



CURSO: CIENCIA RECREATIVA PARA ENSEÑANZA SECUNDARIA

(EL HECHIZO DE LA CIENCIA EXPERIMENTAL)

REACCIONES RELOJ Y REACCIONES OSCILANTES

Celia REGUERA ALONSO (cregue@ubu.es) y M^a Ángeles GARCÍA GARCÍA (magg@ubu.es).
Profesoras del área de Química Analítica de la UBU.

LUGAR Y HORARIO

Laboratorio de Química Analítica. Facultad de Ciencias UBU.
1 de Febrero de 2011.

TALLER DE QUÍMICA: REACCIONES OSCILANTES

El concepto básico de **reacción química** nos dice que ésta consiste en una serie de sustancias químicas llamadas **reactivos** que puestas en contacto reaccionan entre sí dando lugar a los **productos**. Esperando un tiempo necesario, entre reactivos y productos se alcanza un equilibrio donde la relación de concentraciones entre reactivos y productos permanece constante. Es decir, en general sólo un cierto porcentaje de reactivos se convierten en productos, de manera que en el equilibrio tenemos una mezcla de reactivos y productos.

En el caso de la reacción oscilante nos encontramos en una situación fuera del equilibrio, es decir, antes de que pase el tiempo necesario para llegar al equilibrio, donde la mezcla reactiva oscila entre contener prácticamente sólo reactivos y prácticamente sólo productos. Una reacción oscilante se caracteriza por presentar oscilaciones en la concentración de alguna de las sustancias químicas que participan en ella, es decir, la concentración aumenta y disminuye de manera rítmica. Los periodos de las oscilaciones se mantienen constantes mientras las condiciones externas así se mantengan, por lo que pueden funcionar como verdaderos relojes químicos.

En las sesiones de laboratorio se proponen varias reacciones en las que distintas propiedades físicas de una disolución o medio, como el color, la temperatura o la fluorescencia, cambian cíclicamente dependiendo de la concentración de las diferentes especies químicas que se van formando mientras tiene lugar una reacción química.

RELOJES QUÍMICOS

"Una reacción reloj es una reacción química en la que un cambio de color súbito marca el final de la transformación de los reactivos en productos. El tiempo que transcurre hasta el final de la reacción depende de la concentración de las especies químicas implicadas en la misma"

Reacción de Landolt o **RELOJ DE YODO**

OBJETIVO

Esta práctica se basa en la reacción clásica de yodo con almidón, en la que se forma un complejo yodo-amilosa (componente del almidón) de color azul oscuro. Pero introduce otras reacciones que utilizan el yodo durante un tiempo, impidiendo que tenga lugar la formación de dicho complejo yodo-amilosa.

Para que una reacción química se lleve a cabo hay que tener en cuenta diferentes factores (concentración de los reactivos, temperatura, etc.). No todas las reacciones ocurren a la misma velocidad, algunas pueden tardar segundos en alcanzar el equilibrio, mientras que otras pueden durar varios días. En este ejemplo se evidencia la presencia de un tiempo de inducción y un mecanismo auto-catalizador.

MATERIAL

- Vasos de precipitados.
- Probetas.
- **Reactivo A:** disolución de NaHSO_3 .
- **Reactivo B:** disolución de KIO_3 .

Preparación del **reactivo A:** en un vaso pequeño se vierten 50 mL de agua y sobre ella se añaden unos 1.5 g de almidón soluble, y se remueve hasta formar una pasta homogénea. En otro vaso se calientan unos 200 mL de agua y se añade la pasta anterior poco a poco, hasta lograr su disolución total. Se pesan 7.5 g de NaHSO_3 y se añaden a la disolución de almidón. Completar hasta 500 mL con agua. Esta disolución no es estable y conviene prepararla poco antes de la demostración. La concentración del reactivo A es 0.14 M en ión HSO_3^- .

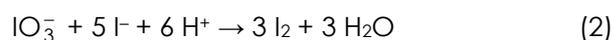
Preparación del **reactivo B:** se pesan 7.5 g de KIO_3 y se disuelven en agua hasta completar 500 mL de disolución. La concentración del reactivo B es 0.070 M en ion IO_3^- .

PROCEDIMIENTO

1. Sobre el agitador magnético se coloca el vaso de 250 mL y se añade de forma sucesiva:

100 mL de agua + 25 mL de reactivo B + 25 mL de reactivo A

Los procesos químicos que tienen lugar en esta demostración son:



Los reactivos en solución acuosa y con almidón como indicador no presentan color. Después de un periodo de inducción durante el cual la concentración del ión yoduro (I^-) aumenta lentamente, la velocidad de reacción se incrementa bruscamente dando lugar a un súbito cambio en la coloración.

Para que se forme el color azul oscuro (4) se necesita que haya suficiente yodo molecular (I_2) para reaccionar con el almidón, pero ese yodo molecular no se forma mientras esté presente el ión hidrógenosulfito que lo consume según (3). Por tanto la cantidad de hidrógenosulfito en el medio determinará el tiempo que tarda el producirse el cambio de color.

Como reacciona 1 mol de yodato con tres de hidrógenosulfito, este último reactivo está en defecto ya que moles HSO_3^- (0.0035) < 3*moles IO_3^- (3*0.00175). Por tanto, no puede tener lugar la reacción (3), pero sí la reacción (4).

