



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS



TEMA 6

Termoquímica y Equilibrio Químico

Ana Laura Pérez Martínez

Academia de Química; 2016-2

Antecedentes necesarios para abordar los temas:

- Sistema internacional de unidades.
- Estados físicos de la materia.
- Unidades de concentración.
- Cálculos estequiométrico.
 - Rendimiento porcentual.
 - Reactivo limitante y reactivo en exceso.
 - Gases.
- Condiciones estándar.

Ley de la conservación de la energía

“La energía puede transformarse de una forma a otra, pero la cantidad total de energía permanece constante”

Energía total

$$E_{Total} = E_c + E_p + U$$

Energía cinética
 $E = (1/2) mv^2$

Energía interna

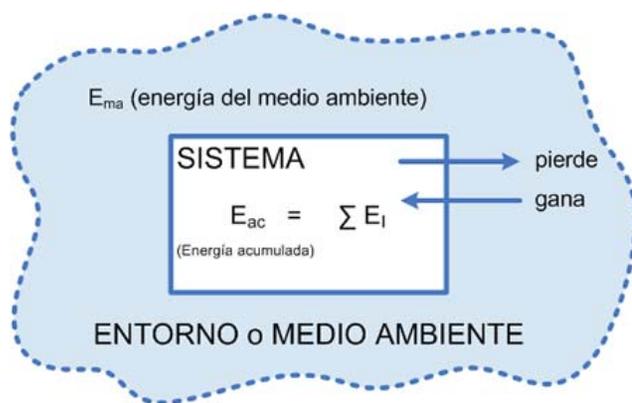
Energía potencial

Energía que posee un sistema en virtud de su posición o **composición (distribución de sus átomos o moléculas)**

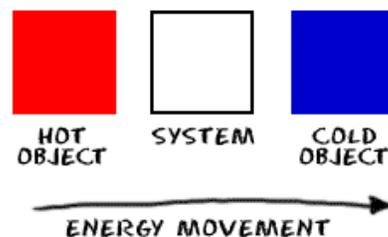
La energía tiene unidades de [J] (joule) según el SI.
 $1[J] = 1[km^2/s^2]$

Calor (q)

Energía que fluye desde un sistema o hacia el mismo, a causa de una diferencia de temperatura entre el sistema termodinámico y sus alrededores.



Sistema termodinámica:
Porción del universo que se elige para su estudio



Por convención

Sí el sistema gana energía el calor es **positivo (+q)**

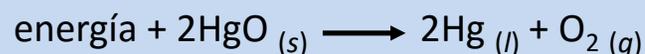
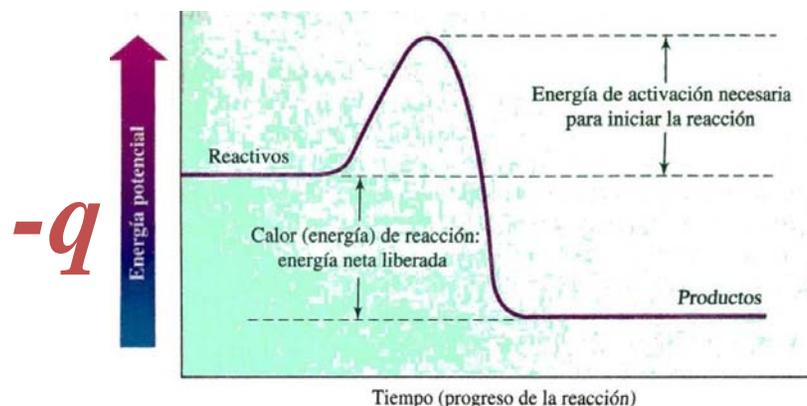
Sí el sistema pierde energía o cede energía el calor **es negativo (-q)**

El calor en las reacciones químicas

Las reacciones químicas siempre se acompañan de cambios de energía.

Calor de reacción

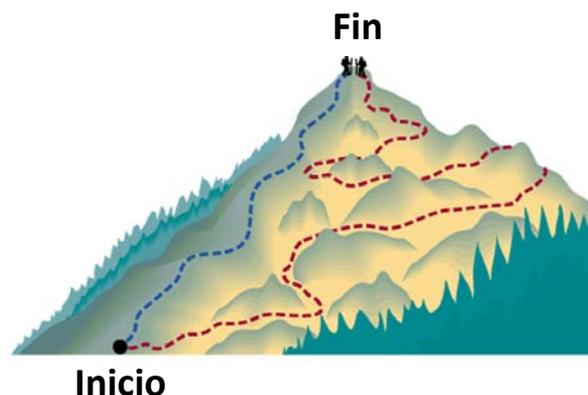
Es la cantidad de calor que debe ser adicionado o removido durante una reacción química.



Entalpia (H)

Variación que expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, es decir, la cantidad de energía que un sistema puede intercambiar con su entorno. Es una propiedad extensiva de una sustancia y una función de estado.

$$H = E + PV$$

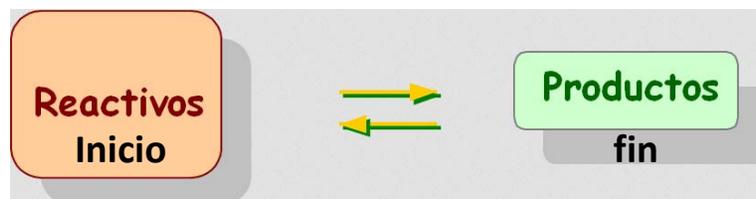


Función de estado: propiedad que es determinada por el estado del sistema sin importar la trayectoria.

