7- 17.- ENERGIA LIBRE EN QUIMICA

Cuando una reacción química tiene lugar los átomos se reacondicionan unos con respecto a los otros en una variedad de formas. Algunas veces las estructuras químicas se rompen durante el cambio. En otros casos las estructuras pueden reorganizarse a partir de los fragmentos. Posiblemente el caso típico es aquel donde una pequeña destrucción o reconstrucción va unida junto a todos los otros cambios.

Aprovechando nuestra analogía (aún cuando no podemos pedirle demasiado) examinemos cuanto trabajo puede ser extraído de alguna reacción química específica. La tabla 7-7 menciona las energías libres en la disociación de las mismas moléculas que han sido objeto de discusión en los párrafos anteriores nótese particularmente que estas energías libres son más bajas en magnitud que las correspondientes energías de disociación citadas en la tabla 7-6

Tabla 7-7

ENERGIAS LIBRES DE DISOCIACION A 25°C

Halógeno	X_2	HX	H_2
Fluor	28.4	127.6	97.15
Cloro	50.38	96.54	97.15
Bromo	39.38	80.99	97.15
Yodo	33.53	65.03	97.15

En otras palabras cuando una de estas moléculas es construída a partir de los átomos apropiados, se libera energía siendo esta energía de dos clases. Parte de la energía puede ser aprovechada para realizar trabajo útil ej. 127.6 Kcal. cuando 1 mol de Fluoruro de hidrógeno es construído de átomos de F y H. Otra parte de la energía total dada como sigue 134.6 - 127.6 = 7.0 Kcal. no puede ser convertida en trabajo útil. Esta cantidad puede ser considerada como energía de organización en analogía al trabajo requerido para reunir los fragmentos de la pelota rota. La tendencia potencial de los átomos de H y F a reaccionar para formar HF es medida en forma precisa por la cantidad máxima de trabajo que puede ser extraída del sistema en forma útil. Un método particularmente simple de medida hace uso de una batería. Cualquier reacción química que pueda realizarse en una batería puede usarse para generar electricidad. Puesto que toda energía eléctrica puede ser considerada como energía libre útil la cantidad total de energía eléctrica que puede ser extraída de una reacción es una medida de la tendencia o potencial de la reacción a producirse. Se dará más atención a este procedimiento en el capítulo X.

Consideremos la reacción total para producir haluro de hidrógeno a partir de los elementos libres, en sus formas moleculares normales. El modelo es el mismo que el que utilizamos para nuestra discusión de la energía de disociación (sección 7-8). En esta consideración anterior encontramos que la formación de dos moles de HCl resultaba en una liberación neta total de energía de 44.2 Kcal. La energía neta libre liberada en este caso es de 45.55 Kcal. Esto indica que la energía potencial aprovechable en una mezcla de H y Cl que conduce la reacción, es ligeramente mayor que la energía total liberada por esta reacción. Esto podría hacer parecer como si en el proceso se generara energía. Lo que significa es que si la reacción se realiza como para aprovechar todo el trabajo posible entonces el sistema extrae alguna energía del medio durante la reacción y la agrega al cambio de energía dentro del sistema mismo. En un nivel molecular indica que el HCl en sí es un poco más desorganizado que el Cl y H separadamente. Esta diferencia entre energía de reacción y energía libre nos da una medida de la energía de organización En lenguaje científico esto se expresa diciendo que el HCl es un sistema menos organizado que la mezcla no reaccionante de H y Cl. Por menos organizado se entiende la misma idea surgida en el rompimiento de la pelota. Para el HI el estudiante puede fácilmente demostrar que durante la reacción de H e I se absorbe energía libre. Volviendo a nuestra analogía el HI está cerro arriba en consideración al H e I que no han reaccionado. Basándose en esto podemos decir que el HI es inestable con respecto a la descomposición en sus elementos, mientras que los otros haluros de Hidrógeno son estables.

Ejercicio: De acuerdo a la discusión anterior predecir las propiedades del astaturo de hidrógeno.

El calor de reacción observado es una indicación (sólo indicación)de si una reacción tendrá lugar siendo una importante propiedad de medición de la reacción total. La medición real sin embargo es el cambio en energía libre. El calor de reacción observado, resulta de la energía proveniente de un potencial o disminución de la energía libre y de cualquier energía contribuída por cambios en la organización De estas sólo la energía libre es una medida de la tendencia que tiene la reacción a continuar.

7-18.- CALORIMETRIA

Puesto que la energía no es una sustancia, debe ser medida indirectamente en términos de algún efecto. Un método común es convertir la energía en calor y medir el efecto del calor en la temperatura de una cantidad conocida de agua. El proceso por medio del cual el calor es medido se llama calorímetría. La unidad común de calor es la caloría ya definida. La calorimetría se basa en el principio fundamental de que la pérdida del calor (por cuerpos que se enfrían) iguala al calor ganado (por cuerpos que se calientan). Cada término de esta ecuación tiene la forma siguiente: Calor (en calorías) = masa del cuerpo x calor específico del cuerpo x cambio de

temperatura.