2. Sobre el agitador magnético se coloca el vaso de 250 mL y se añade dentro y de forma sucesiva:

75 mL de agua + 25 mL del reactivo B + 50 mL del reactivo A

Ahora la mezcla de reacción permanece indefinidamente incolora. El hidrógenosulfito está en exceso ya que moles HSO_3^- (0.007) > 3*moles IO_3^- (3*0.00175) y la reacción (4) no se verifica ya que según el proceso (3) se consume todo el yodo molecular generado.

DEMOSTRACIÓN SECUENCIAL ($V_T = 150 \text{ mL}$)

Para poder apreciar el periodo de inducción, se pueden hacer varias mezclas de forma simultánea con diferentes concentraciones del reactivo que controla la aparición de yodo (el hidrógenosulfito). Así se observará la aparición del color azul de forma secuencial. Los vasos 3 y 5 de cada fila corresponden, respectivamente, a las experiencias 1.- y 2.- que se han descrito anteriormente en el apartado Procedimiento.

Colocar 5 vasos de precipitados en dos filas y añadir:

Fila 1: 25 mL de reactivo B en cada vaso

Fila 2: (Volumen total de cada vaso 125 mL)

Vaso 1: 110 mL de agua + 15 mL reactivo A

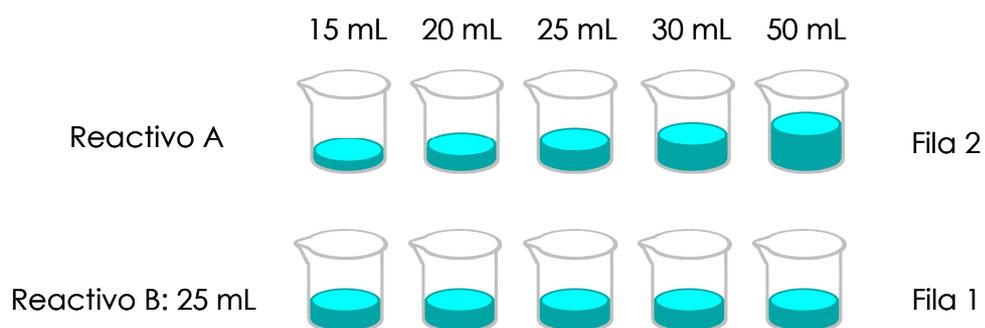
Vaso 2: 105 mL de agua + 20 mL reactivo A

Vaso 3: 100 mL de agua + 25 mL reactivo A

Vaso 4: 95 mL de agua + 30 mL reactivo A

Vaso 5: 75 mL de agua + 50 mL reactivo A

Añadir el contenido, de forma simultánea, de los vasos de la Fila 1 a los correspondientes de la Fila 2 y observar los cambios que se suceden.



Reacción de Landolt o **RELOJ DE YODO** (CON PRODUCTOS CASEROS)

MATERIAL

- Vasos.
- Agua oxigenada 3% (en farmacias).
- Tintura de yodo.
- Almidón en polvo.
- Ácido ascórbico (vitamina C en tabletas o sobres).
- Agua del grifo.
- Cronómetro.

PROCEDIMIENTO

1. **Disolución 1:** disuelve el contenido de un sobre de vitamina C (1000 mg) en 60 mL de agua.
2. **Disolución 2:** disuelve 3 cucharaditas de almidón en 50 mL de agua. Agitar hasta obtener una suspensión.
3. **Vaso A:** mezclar 20 mL de agua + 1 mL de tintura de yodo + 2 mL de **disolución 1**
4. **Vaso B:** mezclar 20 mL de agua + 10 mL de agua oxigenada + 3 mL de la suspensión de la **disolución 2** (mezclar antes de tomar el volumen). Agitar.
5. Verter el contenido del **vaso A** sobre el **vaso B** y poner en marcha el cronómetro.
6. Toma el **vaso B** y agítalo suavemente pero de forma constante.
7. Observa el color de la disolución. Cuando ésta se vuelva súbitamente de color azul oscuro-negro, para el cronómetro. Apunta cuánto tiempo ha transcurrido.
8. Vacía los **vasos A** y **B**, lávalos y repite los pasos 3 a 7, pero sustituyendo los 20 ml de agua que se añadían en cada vaso en 3 por 5 ml.
9. Vacía los **vasos A** y **B**, lávalos y repite los pasos 3 a 7, pero sustituyendo los 20 ml de agua que se añadían en cada vaso en 3 por 40 ml.

La demostración secuencial se puede realizar con tres parejas de vasos A y B en cada una de las cuales se añaden distintos volúmenes de agua.

Reacción de Old Nassau o **DE HALLOWEEN**

MATERIAL

- Los mismos materiales que el anterior y...
- **Reactivo C:** disolución de HgCl₂ (1.5 g en 500 mL totales).

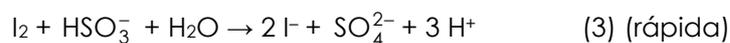
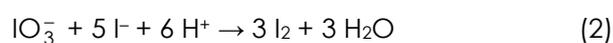
PROCEDIMIENTO

1. Sobre el agitador magnético se coloca el vaso de 250 mL y se añade de forma sucesiva:

75 mL de agua + 25 mL del reactivo C + 25 mL del reactivo B + 25 mL del reactivo A

Ahora la mezcla de reacción es incolora, más tarde amarilla-naranja y finalmente azul oscura.

Los procesos químicos que tienen lugar en esta demostración son:



Las reacciones (1) y (2) producen yodo que se consume mediante la reacción (3) a la vez que se generan iones yoduro. Hasta este punto la mezcla de reacción permanece incolora.