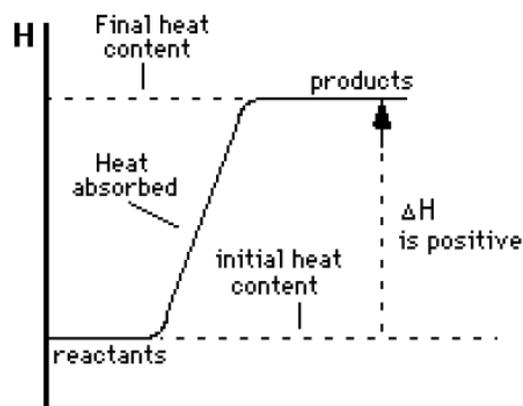
$$\Delta H = H_{\text{(final)}} - H_{\text{(inicial)}}$$

Entalpia de reacción

($\Delta H_{\text{reacción}}$ = entalpia de reacción).



$$\Delta H_{\text{reacción}} = H_{\text{productos}} - H_{\text{reactivos}}$$

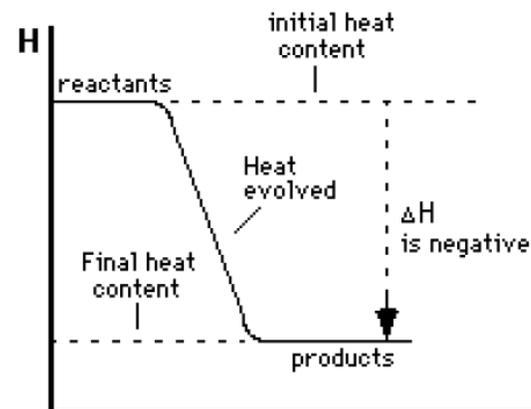


Course of reaction
(A) Endothermic change

$$\Delta H > 0$$

ΔH positiva

(Cambio endotérmico)



Course of reaction
(B) Exothermic change

$$\Delta H < 0$$

ΔH negativa

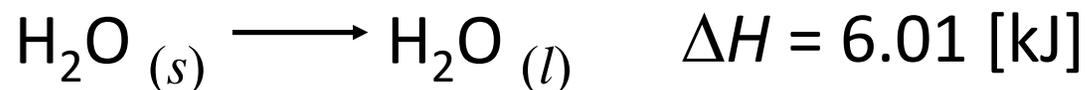
(Cambio exotérmico)

Ecuaciones termoquímicas

Es la ecuación química para una reacción a la cual se le da una interpretación molar y la entalpia de reacción para estas cantidades molares se escribe directamente después de la reacción.

La entalpia de reacción se puede ver afectado por:

- Temperatura
- Presión
- Estados físicos de los reactivos y los productos
 - *sólido (s)*
 - *gas (g)*
 - *líquido (l)*
 - *acuoso (ac)*.

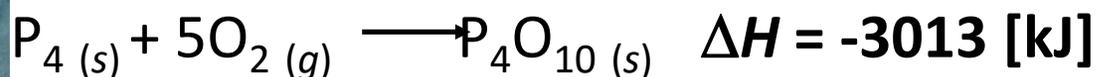


Ecuación termoquímica

Los estados físicos de todos los reactivos y productos debe ser especificado para el cálculo de $\Delta H_{reacción}$.

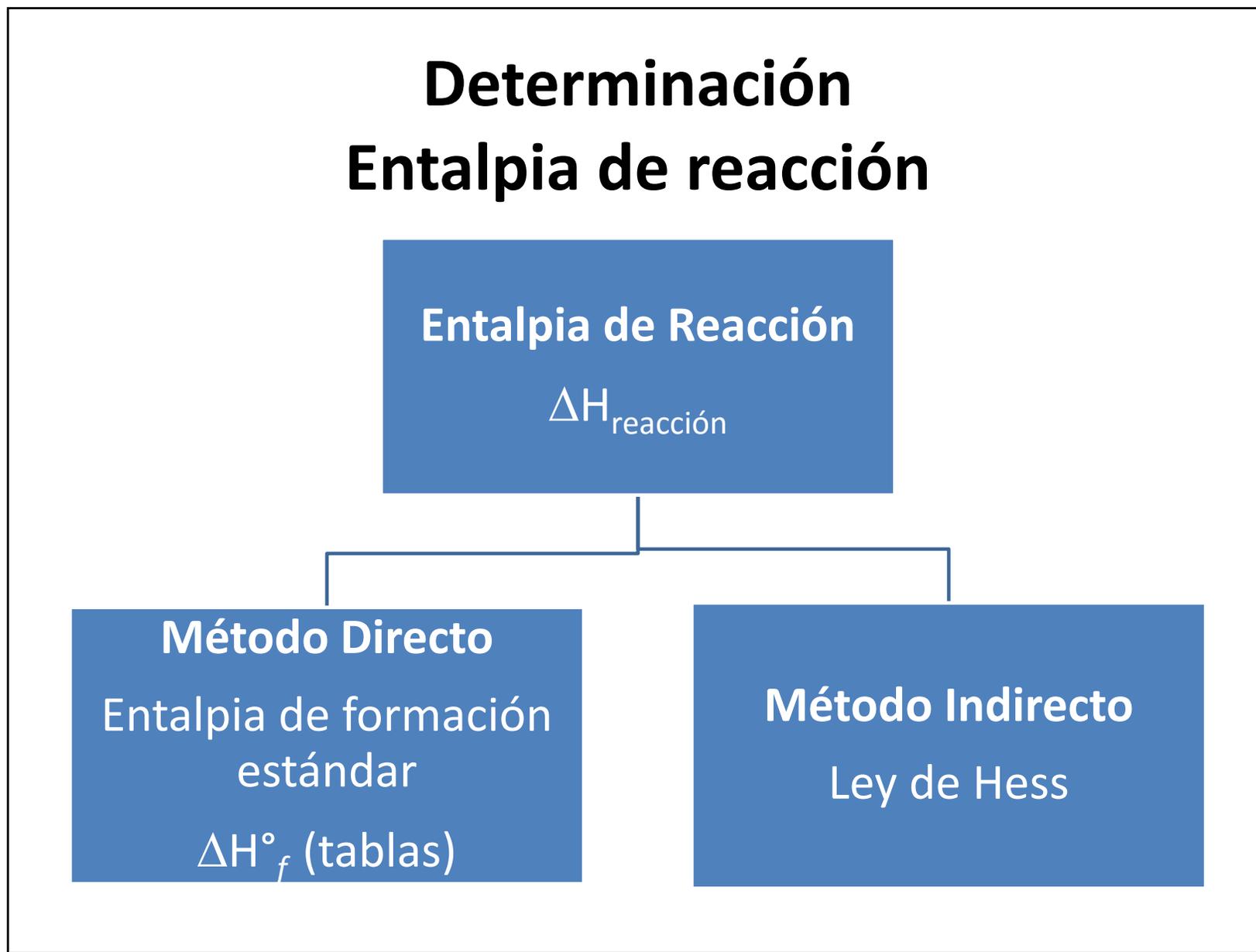


¿Qué cantidad de calor esta involucrado en 266 [g] de fósforo blanco (P_4) quemado en aire?



