

POTENCIALES TERMODINAMICOS

POTENCIALES TERMODINAMICOS

Objetivo

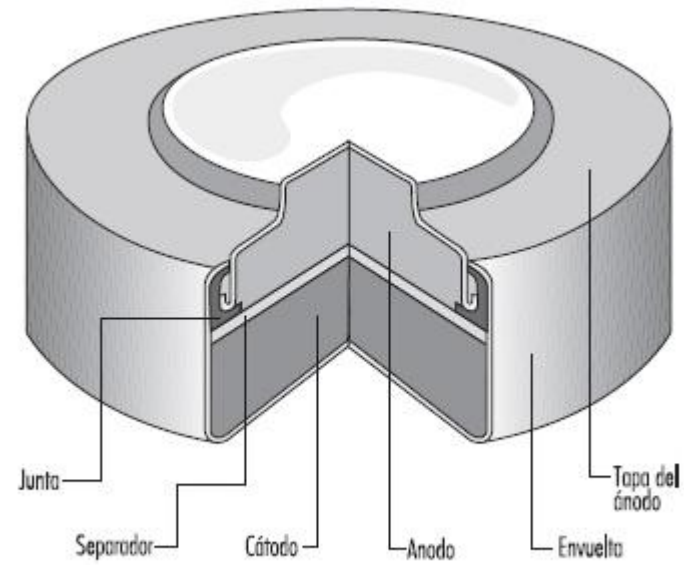
Que el alumno proporcione una interpretación física de los potenciales termodinámicos a través del estudio de una reacción de óxido-reducción, para que conozca su importancia y su aplicación en la descripción de los criterios de espontaneidad y equilibrio.

Problema



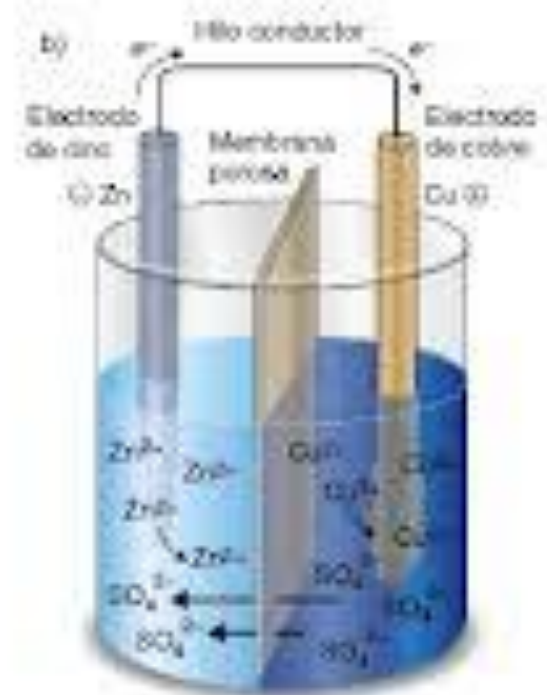
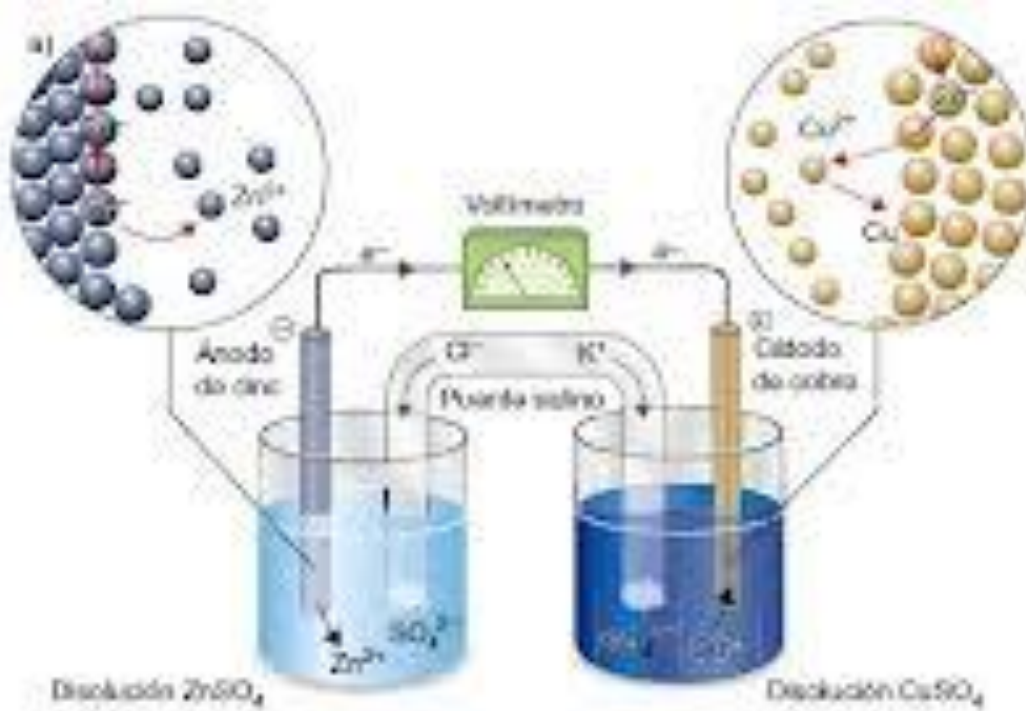
Determinar experimentalmente los potenciales termodinámicos: ΔH° , ΔG° y ΔS° a 298.15 K de una reacción de óxido-reducción que se efectúa en una pila comercial de óxido de plata-zinc (Ag_2O -Zn) y explicar su interpretación física.

