

Sección dedicada a la inclusión de experimentos novedosos y aplicables a la educación química

Reacciones químicas inducidas en un plasma generado por descargas eléctricas en aire

Rafael Navarro-González y Susana Castillo-Rojas*

Resumen

El óxido nítrico y el ozono se producen en forma natural por relámpagos durante las tormentas eléctricas. Este fenómeno puede ser simulado en el laboratorio utilizando un diseño simple en el cual una muestra de aire es expuesta a una descarga eléctrica generada por una bobina Tesla. La muestra se irradia por un tiempo aproximado de media hora con el objeto de aumentar la concentración de productos para que éstos puedan ser detectados. Esta sobreexposición conduce a la oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno. La formación de compuestos nitrogenados se demuestra con una reacción específica para nitritos. Existen diferencias mecanísticas entre los fenómenos naturales y experimentales. Este experimento puede utilizarse para introducir conceptos tales como química de plasmas, química de radicales libres, química atmosférica y fijación de nitrógeno.

Abstract

Nitric oxide and ozone are produced naturally in thunderstorms by lightning discharges. This phenomenon can be simulated in the laboratory using a simple setup by exposing a sample of air to an electric discharge generated with a Tesla coil. The sample is sparked for about half-an-hour in order to increase the concentration of products for detection purposes. This over exposure leads to the oxidation of nitric oxide to nitrogen dioxide. The formation of nitrogen compounds is demonstrated with a specific reaction for nitrites. There are mechanistic differences between the natural and experimental phenomena. This experiment can be used to introduce concepts such as plasma chemistry, free-radical chemistry, atmospheric chemistry and nitrogen fixation.

Introducción

Interesados en la búsqueda de experimentos sencillos para explicar a los estudiantes conceptos relacionados con problemas ambientales, se ha diseñado uno, que consiste en irradiar aire con una bobina Tesla, cuya descarga eléctrica simula en forma simple relámpagos en la atmósfera.

Un relámpago en la naturaleza se produce al neutralizar la carga eléctrica de una nube con la Tierra, dentro de la misma

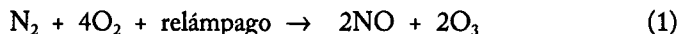
nube o hacia otras nubes, generando un flujo de electrones con una corriente muy elevada del orden de los kiloamperes en un tiempo corto. La energía liberada por ese proceso es del orden de 10^4 joules por metro. Tal energía, depositada en una columna de aire a lo largo del relámpago, forma un plasma con una temperatura de 30,000 Kelvin. Este plasma se expande alcanzando un diámetro máximo de 14 centímetros y produce una onda de choque que genera un sonido característico denominado trueno. Una revisión detallada del fenómeno ha sido descrita por Uman y Krider (1989).

Existen tres regiones en donde ocurren las reacciones químicas inducidas por un relámpago:

- En el interior del plasma, cuyas transformaciones ocurren vía radicales libres, iones y átomos calientes.
- En la parte exterior al plasma, en donde la onda expansiva produce altas temperaturas provocando las transformaciones químicas vía radicales libres.
- Y en regiones lejanas al plasma, en donde los fotones emitidos por el plasma excitan las moléculas constituyentes del aire produciendo radicales libres responsables de los compuestos químicos observados.

La mayoría de los autores sugieren que la onda de choque generada por el relámpago es la que induce las reacciones químicas en la atmósfera porque los productos observados son los mismos a los producidos en experimentos que utilizan la técnica de onda de choque, por ejemplo, la generada por el disparo de una bala que viaja a velocidades supersónicas.

Durante las tormentas eléctricas se han detectado en la atmósfera una cantidad significativa de monóxido de nitrógeno y ozono. La detección de estos compuestos se ha realizado en ambientes naturales, lejos de la civilización, por medio de la colección de aire de la zona inferior de la atmósfera (troposfera) utilizando globos y/o aviones, seguido de su análisis. O bien, por detección remota mediante espectroscopía infrarroja utilizando al Sol como la fuente emisora de los fotones. Este proceso se muestra en la reacción 1.



