



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea



EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA

Práctica laboratorio:

**“Determinación de magnitudes
termodinámicas de una reacción
redox”**



[Steve Jurvetson from Menlo Park, USA](#)

Flickr

[Creative Commons Attribution 2.0 Generic](#) license.

<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electrochemistry.jpg>

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves
Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física

PRÁCTICA LABORATORIO: “Determinación de magnitudes termodinámicas para una reacción redox”

OBJETIVO:

Determinar ΔS° , ΔG° eta ΔH° para una reacción oxidación-reducción .

MEDIDA EXPERIMENTAL:

Determinación de la **fuerza electromotriz** de una pila a diferentes **temperaturas**



Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox

FUNDAMENTO PRÁCTICO

MATERIALES

2 vaso precipitados de 150 cm³
1 matraz aforado de 100 cm³
1 pipeta graduada de 10 cm³
2 pipetas Pasteur
1 pipeteador
Una célula de vidrio en forma de H
Electrodo de Pt
Electrodo de Zn
Potenciómetro
Pila patrón
Baño termostático
Termómetro digital

SUBSTANCIAS

Sulfato de zinc (s)
Ferrocianuro de potasio (s)
Ferricianuro de potasio (s)
Cloruro potásico (ac. sat.)
Ácido nítrico-agua (2:3)



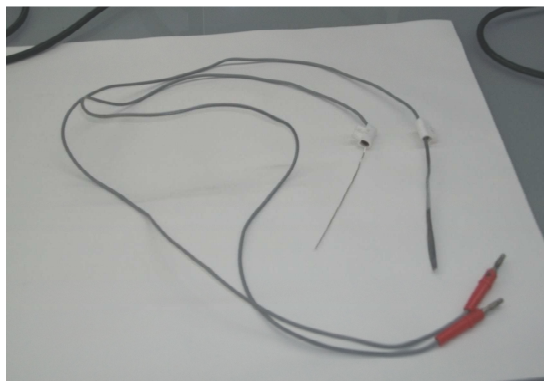
Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

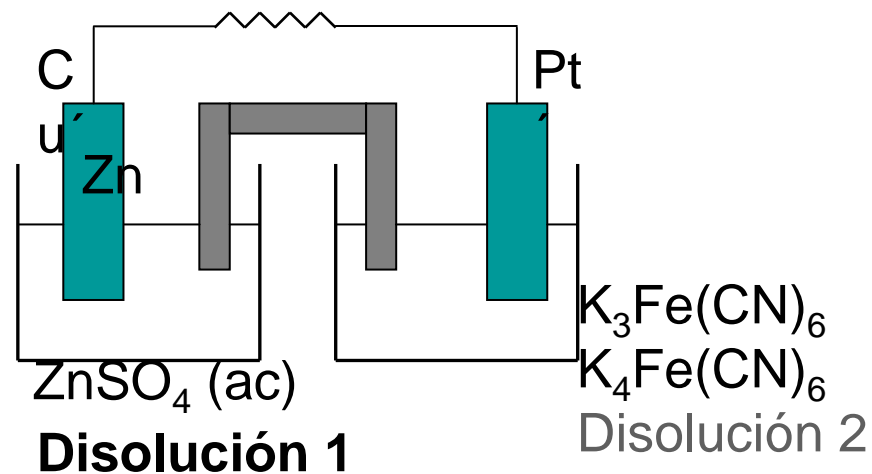
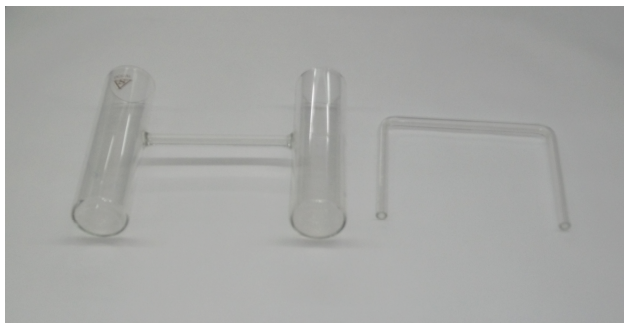
Preparar disoluciones determinando la molaridad por pesada (exactas)

