

AC 05 56

Hola, buenas noches, bienvenidos al tiempo del curso de acceso directo a la universidad para mayores de 25 años, el CAT. De lunes a viernes y hasta las 11 de la noche el curso de acceso espera compartir este tiempo de radio, dedicado a todos aquellos que tengan que superar el acceso a nuestra universidad, así como para todos los interesados en la cultura y la extensión universitaria. Esta noche en nuestro programa química, el contenido de esta asignatura es de un nivel elemental y su objetivo fundamental es familiarizar al alumno con algunos de los conceptos básicos de la disciplina necesarios para enfrentarse a las asignaturas de química que van a encontrar en la licenciatura con suficientes garantías de éxito.

El temario únicamente aspira a dar una idea general de los distintos contenidos globales de la química, sin pretender ahondar en ninguno de ellos, constituye pues una primera toma de contacto, una vez completado su estudio habrán sido asimilados una serie de conceptos químicos básicos y se habrá llegado al conocimiento de distintos principios y leyes químicas de carácter fundamental y de un buen número de sus aplicaciones. En cuanto a los programas de radio de esta asignatura, como ya saben, en la guía de medios audiovisuales y también en la programación que semanalmente publica El Bici, el alumno puede encontrar la relación de programas que se emiten de esta asignatura, junto con el título, fecha y hora de emisión. En aquellos casos en los que el alumno no puede escuchar los programas didácticos de esta asignatura, puede pedir los casetes a la secretaría de su centro asociado.

El seguimiento de estos programas puede resultar de gran utilidad a los alumnos, al complementar y en muchos casos ampliar los diferentes temas contenidos en el libro de la asignatura, así como para fijar ideas fundamentales. No son una mera repetición de las unidades, sino que las amplían, presentan nuevos enfoques sobre los temas e insisten en las ideas más importantes. El alumno podrá sacar el máximo rendimiento si valiéndose del calendario, estudia o al menos lee previamente el tema correspondiente.

De esta manera al escuchar la emisión aclarará dudas y ampliará conceptos. Pues bien, esta noche en Química la profesora María José Morcillo nos va a hablar de la energía de las reacciones químicas. Hola buenas noches, en la emisión de hoy vamos a hablar brevemente de la energía de las reacciones químicas.

Como es bien sabido y ya hemos dicho en varias ocasiones en estas emisiones de radio, las reacciones químicas son el problema central de la química y constituyen la parte más importante. De hecho todo lo que se estudia en química va encaminado a un mejor conocimiento de las reacciones químicas. Todas las industrias químicas, así como también la mayoría de los procesos biológicos y gran parte de los hechos ordinarios de nuestra vida cotidiana, están basados en reacciones químicas.

Una gran variedad de reacciones químicas se lleva a cabo en la industria para fabricar nuevos productos o bien para transformar unas sustancias en otras que tengan mayor utilidad, pero

hay también muchas reacciones químicas cuya principal aplicación es la producción de energía, lo que hoy en día tiene una importancia práctica y económica enorme dada la crisis energética que tenemos actualmente. ¿Puedes poner algún ejemplo de reacciones químicas utilizadas para producir energía? Sí, mira, la humanidad ha utilizado desde sus orígenes reacciones químicas para producir energía, principalmente en forma de calor, desde las reacciones más rudimentarias de combustión de madera o de carbón hasta las más sofisticadas como las que tienen lugar en los motores de los modernos aviones o ya en los cohetes de propulsión a reacción utilizados en los vehículos espaciales. Estas reacciones químicas llamadas de combustión son las más importantes y conocidas para producir energía calorífica, en ellas uno de los reactivos iniciales es casi siempre el oxígeno bien puro o el contenido en el aire y el otro reactivo llamado combustible es muy variado y pueden ser los ya citados madera o carbón, otros bien conocidos como gas natural o metano, gasolinas, aceite diésel, gasoil, etcétera, y también otros muchos productos químicos como por ejemplo hidrógeno, hidracina, hidrógenos de boro o boranos que se utilizan en los cohetes espaciales.

María José, las reacciones químicas que se emplean para producir energía son siempre reacciones de combustión. Bueno, sí, son las más importantes como hemos dicho, pero hay también otras reacciones químicas menos familiares utilizadas para producir energía como son las reacciones de oxidación reducción que ocurren en los diversos tipos de las pilas galvánicas, acumuladores o baterías de los coches que producen energía eléctrica empleada para alimentar aparatos de radio, los manetófonos, calculadoras de bolsillo, relojes, etcétera. No obstante, la cantidad de electricidad producida directamente mediante reacciones químicas es muchísimo menor que la cantidad de calor que a su vez suele utilizarse en gran parte para producir electricidad como se hace en las centrales térmicas.

