



NTP 478: Prevención del riesgo en el laboratorio químico: reactividad de los productos químicos (I)

Prévention du risque au laboratoire: Réactivité des produits chimiques (I) Risk prevention in the chemical laboratory: Reactivity of chemicals (I)

Redactor:

Xavier Guardino Solá Doctor en Ciencias Químicas

CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO

Una manipulación característica a la que se someten los productos químicos en el laboratorio es su transformación mediante una reacción química que se suele llevar a cabo en base al control de una serie de parámetros que afectan su desarrollo: concentración de los reactivos, presión, temperatura, disolventes, catalizadores, etc. No hay que olvidar, sin embargo, que hay casos en los cuales no se conocen los parámetros adecuados a aplicar o bien existe la posibilidad de la aparición de reacciones secundarias no previstas. En la presente NTP se exponen resumidamente las bases para el establecimiento de la reactividad de un producto químico y del desarrollo de una reacción.

Reacción química

Una reacción química es una rotura de enlaces entre átomos o iones, seguida de una reorganización de enlaces diferentes dando lugar a nuevas especies químicas.

En las condiciones propias en que se realiza la reacción, el cambio de enlaces del sistema químico conduce siempre a un sistema más estable. Una reacción no es posible si no va acompañada de una variación de entalpía libre negativa, lo que en principio permite estimar las características de la reacción.

Factores fisicoquímicos que afectan a las reacciones químicas

Enlaces químicos

La estabilidad de un compuesto químico en unas condiciones determinadas depende únicamente de la resistencia de los enlaces químicos entre los átomos o los iones de los que está formado.

En el caso de la unión de átomos (**enlace covalente**), ésta tiene lugar por intercambio o compartición de un par de electrones (enlaces); si se trata de dos

pares, el segundo será un enlace de tipo π . Las moléculas con enlaces tipo π son más rígidas y más reactivas por ser estos más frágiles que los σ . Lo mismo ocurre con los triples enlaces (enlace δ). Si existen enlaces dobles separados por enlaces simples se produce el fenómeno de resonancia, lo que hace aumentar la estabilidad de la molécula.

Es el caso del benceno y de los compuestos aromáticos en general.

Cuando se trata de una unión de iones (**enlace iónico**), cada ión está rodeado de otros iones de signo contrario, formando un entorno que es rígido en los sólidos y móvil en los líquidos y soluciones. Los átomos susceptibles de transformarse en iones dan lugar a reacciones muchas veces violentas (sodio o flúor con agua), al igual que soluciones acuosas de compuestos iónicos de cargas contrarias, como ácidos fuertes frente a bases fuertes.

La mayoría de compuestos están formados por enlaces **mixtos**, siendo raras las uniones puramente covalentes o puramente iónicas. El HF, por ejemplo es iónico en un 60%, mientras que el HI lo es solamente en un 5%. El porcentaje depende de las cargas de los iones, del tamaño del catión y del del anión y, en consecuencia, de la polarización de la molécula, lo que afectará a la reactividad de la misma. Si es un disolvente, afectará también a la reactividad de diferentes compuestos que se hallen en solución.

Otro aspecto a considerar es la **longitud** de los enlaces, que disminuye con el número de los mismos. La fragilidad aumenta con la longitud. Si tiene lugar una excitación aumenta la longitud y la fragilidad. En la tabla 1 se dan las longitudes de algunos enlaces característicos.

Tabla 1. Longitudes de enlace

Tipo de enlace	Longitud en Å	Tipo de enlace	Longitud en Å
H-H	0.7	O=O excitado	1.61
H-H excitado	1.06	O-O	1.32
F-F	1.28	C≡C	1.20
Cl-Cl	1.98	C=C	1.34
Br-Br	2.28	C-C	1.54
I-I	2.66	N≡N	1.10
O≡O	1.00	N=N	1.20
O=O	1.14	N-N	1.40

Otra cuestión a considerar en este aspecto es el tamaño del átomo que también influye en la longitud del enlace y en consecuencia en su fragilidad. En los halógenos, la solidez de sus enlaces con el carbono disminuye con el tamaño del átomo:



La rotura del enlace iónico tiene lugar de distintas maneras: por fusión, por disolución o por reacción entre compuestos iónicos. Las dos últimas pueden dar lugar a reacciones violentas, como la solubilización de hidróxido sódico en agua y la neutralización de un ácido por una base. La rotura del enlace covalente puede ser heterolítica (el par de electrones va a parar a uno de los dos átomos obteniéndose iones de signos opuestos muy reactivos) u homolítica (cada uno de los átomos recupera uno de los dos electrones del par), obteniéndose dos radicales también muy reactivos. Tanto los iones como los radicales formados reaccionan con las diferentes especies químicas presentes.

