

RADICALES (MUY) LIBRES



J. de Mendoza

Catedrático jubilado de Química Orgánica
(Universidad Autónoma de Madrid)
Profesor Emérito, Instituto Catalán
de Investigación Química
(ICIQ, Tarragona)
E-mail: jmendoza@iciq.es

De entropías y entalpías

Entre los químicos es frecuente oír que los países mediterráneos, y entre ellos obviamente el nuestro, están gobernados por la entropía, mientras que los países anglosajones o del norte de Europa, como Gran Bretaña, Alemania o Suecia lo están por la entalpía. No me gusta generalizar, pues son muy numerosas las excepciones individuales en uno u otro sentido, pero la estadística parece confirmar esa afirmación general. Este artículo va por tanto de termodinámica y, más concretamente, de la aplicación de la ecuación de Gibbs, que relaciona entalpía y entropía con la temperatura y la posibilidad de que una ecuación tenga lugar.

Como esa es una revista dirigida a los químicos, lo dicho debería de ser suficiente sin añadir nada más para comprender las diferencias entre alemanes y españoles o, puestos a generalizar, entre el norte y el sur. Pero con los años he descubierto con sorpresa que muchos colegas no recuerdan casi nada de lo que no pertenezca a su propia área de trabajo. Así, es frecuente que no se acuerden ya de la fórmula de la piridina o de la diferencia entre tautomería y resonancia, del mismo modo que a todos nos pasa con los conceptos de otros campos, que en su día nos parecieron esenciales, hasta que luego descubrimos que se podía hacer incluso buena química sin recordar cosas tan fundamentales. En descargo nuestro debo decir que, en caso de tener que refrescar ideas, sabemos al menos dónde buscar, lo cual no es siempre tan simple como parece. También debo añadir que mi columna la leen también regularmente algunos amigos míos que, aparte de demostrarme así lo buenos amigos que son, nada tienen que ver con la química, pero que aprecian mis frecuentes divagaciones y analogías locas entre nuestro mundo científico y los comportamientos sociales o políticos de nuestros ciudadanos.

Por eso voy a explicar, con la sencillez e inexactitud del profano, la ecuación de Gibbs (más propiamente denominada de Gibbs-Helmholtz) y cómo debe aplicarse. No se les ocurra buscar en su casa, en la Wikipedia o en los libros de sus hijos nada al respecto. Saldrían con la cabeza caliente de fórmulas y términos científicamente tan correctos como farragosos. Sigán mi razonada explicación para principiantes. En su versión más popular, la ecuación es $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, siendo ΔG la llamada energía o entalpía libre, en otras palabras, lo que determina si una reacción puede tener lugar o no, con

independencia de si le va a costar mucho o poco hacerlo, es decir, si necesitará además energía de activación, que no voy a discutir, para no entrar en el terreno también complejo de la cinética. Como Δ significa diferencia o diferencial, si ΔG es negativo es que la reacción es favorable, puesto que se ha alcanzado un sistema (el producto de esa reacción) con menor contenido energético, o sea, más estable. Todo dependerá de los demás términos de la ecuación. ΔH sería la entalpía (a secas, sin la palabra libre) o el calor liberado si resulta una diferencia negativa o absorbido si resultara positiva. Está claro que si la ecuación acabara aquí, la entalpía libre ΔG coincidiría con la entalpía ΔH y se podría predecir fácilmente que una reacción que liberara calor (exotérmica) sería siempre favorable mientras que una que absorbiera calor (endotérmica) no ocurriría. Pero aquí aparece el segundo término, el que contiene la pérdida o ganancia de entropía ΔS . Cuando hablamos de entropía siempre obtenemos la sonrisa cómplice de los alumnos porque les estamos hablando simplemente de libertad, aunque nos refiramos a la libertad que tienen los átomos y las moléculas de salir de las ataduras que les imponen los enlaces químicos. Cuando una reacción implica que una molécula se rompe en dos o más, se gana entropía, mientras que si se juntan dos para formar una más grande, se les restringe su libertad traslacional y rotacional y se pierde entropía. ¿Cómo afecta eso a la entalpía libre final? Para saberlo hemos de decir algo de T , la temperatura, que viene expresada en Kelvin, no en grados centígrados, para que su valor sea siempre positivo (recordemos que el cero absoluto de la escala Kelvin equivale a $-273,15^\circ \text{C}$). Así pues, el término $T \Delta S$ podrá resultar positivo o negativo según lo sea ΔS . Si el valor final es muy negativo (si se pierde entropía y además la temperatura es alta), ese término podrá llegar a contrarrestar el valor de ΔH , ya que la ecuación es una resta (recordemos que menos por menos es igual a más) y llevarnos a un valor final de ΔG positivo, desfavorable a que la reacción se produzca. En otras palabras, una reacción puede ser controlada por la entropía.

