

PRÀCTICA 1: ESTUDI D'UNA REACCIÓ OSCIL·LANT: LA REACCIÓ DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII

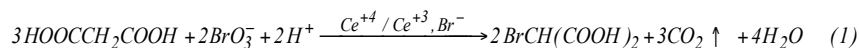
Objectius. S'estudiarà l'oxidació de l'àcid malònic per anions bromat en medi àcid utilitzant ions Ce^{+3} i Ce^{+4} com a catalitzadors, reacció que s'anomena de Belousov-Zhabotinskii en honor dels seus descobridors. La reacció exhibeix oscil·lacions en la concentració d'alguns dels components de la mescla de reacció. En particular, s'estudiarà l'oscil·lació de les concentracions de les formes oxidada i reduïda del catalitzador per mitjà de potenciometria i s'analitzarà com es veuen afectades les dites oscil·lacions per l'addició de certs ions a la mescla de reacció. Es farà l'observació de figures espaciotemporals que poden formar-se en certes condicions experimentals.

Conceptes relacionats. Reaccions oscil·lants, figures espaciotemporals, reacció de Belousov-Zhabotinskii, autocatàlisi, potencial formal.

Actualització: 2019

1. Introducció

El fenomen de l'aproximació a l'equilibri químic mitjançant oscil·lacions en la concentració ha estat extensament estudiat durant les tres últimes dècades. Un exemple familiar de reacció oscil·lant és la reacció de *Belousov-Zhabotinskii*, que consisteix en l'oxidació de l'àcid malònic (àcid 1,3-propandioic) per anions bromats en medi àcid. L'oxidació és lenta, però pot ser catalitzada per l'addició de sals de Ce(IV) . Després de l'addició d'aquest catalitzador, s'observa que les concentracions de Ce(IV) , Ce(III) i la de l'ió bromur no varien de manera monòtona, sinó ben al contrari: presenten una variació periòdica. El mecanisme de reacció proposat per R. M. Noyes *et al.* (Ref. 2), mecanisme FKN, es compon de 18 etapes i 21 intermedis, la qual cosa mostra la seua complexitat. En les referències 3 i 9 es descriuen les principals característiques del mecanisme FKN de la reacció de Belousov-Zhabotinskii. La reacció global és:



2. Procediment experimental

2.1 Dissolucions

- *Àcid sulfúric*. Diluïu 35 mL d'àcid sulfúric concentrat (96%) en 500 mL. Aquesta dissolució serà utilitzada com a dissolvent en la preparació de la resta de les dissolucions. Atès el caràcter altament exotèrmic de la mescla sulfúric-aigua, hi haureu d'anar amb precaució.
- *Bromat potàssic 0.275 M*. Prepareu-ne 100 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric. Abans de pesar-lo, tritureu-lo en un morter. Useu l'agitador magnètic per a dissoldre més ràpidament el bromat.
- *Àcid malònic 0.275 M*. Prepareu-ne 100 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric.

Dissolucions que cal preparar si NO es fa l'apartat 2.6:

- *Sulfat de Ce(IV) 0.1M*. $\{Ce(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O, Mr = 404.3\}$. Prepareu-ne 10 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric.

Dissolucions que cal preparar si es fa l'apartat 2.6:

- Sulfat de Ce(IV) 0.1 M. Prepareu-ne 50 mL utilitzant com a dissolvent la dissolució d'àcid sulfúric.
- Sulfat de Ce(IV) 0.05 M. Prepareu-ne 25 mL de sulfat de Ce(IV) 0,05M per dilució amb àcid sulfúric de la dissolució anterior.
- Sulfat de Ce(III) 0.05 M. Prepareu-ne 25 mL de sulfat de Ce(III) 0.05M per dilució amb àcid sulfúric.

