



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE INGENIERÍA



FUNCIONES DE ESTADO

UNIDAD DE APRENDIZAJE: QUÍMICA
ÁREA: PROPEDEÚTICAS
Ingeniería Mecánica

Dra. GUADALUPE VÁZQUEZ MEJÍA
OCTUBRE 2016

Unidad 3: Estado gaseoso

3.4. Funciones de Estado

Guía de diapositivas

- Diapositiva 4 Introducción
- Diapositiva 10 Entalpía
- Diapositiva 23 Entropía
- Diapositiva 31 Energía libre de Gibbs
- Diapositiva 36 Referencias

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN
2. ENTALPÍA ΔH
3. ENTROPÍA ΔS
4. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ΔG
5. REFERENCIAS



1. Introducción

Energía



© Can Stock Photo - csp32811584

Capacidad
para
realizar un
trabajo

Trabajo



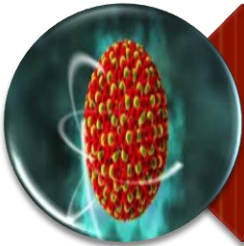
Tipos de energía



Energía térmica es la energía asociada con el movimiento aleatorio de átomos y moléculas.



Energía química es la energía guardada dentro de los enlaces de sustancias químicas.



Energía nuclear es la energía guardada dentro de la colección de neutrones y protones en el átomo

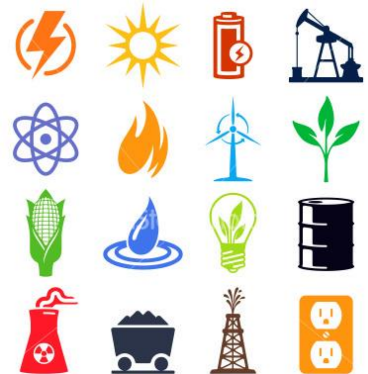




Energía eléctrica es la energía asociada con el flujo de electrones.



Energía potencial es la energía disponible en función de la posición de un objeto.



Ley de la conservación de la energía:
la energía total del universo permanece constante.