Energía de activación

Se llama energía de activación a la cantidad mínima de energía capaz de iniciar una reacción. Sin esta energía la reacción no tiene lugar. La energía de activación es débil para las reacciones de tipo iónico y mucho más elevada para las reacciones covalentes. Ello explica que la mayor parte de las reacciones iónicas transcurran a baja temperatura y velocidad elevada.

Desarrollo de las reacciones químicas

Una reacción química tiene lugar a través de una serie de etapas intermedias, con formación de especies químicas de vida muy corta (10^{-10} segundos). Algunas de estas etapas son reacciones de equilibrio que pueden frenar el desarrollo de la reacción.

Los mecanismos de las reacciones suelen ser complicados. El de las iónicas es una transferencia de electrones seguida de la aparición de nuevos iones o de la formación de un compuesto insoluble. En el de las covalentes, intervienen productos intermedios muy inestables y reactivos, correspondiendo el máximo de la energía de activación a la formación de asociaciones de moléculas en forma de complejos transitorios. Un ejemplo de reacción aparentemente simple, que es muy compleja, es la del oxígeno con el hidrógeno para formar agua. Esta reacción implica muchas etapas con formación de diferentes radicales.

Los catalizadores, los inhibidores y el propio disolvente de la reacción, como se comentará más adelante, se utilizan para facilitar o controlar el desarrollo de las reacciones químicas.

Los **catalizadores** son compuestos que contienen átomos con centros activos que participan en el ciclo de la reacción, aunque permanecen inalterados. Hacen más rápido el desarrollo de la reacción química y disminuyen la energía de activación. Aunque normalmente la presencia de un catalizador en una reacción química corresponde a una acción voluntaria, hay muchos casos descritos en los que han ocurrido reacciones violentas por la presencia de pequeñas impurezas que han actuado como catalizador, o porque los propios productos de la reacción actúan como tales.

El **inhibidor** se añade a ciertos productos químicos o a mezcla de ellos para evitar que tenga lugar una reacción química o una aceleración de la misma. Es

habitual la adición de un inhibidor a los compuestos autooxidables para impedir la reacción de descomposición.

Concentración de los reactivos

La velocidad de una reacción está también en función de las **concentraciones o presiones parciales** de los reactivos, aumentando al hacerlo éstas.

Cuando se trata de reacciones entre gases se puede aumentar la seguridad del sistema trabajando a presión atmosférica o, incluso, a vacío parcial, y también reduciendo la presión parcial de los reactivos mediante la introducción de un gas inerte sin variar la presión total.

En medio líquido es muy conocido el efecto de la concentración de los reactivos. Reacciones entre ácido y base, o de ácidos frente a ciertos compuestos orgánicos, presentan una evolución totalmente ligada a la concentración de los reactivos. En medio acuoso, el efecto de la dilución en la velocidad de reacción no presenta alteraciones significativas. En medio no acuoso, aparte del efecto de la dilución en la velocidad de reacción, hay que considerar también el producido por el **cambio de disolvente**. La velocidad de reacción de la trietilamina con el yoduro de etilo, por ejemplo, varía en la proporción 1/1000/50000 según se emplee como disolvente ciclohexano, benceno o nitrobenceno. Este aspecto debe ser tenido en consideración al cambiar el disolvente o al cambiar uno de los reactivos para realizar una reacción equivalente (con los mismos grupos químicos, por ejemplo). También existe la posibilidad de controlar la reacción adicionando productos capaces de aumentar la viscosidad del medio, dificultando así los intercambios moleculares.

En el caso de los reactivos sólidos se puede equiparar la concentración al estado de **división** de los mismos, aumentando con éste su reactividad. Los catalizadores e, incluso, los metales finamente divididos son capaces de generar reacciones especialmente violentas, incluyendo inflamaciones y explosiones. No hay que olvidar, por otra parte, que polvos de sustancias orgánicas combustibles pueden formar mezclas peligrosas con el aire. La manipulación y almacenamiento de estas sustancias pulverulentas en atmósferas inertes y en suspensión en líquidos también inertes es la técnica habitual empleada para prevenir reacciones inesperadas.

