

AC 05 78

Buenas noches, bienvenidos en este sábado 2 de diciembre al tiempo del curso de acceso directo a la universidad para mayores de 25 años, el CAT. Esta noche comenzaremos con química, aunque estaba previsto hablar de las propiedades de los gases, por ser un tema que tendrán que estudiar más tarde, hemos considerado más apropiado que en el programa de hoy comentemos la velocidad de las reacciones químicas y dejar este tema, las propiedades de los gases, para la emisión del día 20 de enero. Bien, después de este cambio, de esta rectificación, después de esta asignatura de química, esta noche literatura española.

Comentaremos la figura de Lope de Vega y su obra El perro del hortelano. Esta noche en introducción a la química vamos a hablar de la velocidad de las reacciones químicas. Nos acompaña la profesora María José Morcillo, buenas noches.

Hola, buenas noches. En concreto, ¿de qué vamos a hablar en el programa de esta noche? Bueno, pues en este programa de hoy vamos a tratar de forma elemental de una de las partes más importantes de la química, que es el estudio de las reacciones químicas. El conocimiento de la estructura atómico-molecular, que hemos estudiado anteriormente, tiene por objeto el poder comprender el comportamiento químico de las sustancias, en particular su capacidad de reaccionar con otras sustancias para obtener productos de interés.

Toda la industria química, así como numerosos procesos biológicos y gran parte de los hechos ordinarios de la vida cotidiana, están basados en reacciones químicas. Mediante razonamientos de tipo termodinámico puede predecirse el sentido en el que tendrá lugar un determinado proceso químico. Incluso pueden calcularse las concentraciones de las sustancias reaccionantes y de los productos de una reacción química, una vez alcanzado el equilibrio.

Sin embargo, la termodinámica no nos dice nada sobre el tiempo que se tarda en llegar al equilibrio, esto es, sobre la velocidad con la que transcurre una reacción química. Una reacción favorable desde el punto de vista termodinámico, esto es, con una cierta disminución de la energía libre, puede alcanzar el equilibrio en un milisegundo o incluso en un tiempo aún menor. Mientras que otra reacción, con la misma disminución de la energía libre, puede tardar cientos y aún miles de años en llegar al equilibrio.

Se comprende fácilmente entonces el enorme interés que, tanto desde el punto de vista práctico como mucho más, por supuesto, económico, tiene el conocimiento del tiempo que tarda una reacción en llegar al equilibrio. Esto es, de la velocidad de reacción. Pues, como bien dice el refrán, el tiempo es oro.

Me doy cuenta de la importancia que tiene el tiempo que tarda en producirse una reacción química, pero me parece más complejo el concepto de velocidad de reacción. ¿Podrías aclararlo un poco? El significado de velocidad de una reacción química es análogo al que manejamos cotidianamente para cualquier otro tipo de velocidad, como, por ejemplo, de un coche, del

sonido, etc. Vamos a aclarar con una analogía.

Supongamos que un equipo de albañiles está construyendo un chalet utilizando ladrillos. ¿Cómo puede medirse la velocidad de la construcción? Pues una forma es por la desaparición de los ladrillos preparados de antemano. La velocidad sería la cantidad de ladrillos gastados en la unidad de tiempo, por ejemplo, en una hora.

Otra forma equivalente sería por la variación de la altura de las paredes construidas. De forma análoga, la velocidad de una reacción química se mide por la cantidad de uno de los reactivos que desaparece en la unidad de tiempo, o bien por la cantidad de uno de los productos que se forma en la unidad de tiempo. El estudio de la velocidad de las reacciones químicas, que constituye la llamada cinética química o cinetoquímica, es una parte muy importante de la química y nos permite controlar las reacciones mediante la modificación de ciertos factores que influyen en su velocidad.

Muchas veces se interesa acelerar una reacción para producir más rápidamente energía o ciertos productos de interés comercial. Otras veces lo que interesa es frenar una reacción, como por ejemplo las de oxidación o corrosión de los metales o las de putrefacción o descomposición de algunos alimentos. Para ello es preciso conocer bien los factores que afectan a la velocidad de reacción.

