

Facultad de Química, U.N.A.M.  
Departamento de Físicoquímica  
Equilibrio y Cinética (E.P.) 1308

## POTENCIALES TERMODINÁMICOS

### Objetivo

Que el alumno proporcione una interpretación física de los potenciales termodinámicos a través del estudio de una reacción de óxido-reducción, para que conozca su importancia y su aplicación en la descripción de los criterios de espontaneidad y equilibrio.

### Introducción

Como introducción al curso de Laboratorio de Equilibrio y Cinética, la propuesta experimental consiste en llevar a cabo el análisis termodinámico de un dispositivo tecnológico de uso cotidiano como una pila comercial de óxido de plata-zinc, dentro de la cual se lleva a cabo una reacción química de óxido-reducción<sup>[1]</sup>. El trabajo planteado tiene la ventaja de emplear un sistema en el que los componentes involucrados son sólidos, por lo que se estudia una forma de trabajo distinto al de expansión-compresión. Otras ventajas que ofrece esta práctica son las siguientes: que es fácil de montar, que existen los recursos necesarios para su implementación en el Laboratorio de Equilibrio y Cinética, se reutiliza todo el material para llevar a cabo esta misma práctica en semestres posteriores y por lo tanto, no se generan residuos peligrosos o tóxicos a largo plazo (lo que minimiza el potencial de accidentes químicos), se analizan los datos en tiempo real, con lo que se cumple con algunos de los principios de la Química verde<sup>[2]</sup>. Además, se emplea una metodología experimental que ha demostrado ser repetible y reproducible.

Se propone que la ubicación de esta práctica sea en la etapa inicial del curso de Laboratorio de Equilibrio y Cinética, tomando como base la secuencia de las unidades temáticas del programa<sup>[3]</sup> y considerando que de esta forma se permite que el alumno reafirme e integre los conceptos y habilidades adquiridos en el curso de Termodinámica.

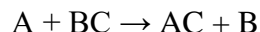
En este documento, se presenta la introducción sobre los potenciales termodinámicos, en el cual se incluye el objetivo (ya antes mencionado) y el marco teórico que sustenta la propuesta experimental, así como las referencias bibliográficas consultadas.

### Marco Teórico

#### Reacciones de óxido-reducción (redox)

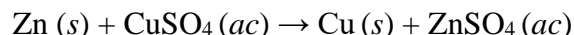
Las reacciones de óxido-reducción involucran transferencia de electrones, o cambios en los números de oxidación de las especies que toman parte de ella. Existen cuatro tipos comunes de este tipo de reacciones: de combinación, de descomposición, de desplazamiento, de combustión y de dismutación. Las reacciones de desplazamiento tienen una gran aplicación en la industria, las cuales serán el objeto de este trabajo y se discutirán con más detalle a continuación.

En una reacción de desplazamiento, un ion o átomo de un compuesto se reemplaza por un ion o átomo de otro elemento:



La mayoría de las reacciones de desplazamiento se agrupan en tres subcategorías: desplazamiento de hidrógeno, desplazamiento de un halógeno y desplazamiento de un metal. Esta última es la que se revisará en detalle.

El metal de un compuesto puede ser desplazado por otro metal en estado libre. Por ejemplo, el zinc metálico puede desplazar a los iones cobre en una disolución de sulfato de cobre (II):



En este caso, los electrones se transfieren de manera directa del agente reductor (Zn) al agente oxidante ( $\text{Cu}^{2+}$ ) en la disolución. Sin embargo, si el agente oxidante se separa físicamente del agente reductor, la transferencia de electrones se puede llevar a cabo por medio de un conductor externo. A medida que la reacción transcurre, se establece un flujo de electrones que genera electricidad (esto es, que se produce trabajo eléctrico)<sup>[4]</sup>.

### Celda electroquímica o pila

Una celda electroquímica o pila es un dispositivo experimental que transforma la energía química de una reacción redox espontánea, en energía eléctrica. Una pila está constituida por un electrodo positivo (ánodo) y otro negativo (cátodo), los cuales están hechos de diferentes tipos de sustancias como Hg, Ni, Cd y Pb (altamente tóxicas), o Zn y Ag, dependiendo del tipo de pila. Un tercer componente importante es el electrolito, el cual es una sustancia (en disolución, en fase sólida o semisólida) que puede conducir la electricidad<sup>[4]</sup>.