Temperatura

La temperatura juega un papel muy importante en la velocidad de las reacciones. La constante de la velocidad de reacción sigue una ley exponencial:

$$k = A e^{-E/RT} \text{ (ley de Arrhenius)}$$

donde:

A: factor de potencia

E: energía de activación

R: constante de los gases perfectos

Aproximadamente, una elevación de temperatura de 10 °C aumenta la velocidad de reacción en 2 ó 3 veces.

Tanto en los laboratorios como en las plantas piloto, no debe olvidarse que las reacciones exotérmicas efectuadas bajo control, pero a temperaturas demasiado bajas, pueden iniciarse de manera retardada, acelerándose peligrosamente. Es deseable que una reacción exotérmica libere rápidamente su energía térmica de manera que ésta pueda ser absorbida inmediatamente por un dispositivo de refrigeración apropiado.

Energías electromagnéticas

También las energías electromagnéticas, en función de su longitud de onda, pueden excitar los electrones y modificar el estado de una molécula. Los rayos infrarrojos sólo se emplean normalmente como calefactores; la longitud de onda visible, ya suele ser más activa, mientras que la ultravioleta se emplea ya directamente como activador de reacciones siendo capaz de roturas de enlaces y los rayos X y γ son aún mucho más energéticos.

Golpes y rozaduras

Los golpes y rozaduras, finalmente, también provocan la compresión de los átomos y aumentos de temperatura que pueden iniciar de forma violenta una reacción. En este sentido, las sustancias cristalizadas son, en general, más sensibles que en solución.

Energía liberada por las reacciones

La energía de enlace es la energía necesaria para romper un enlace químico entre dos átomos, por lo que la consideración de las energías de enlace de un compuesto puede dar una idea de la estabilidad. En la tabla 2 se dan las energías de algunos enlaces característicos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la energía total de una molécula no es exactamente la suma de las energías de todos los enlaces a causa de las interacciones atómicas debidas al carácter parcialmente iónico de los enlaces.

Tabla 2. Energía de algunos tipos de enlaces

TIPO DE ENLACE	ENERGÍA (kcal/mol)	TIPO DE ENLACE	ENERGÍA (kcal/mol)
C-F	116	C-C	59
C-Cl	81	C=C	100
C-Br	68	C≡C	123
C-I	51	N≡N	170

C=O	192
O=O	119
O-O	35

N=N	80
N-N	20

Previsión de las reacciones químicas

La previsión de las reacciones químicas es una tarea difícil por la cantidad de parámetros que se ponen en juego. El conocimiento previo de la reacción es el primer paso, aunque muchas veces no sea posible por tratarse de una nueva síntesis. Aspectos complementarios a las consideraciones de tipo fisicoquímico realizadas en el apartado anterior son el conocimiento del nivel de reactividad de los grupos químicos, el balance de oxígeno y el cálculo termodinámico del nivel de riesgo.

Examen de los grupos químicos de las moléculas

Cuando se conoce la fórmula química de un compuesto, el examen de los grupos químicos que lo constituyen puede dar una idea bastante aproximada de su reactividad.

En la tabla 3 se citan grupos químicos de manifiesto carácter inestable.

Tabla 3. Grupos químicos de carácter inestable

Ácido inorgánico peroxidado	Compuestos polinitrados	Nitraminas
Alquilmetales	Diazirina	Nitritos de alquilo o acilo
Arsina, borano, fosfina, silano	1,2-Epóxidos	Nitruros
Azoduros, compuestos azido	Fulminatos	Perácidos, persales, perésteres
Compuestos acetilénicos	Halógenoalquilmetales	Peróxidos de diacilo
Compuestos azo	Halógenoaminas	Peróxidos de dialquilo
Compuestos diazo	Hidroperóxidos, ácidos orgánicos peroxidados	Peróxidos metálicos, sales de ácidos orgánicos peroxidados
Compuestos nitrados	Hidruros de alquilmetal	Sales de diazonio
Compuestos nitrosados	Hidruros metálicos	Sales de perclorilo
Compuestos N-nitrados	Hipohalogenito, halogenito, halogenato, perhalogenato	
Compuestos N-nitrosados		

