

ESTUDIO METROLÓGICO EN LA DETERMINACIÓN DE LOS POTENCIALES TERMODINÁMICOS EN UNA PILA COMERCIAL

Gerardo O. Hernández S. y Ángeles Olvera, T.

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México

Av. Universidad 3000 Colonia Copilco Universidad C.P. 04510 México D.F.

Teléfono (55) 56223759 ext. 108, correo electrónico: omar.termo@hotmail.com; maot@servidor.unam.mx

Resumen: Se aplica un estudio metrológico a un experimento propuesto para una práctica de laboratorio de termodinámica, con el propósito de evaluar si este es técnicamente adecuado para lograr el aprendizaje de los alumnos. El estudio consiste en evaluar los factores metrológicos que aseguren que el trabajo experimental cumple con los objetivos académicos propuestos que son la determinación experimental de los potenciales termodinámicos a 298,15 K y 1 bar (ΔH° , ΔG° y ΔS°) de una reacción de óxido-reducción en una pila comercial de óxido de plata-zinc ($\text{Ag}_2\text{O-Zn}$), con la finalidad de comprender la relación matemática entre los potenciales termodinámicos, su interpretación física y su aplicación en la descripción de los criterios de espontaneidad y equilibrio termodinámico.

1. INTRODUCCIÓN

Con frecuencia los resultados experimentales que se obtienen en las prácticas de laboratorios de enseñanza no son controlados de manera estricta y los resultados que arrojan estos experimentos no son los esperados, y esto trae como consecuencia que no se logre el aprendizaje. Con la finalidad de contar una práctica controlada que facilite lograr el objetivo académico a pesar de los errores y posibles inconsistencias e introducir el control metrológico en un laboratorio de enseñanza se diseñó una práctica para la clase de Termodinámica. El objetivo académico es comprender la relación matemática entre los potenciales termodinámicos, su interpretación física y su aplicación en la descripción de los criterios de espontaneidad y equilibrio termodinámico.

Los potenciales termodinámicos se obtuvieron a partir de datos de la variación de la energía de Gibbs como función de la temperatura (283,15 a 313,15) K a presión constante. Se determinaron experimentalmente los valores promedio de los tres potenciales termodinámicos (ΔH° , ΔG° y ΔS°) a 298,15 K y 1 bar.

Los controles metrológicos realizados fueron en el trabajo del profesor y los alumnos, el método de medición, los instrumentos y equipo, manejo de los elementos de medición y el resultado^[1].

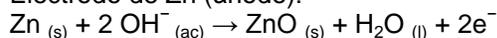
Los parámetros metrológicos usados fueron la incertidumbre, la precisión, la exactitud, la linealidad y la homocedasticidad.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

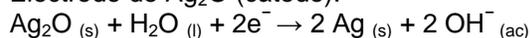
2.1. Pila de óxido de plata-zinc

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 Ag_2O (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 Zn(OH)_2 . Los electrodos se encuentran separados por una membrana hecha con un polímero y un material absorbente permeable a los iones OH^- pero que retarda la difusión de las especies de Ag solubles que migran hacia el ánodo (véase la figura 1), lo que prolonga su vida útil. A condiciones estándar (298,15 K y 1 bar), esta pila produce un voltaje de 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 se utilizan como fuentes de energía en relojes, calculadoras, cámaras, instrumentos de precisión y en implantes médicos como marcapasos y aparatos auditivos^[2]. Las reacciones dentro de la pila son^[3,4]:

Electrodo de Zn (ánodo):



Electrodo de Ag_2O (cátodo):



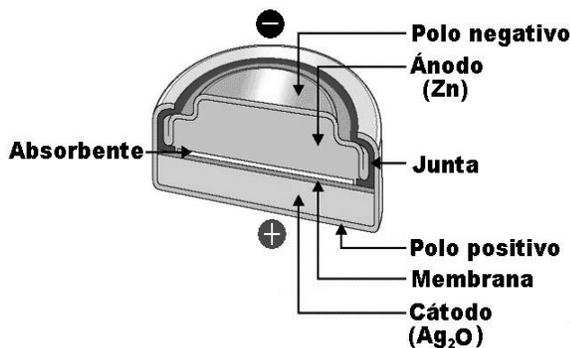
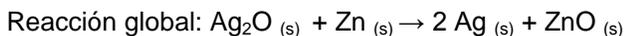


Figura 1. Esquema del interior de la pila seca comercial de óxido de plata-zinc ($\text{Ag}_2\text{O-Zn}$).