Cambios de energía en las reacciones químicas

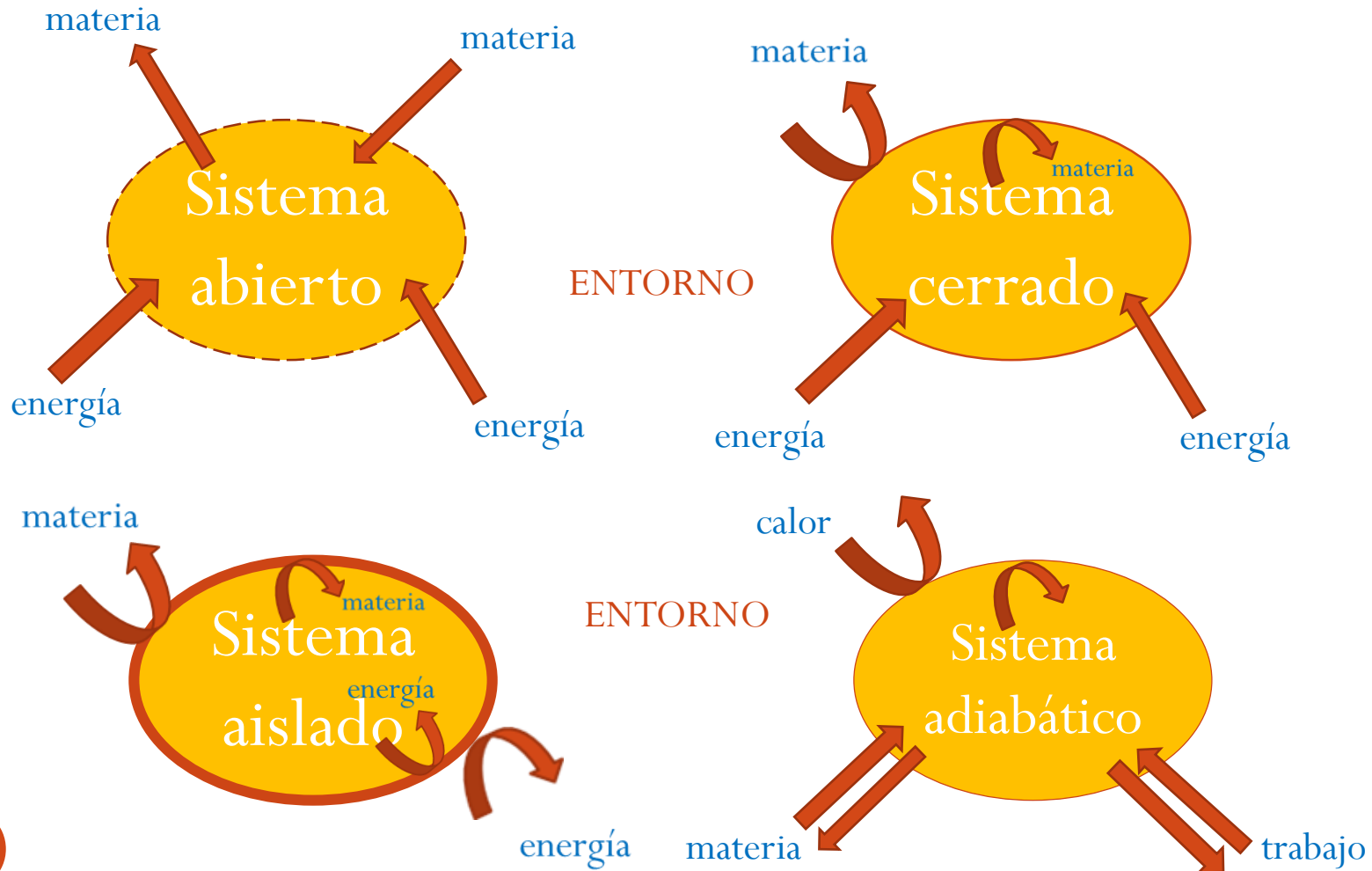


“flujo de calor” desde
un objeto caliente hacia
uno frío

Calor es la transferencia de
energía térmica entre dos
cuerpos que están a diferentes
temperaturas