¿Podrías decirnos cuáles son algunos de estos factores que afectan a la velocidad? Sí, podemos ver algunos de ellos. En primer lugar, la velocidad de reacción depende fundamentalmente de la naturaleza y concentración de los reactivos, pero también depende mucho de las condiciones en las que se realice principalmente de la temperatura. Si, por ejemplo, una mezcla de hidrógeno y oxígeno puede tenerse durante muchos años a la temperatura ambiente sin que reaccionen para formar agua, a pesar de ser esta reacción muy exotérmica y espontánea.

Pero basta que salte una pequeña chispa para que se produzca una tremenda explosión. Esto es, la reacción ha tenido lugar de forma instantánea en una millonésima de segundo. Algo parecido ocurre con la gasolina, que puede estar indefinidamente en contacto con el aire sin que pase nada, pero explota en el motor de un automóvil cuando salta la chispa en una bujía.

Otro ejemplo corriente lo tenemos en cualquier objeto de hierro, que reacciona muy lentamente con el oxígeno del aire y se recubre con el tiempo de una capa de óxido o herrumbre. En cambio, un trocito de fósforo blanco abre instantáneamente en el aire. Ya veo la gran diferencia en la velocidad de reacción según las sustancias de que se trate y las condiciones iniciales en las que se encuentran.

Pero si se tratase de sustancias muy parecidas y en condiciones análogas, ¿serían también similares las velocidades de reacción? Mira, esta es una pregunta muy interesante y cuya contestación nos llevaría a profundizar un poco en la forma en que ocurren las reacciones químicas. La contestación es no. Muchas sustancias, aun siendo muy parecidas, difieren mucho

en la velocidad con que reaccionan.

Así, por ejemplo, las moléculas del gas flúor reaccionan violentamente de forma explosiva con las moléculas de hidrógeno, incluso a la temperatura ordinaria, para formar como producto moléculas de fluoruro de hidrógeno. En cambio, en análogas circunstancias, las moléculas de yodo, que es un elemento del grupo de los halógenos, como el flúor, reaccionan tan lentamente con las moléculas de hidrógeno que no se nota ningún cambio aparente cuando se mezclan ambos elementos que forman a sí mismo, pero muy lentamente, yoduro de hidrógeno. Estas notables diferencias, incluso en reacciones tan parecidas, hay que interpretarlas en función de la estructura atómico-molecular de los compuestos que toman parte en la reacción.

En reacciones, como las dos anteriores, en las que unas moléculas se transforman en otras, es necesario que se rompan unos enlaces y se formen otros nuevos. Para que esto ocurra, o sea, para que tenga lugar la reacción, es necesario que las moléculas reaccionantes se aproximen entre sí, es decir, que se produzcan choques entre ellas. Sin embargo, un sencillo cálculo, basado en la teoría cinética de los gases, indica que en condiciones ordinarias, las moléculas reaccionantes chocan entre sí miles de millones de veces por segundo.

Si en cada choque, entre dos moléculas reaccionantes, tuviese lugar una reacción entre ellas, todas las reacciones químicas serían explosivas, esto es, instantáneas. Esto no es verdad, ni mucho menos, por lo que hay que suponer que casi todas las moléculas reaccionantes chocan entre sí de forma elástica, como si fuesen pelotas de goma o bolas de billar, sin producirse en ellas ninguna modificación interna notable. Es decir, que la mayor parte de los choques no producen reacción, son ineficaces, y sólo unos pocos son eficaces.

Únicamente aquellas moléculas que chocan entre sí con la suficiente energía para romper los enlaces entre sus átomos, son las que pueden reaccionar y formar moléculas diferentes. Estas moléculas, que en el momento del choque tienen la energía suficiente para reaccionar, se llaman moléculas activadas, y la energía necesaria para que se produzca la reacción se llama energía de activación. Lo que son las moléculas activadas me parece un poco complicado.