Está claro que la mayor parte de la energía producida mediante reacciones químicas es en forma de calor, pero ¿podrías explicar cómo ocurrió esto o incluso qué es realmente el calor? El calor junto con el fuego, casi inseparable, han sido dos de las preocupaciones más constantes que han tenido los hombres y en particular los filósofos y científicos desde los tiempos prehistóricos. El fuego jugó un papel esencial en los primeros intentos rudimentarios de los alquimistas de encontrar las materias fundamentales o elementos de los que estarían formadas todas las sustancias, renovando las antiguas ideas de los filósofos griegos de que toda la materia estaba compuesta de cuatro elementos, que yo creo que ya hemos explicado en alguna emisión, tierra, agua, aire y fuego. En esta teoría el calor desempeñaba también un importante papel, siendo una de las cuatro propiedades principales que podían compartir los cuatro elementos.

Así se consideraba que la tierra era fría y seca, el agua era fría y húmeda, el aire caliente y húmedo y el fuego caliente y seco. Con estas propiedades de los elementos se intentaba explicar el comportamiento de la materia e incluso algunos hechos experimentales erróneos. Así, por ejemplo, como la tierra era fría y seca mientras que el agua era fría y húmeda, si la humedad se cambiaba en sequedad mediante el fuego, que era caliente y seco, el agua se transformaba en tierra, hecho que había sido admitido hasta por el científico de gran talla

Boyle y Newton.

Pues sorprende saber que estas ideas un tanto absurdas fueron admitidas durante tanto tiempo. ¿Hasta cuándo? Sí, esta teoría errónea perduró nada menos que hasta mediados del siglo XVI en los que se empezaron a tener otras ideas acerca de los elementos químicos que no se aclararon bien hasta los trabajos de Boyle en pleno siglo XVII que publicó su famosa obra *El químico estético*. Si bien fue Lavoisier un siglo más tarde quien acabó con la falsa creencia de la transformación del agua en tierra, experimentando con recipientes limpios y agua pura, demostró que la cantidad de materia sólida, los residuos, hallada en una gran masa de agua calentada durante más de 100 días era despreciable y procedía de la vasija, por lo que el agua no experimentaba transformación alguna.

Sin embargo, el concepto erróneo del calor duró todavía bastante más tiempo y no se aclaró hasta la mitad del siglo XIX. Hoy en día es bien conocida y completamente familiar la idea de que la energía puede disiparse mediante rozamientos y transformarse en calor, pero hace tan sólo unos más o menos 200 años se tenían otros puntos de vista muy diferentes y se consideraba el calor como una sustancia imponderable llamada calórico que podía pasar de unos cuerpos a otros. Esta idea del calórico me recuerda a la del flogisto del que nos has hablado en otra ocasión.

¿Tienen ambas algo que ver? Son distintos, pero responden a la misma filosofía. En el siglo XVIII habían proliferado numerosas teorías científicas basadas en la existencia de fluidos imponderables o etéreos. Entre éstos se encontraba efectivamente la teoría del flogisto propuesta por Stahl en 1702 para explicar la combustión, suponiendo que los materiales combustibles contenían un elemento en común que llamaron flogisto, que escapaba durante la combustión.

La teoría del flogisto se mantuvo hasta finales del siglo XVIII en que fue abandonada debido a los trabajos de Lavoisier, quien demostró que la combustión es una combinación con el oxígeno contenido en el aire y no una pérdida del fluido llamado flogisto. Sin embargo, es un hecho curioso que el propio Stahl y Lavoisier en su famoso libro *Tratado Elemental de Química*, en el que establecía la ley de la conservación de la masa y derrocaba la teoría del flogisto, tuviese unas ideas tan confusas acerca del calor, que es una de las características principales de las reacciones de combustión, proponiendo el nombre de calórico para designar a la materia imponderable que constituía el calor, y además lo incluye en su famosa tabla de elementos químicos conocidos, o sea, como un elemento más. Me imagino que habría una teoría para explicar mediante este calórico los hechos experimentales.

Efectivamente, en la teoría del calórico, el calor era considerado como un fluido imponderable que rodeaba a los átomos y que estaba formado por partículas que se repelían entre sí, pero que eran atraídas por todos los demás cuerpos. Con esta teoría se explicaba que un gas se calentase al comprimirlo, porque al disminuir el volumen las partículas de calórico del gas se repelían con más fuerza, expulsando algunas al exterior en forma de calor. Asimismo el calor

producido por rozamiento entre dos cuerpos se explicaba suponiendo que la fricción arrancaba de los átomos algunas partículas de calórico.

