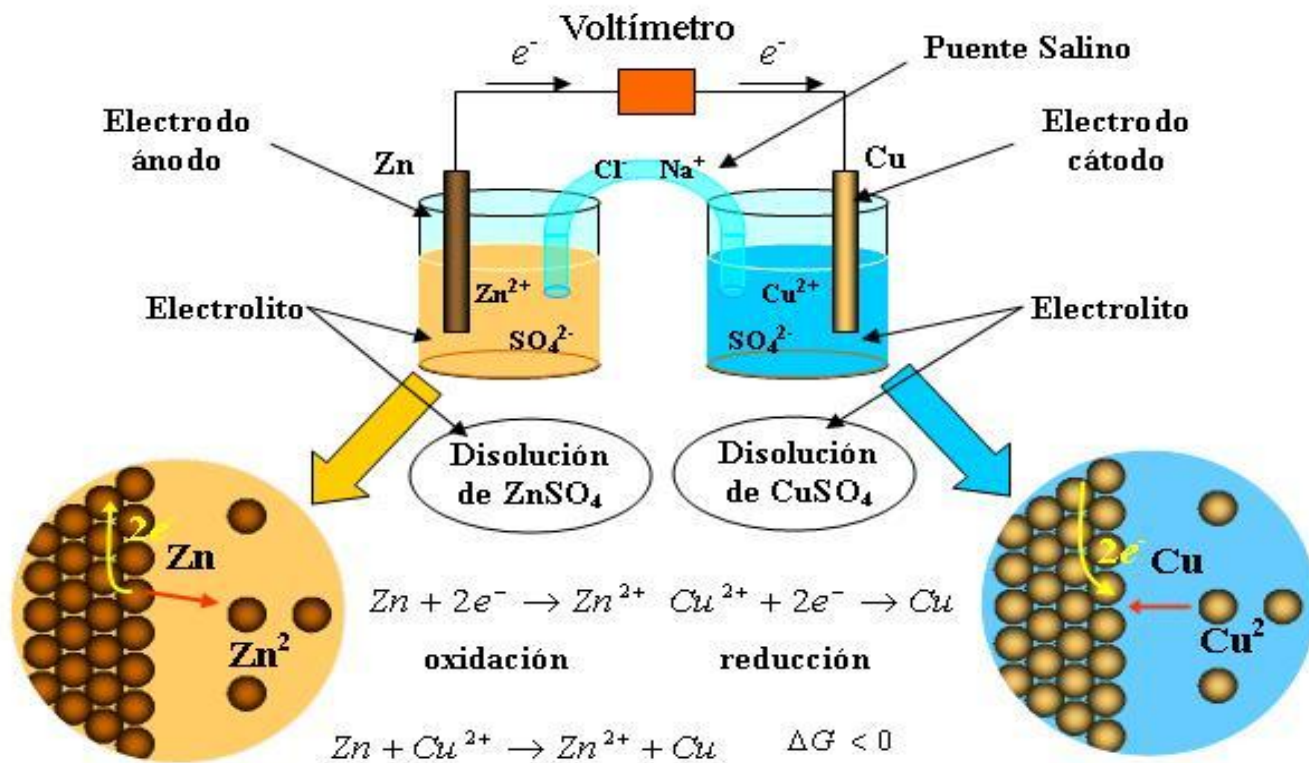


## VI. OREKA ELEKTROKIMIKOA

### P8. $\Delta S^0$ , $\Delta G^0$ et $\Delta H^0$ Magnitude Termodinamikoen Determinazioa

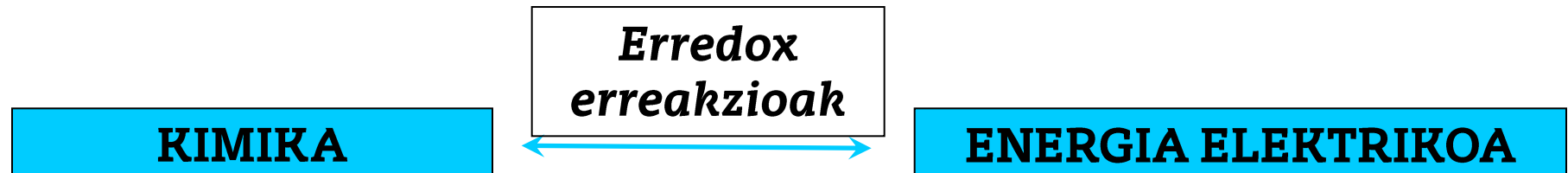


Esperimentazio Kimika Fisikoan

Open Course Ware

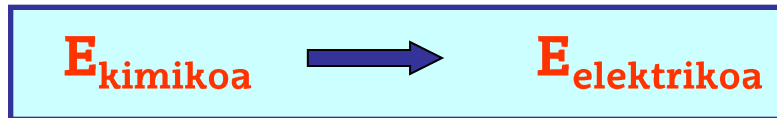
<http://ocw.ehu.es/course/view.php?id=207>

