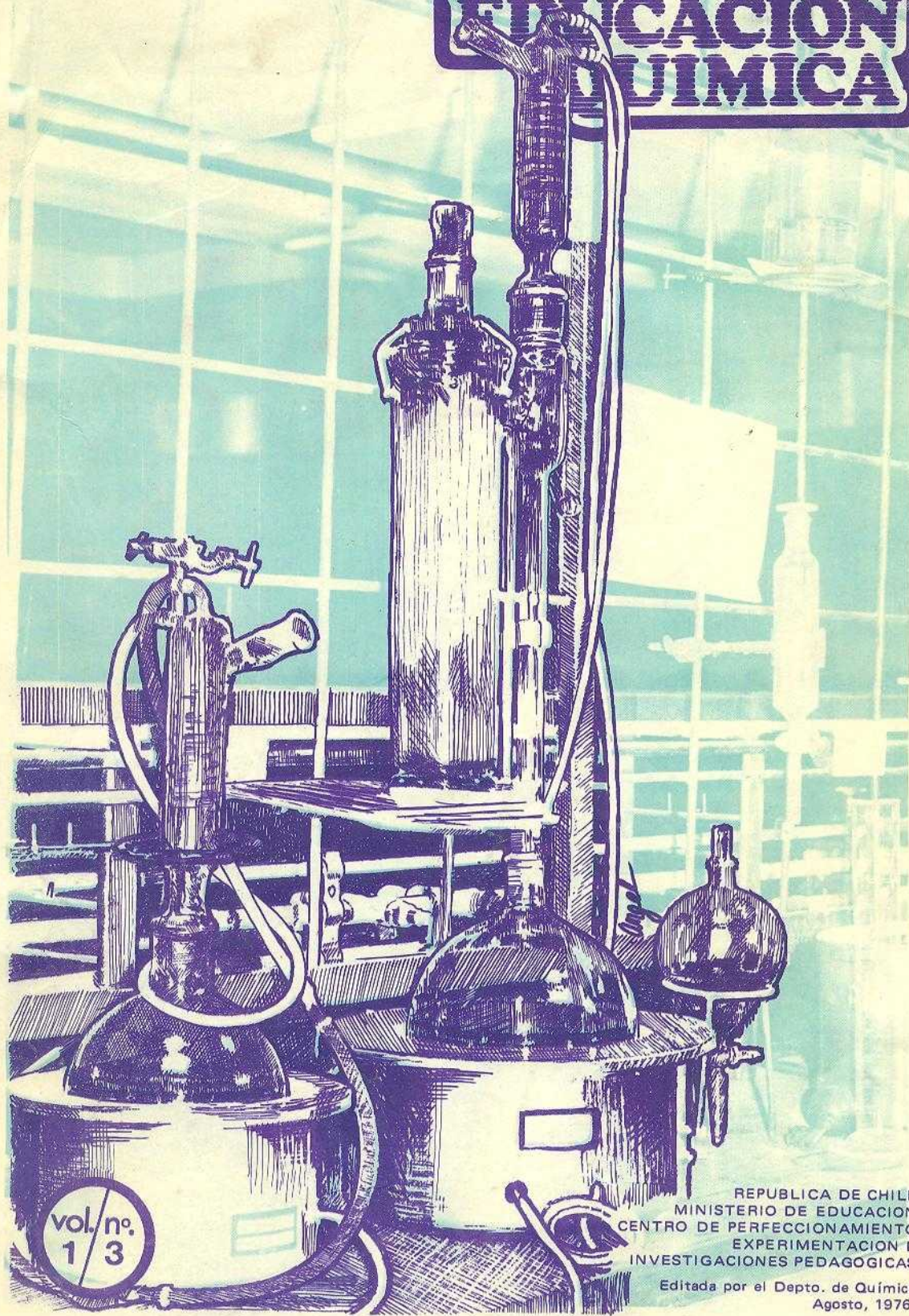


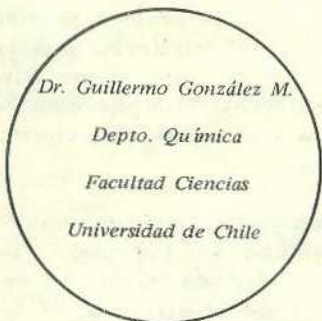
revista chilena **DE**
EDUCACION
QUIMICA