Es interesante resaltar que esta falsa teoría del calórico se mantuvo hasta la mitad del siglo XIX, por ser la que mejor explicaba muchos hechos experimentales y que tuvieron que hacer grandes esfuerzos unos cuantos investigadores para conseguir derrocarla. Las primeras observaciones contradictorias con la teoría del calórico fueron realizadas en el año 1798 por Thomson, que era por entonces un superintendente de un arsenal militar en Munich, donde se estaban fabricando cañones de artillería. Thomson quedó un poco impresionado por la considerable cantidad de calor en apariencia inagotable que se producía al taladrar los orificios de los cañones, y le parecía muy extraño que de una pieza de hierro se pudiesen extraer cantidades ilimitadas de este calórico.

Estas dudas le hicieron pensar en una serie de experimentos mediante los cuales llegó a la conclusión de que el calor no podía ser una sustancia material, sino que se producía por transformación del movimiento. Sin embargo, sus experimentos no convencieron a los científicos de su época. Parece mentira que la transformación de la energía mecánica en calor o energía calorífica no se la creyese a los científicos a comienzos del siglo XIX.

¿Hasta cuándo ocurrió esto? Tuvieron que transcurrir casi más de 50 años para que estas ideas fuesen aceptadas de una manera general. Es interesante resaltar que los primeros trabajos para demostrar la equivalencia entre el trabajo y el calor realizados por el médico alemán Meyer fueron rechazados para su publicación en la famosa revista alemana Anales de Física, y aunque luego se publicaron en los Anales de Química y Farmacia, sólo encontraron una total indiferencia. Casi la misma suerte corrieron por entonces los que después se harían famosos trabajos del joven físico Jules sobre el equivalente mecánico del calor.

Jules, con una paciencia inagotable y una tremenda constancia, presentó sus trabajos varias veces, entre 1843 y 1847, a la Asociación Británica y a la Royal Society, siendo siempre despreciados incluso por científicos de la talla de Faraday. Únicamente el entonces joven científico William Thomson empezó a interesarse por las ideas de Jules, que no fueron aceptadas hasta casi el año 1847, en los que el físico alemán Hermann Van Helmholtz publicó en los Anales de Física un convincente trabajo sobre la equivalencia del trabajo y calor, apuntando el principio de conservación de la energía. El trabajo de este físico alemán logró convencer a grandes científicos de la época, entre ellos a William Thomson y al propio Faraday, que más tarde honraba a Jules presentando personalmente a la Royal Society un compendio de los menospreciados trabajos sobre el equivalente mecánico del calor, que sólo entonces obtuvieron la consideración que ya merecían.

Así es como un año más tarde el famoso físico alemán Clausius pudo enunciar el llamado primer principio de la termodinámica, o principio de la conservación de la energía, que lo podemos enunciar en la forma que sigue. En cualquier proceso la energía puede transformarse de una a otra forma, incluyendo calor y trabajo, pero nunca se crea ni se destruye. Tengo

entendido que desde que se descubrieron las reacciones nucleares, como las bombas atómicas y las centrales nucleares, ya no se cumple la ley de la conservación de la energía.

¿Es esto cierto? Sí, hay algo de verdad, pero conviene un poco aclararlo. La ley de la conservación de la energía, junto con la de la conservación de la masa, enunciada unos 150 años antes de Lavoisier, han constituido dos leyes fundamentales independientes de la ciencia, que eran consideradas rigurosamente ciertas hasta principios de nuestro siglo XX. En cambio, hoy en día ya se sabe que masa y energía pueden convertirse una en otra, de acuerdo con la conocida ecuación de Einstein, incremento de E , energía, es igual a incremento de masa por c al cuadrado, desarrollada en su teoría de la relatividad.

De esta forma, la ley de la conservación de la masa y la ley de la conservación de la energía han dejado de ser ya dos leyes independientes y deben reunirse en una única ley de conservación de la masa-energía. Sin embargo, como ocurre en el segundo miembro de la ecuación de Einstein, aparece multiplicado a la masa el cuadrado de la velocidad de la luz, que es una cantidad enorme, aproximadamente 10 elevado a 21 centímetros por segundo al cuadrado. Excepto en las reacciones nucleares, en todas las demás reacciones químicas ordinarias, la energía que se absorbe o que se desprende equivale a un cambio de masa tan pequeño que no puede apreciarse ni con las balanzas analíticas más sensibles.