2.2. Energía de Gibbs, entalpía y entropía

La variación de la energía de Gibbs en una reacción es útil porque es un criterio de espontaneidad y equilibrio a temperatura y presión constantes en procesos reversibles^[5,6]:

$$\Delta G \leq 0 \tag{1}$$

Esto indica que cuando $\Delta G < 0$, denota un proceso espontáneo, mientras que $\Delta G = 0$, indica equilibrio termodinámico a temperatura y presión constantes.

Por otra parte, ΔG es importante porque incorpora a las variaciones de entalpía y de entropía, de acuerdo con la siguiente ecuación^[5,6]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{2}$$

Obsérvese que para obtener la ecuación (2), la temperatura y la presión deben ser constantes a lo largo del proceso, y de esta forma el calor transferido a presión constante equivale a la variación de la entalpía ($Q_p = \Delta H$)^[5]. La variación de la entropía, ΔS , 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)^[7] 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^[8].

En la tabla 1 se presentan los factores que afectan al ΔG de una reacción, considerando que ΔH y ΔS son independientes de la temperatura, lo que permite predecir el comportamiento de una reacción química.

Si se trabaja a 1 bar, mediante la siguiente ecuación se pueden tener los valores de los potenciales termodinámicos^[5]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \tag{3}$$

Tabla 1. Factores que afectan a ΔG de reacción^[5,6].

Contribución:		$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta H > 0$ reacción endotérmica	$\Delta S > 0$ incremento del desorden	Reacción desfavorable entálpicamente y favorable entrópicamente. La reacción es más espontánea a altas temperaturas.
$\Delta H > 0$ reacción endotérmica	$\Delta S < 0$ disminución del desorden	Reacción desfavorable entálpicamente y entrópicamente. La reacción es no espontánea a cualquier temperatura.
$\Delta H < 0$ reacción exotérmica	$\Delta S > 0$ incremento del desorden	Reacción favorable entálpicamente y entrópicamente. La reacción es espontánea a cualquier temperatura.
$\Delta H < 0$ reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ disminución del desorden	Reacción favorable entálpicamente y desfavorable entrópicamente. La reacción es más espontánea a bajas temperaturas.

Las indicaciones en la tabla 1 son aplicables también para los tres potenciales termodinámicos a condiciones estándar. En general, ΔH^0 y ΔS^0 son prácticamente independientes de la temperatura (para un intervalo de 50 K o menos), pero ΔG^0 , como se puede verificar en la ecuación (3), varía con la temperatura. Por tal motivo, al realizar una gráfica de ΔG^0 como función de T , se puede hacer un ajuste lineal a estos datos, en donde la pendiente representa a $-\Delta S^0$, mientras que la ordenada al origen representa a ΔH^0 , obtenidos a condiciones estándar (298,15 K y 1 bar). Conocidos ΔH^0 y ΔS^0 ,

al emplear la ecuación (3) se obtiene finalmente ΔG^0 a 298,15 K y 1 bar. Esta deducción muestra que ΔG^0 representa el trabajo máximo diferente al de expansión-compresión que se puede obtener a P y T constantes. Para una reacción electroquímica a condiciones estándar^[5]:

$$\Delta G^0 = W_{elec} \quad (4)$$

La corriente eléctrica total que se genera en una pila se puede utilizar para producir trabajo mediante la siguiente ecuación^[5]:

$$\Delta G^0 = W_{elec} = -nFE^0 \quad (5)$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en la reacción electroquímica (en este caso $n = 2$), F es la constante de Faraday cuyo valor informado en la literatura es $F = (96\,485,3399 \pm 0,0024) \text{ C/mol}^{[9]}$, mientras que E^0 corresponde al voltaje producido por la pila a 1 bar.

2.3. Cálculo de los potenciales termodinámicos para reacciones químicas

Los potenciales termodinámicos teóricos a 298,15 K y 1 bar pueden ser calculados a partir de las entropías absolutas, entalpías y energías de Gibbs de formación, aplicando las siguientes ecuaciones^[8]:

Entalpía de reacción

$$\Delta H^0 = \sum_i n_i \Delta H_{f,i,prod}^0 - \sum_j n_j \Delta H_{f,j,react}^0 \quad (6)$$

Entropía de reacción

$$\Delta S^0 = \sum_i n_i S_{i,prod}^0 - \sum_j n_j S_{j,react}^0 \quad (7)$$

Energía de Gibbs de reacción

$$\Delta G^0 = \sum_i n_i \Delta G_{f,i,prod}^0 - \sum_j n_j \Delta G_{f,j,react}^0 \quad (8)$$

2.4. Elementos que conforman la medición

Factores humanos

Para evaluar la habilidad que un experimentador y un grupo pueden tener en una práctica, se aplican pruebas de hipótesis comparando los resultados obtenidos con los valores teóricos esperados.