¿Nos lo podrías aclarar un poco más? Sí, vamos a intentarlo utilizando para ello nuevamente una analogía mecánica sencilla, como por ejemplo el choque entre dos automóviles. Si los coches van a pequeña velocidad, esto es, tienen muy poca energía cinética, apenas se producen desperfectos en el choque, simplemente algunas pequeñas abolladuras o raspaduras, y los dos coches pueden seguir su camino. Por el contrario, si el choque se produce a una gran velocidad, esto es, si los dos coches tienen la suficiente energía de activación, los desperfectos suelen ser considerables.

Los coches pueden quedar empotrados, y al separarse puede ocurrir que uno se lleve enganchada en una pieza del otro, y viceversa, que se haya desprendido de alguno de ellos una portezuela o una rueda, etc. Después del choque se ha producido un notable cambio. Una cosa parecida ocurre en las reacciones químicas.

Cuando dos moléculas chocan, pero lo hacen con poca velocidad, no se produce ningún desperfecto en el choque, y las moléculas salen después sin haberse modificado apenas. Por el contrario, si el choque lo hacen con bastante velocidad, esto es, si tienen suficiente energía de activación, en el choque las moléculas pueden quedar unidas entre sí, formando un conjunto poco estable y en el que algunos de los enlaces primitivos se han relajado o incluso se han roto. Esta especie molecular que resulta momentáneamente en el choque es transitoria y con un elevado contenido energético, puesto que se ha acumulado toda la energía cinética que llevaban las moléculas y recibe el nombre de complejo activado o complejo de transición.

Podemos imaginarnos que una reacción química transcurre por un camino determinado, análogo en cierto modo a un camino o carretera ordinaria, llamado a veces camino de reacción, que presenta en general una montaña intermedia, más o menos alta, con una especie de puerto que hay que remontar para llegar desde el lugar de los reactivos hasta el de los productos de reacción. La altura vertical de esta montaña, medida desde el lugar de los reactivos, es lo que mide la energía de activación, que tienen necesariamente que poseer las moléculas reaccionantes para poderla remontar y pasar al lugar de los productos. Lo mismo que en una carretera ordinaria sobre la Tierra, la presencia de un puerto supone el tener que remontar una barrera de energía potencial.

En el camino de reacción ocurre una cosa análoga. La única diferencia es que la barrera de potencial no es debida a la fuerza de gravedad, como ocurre en una carretera, sino a la fuerza de los enlaces que tienen que relajarse o romperse. Creo que ya está mucho más claro lo que es la energía de activación y su analogía con la energía que es necesaria para remontar el puerto del camino de reacción.

Pero me surge una duda. La altura de este puerto no debe ser siempre igual. ¿De qué depende? Esta es una observación muy buena.

En efecto, es distinta en cada reacción. Para ver de qué factores depende, vamos a fijarnos, por ejemplo, en la reacción entre el flúor y el hidrógeno para producir el fluoruro de hidrógeno que ya he mencionado anteriormente. En el camino de reacción vamos a suponer que a la izquierda están las moléculas reaccionantes, flúor e hidrógeno, animadas de cierta velocidad y empiezan a acercarse mutuamente.

Al hacerlo, chocan y se frenan, con lo que parte de su energía cinética se ha transformado en energía potencial. Si las dos moléculas que chocan tenían suficiente energía, se puede formar el complejo activado, una especie de molécula tetratómica con dos átomos de flúor y dos de hidrógeno, en la que los enlaces primitivos están algo relajados y además se han formado enlaces incipientes entre los átomos de flúor y los de hidrógeno. Este complejo activado de máxima energía potencial está situado justamente en lo alto del puerto del camino de reacción.

Para que se forme, es claro que la energía cinética de las moléculas reaccionantes debe ser igual o mayor que la energía de activación. Una vez formado el complejo activado, situado en la cima de la montaña, pueden suceder dos alternativas. La primera es que vuelva a bajar por el

mismo camino que ha subido.

Es como si un coche que está subiendo un puerto, casi en la cima se le parase el motor y bajase hacia atrás por el mismo camino. Al final llevaría una gran velocidad la correspondiente a la energía potencial que tenía en lo alto de la cima, suponiendo que no hubiese rozamientos. Una cosa análoga sucede al complejo activado.