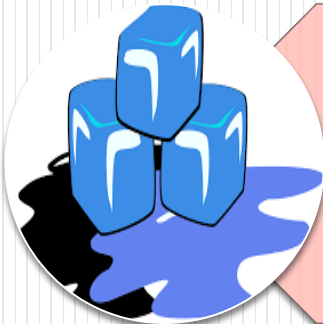
Sistema y sus alrededores



2. ENTALPIA



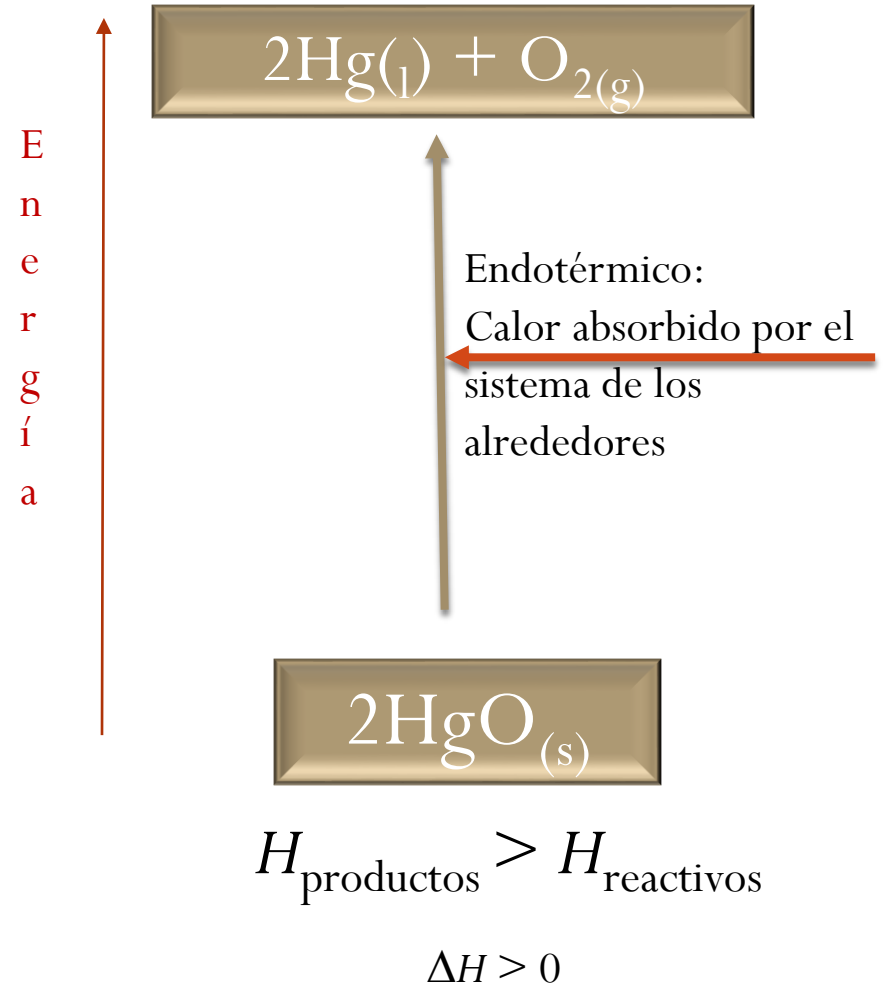
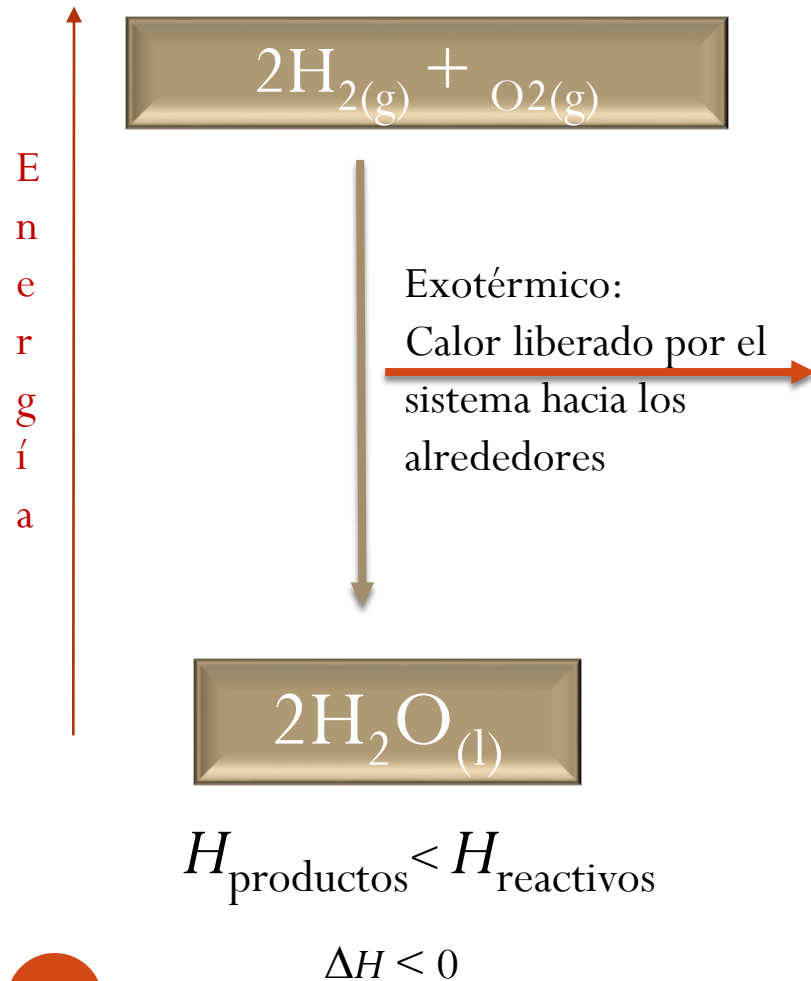
proceso exotérmico, cualquier proceso que cede calor, es decir, que transfiere energía térmica hacia los alrededores



proceso endotérmico, los alrededores suministran calor al sistema

Entalpía (H) se usa para medir el calor absorbido o liberado por un sistema durante un proceso a presión constante.

$$\Delta H = H (\text{productos}) - H (\text{reactivos})$$



Energía, presión, volumen y temperatura son *funciones de estado*, es decir, propiedades determinadas por el estado del sistema, sin importar cómo se haya alcanzado esa condición.