$$266 \text{ [g] } \cancel{\text{P}_4} \times \frac{1 \text{ [mol] } \cancel{\text{P}_4}}{123.9 \text{ [g] } \cancel{\text{P}_4}} \times \frac{-3013 \text{ [kJ]}}{1 \text{ [mol] } \cancel{\text{P}_4}} = -6470 \text{ [kJ]}$$

Determinación Entalpia de reacción



Entalpia de reacción

Método directo

$$\Delta H_{\text{reaction}}^{\circ} = \sum n_p \Delta H_f^{\circ}(\text{products}) - \sum n_r \Delta H_f^{\circ}(\text{reactants})$$

Entalpia estándar de formación = ΔH_f°

Consideraciones:

- Los valores de entalpias estándar de formación se encuentran reportados en tablas.
- Es importante tomar en cuenta el estado físico de la sustancia.
- La reacción química debe de estar balanceada.
- Los elementos en estado elemental tienen $\Delta H_f^{\circ} = 0$

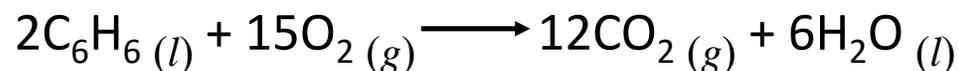
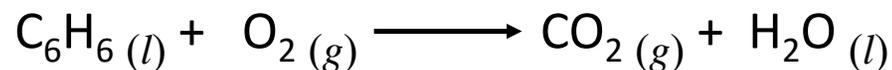
El estado estándar de una sustancia es la forma más estable a 298.15K (25 °C) y 1 atmósfera (1 atm) de presión.

Table 6.3 Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.94
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	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 ₄ (g)	9.66
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O(g)	81.56
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(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-268.61	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	ZnO(s)	-347.98
H ₂ O(l)	-285.8		



La combustión de benceno líquido (C_6H_6) produce dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. ¿Qué cantidad de calor es desprendido por un mol de benceno?
La entalpía de formación estándar del benceno es de 49.04 kJ/mol.



$$\Delta H_{reaction}^{\circ} = \sum n_p \Delta H_f^{\circ} (products) - \sum n_r \Delta H_f^{\circ} (reactants)$$

$$\Delta H_r^{\circ} = [12\Delta H_f^{\circ} (CO_2) + 6\Delta H_f^{\circ} (H_2O)] - [2\Delta H_f^{\circ} (C_6H_6)]$$

$$\Delta H_r^{\circ} = [12(-393.5) + 6(-187.6)] - [2(49.04)] = \mathbf{-5946 [kJ]}$$

¿Qué cantidad de calor es **desprendido** por mol de benceno?

$$1 [mol] C_6H_6 \frac{5946 [kJ]}{2 [mol] C_6H_6} = \mathbf{2973 [kJ]}$$

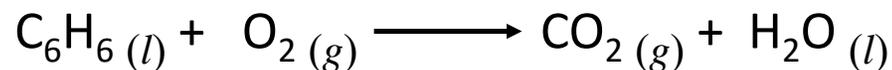
Table 6.3 Standard Enthalpies of Formation of Some Inorganic Substances at 25°C

Substance	ΔH_f° (kJ/mol)	Substance	ΔH_f° (kJ/mol)
Ag(s)	0	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
AgCl(s)	-127.04	Hg(l)	0
Al(s)	0	I ₂ (s)	0
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	HI(g)	25.94
Br ₂ (l)	0	Mg(s)	0
HBr(g)	-36.2	MgO(s)	-601.8
C(graphite)	0	MgCO ₃ (s)	-1112.9
C(diamond)	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 ₄ (g)	9.66
CaCO ₃ (s)	-1206.9	N ₂ O(g)	81.56
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(rhombic)	0
F ₂ (g)	0	S(monoclinic)	0.30
HF(g)	-268.61	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	ZnO(s)	-347.98
H ₂ O(l)	-285.8		



La combustión de benceno líquido (C_6H_6) produce dióxido de carbono gaseoso y agua líquida. ¿Qué cantidad de calor es desprendido por mol de benceno?

La entalpía de formación estándar del benceno es de 49.04 kJ/mol.



$$\Delta H_{reaction}^{\circ} = \sum n_p \Delta H_f^{\circ} (products) - \sum n_r \Delta H_f^{\circ} (reactants)$$

$$\Delta H_r^{\circ} = [12\Delta H_f^{\circ} (CO_2) + 6\Delta H_f^{\circ} (H_2O)] - [2\Delta H_f^{\circ} (C_6H_6)]$$

$$\Delta H_r^{\circ} = [12(-393.5) + 6(-187.6)] - [2(49.04)] = \mathbf{-5946 [kJ]}$$

¿Qué cantidad de calor es **desprendido** por mol de benceno?

$$1 [mol] C_6H_6 \frac{5946 [kJ]}{2 [mol] C_6H_6} = \mathbf{2973 [kJ]}$$

Ley de Hess

Método indirecto

(Germain Henri Hess 1802-1850)

Si una serie de reactivos reaccionan para dar una serie de productos, el calor de reacción liberado o absorbido es independiente de si la reacción se lleva a cabo en una, dos o más etapas, por lo tanto los cambios de entalpía son aditivos:

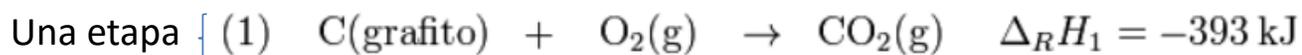
$$\Delta H_{\text{total}} = \sum \Delta H_r.$$



Ley de Hess Método indirecto

Ejemplo:

El carbono en forma de grafito puede oxidarse hasta dióxido de carbono (CO₂) en una sola etapa (1) o en dos etapas pasando por monóxido de carbono (CO) (2) y luego seguir la oxidación hasta dióxido de carbono (3).