# GINARRI TEORIKOA

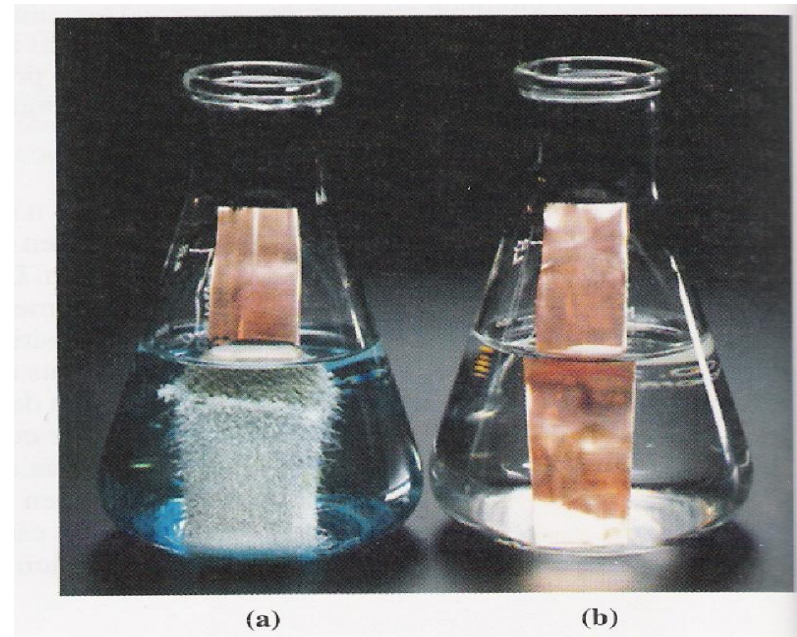
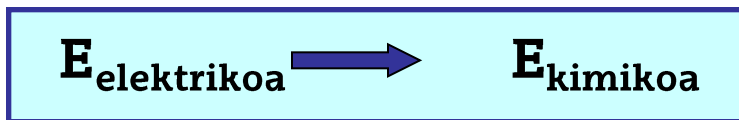


**Zelula Elektrokimikoen Sailkapena:**

**a) PILA GALBANIARRAK:**

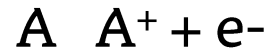


**b) ZELULA ELEKTROLITIKOAK:**



❖ Erredox Erreakzioak

Elektroiak trukutzen dira hurrengo erdierreakzio bikotearen bidez:

Oxidazioa

elektroiak askatu (erreduzitzailea)

Erredukzioa

elektroiak hartu (oxidatzailea)

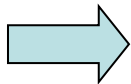


## Potentzial elektrokimikoa

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \mu_j^\alpha + \Phi^\alpha Z_j F$$

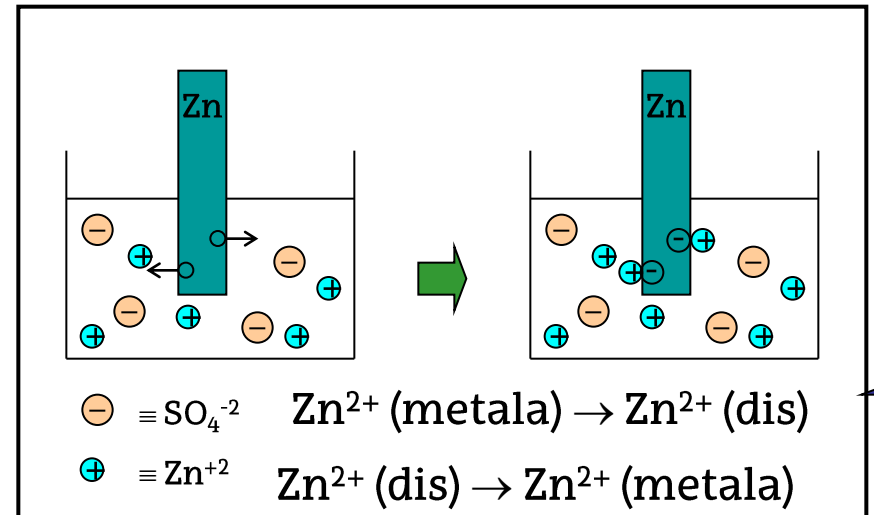
Orekan:

$$\tilde{\mu}_j^\alpha = \tilde{\mu}_j^\beta$$



$$\mu_j^\alpha - \mu_j^\beta = (\Phi^\beta - \Phi^\alpha) Z_j F$$

Sistema Elektrokimikoa

ZnSO<sub>4</sub> dis. / Zn hagaxka bat uretan

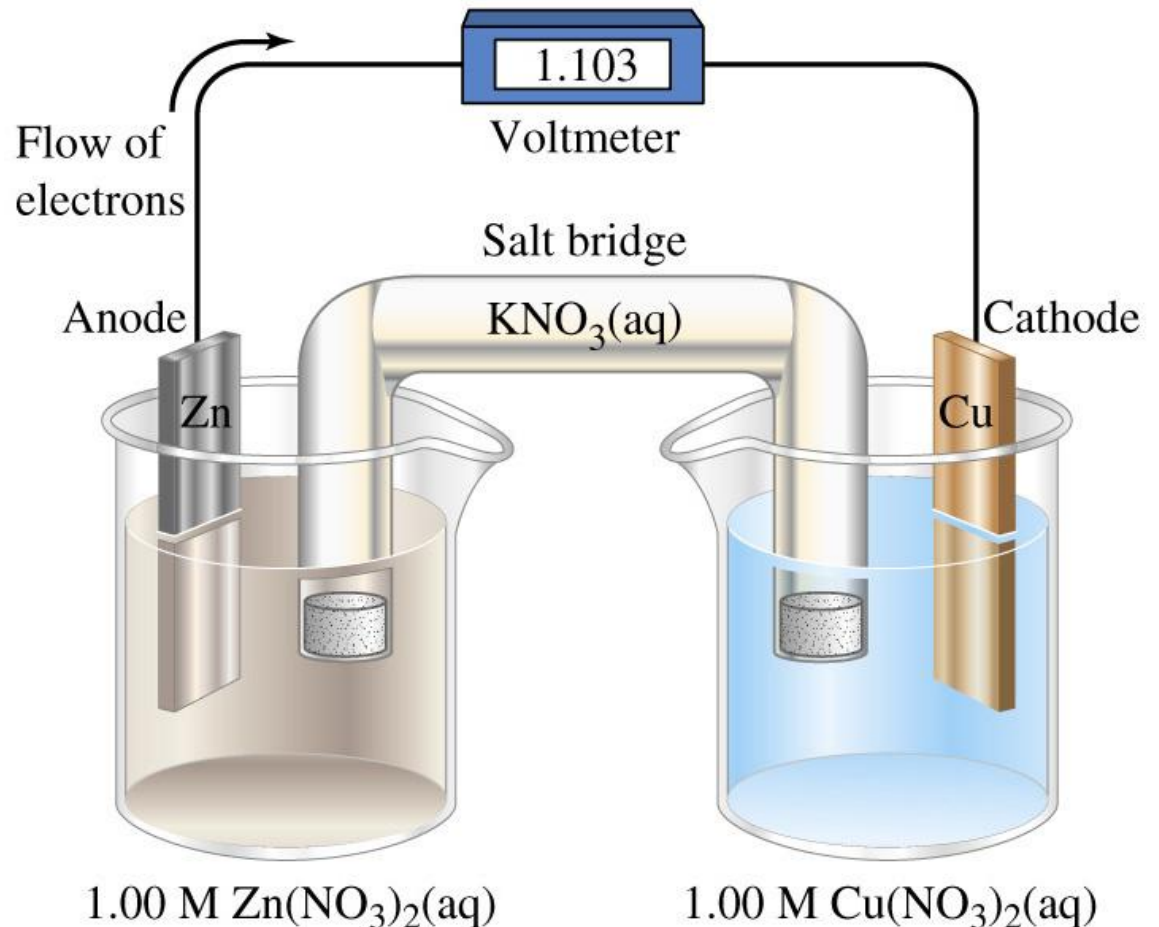
## ❖ Zelula Elektrokimikoak → Zelula Galbaniarra

