

El Premio Nobel de Química 2007

*El laureado con el premio de este año, **Gerhard Ertl**, ha mostrado con éxito la forma en la que las reacciones químicas tienen lugar sobre superficies, poniendo de esta forma los pilares de la química de superficies. El premio se le ha concedido por mostrar cómo se pueden obtener resultados fiables en esta área de investigación.*

De los fertilizantes artificiales a los tubos de escape limpios

La imagen más estereotipada de los químicos probablemente sea la de un hombre o una mujer sosteniendo un tubo de ensayo en el cual varias sustancias han sido mezcladas para dar una solución con un color distinto. Y ese es, realmente, una de las facetas de la química. Sin embargo, en general, se necesita bastante más para entender una reacción química. Algunas de las más importantes reacciones químicas no tienen lugar en solución. Una importante rama de la química trata de las reacciones que ocurren sobre superficies sólidas y en este campo no se usan los test en tubos de ensayo. En su lugar son utilizados equipos de vacío de tecnología avanzada, microscopios electrónicos o “salas limpias” combinados con una avanzada metodología y una gran precisión.

No es sencillo, ni barato, investigar cómo las moléculas y los átomos se comportan sobre las superficies sólidas. ¿Por qué intentarlo? Simplemente porque las reacciones sobre superficies juegan un papel muy importante en la industria química y en la naturaleza. El conocimiento de las reacciones sobre superficies puede explicar de qué manera tiene lugar la oxidación del hierro, cómo producir fertilizantes artificiales, cómo funcionan los catalizadores de los tubos de escape o por qué se deteriora la capa de ozono (las reacciones se producen en las superficies de los cristales de hielo de la estratosfera). El conocimiento de las reacciones sobre superficies también puede ayudar a producir combustibles renovables más eficientes y crear nuevos materiales para equipos electrónicos.



Las reacciones sobre superficies son fundamentales en muchos procesos:

- En catalizadores para eliminar el CO oxidándolo sobre Pt.
- El freón usado en sistemas de refrigeración, por ejemplo, deteriora la capa de ozono al reaccionar en las superficies de los pequeños cristales de hielo en la estratosfera.
- La oxidación tiene lugar cuando la superficie del hierro queda expuesta al oxígeno.
- Las reacciones en superficies son utilizadas en la industria electrónica para fabricar materiales semiconductores.
- Los fertilizantes artificiales son derivados del amoníaco, el cual es obtenido por reacción del hidrógeno y el nitrógeno sobre superficies de hierro.
- Los combustibles renovables pueden ser producidos usando la catálisis sobre superficies.

El comienzo de la moderna química de superficies

La moderna química de superficies comenzó a emerger en los años 1960s gracias a las tecnologías de trabajo en vacío desarrolladas en la industria de los semiconductores. El laureado este año con el Premio Nobel de Química, **Gerhard Ertl**, fue uno de los primeros en comprender el potencial de la nueva tecnología. Se le concede el premio Nobel por haber puesto los cimientos de la metodología usada en la investigación de este nuevo campo. La gran fiabilidad de los resultados de Ertl es consecuencia de la meticulosa precisión de su trabajo combinada con una excepcional capacidad para analizar los problemas. Él ha buscado de forma cuidadosa y sistemática las mejores técnicas experimentales para investigar los problemas planteados.

Debido a que las superficies de las sustancias son muy activas químicamente, es muy complicado mantenerlas totalmente limpias para estudiar una reacción específica: esta es una de las razones por las que la precisión combinada con altos vacíos es esencial para el éxito de los experimentos. Ertl ha mostrado como usar de forma unificada diferentes tecnologías experimentales incorporando los nuevos hallazgos tecnológicos, siempre con el objetivo de hacer una descripción lo más completa posible de las reacciones investigadas. Además ha producido importantes conocimientos acerca de reacciones específicas y ha sido el verdadero arquitecto de una metodología que otros investigadores han aplicado a otras reacciones sobre superficies.