Cuando se llega a una concentración suficiente de I⁻, precipita el yoduro de mercurio (II) y aparece el color amarillo-naranja.



En este punto el yoduro producido en la reacción (3) se consume por formación del precipitado naranja, y también se consume el hidrógenosulfito que se agota por la reacción (3). Esto hace que el yodo molecular generado en (2) no se consuma y reaccione con el almidón, para dar el color azul oscuro característico que enmascara al amarillo.



2. Sobre el agitador magnético se coloca el vaso de 250 mL y se añade de forma sucesiva:

50 mL de agua + 25 mL del reactivo C + 25 mL del reactivo B + 50 mL del reactivo A

En este caso, de nuevo, la mezcla de reacción es incolora y se vuelve amarilla cuando se forma el HgI_2 . Sin embargo el exceso de hidrógenosulfito hace que se consuma todo el yodo molecular generado según (3) a la vez que el exceso de yoduro hace que se disuelva el precipitado de yoduro de mercurio (II) según el proceso (6) lo que hace que la disolución final sea incolora.



DEMOSTRACIÓN SECUENCIAL ($V_T = 150 \text{ mL}$)

Los vasos tercero y quinto de cada fila corresponden alas experiencias 1.- y 2.-, respectivamente, explicadas en el apartado de Procedimiento.

Colocar 5 vasos de precipitados en tres filas y añadir:

Fila 1: 25 mL de reactivo C en cada vaso

Fila 2: 25 mL de reactivo B en cada vaso

Fila 3

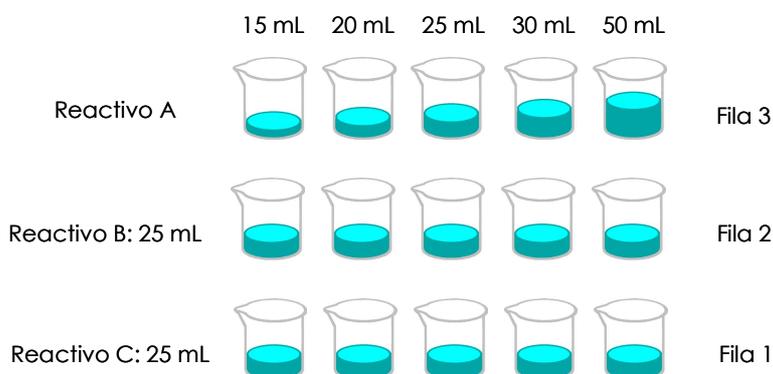
Vaso 1: 85 mL de agua + 15 mL reactivo A

Vaso 2: 80 mL de agua + 20 mL reactivo A

Vaso 3: 75 mL de agua + 25 mL reactivo A

Vaso 4: 70 mL de agua + 30 mL reactivo A

Vaso 5: 50 mL de agua + 50 mL reactivo A



Añadir el contenido, de forma simultánea, de los vasos de la Fila 1 en los correspondientes de la Fila 2. A continuación, añadir también simultáneamente el contenido de los vasos de la Fila 2 en los correspondientes de la Fila 3 y observar los cambios que se suceden.

RELOJ DE YODO FLUORESCENTE ⁽¹⁾ (CON PRODUCTOS CASEROS)

OBJETIVO

La mayoría de los detergentes líquidos para ropa contienen agentes blanqueadores (también llamados blanqueantes ópticos). Estos aditivos altamente fluorescentes se unen fuertemente a los tejidos, absorben radiación UV de onda larga, y emiten una fuerte fluorescencia azul que neutraliza el tono amarillento en el lavado de prendas de vestir.

Se propone sustituir el almidón en el reloj de yodo por un compuesto fluorescente a la vez que se irradia la mezcla con una longitud de onda larga de UV para que tenga lugar una emisión de fluorescencia que es extinguida por el I_3^- después de un intervalo de tiempo determinado por la concentración de los reactivos. El ión I_3^- será un efectivo extintor de fluorescencia ya que tiene una banda de absorción precisamente a la longitud de onda de excitación del compuesto fluorescente elegido (en el UV, a 351 nm).

MATERIAL

- Vasos de precipitados estrechos y altos.
- Agua oxigenada comercial (3%).
- Vinagre blanco.
- Tintura de yodo.
- Detergente líquido para ropa con blanqueantes ópticos (evitar los detergentes con colorantes).
- Vitamina C.
- Lámpara de luz UV de longitud de onda larga (320-380 nm) (es la lámpara de los diarios secretos de los niños).

Disolución 1: preparar una mezcla con 120 mL de H_2O_2 3% + 60 mL de vinagre blanco + 6 mL de tintura de yodo + 2 mL de detergente.

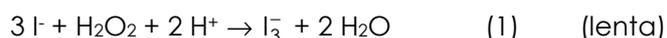
Disolución 2: disolver 500 mg de ácido ascórbico (vitamina C) en 15 mL de agua.

⁽¹⁾ en el archivo adjunto *Reloj de yodo fluorescente.pdf* está recogida esta práctica y alguna de sus variantes.

