

REACCIONES OSCILANTES

Pablo Vivo Verdú

<http://www.pvivov.net>

(Marzo 2002 *Curie*)

(Enero 2003 *Quark*)

En la búsqueda de reacciones químicas que puedan servirnos para explicar diferentes contenidos de nuestra asignatura pero, principalmente, para motivar a nuestros alumnos/as nos encontramos con este tipo de reacciones: reacciones oscilantes.

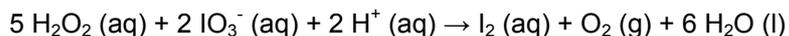
Con estas reacciones damos continuidad a las reacciones químicas de tipo reloj ya vistas con anterioridad ([Una reacción reloj: "reacción de Nassau" o "reacción de Halloween"](#)). La forma de enfocar en clase este tipo de reacciones es la misma que la vista para las reacciones reloj. Si queremos realizar alguna en clase, debemos llevar un agitador magnético por sus diferentes formas de presentación debido a que se trata de una reacción oscilante en el tiempo y, también, en el espacio.

Reacción de Briggs-Rauscher

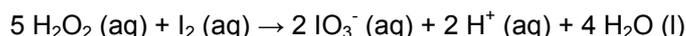
Introducción

Aunque se conocen varias reacciones oscilantes, comenzaremos viendo la reacción de Briggs-Rauscher por ser una de las más llamativas. Conviene destacar que Briggs y Rauscher descubrieron esta reacción (1984) mientras investigaban la reacción de Bray.

1921 Bray. Reacción oscilante: Omite el ácido malónico. Estudiando el comportamiento dual del peróxido de oxígeno como agente oxidante y reductor, mezcló:



pero también



siendo el resultado global



1958 Belousov. Reacción oscilante: Reacción del ácido cítrico con iones BrO_3^- y Ce^{4+} en medio ácido.

1964 Zhabotinsky. Explica el comportamiento de estas oscilaciones, descubriendo que seguían ocurriendo si se sustituía el ácido cítrico por otros compuestos orgánicos (ácido malónico) y, también, si sustituía los iones Ce^{4+} por otros iones con posibilidad de transferir electrones (Mn^{2+}).

La reacción de Briggs-Rauscher (BR) es una combinación de estas dos reacciones químicas oscilantes: la reacción de Bray-Liebhaskey (BL) y la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ). Briggs-Rauscher (BR) combinaron el H_2O_2 y KIO_3 de la reacción de BL y el ácido malónico y los iones Mn^{2+} de la reacción de BZ, descubriendo la reacción oscilante que lleva su nombre y que vamos a realizar.

Material

- Balanza
- Espátula
- 3 matraces aforados de 500 mL
- 3 vasos de precipitados 100 mL

- 1 vidrio de reloj
- 1 vaso de precipitados de 500 mL
- Probeta
- Pipeta
- Agitador magnético con calefactor.

Reactivos

- **Ácido sulfúrico** (98%) ($d = 1,84 \text{ g/mL}$)

- **Ácido malónico** ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$).

Nota práctica: Se utiliza como intermediario en barbituratos y productos farmacéuticos. Barbiturato: Compuesto que se obtiene del ácido barbitúrico y que produce depresión en el sistema nervioso central y consiguiente relajación. Ácido barbitúrico (2,4,6-trioxohexahidropirimidina, Malonilurea): Se utiliza para la obtención de barbiturato y como catalizador de polimerización.

- **Agua destilada.**

- **Almidón.**

Nota práctica: Mejor si el almidón es soluble: evitaremos calentar excesivamente el agua destilada con el consiguiente ahorro de tiempo en enfriarla.

El almidón es un poliglucósido mediante el cual las plantas almacenan hidratos de carbono (equivalente al glucógeno en animales). Está constituido por 25% de amilosa y 75% de amilopectina (componente insoluble del almidón). Se utiliza en alimentos como agente espesante y gelificante. También se utiliza para mejorar la resistencia en tejidos y en papel.

- **Peróxido de hidrógeno** (H_2O_2 30% p/v)

Nota práctica: Conviene trabajar con H_2O_2 3% en volumen. De no ser así cambiarían las concentraciones utilizadas en este guión.