2.2 Observació de les figures espacials

Anoteu tots els canvis de color que observeu durant la realització d'aquest experiment.

a) Mescleu en un vas de precipitats:

- 5 mL de bromat potàssic 0.275 M
- 5 mL d'àcid malònic 0.275 M
- 6 gotes de ferroïna

b) Poseu el contingut del vas dins la càpsula de Petri i espereu que no hi haja moviments convectius. La càpsula de Petri s'ha de col·locar damunt d'un full blanc i en un lloc en què les vibracions resulten tan petites com siga possible.

c) Poseu en tres punts equidistants de la càpsula tres gotes (9 en total) de Ce(IV) 0.1 M.

d) Espereu 15 minuts sense tocar gens la càpsula de Petri.

e) Agiteu vigorosament la càpsula de Petri per a homogeneïtzar la mescla.

f) Torneu a posar la càpsula damunt del full blanc i, sense tocar-la, espereu el temps necessari per a la formació de les figures.

2.3 Observació de les oscil·lacions temporals de la concentració de Ce(III) i Ce(IV)

- a) Connecteu i enceneu l'ordinador i el potenciòmetre.
- b) Renteu amb cura l'elèctrode de referència (Ag/AgCl, KCl (3 M)) amb abundant aigua desionitzada. Aquesta operació, cal fer-la perquè els anions clorur inhibeixen les oscil·lacions. La dissolució conservadora on és immers l'elèctrode és KCl 3 M.
- c) Renteu l'elèctrode de treball (Pt) amb aigua desionitzada.
- d) Connecteu els elèctrodes al potenciòmetre.
- e) Prepareu l'ordinador per a la mesura que cal fer. Teniu en compte que en aquest experiment es mesurarà el potencial enfront del temps. Seguirem el potencial durant aproximadament 20 minuts. Els valors de potencial no superaran els 1.300 mV ni baixaran de 880 mV. Deixeu-ho tot preparat per a iniciar la mesura.
- f) Introduïu en un matràs de fons redó, col·locat damunt d'un agitador:
 - 15 mL de la dissolució d'àcid malònic
 - 10 mL de la dissolució de bromat potàssic
 - un imant i comenceu l'agitació a velocitat mitjana.
 - Elèctrodes. Assegureu-vos que els elèctrodes no són colpejats per l'imat.
- g) Inicieu la captura de dades per l'ordinador i afegiu-hi 1 mL de la dissolució de Ce(IV) 0.1 M.
- h) Anoteu tots els canvis de color, o de qualsevol altre tipus, que observeu en la mescla de reacció.
- i) Després de 20 minuts, afegiu 2 mL de NaOH 2M i espereu tres cicles. Observeu els canvis. Afegiu la base de 2 en 2 mL fins a observar canvis significatius.
- j) En finalitzar l'experiment, guardeu la informació en el disquet o imprimiu la gràfica.

2.4 Observació de les oscil·lacions temporals de la concentració de Ce(III) i Ce(IV) amb ferroïna

- a) Repetiu del pas a al pas g de l'apartat 2.3.
- b) Després d'observar dos cicles de la reacció, afegiu-hi 10 gotes d'indicador de ferroïna i torneu a observar tots els canvis.
- c) Continueu l'experiment durant 20 minuts.
- d) En finalitzar l'experiment, guardeu la informació en el disquet o imprimiu la gràfica.

2.5 Observació de l'efecte dels anions bromur i clorur

- a) En un vas de precipitats, dissolgueu aproximadament 0.3 g de KBr en uns 5 mL de la dissolució d'àcid sulfúric.
- b) Repetiu del pas a al g de l'apartat 2.3.

- c) Després d'observar dos cicles de la reacció, afegiu-hi una mica de la dissolució de KBr.
- d) Anoteu els canvis.
- e) Una vegada que la reacció torna a oscil·lar d'una manera normal (dos cicles almenys), afegiu-hi una mica de NaCl.
- f) Anoteu els canvis.

