

PRÀCTICA 5

TERMODINÀMICA DE LES PILES REVERSIBLES

OBJECTIUS

Determinació de les variacions dels potencials de Gibbs ΔG , entropia ΔS i entalpia ΔH corresponents a la reacció electroquímica que té lloc en un acumulador de plom-àcid.

MATERIAL NECESSARI

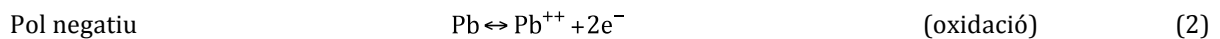
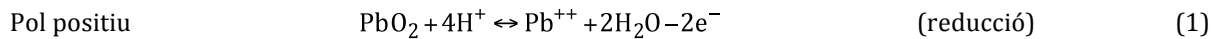
Bany termostàtic, got metàl·lic amb oli i l'acumulador de plom

Multímetre digital MetraHit

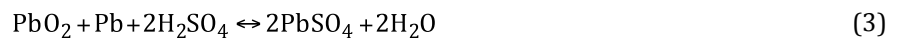
Termòmetre digital

INTRODUCCIÓ TEÒRICA

En un acumulador de plom-àcid, el pol positiu està constituït per una làmina de plom recoberta de diòxid de plom (PbO_2), el pol negatiu és una làmina de plom esponjós i l'electròlit és una dissolució concentrada d'àcid sulfúric (H_2SO_4). Les reaccions que tenen lloc als electrodes són



La reacció que té lloc a l'acumulador quan subministra energia és



i la quantitat de càrrega elèctrica corresponent és 2 Faraday (F), sent $F = 96485 \text{ C/mol}$. La força electromotriu (f.e.m.) de l'acumulador de plom és de 2V, aproximadament. El treball elèctric realitzat per un generador de f.e.m. E , quan en té lloc una reacció electroquímica i s'intercanvien n electrons entre els electrodes, és positiu i igual a

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

Com que la pressió i la temperatura no varien i sempre que la intensitat de corrent que es subministre siga prou baixa per considerar el procés com a reversible, es compleix que

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

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

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

A partir de les eqs. (5)-(7) s'obté

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

i integrant

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

Tant ΔG com E són funció de T i p ; a p constant es compleix que

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

sent ΔS l'increment d'entropia en el sistema quan té lloc la reacció electroquímica. Al seu torn, a partir de l'eq. (5), integrada a T constant, s'obté

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

Si mesurem la f.e.m. E a una determinada temperatura i la seu variació amb la temperatura, a pressió constant, podem calcular ΔG , ΔS i ΔH fent servir les eqs. (9), (10) i (11).

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

S'ha de mesurar la f.e.m. de l'acumulador a quatre temperatures: temperatura ambient, uns 35 °C, uns 50 °C i uns 65 °C, aprox. La primera mesura es realitza abans de connectar el bany termostàtic. Per a les següents es connectarà el bany i es fixarà la temperatura desitjada regulant el seu termòmetre. S'esperarà que s'estabilitze la temperatura del bany i que l'acumulador de plom s'equilibre tèrmicament amb este. Per a saber quan s'ha aconseguit el dit equilibri, agafa una mesura de la f.e.m. amb el milivoltímetre i de la temperatura amb el termòmetre digital cada cinc minuts (una vegada que estiguen pròxims a la temperatura desitjada). Si la variació d'una mesura de la f.e.m. respecte a la immediata anterior és menor que 0.4 mV, acceptarem la mesura com definitiva. Regularem de nou el termòmetre i repetirem el procés.

A l'acabar s'apagarà el bany i es desconnectaran els cables sense traure l'acumulador de plom.

Nota: L'acumulador està immers en un bany d'oli (conductor tèrmic però no elèctric). En la manipulació dels cables connectats als elèctrodes de l'acumulador és possible tocar-se amb l'oli. No és tòxic, però convé llavar-se i assecat-se bé les mans.

PRESENTACIÓ DE RESULTATS

- Taula amb els quatre valors de la f.e.m. E de l'acumulador i les corresponents temperatures mesurades amb el termòmetre digital.
- Ajust dels valors anteriors a una recta i valor del pendent $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$.
- Valors de ΔG , ΔS i ΔH (amb els seus corresponents errors) a 30 °C, expressant el resultat en unitats SI.