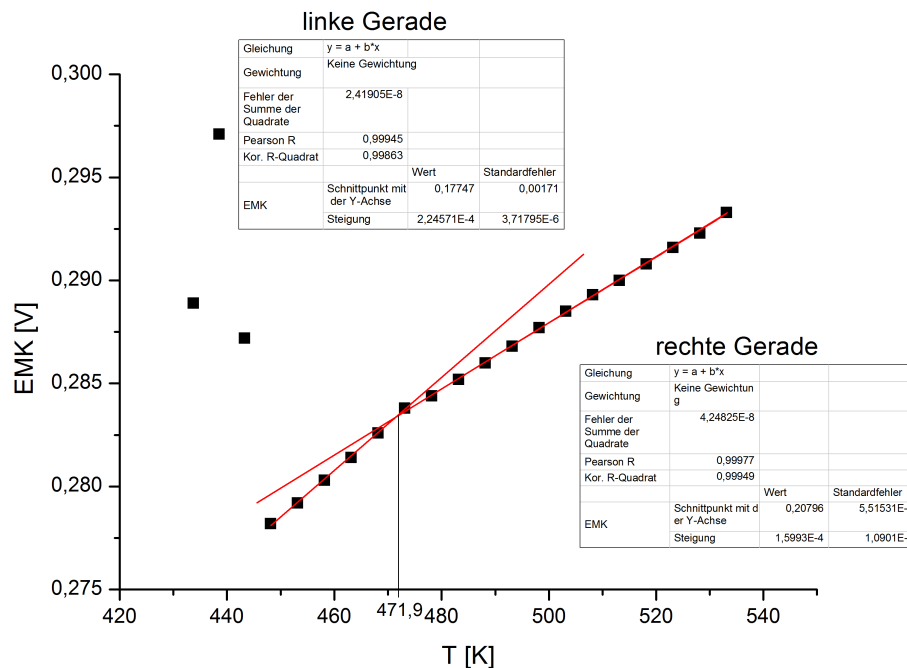


Abbildung 1: ΔE gegen T.

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

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

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

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

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

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

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

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

Der Fehler der Reaktionsentropie lässt sich mittels Fehlerfortpflanzung berechnen. Der Fehler der Steigung wird hierbei aus dem Auswertungsblatt des Programms *Origin8.5G*

entnommen.

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

$$\Delta(\Delta_R S_s) = \sqrt{(2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ As} \cdot 0.04 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{K}})^2} \quad (16)$$

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

$$\Delta(\Delta_R S_l) = \sqrt{(2 \cdot 9.6485 \cdot 10^4 \text{ As} \cdot 0.01 \cdot 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{K}})^2} \quad (18)$$

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

2.4 Bestimmung der Reaktionsenthalpie

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

$$\Delta_R H = \Delta_R G + T \cdot \Delta_R S \quad (20)$$

Die Ungenauigkeit lässt sich durch die Fehlerfortpflanzung ermitteln. Es wurde für $\Delta(\Delta_R G)$ die Werte aus Tabelle 4 und für $\Delta(\Delta_R S)$ die Fehler aus Gl. 12 oder 14 benutzt:

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

$$(22)$$

Tabelle 5: Fehler für $\Delta_R G$.

Temperatur/ K	ΔT / K	Aggregatzustand	$\Delta_R H / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$\Delta(\Delta_R H) / \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
433.7	0.05	s.	-37.0	1.0
438.5	0.05	s.	-38.3	0.7
443.25	0.1	s.	-36.2	0.7
448.15	0.05	s.	-34.3	0.3
453.15	0.05	s.	-34.2	0.3
458.15	0.05	s.	-34.2	0.3
463.15	0.05	s.	-34.2	0.3
468.15	0.05	s.	-34.2	0.3
473.15	0.05	l.	-40.2	0.1
478.15	0.05	l.	-40.1	0.1
483.15	0.05	l.	-40.1	0.1
488.15	0.05	l.	-40.1	0.1
493.15	0.05	l.	-40.3	0.1
498.15	0.05	l.	-40.3	0.1
503.15	0.05	l.	-40.3	0.1
508.15	0.05	l.	-40.3	0.1
513.15	0.05	l.	-40.3	0.1
518.15	0.05	l.	-40.1	0.1
523.15	0.05	l.	-40.1	0.1
528.15	0.05	l.	-40.1	0.1
533.15	0.05	l.	-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 aufgründessen der Mittelwert gebildet, um die Reaktionsenthalpie der festen beziehungsweise flüssigen Phase zu bestimmen. Die Ungenauigkeit wird auch gemittelt:

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

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

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

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.