Precaución: Peligroso riesgo de incendio y explosión, fuerte agente oxidante. Las disoluciones concentradas son muy tóxicas y fuertemente irritantes.

Usos: Oxidación y reducción; blanqueo y desodorante de textiles, cabello, piel, ...; plastificantes; combustibles de cohetes; antiséptico; refinado y limpieza de metales; agente oxidante y blanqueante para alimentos; agente neutralizante en la destilación del vino; sustituto del cloro en el agua; ...

- **Sulfato de manganeso (II) monohidrato** ($\text{MnSO}_4\text{H}_2\text{O}$)

Precaución: Efectos graves en caso de exposición prolongada por inhalación o ingestión. Usos: fertilizantes; aditivo para piensos, pinturas y barnices; cerámica; colorante textil; medicina; funguicidas.

- **Yodato potásico** (KIO_3)

Usos: análisis (pruebas para zinc y arsénico); yodometría; aditivos de piensos, en alimentos como agente de maduración y acondicionador de pastas; antiséptico tópico...

- **Tiosulfato Sódico** ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

Nota práctica: Antes de deshacernos de la disolución final, adicionar 5 g de tiosulfato sódico y agitar hasta que el color azul desaparezca.

Precaución: Esta reacción es exotérmica. Con esto conseguimos eliminar el yodo de la disolución final reduciéndolo a ión yoduro.

Procedimiento experimental

1. Preparación de disoluciones (500 mL)

Nota: Los decimales que aparecen en los cálculos realizados están sujetos a la sensibilidad de los aparatos de medida.

Disolución A: Disolución 4,0 M de H₂O₂

En este punto, dependiendo del nivel que estemos impartiendo, podríamos indicar la forma de proceder al alumno/a:

Sabiendo que necesitamos 4 moles por litro de disolución y que queremos preparar 500 mL de la misma, deducimos que necesitaremos 2 moles de H₂O₂. Teniendo en cuenta la masa molecular del H₂O₂, sabemos que 1 mol de H₂O₂ tiene de masa 34 g; como necesitamos 2 moles tendremos que tomar 68 g de H₂O₂ puro.

Estos 68 g de H₂O₂ puro hemos de tomarlos de una botella de H₂O₂ 30% p/v. Por tanto, hemos de tomar
(68g · 100mL disolución) / (30g H₂O₂) = 227 mL para preparar 500 mL de disolución 4 M de H₂O₂.

Nota práctica: Si no utilizamos toda la disolución preparada en la presentación, sería conveniente guardar el resto en un recipiente con pared negra y opaca y en lugar refrigerado (nevera, por ejemplo) para evitar la descomposición del H₂O₂ y con ello la variación de la concentración de la disolución en futuras presentaciones.

Disolución B: Disolución 0,20 M en KIO₃ y 0,077 M en H₂SO₄

En este punto, dependiendo del nivel que estemos impartiendo, podríamos indicar la forma de proceder al alumno/a:

Cantidad que necesitamos de KIO₃: Sabiendo que necesitamos 0,20 moles de KIO₃ por litro de disolución y que queremos preparar 500 mL de la misma, deducimos que necesitaremos 0,10 moles de KIO₃. Teniendo en cuenta la masa molecular del KIO₃, sabemos que 1 mol tiene de masa 155,54 g; como necesitamos 0,10 moles tendremos que coger **21,4 g de KIO₃ para preparar 500 mL de disolución 0,20 M en KIO₃.**

Cantidad que necesitamos de H₂SO₄: Sabiendo que necesitamos 0,077 moles de H₂SO₄ por litro de disolución y que queremos preparar 500 mL de la misma, deducimos que necesitaremos 0,0385 moles de H₂SO₄. Teniendo en cuenta la masa molecular del H₂SO₄, sabemos que 1 mol tiene de masa 98 g; como necesitamos 0,0385 moles tendremos que tomar de la botella 3,77 g de H₂SO₄.

