

medidas cuando reaccionan hidrógeno y oxígeno y cuando reaccionan hidrógeno y yodo, se consideran como si fueran las entalpías de formación del vapor de agua y el yoduro de hidrógeno. Como veremos, el conocimiento de las entalpías de formación de un compuesto a partir de sus elementos es particularmente útil para los químicos. Y por consecuencia, son comunes las tablas de entalpías de formación (ver tabla 4-1) donde se dan las entalpías de formación (ΔH_f) de varios

COMPUESTO	ΔH_f (Kcal/mol)	COMPUESTO	ΔH_f (Kcal/mol)
H ₂ O (g)	- 57.8	CO ₂ (g)	- 94.0
H ₂ O (l)	- 68.3	CS ₂ (l)	+ 21.0
H ₂ O ₂ (l)	- 44.5	CH ₃ OH (l)	- 57.0
HF (g)	- 64.2	NaF (s)	-136.0
HCl (g)	- 22.1	NaCl (s)	- 98.2
HBr (g)	- 8.6	NaBr (s)	- 86.0
HI (g)	+ 6.2	NaI (s)	- 68.8
SO ₂ (g)	- 71.0	MgCl ₂ (s)	-153.4
SO ₃ (g)	- 94.4	CaCl ₂ (2)	-190.0
NO (g)	+ 21.6	SrCl ₂ (s)	-198.0
NO ₂ (g)	+ 8.1	BaCl ₂ (s)	-205.0
NH ₃ (g)	11.0	CuO (s)	- 37.1
Co (g)	26.4	Cu ₂ O (s)	- 39.8

Tabla 4-1. Entalpías de formación (25°C, 1 atm).

compuestos importantes. Por lo general estos datos están dados a condiciones normales como 1 atm. y 25°C.

4-5 RELACIÓN ENTRE LA ENTALPIA Y LOS ENLACES QUÍMICOS.

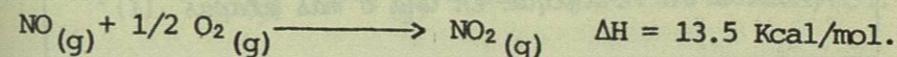
La entalpia de formación es una medida de la atracción entre los átomos combinados en una molécula. Los cambios de energía en las reacciones químicas provienen de la ruptura o de la formación de enlaces químicos. En la formación del

agua se deben romper enlaces H - H y enlaces O - O para formar H - O. Para romper enlaces H - H y enlaces O - O hace falta energía, mientras que, en la formación de los enlaces H - O, se desprende. Sin embargo sabemos que la reacción neta es exotérmica. Por lo tanto, se desprende más energía en la formación de los enlaces H - O que la que es absorbida en la ruptura de los enlaces H - H y O - O.

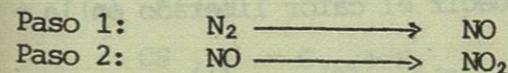
Veamos otro ejemplo, el yoduro de hidrógeno. Como la formación de HI es endotérmica, se deduce que la energía desprendida al formarse los enlaces H - I es menor que la energía absorbida al romperse los enlaces H - H y los enlaces I - I, en conclusión la entalpia de formación de un compuesto implica diferencias entre las energías de ruptura de enlace y la energía de formación de enlace.

4-6 LEY DE HESS Y CÁLCULOS DE ENTALPIA DE REACCIÓN.

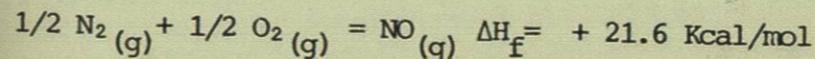
Por lo general las reacciones químicas ocurren entre moléculas más complejas que las que intervienen en la formación de compuestos a partir de sus elementos. Un ejemplo es la oxidación del monóxido de nitrógeno, NO, a dióxido de nitrógeno, NO₂. Cuando se estudia esta reacción en un calorímetro, encontramos:



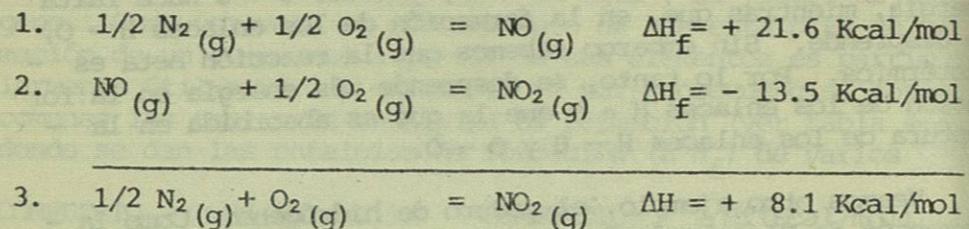
Usando los datos que se dan en la tabla 4-1, podemos calcular ΔH_f para NO₂. Puede admitirse que la reacción ocurre en dos etapas:



Según la tabla 4-1, se ve que:



Si esta reacción y la del calorímetro se suman algebraicamente, tendremos como resultado.