Por ello, en estas condiciones, las dos leyes de conservación de la masa y de la energía pueden considerarse independientes, y en particular se pueden aplicar en la ley de la conservación de la energía las transformaciones energéticas que tienen lugar en las reacciones químicas. ¿Cómo se aplica la ley de la conservación de la energía a las reacciones químicas y qué utilidad tiene? La conservación de la energía se expresa de forma concisa y cuantitativa mediante el primer principio de la termodinámica, que voy a explicar de forma elemental y un poco descriptiva. El contenido energético de los productos de una reacción química es, en general, indiferente del correspondiente a los reactivos.

Este defecto o exceso de energía es el que se pone en juego en la reacción. Cada molécula posee una energía química, llamada en general energía interna y que se representa por U mayúscula, que es característica de cada sistema. Si en la reacción química disminuye la energía interna, se desprende energía al exterior, pero si por el contrario aumenta la energía interna, se absorbe energía del exterior.

Esta energía desprendida o absorbida puede ser en forma de energía luminosa, energía eléctrica, mecánica, etc., pero habitualmente se manifiesta en forma de calor, que es lo que se llama calor de reacción, y que es directamente proporcional a la cantidad de sustancia que interviene en la reacción. Esto permite realizar cálculos estequiométricos para determinar la cantidad de energía que puede proporcionarnos una determinada reacción química. Comprendo muy bien este racionamiento, pero ¿de qué depende la energía interna de una sustancia? La energía interna de una molécula depende de las posiciones relativas de los electrones y núcleos de los diversos átomos que componen la molécula.

Cuando dos moléculas reaccionan para formar una tercera, los átomos se reagrupan y cambian las posiciones relativas de los electrones y de los núcleos, por lo que la energía interna de los productos difiere de la de los reactivos. Por consiguiente, el cambio en la energía interna sólo depende de la naturaleza química de los productos y reactivos, pero no de la forma en que se lleva a cabo la reacción. Es decir, que la energía interna es lo que se llama en termodinámica una función de estado.

Esto es que depende sólo del estado del sistema y no de la forma o del camino de llegar a dicho estado. Este hecho es muy importante en general y de especial interés en los procesos químicos, pues una vez conocida la variación de energía interna de un proceso, sabemos que tiene que ser siempre la misma con tal de que sean iguales los estados inicial y final. Es decir, que para una reacción química dada sólo se necesita medir incremento de U de una vez y ya no sirve para siempre.

Pues pienso que debe ser difícil medir la variación de energía interna de una reacción química. ¿Cómo se hace? No es demasiado difícil, pero sí es muy delicado y laborioso para obtener sobre todo valores muy precisos. Desde hace bastante tiempo, cuando los químicos empezaron el estudio sistemático de los calores de las reacciones químicas, encontraron una forma muy conveniente de medirlos mediante el aparato llamado bomba calorímetra, que es un calorímetro especial utilizado para medir calores de reacción a volumen constante, en particular calores de combustión.

Esta bomba consiste en un recipiente de acero muy resistente y que se cierra herméticamente, parecido a una bomba explosiva de su nombre, y en donde tiene lugar la reacción química. Va sumergido en un termostato de agua cuya variación de temperatura medida cuidadosamente permite calcular el calor de reacción. En estas condiciones de volumen constante, el trabajo que podría desarrollar la reacción química es nulo, por lo que el calor de reacción es precisamente igual a la variación de energía interna de la reacción.

Comprendo ahora la forma de medir los calores de reacción, pero me pregunto si en la práctica las reacciones químicas tienen que hacerse a volumen constante. No, la mayoría de las reacciones químicas, tanto en el laboratorio como en la industria, se llevan a cabo en recipientes abiertos a la atmósfera, es decir, que tienen lugar a presión prácticamente constante, pero no a volumen constante. En este caso, el calor de reacción es igual a la variación de energía interna más el trabajo de expansión producido en la reacción.

Como sabemos, el trabajo es igual a la presión constante por el aumento de volumen, con lo que el calor de reacción a presión constante resulta igual a la variación de la llamada entalpía, h , que se define como h es igual a u más p por v . La entalpía es también una función de estado, lo mismo que hemos dicho anteriormente de la energía interna, por lo que su variación, esto es, el calor de reacción a presión constante será también siempre el mismo para un proceso dado, dependiendo sólo de los estados inicial y final, pero no de los pasos intermedios, como hemos dicho anteriormente. Esto es precisamente lo que establece la ley de la aditividad de los

calores de reacción, o llamada también la ley de Hess, establecida por este investigador, y que puede enunciarse en la forma siguiente. Cuando una reacción puede expresarse como suma algebraica de otras dos o más reacciones, el calor de la reacción global es igual a la suma algebraica de los calores de las reacciones parciales.