Estos 3,77 g de H₂SO₄ puro hemos de tomarlos de una botella de H₂SO₄, de densidad 1,84 g/mL, por lo que tendremos que coger **2,05 mL de la botella de H₂SO₄ (d = 1,84 g/mL) para preparar 500 mL de disolución 0,077 M de H₂SO₄.**

Nota práctica: Para disolver completamente el KIO₃ hemos de calentar suavemente la disolución; si no utilizamos toda la disolución en la presentación, el KIO₃ podría volver a cristalizar (disolución sobresaturada). En siguientes preparaciones habría que volver a disolver todo el KIO₃. Es conveniente tapar el vaso de precipitados mientras calentamos con el objeto de variar lo menos posible la concentración de la disolución en futuras presentaciones.

Disolución C: Disolución 0,15 M en CH₂(CO₂H)₂ y 0,02 M en MnSO₄

En este punto, dependiendo del nivel que estemos impartiendo, podríamos indicar la forma de proceder al alumno/a:

Cantidad que necesitamos de CH₂(CO₂H)₂: Sabiendo que necesitamos 0,15 moles de CH₂(CO₂H)₂ por litro de disolución y que queremos preparar 500 mL de la misma, deducimos que necesitaremos 0,075 moles de CH₂(CO₂H)₂. Teniendo en cuenta la masa molecular de KIO₃, sabemos que 1 mol tiene de masa 104 g; como necesitamos 0,075 moles tendremos que coger **7,8 g de CH₂ (CO₂H)₂ para preparar 500 mL de disolución 0,15 M en CH₂ (CO₂H)₂.**

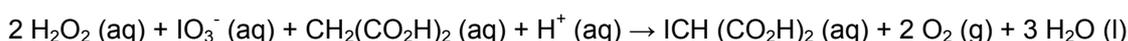
Cantidad que necesitamos de MnSO_4 : Sabiendo que necesitamos 0,02 moles de MnSO_4 por litro de disolución y que queremos preparar 500 mL de la misma, deducimos que necesitaremos 0,01 moles de MnSO_4 . Teniendo en cuenta la masa molecular del $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, sabemos que 1 mol tiene de masa 168,94 g; como necesitamos 0,01 moles tendremos que coger **1,7 g de $\text{MnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ para preparar 500 mL de disolución 0,02 M en MnSO_4 .**

2. Preparación de la reacción

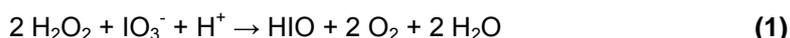
- Tomamos un vaso de precipitados de 500 mL e introducimos 100 mL de la disolución A y 100 mL de la disolución B. A continuación podemos seguir dos caminos.
 - Colocamos el vaso de precipitados de 500 mL en el agitador magnético y lo ajustamos hasta tener una agitación fuerte. A continuación pasamos al apartado c.
 - Pasamos directamente al apartado c.
- Añadimos, a la disolución anterior, 100 mL de la disolución C.
- Una vez mezcladas las tres disoluciones, **añadimos** 4,0 g de almidón soluble. Agitamos la disolución para evitar que se formen “grumos” de almidón. **Dependiendo** de la **cantidad de almidón** que echemos, los cambios de color serán de mayor o menor contraste.
- Si utilizamos agitador magnético:** La mezcla de disoluciones resultante se vuelve de color ámbar-amarillo casi inmediatamente. Entonces, repentinamente, la disolución se vuelve azul-oscuro. Este color azul-oscuro irá desapareciendo hasta volverse la disolución transparente. A continuación, el ciclo se repetirá hasta que, al cabo de unos minutos, el color azul-oscuro permanecerá invariable. **Si no utilizamos agitación:** Básicamente ocurre lo mismo que en el caso anterior con la diferencia de que, en este caso, el cambio de color no es instantáneo sino que empieza en una parte de la disolución y se extiende a lo largo de la misma.
- Las disoluciones sobrantes se pueden utilizar en los grupos que no pueden asistir a Laboratorio.