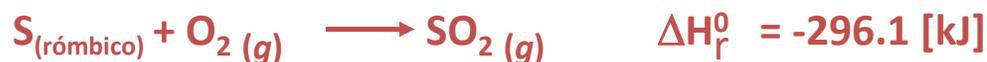


Dos etapas {



Calcular la entalpía de formación de $\text{CS}_2(l)$ a partir de:

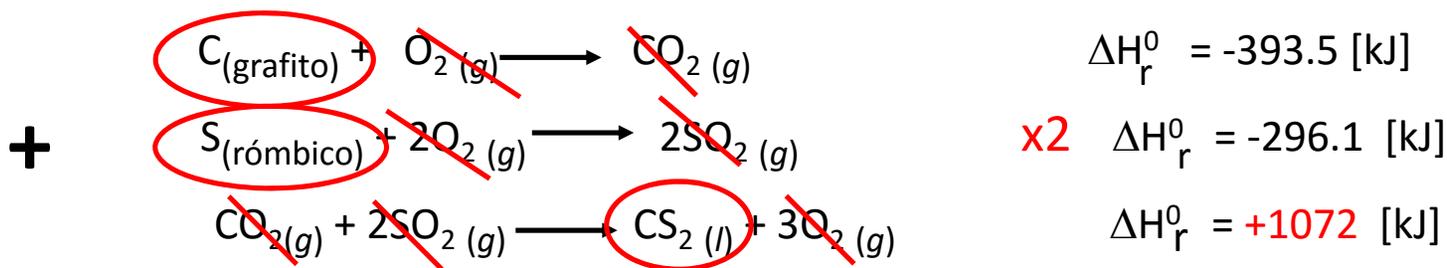
Ley de Hess
Método indirecto



1. Escribir la ecuación química a la que se quiere llegar del CS_2 y balancear



2. Realizar las operaciones algebraicas en las reacciones dadas de tal manera que se obtenga la reacción deseada



$$\Delta H_f^0 = 86.3 \text{ kJ}$$

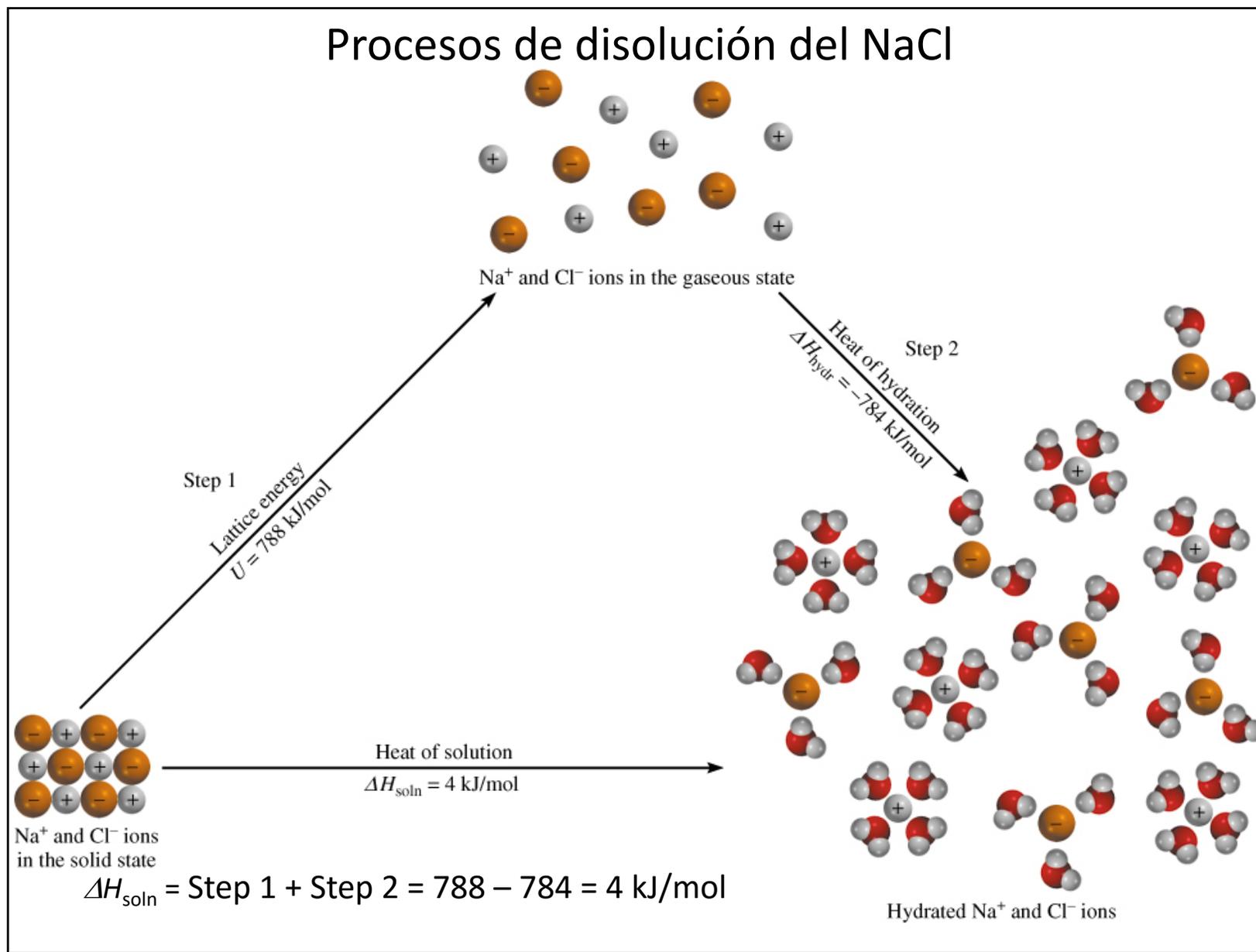
Entalpia de disoloución

Table 6.4 Heats of Solution of Some Ionic Compounds

Compound	ΔH_{soln} (kJ/mol)	
LiCl	-37.1	} exothermic
CaCl ₂	-82.8	
NaCl	4.0	} endothermic
KCl	17.2	
NH ₄ Cl	15.2	
NH ₄ NO ₃	26.2	

La entalía de disolución (ΔH_d) es el calor generado o absorbido cuando cierta cantidad de soluto es disuelto en cierta cantidad de disolvente.

$$\Delta H_{\text{disolución}} = H_{\text{disolución}} - H_{\text{componentes}}$$



Práctica: Termoquímica. Entalpia de disolución.