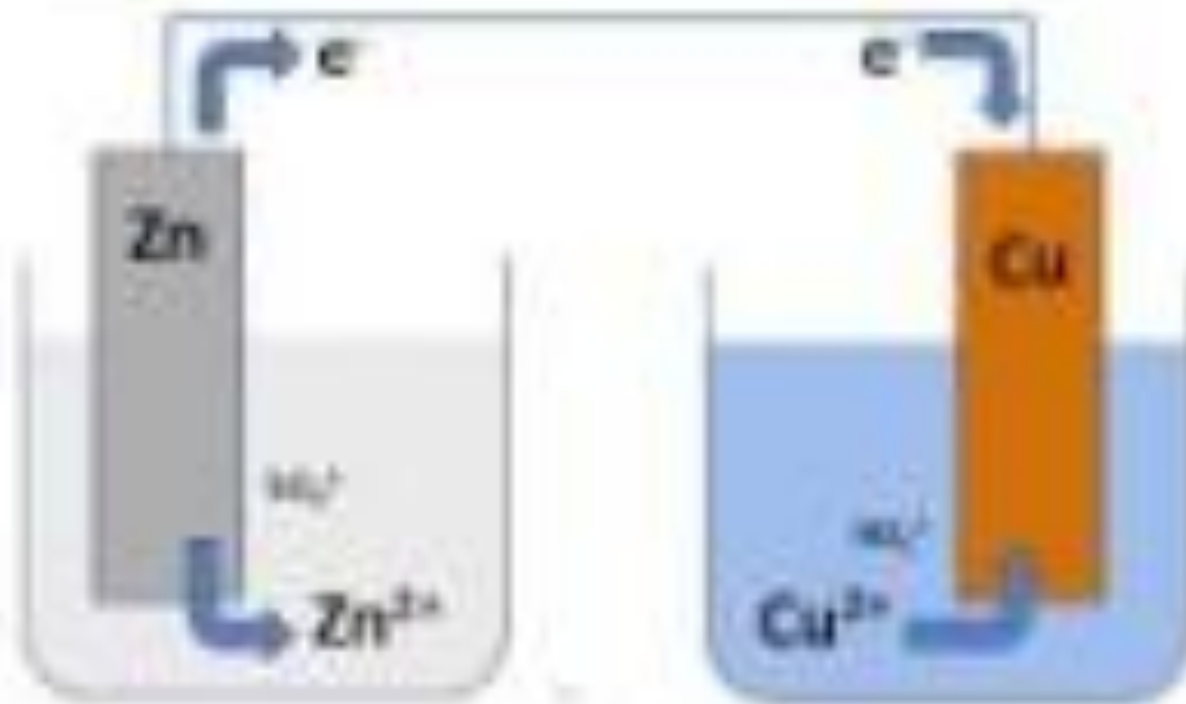
Figura 81.2 • Corte de una pila alcalina de botón.