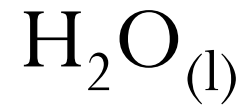
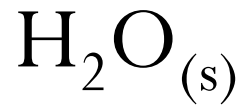




Endotérmico

$$\Delta H > 0$$

Calor absorbido
por el sistema de
los alrededores



$$\Delta H = 6.01 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} T &= 25^\circ \text{C} \\ P &= 1 \text{ atm} \end{aligned}$$

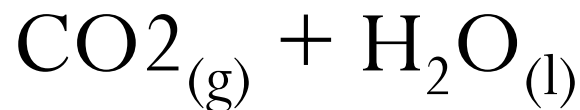
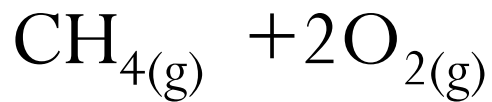
Entalpía



Exotérmico

$$\Delta H < 0$$

Calor liberado por el sistema hacia los alrededores



$$\Delta H = -890.4 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} T &= 25^\circ \text{C} \\ P &= 1 \text{ atm} \end{aligned}$$

Entalpía

Entalpía de las reacciones

La mayoría de las reacciones ocurren en condiciones de presión constante (por lo general a presión atmosférica).

Si la reacción produce un incremento neto en el número de moles de un gas, entonces el sistema realiza un trabajo sobre los alrededores (expansión)

Si se consumen más moléculas de gas de las que se producen, los alrededores realizan el trabajo sobre el sistema (compresión).

No se realiza trabajo alguno si no hay un cambio neto en el número de moles de los gases de reactivos a productos.

En general, para un proceso a presión constante:



$$\Delta E = q + w$$

$$\Delta E = q_p - P\Delta V$$

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

$$H = E + PV$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$



Reactivos



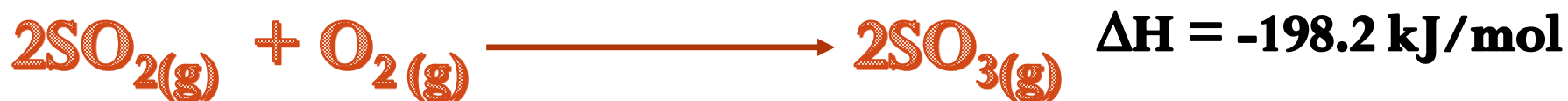
Productos

$$\Delta H = H(\text{productos}) - H(\text{reactivos})$$

$\Delta H < 0$, reacción endotérmica

$\Delta H > 0$, reacción exotérmica

Calcular el calor emitido cuando 87.9 g de SO₂ (masa molar = 64.07 g/mol) se convierte en SO₃. La ecuación es la siguiente



$$87.9 \text{ g } \cancel{\text{SO}_2} \frac{1 \cancel{\text{ mol SO}_2}}{64.07 \text{ g SO}_2} \times \frac{-198.2 \text{ kJ}}{2 \cancel{\text{ mol SO}_3}} = -136 \text{ kJ}$$

Calor **liberado** hacia los alrededores = 136 kJ

Entalpía estándar de formación y de reacción

No hay manera de medir el valor absoluto de la entalpía de una sustancia

Se debe medir el cambio de entalpía para cada reacción de interés

Entalpía estándar de formación (ΔH^0)
punto de referencia para todas las expresiones de entalpía.

La entalpía estándar de formación (ΔH_f°) es el cambio de calor que resulta cuando **un mol** de un compuesto se forma de sus **elementos** a una presión de 1 atm.

La entalpía estándar de formación de cualquier elemento en su forma más estable es cero

Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.0	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1 669.8	HI(g)	25.9
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(grafito)	0	MgCO ₃ (s)	-1 112.9
C(diamante)	1.90	N ₂ (g)	0
CO(g)	-110.5	NH ₃ (g)	-46.3
CO ₂ (g)	-393.5	NO(g)	90.4
Ca(s)	0	NO ₂ (g)	33.85
CaO(s)	-635.6	N ₂ O(g)	81.56
CaCO ₃ (s)	-1 206.9	N ₂ O ₄ (g)	9.66
Cl ₂ (g)	0	O(g)	249.4
HCl(g)	-92.3	O ₂ (g)	0
Cu(s)	0	O ₃ (g)	142.2
CuO(s)	-155.2	S(rómbico)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclínico)	0.30
HF(g)	-271.6	SO ₂ (g)	-296.1
H(g)	218.2	SO ₃ (g)	-395.2
H ₂ (g)	0	H ₂ S(g)	-20.15
H ₂ O(g)	-241.8	Zn(s)	0
H ₂ O(l)	-285.8	ZnO(s)	-348.0