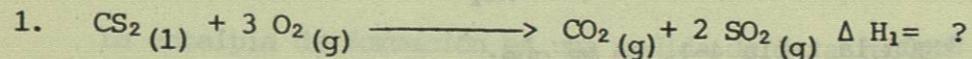


Este valor de ΔH equivale al valor de ΔH_f para NO_2 en la tabla 4-1. Como la suma de las reacciones (1) y (2) es idéntica a la ΔH de la reacción (3), la ley de la conservación de la energía requiere que la suma de los ΔH de las reacciones (1) y (2) sea idéntica a la ΔH de la reacción (3). Este principio, que es otra expresión de esta ley, fue descubierto por un químico ruso, llamado G. H. Hess en el año de 1840.

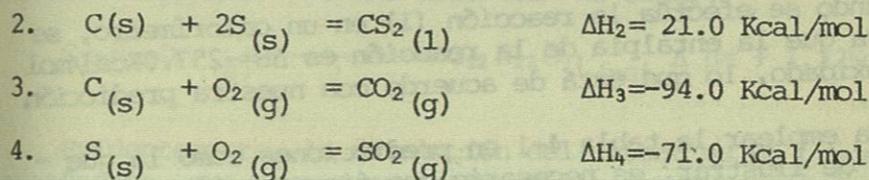
LEY DE HESS DE LA SUMA CONSTANTE DE COLORES.

El calor desprendido o absorbido en una reacción química es constante e independiente de que la reacción se verifique en una o más etapas.

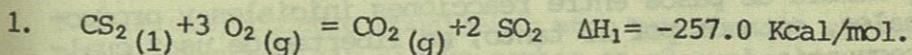
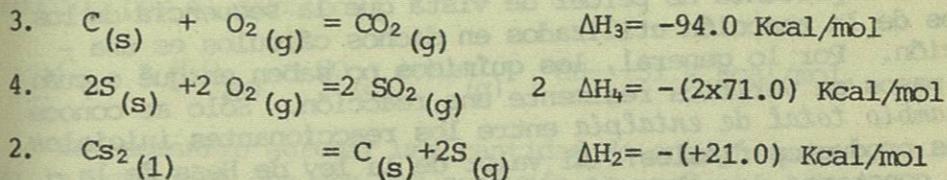
El valor de la ley de Hess y de H_f conduce a su empleo combinado para poder predecir entalpías de reacción. Por ejemplo, tratemos de predecir el calor liberado en la reacción:



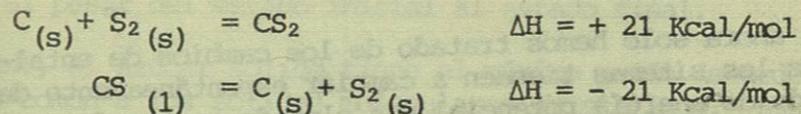
También, aquí supondremos que la reacción puede ser analizada como si se produjera en varios pasos. El análisis por etapas debe implicar reacciones por separado en que intervengan cada uno de los reaccionantes y productos. Para la reacción (1) cuyo ΔH deseamos predecir, recurramos a la tabla 4-1 algunas reacciones parecidas en que sólo intervengan $\text{CS}_2 (\text{l})$, $\text{CO}_2 (\text{g})$ y $\text{SO}_2 (\text{g})$:



¿Cómo podremos operar con las reacciones (2), (3) y (4) para obtener la reacción (1)? Tomemos el siguiente camino:



El signo de ΔH se invierte si la reacción se produce en dirección opuesta, como cuando CS_2 va implicado en la reacción:



Por lo tanto, de acuerdo con la ley de Hess:

$$\Delta H_1 = \Delta H_3 + 2 (\Delta H_4) - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = (-94.0 \text{ Kcal/mol}) + 2(-71.0 \text{ Kcal/mol}) - (+21.0 \text{ Kcal/mol})$$

$$\Delta H_1 = -257.0 \text{ Kcal/mol} \quad \text{CS}_2 \text{ oxidado.}$$

Cuando se efectúa la reacción (1) en un calorímetro, se encuentra que la entalpia de la reacción es $\Delta H = -257.0 \text{ Kcal/mol}$ de CS_2 oxidado, lo que está de acuerdo con nuestra predicción

Para emplear la tabla 4-1 en predicciones como la que se acaba de ilustrar, es necesario que figure la entalpia de formación de cada compuesto que intervenga en la reacción bajo estudio.