Gerhard Ertl estudió primero el comportamiento del hidrógeno sobre superficies metálicas. El hidrógeno gas puede ser producido en una célula solar electroquímica y puede ser usado en la reacción inversa para generar electricidad en una pila de hidrógeno (por mencionar un par de procesos donde reacciones del hidrógeno sobre superficies es utilizado, pero existen muchos más ejemplos) La catálisis es, como pronto se vio, otro área de aplicación importante.

El nitrógeno se convierte en fertilizante artificial.

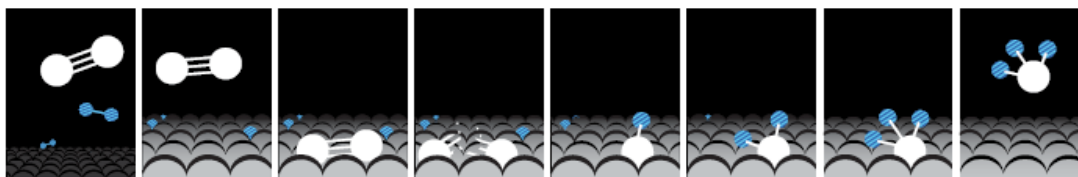
Ertl decidió a continuación estudiar el proceso de Haber-Bosch, muy usado en la producción de fertilizantes artificiales capturando nitrógeno del aire. Esta reacción es de enorme importancia comercial ya que es, precisamente, la carencia de nitrógeno lo que limita el rendimiento de las cosechas. Los rayos y la actividad de ciertas bacterias que se encuentran en las raíces de las plantas leguminosas son dos de los pocos mecanismos naturales con los que se puede fijar el nitrógeno. Por la invención del proceso Haber - Bosch , Fritz Haber fue galardonado con el premio Nobel de Química en 1918.

La contribución de Ertl ha consistido en proporcionar un conocimiento detallado acerca de cómo funciona el proceso. Pero, sobre todo, su trabajo con el proceso de Haber - Bosch, debe ser considerado como un ejemplo de la metodología sistemática que ha de ser aplicada para la resolución de los problemas planteados en el estudio de las reacciones en superficies. De esta manera ha establecido una escuela experimental de pensamiento para toda la disciplina.

En el proceso de Haber - Bosch el nitrógeno, que es un importante constituyente del aire, reacciona con el hidrógeno para formar amoníaco. Este es el primer paso en la producción de fertilizantes artificiales y el principal desafío. Es necesario utilizar un catalizador para que esta reacción tenga lugar y es aquí donde la química

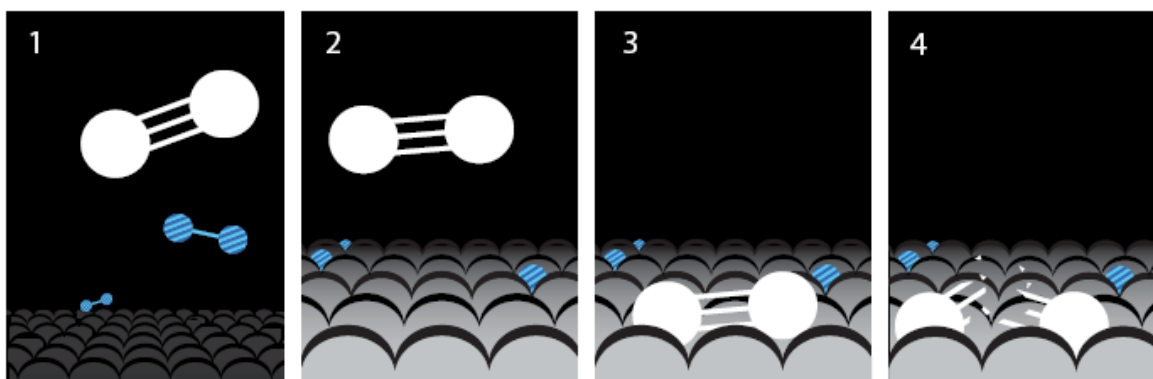
de superficies entra en juego. El catalizador utilizado en el proceso de Haber - Bosch consiste en hierro finamente dividido y la reacción tiene lugar en la superficie de las partículas de hierro. El nitrógeno y el hidrógeno se unen a la superficie facilitando de esta manera la posterior reacción entre ellos. Una de las cuestiones cruciales que Ertl abordó es determinar cuál era el paso más lento de la reacción. Con el fin de mejorar el proceso en su conjunto es necesario lograr que el paso más lento transcurra con más facilidad (más rápido). Es lo que sucede con el tráfico en una ciudad donde un semáforo muy lento puede producir un verdadero colapso.