El monóxido de nitrógeno no se disuelve en el agua durante el proceso de lluvia por su baja solubilidad. Al permanecer en la atmósfera sufre reacciones secundarias inducidas fotoquímica-

* Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior de C.U. Apartado Postal 70-543, CP 04510, México, D.F. México.

mente formándose el dióxido de nitrógeno. De acuerdo con Borucki y Chameides (1984) el dióxido de nitrógeno y el ácido nítrico se producen por las siguientes reacciones respectivamente:



La reacción 2 es lenta bajo las condiciones atmosféricas y su cinética se incrementa fotoquímicamente.* Una vez formados el NO_2 y HNO_3 , éstos pueden sufrir reacciones de descomposición o interconversión inducidas fotoquímicamente dependiendo de las condiciones atmosféricas.

Las reacciones 2 y 3 requieren de un día para que se lleven a cabo en la atmósfera; por tal motivo, la presencia de ácido nítrico en el agua de lluvia se observa un día después de haberse producido una tormenta de relámpagos. Estos autores han calculado que en promedio se producen 2.6 millones de toneladas anuales de nitratos por relámpagos, siendo éstos una fuente importante de fijación abiótica del nitrógeno (Walker, 1977).

En el laboratorio, las descargas eléctricas se producen por una bobina Tesla, las cuales se caracterizan por ser poco energéticas y de baja corriente, del orden de miliamperes; éstas producen un plasma de temperatura del orden de 10,000 K, considerado como un plasma de temperatura fría.

Al realizar experimentos de simulación del efecto de los relámpagos en aire, se requiere someter el gas a la acción de una gran cantidad de descargas eléctricas, ya que el número de moles de monóxido de nitrógeno que se generan por un pulso eléctrico de una descarga está por debajo del límite de detección de las técnicas convencionales. En consecuencia, es necesario exponer el gas al efecto de descargas continuas para incrementar la concentración de productos. Esto ocasiona que ocurran reacciones secundarias sobre el producto primario y al finalizar la simulación experimental se observa la presencia de dióxido de nitrógeno. En un tiempo relativamente pequeño, de 1 a 2 horas es posible realizar esta práctica de laboratorio, para introducir a los estudiantes a la generación de plasmas y sus consecuencias en química ambiental.

Objetivos

El objetivo de este trabajo es presentar un experimento que

* Tradicionalmente, un radical libre se denota con un punto, el cual indica la presencia de un electrón no apareado. En el caso de radicales libres en fase gaseosa, el uso del punto para distinguir a los radicales se ha abandonado. Esto se puede observar en revistas tales como *Journal of Chemical Education*, *Journal of Physical Chemistry*, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *International Journal of Chemical Kinetics*, etcétera. Sin embargo, dado que es posible que un gran número de lectores de esta revista no estén muy familiarizados con la química de radicales libres en fase gaseosa, hemos decidido utilizar la nomenclatura tradicional para expresar radicales libres.

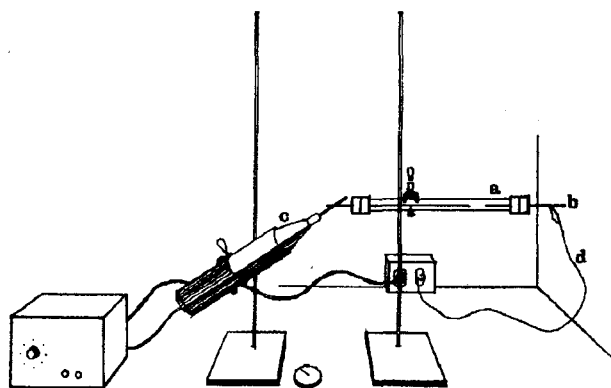


Figura 1. Equipo para generar plasmas. (a) Tubo de vidrio Pyrex, (b) electrodos de hierro, (c) bobina Tesla, y (d) cable para conexión a tierra.

permita simular en el laboratorio lo que sucede en la atmósfera cuando se producen relámpagos. En este experimento los estudiantes podrán: (a) generar un plasma, (b) identificar algunas de las especies químicas producidas, (c) comparar los mecanismos de reacción que intentan explicar lo que ocurre en la naturaleza con lo que sucede experimentalmente en el laboratorio, y (d) relacionar los conceptos de fijación de nitrógeno desde un punto de vista químico y biológico.