El calorímetro puede estar hecho de dos depósitos separados por agua. El depósito interno está confinado y aislado y contiene los reactivos estando rodeado de agua cuya masa y temperatura se conocen. El depósito externo contiene el agua y está bien aislado para impedir toda pérdida de calor. El principio es el siguiente: los reactivos sufren el cambio químico, se libera calor lo cual aumenta la temperatura del agua; conociéndose el peso del agua y pudiendose determinar el cambio en temperatura, el número de calorías liberadas puede calcularse.

7- 19.- CALOR DE FORMACION

La reacción del H con el O para formar agua es exotérmica

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O + \text{calor}$$

La cantidad de calor desarrollado en esta reacción puede ser determinado, haciendo el experimento cuantitativamente con un calorímetro. Se ha calculado que el calor de esta reacción es 136.8 Kcal y la ecuación puede escribirse.

$$2H_{2\,(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 136.8 \text{ Kcal}$$

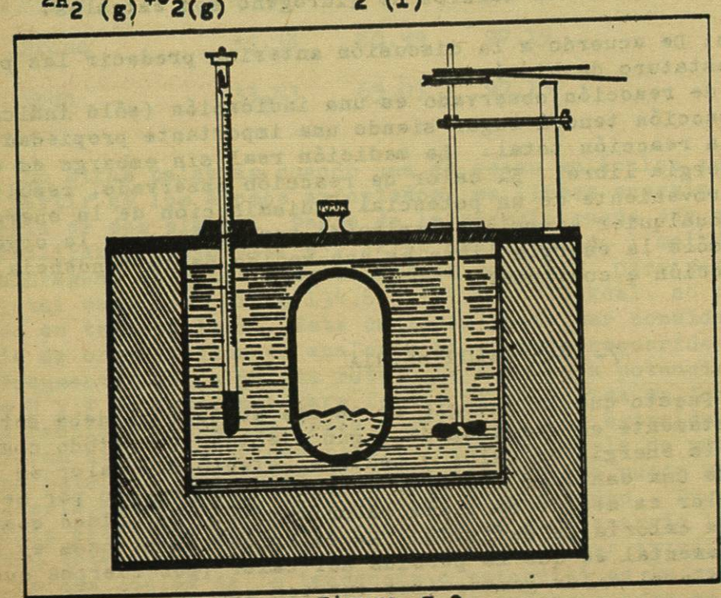

Figura 7-2
CALORIMETRO

Las letras g, l y s escritas entre paréntesis indican los estados, gas, líquido, sólido. Esto significa que cuando dos moles de H se combinan con un mol de O se obtienen dos moles de agua y 136.8 Kcal Los dos moles de agua contienen 136.8 Kcal de energía menos que los contenidos por los dos moles de H y un mol de O juntos. Para forzar la ruptura de los dos moles de agua en moléculas de H y O será necesario proporcionar 136.8 Kcal. Esto es muy difícil de hacer en el caso del agua. Por otra parte puesto que la reacción exotérmica en la formación de Bromuro de Hidrógeno a partir de H y Br produce mucho menos energía calórica podemos decir que la molécula de HBr es mucho menos estable que la molécula de agua con respecto a sus elementos constitucionales. Mucho menos energía es requerida para descomponer el HBr en sus elementos.

$$2H_{2\,(g)} + Br_{2\,(g)} \longrightarrow 2HBr_{(g)} + 2.64 \text{ Kcal.}$$

El hecho de que la cantidad de calor necesaria para descomponer un compuesto en sus elementos sea igual a la cantidad de calor liberada en la formación de una cantidad igual del compuesto a partir de sus elementos constituye un principio importante de la termoquímica sugerido por Lavoisier y Laplace.

El término calor de reacción, es un término general que se refiere a la energía calórica desarrollada en la reacción especificada por la ecuación equilibrada para dicha reacción. Para comparar es preferible hablar en un término más específico, "calor de formación", que es el calor de reacción durante la preparación de 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes en sus estados standard (definido como los estados en que ellos existirían a temperatura ambiente y presión atmosférica). Refiriéndonos a los dos ejemplos citados de reacciones exotérmicas notaremos que 136.8 kcal son liberadas cuando se forman dos moles de agua. Esto constituye el calor de reacción. El calor de formación del agua es la mitad de éste o sea 68.4 Kcal por mol. El calor de formación de HBr es 1.32 Kcal por mol. La ecuación química en la preparación del HI se escribe como sigue:

$$H_{2\,(g)} + I_{2\,(s)} \longrightarrow 2HI_{(g)} - 12.40 \text{ Kcal}$$

El signo menos denota que la reacción es endotérmica. La ecuación se puede escribir

$$H_{2(g)} + I_{2(s)} + 12.40 \text{ Kcal} \longrightarrow 2HI_{(g)}$$

pero se acostumbra a escribir los calores de reacción en el lado del producto. Esta ecuación sin embargo, demuestra que el calor es absorbido en el proceso de formación de HI a partir de sus elementos. Se pueden hacer varias observaciones:

1) La reacción es endotérmica (2) el calor de reacción es de -12.40 Kcal (3) el calor de formación es -6.24 Kcal por mol de HI (comparar sección 7-8)(4) el HI debe ser relativamente inestable. Se descompone fácilmente. Su descomposición liberará calor. La ecuación para la reacción de descomposición es $2HI_{(g)} \longrightarrow H_{2(g)} + I_{2(g)} + 12.40$ Kcal y (5) demuestra otro aspecto del principio sugerido por Lavoisier y Laplace. La cantidad de calor requerido, para preparar un compuesto, es la cantidad de calor liberado cuando se descompone. (6)Las reacciones termoquímicas pueden invertirse. La ecuación para la reacción también puede invertirse. Puesto que el calor de la reacción se escribe por lo general en el lado del producto es sólo necesario cambiar el signo.

7-20 CALOR DE CONDENSACION

Las letras g y l incluídas entre paréntesis en las últimas reacciones son necesarias para seguir el curso de los cambios de energía que acompañan los cambios de estado. El calor es necesario para elevar la temperatura de una sustancia y también para producir los cambios de estado, de sólido a líquido y de líquido a gas. El cambio de $H_2O_{(g)}$ a $H_2O_{(l)}$ libera calor, puesto que el contenido de calor del agua en su estado líquido, es menor que el del agua en su estado gaseoso. Las dos ecuaciones siguientes aclaran este punto:

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(g)} + 115.6 \text{ Kcal}$$

$$2H_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2H_2O_{(l)} + 136.8 \text{ Kcal}$$

Cuando el producto es el agua al estado líquido, se libera una cantidad adicional de 21.2 Kcal (136.8 Kcal-115.6 Kcal). Es interesante comparar estas cifras con lo que aprendimos antes. Dos moles de agua (36 g aproximadamente) se producen en cada caso. El calor de condensación del vapor es aproximadamente 540 calorías por gramo (también llamado calor de vaporización del agua).

Calor liberado = Masa de agua x calor de condensación

$$\text{Calor liberado} = 36 \text{ gramos} \times \frac{540 \text{ cal}}{\text{gramos}} \times \frac{1}{1\,000} \quad \frac{\text{Kcal}}{\text{cal}} =$$

19.0 Kcal

7-21.- ENERGIA DE ENLACE

Hemos visto que la formación de una molécula por dos átomos ocurre cuando los orbitales se interpenetran y los átomos se acercan por la atracción del núcleo positivo hacia la nube electrónica nega-

tiva combinada de los dos átomos, esta atracción es contrarrestada por la repulsión y la distancia de equilibrio entre los dos átomos cuando se forma el enlace, es la distancia a la cual la repulsión y atracción se equilibrian mutuamente. Así se forma un enlace covalente y se efectúa un cambio químico. Los cambios químicos ocurren con absorción o liberación de energía. La energía química es la energía asociada a las moléculas debido al estado particular de la combinación química de los elementos pertinentes. Es obvio que para separar átomos unidos por un par de electrones (o más) requerirán trabajo. El término energía de enlace se usa para referirse a la energía necesaria para romperlo y separar los átomos a una distancia infinita uno de otro, de donde se infiere que la misma cantidad de energía (energía de enlace) se liberará cuando los átomos se unan en la formación de un enlace. Las energías de enlace han sido determinadas para partes de átomos que se unen por ellos, que comparten sólo un par de electrones. La utilidad del conocimiento de las energías de enlace se puede demostrar calculando el calor de formación de un compuesto, a partir de sus elementos, como por ejemplo, HCl.

$$H_{2(g)} + Cl_{2(g)} \longrightarrow 2\,HCl_{(g)} + 2 \text{ (calor de formación)}$$

Analicemos los cambios de energía que se producen en esta reacción. La reacción del hidrógeno con cloro se efectúa entre átomos de hidrógeno y átomos de cloro. Por lo tanto, en alguna forma se debe proporcionar energía para romper estos enlaces. (Ver tabla 7-8 para energía de enlace del H - H, Cl - H, y Cl - Cl).