La ley de Hess, como vemos, equivale a decir que el calor de reacción sólo depende de los estados inicial y final del proceso, o sea que en esencia es el primer principio de termodinámica aplicado a las reacciones químicas, si bien fue enunciado unos 10 años antes que este primer principio, por lo que suele conservarse su primitivo nombre de su investigador. Sí, he oído hablar alguna vez de la ley de Hess y de su importancia, pero ¿qué aplicaciones tiene? Desde el punto de vista práctico, la ley de Hess es de gran utilidad, pues permite calcular los calores de reacción de muchos procesos en los que no puede medirse directamente, así como el de cualquier reacción que podamos imaginar. Para ello, basta disponer de los llamados calores de formación de las sustancias que intervienen en la reacción, tanto reactivos como productos.

Estos calores de formación se encuentran tabulados para infinidad de sustancias. El conocimiento de los calores de reacción no sólo es importante para saber la cantidad de calor que puede proporcionar un combustible, sino que su conocimiento también es imprescindible para, por ejemplo, el ingeniero químico que ha de proyectar una instalación industrial. Para llevar a cabo una reacción química de una manera controlada, es necesario mantener constante la temperatura de la vasija de reacción, para lo que hay que eliminar el exceso de calor producido por la reacción, si en este caso es exotérmica, o bien hay que mantener un calentamiento adecuado si la reacción, por el contrario, es endotérmica.

Por lo que acabas de decir, entiendo que se puede saber qué combustible será mejor, es decir, cuál proporcionará más calor. Sí, en efecto, pero tenemos que tener en cuenta cómo se mide el combustible y, naturalmente, también su precio, que esto es muy importante. Por ejemplo, si lo que interesa es el calor producido por kilo de combustible, el mejor de todos los combustibles que tenemos ordinarios es el gas natural, o metano, que proporciona 13.300 kilocalorías por kilogramo, mientras que el butano, que es otro combustible muy común, sólo produce 11.880 kilocalorías, también por kilo, y las gasolinas de coche, pues aún menos, son 11.500 kilocalorías.

Como es lógico, los combustibles utilizados en los cohetes propulsores de naves espaciales son mucho mejores, como, por ejemplo, es el diborano, que proporciona 17.500 kilocalorías por kilo, y todavía ya es muchísimo mejor el hidrógeno, que produce nada menos que 34.200 kilocalorías por kilogramo. Naturalmente, estos combustibles especiales, además de que son muchísimo más caros, tienen también algunos inconvenientes, como es el riesgo de explosiones, por lo que no los podemos utilizar en los hogares nuestros. Las cosas cambian bastante si la medida se hace por volumen de combustible.

Por ejemplo, en este caso, el gas natural, o metano, produce 9.500 kilocalorías por metro cúbico, medido en condiciones normales, mientras que el butano proporciona nada menos que 30.700 kilocalorías por metro cúbico. Para terminar, y que tengamos una idea de la importancia

de la energía de las reacciones químicas, diremos que en la actualidad se consumen anualmente unos 4.000 millones de toneladas de productos químicos para producir energía, y paliar, en parte, este déficit mundial que padecemos actualmente. Con esto, yo creo que ya he dado una visión un poco general de la importancia de la energía de las reacciones químicas.

Así que buenas noches y hasta el próximo día. Esta noche la profesora María José Morcillo nos ha hablado de la energía de las reacciones químicas. Si tienen dudas sobre la asignatura de química, el alumno puede dirigirse al profesorado de la sede central en el siguiente horario, lunes y martes de 10 a 2 y miércoles de 3 a 7. También se atenderán las dudas y consultas por escrito.

Por correo deberán dirigirse a Departamento de Ciencias Analíticas, Introducción a la Química, Curso de Acceso Directo, UNED, calle Senda del Rey sin número, 28040 de Madrid. Y despedimos ya el curso de acceso hasta mañana. Gracias por su compañía, muy buenas noches.

Y despedimos por hoy la programación de la UNED. Mañana estaremos de nuevo con ustedes en esta misma emisora y a nuestra hora habitual, 8 y media de la tarde, 7 y media en la Comunidad Canaria. Nuestro primer espacio será Revista de Derecho, continuaremos con Informativo Universitario.

Nos despediremos como es habitual con el curso de acceso. Gracias por su compañía, que pasen muy buenas noches.