	A	B	C	D
1.Disolución [ZnSO ₄]	0,8	1,0	1,3	1,5
2.Disolución [K ₃ Fe(CN) ₆]	0,08	0,10	0,13	0,15
2.Disolución [K ₄ Fe(CN) ₆]	0,08	0,10	0,13	0,15

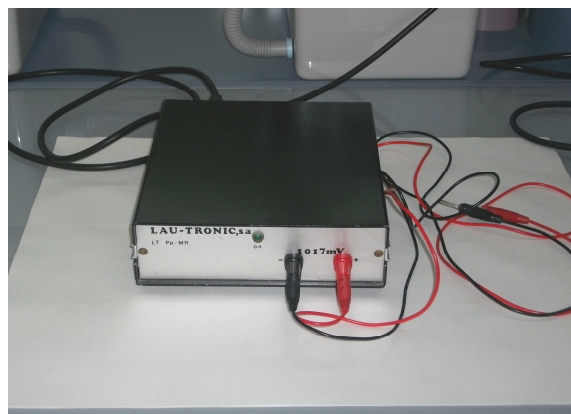
Limpiar los electrodos de Pt y Zn (emplear ácido nítrico si fuera necesario)



Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox



Ajustar potenciómetro con pila patrón



Medir f.e.m. a diferentes T^a 10-50°C (cada 5°C)



Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox

Determinación de ΔS°

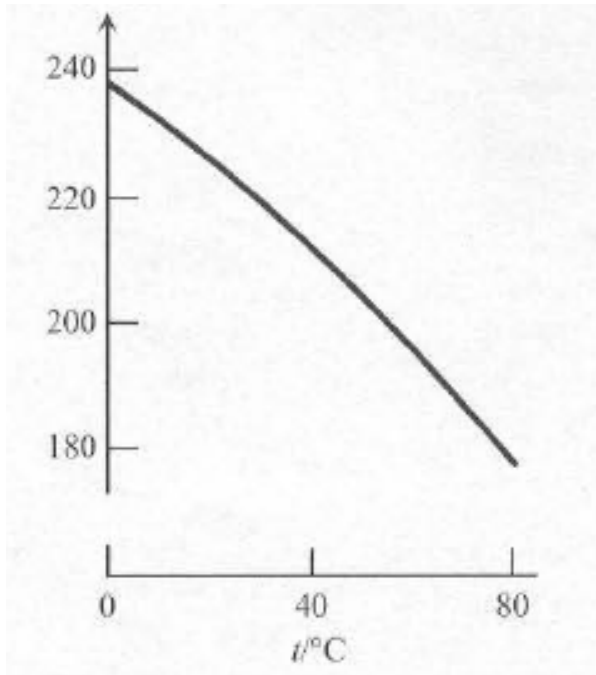
En el laboratorio se determinará ε , no ε° , pero

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{P, n_i} \approx \left(\frac{\partial \varepsilon^\circ}{\partial T}\right)_{P, n_i} = \frac{\Delta S^\circ}{nF}$$

P constante: P = P(atmosférica)

n_i constante: la pila está en equilibrio no hay reacción neta

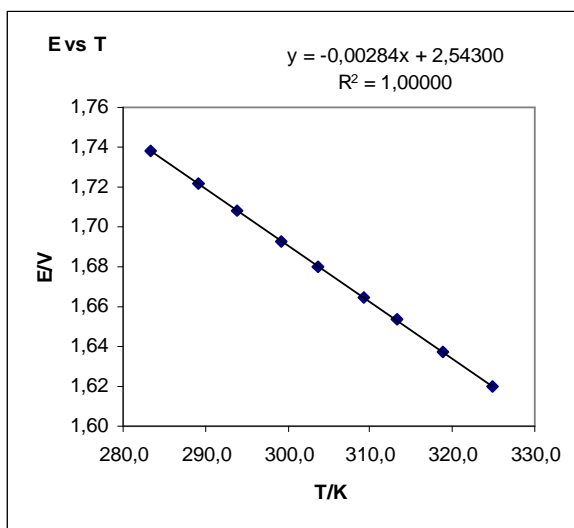
ε vs T representar (Excel)