Si vuelve hacia atrás, se descomponen las moléculas primitivas de flúor y de hidrógeno, dotadas entre ambas con la misma energía cinética que tenían al principio. Se ha producido, por lo tanto, un choque elástico sin tener lugar la reacción. Esta situación ocurre no sólo en el complejo activado, situado justamente en la cima, sino en todos los otros complejos menos activados que podemos imaginar situados en cualquier punto de la pendiente de subida.

La segunda alternativa que tiene el complejo activado es seguir adelante y bajar el puerto por el lado opuesto al de subida, esto es, por el lado de los productos de reacción. En nuestro ejemplo, esto supone que la molécula tetraatómica con dos átomos de flúor y dos de hidrógeno se rompe por el sitio de los enlaces primitivos, con lo que se robustece en los nuevos enlaces incipientes, es decir, que se forman en dos moléculas de flúoruro de hidrógeno, animadas naturalmente de la energía cinética correspondiente. Es evidente que si una reacción química tiene una energía de activación pequeña, habrá muchas moléculas que, a la temperatura ordinaria, tendrán una energía cinética igual o mayor, por lo que muchos de los choques serán eficaces y la reacción se realizará con una gran velocidad.

Como es obvio, si la energía de activación es grande, la velocidad de reacción será muy pequeña. Por lo tanto, es muy importante el poder conocer la energía de activación de las reacciones químicas. ¿Y cómo puede determinarse la energía de activación? ¿Puede medirse en el laboratorio? En efecto, puede determinarse experimentalmente midiendo la velocidad de reacción a varias temperaturas.

En cambio, es muy difícil de calcular teóricamente. No obstante, en muchos casos sencillos, puede hacerse una predicción cualitativa de la energía de activación a partir de la estructura de las moléculas reaccionantes y de la posible estructura molecular del complejo activado, que es desconocida. En nuestro ejemplo de la reacción del flúor con el hidrógeno, a partir de las distancias internucleares de ambas moléculas, que son de 1,4 y 0,8 astrón respectivamente, se puede suponer que en el complejo activado tienen que relajarse un poco ambos enlaces, principalmente el de la molécula de hidrógeno, por lo que la energía de activación debe ser relativamente baja y por tanto bastante rápida la velocidad de reacción.

En cambio, en la reacción del yodo con hidrógeno, como la distancia internuclear de la molécula de yodo, 2,8 astrón, es más de tres veces mayor que la de hidrógeno, 0,8 astrón, la relajación de los enlaces, sobre todo los del hidrógeno, tiene que ser muy grande para que pueda formarse el complejo activado, por lo que se necesitará una gran energía de activación, es decir, que la velocidad de reacción debe ser muy pequeña. Estas predicciones están de acuerdo con los hechos experimentales. ¿En todas las reacciones es necesario que se rompan

los enlaces y se formen otros nuevos? No, en algunas reacciones, como por ejemplo las que ocurren entre iones, no se tiene que romper enlaces.

En este caso la energía de activación es prácticamente nula y las reacciones son, por lo tanto, muy rápidas. Así, por ejemplo, cuando en un vaso conteniendo una disolución de cloruro sódico, es decir, sal común, se añade otra disolución de nitrato de plata, tiene lugar casi instantáneamente la formación de un precipitado blanco de cloruro de plata, que, como es sabido, es bastante insoluble. La reacción química ha tenido lugar entre los iones negativos cloruro, que ya existían en la disolución de cloruro sódico, que está totalmente disociado, y los iones positivos de plata, que también existían previamente por la disociación total de nitrato de plata en su disolución.

Una vez que hemos visto brevemente cómo se realizan las reacciones químicas por choques entre las moléculas de los reactivos y la existencia de la energía de activación, se puede comprender fácilmente el efecto de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas. La velocidad de cualquier reacción química aumenta mucho al elevar la temperatura. Como regla aproximada, un aumento de temperatura de 10 grados centígrados hace que la velocidad de reacción se haga doble o triple.

¿Y cómo se explica este efecto tan notable de la temperatura? En primer lugar, al elevar la temperatura, aumenta la velocidad de las moléculas, y con ello el número de choques. Pero se puede demostrar que este aumento del número de choques produciría sólo un ligerísimo aumento de la velocidad de reacción. Por ejemplo, sólo aumentaría menos del 2% al aumentar 10 grados centígrados la temperatura.