2.6 Determinació del potencial formal del parell redox Ce(IV)/Ce(III)

- a) Introduïu $x = \{1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4\}$ mL de la dissolució de sulfat de Ce(IV) 0.05 M i $y = \{4, 3.5, 3, 2.5, 2, 1.5, 1\}$ mL de la dissolució de sulfat de Ce(III) 0.05 M, respectivament, en tubs d'assaig. Haureu preparat en total 7 dissolucions el volum del qual serà de 5 mL.
- b) Prepareu el potenciòmetre per a la mesura.
- c) Connecteu l'elèctrode de treball (Pt) i l'elèctrode de referència (Ag/AgCl, KCl (3 M)) al potenciòmetre i introduïu-los en la cel·la de mesura (vas de 50 mL estret). Introduïu-hi cada una de les dissolucions preparades i deixeu que s'estabilitze la lectura de la diferència de potencial (d.d.p.).
- d) Anoteu, per a cada dissolució, la d.d.p. (en mV) que s'estableix entre ambdós elèctrodes.

3. Qüestions

1. Per què apareixen bombolles de gas durant el transcurs de la reacció?
2. Es pot utilitzar aigua potable en aquest experiment?
3. Descriu els canvis de color observats i correlacioneu-los amb els canvis en les concentracions de Ce(III), Ce(IV) i les formes oxidades i reduïdes de l'indicador de ferroïna.
4. Estimeu el període de les oscil·lacions en les experiències 2.3 i 2.4. Les oscil·lacions han de mantenir la intensitat amb el temps o s'han d'esmoreir?
5. La ferroïna intervé en la reacció oscil·lant?
6. Què passa si hi afegim el KBr? Per què? Raoneu la resposta considerant les característiques principals del mecanisme de la reacció.
7. Quines condicions calen perquè una reacció siga oscil·lant?
8. En 1970 en la Universidad d'Oregón, Field, Körös i Noyes van formular un model cinètic que explicava les oscil·lacions observades en la reacció de BZ. Aquest es coneix com a mecanisme FKN, una versió simplificada d'aquest és l'*Oregonator* que pot esquematitzar-se:



on

$[X] = [HBrO_2]$ àcid bromos $[Y] = [Br^-]$ anió bromur

$[Z] = [Ce(IV)]$ ión Ceri(IV) $[A] = [BrO_3^-]$ anió bromat

$[P] = [HBrO]$ àcid hipobromos $[B] = [Org]$ espècies orgàniques

Analitzeu l'evolució amb el temps, les espècies intermèdies X, Y, Z que apareixen en aquest model en diferents condicions fent ús d'algun dels programes: *Mathematica*, *Octave* o *Scilab* per a resoldre les equacions diferencials. Modifiqueu les concentracions inicials, la $[H^+]$ i els valors de les constants.

9. Si s'ha fet l'apartat 2.6

(a) Escriviu la reacció ajustada de la reducció del Ce(IV) per aigua oxigenada. Quin gas es desprèn durant la reacció?

(b) Representeu la diferència de potencial mesurada en la secció 2.6 enfront del logaritme natural del quocient de la concentració de Ce(III) i la concentració de Ce(IV). Calculeu el potencial formal a partir de la gràfica. Quin és el potencial formal del parell Ce(III)/Ce(IV) enfront de l'ENH?

(c) Demostreu que la reducció del Ce(IV) és un procés monoelectrònic.

(d) Calculeu la variació del potencial de la dissolució amb el temps a partir de les concentracions de Ce(III) i Ce(IV) obtingudes per integració del model Oregonator i del potencial formal del parell Ce(IV)/Ce(III). Compareu la gràfica obtinguda amb l'experimental.

Apèndix A. Utilització del programa informàtic Oregonator (mathematica)

El programa *Oregonator.nb* consta de set parts. Les dues primeres descriuen el mecanisme i les equacions diferencials que es resoldran. Podem executar-les totes o bé només les parts que ens interessin.

a) Definiu en *Documents* la carpeta on voleu guardar les figures. (Ex.: *osci-data*).

b) Obriu el fitxer *Oregonator.nb*.

c) Per a executar totes les parts del programa: Modifiqueu només les dades, poseu en *carpeta* el nom que hàgeu posat a la carpeta creada en *Documents* i canvieu en cada execució el nom de la sèrie (sèrie-1, sèrie-2,...) perquè no sobreescriga els fitxers d'eixida.

Per a executar, aneu a la pestanya *Evaluation* → *Evaluate Notebook*.