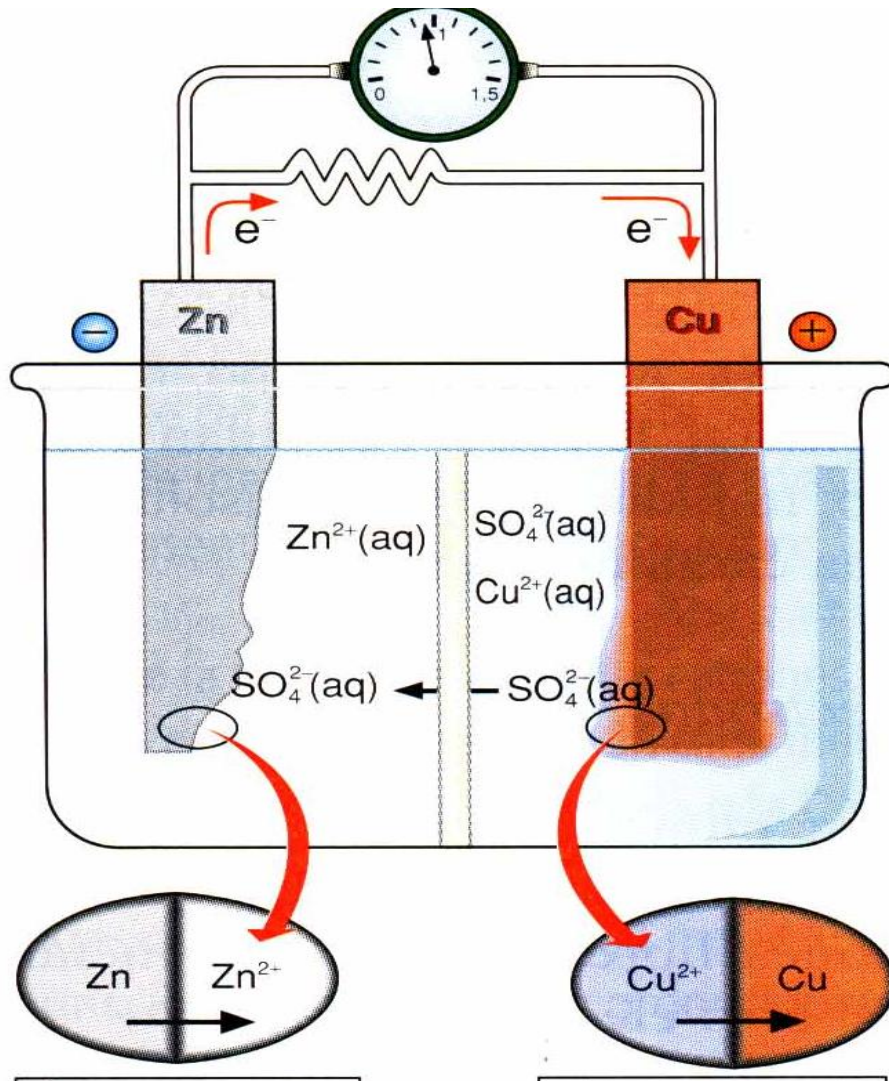
Sistema heterogeneo: bi eroale metaliko (elektrodoak aktiboak edo geldoak) beste eroale ioniko batekin (elektrolitoa; gatzak disoluzioan edo funditua, edo solido ionikoak) kontaktuan.

Faseen artean potentzial elektrikoaren diferentzia sortzen da

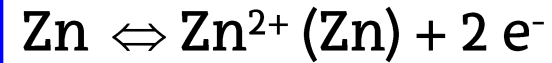
### PILA GALBANIARRAK

#### Daniell Pila





Ezkerraldean: Zn metala oxidatzeko joera  
**ANODO**

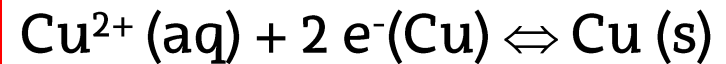


$\Phi_{\text{ZnSO}_4} - \Phi_{\text{Zn}}$  sortzen da

$\text{Zn} \rightarrow$  karga negatibo

$\text{ZnSO}_4 \rightarrow$  karga positibo

Eskuinaldean: Cu metala erreduzitzeko  
Joera **KATODO**



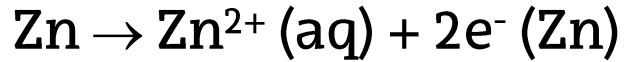
$\Phi_{\text{CuSO}_4} - \Phi_{\text{Cu}}$  sortzen da