El notable aumento de la velocidad de reacción con la temperatura se debe a que al elevar la temperatura aumenta mucho el porcentaje de moléculas activadas, es decir, con energía cinética superior a la energía de activación, puesto que depende de un área que aumenta con la temperatura mucho más que la velocidad media de las moléculas. La primera interpretación cuantitativa se debe al famoso físico sueco Arrhenius que en 1889 propuso una ecuación según la cual la velocidad de reacción aumenta exponencialmente con la temperatura absoluta. Esta ecuación indica, por el contrario, que la velocidad de reacción disminuye también exponencialmente con el aumento de la energía de activación.

El enorme aumento de la velocidad de reacción con la temperatura es la causa de que muchas reacciones químicas muy exotérmicas pero con una elevada energía de activación, por lo que son lentísimas a la temperatura ambiente, puedan producir violentas explosiones cuando salta una chispa, se enciende una cerilla o simplemente se tiene un cigarrillo encendido. Este es el caso, por ejemplo, de las pólvoras explosivos y de las llamadas mezclas detonantes como las de hidrógeno y oxígeno que ya mencionamos al principio o la de metano y aire, gas grisú de las minas o de butano y aire cuyas explosiones se da cuenta en los periódicos con, por desgracia, demasiada frecuencia. Me da la impresión que el aumento de la velocidad de reacción con la temperatura sólo tiene efectos perjudiciales, ¿no? No, todo lo contrario.

Aparte de las explosiones que, según los casos, pueden ser beneficiosas o perjudiciales, en toda la industria química se utiliza mucho el aumento de la temperatura para obtener los respectivos productos en el menor tiempo posible. Basta aumentar la temperatura de reacción en sólo 100 grados centígrados para que la velocidad de la reacción sea miles de veces mayor. Incluso en la vida ordinaria se hace un constante uso de este efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción.

Como es sabido, casi todos los alimentos, carne, pescado, frutas, verduras, etc., proceden de animales o plantas. Una vez separadas del organismo vivo, comienzan a descomponerse, se pudren, fermentan, se enrancian, etc. Para disminuir la velocidad de estas reacciones perjudiciales, en este caso, se conservan los alimentos a bajas temperaturas.

En un frigorífico, donde la temperatura es de unos 5 grados centígrados, se pueden conservar unos cuantos días, mientras que en un congelador, que es a unos menos 20 grados centígrados, las reacciones están prácticamente paradas. Y los alimentos pueden conservarse varios meses, por lo menos ya sabemos todos que tres meses. Asimismo, el tiempo que tardan en cocerse los alimentos es tanto menor cuanto mayor sea la temperatura.

Como en circunstancias normales, la temperatura de ebullición del agua no puede pasar de 100 grados centígrados, se recurre a cocinar los alimentos en una olla a presión, donde la temperatura alcanza unos 120 grados centígrados. Así, las reacciones químicas propias de la cocción se aceleran y el tiempo necesario puede reducirse muchísimo. Ya veo lo importante que es la temperatura para las reacciones químicas, pero aparte de la temperatura, ¿no hay otra forma de aumentar la velocidad de reacción? Sí, en efecto, hay otro procedimiento, que es utilizando lo que se llama un catalizador, que es una sustancia que, incluso en cantidades muy pequeñas, modifica mucho la velocidad de una reacción, sin sufrir ella misma ninguna alteración química permanente.

Antiguamente se creía que los catalizadores no intervenían en las reacciones químicas actuando meramente por presencia. Eran considerados como una especie de capataz químico que, con su presencia, activaba el trabajo de las moléculas de la reacción. Hoy en día se sabe que esto no es así.

Los catalizadores no actúan solo por presencia, sino que toman parte activa en las reacciones, formando con los reactivos compuestos intermedios que después se descomponen en los productos y regeneran el catalizador. Esta noche, en Introducción a la Química, hemos hablado de la velocidad de las reacciones químicas. Muchas gracias, María José Morcillo, y hasta el próximo programa.

Hasta luego, buenas noches.