Fuente: Eveready Battery Co.

Circuito eléctrico de una pila





Ánodo

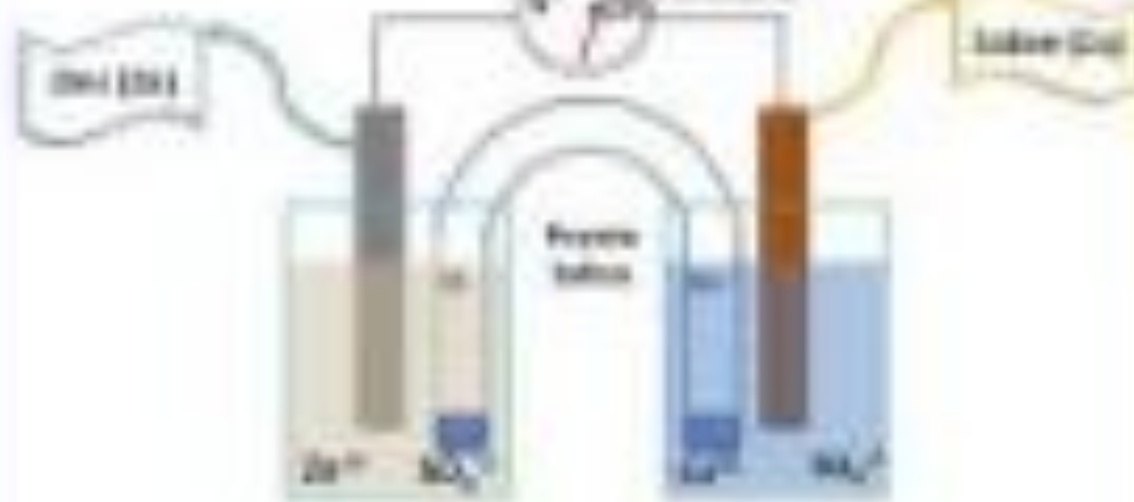
Oxidación $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

Cátodo

Reducción $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

<https://www.youtube.com/watch?v=uAPDVkt0kIM&t=48s>

Pila de Daniell



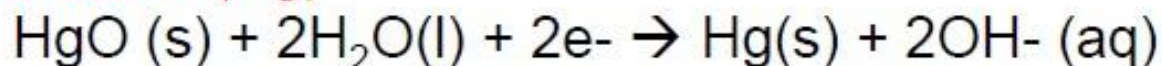
Semirreacciones de oxido reducción

$$E = 1.6 \text{ V}$$

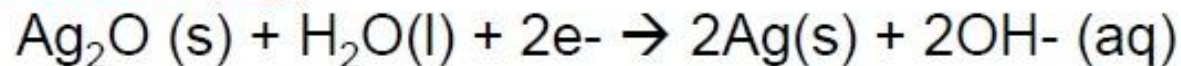
Anodo:



Catodo (Hg):



Catodo (Ag):



Potenciales termodinamicos

Thermodynamic potentials are useful for the description of non-cyclic processes.

+PV

They are used along with the **First Law of Thermodynamics**.

System work and **entropy** play a major role.

-TS

U Internal energy U = energy needed to create a system	F = U-TS Helmholtz free energy F = energy needed to create a system minus the energy you can get from the environment.
H = U+PV Enthalpy H = energy needed to create a system plus the work needed to make room for it	G = U+PV-TS Gibbs free energy G = total energy needed to create a system and make room for it minus the energy you can get from the environment.

