

## PRÁCTICA 5

### TERMODINÁMICA DE LAS PILAS REVERSIBLES

#### OBJETIVO

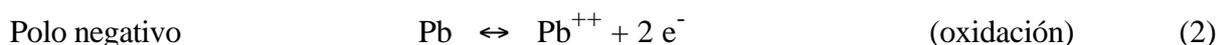
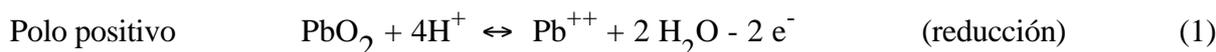
Determinación de las variaciones de los potenciales de Gibbs,  $\Delta G$ , entropía  $\Delta S$  y entalpía  $\Delta H$  correspondientes a la reacción electroquímica que tiene lugar en un acumulador de plomo-ácido.

#### MATERIAL NECESARIO

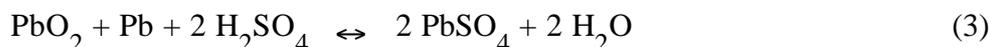
- Baño termostático que tiene un vaso metálico con aceite y el acumulador de plomo
- Multímetro digital MetraHit
- Termómetro digital

#### INTRODUCCIÓN TEÓRICA

En un acumulador de plomo-ácido, el polo positivo está constituido por una lámina de plomo recubierta de dióxido de plomo,  $PbO_2$ , el polo negativo es una lámina de plomo esponjoso y el electrolito es una disolución concentrada de ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ . Las reacciones que tienen lugar en los electrodos son



La reacción que tiene lugar en el acumulador cuando suministra energía es



y la cantidad de electricidad correspondiente es 2 Faraday,  $F$ , siendo  $F = 96485$  Coulomb/mol. La fuerza electromotriz (f.e.m.) del acumulador de plomo es de 2V, aproximadamente. El trabajo eléctrico realizado por un generador de f.e.m.  $E$  cuando en él tiene lugar una reacción electroquímica y se intercambian  $n$  electrones entre los electrodos es positivo e igual a

$$W_e = n F E \quad (4)$$

Como la presión y la temperatura no varían, y siempre que la intensidad que se suministre sea lo suficientemente baja para considerar el proceso como reversible, se cumplen

$$dG = d(H - TS) = dH - T dS - S dT = dH - T dS \quad (5)$$

$$dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp = dU + p dV \quad (6)$$

$$\delta Q = T dS = dU + p dV + \delta W_e \quad (7)$$

A partir de las ecs. (5)-(7) se obtiene

$$dG = V dP - S dT - \delta W_e = - \delta W_e \quad (8)$$

e integrando

$$\Delta G = - nFE \quad (9)$$

Tanto  $\Delta G$  como  $E$  son función de  $T$  y  $p$ , y a  $p$  constante se cumple que

$$\Delta S = - \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

siendo  $\Delta S$  el incremento de entropía en el sistema cuando tiene lugar la reacción electroquímica. A su vez, a partir de la ec. (5), integrada a T constante, se obtiene

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = n F \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right] \quad (11)$$

Si medimos la fem E a una cierta temperatura y la variación de ésta con la temperatura, a presión constante, podemos calcular  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$  haciendo uso de las ecs. (9), (10) y (11).

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se ha de medir la fem del acumulador a cuatro temperaturas: temperatura ambiente, unos 35 °C aprox., unos 50 °C aprox. y unos 65 °C aprox. La primera medida se realiza antes de conectar el baño termostático. Para las siguientes se encenderá el baño y se fijará la temperatura que deseamos que alcance el baño regulando su termómetro de contacto. Para ello gira su parte superior (aflojando el tornillo de bloqueo en caso de que estuviese apretado) hasta que la tuerca móvil se sitúe a la temperatura deseada. Observa que lo que marca esta tuerca no es una medida, sino que sólo sirve para el control. Entonces se esperará a que se estabilice la temperatura del baño y a que el acumulador de plomo se equilibre térmicamente con éste. Para saber cuándo se ha alcanzado dicho equilibrio, toma una medida de la fem con el milivoltímetro y de la temperatura con el termómetro digital cada cinco minutos (una vez que estemos próximos a la temperatura deseada). Si la variación de una medida de la fem con respecto a la inmediata anterior es menor que 0.4 mV la aceptaremos como definitiva. Regularemos de nuevo el termómetro de contacto y repetiremos el proceso.

Al acabar se apagará el baño y se desconectarán los cables sin sacar el acumulador de plomo.

## PRECAUCIONES

El acumulador está inmerso en un baño de aceite (conductor térmico pero no eléctrico). En la manipulación de los cables conectados a los electrodos del acumulador es posible mancharse con el aceite. No es tóxico, pero conviene lavarse y secarse bien las manos.

## PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

- Tabla con los cuatro valores de la f.e.m. E del acumulador y las correspondientes temperaturas medidas con el termómetro digital.
- Ajuste de los valores anteriores a una recta y valor de la pendiente  $(\partial E / \partial T)_p$ .
- Valores de  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$ , expresando el resultado en unidades SI (con sus correspondientes errores) a 30 °C.