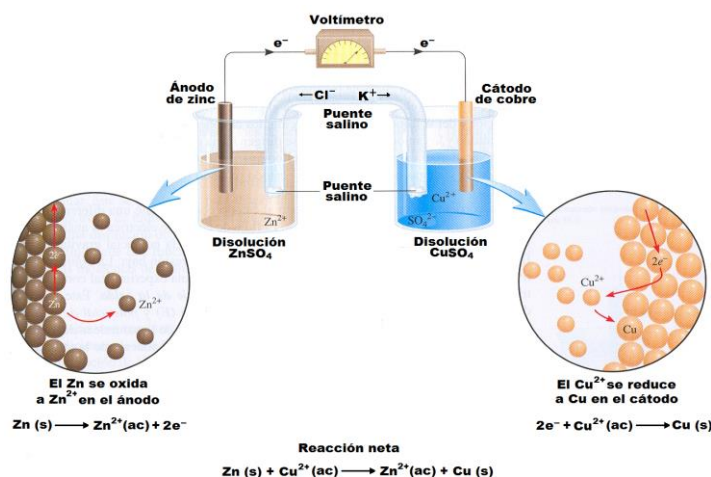
Por el tipo de electrolito, las pilas pueden clasificarse como húmedas (cuando el electrolito se encuentra en disolución, como las de Zn-Cu (celda de Daniell)); y secas (cuando el electrolito se encuentra como semisólido, pasta seca o gel como las pilas comunes de carbono-zinc (C-Zn) (celda de Leclanché)). Para el caso de las pilas secas, el electrolito puede ser ácido o alcalino<sup>[5,6]</sup>.

Por su duración y de acuerdo con el tipo de manejo requerido, las pilas se clasifican como primarias y secundarias. Las pilas primarias o desechables son aquellas que producen energía eléctrica que se aprovecha una sola vez, ya que no pueden regenerarse las condiciones originales de las reacciones, aún cuando se aplique energía eléctrica al sistema. A este tipo de pilas pertenecen las comunes de carbono-zinc (C-Zn). Las pilas secundarias o recargables son aquellas en las que se pueden recuperar sus componentes químicos originales, aplicando energía eléctrica al sistema, llevándose a cabo el proceso inverso, y por esta razón, posee varios ciclos de carga y descarga. A este tipo de pilas pertenecen por ejemplo, las de níquel-cadmio (Ni-Cd) y las de níquel-hidruro metálico (Ni-MH)<sup>[5,6]</sup>.

El funcionamiento de una pila se basa en la oxidación de una especie química en el ánodo y la reducción de otra en el cátodo, las cuales se pueden llevar a cabo simultáneamente pero en recipientes separados, con la transferencia de electrones a través de un alambre conductor externo<sup>[3]</sup>.

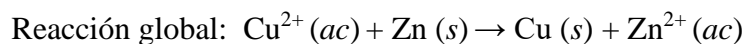
En la figura 1 se muestra un ejemplo de una pila húmeda secundaria que posee un arreglo de electrodos que se conoce como celda de Daniell. Esta celda electroquímica consta de un electrodo de Zn sumergido en una disolución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$  y un electrodo de Cu sumergido en una

disolución acuosa de  $\text{CuSO}_4$ , las cuales están unidas a través de un puente salino (tubo en forma de “U” invertido) que contiene una disolución de un electrolito inerte como  $\text{KCl}$  o  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  en un gel de agar-agar, cuyos iones no reaccionan con los iones de las disoluciones o con los electrodos y además, proporciona un medio conductor para los cationes y aniones entre los dos compartimentos<sup>[4,7]</sup>.