Tabla 7-8

ENERGIAS DE ENLACE

Enlace	Energía de enlace Kcal por mol
H - H	104.2
Cl - Cl	58.0
H - Cl	103.2
O - O	34.9
O - H	110.1
Br - Br	46.1
H - Br	87.4

$$Cl_2 \longrightarrow Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot} \quad - 58.0 \text{ Kcal}$$

$$H_2 \longrightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} \quad - 104.2 \text{ Kcal}$$

La formación del enlace H - Cl es exotérmica para formar HCl. Para simplificar el cálculo usaremos dos átomos de hidrógeno y dos átomos de cloro.

$$H^{\bullet} + H^{\bullet} + Cl + Cl \longrightarrow 2\ HCl + 206.2\ Kcal$$

Sumando las tres últimas ecuaciones resulta

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl + 44.2\ Kcal$$

Así el calor de formación de cloruro de hidrógeno a partir de sus componentes en su estado natural y condiciones standard es 44.2/2 Kcal o aproximadamente 22 Kcal/mol. Estos cálculos se pueden confirmar experimentalmente usando un aparato apropiado.

Es importante comprender que la energía química está ampliamente asociada con las energías de enlace - la energía requerida para romper enlaces y la energía desarrollada cuando se forman enlaces. La energía total de una reacción será la suma de las diversas energías requeridas.

7- 22.- LEY DE HESS

Otra aplicación importante de las ecuaciones termoquímicas resulta del hecho que el calor liberado o absorbido durante un cambio químico específico es la misma observada; cualquiera sea el medio en que se realiza la ecuación - esto es, ya sea si se efectúa en una o varias etapas para alcanzar su condición final. Esto fué sugerido primero por G. H.Hess en 1840 y el principio se conoce ahora como ley de Hess. Es muy útil para determinar los calores de reacción, para reacciones que no pueden ser determinadas experimentalmente o bien cuya determinación experimental es difícil. Un ejemplo común se refiere al calor de reacción para el siguiente cambio químico.

$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)}$$

En esta reacción no es tan fácil prevenir la formación de CO_2, sin embargo, el calor de reacción puede calcularse fácilmente a partir de dos reacciones, de donde se determina el calor de reacción.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 94\ Kcal \qquad (Ec\ 7\text{-}5)$$

$$CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} + 68\ Kcal \qquad (Ec\ 7\text{-}6)$$

Las ecuaciones químicas pueden ser sumadas o restadas. Nuestro propósito es obtener una ecuación que implique carbono y oxígeno como reactantes y CO como producto. Esto significa que el CO_2 debe eliminarse, lo cual puede hacerse restando la ecuación 7-6 de la ecuación 7-5

$$C_{(s)} + O_{2(g)} - CO_{(g)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} - CO_{2(g)} + 26\ Kcal$$

reordenando y simplificando los términos

$$C_{(s)} + \tfrac{1}{2}O_{2(g)} \longrightarrow CO_{(g)} + 26\ Kcal$$

Resolviendo problemas de este tipo, se pueden manipular algebraicamente las ecuaciones siempre que tengamos sus calores de reacción, para eliminar las sustancias no deseadas y ordenar aquellas que quedan como productos y reactantes. Los reactantes y productos deben estar precedidos por un signo + en la ecuación como se ha escrito finalmente pero por supuesto, el calor de reacción puede ser negativo o positivo.

7-23.- ENERGIA DE ACTIVACION

Se considera que antes que dos moléculas puedan reaccionar para sufrir un cambio químico, deben encontrarse en un estado activado de alta energía. No es suficiente que las moléculas reactantes estén juntas para que se efectúe un cambio químico. Esto ha sido demostrado muchas veces. Las moléculas no sólo deben chocar, sino que deben tener bastante energía para que la colisión de lugar a la formación de productos. Aún, aunque la energía de activación esté disponible, la reacción puede no efectuarse a menos que la orientación sea correcta. Para unir dos carros de ferrocarril, una fuerza ejercida a lo largo de la vía hará el trabajo, mientras que la misma fuerza desde lo alto o del lado será perdida. La energía requerida para la reacción se llama energía de activación. El método usual para aumentar las colisiones que tengan la energía de activación requerida, es calentar los reactantes, pero en algunos casos el bombardeo con electrones o con luz, dará la energía de activación necesaria.

Los diagramas son útiles en el desarrollo y comprensión del problema. Haremos uso de dos diagramas comunmente usados en la energía de activación y que describen los cambios de energía que tienen lugar para las reacciones exo y endotérmicas.

Los diagramas muestran una cuesta en energía, como un obstáculo o barrera que la reacción debe vencer. En el caso de la fig. 7-3 los productos tienen menor energía que los reaccionantes, pero sólo las moléculas de alta energía pueden vencer la cuesta, lo que hemos llamado energía de activación. Una mezcla reaccionante ordinariamente, tiende a enfriarse cediendo calor al medio, pero en este caso, la energía desarrollada suplirá la energía requerida para man-