Entalpías estándar de formación de algunas sustancias inorgánicas a 25 °C



$$\Delta H_{\text{reac}}^0 = [c\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{C}) + d\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{D})] - [a\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{A}) + b\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{B})]$$

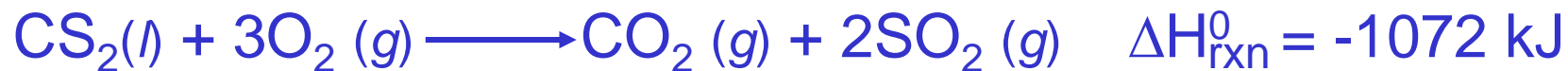
$$\Delta H_{\text{reac}}^0 = \Sigma n\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{productos}) - \Sigma m\Delta H_{\text{f}}^0 (\text{reactivos})$$

El benceno (C_6H_6) se quema en el aire para producir dióxido de carbono y líquido de agua. ¿Cuánto calor se libera por mol de combustión de benceno? La entalpía estándar de formación del benceno es 49.04 kJ/mol.

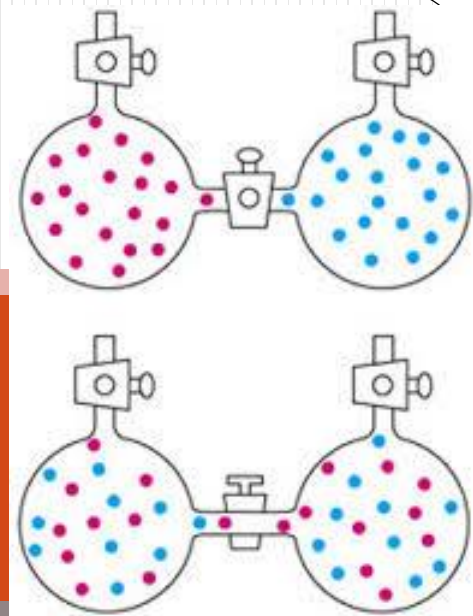
Ley de Hess

Cuando los reactivos se convierten en productos, el cambio en entalpía es el mismo independientemente si la reacción tiene lugar en un paso o en una serie de pasos

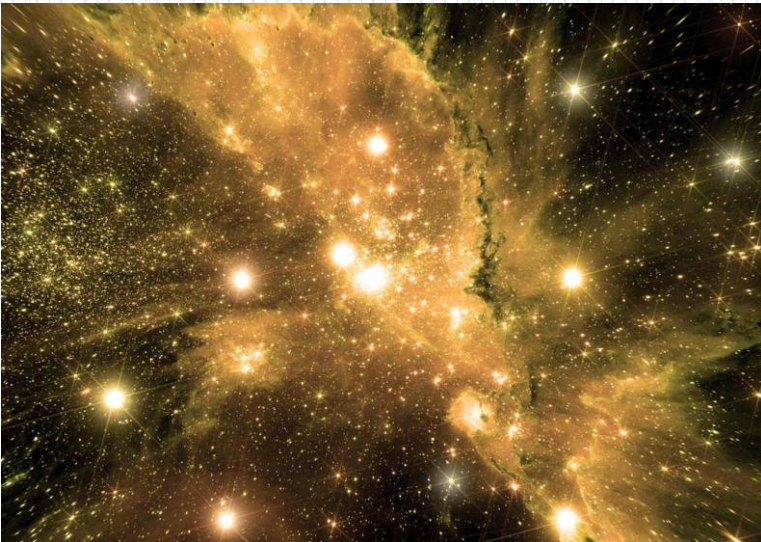
Calcule la entalpía estándar de formación de $\text{CS}_2(l)$ teniendo que:



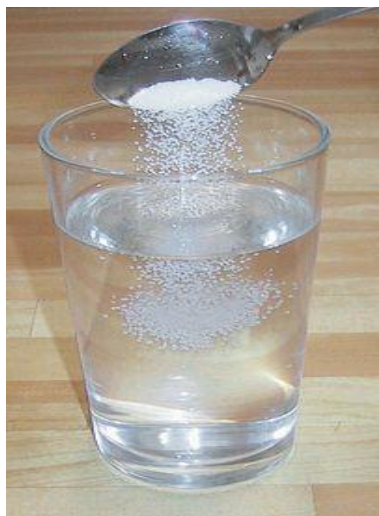
3. Entropía



La *entropía* (S) se describe como una medida del grado de dispersión de la energía en un sistema entre las diferentes posibilidades en que ese sistema puede contener energía.