**Figura 1.** Esquema general que muestra la celda de Daniell [4].

Durante el curso de la reacción global, los electrones fluyen externamente desde el ánodo (electrodo de Zn) hasta el cátodo (electrodo de Cu), llevándose a cabo las siguientes semirreacciones:

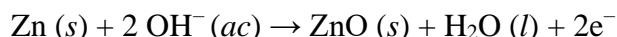
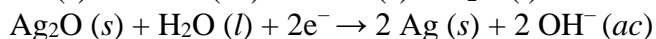


Cuando las concentraciones de las disoluciones de  $\text{ZnSO}_4$  y  $\text{CuSO}_4$  son 1.0 M respectivamente, a condiciones estándar (298.15 K y 1 bar), la celda produce 1.1 V<sup>[4]</sup>.

### Pila de óxido de plata-zinc

Este tipo particular de pila primaria seca, está constituida por un cilindro en forma de botón de acero inoxidable, y contiene en su interior un ánodo de Zn en polvo (amalgamado con Hg), inmerso en un gel de poliacrilato de sodio, y un cátodo de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (mezclado con grafito para mejorar la conductividad eléctrica), y comprimido como pastilla. Ambos electrodos están en contacto con un electrolito seco altamente alcalino de KOH o NaOH, saturado con una pasta de  $\text{Zn(OH)}_2$ . Los electrodos se encuentran separados por una membrana hecha con un polímero y un material absorbente permeable a los iones  $\text{OH}^-$  pero que retarda la difusión de las especies de Ag solubles que migran hacia el ánodo (véase la figura 2), lo que prolonga su vida útil. Las reacciones de la celda son<sup>[4,8]</sup>:

Electrodo de Zn (ánodo):

Electrodo de Ag<sub>2</sub>O (cátodo):

Reacción global:

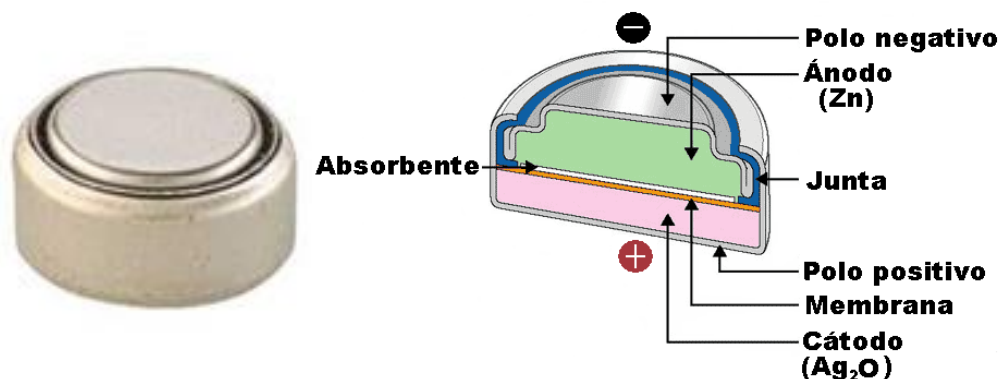
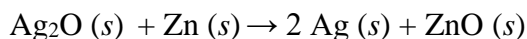


Figura 2. Esquema general de una pila comercial de Ag<sub>2</sub>O-Zn.

A condiciones estándar (298.15 K y 1 bar), esta celda produce casi 1.6 V de manera constante durante periodos de tiempo más largos que las pilas convencionales, ya que el electrodo de Zn no reacciona de forma inmediata con el electrolito alcalino. Por esta razón, y además de que se pueden fabricar de tamaño muy reducido, este tipo de dispositivos ofrecen gran confiabilidad y por ello se utilizan como fuentes de energía en relojes, calculadoras, cámaras, instrumentos de precisión y en implantes médicos como marcapasos y aparatos auditivos<sup>[9]</sup>. Una vez que terminan su vida útil, las pilas se deben manejar y tratar como residuos peligrosos, con base a la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005<sup>[10]</sup>, la Ley para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos<sup>[11]</sup>, y el Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-AA-104-SCFI-2006<sup>[12]</sup>.

## Trabajo y sus variedades

El trabajo es una función de trayectoria, la cual no depende de los estados inicial y final del sistema, y puede expresarse en general como  $\delta W = -F(r)dr$ , donde  $F$  es la fuerza generalizada y  $dr$  es un desplazamiento generalizado. En la tabla 2 se dan algunos ejemplos de los tipos de trabajo que existen<sup>[13]</sup>.