vol. nº
1 / 3

REPUBLICA DE CHILE
MINISTERIO DE EDUCACION
CENTRO DE PERFECCIONAMIENTO
EXPERIMENTACION E
INVESTIGACIONES PEDAGOGICAS

Editada por el Depto. de Química
Agosto, 1976.



EL MUNDO QUE NOS RODEA, UN PROBLEMA DE ESTABILIDAD QUIMICA.

La "estabilidad" de lo que nos circunda.

Si observamos con un poco de detenimiento todo aquello que nos rodea, veremos que estamos inmersos en un mundo de compuestos químicos, rodeados de una serie de sustancias que ante nuestros ojos aparecen inmutables en el momento de la observación. Así por ejemplo, si estamos en la sala de clases vemos la pintura del pizarrón, la tiza, los muebles, los vidrios, nuestros vestuarios, etc... Todos ellos permanecen inalterados bajo las condiciones y en el lapso de tiempo que se verifica la observación. Para nosotros son, sin duda, materia inmutable, no cambiante; sus componentes, y ellos mismos, no varían en el tiempo; podemos decir que ellos no están participando en un proceso químico. Intuitivamente, los calificamos como "sustancias estables".

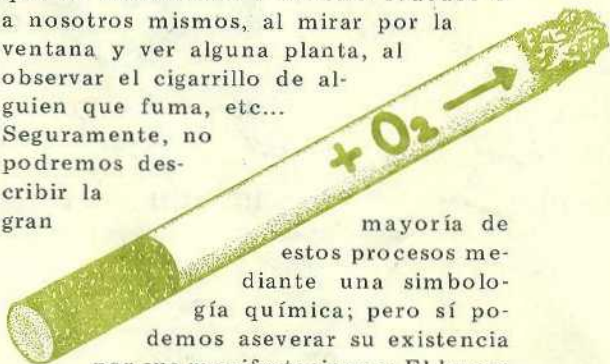
En nuestra observación podemos captar simultáneamente que, además de aquellas "sustancias estables", estamos también rodeados por un sinnúmero de procesos y reacciones químicas. De ello nos podemos percatar, por ejemplo, al observar a las personas que se encuentran a nuestro alrededor o a nosotros mismos, al mirar por la ventana y ver alguna planta, al observar el cigarrillo de alguien que fuma, etc... Seguramente, no podremos describir la gran

mayoría de estos procesos mediante una simbología química; pero sí podemos aseverar su existencia por sus manifestaciones: El humo

y las cenizas del cigarrillo que se consume; la temperatura de nuestro cuerpo, constante y distinta de la temperatura ambiente; la infinidad de movimientos y manifestaciones que constituye aquello que denominamos vida y que podemos observar en nosotros mismos, en los que nos rodean y en otros seres vivos, como por ejemplo, las plantas.

Todos esos procesos que denominaremos reacciones químicas tienen algo que le es común: la transformación de sustancias en otras diferentes. En todas ellas tenemos en algún momento sustancias, que denominaremos reactantes, que, tras un tiempo, desaparecen, al menos parcialmente, para transformarse en otras: los productos de la reacción. Aquellas sustancias que reaccionan, que se transforman en otras en el proceso observado, aparecen ante nuestros ojos como "sustancias inestables", ya que no permanecen inmutables en el tiempo. A su vez, los productos de la reacción entrarían en la categoría de aquellos que denominábamos "sustancias estables"; esto siempre que esos productos no participen nuevamente en otra reacción química que los transforme en otras sustancias diferentes, pues en ese caso deberíamos calificarlos también como inestables, al igual que a los reactantes del proceso inicial.