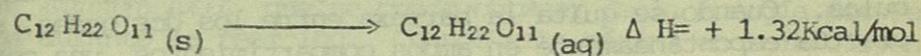
Es importante no perder de vista que la secuencia de los pasos de la reacción utilizados en dichos cálculos es una ficción. Por lo general, los químicos no saben en qué o cuántos pasos se verifica realmente una reacción. Sólo se conoce el cambio total de entalpia entre los reaccionantes iniciales y los productos finales. El valor de la ley de Hess de la suma constante de calores es, precisamente, que este cambio total de la entalpia es completamente independiente de la clase y número de pasos entre reacciones iniciales y productos finales, estamos por lo tanto, en libertad de usar cualquier secuencia de reacciones que sea el resultado algebraico de la reacción neta que se estudia.

4-7 ENTROPIA.

Hasta ahora solo hemos tratado de los cambios de entalpia. Todos los sistemas tienden a cambiar espontáneamente de un estado de energía potencial más elevada a otro de energía potencial más baja. Si la entalpia fuera la única clase de energía implicada en una reacción química, era de esperar que las reacciones exotérmicas ocurrieran espontáneamente, mientras que las endotérmicas, no. Durante muchos años esta

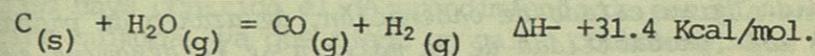
suposición se tuvo por verdadera.

Con el tiempo, se hizo evidente que los efectos de la entalpia no son, por sí solos, los únicos que determinan la espontaneidad de las reacciones químicas. Por ejemplo cuando se añade azúcar al agua, se disuelve fácilmente formando una solución. Se puede determinar experimentalmente que este proceso va acompañado por una absorción de calor:



Evidentemente, la disolución del azúcar es un proceso endotérmico, que ocurre espontáneamente desde un estado de entalpia a otro de mayor entalpia.

Consideremos la reacción, en la cual el vapor de agua es reducido por el carbono:



Es necesario agregar una cantidad de energía para activar la reacción, que una vez activada se produce espontáneamente, incluso, si es endotérmica.

Finalmente, podemos considerar otro proceso que se verifica espontáneamente sin ningún cambio en el contenido de energía. Examinando cuidadosamente la disolución de azúcar, la reducción del vapor de agua con carbono y la mezcla de dos gases inertes, ¿qué característica común observamos en cada uno de los procesos anteriores? Un análisis cuidadoso de estos sistemas nos muestra que el grado de ordenación ha disminuido al pasar del estado inicial al estado final.

Así, el azúcar sólido tiene el máximo grado de ordenación que es común a los sólidos moleculares cristalinos. Las moléculas están dispuestas en un modelo tridimensional definido y que se repite. Después del proceso de disolución, el sistema final de azúcar más agua, está bastante desordenado. Ahora, el azúcar está distribuido al azar en un medio líquido desordenado.

El grado de ordenación es mayor en un sólido; menor en un líquido y mucho menor en un gas. En la reacción donde interviene el carbono sólido y el vapor, para formar monóxido de carbono e hidrógeno, se pierde la ordenación del carbono sólido.

Cuando el gas helio y el gas neón están separados por una superficie de separación, hay un grado de ordenación, puesto que en cada compartimiento hay un solo tipo de moléculas. Cuando se quita la barrera entre los dos gases, se efectúa espontáneamente en ambos compartimientos, una mezcla al azar de las moléculas gaseosas, sin que se observe consumo o desprendimiento de entalpia. Evidentemente, esta distribución al azar es un estado mucho más probable después de quitar la barrera, que si los dos gases hubieran quedado sin mezclarse. Este estado más probable y fortuito es también uno de los de mayor desorden.

Toda la materia tiene una propiedad inherente que es una medida de su estado de ordenación, de azar o de probabilidad. A esta probabilidad de la materia se le denomina entropía.

Siempre que la materia experimenta un cambio físico o un cambio químico, ese cambio va acompañado de un cambio de entropía (ΔS), un cambio en el orden, azar, o probabilidad del sistema de reacción. Cuanta menos ordenación hay un sistema, mayor es el valor de la entropía.