Mecanismo de reacción

La reacción que tiene lugar en la reacción de BR es:

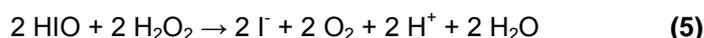


Esta reacción es consecuencia de dos reacciones:



La primera reacción puede ocurrir a través de dos mecanismos diferentes, dependiendo de la concentración de anión yoduro (I^-) que tengamos.

Si partimos de una concentración suficientemente alta de I^- se produce el siguiente proceso:

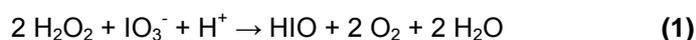
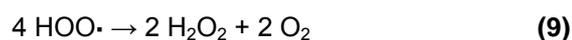
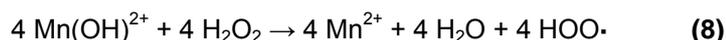
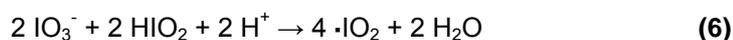


A continuación, el ácido hipoyodoso reacciona con el ácido malónico:



Debido a que la reacción (1) es cinéticamente más lenta que la reacción (2), el ácido hipoyodoso se consume principalmente en reacción (2) antes que en reacción (5) haciendo que disminuya la concentración de I^- en el proceso, de tal forma que las reacciones (3) y (4) van cesando conforme disminuye dicha concentración.

Cuando disminuye la concentración de I^- , las reacciones (3) y (4) ya no tienen lugar y, entonces, la reacción (1) tiene lugar según el siguiente proceso (formación de radicales):



A continuación, el ácido hipoyodoso reacciona con el ácido malónico:



La formación de HIO en el proceso que participan radicales es mucho más rápida que su reacción con ácido malónico por lo que obtendremos un exceso de HIO. Este exceso de HIO, reaccionará con el H_2O_2 , según se indicó en la reacción (5), produciéndose I^- . De esta forma tiene lugar de nuevo el proceso en donde no participan radicales ya que se vuelve a tener en exceso concentración de I^- .

Las oscilaciones finalizan cuando el ácido malónico o el yodato son consumidos.

Los cambios en el color de la disolución son debidos a las siguientes reacciones:



La disolución se vuelve amarilla debido al I_2 que se produce en la reacción (11), cuando el proceso a través de radicales está teniendo lugar manteniéndose la concentración de HIO mayor que la concentración de I^- . El exceso de HIO reacciona con el H_2O_2 según la reacción (5) formándose de nuevo I^- . La disolución se vuelve azul oscuro cuando la concentración de I^- comienza a ser más grande que la de HIO, ya que I^- se combina con I_2 , formándose un complejo de yodo-almidón. Cuando la concentración de I^- es alta tiene lugar la reacción (1) por el mecanismo no radical, más lento que el mecanismo a través de radicales. El color azul comienza a desaparecer a medida que el I_2 se consume más que se produce en la reacción (2). Cuando la concentración de I^- vuelve a ser pequeña y tiene lugar el mecanismo a través de radicales, el ciclo se repite.

Referencias

- W. C. Bray, J. Chem. Soc. 43: 1262 (1921)
- T. S. Briggs and W.C. Rauscher, J. Chem. Educ. 50:496 (1973)
- Shakhshiri, BZ (1985), Chemical Demonstrations, 2: 248-256
- Burriel Martí F., Lucena Conde F., Arribas Jimeno S. y Hernández Méndez J., Química Analítica Cualitativa, Undécima edición, Editorial Paraninfo, Madrid (1983).

- Pine S. H., Henrickson J. B., Cram D. J. y Hammond G.S., Química Orgánica, 2ª Edición en Español, Editorial McGrawHill, México (1984).
- Hawley, Diccionario de Química, Ed. Omega, Barcelona (1992).

Agradecimientos

- [Asociación Curie](#) (Departamento Física Aplicada. Universidad de Alicante).
- López Cueto, Guillermo (Departamento Química Analítica. Universidad de Alicante).
- Juan Martínez, Ángel (Prof. Física y Química).
- Lilao i Cubel, Joan Ernest (Prof. Física y Química).
- Sendra Bañuls, Fernando (Prof. Física y Química).