Analícemos, como caso particular, el ejemplo del cigarrillo que se quema, por ser el proceso más simple de los que hemos mencionado. Sabemos que en este caso se trata de un proceso de combustión. Uno de los reactantes, el cigarrillo o sus componentes, se transforma por la reacción de combustión en los productos cenizas y humo. El cigarrillo sería "inestable" y las cenizas y el humo "estables". Pero si analizamos ahora el



cigarrillo mismo o, mejor aún, el principal de sus componentes, el tabaco, veremos que éste es a su vez el producto de una infinidad de otros procesos químicos, es el producto de una síntesis biológica a partir de otras sustancias. Desde este último punto de vista, deberíamos calificar al cigarrillo o al tabaco como "estables".

En este punto del análisis surgen inmediatamente dudas sobre el empleo del término estabilidad. Para plantear esas dudas podemos formularnos la siguiente pregunta: ¿Son o no, estos reactantes y estos productos, estables en el mismo sentido y en la misma magnitud con que habíamos calificado aquellas sustancias que mencionábamos al comienzo y que aparecían como inmutables?

Si queremos responder sobre el sentido del término estabilidad, debemos tratar de definirlo en forma tan unívoca como nos sea posible, de manera que su empleo no conduzca a equívocos, como al parecer es el caso en los ejemplos antes mencionados.

Si, además del sentido, nos preocupa también la magnitud del término estabilidad que hemos empleado, debemos buscar un sistema que nos permita la cuantificación de la estabilidad de las sustancias involucradas en los procesos que nos interesan.

Las herramientas necesarias para definir y normalizar el empleo del término estabilidad, las encontramos en la termodinámica y la cinética química. Ambas se ocupan del mismo problema, de los procesos o reacciones químicas; pero, como veremos, lo hacen desde un punto de vista diferente.

"Estabilidad" desde el punto de vista de la termodinámica.

La termodinámica describe una serie de magnitudes, como son, por ejemplo, la energía libre, la entalpía y la entropía, entre otras; y que se denominan funciones de estado¹. Para la evaluación de estas funciones de estado correspondientes a cada especie química, es necesario recurrir a algunas definiciones y convenciones², que nos

¹ Ver, por ejemplo: Bruce H. Mahan "Termodinámica Química Elemental" Reverté. Barcelona 1969.

² R. M. Noyes
"Convention Defining thermodynamics Properties of Aqueous Ions and other chemical species"
J. Chem Ed. 40,2 (1963).

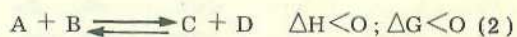
permitan establecer el valor cero para cada función (por ejemplo, el tercer principio de la termodinámica, definición de condiciones standard y de estados tipos, etc.). El hecho que estas funciones termodinámicas sean funciones de estado, que sólo dependen del estado final e inicial del sistema, les confiere la propiedad de la aditividad. Con esta propiedad y las definiciones y convenciones que nos establecen el valor cero para cada función, nos es posible, en principio, conocer el valor de cada función correspondiente a cada sustancia componente del sistema en estudio y la variación de esas funciones en una reacción química dada.

Para un proceso químico dado, su variación en energía libre standard (ΔG°), su cambio de entropía (ΔS°) y de entalpía (ΔH°), o su constante de equilibrio (K), vinculadas entre sí por las ecuaciones

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = - RT \ln K \quad (1)$$

nos describen el estado del sistema al final de la reacción, cuando ha alcanzado el equilibrio. Son también una medida de la fuerza motriz que hace posible la reacción.

Consideremos nuevamente el ejemplo de la combustión del cigarrillo. Este proceso podemos describirlo esquemáticamente como:



en que A estaría simbolizando las sustancias que constituyen el cigarrillo, B es el oxígeno del aire, C y D las cenizas y el humo que se producen en la reacción. Además existe aún algo que hasta el momento no hemos mencionado pero que, sin duda, hemos detectado, aunque no visualmente: el desprendimiento de calor que se produce durante el proceso.