De la misma manera que es un hecho fundamental de la experiencia que las reacciones químicas tienden a efectuarse espontáneamente en la dirección que conduce a una disminución de energía potencial ($\Delta H < 0$), también es igualmente fundamental que las reacciones químicas tienden a ocurrir espontáneamente en la dirección que conduce a un aumento de entropía ($\Delta S > 0$). Sólo mediante el conocimiento experimental, del perfil de la entropía es posible predecir la espontaneidad o falta de espontaneidad en una reacción.

4-8 ENERGÍA LIBRE.

El cambio de energía que acompaña a muchas reacciones químicas, puede ser medido en dos formas. En particular, las reacciones de óxido-reducción a menudo se pueden estudiar en un calorímetro y en una celda eléctrica. En este último caso, a medida que avanza la reacción, se produce una energía eléctrica mensurable. Esta energía eléctrica representa el *máximo trabajo útil* que se puede obtener de la energía desprendida durante la reacción. Cuando esta máxima energía disponible, o energía libre, ΔG se compara con la energía desprendida, ΔH , determinada calorimétricamente para la misma reacción, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión, las cifras no concuerdan. En algunos casos, $\Delta G > \Delta H$, y, en otros, es menor.

Lógicamente pensamos que no se cumple la ley de la conservación de la energía. Antes, hemos señalado que no importa como haya ocurrido el desprendimiento de energía en una reacción química, ya que tiene un valor constante, que solo depende de la entalpia o de los reaccionantes iniciales y de los productos finales. ¿Cuál es la respuesta a nuestro problema? Consideremos otra reacción con mayor detenimiento. Cuando se mezclan una solución de nitrato de plata con ácido clorhídrico se precipita cloruro de plata. Esta precipitación se produce espontáneamente, con desprendimiento de calor. A 298°K los valores medidos de H y G son:

$$\Delta H = -15.7 \text{ Kcal/mol.}$$

$$\Delta G = -13.2 \text{ Kcal/mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{diferencia en energía} &= \Delta H - \Delta G \\ &= -15.7 - (-13.2) \\ &= -2.5 \text{ Kcal/mol.} \end{aligned}$$

¿Por qué, de las 15.7 Kcal/mol del total de la entalpia liberada, sólo 13.2 Kcal/mol son utilizables como trabajo? ¿Qué es lo que impide a las otras 2.5 Kcal/mol ser utilizadas como trabajo?

Volviendo a la entropía, estudiemos nuevamente la reacción. Sabemos que todas las soluciones como $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ y $\text{HCl}(\text{aq})$ no están perfectamente ordenadas. Aunque $\text{HNO}_3(\text{aq})$ es también desordenada, el cloruro de plata, $\text{AgCl}(\text{s})$, sólido cristalino, está muy perfectamente ordenado. La reacción resulta con un aumento en la ordenación, lo que significa una disminución en la entropía ($\Delta S < 0$). Parece lógico que la "pérdida" de 2.5 Kcal/mol de energía se emplee en producir la ordenación del sistema. De hecho, la energía de ordenación se relaciona con el cambio de entropía por la expresión:

$$\text{energía de ordenación} = T \Delta S$$

donde T es la temperatura absoluta.

El cambio de energía libre que acompaña a cualquier reacción química, a presión y temperatura constante es, por lo tanto, la diferencia entre el cambio de energía total, ΔH , y el cambio de energía de organización, $T \Delta S$, para la reacción.

Cambio de energía libre = entalpía - energía de organización, o sea, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$.

Esta es una relación fundamental para cualquier reacción química. Indica que los cambios de entalpía y de entropía - para una temperatura dada determinan la energía libre o potencial de trabajo máximo para la reacción a presión constante y a la temperatura dada. Si el cambio de entropía es positivo, $\Delta G < \Delta H$; si es negativo, $\Delta G > \Delta H$.

Es la combinación de la entalpía y la entropía la que determina la espontaneidad de una reacción química. Las reacciones son espontáneas solamente si $\Delta G < 0$ y no si $\Delta G > 0$.

4-9 LEYES DE LA TERMODINÁMICA.

La relación $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ es la ecuación fundamental de una gran estructura intelectual que se llama *termodinámica química*. Como consecuencia de la termodinámica química figuran tres leyes fundamentales experimentales de la naturaleza.

1. La ley de la conservación de la energía (la energía del universo es constante).
2. La entropía de un sistema tiende a aumentar espontáneamente (los sistemas tienden a estados de creciente ordenación).
3. En el cero absoluto, la entropía de un cristal perfecto es cero (un estado de ordenación perfecto).

La termodinámica, como la teoría atómica, representa el más alto nivel de las conquistas intelectuales del hombre. La ignorancia de esas conquistas es tan deplorable como el desconocer la poesía de Shakespeare o la escultura de Miguel Ángel.