El programa va escrivint l'eixida de cada part de l'execució, que es pot veure movent-se per la pantalla. Les gràfiques es desen com a fitxers *.jpg* en el directori */Documents/osci-data* amb el nom corresponent. Per a fer una altra sèrie, canvieu les dades i el nom de la sèrie i executeu.

Per a eixir de l'aplicació NO DESEU CANVIS per a no modificar el fitxer *oregonator.nb*.

d) Per a executar les parts que ens interessin:

(a) Modifiquen només les **dades**, poseu en *carpeta* el nom que hàgeu posat a la carpeta creada en *Documents* i canvieu en cada execució el nom de la sèrie (sèrie-1, sèrie-2,...) perquè no sobreescriu els fitxers d'eixida. Seleccionen el claudàtor de la dreta i pressioneu INTRO. Obtindreu l'eixida de les dades; comproveu que són les que heu posat.

(b) Resoleu el sistema d'equacions diferencials: Seleccionen el claudàtor que les inclou i premeu INTRO.

(c) Per a representar la concentració respecte al temps de les espècies X, Y i Z juntes (gràfica 1) seleccionen el claudàtor que les inclou i pressioneu INTRO. Ha d'eixir la gràfica.

(d) Dibuixen les gràfiques que vulguen obtenir pel mateix procediment (gràfica 1 igual que 1 però a major escala, gràfiques separades de les diferents espècies X, Y o Z, o, gràfiques logarítmiques de Y, Z o ambdues per a poder comparar amb els resultats de la pràctica).

(e) Genereu els fitxers *.jpg* de les gràfiques que heu fet abans. ALERTA, si no heu dibuixat la gràfica, no eixirà el fitxer. Per a fer-ho, seleccionen el claudàtor que inclou *Needs["PlotLegends"]* i premeu INTRO i tots els següents, un a un, fins a arribar a la part del comentari en gris *Gràfiques\dots*. En aquesta part, executeu només les que desitgeu o hàgeu fet abans; no cal fer-les totes.

(f) Finalment, exporteu els fitxers de les gràfiques que hàgeu fet, activant el claudàtor que inclou, *nomeni* = si voleu la gràfica 1 i així successivament.

(g) Sense eixir, podeu tornar a canviar els paràmetres, però si són de dades, cal executar tots els passos una altra vegada. Si voleu representar una gràfica diferent amb les mateixes dades, canvieu només els que afecten aquesta gràfica. NO DESEU CANVIS per a no modificar el fitxer *oregonator.nb* i torneu a executar-lo de la mateixa manera si voleu.

(h) Podeu desar amb un altre nom, si us interessa tenir a més les dades de l'eixida amb extensió *.nb* o *.pdf*.

Apèndix B. Material

Comú: 2 morters

Per a cada parella:

- Un potenciòmetre capaç de mesurar la f.e.m. en funció del temps (COBRA).
- Un ordinador de control del potenciòmetre i programa informàtic (MEASURE).
- 1 Placa calefactora amb agitador magnètic.
- 1 Placa agitadora magnètica.
- 2 Imants.

- Suport i pinces.
- 1 Elèctrode de referència Ag/AgCl, KCl (3 M).
- 1 Elèctrode de treball de Pt amb cable de connexió.
- Pipetes aforades d'1, 5, 10 i 15 mL.
- Pipeta graduada de 5 mL.
- 2 Vasos de precipitats de 0.5 L.
- 2 Vasos de precipitats de 100 mL.
- 3 Vasos de precipitats de 50 mL (estrets).
- 1 Matràs aforat de 500 mL.
- 2 Matrassos aforats de 100 mL.
- 1 Matràs aforat de 50 mL.
- 2 Matrassos aforats de 25 mL.
- 1 Matràs aforat de 50 mL.
- 1 Matràs de fons redó amb tres boques.
- 1 Pipeta Pasteur amb succionador.
- 1 Propipeta.
- 1 Vareta de vidre per a agitar.
- 1 Càpsula de Petri.
- 1 Vidre de rellotge
- 7 Tubs d'assaig i motle