Principio de medida

En este caso es el trabajo eléctrico producido por la reacción óxido-reducción que se efectúa dentro de

pila de $\text{Ag}_2\text{O-Zn}$, el cual puede calcularse a partir de la ecuación (5).

Método de medida

El método usado para ese experimento basado en el principio de medida antes descrito consiste en registrar lecturas de voltaje, se obtienen valores de trabajo producido lo que nos lleva a obtener ΔG^0 . Midiendo estos valores a diferentes temperaturas permite evaluar los potenciales termodinámicos restantes aplicando la ecuación (3). Como ya se mencionó anteriormente, este modelo se comporta como el de una línea recta donde la pendiente corresponde a $-\Delta S^0$ y la ordenada al origen a ΔH^0 . La manera de controlar el método de medir es validando. Durante la validación deben confirmarse dos aspectos: a) que en el intervalo de temperaturas trabajado sea lineal la relación de temperatura con el potencial eléctrico, y que en este caso particular, el parámetro usado para validar es linealidad; b) cada uno de los potenciales termodinámicos obtenidos de la relación lineal y la temperatura están sujetos a una incertidumbre de medida por lo que debe probarse la homocedasticidad y la heterocedasticidad.

Procedimiento de medida

El procedimiento de medir de acuerdo al método y al principio de medida se encuentra definido en el protocolo de prácticas del Laboratorio de Termodinámica y esta comprendido por 13 pasos^[10]. El esquema general del dispositivo definido se encuentra en la figura 2^[10].

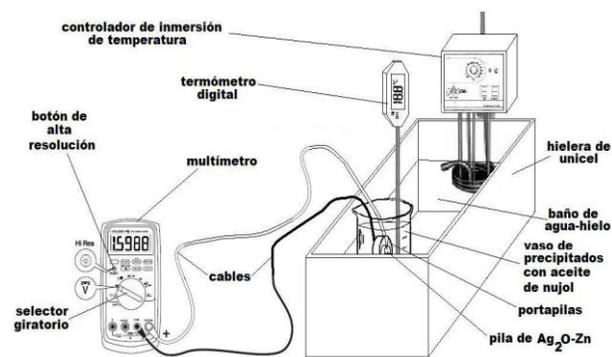


Figura 2. Esquema general del dispositivo experimental para la medición de potenciales termodinámicos en una pila comercial de $\text{Ag}_2\text{O-Zn}$.

Equipo e instrumentos

La recomendación para los equipos es calificarlos o caracterizarlos y para los instrumentos confirmarlos

metrológicamente. Para lograr la confirmación, es necesario calibrarlos, y si ha transcurrido un periodo en que fueron calibrados, entonces se tienen que verificar. La calificación se logra a partir del diseño, la instalación, la operación y el desempeño. Si en el proceso de calificación se obtiene como conclusión la necesidad de corregir, esa corrección contribuirá a la incertidumbre.

Del análisis de los resultados publicados Michael J. Smith y Colin A. Vincent^[3,4], se concluyen los siguientes requisitos metrológicos para cada instrumento:

Las medidas de temperatura se requieren hacer en un intervalo de (10 a 40) °C, por lo tanto, el termómetro debe ser capaz de medir un intervalo de (0 a 50) °C. Adicionalmente, se requiere medir con una resolución de $\pm 1^\circ\text{C}$, por lo que la incertidumbre debe ser menor a la resolución.

Por otra parte, las medidas de voltaje se requieren en un intervalo de (1,593 a 1,598) V. Los resultados publicados por los autores antes mencionados^[3,4], se observa una variación del voltaje por causa del fenómeno a estudiar hasta la tercera cifra después de la coma decimal, y esta es la magnitud crítica. Si el instrumento usado no es el adecuado, no se observará la variación del voltaje con la temperatura y en consecuencia, no se obtendrá la relación lineal. Para que pueda observarse el cambio de voltaje debido al fenómeno a estudiar y no a la variabilidad que pueda tener el instrumento, se requiere que el multímetro tenga una resolución mínima de 0,0001 V, la incertidumbre combinada del equipo debe aparecer por debajo de esta resolución.