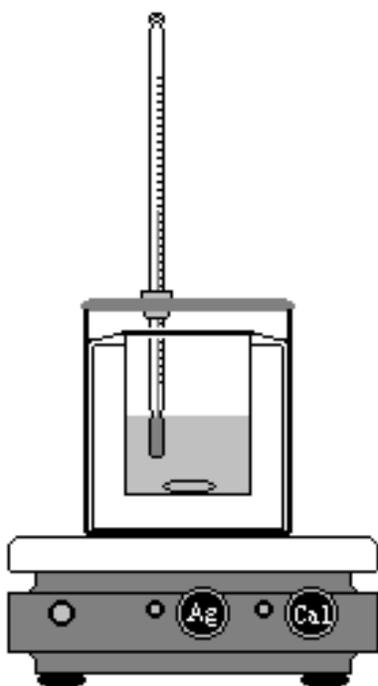
OBJETIVOS

EL ALUMNO:

1. Conocerá el concepto sobre el cual se basa el funcionamiento de las compresas instantáneas “frías” o “calientes”.
2. Determinará si la entalpia de disolución (ΔH_d) en agua del cloruro de calcio (CaCl_2), y del nitrato de amonio (NH_4NO_3) corresponden a procesos endotérmicos o exotérmicos.
3. Cuantificará las variaciones de temperatura originadas por la disolución de diferentes cantidades de CaCl_2 en determinada masa de agua.
4. Cuantificará las variaciones de temperatura originadas por la disolución de diferentes cantidades de NH_4NO_3 en determinada masa de agua.

Solutos:

- CaCl_2
- NH_4NO_3



[g] soluto adicionados	[g] soluto Totales	T. Inicial [°C]	T. Final [°C]	ΔT [°C]
0	0			
1	1			
2	3			
3	6			
4	10			
5	15			
6	21			
7	28			

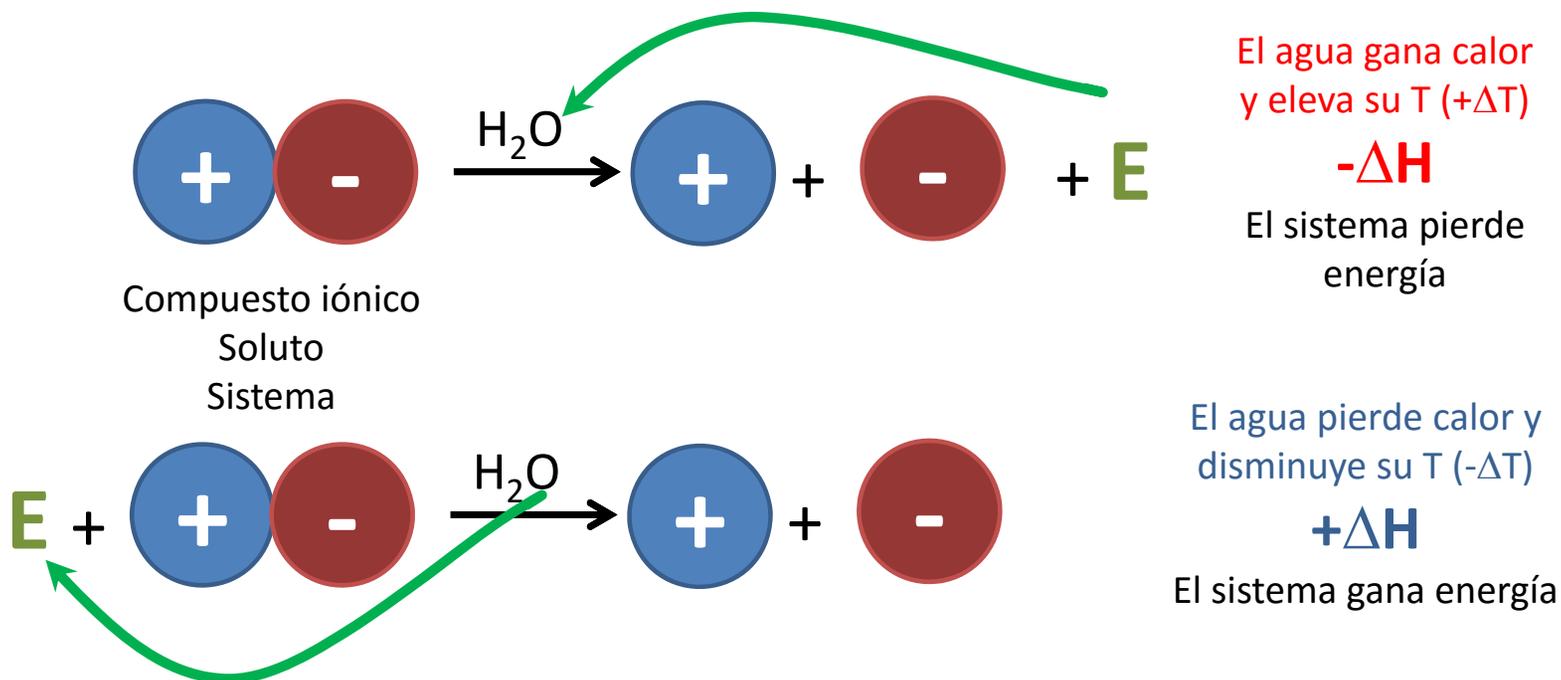
ACTIVIDAD 5.