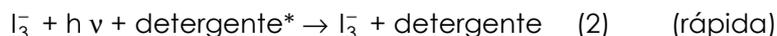
PROCEDIMIENTO

1. Con las luces apagadas colocar 4 vasos altos con 1.5, 1.6, 1.7 y 1.8 mL de la **disolución 2** e iluminarles con una longitud de onda larga UV.
2. Dividir la **disolución 1** en cuatro porciones iguales y añadirlas, de forma simultánea, en cada uno de los vasos anteriores observando la aparición de una serie de soluciones brillantes.
3. Después de unos segundos la fluorescencia de cada tubo se apaga secuencialmente.

En la mezcla contenida en la **disolución 1** se tiene un medio ácido (vinagre) y fuertemente oxidante (agua oxigenada), por lo que el yodo se encuentra en su estado de oxidación más alto de manera que en disolución acuosa tendremos:



El triyoduro es capaz de extinguir la fluorescencia del detergente en la **disolución 1** según la reacción (2), pero cuando se mezcla con la **disolución 2** tiene lugar la reacción (3):



El yoduro generado en (3) no extingue la fluorescencia del detergente que perdurará mientras exista ascórbico en el medio. Cuando éste se consume, el yoduro será reoxidado de nuevo a triyoduro, debido a la presencia de agua oxigenada, y desaparecerá la fluorescencia del detergente porque tiene lugar, de nuevo, la reacción (2).

La adición de más vitamina C inicia de nuevo el ciclo.

Si no se dispone de lámpara UV, se puede hacer el experimento con luz normal y el cambio de color será desde un tono claro hasta el marrón rojizo característico del triyoduro.

REACCIONES OSCILANTES

Reacción de **BRIGGS-RAUSCHER**

MATERIAL

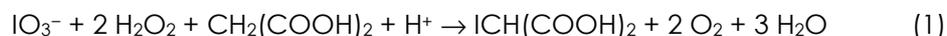
- **Disolución 1)** 40 mL de H₂O₂ 30% en 100 mL de agua destilada.
- **Disolución 2)** 4.3 g de KIO₃ + 80 mL de agua destilada + 0.5 mL de H₂SO₄ conc. Enrasar a 100 mL con agua destilada.
- **Disolución 3)** 0.3 g de almidón soluble se disuelven en 50 mL de agua destilada caliente + 1.6 g de ácido malónico, HOOC-CH₂-COOH + 0.4 g de MnSO₄ · H₂O. Diluir hasta 100 mL.

PROCEDIMIENTO

1. Añadir 50 mL de la **disolución 1)** en el vaso que contiene el agitador y ponerlo en funcionamiento de una forma suave.
2. A continuación 50 mL de la **disolución 2)** y finalmente 50 mL de la **disolución 3)**. Casi de inmediato la reacción comienza a oscilar con cambios de color desde azul muy oscuro, prácticamente negro, a casi incolora, luego color oro y finalmente de nuevo a azul oscuro.

A medida que avanza la reacción, el periodo aumenta.

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 (1.1) puede ocurrir vía dos procesos diferentes, uno radical y otro no radical. La oscilación de colores se debe a la oscilación entre estos dos procesos.

Cuál de los dos procesos domina, está determinado por la concentración de iones yoduro de la disolución. Cuando $[I^-]$ es baja, el proceso radical domina; cuando $[I^-]$ es alta, el proceso no radical es el que actúa. El proceso por vía radical es mucho más rápido que la transformación por vía no radical.

Cuando el proceso es radical (porque la $[I^-]$ es baja), la reacción (1.1) transcurre de forma rápida y se consume HIO en la reacción (1.2) más despacio de lo que se produce en la reacción (1.1). Esto hace que en el medio aparezca un exceso de HIO. Cualquier cantidad de HIO que no reacciona según (1.2) es reducida a $[I^-]$ por el peróxido de hidrógeno. Esto hace que la $[I^-]$ aumente de forma que la reacción (1.1) deja de ir por la vía radical y toma la vía no radical, mucho más lenta. Esto hace que ahora se consuma el HIO más rápido de lo que se forma y ya no hay bastante para mantener la $[I^-]$ al nivel que necesita la vía no radical y el proceso vuelve de nuevo a la vía radical. 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.

¡Cuidado! Concentraciones de ion cloruro mayores de 0.07 M suprimen las oscilaciones, por consiguiente, los matraces usados para la preparación de las disoluciones deben estar limpios y deben de lavarse con agua destilada antes de su uso.

Reacción de **BELOUSOV-ZHABOTINSKY (2)**

OBJETIVO

Consiste en la oxidación del ácido malónico (ácido 1,3-propanodioico) por aniones bromato en medio ácido (sulfúrico diluido) en presencia del par Ce^{4+}/Ce^{3+} como catalizador. El ion bromuro desempeña el papel de una variable de control, permitiendo al sistema alternar entre dos rutas competitivas.

MATERIAL

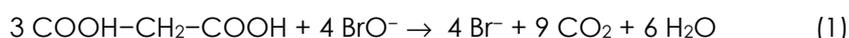
- Agitador magnético.
- Vasos de precipitados.
- Probetas.
- **Disolución A**, 0.23 M en bromato potásico, $KBrO_3$.
- **Disolución B**, 0.31 M en ácido malónico y 0.059 M en bromuro potásico, KBr .
- **Disolución C**, 0.002M en cerio (IV) y 2.7 M en ácido sulfúrico.
- Disolución de ferroína 0.025 M.

PROCEDIMIENTO

1. En un vaso de precipitados añadir 30 mL de cada una de las **soluciones A, B y C** y agitar. Aparecerá un color marrón debido a la producción de bromo, que desaparece a medida que reacciona con el ácido malónico. Añadir 1 mL de ferroína 25 mM. Agitar lentamente para evitar la inhibición de las oscilaciones.