Tabla 2. Variedades de trabajo [13].

Tipo de trabajo:	$\delta W$	Donde:	Unidades (para $\delta W$ en J):
Expansión-compresión	$-P_{op}dV$	$P_{op}$ es la presión de oposición $dV$ es el cambio del volumen	Pa m <sup>3</sup>
Superficial	$\sigma dA$	$\sigma$ es la tensión superficial $dA$ es el cambio de área	N/m m <sup>2</sup>
Longitudinal	$f dL$	$f$ es la tensión $dL$ es el cambio de longitud	N m
Eléctrico	$E dq$	$E$ es la diferencia de potencial $dq$ es la variación de la carga	V C

### Diferencia de potencial (potencial eléctrico)

Es el cociente entre cambio de la energía potencial que experimenta una carga  $q$  al moverse entre dos puntos (A y B), y la magnitud de esa carga, es decir<sup>[14]</sup>:

$$V_B - V_A = \Delta V = \frac{\Delta E_p}{q} \quad (1)$$

Sin embargo, es común simbolizar a la diferencia de potencial con  $E$ , llamándole también potencial eléctrico o fuerza electromotriz (fem), resultando así la ecuación (1) como:

$$E = \frac{\Delta E_p}{q} \quad (2)$$

y en forma diferencial, tenemos que la ecuación (2) se convierte en<sup>[14,15]</sup>:

$$E = \frac{dE_p}{dq} \quad (3)$$

### Trabajo eléctrico

Es la energía que desarrolla una carga eléctrica sometida bajo la acción de un campo eléctrico al moverse de un punto A a otro B, provocando como consecuencia la disminución de su propia energía potencial. Entonces<sup>[14]</sup>:

$$dE_p = -\delta W_{elec} \quad (4)$$

y despejando  $dE_p$  de la ecuación (3) se tiene que  $dE_p = Edq$  y al sustituir en la ecuación (4)<sup>[13]</sup>:

$$\delta W_{elec} = -Edq \quad (\text{véase tabla 2}) \quad (5)$$

o bien, en forma integrada:  $W_{elec} = -qE$  (6)

Para el caso de una reacción óxido-reducción en una pila en la que se transfieren electrones de un electrodo a otro (del ánodo al cátodo), la cantidad de carga por mol de reacción  $q$  (en coulombs), está dada por<sup>[16]</sup>:

$$q = nF \quad (7)$$

En esta ecuación,  $n$  es el número de moles de electrones intercambiados en la reacción y  $F$  es la constante de Faraday, que es la carga que tiene 1 mol de electrones, es decir:

$$F = eN_A \quad (8)$$

en donde  $e$  es la carga del electrón ( $1.6022 \times 10^{-19}$  C) y  $N_A$  es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) y entonces:

$$F = (1.6022 \times 10^{-19} \text{ C})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 96\,450 \text{ C/mol}$$

A menos que lleven a cabo trabajos muy precisos, el valor de la constante de Faraday se redondea a 96 500 C/mol. En principio, la corriente eléctrica total que se genera en una celda electroquímica se puede utilizar para producir trabajo. Entonces al sustituir la ecuación (7) en la (6) se obtiene<sup>[16]</sup>:

$$W_{elec} = -nFE \quad (9)$$

La cantidad de trabajo eléctrico  $W_{elec}$  (en Joules), que realiza una celda electroquímica, es el producto del potencial eléctrico por la carga, en donde el potencial eléctrico  $E$  está dado en volts (V), mientras que la carga  $nF$  está dada en coulombs (C). Las unidades se relacionan mediante  $1 \text{ J} = 1 \text{ V} \times 1 \text{ C}$ , ya que  $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$ . El signo negativo indica que el trabajo lo realiza la celda sobre los alrededores, siempre y cuando se mantenga la convención de signos establecida<sup>[13]</sup> (véase Anexo 1).