Manejo de los elementos que forman parte del procedimiento de medir

Se requiere que el sistema formado por el controlador de temperatura y la hielera de unicel se logre mantener una temperatura que no varíe en $\pm 1^\circ\text{C}$ durante la recopilación de datos para cada una de las temperaturas seleccionadas.

Resultado de medir

El resultado de medir es trazado e informado en forma de intervalo, en el cual el valor puede caer y corresponde ese intervalo a la incertidumbre, la cual está formada por todas las fuentes de duda involucradas en el proceso de medida.

3. RESULTADOS

3.1. Factores humanos

Para evaluar el factor humano, se realizó un experimento en donde se hicieron al menos 5 repeticiones con el mismo sistema, ejecutado por un sólo operador, empleando pilas de la marca Hitachi Maxwell LR40. Para un estudio de precisión, se requiere tener repeticiones de diferentes operadores, pero aún no se dispone de esa información de forma detallada. Sin embargo, debido al poco margen de error que presentan los datos experimentales recopilados, las repeticiones de lecturas del voltaje pueden ser aceptadas, para una temperatura elegida. La comparación objetiva de los datos experimentales con los teóricos, se efectuó a través de una prueba de hipótesis de medias. Los estadísticos empleados fueron^[11]:

$$t_{n-1} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\sqrt{\frac{s^2}{n}}} \quad (9)$$

Donde:

$v = n-1$ grados de libertad.

n es el número de repeticiones.

s es la desviación estándar de las repeticiones.

μ es el valor teórico de los potenciales termodinámicos.

\bar{x} es el valor promedio de todas las repeticiones.

$H_0 = \mu$

Si $t_{calculada} < t_{tablas}$ se acepta H_0 .

Los valores teóricos (μ) de los tres potenciales termodinámicos de la reacción en estudio a condiciones estándar fueron calculados con los datos de la referencia [2] y aplicando las ecuaciones (6), (7) y (8), los cuales se consideran como los valores verdaderos y se presentan en la tabla 2.

Asimismo, para cada una de las 5 repeticiones de los datos de la tabla 3 se calculan los valores de los tres potenciales termodinámicos, obteniendo ΔH° y ΔS° a partir de la regresión lineal y ΔG° empleando la ecuación (3). Con estos datos se calculan los valores promedio y sus desviaciones estándar (s).

Por ejemplo, el valor promedio del cambio de entropía $\bar{x} = \Delta S^\circ = -28,7 \text{ J/K}$, tiene una desviación estándar $s = 0,5 \text{ J/K}$, con $n = 5$ repeticiones y un valor teórico $\mu = \Delta S^\circ_{teo} = -28,8 \text{ J/K}$, y al aplicar la ecuación (9):

$$t_{calculada} = \frac{|-28,7 + 28,8|}{\sqrt{\frac{(0,5)^2}{5}}} = 0,44$$

La t Student de tablas con un nivel de significancia p del 68,27 %, tiene un valor de 1,14 con $v = n-1$ grados de libertad^[12]. Como la $t_{calculada} < t_{tablas}$ para

ΔS° , se acepta H_0 y mientras que $t_{calculada} > t_{tablas}$ para ΔH° y ΔG° , se rechaza H_0 y se concluye que no hay diferencia significativa entre los valores teóricos y experimentales para ΔS° , y si la hay para ΔH° y ΔG° , y eso se muestra en la tabla 2. Sin embargo, si los datos son informados en kJ, se obtienen valores de t Student menores al de tablas, 0,13 para ΔG° y 0,007 para ΔH° , lo que indica que se acepta H_0 .

Tabla 2. Comparación de los valores teóricos y valores promedio de los potenciales termodinámicos de la reacción en estudio a condiciones estándar

3.2. Prueba de linealidad

Reacción:	$Ag_2O_{(s)} + Zn_{(s)} \rightarrow 2 Ag_{(s)} + ZnO_{(s)}$		
Datos:	$\Delta G^\circ / (J)$	$\Delta H^\circ / (J)$	$\Delta S^\circ / (J/K)$
Teórico	-307 915	-316 470	-28,7
Experimental	-308 395	-316 992	-28,8
Desv. est. (s)	8	152	0,5
$t_{calculada}$	130	8	0,44
$H_0 = \mu$	rechazada	rechazada	aceptada