Procesos espontáneos

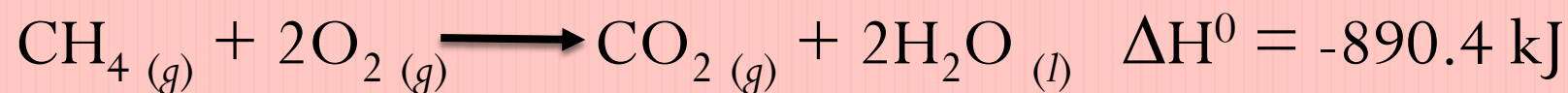


Una reacción que *si* ocurre en determinadas condiciones se llama reacción *espontanea*

Si no aparece en esas condiciones se dice que es *no espontánea*



Combustión de metano



Neutralización ácido-base



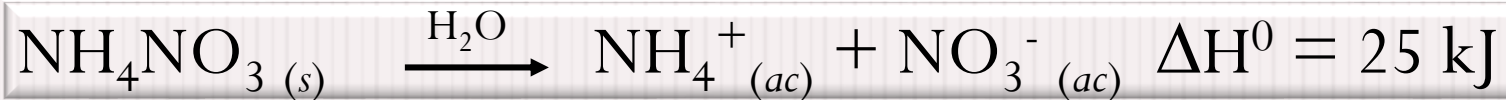
Exotérmicas y espontáneas

El carácter exotérmico favorece la espontaneidad de una reacción, pero no la garantiza

Fusión de hielo



Disociación de nitrato de amonio en agua



Endotérmicas y espontáneas

Es posible que una reacción endotérmica sea espontánea, así como es posible que una reacción exotérmica no lo sea.

Procesos que conducen a un aumento en la entropía ($\Delta S > 0$)



sólido



líquido

(a)



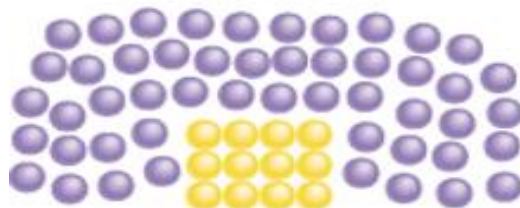
líquido



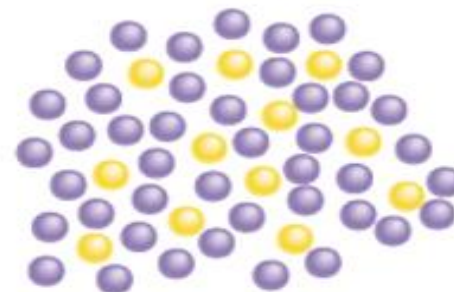
vapor

(b)

solvente



soluto



solución

(c)

$$S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} \ll S_{\text{gas}}$$



Sistema a T_1



Sistema a T_2 ($T_2 > T_1$)

(d)



Segunda Ley de la termodinámica

la entropía del universo aumenta en un proceso espontáneo y se mantiene constante en un proceso que se encuentra en equilibrio:

el cambio de entropía del universo (ΔS_{univ}) en cualquier proceso es la suma de los cambios de entropía del sistema (ΔS_{sist}) y de sus alrededores (ΔS_{alred}).

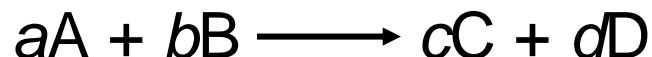
Proceso espontáneo: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededor}} > 0$

Proceso en equilibrio: $\Delta S_{\text{universo}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededor}} = 0$

Cambios de entropía en el sistema (ΔS_{sis})

Para calcular ΔS_{univ} necesitamos conocer tanto ΔS_{sist} como ΔS_{alred}

La **entropía estándar de una reacción** $\Delta S^{\circ}_{\text{reacción}}$ esta dada por la *diferencia en entropías estándar entre productos y reactivos*:



$$\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}} = [cS^{\circ}(\text{C}) + dS^{\circ}(\text{D})] - [aS^{\circ}(\text{A}) + bS^{\circ}(\text{B})]$$

$$\Delta S^{\circ}_{\text{rxn}} = \Sigma nS^{\circ}(\text{productos}) - \Sigma mS^{\circ}(\text{reactivos})$$