### La energía de Gibbs: un criterio de espontaneidad y equilibrio

Con la Primera Ley de la Termodinámica para considerar el equilibrio de la energía, y la Segunda Ley para ayudar a decidir qué procesos pueden ocurrir de manera espontánea, se puede esperar razonablemente que se cuente con suficientes elementos de termodinámica para abordar con cualquier situación. Aunque en principio esta expectativa es válida, en la práctica, las ecuaciones que resultan a partir de la Segunda Ley de la Termodinámica, se deben calcular el cambio de entropía tanto para el sistema como para los alrededores, es decir<sup>[4,16]</sup>:

$$dS_{univ} = dS_{sis} + dS_{alr} \quad (10)$$

Recordando que  $dS_{univ} = 0$  para un proceso reversible y  $dS_{univ} > 0$  para un proceso irreversible (esto es, espontáneo), entonces el cambio total de entropía es:

$$dS_{univ} \geq 0 \quad (11)$$

Generalmente, sólo interesa lo que sucede dentro del sistema y no lo que ocurre en sus alrededores, sería más sencillo si se pudiera establecer criterios para el equilibrio y la espontaneidad en términos del cambio de alguna función termodinámica del sistema y no de todo el universo<sup>[16]</sup>.

Considere un sistema en equilibrio térmico con sus alrededores a una temperatura  $T$ . El cambio total de entropía es<sup>[16,17]</sup>:

$$dS_{univ} = dS_{sis} + dS_{alr} \geq 0 \quad (12)$$

pero  $dS_{alr} = \frac{\delta Q_{alr}}{T}$  entonces:

$$dS_{univ} = dS_{sis} + \frac{\delta Q_{alr}}{T} \geq 0 \quad (13)$$

Como se produce la transferencia de una cantidad infinitesimal de calor del sistema a los alrededores, entonces  $\delta Q_{alr} = -\delta Q_{sis}$  y la ecuación (13) se convierte en:

$$dS_{sis} - \frac{\delta Q_{sis}}{T} \geq 0 \quad (14)$$

Si el proceso ocurre a presión constante, entonces  $\delta Q_{sis} = dH_{sis}$  y entonces:

$$dS_{sis} - \frac{dH_{sis}}{T} \geq 0 \quad (15)$$

Multiplicando la ecuación (15) por  $-T$ , se obtiene:

$$dH_{sis} - TdS_{sis} \leq 0 \quad (16)$$

Ahora se define una función denominada energía de Gibbs  $G$  como:

$$G = H - TS \quad (17)$$

donde se observa que si  $H$ ,  $T$  y  $S$  son funciones de estado,  $G$  también lo será. Además, al igual que la entalpía,  $G$  tiene unidades de energía.

El cambio infinitesimal de la energía de Gibbs del sistema en un proceso a temperatura constante es:

$$dG_{sis} = dH_{sis} - TdS_{sis} \quad (18)$$

Se puede aplicar  $dG_{sis}$  como un criterio de equilibrio y la espontaneidad, de la siguiente forma<sup>[17,18]</sup>:

$$dG_{sis} \leq 0 \quad (19)$$

$$\Delta G_{sis} \leq 0 \quad (20)$$

que indica que cuando  $dG_{sis} < 0$ , denota un proceso espontáneo, mientras que  $dG_{sis} = 0$ , indica equilibrio a temperatura y presión constantes.

A menos que se indique otra cosa, a partir de ahora, en el análisis de los cambios de la energía de Gibbs, sólo se considerará al sistema. Por esta razón, se omitirá el subíndice  $sis$  para simplificar. En el caso de un proceso isotérmico que se lleva a cabo del estado 1 al estado 2, al integrar la ecuación (18), el cambio de energía de Gibbs para el sistema está dada por<sup>[16,17]</sup>:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (21)$$

y las condiciones de equilibrio y espontaneidad a temperatura y presión constantes son<sup>[16]</sup>:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = 0 \quad \text{sistema en equilibrio.}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad \text{proceso espontáneo (exergónico, que produce trabajo)}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 > 0 \quad \text{proceso no espontáneo (endergónico, que consume trabajo)}$$

Obsérvese que para obtener la ecuación (21), la presión debe ser constante a lo largo del proceso, y de esta forma  $Q_p = \Delta H$ , y la temperatura también. La variación de la entropía,  $\Delta S$ , está asociada con el aumento o disminución del número de estados microscópicos congruentes con un estado macroscópico dado para el sistema (medida de la aleatoriedad, orden y desorden del sistema)<sup>[18]</sup> debido a tres factores: a) dispersión de materia; b) dispersión de energía y, c) tendencia al cambio de la orientación y movimiento de las moléculas<sup>[19]</sup>.