La figura 3 muestra los datos experimentales de ΔG° con sus barras de incertidumbres, como función de T a partir de los datos informados en la tabla 3, los cuales fueron ajustados a la ecuación (3), empleando el método de los cuadrados mínimos^[12,14]. Para este ejemplo, con el modelo lineal $y = mx + b$; $y = \Delta G^\circ$, $x = T$, el valor de la pendiente $m = -\Delta S^\circ = 28,8$ J/K, mientras que el de la ordenada corresponde a $b = \Delta H^\circ = -316992$ J. El coeficiente de correlación para este ajuste es $r = 0,9990$. Como puede apreciarse en la figura 3, los valores de las incertidumbres para el ΔG° son aproximadamente constantes, lo que implica que los datos tienen un comportamiento homocedástico^[14], y partiendo de este hecho, se calculan las ordenadas y a partir de los valores experimentales de las abscisas x_i , de la pendiente m y de la ordenada al origen b (véase ecuación (10)), así como las desviaciones estándar de las ordenadas s_y ^[13].

$$y = mx_i + b \tag{10}$$

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_i (y_i - y)^2}{n - 2}} \tag{11}$$

Donde y_i son los datos experimentales de las ordenadas, mientras que n es el número de datos. Posteriormente, se determinaron las desviaciones

estándar de la pendiente s_m y de la ordenada al origen s_b ^[14]:

$$s_m = \frac{\sqrt{ns_y^2}}{\sqrt{n\left(\sum_i x_i^2\right) - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \tag{12}$$

$$s_b = \frac{s_y \sqrt{\sum_i x_i^2}}{\sqrt{n\left(\sum_i x_i^2\right) - \left(\sum_i x_i\right)^2}} \tag{13}$$

Figura 3. Gráfica que muestra los datos experimentales de ΔG° vs T y su ajuste lineal.

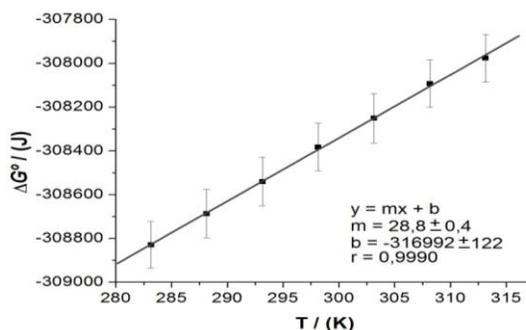


Tabla 3. Datos experimentales de E° y ΔG° vs T con sus incertidumbres asociadas.

Los valores experimentales de la entalpía y

$T / (K)$	$E^\circ / (V)$	$u_{E^\circ} / (V)$	$\Delta G^\circ / (J)$	$u_{\Delta G^\circ} / (J)$
283,15	1,6004	$5,6 \times 10^{-4}$	-308830	107
288,15	1,5997	$5,7 \times 10^{-4}$	-308687	110
293,15	1,5989	$5,8 \times 10^{-4}$	-308541	112
298,15	1,5981	$5,7 \times 10^{-4}$	-308383	109
303,15	1,5974	$5,8 \times 10^{-4}$	-308251	112
308,15	1,5966	$5,7 \times 10^{-4}$	-308093	109
313,15	1,5960	$5,6 \times 10^{-4}$	-307977	109

entropía de reacción a condiciones estándar para este experimento son: $\Delta S^\circ = (-28,8 \pm 0,4)$ J/K y $\Delta H^\circ = (-316992 \pm 122)$ J. Para demostrar la linealidad en el intervalo de temperatura de (283,15 a 313,15) K, se usa como estadístico la t de Student aplicado al coeficiente de correlación. La t calculada debe ser mayor que la t obtenida de tablas con un nivel de significancia p de 95,45 %. El estadístico corresponde a^[13]

$$t_{n-2} = \frac{|r|\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \tag{14}$$

Donde:
 $v = n - 2$ grados de libertad.

$H_0: r = 0$

Si $t_{calculado} > t_{tablas}$, se rechaza la hipótesis nula.

Para los datos experimentales de la tabla 3, se tiene que $n = 7$, $v = n - 2 = 5$, $r = 0.9990$, $t_{tablas} = 2.65^{[12]}$ y entonces al aplicar la ecuación (14) se tiene que:

$$t_{calculada} = \frac{(0,9990)\sqrt{7-2}}{\sqrt{1-(0,9990)^2}} = 50$$

Como $t_{calculada} > t_{tablas}$ se rechaza H_0 y se concluye que la relación entre las variables es lineal en el intervalo de trabajo propuesto.