Reactius

- Àcid sulfúric
- Sulfat de Ce(IV).
- Bromat potàssic
- Àcid malònic
- Indicador de ferroïna (0.02 M).
- Bromur potàssic
- Clorur sòdic

Apèndix C. Normes de seguretat

Àcid sulfúric:

- Indicacions de perill: Corrosiu.
- Frases R: 35 Provoca cremades greus.
- Frases S: 26-30-45 En cas de contacte amb els ulls, cal netejar-se immediatament i abundantment amb aigua i acudir a un metge. No tireu mai aigua a aquest producte. En cas d'accident o malestar, acudiu immediatament al metge (si és possible, mostreu-li l'etiqueta).

Bromat potàssic:

- Indicacions de perill: tòxic, comburent.
- Frases R: 45-9-E25. Pot causar càncer. Perill d'explosió en mesclar amb matèries combustibles. També tòxic per ingestió.
- Frases S: 53-45 Eviteu l'exposició. Demaneu instruccions especials abans de l'ús. En cas d'accident o malestar, acudiu immediatament al metge (si és possible, mostreu-li l'etiqueta).

Àcid malònic:

- Classificació CE: Aquest producte no està inclòs en l'índex de substàncies perilloses amb el seu número d'índex CE corresponent, per la qual cosa ha sigut classificat seguint l'annex VI de la directiva 2001/59/CE.
- Frases R: 22-36 Nociu per ingestió. Irrita els ulls.
- Frases S: 22-24-46 No en respireu la pols. Eviteu el contacte amb la pell. En cas d'ingestió, acudiu immediatament al metge i mostreu-li l'etiqueta o l'envàs.

Ferroïna:

- Classificació CE: Aquest producte no està inclòs en l'índex de substàncies perilloses amb el seu número d'índex CE corresponent, per la qual cosa ha sigut classificat seguint l'annex VI de la directiva 2001/59/CE. Pictograma:
- Frases R: 52/53 Nociu per als organismes aquàtics, pot provocar a llarg termini efectes negatius en el medi ambient aquàtic.
- Frases S: 61 Eviteu l'alliberament al medi ambient. Demaneu instruccions específiques de la fitxa de dades de seguretat.

Referències

- [1] O. Benini, R. Cervellati, P. Fetto Fetto. The BZ Reaction: Experimental and Model Studies in the Physical Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.*, 1996, **73(9)**, pp. 865–868.
- [2] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes. Oscillations in Chemical Systems II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94(25)**, pp. 8649–8664.
- [3] R. J. Field, F.W. Schneider. Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics. *J. Chem. Educ.*, 1989, **66(3)**, pp. 195–204.
- [4] P. Gray, S.K. Scott. *Chemical Oscillations and Instabilities. Non-Linear Chemical Kinetics*. Oxford University Press, 1994.
- [5] L. Györgyi, T. Turanyi, R. J. Field. Mechanistic Details of the Oscillatory Belousov-Zhabotinskii Reaction. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94(18)**, pp. 7162–7170.
- [6] J.A. Pojman, R. Craven, D.C. Leard. Chemical Oscillations and Waves in the Physical Chemistry Laboratory. *J. Chem. Educ.*, 1994, **71(1)**, pp. 84–90.

- [7] S.K. Scott. *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics*. Oxford University Press, 1994.
- [8] P. Strizhak, M. Menzinger. Nonlinear Dynamics of the Belousov-Zhabotinskii Reaction: A Simple Experiment that Illustrates Limit Cycles, Chaos, Bifurcations and Noise. *J. Chem. Educ.*, 1996, **73(9)**, pp. 868–873.
- [9] QUÍMICA FÍSICA, Joan Bertrán Rusca, Javier Núñez Delgado. Ed. Ariel Ciencia. Capítol 55. Apartado 55.4 Autocatàlisis y Reacciones oscilantes, p.1412.
- [10] S. S. Jacobs, I.R. Epstein. Effects of Chloride on Oscillations in the Bromate-Cerium-Malonic System. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **98(7)**, pp. 1721–1724.