En esta reacción se mezclan tres soluciones que dan lugar a un color verde (transparente) que se vuelve azulado (azul celeste), que pasa a púrpura (violeta muy ligero) y rojo (oscuro y casi marrón) que se vuelve de nuevo verde, repitiéndose el ciclo.

La reacción completa de Belousov-Zhabotinski es la oxidación del ácido malónico por los iones bromato en ácido sulfúrico diluido y catalizada por el cerio. Esta reacción es:

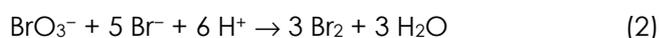


⁽²⁾ en el archivo adjunto *Recetas reacción Belousov.pdf* (concretamente en la tabla 2) se indican distintas relaciones de concentración de reactivos propuestas por diversos investigadores para llevar a cabo esta reacción.

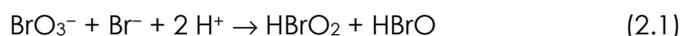
Los colores de esta reacción se deben a la oxidación y reducción del hierro (de la ferroína) y de los complejos de cerio. La ferroína proporciona dos de los colores que se observan en esta reacción: a medida que $[Ce(IV)]$ aumenta, oxida al hierro de la ferroína de Fe(II) (rojo) a Fe(III) (azul). El Ce(III) no tiene color y el Ce(IV) es amarillo. La combinación de Ce(IV) y Fe(III) da el color verde.

En las condiciones adecuadas el ciclo se puede repetir muchas veces antes de cesar y si es posible medir el período de oscilación de esta reacción tendremos un verdadero reloj químico.

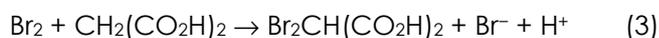
El mecanismo de esta reacción implica varias reacciones acopladas. Cuando se mezclan las **disoluciones A y B**, se tiene que,



que sucede en los pasos:



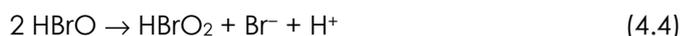
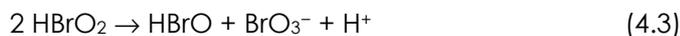
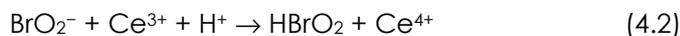
El bromo creado en esta reacción reacciona con el ácido malónico,



En otro proceso se tiene que,



que se compone de los siguientes pasos:



PROCEDIMIENTO SIN AGITACIÓN

Si una reacción autocatalítica se mantiene sin agitación, se observa un comportamiento muy interesante. La difusión, en lugar de causar gradientes de concentración que tienden a desaparecer, puede acoplar las reacciones autocatalíticas para producir reacciones que se propagan a través del medio.

Solución A: 100 mL de 0.6 M KBrO_3 /0.6 M H_2SO_4 .

Solución B: 40 mL de 0.48 M de ácido malónico.

Solución C: KBr 0.97 M.

Solución D: ferroína 25 mM.

1. En un vaso de precipitados pequeño añadir 7 mL de **solución A**, 3.5 mL de **solución B**, y 1 mL de **solución de C**. Tapar y agitar en un agitador. El color marrón se debe al bromo formado por la oxidación del bromuro por el bromato. El bromo desaparece lentamente, ya que reacciona con el ácido malónico para formar ácido bromomalónico. Cuando la solución se haya aclarado, agregar 0.5 mL de la solución de ferroína y agitar.

La reacción puede oscilar entre el rojo y azul, pero ignorar este hecho y transferir con una pipeta una cantidad suficiente a una placa Petri limpia. Cubrir el recipiente y esperar.

En el sistema sin agitación las ondas químicas de la mezcla de reacción no se comportan como ondas de agua. Cuando una de las ondas azules llega a la pared del recipiente no se observa reflexión, la onda simplemente termina. Además, cuando dos ondas chocan, no hay interferencia.

Variación de la reacción de BELOUSOV-ZHABOTINSKY

Acido sulfúrico

Bromato de potasio, KBrO_3 .

Ácido malónico (ácido 1,3-propanodioico), $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$.

Sulfato de manganeso monohidratado, $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

PROCEDIMIENTO

1. Se colocan 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitados grande, previamente colocado sobre una placa de agitación y con un agitador magnético. Se añaden cuidadosamente 10 mL de **ácido sulfúrico** concentrado, muy poco a poco, sobre el agua convenientemente agitada. La mezcla se calentará hasta más de $50\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que conviene prepararlo previamente.
2. En tres vidrios de reloj se pesan 1.2 g de **ácido malónico** $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, 1.08 g de **bromato de potasio** KBrO_3 y 0.24 g de **sulfato de manganeso (II)** monohidratado $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Cuando se añade el sulfato de manganeso se observa que aparece un color rojo que desaparece al cabo de unos segundos, para volver a aparecer al cabo de poco tiempo.

El período entre oscilaciones se va haciendo mayor a medida que los reactivos se consumen.

LA CANDELA QUÍMICA

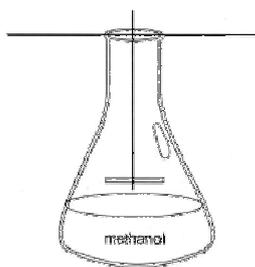
MATERIAL

- Varillas de acero en forma de T.
- Varilla de Pt de unos 14 mm, previamente aplanada.
- Mechero Bunsen.
- Matraz erlenmeyer pequeño.
- Metanol.