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

$$dU = \delta Q + \sum_i \delta W_i$$

$$dU = \delta Q + \delta W_{pV} + \delta W_{elec}$$

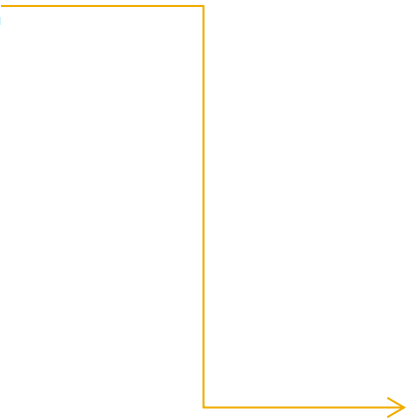
de acuerdo con la Segunda Ley de la Termodinámica

Pero $\delta W_{pV} = -P_{op}dV$

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

$$\delta Q_{rev} = TdS$$

$$dU = \delta Q_{rev} - PdV + \delta W_{elec}$$


$$dU = TdS - PdV + \delta W_{elec}$$

Recordando que la definición de entalpía es $H = U + PV$,

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

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

$$dH = TdS + VdP + \delta W_{elec}$$

Empleando la definición de energía de Gibbs

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

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

$$dG = -SdT + VdP + \delta W_{elec}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

a P y $T = \text{cte}$

$$dG = \delta W_{elec}$$

$$\Delta G = W_{elec}$$

y para un cambio finito^[17]:

Gibbs Free Energy, G

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

$$\Delta S_{\text{univ}} = \frac{-\Delta H_{\text{sys}}}{T} + \Delta S_{\text{sys}}$$



J. Willard Gibbs

Multiply through by $-T$

$$-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}}$$

$-T\Delta S_{\text{univ}}$ = change in Gibbs free energy
for the system = ΔG_{system}

Under **standard conditions** —

$$\Delta G^{\circ}_{\text{sys}} = \Delta H^{\circ}_{\text{sys}} - T\Delta S^{\circ}_{\text{sys}}$$

Material y

Reactivos:

1 pila de Ag₂O–Zn de 1.55 V

Aceite de nujol (en el matraz Erlenmeyer)

Agua

Hielo

Materiales:

1 multímetro digital con resolución $\pm 1 \times 10^{-4}$ V

1 vaso de precipitados de 1000 mL

1 vaso de precipitados de 600 mL

1 placa para agitación magnética.

1 agitador de vidrio

1 una resistencia eléctrica de tallo corto

1 Termómetro de vidrio

Equipo integrado por:

1 matraz Erlenmeyer de 250 mL

1 barra magnética

1 Tapón de hule del No 5 bihoradado

2 cables de conexión de banana (negro y rojo)