Sin embargo, debido a que  $G$  es una función de estado,  $\Delta G$  es independiente de la trayectoria. Por lo tanto, la ecuación (21) se aplica a cualquier proceso, siempre que la temperatura y la presión sean las mismas en los estados inicial y final<sup>[16]</sup>.

La energía de Gibbs es útil porque integra a la entalpía y la entropía. A continuación, en la tabla 3 se presentan los factores que afectan al  $\Delta G$  de una reacción, considerando que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son independientes de la temperatura<sup>[16]</sup>.



**Tabla 3.** Factores que afectan a  $\Delta G$  de una reacción [4,16].

Contribución:		$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta H > 0$ reacción endotérmica	$\Delta S > 0$ incremento del número de microestados	Reacción desfavorable entálpicamente y favorable entrópicamente. Reacción favorable a altas temperaturas.
$\Delta H > 0$ reacción endotérmica	$\Delta S < 0$ disminución del número de microestados	Reacción desfavorable entálpicamente y entrópicamente. Reacción desfavorable a cualquier temperatura.
$\Delta H < 0$ reacción exotérmica	$\Delta S > 0$ incremento del número de microestados	Reacción favorable entálpicamente y entrópicamente. Reacción favorable a cualquier temperatura.
$\Delta H < 0$ reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ disminución del número de microestados	Reacción favorable entálpicamente y desfavorable entrópicamente. Reacción favorable a bajas temperaturas.

Con la información de la tabla 3, es posible predecir el comportamiento de una reacción. Si se trabaja a 1 bar, la ecuación (21) se transforma en:

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad (22)$$

En general,  $\Delta H_r^0$  y  $\Delta S_r^0$  son prácticamente independientes de la temperatura (para un intervalo de 50 K o menos), pero  $\Delta G_r^0$ , como se puede verificar en la ecuación (22), varía con la temperatura<sup>[17]</sup>. Por tal motivo, al realizar una gráfica de  $\Delta G_r^0$  como función de  $T$ , se puede hacer un ajuste lineal a estos datos, en donde la pendiente representa a  $-\Delta S_r^0$ , mientras que la ordenada al origen corresponde a  $\Delta H_r^0$ , obtenidos a condiciones estándar (298.15 K y 1 bar). Conocidos  $\Delta H_r^0$  y  $\Delta S_r^0$ , al emplear la ecuación (22), se obtiene finalmente  $\Delta G_r^0$  a 298.15 K y 1 bar.

### Relación entre el cambio de la energía de Gibbs y el trabajo

De acuerdo con la Primera Ley de la Termodinámica, la ecuación energética es:

$$dU = \delta Q + \sum_i \delta W_i \quad (23)$$

Si se supone que para un proceso dado, ocurre trabajo de expansión-compresión  $\delta W_{PV}$  y trabajo eléctrico  $\delta W_{elec}$ , entonces la ecuación (23) se convierte en:

$$dU = \delta Q + \delta W_{PV} + \delta W_{elec} \quad (24)$$

Pero  $\delta W_{PV} = -P_{op} dV$  (véase tabla 1), y para un proceso reversible  $P_{op} \approx P$  del sistema, entonces:

$$dU = \delta Q_{rev} - PdV + \delta W_{elec} \quad (25)$$

Ahora, de acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica, para un proceso reversible, la definición de un cambio infinitesimal de entropía es<sup>[16,20]</sup>:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (26)$$



y a partir de la ecuación (26),  $\delta Q_{rev} = TdS$ , que al sustituirlo en la ecuación (24) se obtiene:

$$dU = TdS - PdV + \delta W_{elec} \quad (27)$$

Recordando que la definición de entalpía es  $H = U + PV$ , entonces al sumar  $d(PV)$  a ambos miembros de la ecuación (27) se tiene:

$$dU + d(PV) = TdS - PdV + d(PV) + \delta W_{elec} \quad (28)$$

$$d(U + PV) = TdS - PdV + PdV + VdP + \delta W_{elec} \quad (29)$$

$$dH = TdS + VdP + \delta W_{elec} \quad (30)$$

Empleando la definición de energía de Gibbs (ecuación (17)),  $G = H - TS$ , por lo que al restar  $d(TS)$  en ambos miembros de la ecuación (30) se obtiene<sup>[16,20]</sup>:

$$dH - d(TS) = TdS - d(TS) + VdP + \delta W_{elec} \quad (31)$$

$$d(H - TS) = TdS - TdS - SdT + VdP + \delta W_{elec} \quad (32)$$

$$dG = -SdT + VdP + \delta W_{elec} \quad (33)$$

Si el proceso se lleva a cabo a presión y temperatura constantes, la ecuación (33) se simplifica a:

$$dG = \delta W_{elec} \quad (34)$$

y para un cambio finito<sup>[16]</sup>:

$$\Delta G \equiv W_{elec} \quad (35)$$

Esta deducción muestra que  $\Delta G$  representa el trabajo máximo diferente al de expansión-compresión que se puede obtener a  $P$  y  $T$  constantes. Para una reacción a condiciones estándar:

$$\Delta G_r^0 \equiv W_{elec} \quad (36)$$

### Cálculo de potenciales termodinámicos para reacciones químicas

#### Entalpía de reacción estándar<sup>[16]</sup>

$$\Delta H_r^0 = \sum_i n_i \Delta H_{m,f,i}^0 \text{ productos} - \sum_j n_j \Delta H_{m,f,j}^0 \text{ reactivos} \quad (37)$$

#### Energía de Gibbs de reacción estándar<sup>[16]</sup>

$$\Delta G_r^0 = \sum_i n_i \Delta G_{m,f,i}^0 \text{ productos} - \sum_j n_j \Delta G_{m,f,j}^0 \text{ reactivos} \quad (38)$$

#### Entropía de reacción estándar<sup>[16]</sup>

$$\Delta S_r^0 = \sum_i n_i S_{m,i}^0 \text{ productos} - \sum_j n_j S_{m,j}^0 \text{ reactivos} \quad (39)$$

## Medición experimental de la energía de Gibbs

Existen algunas técnicas para obtener experimentalmente las variaciones de la energía de Gibbs, midiendo algunas propiedades al sistema, entre ellas se pueden citar: el potencial eléctrico de disoluciones de electrolitos empleando electrodos específicos; la conductancia de disoluciones diluidas de electrolitos; las propiedades coligativas de las disoluciones tales como el abatimiento del punto de fusión, aumento del punto de ebullición, disminución de la presión de vapor y aumento de la presión osmótica para disoluciones de electrolitos y de no electrolitos; solubilidades; coeficientes de distribución; coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos, entre otras<sup>[21]</sup>. En esta práctica se enfocará a la medición del potencial electroquímico como función de la temperatura, para una reacción de óxido-reducción.

## Palabras clave

Reacción óxido-reducción, reacción redox, pila, celda electroquímica, potencial eléctrico, fuerza electromotriz, voltaje, diferencia de potencial, constante de Faraday, trabajo, trabajo eléctrico, trabajo máximo, energía de Gibbs de reacción estándar, entalpía de reacción estándar, entropía de reacción estándar, espontaneidad, equilibrio.