PROCEDIMIENTO

Cuidado: realizar la demostración en campana extractora colocándose el demostrador detrás del matraz al insertar la varilla. Pueden ocurrir pequeñas explosiones pero no hay peligro de que sigan fuera de la botella por lo que no es necesario un protector de seguridad. No poner la nariz cerca de la botella.

1. Formar una T con las varillas de acero inoxidable a fin de poder colgar la varilla de Pt.
2. Llenar el matraz con unos 150 mL de metanol. El nivel debe ser tal que el alambre de Pt cuelgue alrededor de 1-4 mm por encima de la superficie del líquido. La disposición final del sistema se indica en la figura.



3. Sosteniendo el extremo corto de la T, calentar el alambre de Pt al rojo vivo en un Bunsen. El objetivo es calentar todo el alambre de Pt.
4. Transferir rápidamente el alambre caliente al matraz y dejar caer la T en su lugar.

Si se realiza de forma correcta, inmediatamente después de colocar el Pt sobre el metanol, debe ocurrir una explosión inmediata dentro del frasco. Esto se debe a la combustión homogénea del vapor de metanol y el aire del interior del matraz y se produce un fuerte "pop". La explosión por lo general no se repite en ciclos posteriores.

5. Dependiendo de las condiciones, el alambre de Pt debe comenzar a brillar poco después de ser colocado en el matraz y después de la primera explosión. Si esto no sucede, desconecte la varilla y repita el procedimiento a partir del paso de calentamiento. Asegúrese de transferir el cable mientras todavía está caliente.

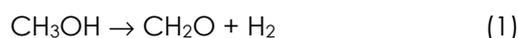
Después de un período en el que el cable de Pt se mantiene brillante, la candela se irá apagando, pero el sistema se recupera y el alambre de Pt se volverá a calentar y brillará por un período prolongado. El ciclo se repetirá durante media hora, pero puede comenzar de nuevo añadiendo metanol fresco.

Con esta experiencia se pueden desarrollar conceptos termodinámicos, catalíticos, cinéticos y de transporte.

- Desde el punto de vista termodinámico

La varilla de Pt está brillante, por lo que algo está produciendo energía (calor). Como no hay conexiones de ningún tipo esta energía proviene de una reacción química. Los únicos reactivos disponibles dentro del matraz son el metanol, CH_3OH , y el aire. Si se pudiera oler la boca del matraz mientras el Pt está brillando, se comprobaría la presencia de formaldehído, CH_2O . Además, también puede sufrir combustión completa del metanol generando CO_2 y H_2O .

La lista de posibles reacciones de CH_3OH con aire para producir CH_2O , CO_2 y H_2O .



Las ecuaciones (1) y (2) producen CH_2O . Con el fin de determinar si una o ambas ecuaciones están produciendo el calor, a los estudiantes se les puede pedir que calculen las entalpías de dichas reacciones a partir de las entalpías estándar de formación.

Las entalpías de las reacciones propuestas son 85 kJ/mol para (1), -157 kJ/mol para (2) y -677 kJ/mol para (3). Esto muestra que la descomposición directa de metanol a formaldehído según (1) no puede ser la única reacción que ocurre, porque esta reacción requiere calor (es endotérmica). Puede que sólo se de la reacción (2) para producir CH_2O (que se puede detectar por su olor), mientras que la reacción (3) se puede producir pero no podemos detectar sus productos de reacción por medio de la vista o el olfato.

- Desde el punto de vista de la catálisis

La catálisis heterogénea tiene que ver con reacciones químicas que ocurren en superficies sólidas. En este caso, la reacción se produce en la superficie del Pt, y el Pt no se consume en la reacción. Esta es la definición de un catalizador. Si se utilizaran otros metales, como varillas de Cu, Al, Fe o Ni, se podría comprobar que permanecen inertes a la reacción.

Las mejores condiciones se alcanzan cuando el Pt tiene mayor área superficial ya que, de esta forma, la cantidad de metal expuesto al gas es mayor.

- Desde el punto de vista de los fenómenos de transporte

Los fenómenos de transporte se ocupan de los procesos que llevan calor y masa hacia y desde un sistema. La reacción que produce calor en el alambre de Pt requiere que el vapor de CH_3OH y O_2 se reúnan en la varilla de reacción. El vapor de CH_3OH sube desde el líquido hasta el cable por un proceso de transporte llamado de difusión. De la misma manera, el O_2 viene del aire de la habitación y es transportado por difusión desde la parte superior del matraz a la varilla. Si estos procesos de transporte de masa acaban, la reacción se "apagará". La reacción se detiene porque el O_2 se agota en el matraz. La varilla comienza a brillar de nuevo sólo después de que el vapor de CH_3OH y el O_2 del aire llenan de nuevo el matraz y se encuentran en el alambre de Pt. La reacción oscila de forma más eficaz en una habitación donde el aire permanece estático (sin ventilación) y no oscila si se pone en una campana bien ventilada.

Cuando la reacción se desarrolla, el calor producido en la varilla es transportado por procesos de radiación, convección y conducción hacia las paredes del matraz que se calientan también. El calor hace que el CH_3OH se evapore más rápidamente. Este calor también se conduce a través del material de soporte de la varilla de Pt, es bueno que su conductividad térmica sea baja, como es el caso del acero inoxidable.