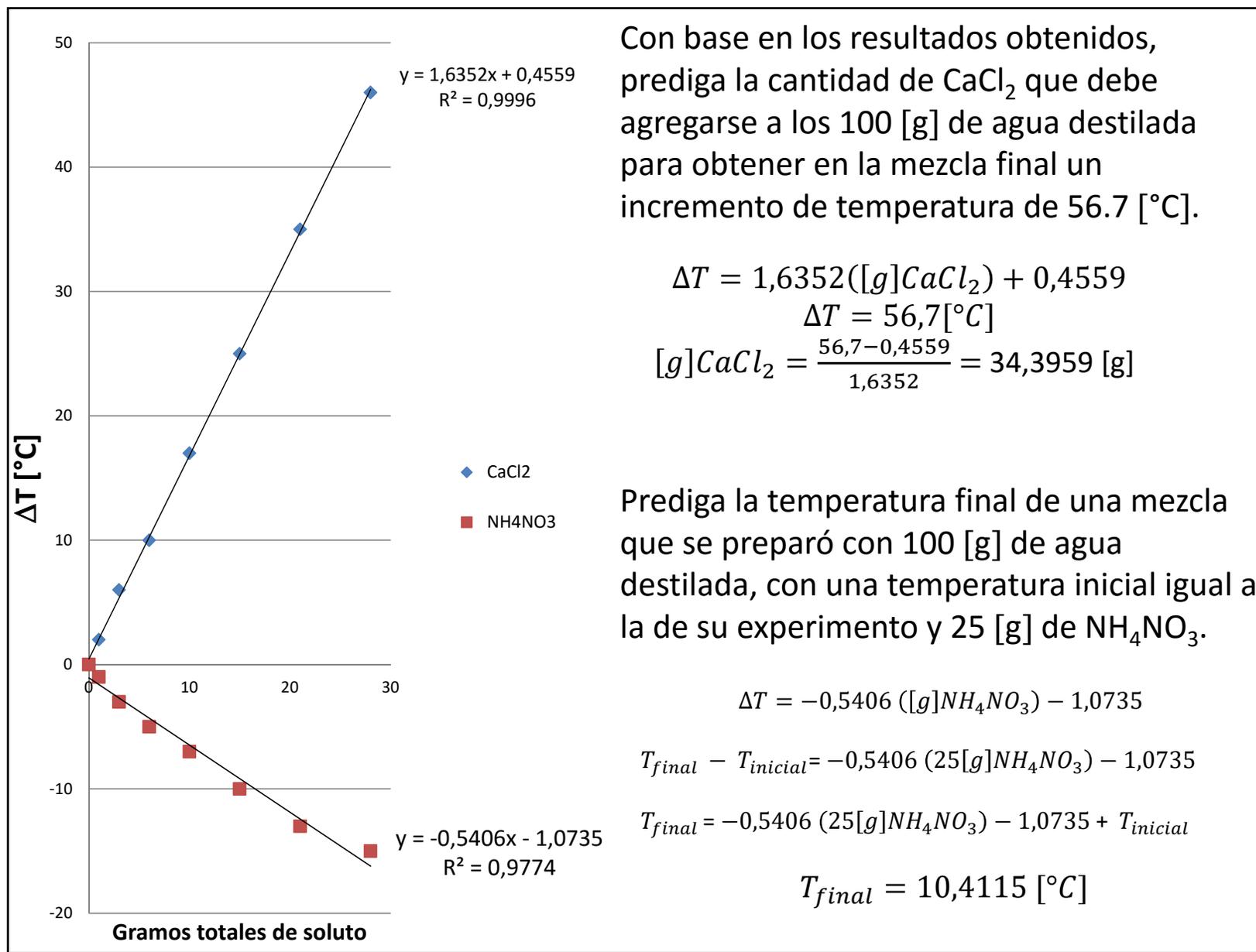
1. Con base en sus observaciones, determine el signo de ΔH_d para cada uno de los solutos.
2. Para cada uno de los solutos, realice una gráfica de ΔT vs m_{total} [g], colocando en el eje de las abscisas la variable independiente y en el eje de las ordenadas la variable dependiente.
3. Para cada soluto, obtenga por el método de mínimos cuadrados el modelo matemático que describa el comportamiento del fenómeno observado.
4. Con base en los resultados obtenidos, prediga la cantidad de CaCl_2 que debe agregarse a los 100 [g] de agua destilada para obtener en la mezcla final un incremento de temperatura de 56.7 [°C].
5. Prediga la temperatura final de una mezcla que se preparó con 100 [g] de agua destilada, con una temperatura inicial igual a la de su experimento y 25 [g] de NH_4NO_3 .

Con base en sus observaciones, determine el signo de ΔH_d para cada uno de los solutos.

Solutos:

- CaCl_2
 - NH_4NO_3
- Compuestos iónicos

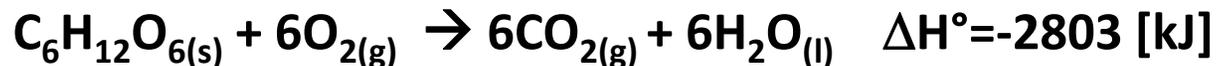




Aplicaciones

- Combustibles
 - Alimentos
 - Fósiles

Glucosa



Grasa



Un gramo de glucosa genera 15.6 [kJ] de calor cuando se quema y un gramo de grasa (trimiristato de glicerino) genera 38.5 [kJ] de calor cuando se quema.

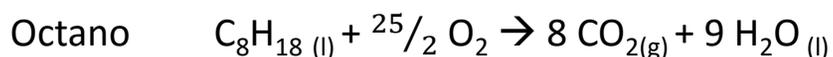
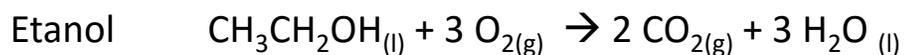
CETOSIS



Dietas bajas en carbo-hidratos

Calculo de entalpia de reacción de etanol y gasolina

Reacciones de combustión



Un gramo de etanol genera 29,71 [kJ] y un gramo de octano genera 47,98 [kJ]

Por cada mol de CO_2 que se produce se obtiene la siguiente cantidad de energía

Etanol 686,35 [kJ]

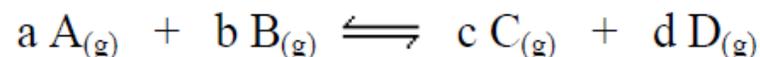
Gasolina 683,76 [kJ]

Equilibrio químico

Definición

CONCEPTO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

La mayoría de las reacciones son reversibles, es decir, proceden de reactivos a productos y viceversa. El equilibrio químico se establece cuando las velocidades de las reacciones directa e inversa se igualan y las concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes.



$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

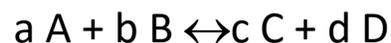
Donde k es la constante de equilibrio.

Ley de acción de masas:

Para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación determinada de reactivos y productos tiene un valor k.

Deducción de Kp

Supongamos el proceso anterior :



donde todas las especies son gaseosas.