Balance de oxígeno

Ciertas sustancias pueden sufrir una combustión completa o parcial incluso en ausencia de aire, si su contenido en oxígeno es elevado. El carbono y el hidrógeno de la molécula se transforman en dióxido de carbono y agua. Si la molécula contiene además nitrógeno, este se libera en forma de N_2 . Si contiene un halógeno, este se libera en forma de halogenuro de hidrógeno. Si se supone una molécula $C_xH_yO_zN_pX_q$, el balance de oxígeno viene dado por:

$$B_0 = z - 2x - \frac{1}{2}(y - q)$$

Si $B_0 < 0$, hay defecto de oxígeno y combustión incompleta; si $B_0 \geq 0$, la combustión puede ser completa. El dinitrato de etilenglicol, por ejemplo, tiene un balance de oxígeno igual a 0, mientras que el de la trinitroglicerina es 0,5. El cálculo del balance de oxígeno permite, pues, conocer el comportamiento de un compuesto durante su combustión, en un incendio, por ejemplo. Una sustancia con un B_0 nulo no podrá ser apagada con dióxido de carbono. Sólo un extintor de agua será efectivo.

Cálculo termodinámico del nivel de riesgo

Puede establecerse un nivel de riesgo relativo al carácter inestable de un producto o de una reacción a partir de datos termodinámicos conocidos o medidos de los elementos, grupos químicos o moléculas que constituyen el producto o los reactivos (ver la **NTP-302**). La entalpía libre de formación (ΔG_f) se calcula mediante la fórmula:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f$$

donde ΔS_f es la entropía de formación y ΔH_f es la entalpía de formación. Un valor muy negativo de ΔG_f revela un producto muy estable o una reacción muy exotérmica. En la tabla 4 se dan algunos ejemplos.

Tabla 4. Valores de ΔG_f y reactividad para algunas sustancias

COMPUESTOS	ΔG_f a 298 Kkcal/mol	REACTIVIDAD
AgN ₃	+ 90	Compuesto muy explosivo
MgH	+ 34	Inflamación espontánea
NH ₂ -NH ₂	+ 31	Compuesto muy reductor
CH ₄	-12	Hidrocarburo inflamable
HCOOH	-80	Producto de oxidación parcial
CO ₂	-94	Producto de oxidación total
MgO	-136	Oxido muy estable
Ag ₂ SO ₄	-147	Compuesto muy estable

Otros parámetros termodinámicos a tener en cuenta son: la entalpía de descomposición (ΔH_d), utilizable para los compuestos de los que se sospecha que pueden descomponerse espontáneamente bajo el efecto de un choque o del calor, la entalpía de combustión (ΔH_c), que es interesante compararla con la anterior en el caso de las sustancias explosivas y el calor específico a presión constante (C_p), que se emplea para calcular las entalpías o las entropías a diferentes temperaturas.

La diferencia negativa entre la entalpía libre de formación de dos sustancias ($-\Delta G_f$) mide su afinidad química. Debe recordarse, sin embargo, que no existe relación entre la afinidad y la velocidad de reacción. Una reacción muy exotérmica ($\Delta G \ll 0$) puede ser metaestable y en consecuencia no tener lugar si la energía de activación no se alcanza. Ya se han comentado los factores capaces de aportar esta energía: elevación de la temperatura, de la presión o la concentración, choque, rozamiento, radiaciones electromagnéticas, acción de un catalizador o de un solvente.

Bibliografía

- (1) BESTRATÉN, M. **Reactividad e inestabilidad química: análisis termodinámico preliminar. NTP-302** INSHT, Madrid, 1993
- (2) GUARDINO, X. et al. **Seguridad y condiciones de trabajo en el laboratorio** INSHT, Barcelona, 1992
- (3) LAFOREST, J.C. Y LELEU, M. **Les réactions chimiques. Essai de prévision des risques** Cahiers de notes documentaires, 1343-105-81, 481-491 (1981)
- (4) LELEU, M. **Les réactions chimiques. Analyse des mécanismes et essai de prévision des risques** Cahiers de notes documentaires, 1130-92-78, 403-411 (1978)
- (5) PICOT, A. Y GRENOUILLET, P. **La Sécurité en laboratoires de Chimie et Biochimie. 2^a Ed.** Technique et Documentation Lavoisier. Paris, 1992