Quimioluminiscencia oscilante: **EL FARO QUÍMICO** ⁽³⁾

En este caso una sustancia quimioluminiscente (luminol) interacciona con un oscilador químico conocido, el sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-KSCN-CuSO}_4\text{-NaOH}$, produciendo quimioluminiscencia oscilante.

MATERIAL

- Agitadores magnéticos.
- **Solución A:** solución 1 M de H_2O_2 .
- **Solución B:** 0.14 M de KSCN.
- **Solución C:** 8×10^{-3} M de CuSO_4 .
- **Solución D:** 0.16 M de NaOH y 2.7×10^{-2} M de luminol.
- Fluoresceína y rodamina.

Se puede utilizar H_2O_2 comercial (3%) pero el periodo de oscilación cambiará ya que su concentración es 0.88 M.

No se pueden sustituir KSCN y NaOH por NH_4SCN y NH_4OH , respectivamente, ya que el ión NH_4^+ inhibe las oscilaciones.

PROCEDIMIENTO

1. Colocar en 3 agitadores magnéticos un matraz erlenmeyer de 250 mL y añadir, en cada uno de ellos, 40 mL de la **solución A**, 60 mL de **solución B**, 10 mL de la **solución C**, y 40 mL de **solución D**. La velocidad del agitador magnético debe ser lo suficientemente rápida como para garantizar la homogeneidad.

Las luces de la habitación deben estar apagadas. Después de un tiempo de inducción se observa una luz de baja intensidad y aparecen pulsos de luz de 4 segundos, con intervalos de dos minutos, que se prolongan durante una media hora como si se tratara de un faro en el mar.

⁽³⁾ En el archivo adjunto *Quimioluminiscencia oscilante_concentraciones.pdf* se muestra la influencia de la concentración de los distintos reactivos en la intensidad de la luminiscencia y en el periodo de las oscilaciones.

2. Si se añade fluoresceína en uno de los matraces y rodamina en otro, se observarán luces de distinto color.

Los períodos de oscilación se pueden disminuir a 30 segundos, mejorando el efecto, por la calefacción de todas las soluciones a 50-60 ° C antes de mezclarse para obtener una temperatura de mezcla de unos 40 ° C. No permita que la temperatura suba a 55 °C ya que las oscilaciones durarán un corto tiempo y se apaga a temperaturas de 65-70 ° C. En una temperatura de 40 °C las oscilaciones duran unos 20 minutos.

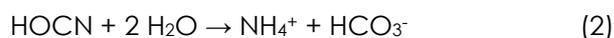
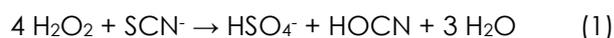
El luminol al reaccionar con un oxidante: agua oxigenada, lejía, perborato... emite luz. La reacción es similar a la que emplean las luciérnagas cuando emiten luz, o la que se emplea en algunas luces de emergencia.

La reacción del luminol es catalizada por metales como el Cu(II), el Co(II) ó el Fe(II).

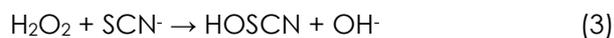
Entre los sistemas oscilantes basados en el peróxido de hidrógeno se encuentran los que interaccionan con agentes reductores que contienen azufre, como el tiocianato, SCN⁻. Este último, el H₂O₂ – SCN⁻ – OH⁻ requiere de los iones Cu²⁺ como catalizador.

Estas oscilaciones parece que sólo se producen alrededor de uno de dos posibles estados intermedios a diferencia de otros numerosos sistemas en los que las oscilaciones implican la alternancia entre dos reacciones intermedias.

Las principales reacciones que ocurren en este sistema oscilante no reflejan el mecanismo tan complejo de este proceso para el que algunos autores han propuesto hasta 30 etapas en las que participan 23 especies intermedias.



La etapa que determina la velocidad del proceso es



REACCIONES OSCILANTES INDUCIDAS

LA BOTELLA AZUL

OBJETIVO

Esta reacción se basa en la oxidación química de la glucosa por acción del oxígeno, en presencia de un indicador redox.

MATERIAL

- Matraz con tapón.
- Disolución de **glucosa** 0.1 M.
- Disolución de **NaOH** 3 M.
- **Azul de metileno**.

Disolución de **glucosa** 0.1 M: pesar 9 g de glucosa, disolver en agua y enrasar en un matraz de 500 mL.

Disolución de **NaOH** 3 M: disolver 12 g de NaOH en 50 mL de agua. Enrasar en 100 mL.

PROCEDIMIENTO

1. En un matraz con tapa mezclar 200 mL de la disolución de glucosa, 16.5 mL de la disolución de NaOH y unos mL de la disolución de azul de metileno (o una punta de espátula si se dispone del reactivo sólido). Tapar y agitar, en este momento la disolución tendrá color azul.
2. Si dejamos reposar, al cabo de un tiempo, la botella se decolora quedando la disolución transparente.
3. Pero, se puede volver a recuperar el color azul si agitamos de nuevo. Dejando reposar la disolución se decolora otra vez, de forma que podemos repetir el proceso varias veces.

La glucosa (un aldehído) se oxida lentamente (en medio alcalino) con el oxígeno y forma ácido glucónico (su sal sódica). El azul de metileno solo es un acelerador que actúa como agente portador de oxígeno. El cambio de color se debe al proceso en el

que el azul de metileno cede el oxígeno a la glucosa, reduciéndose y convirtiéndose en leucometileno, que es incoloro. En tanto exista oxígeno disuelto en el agua, el leucometileno se reoxidará reapareciendo de nuevo el color azul, la glucosa volverá a reducirlo y otra vez se decolorará.

