

TERMODINÁMICA, EQUILIBRIO Y CINÉTICA.

- **Termodinámica:** rama de la química dedicada al estudio del calor y sus transformaciones, es decir, que estudia las relaciones entre calor, energía y trabajo.
 - Reacciones endotérmicas: absorben calor.
 - Reacciones exotérmicas desprenden calor.
 - Sistema abierto: intercambio de calor y materia.
 - Sistema cerrado: intercambio de calor.
 - Sistema aislado: no hay ningún intercambio.
- **Primer principio de la Termodinámica.**
 - Principio de conservación de la energía: la energía no se crea ni se destruye
 - $\Delta E_{\text{universo}} = \Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{entorno}} = 0 \rightarrow \Delta E_{\text{sistema}} = -\Delta E_{\text{entorno}}$.
 - ΔU = variación de la energía interna del sistema = calor y trabajo.
 - $\Delta U = Q - p \cdot \Delta V = 0 \rightarrow \Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$.
 - Calor: variación de T^a .
 - Q: se le aporta calor.
 - -Q: se le quita calor.
 - Trabajo: debido a la acción de fuerzas que realizan un desplazamiento.
 - $W = p \cdot \Delta V$.
 - W: se realiza trabajo sobre el sistema.
 - -W: el sistema realiza un trabajo.
- **Ley de Hess: determinación de la entalpía.**
 - Depende de la cantidad de materia.
 - Cambia de signo cuando el proceso es inverso.
 - Es una función de estado, es decir, no depende del recorrido: “La variación de la entalpía de una reacción es cte, no depende de si la reacción se efectuó en una o varias etapas”.

- Entalpía de formación, ΔH_f^0 , variación de entalpía correspondiente a la formación de un mol de esa sustancia en estado estándar, a partir de sus elementos en estado estándar de sus formas de referencia.

- ΔH_f de cualquier elemento puro de su forma de referencia = 0.

- Entalpía de reacción: $\Delta H = \sum \Delta H_f(\text{productos}) - \sum \Delta H_f(\text{reactivos})$.

- Segundo principio de la Termodinámica y entropía.

- Segundo principio de la termodinámica: “En los cambios espontáneos el universo tiende al estado de máximo desorden.

- La entropía, S, es una función de estado que mide el desorden del sistema, en J·K⁻¹.

- Los cambios de entropía solo tienen en cuenta la situación inicial y la final.

$$\Delta S = S_{\text{final}} - S_{\text{inicial}}$$

- Entropía estandar de una reacción: $\Delta S = \sum \Delta S(\text{productos}) - \sum \Delta S(\text{reactivos})$.

- Sólido a gas: $\Delta S > 0$.

- 3 moles de gas a 2 moles de gas: $\Delta S < 0$.

- De una disolución a sólido: $\Delta S < 0$.

- Espontaneidad de los procesos químicos.

- Un proceso es espontáneo cuando ocurre en un sistema abierto por si solo.

- Energía libre de Gibbs: $G = H - TS$.

- Para procesos a T cte: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

- Nos permite medir la espontaneidad del proceso.

- $\Delta G > 0$: no es espontánea.

- $\Delta G = 0$: la reacción alcanza el equilibrio.

- $\Delta G < 0$: espontánea.

ENTALPÍA	ENTROPÍA	ENERGÍA LIBRE Y ESPONTANEIDAD
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	$\Delta G < 0$ Siempre espontánea
$\Delta H < 0$ Reacción exotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	Depende Si $ T\Delta S < \Delta H$ Espontánea Si $ T\Delta S > \Delta H$ No espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S > 0$ Aumento desorden	Depende Si $ T\Delta S < \Delta H$ No espontánea Si $ T\Delta S > \Delta H$ Espontánea
$\Delta H > 0$ Reacción endotérmica	$\Delta S < 0$ Disminución desorden	$\Delta G > 0$ Siempre no espontánea

- Energía Libre de Gibbs estándar de una reacción:
 $\Delta G = \Delta G(\text{productos}) - \Delta G(\text{reactivos})$.