Parte experimental

El experimento consiste en irradiar aire con una bobina Tesla durante 30 minutos.

El diseño experimental se muestra en la Figura 1. Consta de un tubo de vidrio Pyrex de 2 mm de espesor, cuya longitud es de 25 cm y un diámetro interno de 2 cm. Los extremos del tubo se cierran con tapones de hule que tienen alambres de hierro, los cuales provienen de un gancho de ropa a los que se han lijado uno de los extremos en forma de aguja. Estos alambres funcionan como electrodos y tienen una separación de aproximadamente 1 cm. La bobina Tesla se conecta a uno de ellos y el otro a tierra.

Al finalizar el experimento se inyectan con una jeringa 5 mL de agua destilada para disolver los óxidos de nitrógeno y el ozono remanente obteniéndose la disolución de irradiación (I), cuyo pH resulta ser de 3.

Para efectuar la reacción específica de identificación de nitritos**, preparar los siguientes reactivos:

** La identificación de nitritos señalada es la tradicional recomendada en los libros clásicos de Análisis Cualitativo, Vogel (1974), Nordmann (1973), Curtman (1965), etcétera. En este trabajo se establecen las condiciones experimentales para que la observación visual indique que la coloración de la muestra y el estándar son idénticas.

- Ácido sulfanílico: disolver 0.3 g del compuesto en 7.5 mL de ácido acético y agregar 22.5 mL de agua destilada.
- α -naftilamina: disolver 0.1 g del compuesto en 10 mL de ácido acético y agregar 20 mL de agua destilada.

En una placa de porcelana o vidrio de reloj se colocan 2 gotas de disolución (I), 2 gotas de la disolución de ácido sulfanílico y dos gotas de la disolución de α -naftilamina.

Realizar las operaciones anteriores simultáneamente con un tubo sometido a las mismas condiciones pero sin irradiar, disolución (II) o testigo. Comparar los resultados contra una disolución de nitrito estándar preparada de la siguiente forma: disolver 2 gotas de NO_2 —0.01 M en aproximadamente 1 mL de agua acidulada con HNO_3 para obtener un pH de 3.

Si a 2 mL de la disolución (I) se agregan 5 a 6 gotas de disolución de KMnO_4 0.01 M, ésta se decolora rápidamente indicando la presencia de reductores, como nitrito y peróxidos. Para descartar la posibilidad que la reducción de ion permanganato a ion manganeso(II) se deba a la presencia de Fe(0) o de ion Fe(II), cuando se trabaja con un testigo, las pruebas resultan negativas.

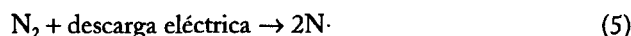
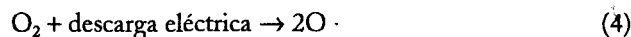
Mecanismos

El mecanismo de reacción del sistema experimental que se propone se basa en un análisis crítico de las reacciones más probables que se han informado de especies neutras que se producen en la troposfera y de estas reacciones existen más de 100. Del mecanismo que se muestra a continuación hay en algunos casos más de una vía para producir una especie química. Con el objeto de que el profesor pueda discutir con los estudiantes las rutas más eficientes de conversión de los productos, se han incluido las constantes de velocidad de esas reacciones. Estos valores fueron tomados de Baulch y col. (1980), los cuales coinciden con los informados por *NIST* versión 1.2, 1989, con excepción de las reacciones 6 y 10, donde se consideran los valores de este último.

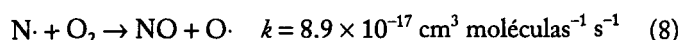
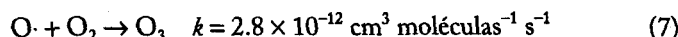
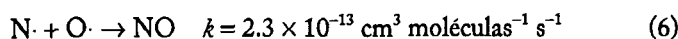
A) Reacción de simulación

Cuando el aire atmosférico es sometido a las descargas eléctricas de una bobina Tesla, se genera una onda de choque de tipo cilíndrica en la parte exterior al plasma. Ésta conduce a la formación de átomos de oxígeno y de nitrógeno. Se puede inferir que la producción de átomos de oxígeno es muy eficiente a pesar de que el oxígeno sea un componente menor, aproximadamente del 21 % en el aire (descontando el vapor de agua), dado que la energía de disociación del oxígeno molecular es de 498.40 kJ/mol a 298 K (Darwent, 1970). Por otro lado, el nitrógeno siendo el componente principal, del 78 % del aire seco, se disocia en una pequeña proporción debido a que su energía de disociación es alta, de 945.42 kJ/mol a 298 K (Darwent, 1970).

