

## 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

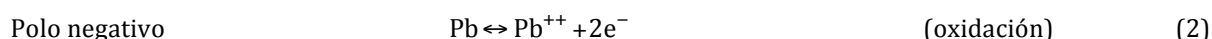
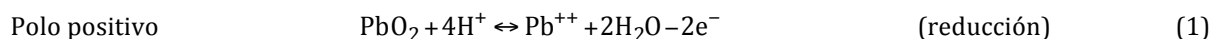
---

- ✓ Acumulador de plomo
- ✓ Baño termostático
- ✓ Multímetro digital *MetraHit*
- ✓ Termómetro digital

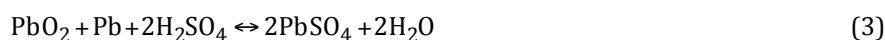
#### INTRODUCCIÓN TEÓRICA

---

En un acumulador de plomo-ácido, el polo positivo está constituido por una lámina de plomo recubierta de dióxido de plomo,  $\text{PbO}_2$ ; el polo negativo es una lámina de plomo esponjoso y el electrólito es una disolución concentrada de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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

$$W_e = nFE \quad (4)$$

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

$$dG = d(H - TS) = dH - TdS - SdT = dH - TdS \quad (5)$$

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = dU + pdV \quad (6)$$

$$\delta Q = TdS = dU + pdV + \delta W_e \quad (7)$$

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

$$dG = Vdp - SdT - \delta W_e = -\delta W_e \quad (8)$$

e integrando

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

Tanto  $\Delta G$  como  $E$  son función de  $T$  y  $p$ ; 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

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

Si medimos la f.e.m.  $E$  tanto a una cierta temperatura como su variación con la misma, 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 f.e.m. del acumulador a cuatro temperaturas: temperatura ambiente, unos 35 °C, unos 50 °C y unos 65 °C, aproximadamente. La primera medida se realiza antes de conectar el baño termostático. Para las siguientes se encenderá el baño y se fijará la temperatura deseada 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 f.e.m. 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 f.e.m. 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.

## 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  $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ .
- Valores de  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $\Delta H$ , expresando el resultado en unidades SI (con sus correspondientes errores), a 30 °C.