$\text{Cu} \rightarrow$  karga positibo

$\text{CuSO}_4 \rightarrow$  karga negatibo

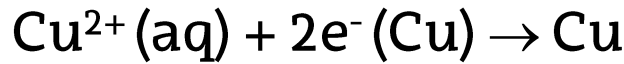


Oxidazioa

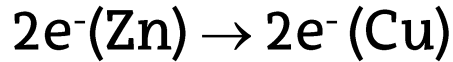


Anodoa (anioiak etortzen dira)  $-$

Erredukzioa



Katodoa (katioiak etortzen dira)  $+$

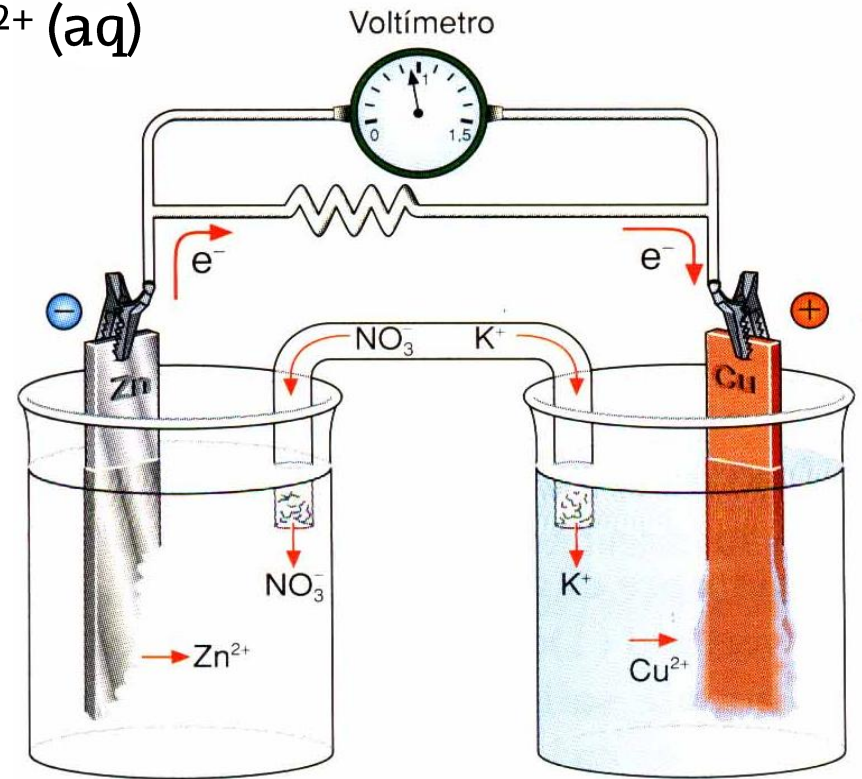
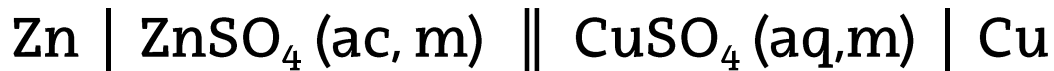


$\text{e}^{-}$ -fluxua (anodotik katodora)

Erredox-erreakzioa  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

Gatz-zubia ioien kargak konpensatzeko.

Elektroien mugimenduaren ondorioz elektrizitatea (Indar elektroeragile,  $\epsilon$  edo  $\varepsilon$ ) sortzen da (baltimetro edo potentziometro neurtu ahal da) erreakzio kimikotik.



Movimiento de los cationes en el interior de la pila

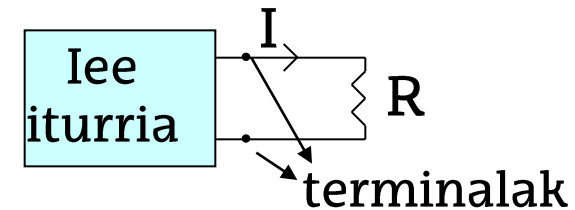
Movimiento de los aniones en el interior de la pila

$$\varepsilon = \varepsilon(\text{eskuin}) - \varepsilon(\text{ezker}) = \varepsilon(\text{katodo}) - \varepsilon(\text{anodo})$$

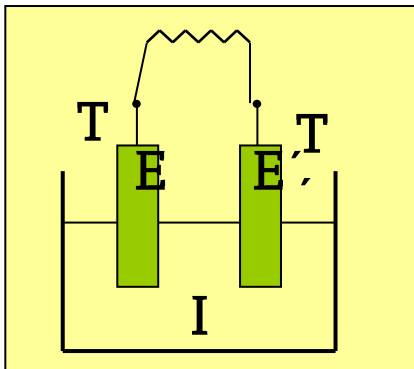
## ❖ Indar Elektroeragilearen Neurketa Esperimentala