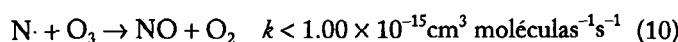
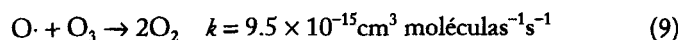
Estas reacciones se muestran a continuación:



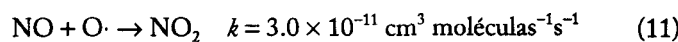
Una vez formadas estas especies, reaccionan entre sí (reacción 6), y con el oxígeno presente en el aire para formar ozono y monóxido de nitrógeno.



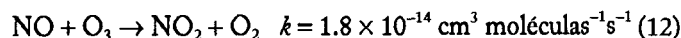
Como el ozono es uno de los productos más abundantes, éste participa en el mecanismo de reacción para regenerar oxígeno (reacción 9) y producir monóxido de nitrógeno mediante una vía adicional (reacción 10).



En la cámara de reacción o tubo empieza a acumularse el monóxido de nitrógeno. Cuando se alcanza una concentración crítica, aproximadamente a los 10 minutos, se inicia la producción del dióxido de nitrógeno por dos posibles mecanismos. El primero ocurre en el plasma o en la cercanía del plasma y consiste en la reacción del monóxido de nitrógeno con los átomos de oxígeno provenientes del plasma según:

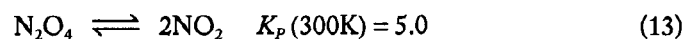


El segundo ocurre en la región lejana al plasma y consiste en la reacción del monóxido de nitrógeno con ozono:



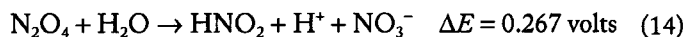
Esta reacción ocurre rápidamente en las condiciones experimentales, por ser las concentraciones de los reactantes elevadas. En contraste, con las condiciones naturales donde la reacción es lenta por la dilución de los reactantes en la atmósfera.

Las reacciones 11 y 12 conducen a la formación del NO_2 , que se caracteriza por ser un gas de color café rojizo observable experimentalmente y que dimeriza a N_2O_4 , gas incoloro. Fogg y Gerrard (1991) señalan que el dióxido de nitrógeno y el tetraóxido de dinitrógeno están en equilibrio con un grado de disociación del 20% a 300 K; por lo que el punto de desplazamiento del equilibrio se encuentra hacia el dímero (reacción 13).



Al finalizar la reacción se agrega agua al sistema. Lo que ocurre es la disolución del tetraóxido de dinitrógeno mediante una reacción de hidrólisis, que conduce a la formación de los

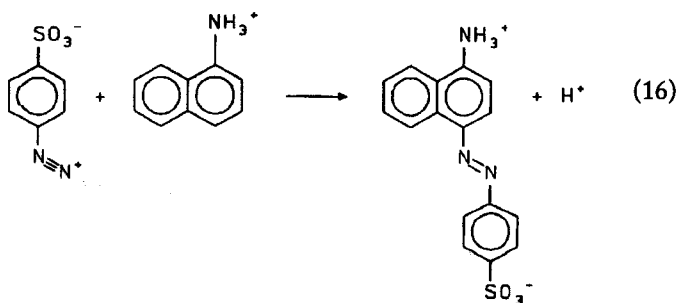
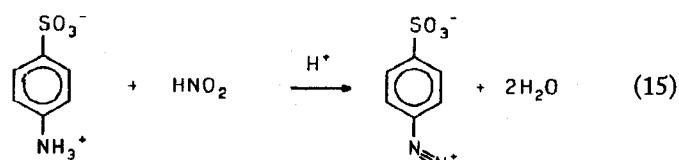
ácidos nitroso y nítrico. El potencial positivo de esta reacción nos indica que es espontánea. Este valor se calculó utilizando las tablas de potenciales de electrodo informado por Lange (1992).