Conclusión general, los españoles, propensos a disipar y incrementar nuestra entropía, casi siempre acompañados de un valor de T muy favorable, dado nuestro envidiable clima, podemos llegar a hacer las cosas bien, pero que muy

bien, tanto como esos nórdicos que nos miran por encima del hombro. Cuando les cuento esas divagaciones sobre la ecuación de Gibbs aplicada a las sociedades a mis colegas del norte, ponen cara de asombro y se quedan pensativos un buen rato. Pero, atención, eso no justifica que seamos siempre tan desordenados y chapuceros, sobre todo en los aspectos preventivos. A veces parece que no nos importe lo que ocurra, mientras no nos afecte directamente a nosotros mismos. De jóvenes en Barcelona lo expresábamos con el nihilista término “manfutismo”, que procede del catalán “se m’ en fot”, versión popular que podríamos traducir como “me importa una higa”. Ahora ya no está de moda. Pero cuando ocurre uno de esos devastadores incendios que nos azotan cada verano con intensidad creciente, es ejemplar el comportamiento de los servicios públicos y de la población civil, volcados sin desmayo en resolver el problema hasta sus últimas fuerzas, incluso arriesgando la vida sin reparar en la precariedad de medios con los que los políticos, teóricos gestores del bien común, les han dotado, tan ocupados ellos en sus disputas partidistas y dedicados intensamente en esos trágicos momentos a pasar la responsabilidad a otros políticos o administraciones, para quitarse de encima la suya propia. Sorprendentemente, a pesar de que la estadística nos dice que la mayoría de incendios son provocados, se detiene a muy pocos pirómanos, no todos enfermos mentales, ni sabemos casi nunca quienes son ni vemos largas tertulias en televisión sobre las razones y los intereses ocultos que hacen que la gente quemé el monte. Y, sobre los descuidos culposos, causas también muy frecuentes de incendios forestales podríamos preguntarnos ¿por qué se permite fumar en los coches? Muchos accidentes de circulación se producen al caer una colilla sobre la ropa de quien conduce y muchos incendios nacen por tirarla por la ventanilla en vez de apagarla en el cenicero del coche, evitando así el mal olor. Y a menudo con los niños detrás, condenados a respirar ese humo tóxico durante largos viajes. Lo digo por experiencia, y me arrepiento aquí y pido disculpas públicamente por haber obrado así de joven, en mis tiempos de gran fumador. Otra medida preventiva necesaria, aparte de la limpieza y vigilancia, sería el prohibir taxativamente entrar en los bosques en situaciones de alarma. Y siempre con una normativa general para todo el país, no con 17 normativas autonómicas, a menudo contradictorias. Pero no se hace nada, sólo promesas vagas y siempre incumplidas cuando pasa el peligro.

En época de incendios deberíamos estar hablando de inundaciones, y viceversa, en invierno discutiendo sobre el estado de nuestros bosques. Ahora mismo, con el Mediterráneo a 30°C, sabemos con certidumbre que vamos a tener un otoño duro lleno de “danas” que inundarán nuestros pueblos y ciudades, arrasando nuestros cultivos, y de temporales que destruirán nuestras costas. Ya dediqué una columna hace tiempo a las inundaciones (*La forma del agua An. Quím.*

2019, 115, 364-365). Ahora quiero denunciar que los mojones que delimitan nuestras lindes costero-marítimas se establecen en función de dónde han llegado los temporales más intensos que se recuerden en el lugar, pero nadie se ocupa de que se actualicen cada vez que un nuevo temporal establece un nuevo record, lo que desgraciadamente ocurre cada año por efecto del cambio climático. Claro, si se cambiaran los mojones con regularidad quedarían fuera de la legalidad miles de viviendas y la casi totalidad de los paseos marítimos, algo que ningún político se atreverá jamás a ordenar, prefiriendo gastar cientos de millones en reconstruir una y otra vez los daños producidos.

Un último comentario sobre medidas de ahorro energético, que parece que por fin empiezan a hacer mella entre nuestros dirigentes y poco a poco van calando en la ciudadanía. Bienvenidas sean, aunque parezcan improvisadas e insuficientes, favoreciendo con ello la crítica de quienes están en contra. Si hay sequía, es obvio que hay que ahorrar agua. ¿A qué vienen entonces esas llamadas “fiestas del agua”, que proliferan por nuestros pueblos, y que consisten en regar con mangueras a la alegre muchedumbre que se acumula en las plazas? No me vale que digan hipócritamente que en algunos sitios han puesto cubos en vez de mangueras. Luego, cuando vengan los inevitables cortes de suministro, que ya van llegando, todos protestarán. Si nuestros dirigentes no dan ejemplo, diciendo la verdad con datos y sin tapujos, pocos responderán arrojando el hombro. Si un conocido y popular alcalde, muy afín además a un gobierno que pretende convencernos de que ahorremos, sigue empeñado en rivalizar con Nueva York en iluminaciones navideñas, y es incapaz de dar ejemplo, alegando como excusa que esas luces atraen turismo y riqueza y que se usan lámparas de bajo consumo (argumentos propios de quienes se oponen al ahorro energético), no podremos avanzar. Cuando oigo a la ministra del ramo decir que debemos pensar un momento antes de abrir la nevera para no tener la puerta abierta demasiado tiempo siento bastante vergüenza. ¿Qué será lo siguiente? ¿Deberemos también apagar la tele cuando vayamos al lavabo o durante los cortes publicitarios? Y todo eso mientras nuestros dirigentes alardean impudicamente de despilfarro en nombramientos y gastos suntuarios de los que se niegan a informar y que ni siquiera justifican. Está muy bien que defendamos nuestra componente entrópica de la vida, la fiesta también es importante, y somos así bastante felices, pero eso no impide que respetemos también la entalpía. Ambas son necesarias y se compensan mutuamente. Lo dicen los libros.

JAVIER DE MENDOZA

Catedrático jubilado de Química Orgánica
(Universidad Autónoma de Madrid)

Profesor Emérito, Instituto Catalán de Investigación Química
(ICIQ, Tarragona)