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

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

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

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

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

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

3 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 2 abgelesen

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

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

$$\Delta_R H_s = \quad (39)$$

$$\Delta_R H_l = \quad (40)$$

$$(41)$$

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

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

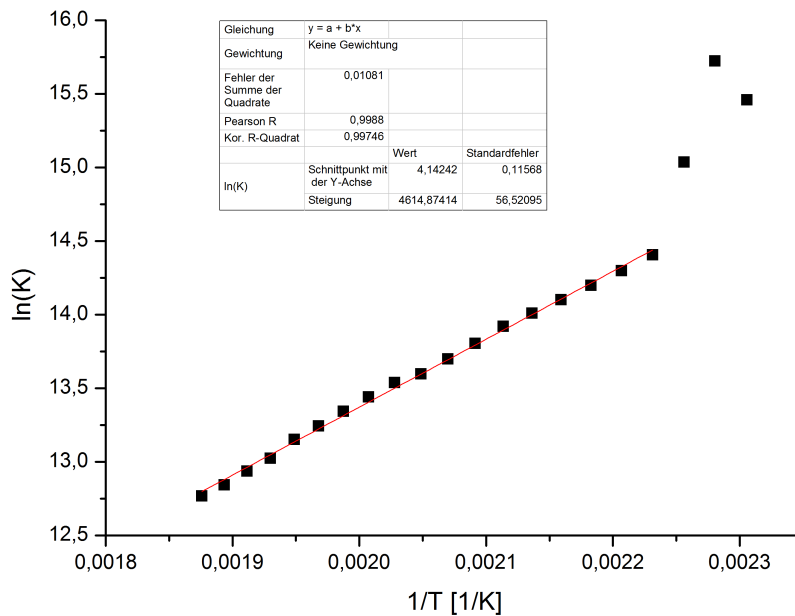


Abbildung 2: Auftragung nach Van't Hoff.

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

$$\Delta(\Delta_R H) = \sqrt{(R \cdot \Delta m)^2} \quad (42)$$

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

$$\Delta(\Delta_R H_l) = \sqrt{(R \cdot \Delta m_l)^2} \quad (44)$$

4 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. Die Ungenauigkeit wurde durch Summe der Ungenauigkeit der Reaktionenthalpie in der

flüssigen und festen Phase bestimmt:

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{RECH}} = -40.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-35.3 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \pm \left((0.2 + 0.5) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (45)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{RECH}} = -4.7 \pm 0.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (46)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{y-Ab}} = -40.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} - \left(-34.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \pm \left((0.4 + 0.1) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}\right) \quad (47)$$

$$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{y-Ab}} = -5.9 \pm 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (48)$$

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

$$\Delta_U S_{s \rightarrow l} = 30.9 \frac{\text{J}}{\text{K}} - 43.3 \frac{\text{J}}{\text{K}} \pm \left((0.7 + 0.2) \frac{\text{J}}{\text{K}}\right) \quad (49)$$

$$\Delta_U S_{s \rightarrow l} = -12.4 \pm 0.9 \frac{\text{J}}{\text{K}} \quad (50)$$

5 Schmelzpunktbestimmung

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

$$T_m = \frac{\Delta_U H_{s \rightarrow l}}{\Delta_U S_{s \rightarrow l}} \quad (51)$$

Der Fehler lässt sich mittels Fehlerfortpflanzung bestimmen:

$$T_m = \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta_U S_{s \rightarrow l}} \cdot \Delta(\Delta_U H_{s \rightarrow l})\right)^2 + \left(\frac{\Delta_U H_{s \rightarrow l}}{(\Delta_U S_{s \rightarrow l})^2} \cdot \Delta(\Delta_U S_{s \rightarrow l})\right)^2} \quad (52)$$

In der Tabelle sind die bestimmten Schmelztemperatur für die rechnerisch, mit dem y-Achsenabschnitt bestimmten Enthalpie aufgelistet.

Tabelle 7: Schmelztemperatur durch verschiedene Methoden bestimmt.

Methode	T_m / K	$\Delta T_m / \text{K}$
RECH	379.0	27.5
y-Ab	475.8	34.5

Die Schmelztemperatur kann auch aus der Auftragung EMK gegen T bestimmt werden. Am Schnittpunkt, den die Geraden bilden, wird der x-Achsenwert abgelesen. Der Ablesefehler wird aufgrund der breiten Überschneidung auf 10 K geschätzt:

$$T_m^{\text{Graph}} = 471.9 \pm 10 \text{ K} \quad (53)$$

6 Diskussion

Tabelle 8: Ergebnisse des Versuchs.

Messgröße	Ergebniss	Literaturwert
$\Delta_R S_l$	$30.9 \pm 0.2 \frac{\text{J}}{\text{K}}$	
$\Delta_R S_s$	$43.3 \pm 0.7 \frac{\text{J}}{\text{K}}$	
$\Delta_U S_{s \rightarrow l}$	$-12.4 \pm 0.9 \frac{\text{J}}{\text{K}}$	
$\Delta_R H_l^{\text{RECH}}$	$-40.2 \pm 0.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_R H_s^{\text{RECH}}$	$-35.3 \pm 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_R H_l^{\text{y-Ab}}$	$-34.2 \pm 0.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_R H_s^{\text{y-Ab}}$	$-40.1 \pm 0.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_R H_l^{\text{Vant}}$		
$\Delta_R H_s^{\text{Vant}}$		
$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{RECH}}$	$-4.7 \pm 0.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{y-Ab}}$	$-5.9 \pm 0.5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	
$\Delta_U H_{s \rightarrow l}^{\text{Vant}}$		
T_m^{RECH}	$379.0 \pm 27.5 \text{ K}$	
$T_m^{\text{y-Ab}}$	$475.9 \pm 34.5 \text{ K}$	
T_m^{Vant}		
T_m^{Graph}	$471 \pm 10 \text{ K}$	

7 Literaturverzeichnis

- 1 Eckhold, Götz: *Praktikum I zur Physikalischen Chemie*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2014**.
- 2 Eckhold, Götz: *Statistische Thermodynamik*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2012**.
- 3 Eckhold, Götz: *Chemisches Gleichgewicht*, Institut für Physikalische Chemie, Uni Göttingen, **2015**.