La constante Kc para este equilibrio es:

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Según la ecuación de estado de los gases ideales, la presión de una sustancia gaseosa *i*:

$$P_i = \frac{n_i RT}{V_T}$$

pero $\frac{n_i}{V_T} = C_i$

entonces $P_i = C_i RT$

o bien $C_i = \frac{P_i}{RT}$

Deducción de K_p

sustituyendo este valor en la expresión para K_c :

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_C}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n_g}$$

siendo $\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$

Sustituyendo ahora K_p por su valor se tiene:

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n_g} \quad \text{o bien} \quad K_c = K_p (RT)^{-\Delta n_g}$$

que también se puede expresar como:

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

Características del equilibrio químico

Las características más importantes del equilibrio químico son:

- » Concentración de soluto, presión de vapor, masa de sólido sin disolver, etc., que no varían con el tiempo.
- » El estado de equilibrio no intercambia materia con su entorno. Si la descomposición del CaCO_3 la iniciáramos en un recipiente abierto, nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el CO_2 escaparía.
- » El equilibrio es un estado dinámico en el que se producen continuos cambios en ambos sentidos a la misma velocidad; por esta razón no varían sus propiedades macroscópicas
- » La temperatura es la variable fundamental que controla el equilibrio. Así pues, a 1.400 K, la constante de equilibrio K_p para la disociación de bromo molecular en bromo atómico es 0,05, mientras que a 1.600 K la constante K_p tiene un valor de 0,25, sea cual fuera la cantidad de Br_2 reaccionante.

Sentido de la reacción

El **cociente de reacción** (Q_c) se calcula sustituyendo las concentraciones iniciales de los reactivos y productos en la expresión de la constante de equilibrio (K_c).

SI

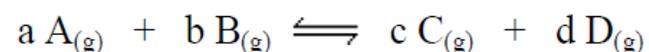
$$Q_c > K_c$$



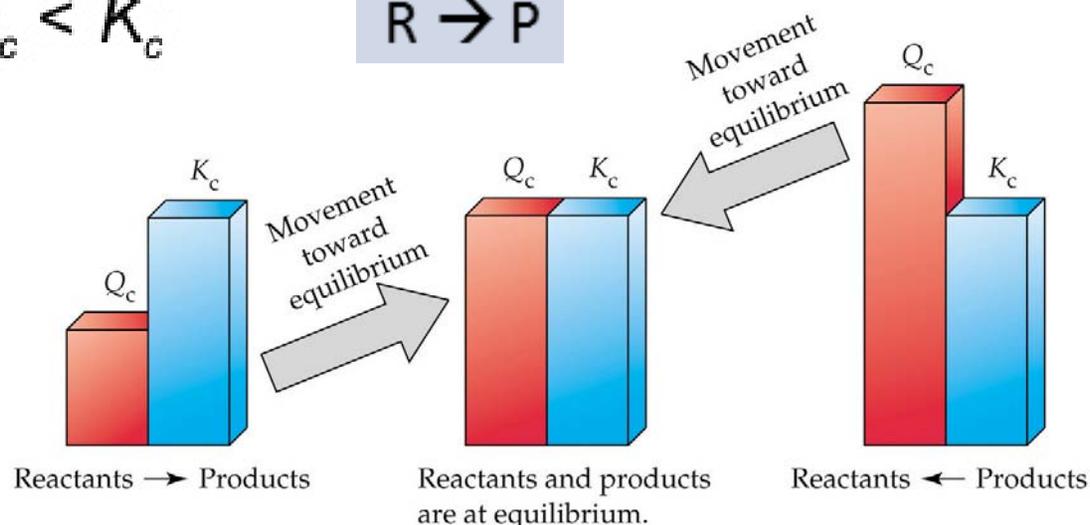
$$Q_c = K_c$$

EQUILIBRIO

$$Q_c < K_c$$



$$Q_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



Principio de Le Châtelier

“Cuando un sistema que se encuentra en equilibrio dinámico, es perturbado por una variación de presión, temperatura, volumen o cantidad de alguno de los componentes, el sistema pierde su estado de equilibrio; sin embargo el mismo sistema se desplaza de tal forma que minimiza el efecto de dicha perturbación hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio”

Principio de Le Châtelier

Perturbación	Tipo de reacción	Desplazamiento de la reacción
↑ Cantidad de reactivos	Todas	$R \rightarrow P$
↓ Cantidad de reactivos	Todas	$R \leftarrow P$
↑ Cantidad de productos	Todas	$R \leftarrow P$
↓ Cantidad de productos	Todas	$R \rightarrow P$
↑ Presión	$\Delta n < 0$	$R \rightarrow P$
	$\Delta n > 0$	$R \leftarrow P$
↑↓ Presión	$\Delta n = 0$	$R \leftrightarrow P$ (NO HAY CAMBIO)
↓ Presión	$\Delta n < 0$	$R \leftarrow P$
	$\Delta n > 0$	$R \rightarrow P$
↑ Temperatura	$+\Delta H$	$R \rightarrow P$
↓ Temperatura	$+\Delta H$	$R \leftarrow P$
↑ Temperatura	$-\Delta H$	$R \leftarrow P$
↓ Temperatura	$-\Delta H$	$R \rightarrow P$

Práctica de Equilibrio Químico

OBJETIVOS

EL ALUMNO:

- Comprobará experimentalmente la existencia del equilibrio químico.
- Verificará experimentalmente el principio de Le Châtelier.
- Determinará experimentalmente la constante de equilibrio del ácido acético.

Determinación de la constante de equilibrio

$$\text{CH}_3\text{COOH}_{(ac)} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-_{(ac)} + \text{H}^+_{(ac)}$$

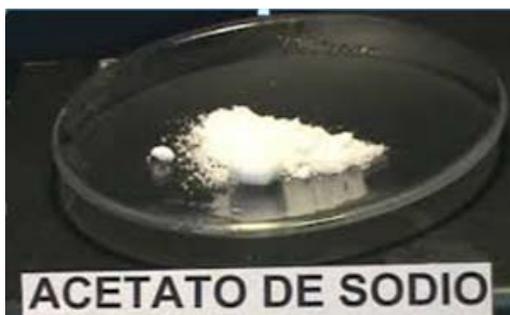
$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+}) = \log_{10} \left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}} \right)$$

$$\text{CH}_3\text{COOH.}$$

0.001 [M] 0.01 [M] 0.1 [M]

