

Enseñanza

TALLER Y LABORATORIO

EXPERIMENTOS CASEROS

REACCIONES OSCILANTES. ONDAS QUÍMICAS

INTRODUCCIÓN

Estas reacciones se pueden utilizar como modelo para estudiar relojes biológicos que se observan con frecuencia en procesos naturales (por ejemplo, el latido del corazón).

Cualquier reacción química tiende a su posición de equilibrio de una forma más o menos rápida dependiendo de los condicionamientos cinéticos de la misma. Sin embargo, independientemente de la velocidad con la que el sistema tiende al equilibrio, podemos afirmar que la reacción no continuará más allá del punto de

equilibrio puesto que, si ello ocurriera, se incumpliría el segundo principio de la Termodinámica. Es por ello que, para cualquier reacción, no se producirán oscilaciones en torno al valor del avance de la reacción que corresponde al punto de equilibrio. Sin embargo, esto no tiene por qué cumplirse para los intermedios de reacción. Como veremos en algunas circunstancias, la concentración de ciertas especies en la reacción química puede mostrar oscilaciones y, además, estos sistemas pueden mostrar estructuras espaciales no uniformes que surgen espontáneamente en el seno del medio homogéneo.

REACCIÓN DE BRIGGS-RAUCHER

El ejemplo más espectacular dentro de las reacciones oscilantes es quizá la reacción de Briggs-Raucher, en la que tres soluciones incoloras se mezclan en un matraz y atraviesan 15 o más ciclos desde incoloro, ámbar a azul-negro antes de acabar.



Figura 1. Reacción oscilante. La reacción cambia su color de forma periódica de ahí que se conozcan este tipo de reacciones como relojes químicos.

Procedimiento experimental

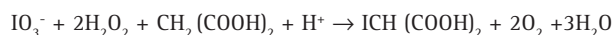
Se preparan tres soluciones como sigue:

- Disolución A: Se añaden 40 ml de agua destilada en un matraz de 200 ml, se adicionan 41 ml de peróxido de hidrógeno al 30% en agua y la disolución se diluye hasta 100 ml con agua destilada.
- Disolución B: En un segundo matraz de 200 ml se disuelven 4,3 g de yodato potásico (KIO_3) en aproximadamente 80 ml de agua destilada. Se agregan posteriormente 0,43 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) a esta mezcla. La mezcla se agita y se calienta hasta que el yodato potásico se haya disuelto totalmente y, finalmente, se diluye la disolución con agua destilada.
- Disolución C: En un tercer matraz de 200 ml se disuelven 1,6 g de ácido malónico y 0,34 g de sulfato de manganeso hidratado en aproximadamente 50 ml de agua destilada y en otro matraz de 10 ml se calientan 5 ml de agua destilada hasta hervir. En otro matraz independiente se mezclan 0,3 g de almidón soluble con aproximadamente 1ml de agua y se remueve la mezcla hasta formar una pasta densa. Se deposita la pasta en el agua hirviendo y se continúa calentando hasta que el almidón se haya disuelto totalmente (1-2 minutos). Se añade esta disolución de almidón al ácido malónico y se diluye la mezcla con agua destilada hasta 100 ml.

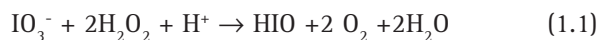
Experimento:

En un Erlenmeyer, o vaso de precipitado provisto de agitador magnético, se vierten 50 ml de la disolución A y 50 ml de la disolución B y se agita bien la mezcla para producir un vórtice grande en la disolución. Entonces se adicionan 50 ml de C en la mezcla de reacción. La disolución inicialmente incolora se pondrá de color ámbar casi inmediatamente, entonces, de repente se pondrá azul-negro. El azul-negro tornará a incoloro, y el ciclo se repetirá varias veces con una secuencia que inicialmente dura 15 segundos pero que se alarga gradualmente. Después de unos minutos la disolución permanecerá azul-negra.

El mecanismo simplificado de esta reacción puede representarse en la transformación global siguiente:



Esta transformación se realiza a través de dos etapas que no son simples:



La primera de estas dos reacciones puede ocurrir vía dos procesos diferentes, uno radical y otro no radical. El proceso dominante está determinado por la concentración de los iones yoduro de la disolución. Cuando



Figura 2. Cambios típicos de color de la reacción de Briggs-Raucher. Al principio de la reacción se produce iodo (color anaranjado) cuando la concentración de ión yoduro es baja. A medida que aumenta la concentración de iodo el color ámbar de la disolución es más pronunciado. Al haber más iodo en la disolución también aumenta la concentración del radical iodo que reacciona con moléculas de I_2 que a su vez forman un complejo de color azul oscuro con el almidón.



Figura 3. Reacción de Belousov-Zhabotinsky: Ondas Químicas. Cuando se mezclan los reactivos y se colocan en una placa de Petri (superficie plana y en ausencia de agitación) de manera que se forme una capa delgada, se observa la propagación de las ondas de oxidación de los reactivos. Estas ondas chocan entre ellas tal y como lo hacen las ondas de los tejidos neuronales y cardíacos. Estas ondas tienen siempre forma de anillos concéntricos que se expanden o forma de espirales.

la concentración de yoduro es baja, el proceso radical es el dominante y cuando es alta, el proceso no radical es el que actúa. En la segunda reacción se consume HIO más despacio de lo que se produce cuando el proceso radical es el dominante, pero consume HIO más rápidamente de lo que se produce cuando el proceso no es radical. Cualquier cantidad de HIO que no reacciona por la ecuación (1.2) es reducida a I^- por el peróxido de hidrógeno como uno de los pasos del componente no radical de la reacción, ecuación (1.1): Cuando se produce HIO por el proceso radical, el exceso forma los iones yoduro que bloquean este proceso radical y empiezan el proceso del no radical más lento. La reacción (1.2) entonces consume el HIO tan rápidamente que no hay bastante disponible para producir el ión yoduro necesario para mantener el proceso no radical y el proceso radical empieza de nuevo. Cada uno de los procesos de reacción (1.1) produce las condiciones favorables para el otro proceso, y, por consiguiente, la reacción oscila entre estos dos procesos.