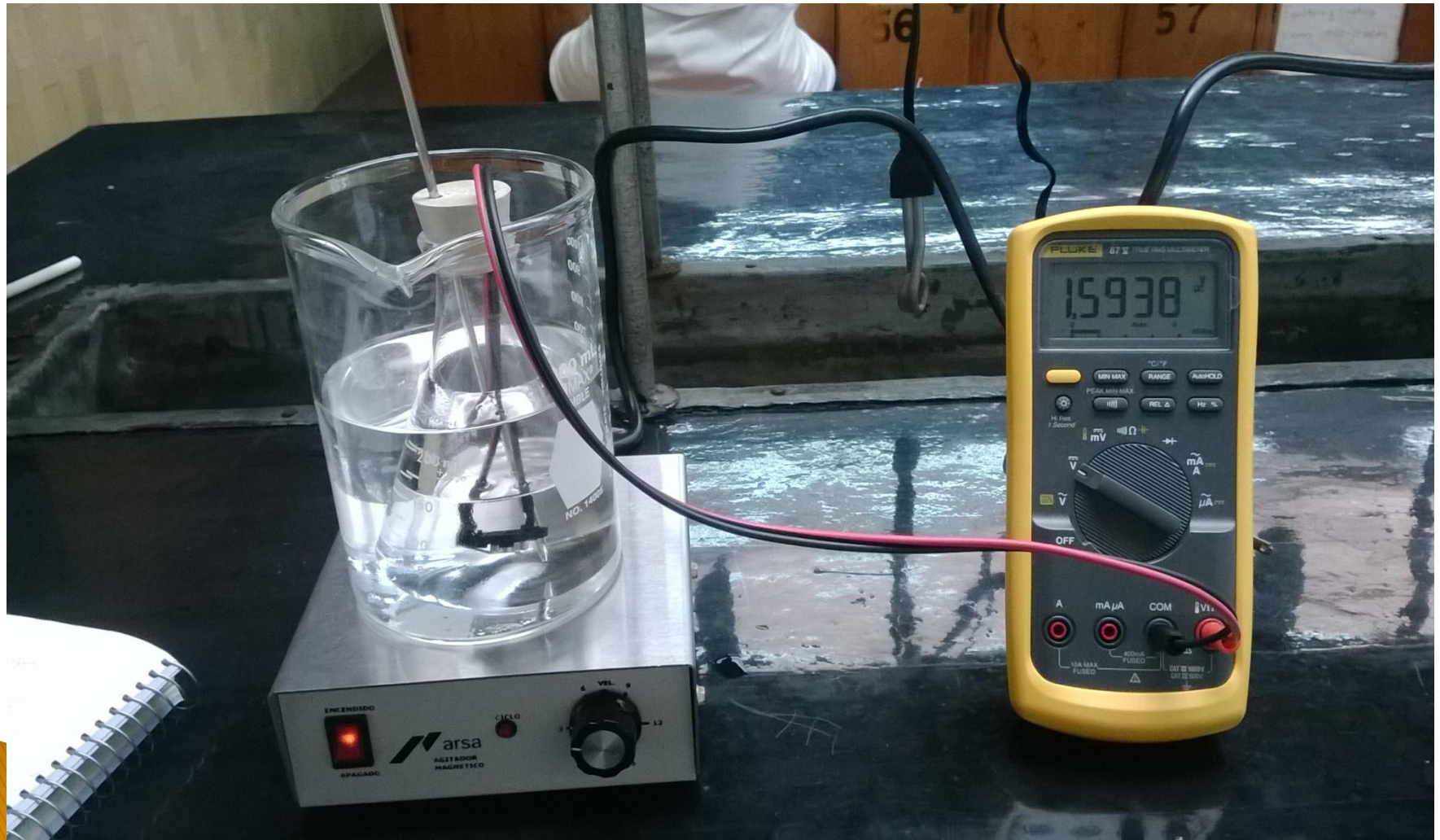
1 portapilas

1 termómetro digital con resolución $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

PROPUESTA DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

- ▶ Identificar las variables involucradas
- ▶ Plantear la hipótesis
- ▶ Proponer el diseño del experimento

Montaje del equipo



BASE DE CALCULO

▶ $We = - nFE$

▶ $n = \text{mol electrón}$

▶ $We = \Delta G$

▶

▶

$\Delta G = -\Delta S T + \Delta H$

Composición de la pila: _____ Número de serie: _____

Marca: _____

Tabla 1. Datos experimentales y calculados

[illegible]

BASE DE CALCULO

▶ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

▶ $\Delta G = -T\Delta S + \Delta H$

▶
$$\begin{array}{ccccccc} \Delta G & = & -\Delta S & T & + & \Delta H \\ \uparrow & & \uparrow & & & \uparrow \\ y & = & m & x & + & b \end{array}$$