Pila baten terminalen artean dagoen potentzial-diferentzia, zirkuito irekian (korronte elektrikorik zirkulatzen ez duenean), pila horren indar elektroeragile da

$$\Delta\Phi = I R$$



### □ Boltmetro

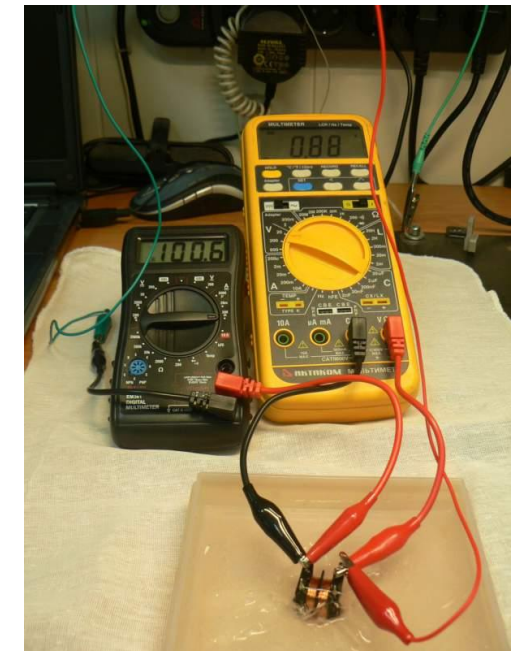


$T, T' \equiv$  terminalak  
 $E, E' \equiv$  elektrodoak  
 $I \equiv$  eroale ionikoa

Zirkuitua voltmetroz ixtean  $I$  intentsitatea duen korrontea zirkulatuko litzateke eta horren kontra bi erresistentziak: Voltmetroarena ( $R_v$ ) eta Zelularena  $R_z$

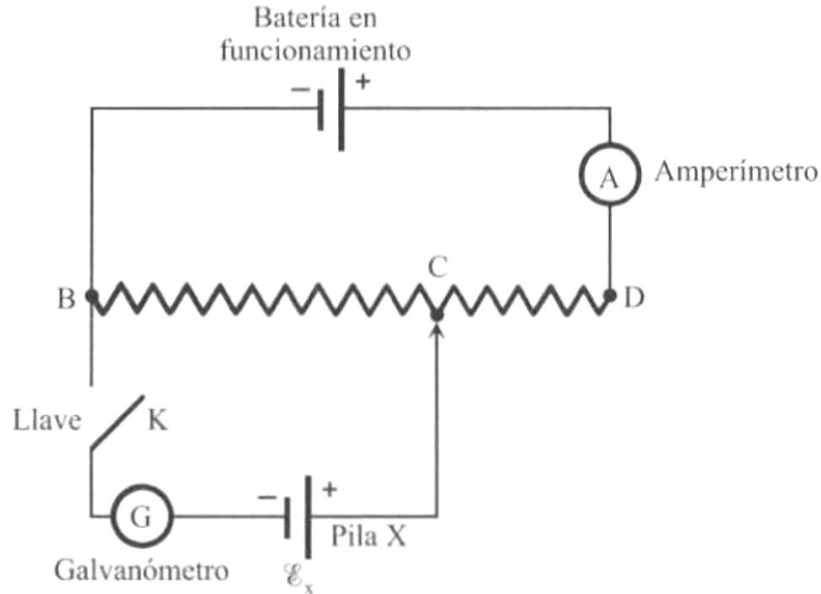
$$\Delta\Phi = I (R_v + R_z)$$

Bakarrik  $R_v \gg R_z$  denean pilaren  $\Delta\Phi$  neurtzeko



## □ Potentziometroa (Aurkatasun edo Poggendorf metodoa)

Korronte (I) arbuigarria daraman boltimetro elektronikoa



Aldatzen dugu G Galbanometroak (BD erresistentzia aldakorra) zero korrontea markatu arte (**pila patroia**)

CXB erresistentziaren zeharreko potentzial-diferentzia zelularen terminalen artekoaren berdina da. Azken hau definizioz zelularen iee-a da.