REACCIÓN DE BELOUSOV-ZHABOTINSKY

La reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) es la reacción oscilatoria que primero se observó y es, por ello, una de las mejor estudiadas. Básicamente la reacción puede considerarse como la oxidación de una sustancia orgánica (ácido cítrico, malónico, etc.) por bromato potásico en medio ácido, en presencia del par Ce^{4+}/Ce^{3+} que actúa como catalizador.

El curso de la reacción puede seguirse mediante medidas potenciométricas o mediante cambios de color que se producen si se añade un indicador redox; por ejemplo, presencia de ferroína (*o*-fenantrolina ferrosa) el medio oscila entre el color rojo (forma reducida) o color azul (forma oxidada). Para que en disolución se puedan producir oscilaciones sostenidas es necesario mantener el sistema en agitación continua con alimentación de reactivos y retirada de productos.

Cuando el proceso se lleva a cabo en una placa de Petri, en la que se extiende una delgada capa de disolución, en ausencia de agitación, el acoplamiento de la reacción oscilante con los procesos de difusión de reactivos y productos da lugar a estructuras espaciales como las que se muestran en la Figura 3, donde la alternancia de zonas de oxidación (azul) y de reducción (rojo) se suceden en forma de bandas circulares, en forma de ondas. Estas ondas químicas de alguna forma

de las ondas hidrodinámicas que se producen en la superficie de los líquidos; por ejemplo no sufren retroceso al llegar a las paredes del recipiente, se propagan circularmente indistintamente a izquierda o a derecha si encuentran algún obstáculo, etc.

Procedimiento experimental

Se preparan tres disoluciones como sigue:

- Disolución A: Añadir 2 ml de ácido sulfúrico concentrado y 5g de bromato sódico a 67 ml de agua destilada.
- Disolución B: Disolver 1g de bromuro sódico en 10 ml de agua destilada.
- Disolución C: Disolver 1g de ácido malónico en 10 ml de agua destilada.

Experimento

En un recipiente de vidrio se vierten 6 ml de la disolución A y se le añaden 0,5 ml de la disolución B. A continuación añadir 1 ml de la disolución de ácido malónico. Una vez que haya desaparecido el color del bromo poner a la disolución 1 ml de solución 0,025 molar de sulfato ferroso de fenantrolina (un tinte también llamado a veces “ferroina” y una gota de surfactante Triton X-100.

Extender una capa delgada de líquido en una placa de Petri limpia, agitar bien la solución y se verá como después de cinco minutos más o menos el color empieza a oscilar. A partir de entonces y de vez en cuando haga girar suavemente en la placa la solución dándole vueltas. Los colores se sucederán con un periodo de aproximadamente un minuto, aunque el azul solo permanecerá unos cinco o diez segundos cada vez. También aparecerán pequeñas burbujas de dióxido de carbono en la solución: son producto de una de las reacciones involucradas en la oscilación y puede eliminarse agitando el fluido de vez en cuando.

Debe ponerse mucho cuidado en que los recipientes estén muy limpios y en procurar que los dedos no toquen la solución ni la superficie de los recipientes que posteriormente estén en contacto con dicha solución. El cloruro presente en las sales de la piel humana puede entorpecer las reacciones oscilantes.

Como ya se ha dicho anteriormente, las oscilaciones parecen violar la segunda ley de la termodinámica que impide las oscilaciones en torno al punto de equilibrio. No obstante, la paradoja se resuelve muy fácilmente observando que no hay ninguna ley termodinámica que impida las oscilaciones cuando los reactivos están lejos del equilibrio y a medida que las reacciones netas hacen decrecer la energía libre de Gibbs. Así, en la mezcla las reacciones químicas netas consumen muy poco bromato y ácido malónico en cada ciclo de oscilación y los ciclos con los reactivos muy alejados de sus valores de equilibrio finales. En el constante proceso de las reacciones netas hacia el equilibrio, las concentraciones de los componentes menores, bromuro y ferroina, pueden variar considerablemente aunque permanezcan bajas con relación a las concentraciones de bromato y ácido malónico. Con el tiempo el bromato y el ácido malónico se consumen en las reacciones netas lo suficiente para que el proceso total se pare y todas las concentraciones estén en el equilibrio. Así pues, la solución puede oscilar en la concentración de sus especies (con cambio de color en el caso que nos ocupa) siempre que los principales reactivos estén en abundancia y lejos de las concentraciones finales de equilibrio. Una vez se ha alcanzado el estado de equilibrio, cesarán las oscilaciones. No se viola pues la segunda ley de la termodinámica.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. S. Briggs y W. C. Raucher, *J. Chem. Educ.*, **50**, 496 (1973).
- [2] B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations*, **2**, 248-256 (1985).
- [3] Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S. y Hernández Méndez, J., *Química Analítica Cualitativa*, Undécima edición, Ed. Paraninfo, Madrid (1983).
- [4] A.T. Winfree, *J. Chem. Educ.*, **61**, 661 (1984).
- [5] K. Kurin-Csörgei, A. M. Zhabotinsky, M. Orban and I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5393-5397 (1996).

M.^a Ángeles Farrán Morales, M.^a Ángeles García
Fernández y Marta Pérez Torralba
Dpto. de Química Orgánica y Bio-Orgánica