3.3. Equipos e instrumentos

Los instrumentos fueron confirmados. En la tabla 4 se muestran los requisitos metroológicos, mientras que en la tabla 5, se presentan las características obtenidas del informe de calibración.

Tabla 4. Requisitos metroológicos para los instrumentos de medición empleados.

Tabla 5. Características metroológicas de los instrumentos de medición empleados.

Requisito metroológico	Termómetro digital	Multímetro digital Fluke 87V
Intervalo de trabajo	(0–50) °C	(1,595–1,601) V
Resolución	0,1 °C	0,0001 V
Repetibilidad	0,1 °C	0,0001 V
Incertidumbre	0,2 °C	0,0001 V
Estabilidad	0,1 °C	0,05 %

instrumentos de medición empleados.

Características metroológicas	Termómetro digital	Multímetro digital Fluke 87V
Intervalo de trabajo	(0–100) °C Trazable a RTD (U.M)	(1,595–1,601) V Trazable a IMP
Resolución	0,1 °C	0,0001 V
Repetibilidad	0,1 °C	0,0001 V
Incertidumbre	0,15°C	0,0001 V

La comparación de las características metroológicas del equipo con los requisitos queda el equipo confirmado.

3.4. Evaluación de las incertidumbres en el resultado

El resultado de medir va acompañado de una incertidumbre de medición. La incertidumbre es estimada primero identificando las fuentes de incertidumbre involucradas y luego combinando todas ellas a través de la propagación de incertidumbres por series de Taylor^[14].

Evaluación de las incertidumbres en las mediciones de E^0

La incertidumbre combinada del voltaje u_{E^0} es debida a la variación de las lecturas en el voltaje u_A (incertidumbre tipo A)^[14], y dos incertidumbres tipo B^[14]: la de la resolución del multímetro u_{dm} y a la del informe de calibración proporcionada por el proveedor u_{IC} y la de la estabilidad proporcionada por el proveedor u_{est} .

La incertidumbre combinada se calcula como^[14]:

$$u_{E^0} = \sqrt{u_A^2 + u_{dm}^2 + u_{IC}^2 + u_{est}^2} \quad (15)$$

La incertidumbre tipo A se estima como^[14]:

$$u_A = \frac{t_{n-1,p} S_{E^0}}{\sqrt{n}} \quad (16)$$

Donde:

n es el número de repeticiones ($n = 5$).

S_{E^0} es la desviación estándar de las repeticiones

La t de Student será para $n-1$ grados de libertad, con un nivel de significancia p del 68,27 %.

De acuerdo con la tabla 4, la resolución o división mínima (dm) del multímetro es de 0,0001 V, y la incertidumbre asociada es^[14]:

$$u_{dm} = \frac{dm}{2\sqrt{3}} \quad (17)$$

Por su parte, la incertidumbre del informe de calibración del multímetro es de $U_{exp} = 0,0001$ V (véase tabla 4), con un factor de cobertura $k = 2$, la cual corresponde a una incertidumbre expandida. Entonces, esta incertidumbre se evalúa como^[14]:

$$u_{IC} = \frac{U_{exp}}{k} \quad (18)$$

La incertidumbre de la estabilidad proporcionada por el proveedor de 0,05 %, la cual es considerada como una distribución rectangular:

$$u_e = \frac{0,0005 E^0}{\sqrt{3}} \quad (19)$$

Donde E^0 es el potencial eléctrico promedio de las 5 repeticiones para cada temperatura (véase tabla 3).

Evaluación de las incertidumbres en las mediciones de ΔG^0 como función de T a $P = cte$

La incertidumbre combinada de la variación de la energía de Gibbs $u_{\Delta G}$ depende de la incertidumbre del voltaje u_E y de la incertidumbre asociada con la constante de Faraday ($u_F = 0,0024 \text{ C/mol}$)^[9].

La evaluación de la incertidumbre de este mensurando y , se logra considerando que las magnitudes de entrada x_i no están correlacionadas entre sí, esto es^[14]:

$$u_{\delta}(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u_{\delta}^2(x_i)} \quad (20)$$

Donde $u_{\delta}(x_i)$ son las incertidumbres individuales de las magnitudes de entrada.