Al agitar el matraz estamos disolviendo de nuevo oxígeno en el medio haciendo que comience de nuevo el ciclo.

EL SEMÁFORO QUÍMICO

Si sustituimos el indicador azul de metileno por índigo carmín (índigo 5 -5' disulfonato disódico), el cambio de color será más vistoso, de verde a rojo y luego a amarillo.

MATERIAL

- Solución de **índigo carmín**, disolver 200 mg de índigo carmín en 100 mL de agua destilada.
- Solución de **glucosa**, 0.1 M.
- Solución de **NaOH**, 3 M.

PROCEDIMIENTO

1. Poner 150 mL de glucosa 0.1 M en un matraz con tapa. Añadir 6 mL de NaOH 3 M y 4-5 mL de la solución de carmín de índigo. La disolución tendrá un color verde.
2. Si dejamos reposar, al cabo de un tiempo, el color verde cambiará gradualmente hasta llegar a ser amarillo, pasando por el rojo.
3. Pero se puede volver a recuperar el color verde y repetir el ciclo de nuevo, agitando fuerte.
4. Después de un rato el indicador parece "desgastarse" pues no se recuperan los colores con la misma intensidad. Cuando esto sucede agregar más índigo carmín para mejorar los cambios de color.
5. También se puede verter desde una altura (60 cm) hasta otro vaso de precipitados.

La glucosa actúa como agente reductor en una solución básica y reduce el índigo carmín, a la vez que la glucosa es oxidada por el oxígeno del medio. El progreso de esta reacción de reducción es observada por los cambios de color que el índigo

carmin pasa. Cuando la solución se agita, el oxígeno del aire se mezcla con la solución y se oxida el índigo carmin de nuevo a su estado original.

EL TERMÓMETRO QUÍMICO

En esta reacción oscilante a la vez que oscilan las concentraciones de los reactivos y productos, también lo hace otra propiedad física del sistema como es la temperatura. Dependiendo de las concentraciones puestas en juego se alcanza una temperatura final determinada.

MATERIAL

- Agitador magnético y calefactor.
- Probetas.
- Termómetro.
- **Disolución A:** disolución de tartrato de sodio y potasio 1 M.
- **Disolución B:** agua oxigenada de 10 volúmenes (agua oxigenada de farmacia).
- **Disolución C:** disolución de sulfato de cobre, 1M.

PROCEDIMIENTO

Se puede empezar la demostración a una temperatura ambiente pero los cambios son lentos, se recomienda calentar inicialmente la mezcla de tartrato y agua oxigenada a unos 30 °C. Si se calienta a mayor temperatura la reacción es demasiado violenta y el desprendimiento de gases es tan rápido que normalmente el contenido del vaso se desborda.

1. Se añaden a temperatura ambiente 60 mL de la **disolución A** y 40 mL de la **disolución B**, mezcla que es incolora.
2. A continuación se añaden 20 gotas de la **disolución C** lo que produce un color azul intenso.

Transcurridos unos minutos, de forma espontánea, la temperatura de la mezcla aumenta mientras los reactivos del vaso de precipitados siguen con su color azul intenso. Cuando la temperatura alcanza algo más de 60 °C la mezcla cambia de color hasta tomar un color rojo intenso. En ese momento se deja enfriar la mezcla hasta 55 °C y se añaden otros 40 mL de agua oxigenada (**disolución B**) y de inmediato comienza un cambio de color que finaliza en el color azul.

De nuevo aumenta la temperatura produciéndose un nuevo cambio de color hasta el rojo. Podemos volver al color azul inicial añadiendo de nuevo agua oxigenada.

La coloración azul que aparece inicialmente al mezclar las disoluciones A y B se debe al complejo del tartrato con el cobre.

Después se produce una fuerte efervescencia que indica, por una parte, la oxidación del tartrato a dióxido de carbono y, por otra, la producción de oxígeno por la descomposición catalítica del agua oxigenada. Además precipita óxido de cobre (I) de color rojo.

Si se añade más agua oxigenada el óxido de cobre (I) se oxida y se forma de nuevo el complejo con el tartrato que todavía existía en disolución y se repite el proceso. La repetición del proceso, con estas cantidades puede hacerse cinco o seis veces.

Se puede demostrar que los iones Cu^{2+} son catalizadores en la descomposición del agua oxigenada mezclando sulfato de cobre (II) y agua oxigenada. En la reacción que proponemos primero son catalizadores pero después pasan a ser reactivos y se reducen a Cu^+ que precipita como óxido de cobre (I) de color rojo.

Las reacciones que tienen lugar en la oxidación del tartrato son más complejas que la formación de dióxido de carbono. De hecho las investigaciones realizadas demuestran que la mayoría de las burbujas no son de dióxido de carbono, son de oxígeno. Partiendo del $\text{COOH-CHOH-CHOH-COOH}$ se producirá primero COOH-COH=COH-COOH , que a continuación se convertirá en dos moléculas de dióxido de carbono y una de $\text{CHO-CH}_2\text{OH}$. Esta última sustancia, al tener una función aldehído, reacciona con el Cu^{2+} convirtiéndolo en Cu^+ que precipita en forma de óxido de cobre (I) de color rojo.