El ozono remanente se disuelve y reacciona con agua produciendo peróxido de hidrógeno y oxígeno con un potencial de reacción de 0.312 volts.

B) Reacción específica de análisis

El nitrito en disolución ácida se encuentra en forma del ácido débil HNO_2 , el cual oxida al ácido sulfanílico (amina aromática primaria) a su sal de diazonio. Esta sal se copula con la α -naftilamina para producir un colorante azo que varía del rojo al violeta dependiendo de la concentración de ion nitrito y del pH de la disolución. Las reacciones 15 y 16 explican lo que sucede experimentalmente.



La disolución estándar de nitrito en concentraciones bajas, y la disolución de irradiación (I), presentan la misma coloración violeta para el colorante azo, si el pH ha sido ajustado a 3.

Discusión

Para realizar una simulación adecuada del plasma generado por un relámpago se tienen dos alternativas: inducir la ruptura eléctrica por un pulso de una descarga de una corriente muy alta o enfocar en un punto, un láser pulsado muy energético. Esto es difícil de implementar en los laboratorios de enseñanza, en el primer caso existe el peligro de trabajar con altos voltajes, lo que puede conducir a muerte por choque eléctrico, en el segundo se tiene el riesgo de daños oculares debido a que se tiene que trabajar con láseres que emiten en la región infrarroja que no son visibles al ojo humano. Ambas técnicas requieren de equipo sumamente costoso, entre \$40,000-60,000 dólares. Una alternativa económica

ca y segura, pero que conduce a un plasma de temperatura más baja es la generada por la bobina Tesla. El costo de una Tesla modelo BD 50E (Electro Technic Products) es aproximadamente de unos \$250 dólares.

Existe una diferencia mecánica entre el fenómeno natural y el realizado experimentalmente. En el primer caso, el monóxido de nitrógeno es producto del efecto de los relámpagos y el dióxido de nitrógeno se genera por reacciones fotoquímicas sobre el ozono que reacciona con el NO. En el segundo caso, el dióxido de nitrógeno se produce en la descarga eléctrica por reacciones secundarias del NO en un tiempo corto. La formación del ácido nítrico en la atmósfera es inducida por un radical OH generado por fotólisis del vapor de agua a diferencia de lo que se observa experimentalmente, donde el ácido nítrico resulta de una disolución y reacción de los vapores de dióxido de nitrógeno en equilibrio con su dímero en una fase líquida.

Este experimento sencillo conduce a la introducción del concepto de plasma en los estudiantes, puesto que al inducir la descarga entre los dos electrodos se observa una luz característica que se genera del plasma y que depende de la naturaleza del gas, indicando que se produce la ionización del aire, además de la formación del dióxido de nitrógeno observable por su color café rojizo característico. Una definición apropiada del concepto (Chen, 1984) de "plasma": es un gas quasineutro de partículas cargadas y neutras las cuales muestran un comportamiento colectivo debido a las interacciones electromagnéticas entre las partículas cargadas, considerado como un fluido conductor.

La fijación abiótica del nitrógeno consiste en la conversión del nitrógeno atmosférico en ion nitrato o en ion amonio inducida por una fuente de energía. Este proceso es importante para producir la materia prima que utilizan los organismos fotosintéticos para sintetizar compuestos orgánicos nitrogenados a partir de derivados inorgánicos de nitrógeno. En todos los seres vivos el nitrógeno es indispensable para constituir aminoácidos, proteínas, enzimas, algunas coenzimas, bases nitrogenadas, ADN y ARN, los cuales pueden actuar estructuralmente, funcionalmente y transmitiendo información genética. La fijación de nitrógeno es el factor que limita el crecimiento de la biomasa.

La fijación biótica del nitrógeno consiste en la conversión enzimática de nitrógeno atmosférico a amoníaco, y está restringida a las bacterias fijadoras de nitrógeno y a las algas verdeazules (Margulis, 1981).