De acuerdo con la ecuación (5), $\Delta G^0 = -nFE^0$ y al aplicar la ecuación (20) a la ecuación (5) para cada valor de ΔG^0 a cada temperatura, se obtiene:

$$u_{\delta}(\Delta G^0) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial F} \right)^2 u_F^2 + \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial E^0} \right)^2 u_{E^0}^2} \quad (21)$$

Los coeficientes de sensibilidad son:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial F} \right) = -nE^0 \quad (22) \quad \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial E^0} \right) = -nF \quad (23)$$

Evaluación de las incertidumbres para ΔS^0 y ΔH^0 a condiciones estándar

Las incertidumbres para la entropía y la entalpía serán las desviaciones estándar de la pendiente para ΔS^0 ($s_m = u_{\Delta S}$) y la de la ordenada al origen para ΔH^0 ($s_b = u_{\Delta H}$) respectivamente, las cuales se calculan empleando las ecuaciones (12) y (13).

Evaluación de la incertidumbre para ΔG^0 a condiciones estándar

La incertidumbre de la variación de la energía de Gibbs a 298,15 K y 1 bar se determina empleando la ecuación (3) $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. De acuerdo con la Guía de Evaluación de Incertidumbres^[14], aplicando el modelo lineal $y = mx + b$, y asumiendo que la pendiente m y la ordenada al origen b están correlacionadas, se aplica la siguiente ecuación^[11]:

(24)

$$u_{\delta}(y) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 u_x^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial m} \right)^2 u_m^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial b} \right)^2 u_b^2 + 2 \left(\frac{\partial y}{\partial m} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial b} \right) u_{m,b}}$$

Esto significa que si ΔH^0 y ΔS^0 se encuentran correlacionadas entre sí, entonces al aplicar la ecuación (23) a la (3) se obtiene:

$$u_{\delta}(\Delta G^0) = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right)^2 u_T^2 + \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Delta S^0} \right)^2 u_{\Delta S}^2 + \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Delta H^0} \right)^2 u_{\Delta H}^2 + 2 \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Delta S^0} \right) \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Delta H^0} \right) u_{\Delta S, \Delta H}} \quad (25)$$

La incertidumbre de la correlación entre ΔH^0 y ΔS^0 ($u_{\Delta S, \Delta H}$) puede calcularse como^[14]:

$$u_{\Delta S, \Delta H} = r \cdot u_{\Delta S} \cdot u_{\Delta H} \quad (26)$$

Donde r es el coeficiente correlación entre ΔH^0 y ΔS^0 , mientras que $u_{\Delta S}$ y $u_{\Delta H}$ son las incertidumbres de la entropía y de la entalpía respectivamente.

Los coeficientes de sensibilidad son:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T} \right) = -\Delta S^0 \quad (27); \quad \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Delta S^0} \right) = -T \quad (28); \quad \left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial \Delta H^0} \right) = 1 \quad (29)$$

Para evaluar la incertidumbre de la temperatura u_T , se emplean las siguientes incertidumbres tipo B: la de la resolución del termómetro u_{dm} , la del informe de calibración u_{IC} y la incertidumbre de la estabilidad del termómetro u_e (estas dos últimas proporcionadas por el proveedor). La incertidumbre tipo A de la variabilidad de las lecturas de la temperatura se consideran insignificantes debido al buen control de a temperatura, por lo tanto la incertidumbre combinada se calcula como^[14]:

$$u_T = \sqrt{u_{dm}^2 + u_{IC}^2 + u_e^2} \quad (30)$$

La incertidumbre de la resolución del instrumento se calcula con la ecuación (17) empleando una resolución o división mínima (dm) de 0,1°C, la incertidumbre del informe de calibración se estima con la ecuación (18), con un factor de cobertura $k = 2$ y una incertidumbre expandida $U_{exp} = 0,2^\circ\text{C}$ (véase la tabla 4), y la incertidumbre de la estabilidad se estima empleando un valor de $e = 0,1^\circ\text{C}$ y aplicando la siguiente ecuación, considerando distribución rectangular:

$$u_e = \frac{e}{\sqrt{3}} \quad (31)$$

Resultados finales e interpretación física

Los resultados experimentales finales de los tres potenciales termodinámicos a condiciones estándar con sus incertidumbres, se muestran en la tabla 6. Como puede observarse, a condiciones estándar la reacción es espontánea ($\Delta G^0 < 0$), exotérmica ($\Delta H^0 < 0$) y el número de microestados de la reacción disminuyen ($\Delta S^0 < 0$), por lo que el sistema se vuelve más ordenado.

Tabla 6. Potenciales termodinámicos determinados experimentalmente a condiciones estándar.