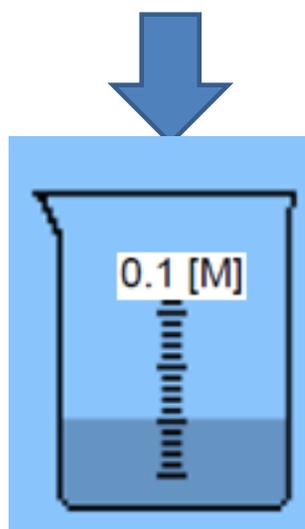
PH-T 3001

Principio de Le Chatelier (efecto del ion común)

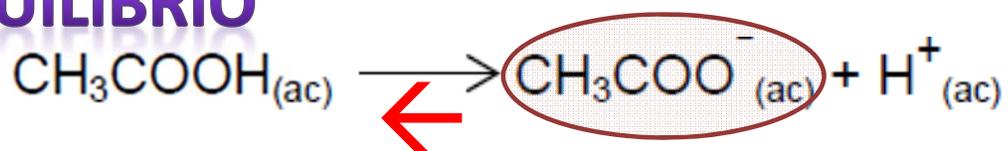


PERTURBACIÓN

$$\text{pH} = -\log_{10}(a_{\text{H}^+}) = \log_{10}\left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}}\right)$$



EQUILIBRIO



$\therefore \uparrow \text{pH}$

Principio de Le Chatelier (efecto del cambio de temperatura)



Medio frío
←

Medio Caliente
→

∴ +ΔH



Ejemplo

La constante de equilibrio para la reacción : $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(g)}$ es $K_c = 3$, a una temperatura determinada. Si se introducen 2 moles de CO y 1,5 moles de Cl_2 en un recipiente de 6 litros, ¿cuáles serán las concentraciones de la mezcla en equilibrio a esa temperatura?

$$[\text{CO}] = \frac{2 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,3\bar{3} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cl}_2] = \frac{1,5 \text{ mol}}{6 \text{ L}} = 0,25 \text{ mol/L}$$

Tabla de Variación de Especie					
Reacción	$\text{CO}_{(g)}$	+	$\text{Cl}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$\text{COCl}_{2(g)}$
Inicial [M]	0,33		0,25		0
Cambio [M]	-X		-X		X
Equilibrio [M]	0,33-X		0,25-X		X

Tabla de Variación de Especie					
Reacción	CO _(g)	+	Cl _{2(g)}	⇌	COCl _{2(g)}
Inicial [M]	0,33		0,25		0
Cambio [M]	-X		-X		X
Equilibrio [M]	0,33-X		0,25-X		X

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}$$

$$3 = \frac{X}{(0,33 - X)(0,25 - X)}$$

$$3 = \frac{X}{(0,0825 - 0,58X + X^2)}$$

$$3X^2 - 2,74X + 0,248 = 0$$

$$X = \frac{2,74 \pm \sqrt{7,508 - 2,976}}{6}$$

$$X = \frac{2,74 \pm 2,13}{6}; \quad X_1 = 0,81 \quad X_2 = 0,10$$

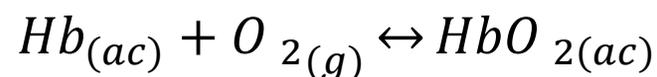
$$[\text{CO}] = 0,33 - X = 0,33 - 0,10 = 0,23 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2] = 0,25 - X = 0,25 - 0,10 = 0,15 \text{ M}$$

$$[\text{COCl}_2] = 0 + X = 0,10 \text{ M}$$



Aplicaciones



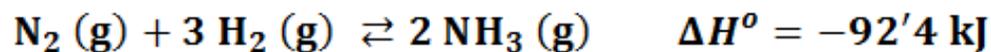
A nivel del mar la presión parcial de oxígeno es de 0,2[atm] y a una altura de 3 [km] la presión parcial del oxígeno es de 0,14 [atm].

$$K_c = \frac{[HbO_2]}{[Hb][O_2]}$$

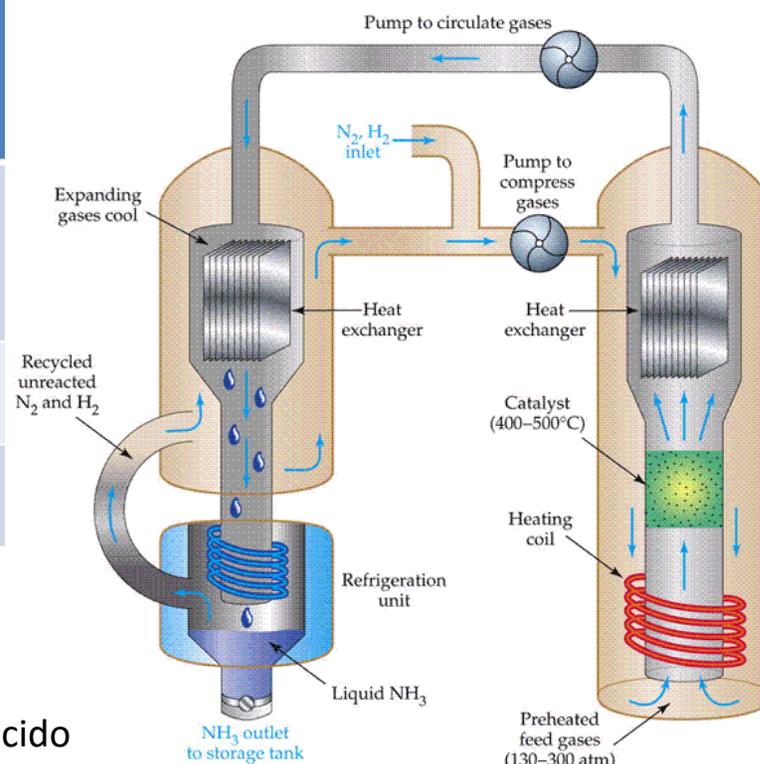
Según el principio de Le Châtelier, una disminución de oxígeno desplazará el equilibrio hacia la izquierda, lo que provoca una disminución de oxihemoglobina a los tejidos resultando en una hipoxia.

Con el tiempo, el organismo forma más hemoglobina y el equilibrio regresará a desplazarse hacia la formación de oxihemoglobina.

Proceso Haber



Perturbación	Tipo de reacción	Desplazamiento de la reacción
↓ Cantidad de productos	Todas	R → P
↑ Presión	$\Delta n < 0$	R → P
↓ Temperatura	$-\Delta H$	R → P



Presión de operación entre 50 y 1000 [atm]
 Se remueve, constantemente, el amoniaco producido