El proceso Haber- Bosch paso a paso



En el proceso de Haber - Bosch el nitrógeno (blanco) reacciona con hidrógeno (azul) sobre una superficie de hierro para luego formar moléculas de amoníaco que son liberadas desde la superficie. Esta reacción, en la que se utiliza nitrógeno extraído de la atmósfera, es un paso importante en la producción de fertilizantes artificiales.

Con el fin de investigar el proceso de Haber - Bosch, Ertl utilizó un sistema ideal, una superficie de hierro limpia y lisa en una cámara de vacío, en la que podía introducir cantidades controladas de diferentes gases. El nitrógeno llega a la superficie de hierro como una molécula diatómica (1-3). El enlace entre los dos átomos de nitrógeno es un enlace muy fuerte. Una vez que las moléculas se depositan sobre la superficie, el enlace entre los átomos se debilita a la vez que se forman enlaces con los átomos de hierro, proceso que puede llevar algún tiempo (4). Una de las primeras preguntas que Gerhard Ertl plantea es si el nitrógeno reacciona en su forma molecular o en su forma atómica para formar amoníaco. De trabajos anteriores Ertl ya sabía que la molécula de hidrógeno se disocia inmediatamente y se fija en forma atómica en la superficie (1-2).



Para resolver esta cuestión, Ertl midió la concentración de átomos de nitrógeno sobre la superficie de hierro al mismo tiempo que añadía hidrógeno al sistema. Comprobó que al añadir hidrógeno la concentración de átomos de nitrógeno en la superficie disminuía. Llegó a la conclusión de que los átomos de nitrógeno en la superficie desaparecen porque reaccionan con el hidrógeno. Esto demuestra que el primer paso en la reacción Haber - Bosch tiene lugar entre el hidrógeno y nitrógeno atómico. Si por el contrario la reacción hubiera tenido lugar

entre el hidrógeno y el nitrógeno en forma molecular, los átomos de nitrógeno situados en la superficie, permanecerían inalterados al añadir hidrógeno.

Las dificultades de las medidas en las superficies

La medición de la concentración de nitrógeno en la superficie de hierro no es, sin embargo, nada fácil. Para distinguir los átomos de nitrógeno de las moléculas, Ertl usó diferentes métodos espectroscópicos. Todos estos métodos tienen en común que la superficie es bombardeada por partículas (ya sean fotones o electrones libres). Los electrones de los átomos situados en la superficie son golpeados por las partículas incidentes (igual que una bola de billar golpea a otra) y de esta forma los electrones pueden saltar del metal, siendo posible medir directamente su energía. También es posible medir la energía indirectamente mediante la radiación emitida cuando el electrón, después de ser golpeado, vuelve rápidamente a su estado original. En ambos casos esta medición revelará el tipo de átomo que ha sido golpeado y también aportará información sobre su entorno. Por ejemplo, si el átomo está solo o unido a otro formando una molécula.