Valores de entropía estándar (S°) para algunas sustancias a 25°C

Sustancia	S° (J/K•mol)
H ₂ O _(l)	69.9
H ₂ O _(g)	188.7
Br _(l)	152.3
Br _(g)	245.3
I _{2(s)}	116.7
I _{2(g)}	260.6
C (diamante)	2.4
C (grafito)	5.69
CH ₄ (metano)	186.2
C ₂ H ₆ (etano)	229.5
He(g)	126.1
Ne(g)	146.2
CaCO _{3(s)}	92.9
CaO(s)	39.8
CO _{2(g)}	213

¿Cuál es el cambio en la entropía estándar en la siguiente reacción a 25°C?



$$\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum nS^{\circ}(\text{productos}) - \sum mS^{\circ}(\text{reactivos})$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = [(39.8 \text{ J/K mol}) + (213 \text{ J/K mol})] - (92.9 \text{ J/K mol})$$

$$\Delta S_{\text{rxn}}^{\circ} = 160.5 \text{ J/K mol}$$

4. Energía libre de Gibbs (G)

En 1876 W. Gibbs introdujo una nueva variable termodinámica, para predecir la espontaneidad de las reacciones químicas, relaciona 2 variables (entropía y entalpía)

Proceso espontáneo :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alred}} > 0$$

Proceso en equilibrio :

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sis}} + \Delta S_{\text{alred}} = 0$$

Para un proceso de temperatura constante

$$\Delta G = \Delta H_{\text{sis}} - T\Delta S_{\text{sis}}$$

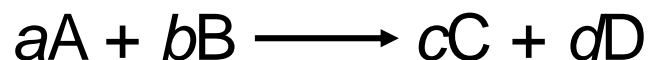
Energía libre de Gibbs (G)

$\Delta G < 0$ La reacción es espontánea en la dirección directa.

$\Delta G > 0$ La reacción no es espontánea. La reacción es espontánea en la dirección opuesta.

$\Delta G = 0$ La reacción está en equilibrio.

La **energía libre estándar de reacción** (ΔG^0_{rxn}) es el cambio de energía libre en una reacción cuando se lleva a cabo en condiciones estándar.



$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = [c\Delta G_{\text{f}}^0(\text{C}) + d\Delta G_{\text{f}}^0(\text{D})] - [a\Delta G_{\text{f}}^0(\text{A}) + b\Delta G_{\text{f}}^0(\text{B})]$$

$$\Delta G_{\text{rxn}}^0 = \Sigma n\Delta G_{\text{f}}^0(\text{productos}) - \Sigma m\Delta G_{\text{f}}^0(\text{reactivos})$$

Energía libre estándar de *formación* (ΔG^0) es el cambio de energía libre que ocurre cuando se sintetiza 1 mol del compuesto a partir de sus elementos que se encuentran en estado estándar.

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

Factores que afectan el signo de ΔG en la relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

ΔH	ΔS	ΔG	Ejemplo
+	+	La reacción es espontánea a altas temperaturas. A bajas temperaturas, la reacción es espontánea en dirección inversa	$2\text{HgO}_{(s)} \longrightarrow 2\text{Hg}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$
+	-	ΔG siempre es positivo. La reacción es espontánea en dirección inversa todas las temperaturas	$3\text{O}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{O}_{3(g)}$
-	+	ΔG siempre es negativo. La reacción es espontánea a todas las temperaturas	$2\text{H}_2\text{O}_{2(ac)} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{2(g)}$
-	-	La reacción es espontánea a bajas temperaturas. A altas temperatura, la reacción inversa se vuelve espontánea	$\text{NH}_{3(g)} + \text{HCl}_{(g)} \longrightarrow \text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$

5. Referencias

- R. Chang (2010). "Química" 10ª ed. Ed. Mc Graw Hill. China.
- Corwin C.H. (1998). Introductory Chemistry. Ed. Prentice Hall. USA
- Brown T. Lemay; Bursten B. (1993). "Química la Ciencia Central". 5ª ed. Ed. Prentice Hall. México.