# TERMODINÁMICA DE LAS

## PILAS REVERSIBLES

TABLA 1.- Medidas del voltaje para distintas temperaturas  
 $V(t)$  t en minutos

	$T_a (^{\circ}C)$ $\pm 0,1^{\circ}C$	$V(0') (V)$ $\pm 0,0001V$	$V(5') (V)$	$V(10') (V)$	$V(15') (V)$	$V(20')$
1	21,9	2,0290	=			
2	27,5 27,6 27,8 27,9   28,1	2,0282	2,0295	2,0298	2,0300	2,0301
3	38,6 38,6 38,6 38,6 38,5	2,0309	2,0317	2,0321	2,0323	2,0325
4	52,9 52,9 52,8 53,0 52,8	2,0340	2,0352	2,0356	2,0360	2,0361
5	61,2 61,2	2,0381	2,0382			

En la primera medida no hay que esperar nada porque la temperatura del baño ya está ~~en~~ estabilizada (temperatura ambiente).

Al conectar el baño, la temperatura va subiendo. Una vez vemos que la temperatura que marca el termómetro digital se ha estabilizado, medimos el voltaje <sup>(V)</sup> cinco minutos después repetimos la medida; si la variación es de  $0,3 mV$ , esperamos otros cinco minutos y repetimos el proceso. Los cinco minutos son aproximados.

La sensibilidad del multímetro, que se conecta en modo DC (corriente continua) es de  $0,0001 V$ . La del termómetro digital es de  $0,1^{\circ}C$ . El indicador de temperatura del baño es orientativo.

Como se ve en la segunda medida, cada cinco minutos tomábamos una medida y crecía tanto la temperatura como el voltaje.

A los 20 minutos se aprecia que la variación respecto a la anterior no es significativa y la englobamos como parte del error, que consideramos de  $0,002V$  debido a estas fluctuaciones.

En la tercera medida vemos que la temperatura no cambia con el tiempo, con lo que sólo tendremos en cuenta la última medida del voltaje, mientras que en la segunda medida habría que estudiar para cada temperatura y su correspondiente voltaje. Esta observación parece de manifiesto que el equilibrio térmico se va alcanzando lentamente y que no es fácil determinarlo experimentalmente. Por ejemplo, la última medida del voltaje de la 3ª medida es mayor que la anterior pese a que la temperatura es una décima menor. (El baño no mantiene la temperatura perfectamente constante con el tiempo.)

### Cálculo de errores

$$\delta_r(\Delta G) = \frac{\delta E}{E} \rightarrow \delta(\Delta G) = \frac{\delta E}{E}(\Delta G) \quad \text{Tomamos } n \text{ y } F \text{ como constantes}$$

$$E = mT + B \rightarrow \delta(E) = \sqrt{[T \delta(m)]^2 + [\delta(B)]^2}$$

(De hecho lo son)  
Y además sin error.

$$\delta_r(\Delta S) = \delta_r(\text{pendiente}) = \delta_r(m)$$

$$m = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \rightarrow \delta(\Delta H)^2 = \delta(\Delta G)^2 + [T \cdot \delta(\Delta S)]^2$$

Para la quinta medida esperaremos directamente veinte minutos y medimos el voltaje sólo 2 veces.

### MONTAJE

En esta práctica hemos utilizado un termómetro con un vaso de térmico con aceite. El propio termómetro servirá para graduar la temperatura a la que reacciona el acumulador de plomo que tiene incorporado.

El acumulador de plomo ~~produce~~ produce una reacción

REDOX, lo cual a su vez genera una diferencia de potencial y un intercambio de electrones. Esta fuerza electromotriz la mediremos usando el multímetro digital MetraHit.

La temperatura exacta del termostato la mediremos con un termómetro digital.