$$\Delta G = -\Delta S T + \Delta H$$

$\downarrow$ $\downarrow$ $\downarrow$
 $y = m x + b$

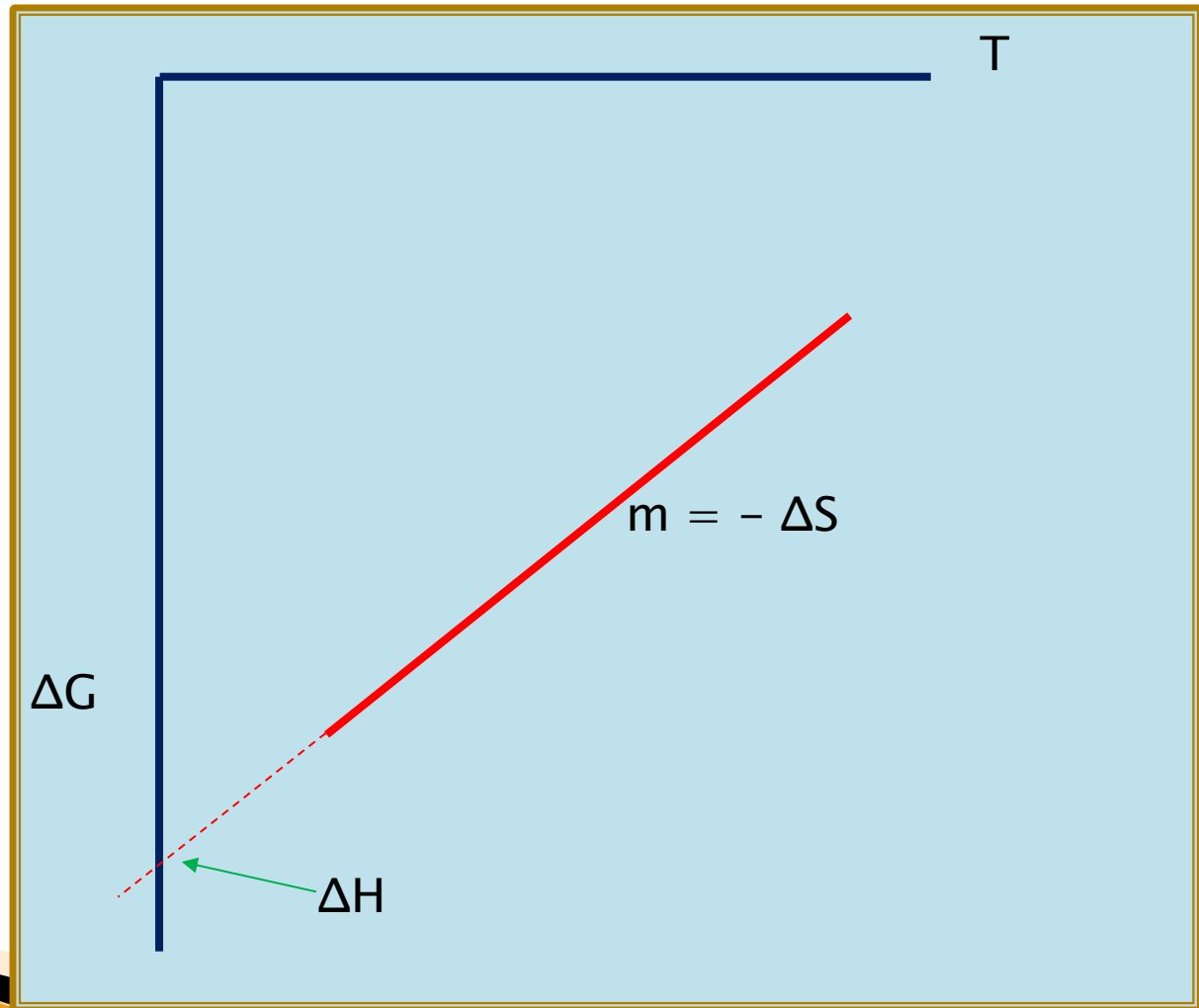


Tabla 2. Potenciales termodinámicos experimentales (en el intervalo de temperatura estudiados) y teóricos (298 K).

Propiedad	Experimental	Teórica (298K)	% de Error
ΔH°_r / (J/mol)			
ΔS°_r / (J/mol K)			

Contribución:		$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta H > 0$ reacción endotérmica	$\Delta S > 0$ incremento del desorden	Positivo a bajas temperaturas; negativo a altas temperaturas. Reacción espontánea en la dirección hacia adelante a altas temperaturas y en la dirección inversa a bajas temperaturas.
$\Delta H > 0$ reacción endotérmica	$\Delta S < 0$ disminución del desorden	Positivo a todas las temperaturas. Reacción espontánea en la dirección inversa a todas las temperaturas.
$\Delta H < 0$ reacción exotérmica	$\Delta S > 0$ incremento del desorden	Negativo a todas las temperaturas. Reacción espontánea en la dirección hacia adelante a todas las temperaturas.
$\Delta H < 0$ reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ disminución del desorden	Negativo a bajas temperaturas; positivo a altas temperaturas. Reacción espontánea a bajas temperaturas; tiende a invertirse a altas temperaturas.

$t / (^{\circ}\text{C})$	$T / (\text{K})$	$E^{\circ} / (\text{V})$	$W_{\text{elec}} / (\text{J})$	$\Delta G^{\circ} / (\text{J})$
10.0	283.15	1.5871		
20.0	293.15	1.5864		
30.0	303.15	1.5851		