$\Delta G^\circ / (\text{J})$	$\Delta H^\circ / (\text{J})$	$\Delta S^\circ / (\text{J/K})$
$-308\,395 \pm 9$	$-316\,992 \pm 122$	$-28,8 \pm 0,4$

Por su parte, a 298,15 K y 1 bar, como $\Delta G^\circ = W_{elec}$, la pila puede producir un trabajo eléctrico máximo en un proceso reversible de $(-308\,395 \pm 6)$ J, mientras que como $\Delta H^\circ = Q_p$, la pila puede liberar calor hacia los alrededores de hasta $(-316\,992 \pm 122)$ J. Además, de acuerdo con la tabla 1, esta reacción será más espontánea a bajas temperaturas, ya que está favorecida entálpicamente y desfavorecida entrópicamente, lo que implica que la pila produzca mayor voltaje a bajas temperaturas. Este criterio termodinámico puede aplicarse como un control de calidad para indicar las condiciones óptimas de operación de la pila.

4. CONCLUSIONES

Las incertidumbres calculadas para ΔG° , son prácticamente constantes en todo el intervalo de la temperatura de trabajo, motivo por el cual el comportamiento de dichos datos es homocedástico.

La prueba de hipótesis de linealidad confirma el cumplimiento de este requisito en el intervalo de trabajo propuesto, mientras que la prueba de hipótesis de medias corrobora que no hay diferencia significativa entre los valores teóricos y experimental para ΔS° . Para el caso de ΔG° y ΔH° , si existe diferencia significativa si se informan en J, pero no ocurre así si se informa en kJ. Esto resulta interesante porque un resultado satisfactorio depende del uso que se le asigne a la prueba.

Es suficiente que los datos de ΔG° y ΔH° estén informados en kJ para lograr el objetivo académico que se persigue, que es la aplicación del modelo lineal que relaciona los tres potenciales termodinámicos, proporcionar una interpretación física a cada uno de ellos y aplicarlos para describir los criterios de espontaneidad y equilibrio termodinámico, lo que contribuye al aprendizaje significativo de los alumnos.

Para que pueda cumplirse con la linealidad en el intervalo de temperatura de trabajo, así como con el objetivo académico, es muy importante que la resolución de los instrumentos de medición no deba ser mayor a 0,0001 V para el multímetro, y 0,1°C para el termómetro.

REFERENCIAS

- [1] NMX-CC-10012-IMNC-2004. Sistemas de Gestión de las Mediciones-Requisitos para los procesos de medición y los equipos de medición.
- [2] P. Atkins and L. Jones, *Chemical Principles*, Freeman, 3rd ed., New York, 2005, p.p. 472-473, A11-A16.
- [3] M. J. Smith and C. A. Vincent, *J. Chem. Educ.* 66, 2, (1989) 529-531.
- [4] M. J. Smith and C. A. Vincent, *J. Chem. Educ.* 66, 8, (1989) 683-687.
- [5] R. Chang, *Fisicoquímica*, McGraw Hill, 3^o ed., México, 2008, p.p. 165-171, 356-357.
- [6] R. Chang, *Química*, McGraw Hill, 9^o ed., México, 2007, p.p. 131-140, 796-800, 823-832.
- [7] K. J. Leidler y J. F. Meiser, *Fisicoquímica*, CECSA, 1^o ed., México, 2006, p.p. 102.
- [8] P. W. Atkins, *Atoms, electrons and change*, Scientific American Library, New York, 1991, p.p. 81-82.
- [9] P. J. Mohr and B. N. Taylor, *Values of Fundamental Physical Constants*, National Institute of Standards and Technology (NIST), 2006.
- [10] G. O. Hernández, *Protocolo de la práctica sobre Potenciales Termodinámicos*, Departamento de Programas Audiovisuales de la Facultad de Química 2008, Termodinámica (1212, Enseñanza Práctica) <http://depa.pquim.unam.mx/fisiquim/termo.htm> Recuperado el 13 de septiembre de 2010.
- [11] D. C. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, Reverté, 6^o ed., España, 2007, p.p. 69, AP3-AP4.
- [12] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM 100), *Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty measurement*, 1st ed., Bureau International des Poids et Mesures (BIMP), Paris, 2008, p.p. 78.
- [13] J. N. Miller y J. C. Miller, *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, Pearson Prentice Hall, 4^o ed., Madrid, 2002, p.p. 110, 111-122, 135-137.
- [14] W. A. Schmid y R. J. Lazos, *Guía para estimar la incertidumbre en la medición*, Centro Nacional de Metrología (CENAM), El Marqués, Gro, México, 2004, pp. 7-18