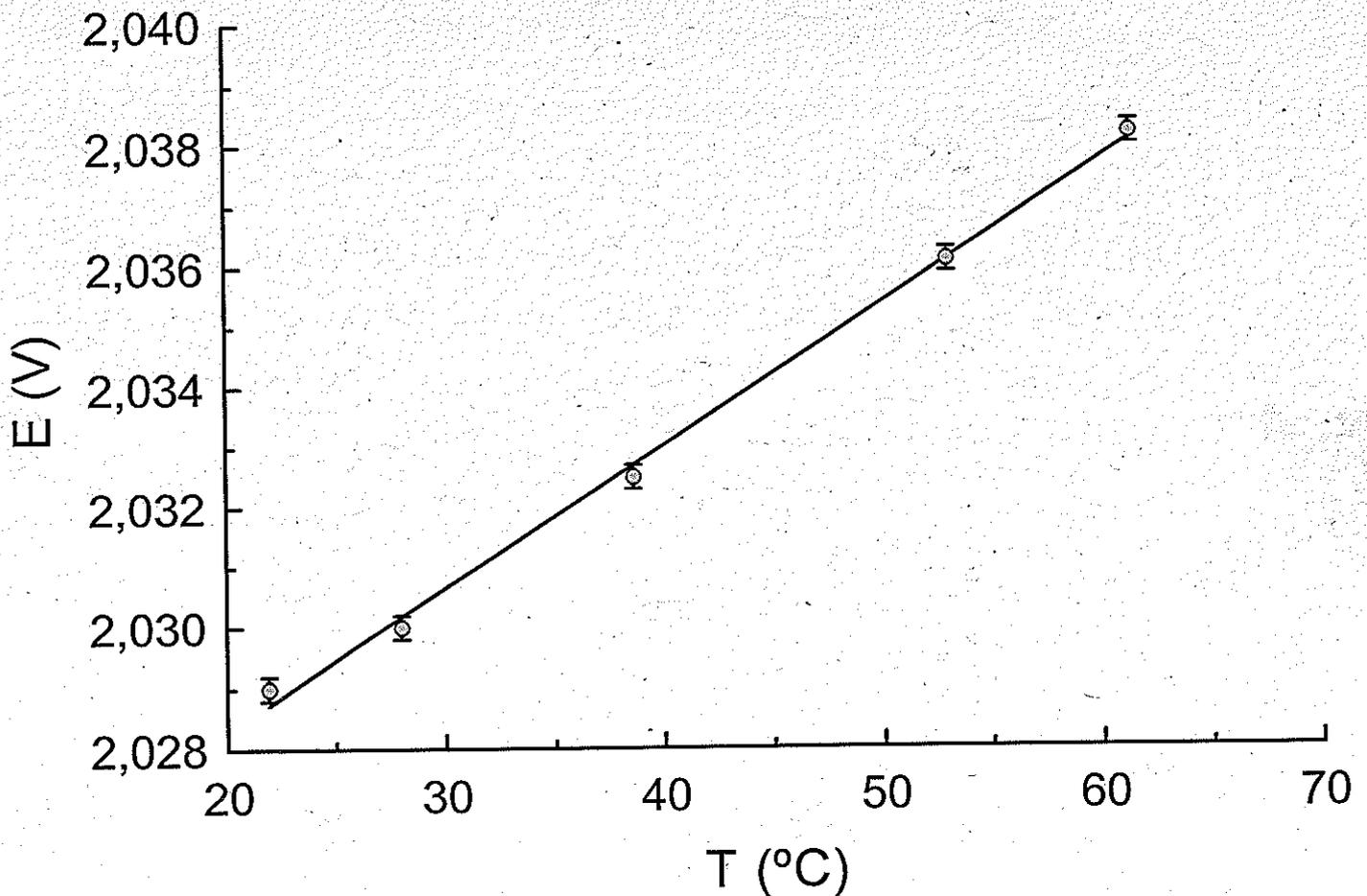
La reacción que se produce en el acumulador de plomo es la siguiente:



Dado que el propio plomo es quien se oxida y también se reduce.

### TRATAMIENTO DE DATOS

Utilizando los datos de la tabla 1 se elabora la siguiente gráfica ajustada por mínimos cuadrados:



Gráfica 1: Voltaje en el acumulador de la pila reversible

Ecuación:  $E = (238 \pm 7) \cdot 10^{-6} T(^\circ\text{C}) + (2'0235 \pm 0'0003) [\text{V}]$

Coefficiente de correlación:  $r = 0'999$

Esta recta se la vamos a corresponder con la técnica:

$$[1] \Delta H = nF \left[ T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right] \rightarrow E = T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - \frac{\Delta H}{nF} \rightarrow$$

$\rightarrow f(x) = mx + n$  // Así que la pendiente  $m = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$

y la ordenada en el origen  $n = -\frac{\Delta H}{nF}$  ~~( $\leftarrow$ )~~

## CONCLUSIONES

Los valores obtenidos para  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$  son los siguientes (valor de la  $T^\circ$  utilizado  $\rightarrow 30^\circ\text{C}$ ) ¿Cuál es  $E$  a  $30^\circ\text{C}$ ?

$$\Delta G = -nFE = -391860 \pm 70 \text{ J/mol} \quad \checkmark$$

$$\Delta S = nF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 4519 \pm 114 \text{ J/Kmol} \quad \checkmark$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -377900 \pm 400 \text{ J/mol} \quad \checkmark$$

Nuestro principal objetivo consistió en calcular  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$  de la reacción electroquímica que tiene lugar en un acumulador de plomo ácido.

Todas las reacciones REDOX generan, por movimiento de cargas, una diferencia de potencial que podemos aprovechar para hacer funcionar los aparatos ~~en~~ eléctricos.

Los resultados obtenidos de  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$  coinciden con los de nuestros compañeros de laboratorio, son los esperados.

Se dice que en la fórmula [1] hemos considerado la variación de entalpía ~~constante~~ de la reacción como constante, y que nos hemos movido en intervalos de temperatura muy pequeños. Si tratáramos los residuos podríamos ver como, quizás, no mantenga una relación lineal, sino que se trate de una parábola. Además, quizás esto sea debido a que el proceso no es reversible.

Para una mejor experiencia habrían sido necesarias más medidas.

B