## ❖ Indar Elektroeragilearen Determinazio Teorikoa (Nernst)

Oreka-baldintza sistema elektrokimikoan:

$$\sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad \longrightarrow \quad 0 = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = \sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) + \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i$$

$$\sum_{e^-} \nu(e^-) \tilde{\mu}(e^-) = nF(\Phi_{\text{esku}} - \Phi_{\text{ezker}}) = nF\varepsilon$$

Lan elektrikoa

$$-nF\varepsilon = \sum_i \nu_i \mu_i \quad \longleftarrow \quad -nF\varepsilon = \sum_i \nu_i \mu_i + F \sum_i \nu_i z_i \Phi$$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \sum_i \nu_i \ln a_i = \Delta G^\circ + RT \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]$$

$$\varepsilon = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}] \quad \longrightarrow \quad \boxed{\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln [\prod_i (a_i)^{\nu_i}]} \quad \text{Nernst}$$

$\varepsilon^\circ \equiv$  erreakzioaren potentzial estandarra

$$\varepsilon = - \frac{\Delta G}{nF}$$

	$\Delta G$	$\varepsilon$
<b>Espontaneoa</b>	$< 0$	$> 0$
<b>Oreka</b>	$= 0$	$= 0$
<b>Ez espontaneoa</b>	$> 0$	$< 0$

Aktibitatea molalitate eskalan ( $a = g\ m$ )

$$a = 1 \rightarrow \varepsilon = \varepsilon^0$$

$\varepsilon^0$  taulatuta 298 k-tan (erreduzio potentzial taulak)

- $P = 1$  bar bada,  **$a$  (solidoak) = 1**
- gasentzat,  $a(H_2) = f(H_2) / P^\circ$  Hurbilketa ( $P \approx 1$  bar),  **$f(H_2) = P(H_2) = a(H_2)$**

- elektrolitoentzat,  $M_{v+} X_{v-}$ ,  $a_i = (a_+)^{v+} (a_-)^{v-} = (v_+)^{v+} (v_-)^{v-} (\gamma_i m_i/m^0)^{v+ + v-}$

**Debye- Huckel**  
Ur disoluzioan

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,510 z_+ |z_-| \frac{(I_m)^{1/2}}{1 + I_m^{1/2}}$$

$(I_m < 0.1 \text{ mol/kg})$

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,510 z_+ |z_-| (I_m)^{1/2}$$

$(I_m < 0.01 \text{ mol/kg})$

**Davies**  
Enpirikoa

$$\log \gamma_{\pm} = - 0,51 z_+ |z_-| \left[ \frac{(I_m)^{1/2}}{1 + (I_m)^{1/2}} - 0,30 (I_m) \right]$$

Indar ionikoa  $I = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j$

❖ *Magnitude Termodinamikoan Determinazioa*

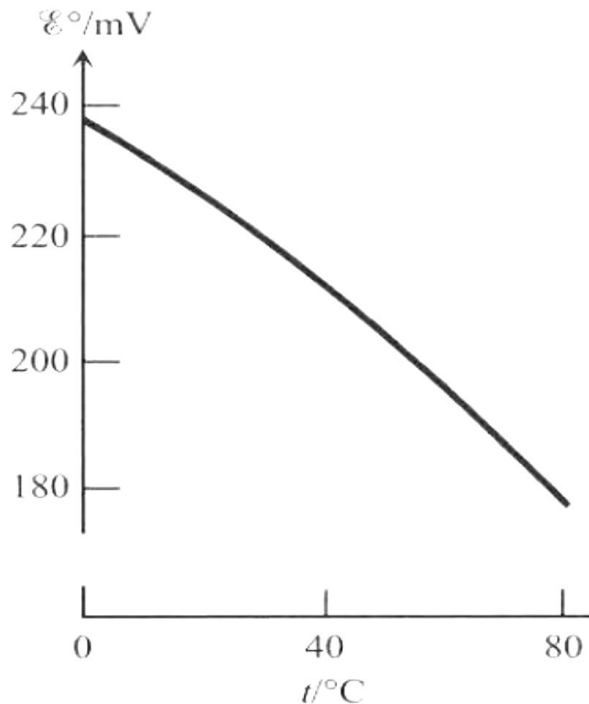
i.e.e. -ren neurketatik ➡

 $(\partial \Delta G / \partial T)_P = -\Delta S$  denez ➡  
 $(dG = VdP - SdT)$ 
 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$  ➡

$$\Delta G^0 = -(nF\varepsilon^0)$$

$$\Delta S^0 = nF \left( \frac{\partial \varepsilon^0}{\partial T} \right)_P$$

$$\Delta H^0 = -nF\varepsilon^0 + nFT \left( \frac{\partial \varepsilon^0}{\partial T} \right)_P$$