Otra forma de investigar la concentración de nitrógeno en la superficie es estudiando la estructura de la superficie, porque esta estructura es modificada ligeramente cuando el hierro se une al nitrógeno. En este caso Ertl utilizó un método consistente en bombardear la superficie con electrones que eran difundidos según un patrón específico. Este patrón revela la estructura de la superficie de hierro.

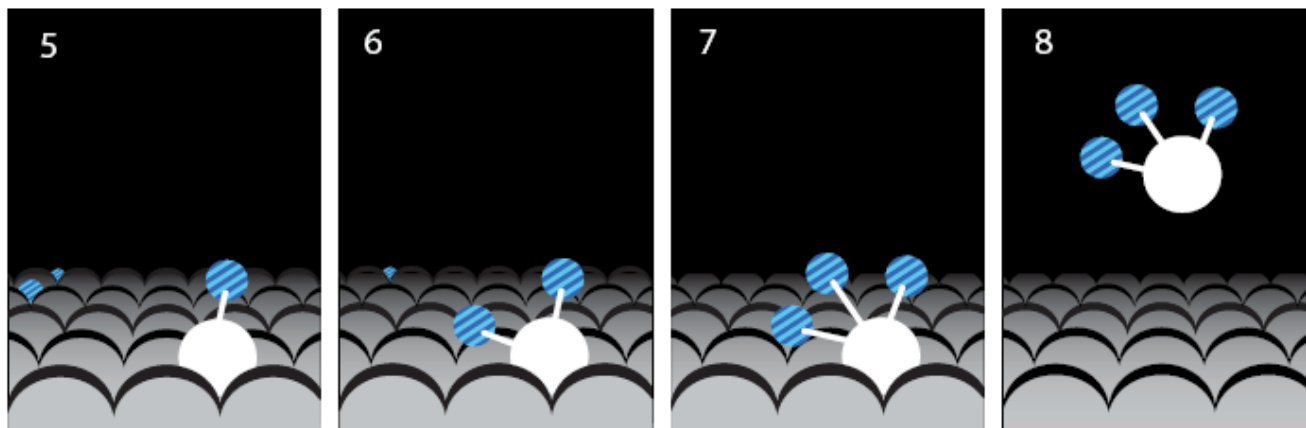
Se usan métodos tan diferentes ya que es bastante difícil estar seguro del tipo de superficie que realmente tenemos. Cualquier mínima impureza se fija a la superficie. En otras palabras, la superficie debe ser investigada de varias formas diferentes para asegurarse de que no estamos contemplando una imagen distorsionada por la contaminación. Hay que tener en cuenta que se están observando capas de muy poco espesor, constituidas por muy pocos átomos, razón por la cual la señal proporcionada por cada una de las técnicas utilizadas puede ser muy débil. En la química tradicional las reacciones tienen lugar en toda la solución al mismo tiempo, afectando a varias "capas" de átomos y moléculas que producen señales mucho más nítidas.

Romper el nitrógeno es lo más complicado

Utilizando diferentes técnicas para determinar qué moléculas están presentes en la superficie de hierro en el curso de la reacción, Ertl descubrió que el paso que limita la velocidad de todo el proceso de Haber - Bosch es en realidad la ruptura de la molécula de nitrógeno. Una vez que los átomos de nitrógeno quedan libres, rápidamente se unen a átomos de hidrógeno para dar amoníaco. Si se quiere mejorar el proceso ha de acelerarse la ruptura de la molécula de nitrógeno. Y aunque se sabía que la adición de potasio mejoraba la velocidad del proceso, Ertl fue capaz de explicar el por qué de esta reacción.

Debemos tener en cuenta que hagamos lo que hagamos, el paso lento va a ser la ruptura de la molécula de nitrógeno. Esto significa que es difícil estudiar el resto de los pasos de la reacción. Una vez que el nitrógeno se ha dividido, todo lo demás transcurre a gran velocidad, siendo imposible "ver" algo hasta que el amoníaco se ha formado y deja la superficie.

