

## Bestimmung der Entropie-Änderung bei einem Redox-Prozess

Methode:

Der Ablauf einer chem. Reaktion wird durch Änderung der freien Enthalpie ( $\Delta G$ ) des Systems bestimmt. Wie diese von Enthalpie (Energie) und Entropie (Ordnung) abhängt, zeigt die Gibbs-Helmholtz-Gleichung  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ .

**$\Delta G$  – Messungen** sind dann recht einfach durchführbar, wenn es sich um Redoxreaktionen handelt und die beiden beteiligten Redox-paare jeweils als galvanische Halbzelle angeordnet werden können. Für die galv. Zelle gilt

$$-\Delta G = W_{el} = U Q = U n F$$

Die Zellenspannung **U** muß im stromlosen Zustand gemessen werden.

$\Delta H$ -Messungen sind als Messung der Wärmetönung bei konstantem Druck durchführbar:  $(\Delta H)_p = Q$

**$\Delta S$ -Werte** sind meist nur schwierig direkt messbar. Im vorliegenden Fall soll  $\Delta S$  daher mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung berechnet werden.

Chem Reaktion (System) : Oxidation von Kupferpulver mittels Silber-Ionen in wäßriger Lösung.



Messschritte:

1. Bestimmung der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  für die Oxidation von Cu mittels  $\text{Ag}^+$  im Kalorimeter-Versuch. Messung der Wärmetönung bei konstantem Druck.

2. Bestimmung der freien Reaktionsenthalpie obiger Reaktion in folgender galvanischer Zelle :  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ \text{aq} // \text{Cu}/\text{Cu}^{2+} \text{aq}$   
Stromschlüssel: vgl. unten

Zubehör: 1. Dewar-Gefäß. ca. 200 ml, hohe Form, Abdeckung mit Durchführung für Thermometer und Rührer - Thermometer 0-50 °C, 1/10 –Teilung  
Becherglas 250 ml, Vollpipette 100 ml

(Wasserwert des Dewar-Gefäßes mit Rührer, Thermometer muss für ein Wasservolumen von 100 ml bekannt sein bzw. zunächst ermittelt werden - 2 gleich geeichte Thermometer benutzen!), 1/10 -molare Silbernitratlösung (Fixanal), frisches Kupferpulver, verd. Salzsäure, dest. Wasser.

2. Reagenzglasständer mit 4 kurzen Reagenzgläsern (10 cm)  
Kupferblechstreifen, Silberstift (Löffelstiel),

1 m - Silbernitrat-Lös., 1 m - Kupfer-II-Sulfat-Lös.,

Stromschlüssel: U-förmig gebogenes Glasrohr, bleistiftstark, mit konz.  $\text{KNO}_3$ -Lös. gefüllt, an den Enden mit Papier- oder Watte-stöpsel verschlossen,

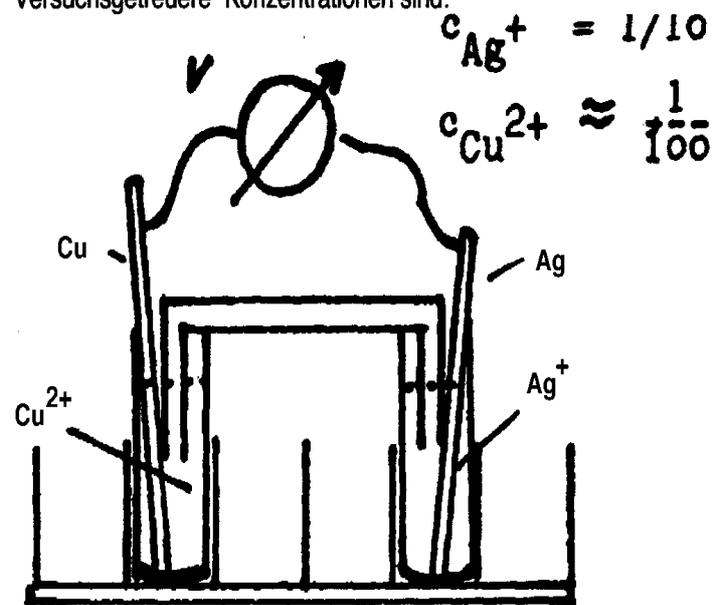
hochohmiges Voltmeter, 2 Krokodilklemmen, 2 Kabel.

Durchführung: Gefäße und Chemikalien sollten zu Beginn möglichst Raumtemperatur haben.

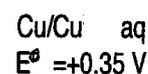
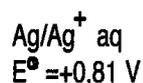
**1. Reaktionsenthalpie:** In das Dewar-Gefäß 100 ml 0,1-m- $\text{AgNO}_3$ -Lösung einpipettieren, Pipettierhilfe benutzen. Temperatur messen. Etwa 2,0 g Kupferpulver in das Gefäß einbringen. Temperaturanstieg infolge langsam einsetzender Redoxreaktion etwa 15 Minuten lang beobachten, Endwert notieren. Ständiges Rühren ist notwendig. Güte des Endergebnisses hängt in erster Linie von der richtigen Erfassung des Temperaturanstiegs ab. Die Reaktionslösung anschließend im Becherglas mittels  $\text{HCl}$ -Lös. auf Abwesenheit von  $\text{Ag}^+$ -Ionen überprüfen.

2. In der galvan. Zelle mißt man zunächst mit 1-m-Lösungen bei  $25^\circ \text{C}$  etwa den Standardwert der **EMK** und vergleicht mit Literaturwert.

Versuchsgetreuere Konzentrationen sind:



Diese Konzentrationsabweichungen vom Standardzustand kompensieren sich gerade.



Auswertung :

Reaktionsgleichung	eingesetzte Menge $\text{Ag}^+$ -Ionen
gebildete Menge $\text{Cu}^{2+}$ -	Wasserwert des Kalorimeters
Temperaturanstieg	Reaktionsenthalpie
Reaktionsenthalpie bei 1 Mol $\text{Cu}^{2+}$	
Ist die Reaktion exotherm oder endotherm?	
Spannung der galvan. Zelle	Berechnung von $\Delta G$
Berechnung von $\Delta S$	Vergleich mit Tabellenwert (ca. $-206 \text{ J/mol K}$ )
Nimmt die Entropie bei der Reaktion zu oder ab?	

Übungen: 1. Berechnen Sie die Reaktionsenthalpien bei der Desoxidation von :  
Kupferoxid, Eisen(III)oxid mit Wasserstoff.

2. Welche Vorgänge vergrößern die Entropie eines Systems, welche verkleinern sie?

3. Unter welchen Bedingungen laufen Reaktionen freiwillig ab?

4. Weshalb bleibt nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes eine Reaktion stehen?

5. Berechnen Sie die freie Reaktionsenthalpie im Standardzustand

a) bei der Ammoniaksynthese

b) bei der Bildung des Boudouard-Gleichgewichts.

Erläutern Sie, was diese Zahlenwerte mit den entsprechenden chem.

Gleichgewichtskonstanten zu tun haben.