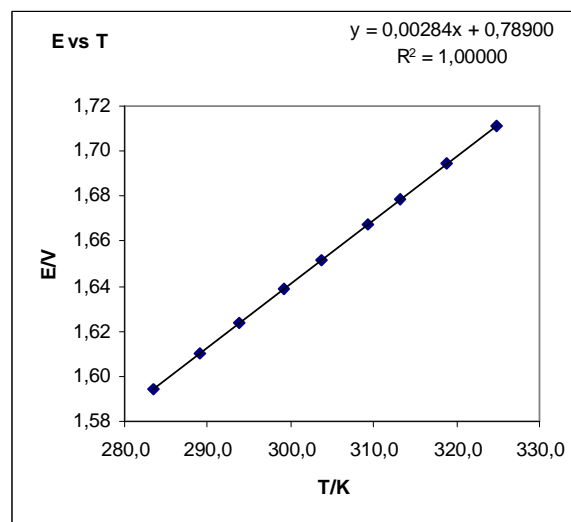
$$\text{Pendiente (a } 25^\circ \text{ C)} = \frac{\Delta S^\circ}{nF}$$

Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox

Línea recta $\rightarrow \Delta S^\circ$ constante



(A)



(B)

(A) figura: $\Delta S^\circ < 0$

(B) figura: $\Delta S^\circ > 0$

Pendiente =

$$\frac{\Delta S^\circ}{nF}$$

Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox

F: Constante de Faraday 96485 C.mol⁻¹

n:2

cátodo: $(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 1 e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}).2$

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



Determinación de ΔG^0

$$\Delta G^0 = -nF\varepsilon^0 \quad (\text{se determina a } 25,0^\circ\text{C}) \quad \varepsilon^0 = \varepsilon^0_{\text{cátodo}} - \varepsilon^0_{\text{ánodo}}$$

(tablas)

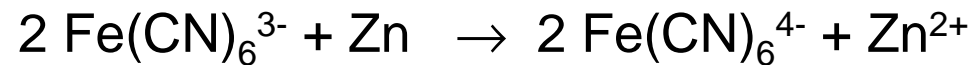
Determinación de ΔH^0

Después de conocer ΔS^0 y ΔG^0 : $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$

Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox

Relación con el Coeficiente de actividad

Usando puente salino $\varepsilon_j \approx 0$ eta f.e.e. = $\varepsilon_{\text{Nerst}} = \varepsilon_{\text{orek}}$



$$\varepsilon_{\text{Nerst}} = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} \right)^2 a_{\text{Zn}^{2+}}}{\left(a_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} \right)^2 a_{\text{Zn}}}$$

Zn sólido puro: $a_{\text{Zn}} = 1$

Como, $a_i = \gamma_i \cdot m_i$

$$\varepsilon_{\text{Nerst}} = \varepsilon^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(\gamma_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} m_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} \right)^2 \gamma_{\text{Zn}^{2+}} m_{\text{Zn}^{2+}}}{\left(\gamma_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} m_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} \right)^2}$$

Determinación de magnitudes termodinámicas de una reacción redox

$$\varepsilon_{\text{Nerst}} = \varepsilon^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(m_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} \right)^2 m_{\text{Zn}^{2+}}}{\left(m_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} \right)^2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\left(\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} \right)^2 \gamma_{\text{Zn}^{2+}}}{\left(\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} \right)^2}$$

25,0°C-tan: ε (de la gráfica), ε° (de las tablas), n y m conocidas :

Se puede
determinar el
cociente:

$$\frac{\left(\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}} \right)^2 \gamma_{\text{Zn}^{2+}}}{\left(\gamma_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}} \right)^2}$$

Usando la teoría Debye eta Hückel se puede determinar también $\gamma_{\text{Zn}^{2+}}$

$$\gamma_{\text{Zn}^{2+}} \approx \gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$$