Berdin baldintza ez-estandarretan

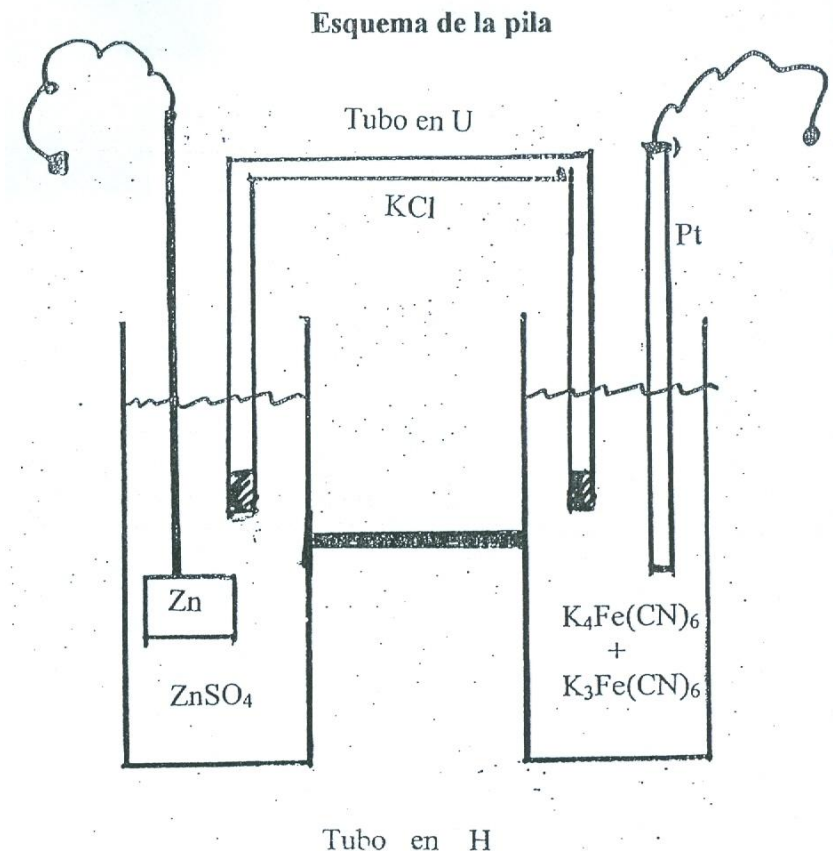
Normalean  $\Delta S$ -ren menpekotasuna tenperaturarelin oso txikia eta datuak zuzen batera ondo doitzen dira

$$\varepsilon = 0.0 + m T \quad \text{non } m = \Delta S^0 / nF$$

*Informazio gehiago Kimika Fisika I*  
*5º Gaia. Oreka Elektrokimikoa*

# PROZEDURA

- Prestatu 1D ( $\text{ZnSO}_4$ ) eta 2D ( $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$  eta  $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) disoluzioak molalitatea erabiliz eta pisatuz (*tara botoia sakatu barik*). Birkalkulatu benetako kontzentrazioak hidratazio ura kontuan hartuz
- Garbitu elektrodoak eta prestatu gatz-zubia (U-hodia KCl-z beteta) burbuiarik gabe
- Ondoko eskema jarraituz prestatu pilaren muntaia (H-zelula). Horretarako hodiak estali parafinaz eta zulatu parafina U-hodia (gatz zubia) eta elektrodoak sartzeko.
- Sartu ur bainuan  $10\text{ }^\circ\text{C}$ -tan (izotza) eta itxaron tenperatura egonkortu arte
- Doitu potentziometroaren zeroa pila patroia erabiliz





- Neuritu pilaren indar elektroeragilea potentziometroa erabiliz eta temperatura horretan ( $\varepsilon$ -ren balio irakurketa 3 min edo konstante mantentzen denean).
- Errepikatu prozesu hauek baina bainuaren tenperatu aldatuz 5 °C (10°C-50°C) tartean.
- $\varepsilon$  vs T irudikatuz determinatu  $\Delta S^0$  ( $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \approx \frac{\partial \varepsilon^0}{\partial T}$ ) eta extrapolazioz (hobeto erregresio linealez)  $\varepsilon$  25°C-tan.
- Taulak erabiliz determinatu  $\varepsilon^0$  25 °C-tan eta gainontzeko propietate termodinamiko estandarrak ( $\Delta H^0$  eta  $\Delta G^0$ ).
- Aurreko datuekin 25 °C-tan ( $\varepsilon$  eta  $\varepsilon^0$ ) eta  $\gamma_{\pm}(\text{Zn}^{+2}) \approx \gamma_{\pm}(\text{ZnSO}_4)$  (Debye-Huckel  $I_m < 0.1 \text{ mol/kg}$ ) ezagutuz, determinatu  $\gamma(\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4})/\gamma(\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3})$  erlazioa.