Desde un punto de vista termodinámico, una reacción como la descrita transcurre espontáneamente³ en el sentido en que está escrita cuando el ΔG en ese sentido es menor que cero, o cuando la constante de equilibrio K es mayor que uno [ver ecuación

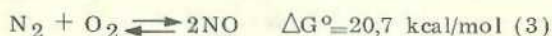
D. A. Johnson "Some Thermodynamics aspects of inorganic chemistry" Apéndice 1. University Press Cambridge 1968.

³ "Espontáneamente", en termodinámica, significa que no es necesario entregar energía al sistema para pasar del estado inicial al final, considerando sólo la energía de los estados inicial y final.

ciones (1)] El calor desprendido al producirse C y D a partir de A y B (2) está cuantificado por el valor de ΔH de la reacción, que en nuestro ejemplo es también menor que cero. El que una reacción se verifique ante nuestros ojos, como en el caso de la combustión del cigarrillo, implica que su ΔG en las condiciones de la reacción es menor que cero; pero, como veremos más adelante, lo contrario no es siempre válido, es decir, el hecho que una reacción no ocurra mientras la observamos no implica necesariamente que esté asociada a un cambio de energía libre positivo.

De esta forma, tenemos que en una reacción espontánea podemos calificar, desde un punto de vista termodinámico, como estables a los productos y como inestables a los reactantes; A y B serían inestables mientras que C y D estables en nuestro ejemplo.

Sin embargo, lo anterior no basta. Puede suceder que una sustancia nos aparezca como inestable por reaccionar con otra para dar determinados productos, pero que frente a otro reactante sea termodinámicamente estable. Por ejemplo B, el oxígeno del aire en ecuación (2), lo habíamos calificado como inestable por reaccionar espontáneamente con las sustancias que constituyen el cigarrillo; pero si lo colocamos, en las mismas condiciones, frente al nitrógeno del aire en una reacción de formación de un óxido de nitrógeno (3), aparece como una sustancia estable.



Para levantar esta ambigüedad, debemos ser aún más cuidadosos en la calificación de la estabilidad termodinámica de un compuesto, indicando explícitamente en cada caso la reacción a que se refiere dicha estabilidad.

Hasta el momento hemos avanzado bastante en nuestro intento de estudiar el sentido y la magnitud del término "estabilidad". Con ayuda de la termodinámica, podemos usar el criterio de la espontaneidad termodinámica de una reacción dada, para calificar como inestables a los reactantes y como estables a los productos en esa reacción. Para ello, nos bastará saber que el ΔG de esa reacción es menor que cero o que la constante de equilibrio es mayor que uno. Estas funciones, como también

ΔH y ΔS (ver ecuaciones (1)), nos permiten además cuantificar el término estabilidad usado y así podemos afirmar que tal o cual sustancia es tanto más o tanto menos estable frente a una reacción dada.

Sin embargo, el problema dista aún mucho de estar totalmente resuelto. Si volvemos al ejemplo del cigarrillo que arde, podemos desde un punto de vista termodinámico, afirmar: el cigarrillo, o algunas de las sustancias que lo componen, son inestables frente a un proceso de combustión; pero resulta que antes de prender el cigarrillo, éste no sólo nos parecía estable, sino que sabemos que podemos guardarlo inalterado en las mismas condiciones y en contacto con aire tanto tiempo como queramos.

Estamos, entonces, aún frente a un cierto grado de ambigüedad o de restricción en el empleo del término estabilidad. Ambigüedad, si lo empleamos con la extensión acostumbrada en el vocablo común; restricción, si lo usamos sólo en el sentido señalado por la termodinámica.

"Estabilidad" desde el punto de vista de la cinética química.

Para solucionar el problema resulta ahora necesario agregar aún más calificativos al término en cuestión, de manera de levantar su ambigüedad o aumentar su extensión. Ello es posible si ahora analizamos nuevamente el problema, esta vez desde el punto de vista de la cinética química.