## Ecuaciones clave

$W_{elec} = -nFE^0$  Trabajo eléctrico en una pila a condiciones estándar

$\Delta G_{sis} \leq 0$  Energía de Gibbs como criterio de espontaneidad y equilibrio a  $T$  y  $P$  constantes

$\Delta G_r^0 = W_{elec}$  Relación entre la energía de Gibbs de reacción estándar con el trabajo eléctrico

$\Delta H_r^0 = \sum_i n_i \Delta H_{m,f,i}^0 \text{ productos} - \sum_j n_j \Delta H_{m,f,j}^0 \text{ reactivos}$  Entalpía de reacción estándar

$\Delta G_r^0 = \sum_i n_i \Delta G_{m,f,i}^0 \text{ productos} - \sum_j n_j \Delta G_{m,f,j}^0 \text{ reactivos}$  Energía de Gibbs de reacción estándar

$\Delta S_r^0 = \sum_i n_i S_{m,i}^0 \text{ productos} - \sum_j n_j S_{m,j}^0 \text{ reactivos}$  Entropía de reacción estándar

## Referencias bibliográficas

- [1] M. J. Smith and C. A. Vincent, *J. Chem. Educ.* 66, 2, (1989) 529-531.
- [2] P. T. Anastas and J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford Univ. Press, 1<sup>st</sup> ed., Oxford, 1998, p.160.
- [3] Facultad de Química (2020), *Programa de la asignatura de Termodinámica*. Recuperado el 14 de sept. de 2020 en: [https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2017/09/1308-Equilibrio-y-Cinetica\\_IQ.pdf](https://quimica.unam.mx/wp-content/uploads/2017/09/1308-Equilibrio-y-Cinetica_IQ.pdf)
- [4] R. Chang, *Química*, McGraw Hill, 9<sup>o</sup> ed., México, 2007, p. 131-140, 796-800, 823-832.
- [5] C. Arredondo-Sánchez, *Recuperación de metales contenidos en pilas y baterías domésticas*, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U.N.A.M., (2001) p. 3-13.
- [6] J. Castro Díaz y Ma. L. Díaz Arias, *La contaminación por pilas y baterías en México*, Gaceta Ecológica, Instituto Nacional de Ecología, No. 072, (2004) 53-74.

- [7] A. E. Saieed and K. M. Davies, *J. Chem. Educ.* 73, 10, (1996) 959-962.
- [8] M. J. Smith and C. A. Vincent, *J. Chem. Educ.* 66, 8, (1989) 683-687.
- [9] P. Atkins and L. Jones, *Chemical Principles*, Freeman, 3<sup>rd</sup> ed., New York, 2005, p. 472-473, A11-A16.
- [10] SEMARNAT (2005), Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, *Características, procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos*, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 23 de junio de 2006.
- [11] Cámara de Dip. del H. Congreso de la Unión (2007), Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, última reforma publicada en el Diario Oficial de la Federación el 19 de junio de 2007.
- [12] SCFI (2006), Proyecto de Norma Mexicana PROY-NMX-AA-104-SCFI-2006, *Especificaciones para la clasificación e identificación de pilas y baterías para el manejo ambientalmente adecuado de éstas, cuando sean desechadas*.
- [13] P. W. Atkins, *Fisicoquímica*, Addison Wesley Iberoamericana, México, 1987, p. 55.
- [14] R. A. Serway and J. E. Faughn, *College Physics*, 6<sup>th</sup> ed., Thompson, Canada, 2006, p. 498.
- [15] D. Halliday, R. Resnick and K. S. Krane, *Física*, Vol 2, CECSA, 4<sup>o</sup> ed., México, 1992, p. 67-75.
- [16] R. Chang, *Fisicoquímica*, McGraw Hill, 3<sup>o</sup> ed., México, 2008, p. 165-171, 356-357.
- [17] T. Engel and P. Reid, *Química Física*, Pearson Addison Wesley, España, 2006, p. 113-119, 239-242.
- [18] K. J. Leidler y J. F. Meiser, *Fisicoquímica*, CECSA, 1<sup>o</sup> ed., México, 2006, p. 102.
- [19] P. W. Atkins, *Atoms, electrons and change*, Scientific American Library, New York, 1991, p. 81-82.
- [20] D. W. Ball, *Physical Chemistry*, Thompson, Pacific Grove, U.S.A., 2003, p. 72, 93-94.
- [21] J. E. Desnoyers and G. Perron, *Surfactant Solutions*, Vol. 22, Macel Dekker Inc., New York, 1987, p. 12-14.