- Equilibrio químico: un equilibrio dinámico

- Reacciones reversibles (\rightleftharpoons): reacciones químicas en las que los productos pueden reaccionar para dar lugar a los reactivos.
- El equilibrio químico es un equilibrio dinámico:
 - Las velocidades de dos reacciones opuestas se igualan.
 - El estado de equilibrio es independiente de la dirección desde la que se alcanza.
 - No varía la concentración de reactivos y solutos.
 - Equilibrio de la presión de vapor sobre un líquido: la presión se mantiene cte.
 - Equilibrio de la solubilidad de un sólido: la concentración no varía porque la disolución está saturada.
- **Cte. de equilibrio Kc.**
 - Kc: cte de equilibrio, calculada en el instante de equilibrio.
 - El subíndice c indica que se utiliza en concentraciones molares: moles/L.
 - Varía con la temperatura y es independiente de la concentración de reactivos y productos.
 - $K_c = \frac{[P_1]^c [P_2]^d}{[R_1]^a [R_2]^b}$. (P: productos; R: reactivos)
 - Cuando se invierte la reacción se invierte el valor de Kc y cuando se multiplica o divide por n, Kc queda elevada a n.
 - Equilibrios múltiples: la Kc de una reacción que viene dada por la suma de reacciones viene dada por el producto de las Kc de las reacciones sumadas.
- Cte. de equilibrio Kp y su relación con Kc.
 - Cte. utilizada con elementos en fase gaseosa, se basa en las presiones parciales en vez de en las concentraciones.
 - $K_p = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$. (P_X: presión parcial de X).
 - $K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \rightarrow \Delta n = \sum \Delta n(\text{productos}) - \sum \Delta n(\text{reactivos})$. (n: número de moles; R: cte de los gases; T: temperatura).

superíndices c, d, a, b= coeficientes estequiométricos

- Cambio en las condiciones de equilibrio: Principio de Le Chàtelier.

- **Cociente de reacción (Q):** misma expresión que Kc pero calculado en un instante que no es el instante de equilibrio.

- Se utiliza para predecir la dirección de la reacción.
- **Q > Kc:** (←) la reacción transcurre en el sentido de los reactivos hasta alcanzar el equilibrio.
- **Q = Kc:** la reacción está en equilibrio.
- **Q < Kc:** (→) la reacción transcurre en el sentido de los productos hasta alcanzar el equilibrio.

- Existen tres formas de variar la composición de una reacción en equilibrio:

- Cambios en la concentración de los elementos.
- Cambios en la presión y volumen.
- Cambios en la temperatura.

- **Principio de Le Chàtelier:** cuando en un sistema se modifican las variables que lo mantienen en equilibrio, el sistema responde desplazando el equilibrio para reducir ese cambio lo máximo posible.



- Cambio en la concentración: +1 mol PCl₃. Tendría que aumentar la concentración de PCl₅ para equilibrarla, así que el equilibrio se desplazaría a la izquierda. Q > Kc (←).
- Cambio en la presión y el volumen.
 - Aumentar presión y disminuir volumen: el equilibrio se desplaza hacia donde haya un menor número de moles. Q > Kc (←).
 - Disminuir la presión y aumentar el volumen: el equilibrio se desplaza hacia donde haya un mayor número de moles. Q < Kc (→).
- Cambio en la temperatura. (Se determina mediante la ΔH).
 - Si se aumenta la temperatura, se le aporta calor, el equilibrio se desplazará hacia donde se absorba el calor, que es la derecha.
 - Si se disminuye la temperatura, se le quita calor, el equilibrio se desplazará hacia donde se desprenda calor, que es la izquierda.

- Velocidad de una reacción química.

- Velocidad de una reacción química: velocidad con la que se forman los productos o desaparecen los reactivos.

- $V = \pm \Delta[A] / a\Delta t$. (A: elemento; a: coeficiente estequiométrico de A; t: tiempo).
- La velocidad es negativa cuando se trata de desapariciones y positiva en las formaciones.
- La velocidad no es igual en todo momento, a menor cantidad de reactivos menor velocidad.