Bur Ertl no se dió por vencido. Él quería dar una explicación completa de la reacción y, una vez más, demostró creatividad y perseverancia para lograr su objetivo: se dio cuenta de que podría estudiar la reacción si ésta transcurría al revés. El proceso de Haber - Bosch es una reacción reversible, lo que significa que cada paso transcurre en ambas sentidos. El sentido en el que transcurre la reacción viene determinado únicamente por los gases presentes en el sistema, amoníaco, nitrógeno o hidrógeno. Así Ertl comenzó estudiando la forma en la que el amoníaco se fija a la superficie de hierro, y la forma en la que posteriormente se disocia para dar nitrógeno e hidrógeno. De esta manera, logró observar los dos pasos intermedios (5 y 6). Añadiendo isótopos de hidrógeno (que pueden distinguirse de los átomos de hidrógeno normal) pudo medir la velocidad a la cual el amoníaco liberaba uno de sus átomos de hidrógeno “normales” y posteriormente se unía a un átomo de hidrógeno más pesado (isótopo). De esta manera encontró una forma de estudiar la etapa final (7).



Otra reacción de superficie que tiene una gran importancia práctica es la oxidación del monóxido de carbono sobre platino. Una importante función del catalizador en los tubos de escape de los automóviles es garantizar la eficiencia de esta reacción. El monóxido de carbono es tóxico y debe ser convertido a dióxido de carbono antes de salir por el tubo de escape. Ertl también ha estudiado esta reacción con gran detalle. Se ha demostrado que la velocidad de los diferentes pasos puede ser variable y la reacción transcurre de manera diferente dependiendo del estado de la superficie de platino. A veces estas variaciones pueden llevar a situaciones difíciles de prever: la reacción no es reversible y, por lo tanto, es mucho más difícil de estudiar que el proceso de Haber - Bosch. Ertl ha demostrado la gran complejidad de una reacción aparentemente simple donde el monóxido de carbono se enlaza a un átomo de oxígeno para convertirse en dióxido de carbono. Es una muestra más de cómo su metodología puede ser utilizada para arrojar luz sobre reacciones muy complicadas.

Recientemente Ertl ha vuelto al estudio de las reacciones del hidrógeno sobre superficies ya que están siendo usadas en tecnologías experimentales de vanguardia. Por eso nuevas técnicas están siendo constantemente incorporadas a su metodología experimental con el objetivo de conseguir una descripción completa de las reacciones en superficies.

Bibliografía y enlaces

More information about this year's prizes, including a scientific background article in English, is to be found at the Royal Swedish Academy of Sciences' website, www.kva.se and at <http://nobelprize.org>. You can also see the press conference there as web-TV. Further information about exhibitions and activities concerning the Nobel Prizes is available at www.nobelmuseum.se. Scientific review articles in English

Imbihl, R., Ertl, G. Oscillatory Kinetics in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Review* 1995(95) 697–733

Ertl, G. Primary Steps in Catalytic Synthesis of Ammonia. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 1(2) 1247–1253 (1983) Scientific review articles in German

Ertl, G. Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse. *Angewandte Chemie* 102(11) 1258–1266 (1990)

Ertl, G. Elementarprozesse an Gas-Metall-Grenzflächen. *Angewandte Chemie* 88(13) 423–433 (1976) Link

Animation: Oxidation of carbon monoxide on platinum

Fritz-Haber-Institut, Max-Planck-Gesellschaft

www.fhi-berlin.mpg.de/surfimag/arts.htm

The Laureate Gerhard Ertl Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft Abteilung Physikalische Chemie Faradayweg 4-6 D-14195 Berlin Germany <http://w3.rz-berlin.mpg.de/pc/PCarchive2.html> German citizen, born 1936 in Bad Cannstadt, Germany. Ph.D. in physical chemistry 1965 from Technische Universität München, Germany. Professor Emeritus at Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Germany.