La fijación abiótica del nitrógeno por relámpagos es un medio natural de producción de óxidos de nitrógeno en la atmósfera. Existen otros procesos inducidos por el hombre que contribuyen a esta fijación en forma indirecta, como el de síntesis de amoníaco de Haber y la combustión del carbón, gasolina, gas natural y otras debido a la presencia de nitrógeno en el aire consumido por la combustión (Walker, 1977). Un análisis de algunos de estos procesos, interesante de leer, se encuentra en el artículo de Shooter (1993).

Agradecimientos

Este trabajo ha sido parcialmente apoyado por el CONACYT proyecto 1843-0E9211 y por la DGAPA proyecto IN100393. ■

Bibliografía

Baulch, D.L.; Cox, R.A.; Hampson Jr, R.F.; Ferr, J.A.; Troe, J. y Watson, R.T. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 9[2], 463-464, 1980.

Borucki, W.J. y Chameides, W.L. Lightning: Estimates of the Rates of Energy Dissipation and Nitrogen Fixation. *Rev. Geophys. Space Phys.* 22, 363-372, 1984.

Chen, F.F.; *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion. Volume 1: Plasma Physics.* Second Edition, Plenum Press, New York, 1984, pp. 3-4.

Curtman, L.J. *Análisis Químico Cualitativo.* Manuel Marín y Cía. Editores, Barcelona, 1965, p. 436.

Darwent, B. de B. *Bond Dissociation Energies in Simple Molecules.* National Standard Reference Data System, Washington, D.C., 1970, pp. 39-41.

Fogg, P.G.T. y Gerrard, W. *Solubility of Gases in Liquids.* John Wiley & Sons., Chichester, 1991, pp. 265, y 273.

Lange's Handbook of Chemistry. Fourteenth Edition, McGraw-Hill, New York, 1992, p. 8.131.

Margulis, L. *Symbiosis in Cell Evolution: Life and its Environment on the Early Earth.* W.H. Freeman, San Francisco, 1981, p. 419.

Nordmann, J. *Análisis Cualitativo y Química Inorgánica.* CECSA, México, 1973, pp. 235, 439 y 446.

NIST Chemical Kinetics Database. Version 1.2. The Office of Standard Reference Data. National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, MD 20899 USA. October 1989.

Shooter, D. Nitrogen Dioxide and its Determination in the Atmosphere. *J. Chem. Ed.* 70[5], A133-A140, 1993.

Uman, M.A. y Krider, E.P. Natural and Artificially Initiated Lightning. *Science* 246, 457-464, 1989.

Vogel, A. *Química Analítica Cualitativa.* Kapelusz, Buenos Aires, 1974, pp. 264-265.

Walker, J.C.G. *Evolution of the Atmosphere.* MacMillan, New York, 1977, pp. 82-88.

QUIMOTRIVIA-REJECTA

La faceta humana de la ciencia

José L. Córdova F.
 Departamento de Química
 División de Ciencias Básicas e Ingeniería
 UAM-Iztapalapa

George Pólya, matemático húngaro (1887-1985), propuso en 1945, un sistema de pensamiento que puede ayudar a resolver cualquier problema. Tal "heurística" (del griego "lo que ayuda a descubrir") considera que resolver un problema es como hacer un descubrimiento. El problema puede ser modesto, pequeño; pero si despierta la curiosidad y pone en juego las facultades de la imaginación y de la invención, si atrapa la atención y si uno lo resuelve con sus propios medios... se experimenta la tensión y el gozo del triunfo, del descubrimiento.

Hay cuestiones generales que el estudiante encara al resolver un problema y hay métodos generales para encararlo. Hay también sutilezas y detalles, a menudo "no explícitos" (incluso puede tenerse la idea pero no las palabras que la expresan) que confunden e impiden avanzar en la solución. Hay estrategias valiosas; por ejemplo: los problemas pueden ser "descompuestos" en sus elementos y "recombinados", siendo más fácil de resolver el nuevo arreglo; puede pensarse en problemas análogos o relacionados cuya solución pueda dar uno; puede uno suprimir datos y condiciones para descubrir las relaciones no esenciales; a veces conviene trabajar "en reversa", suponer datos, etcétera.

Continúa en la página 171