- Factores que afectan a la velocidad.

- Concentración de los reactivos. Ecuación de velocidad: $v = k[R1]^x[R2]^y$.
 - R1 y R2 son los reactivos de la reacción.
 - x e y son el orden de reacción con respecto a R1 y R2 y su suma da el orden total de la reacción. No mantiene relación con los coeficientes estequiométricos.

- k: constante específica de velocidad

- Independiente de las concentraciones de los reactivos.
- Varía con la temperatura.
- Depende de la presencia de catalizadores.
- Se determina experimentalmente.
- Las unidades dependen del valor global de la ecuación.

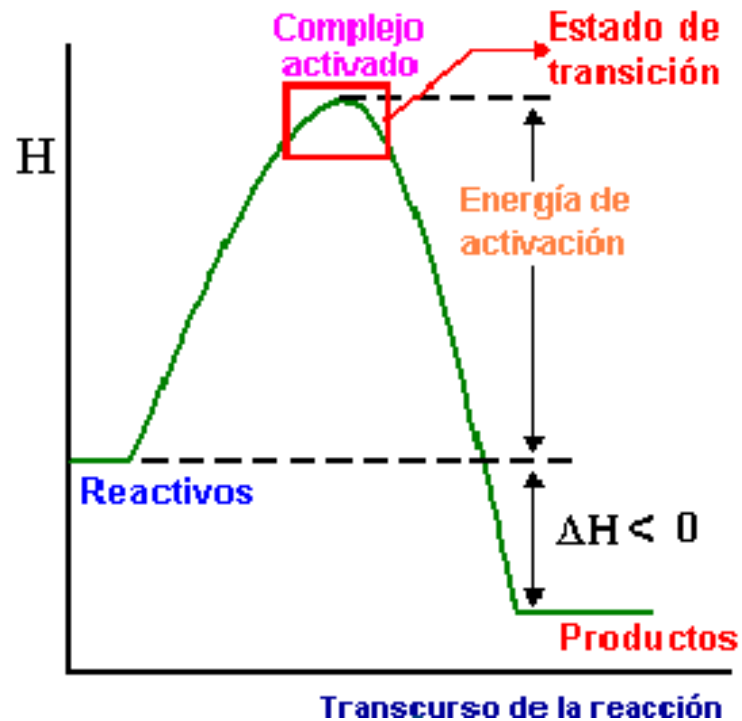
- Método de las velocidades iniciales: $v1/v2 = ([R11]/[R12])^x([R21]/[R22])^y$.

- Una de las divisiones de los reactivos es 1, así que la diferencia entre velocidades es igual a la diferencia del reactivo q varía elevada a su orden.
- Con tres experimentos adquieres el orden total.
- K se calcula substituyendo los datos de uno de los tres experimentos en la ecuación de velocidad.

Experimento	[H ₂] inicial (M)	[NO] inicial (M)	Velocidad inicial (M/s)
1	0,1	0,1	0,1
2	0,1	0,3	0,3
3	0,2	0,1	0,2

- **Teoría del estado de transición:** existe un estado intermedio entre el estado de los reactivos y el de los productos, llamado estado de transición, en el que se situaría una especie hipotética e inestable, el complejo activado.

- Catalizadores: sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas, reduciendo la energía de activación, haciendo así que transcurra más rápida.
 - No experimentan cambios químicos.
 - Participa en la reacción pero no se consume, por eso no aparece en el ajuste de la ecuación de la reacción.
 - No modifica la constante de equilibrio ni la entalpía.
 - Reduce la velocidad de la reacción directa e inversa.



- **Mecanismos de reacción:** conjunto de los cambios de una sola etapa por los que transcurre una reacción.

- Una reacción química puede tener lugar en varias etapas, cada una de ellas se llama proceso elemental.
- Especies intermedias: especies que se producen en una etapa y se consumen en otra, sin llegar a aparecer en la reacción global.
- Los coeficientes estequiométricos de los elementos en un proceso elemental coinciden con los exponentes de concentración de los elementos en la ecuación de velocidad.