Tomemos nuevamente la reacción de combustión del cigarrillo (2). En el análisis de este proceso químico, desde el punto de vista cinético, nos interesa ahora el lapso de tiempo en que él transcurre. El elemento "tiempo" es nuevo en nuestro análisis. La termodinámica no se preocupa de esa variable; sólo le interesa el principio y el final del proceso (recordemos que trabaja con funciones de estado) no importando cuánto se demora éste en alcanzar el equilibrio. Pero entre el estado inicial y final existe un cierto camino que recorrer: éste es el problema que concierne a un estudio cinético⁴. Para que la reacción ocurra, es necesario que A y B entren en contacto íntimo, que las moléculas de oxígeno y las de los componentes del cigarrillo se unan

⁴ Ver, por ejemplo: Edward L. King "Cómo ocurren las reacciones químicas" Reverté. Barcelona 1969.

de forma tal que den origen directamente a los productos o a intermediarios (por lo general no detectables en forma fácil), que posteriormente den lugar a los productos finales. Un estudio cinético acabado nos indicaría, entre otras cosas, la forma de unión de los reactantes necesaria para que la reacción se verifique, la energía que deben ellos poseer para que esa unión se produzca, los intermediarios que se originen, la velocidad de la reacción y su dependencia de la temperatura y de la concentración de los reactantes; en resumen, nos podrá decir cuánto se demora esa reacción en las condiciones dadas y el mecanismo que sigue, todo lo que ocurre entre el principio, cigarrillo y aire, y el final, humo y cenizas.

En este punto del análisis, debemos pensar en el papel que desempeña el calor proporcionado por el fósforo o el encendedor con que hemos iniciado el proceso de combustión. Si hacemos un balance entre el calor entregado al sistema en el acto de prender un cigarrillo y el calor desprendido por la combustión, considerando el cigarrillo, el aire, el humo y las cenizas, todos a la misma temperatura -la temperatura ambiente, que es a la que hemos hecho este análisis- encontraremos que en el proceso total tenemos una entrega de calor del sistema al medio ambiente (este calor, habíamos ya señalado, está cuantificado por el ΔH de la reacción); pero, sin embargo, el hecho de prender el cigarrillo ha transformado a éste en "inestable". Lo que hacemos con ello es entregar a los reactantes la energía necesaria para que se inicie la acción de combustión que, como vimos, es termodinámicamente espontánea. Una vez que se empiezan a formar los productos, debido a la exotermicidad de la reacción, se generando energía que permite que la acción siga avanzando.

En principio podríamos también producir o acelerar esta reacción, u otras termodinámicamente espontáneas, que aparentemente no ocurren o que son demasiado lentas como para que las observemos, agregando otras sustancias, los catalizadores, los biólogos a las enzimas en los sistemas biológicos. Estas sustancias no participan en la reacción -esto, en el sentido que se encuentran presentes en igual cantidad al principio que al inicio de la reacción, y por lo tanto no figuran en la expresión de la constante de equilibrio y funciones termodinámicas del proceso-, pero juegan un impor-

ante rol en el mecanismo de la misma. Su papel se limita a acelerar el proceso ya factible desde un punto de vista termodinámico.

De acuerdo con lo anterior, podemos decir que un proceso químico termodinámicamente espontáneo se verificará en un tiempo finito, dependiendo del camino que siga la reacción, del mecanismo de reacción o también de la barrera energética que deban traspasar los reactantes para transformarse en productos, la llamada energía de activación del proceso. Esta barrera no influye sobre las cantidades relativas de productos y reaccionantes que tengamos presente cuando el proceso de reacción haya transcurrido, es decir, cuando se haya alcanzado el equilibrio. Esto sigue determinado por la termodinámica del sistema, por su constante de equilibrio. Pero esa energía de activación será la que nos dirá cuánto tiempo durará la reacción. Puede que ese tiempo sea demasiado corto en las condiciones dadas y que nosotros observemos sólo los productos de una cierta reacción química; o bien que su velocidad sea moderada, como para que podamos observar en forma simultánea reactantes y productos, que "veamos" la reacción; y por último puede que su duración sea infinita en las condiciones de la observación y en ese caso veremos sólo los reactantes, que aparecen ante nuestra vista como estables. A estas sustancias estabilizadas cinéticamente se les denomina en termodinámica "sustancias metaestables", ya que su estabilidad desde el punto de vista de la termodinámica es sólo aparente.

CONCLUSION

Ahora ya tenemos los criterios necesarios para calificar debidamente el término estabilidad.

Refirámonos nuevamente al ejemplo del cigarrillo. El oxígeno del aire y el cigarrillo son termodinámicamente inestables en la reacción de combustión en condiciones ambientales, pero en esas mismas condiciones se encuentran ambos estabilizados cinéticamente. Este sistema metaestable podemos hacerlo evolucionar a los productos de

combustión proporcionando la energía necesaria para traspasar la barrera energética correspondiente a la energía de activación del proceso e iniciar así la reacción de combustión. Si tenemos los datos necesarios será posible también cuantificar esa metaestabilidad. Con la constante de equilibrio o el cambio de energía libre de la reacción de combustión diremos cuan termodinámicamente inestable es el sistema inicial; con el mecanismo de reacción podremos en principio evaluar además, la velocidad del proceso de combustión en las condiciones dadas.

Este análisis que hemos hecho sobre el concepto de estabilidad aplicado a uno de los sistemas que tenemos en nuestro alrededor -el sistema de combustión de un cigarrillo-, lo podemos aplicar en igual forma a todos los otros. Una vez identificados los componentes del sistema observado, podemos siempre hacer un análisis que nos dé en forma unívoca la "estabilidad" de esos

componentes. Conocida esa estabilidad, estamos en condiciones de iniciar un estudio que nos permita hacer los cambios químicos que deseemos en aquello que nos circunda. Podremos buscar las condiciones para que un proceso dado sea o no factible termodinámicamente, ya sea cambiando las condiciones o acoplándole otro sistema que determine la factibilidad del proceso total. Podremos hacer que los procesos que son espontáneos se aceleren o retarden cinéticamente, variando las condiciones o agregando catalizadores. Es decir, podremos en principio obtener, a partir de ese mundo químico que nos rodea, otro que esté más de acuerdo a nuestras necesidades.

Este problema de estabilidad que nos hemos planteado, nos resulta finalmente bastante complejo, pero a la vez apasionante, pues el hacer química o el trabajar en química no es otra cosa que averiguar y cambiar la estabilidad del mundo que nos rodea.



Hubo de pasar 112 años entre el descubrimiento de los principios de la fotografía y su aplicación práctica. En cambio, ese período fue sólo de dos años en lo que atañe a la batería solar. Tan rápido es el ritmo actual de desarrollo de los descubrimientos que los resultados prácticos de la investigación fundamental se nos viene encima antes de que podamos preguntarnos por su conveniencia o considerar sus consecuencias futuras. Es en este punto donde, gracias a la extrapolación de las diversas tendencias apreciables, puede el futurólogo ofrecernos un respiro para reflexionar. El Dr. T.H. Maiman elaboró en 1960 el primer prototipo práctico de laser: hoy se utiliza ya este invento en diversos campos que requieren una gran precisión, como la cirugía ocular, el control de las máquinas, el recorte de materiales muy duros y las mediciones de máxima exactitud.

Las perspectivas del empleo de los rayos laser como canales de comunicación, especialmente de comunicación interplanetaria, son sobremedera prometedoras. Así por ejemplo, el vehículo lunar "Luna 17", instaló en la luna un reflector francés que devuelve los rayos enviados por un laser terrestre, permitiendo así a los científicos medir con extraordinaria precisión la distancia de la luna a la tierra en un momento dado.

(Correo de la Unesco, Abril de 1971)