

## PRACTICA 1: ESTUDIO DE UNA REACCIÓN OSCILANTE: LA REACCIÓN DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII

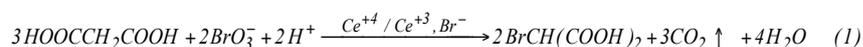
**Objetivos:** En la práctica se estudiará la oxidación del ácido malónico mediante iones bromato en medio ácido utilizando iones  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$  como catalizadores, reacción que recibe el nombre de Belousov-Zhabotinskii en honor a sus descubridores. La reacción exhibe oscilaciones en la concentración de algunos de los componentes de la mezcla de reacción. En particular, se estudiará la oscilación de las concentraciones de las formas oxidada y reducida del catalizador mediante potenciometría y se analizará cómo se ven afectadas dichas oscilaciones por la adición de ciertos iones a la mezcla de reacción. Se realizará la observación de figuras espacio-temporales que pueden formarse bajo ciertas condiciones experimentales.

**Conceptos relacionados.** Reacciones oscilantes, figuras espacio-temporales, reacción de Belousov-Zhabotinskii, autocatálisis, potencial formal.

*Revisión: 2016-2017*

### 1. Introducción

El fenómeno de la aproximación al equilibrio químico mediante oscilaciones en la concentración de los intermedios de reacción, ha sido extensamente estudiado durante las tres últimas décadas. Un ejemplo familiar de reacción oscilante lo constituye la reacción de Belousov-Zhabotinskii, que consiste en la oxidación del ácido malónico (ácido 1,3-propanodioico) por aniones bromato en medio ácido. La oxidación es lenta pero puede ser catalizada por la adición de sales de Ce(IV). Tras la adición de este catalizador se observa que las concentraciones de Ce(IV), Ce(III) y la de bromuro no varían de forma monótona, sino que presentan una variación periódica. El mecanismo de reacción propuesto por R.M. Noyes y col. (Ref. 2), mecanismo FKN, está compuesto de 18 etapas y 21 intermedios, lo que indica la complejidad de éste. En las referencias 3 y 9 se describen las principales características del mecanismo FKN de la reacción de *Belousov-Zhabotinskii*. La reacción global es:



## 2. Procedimiento Experimental

### 2.1 Disoluciones

- *Acido sulfúrico*: dilución de 35 mL (probeta) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cc, 96%) y aforar a 500 mL. Esta disolución será utilizada como disolvente en la preparación de las demás disoluciones. Dado el carácter altamente exotérmico de la mezcla sulfúrico-agua habrá que actuar con precaución.
- *Bromato de potasio 0.275 M*. Prepare 100 mL, utilizando como disolvente la disolución de sulfúrico. Antes de pesarlo trítúrelo finamente en un mortero. Utilícese el agitador magnético para disolver más rápidamente el bromato de potasio.
- *Acido malónico 0,275 M*. Prepare 100 mL utilizando como disolvente la disolución de sulfúrico.

#### Disoluciones a preparar si NO va a hacer el apartado 2.6:

- *Sulfato de Ce(IV) 0,1 M*, {Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, Mr = 404,3}. Prepare 10 mL utilizando como disolvente la disolución de sulfúrico.

#### Disoluciones a preparar si va a hacer el apartado 2.6:

- Sulfato de Ce(IV) 0,1 M. Prepare 50 mL utilizando como disolvente la disolución de sulfúrico.
- Sulfato de Ce(IV) 0,05 M. Prepare 25 mL utilizando como disolvente la disolución de sulfúrico.
- Sulfato de Ce(III) 0,05 M. Prepare 25 mL utilizando como disolvente la disolución de sulfúrico.

### 2.2 Observación de las figuras espaciales.

Anote todos los cambios de color que observe a lo largo de la realización de este experimento.

a) Mezcle en un vaso de precipitados:

- 5 mL de bromato de potasio 0.275 M.
- 5 mL de ácido malónico 0.275 M.
- 6 gotas de ferroína.

b) Ponga el contenido del vaso en una placa de Petri y espere a que no haya movimientos convectivos. La placa de Petri estará situada sobre un folio en blanco en un lugar donde las vibraciones serán lo menores posibles.

c) Ponga en tres puntos equidistantes de la placa de Petri tres gotas (en total 9 gotas) de la disolución de Ce(IV) 0.1 M.

- d) Espere 15 minutos sin tocar en absoluto la placa de Petri.
- e) Homogeneice la mezcla de la placa de Petri vigorosamente.
- f) Vuelva a poner la placa de Petri sobre el folio en blanco y sin tocar en absoluto la placa espere el tiempo necesario para la formación de las figuras.

### **2.3 Observación de las oscilaciones temporales de la concentración de Ce(III) y Ce(IV).**

- a) Conecte y encienda tanto el ordenador como el potenciómetro.
- b) Lave cuidadosamente el electrodo de referencia (Ag|AgCl|KCl(aq) 3 M) con abundante agua desionizada. Esta operación debe llevarse a cabo porque los aniones cloruro inhiben las oscilaciones y la disolución conservadora donde está inmerso el electrodo de referencia es KCl 3 M.
- c) Lave electrodo de trabajo (Pt) con agua desionizada.
- d) Conecte los electrodos al potenciómetro.
- e) Prepare el ordenador para la medida a realizar. Tenga en cuenta que en este experimento se medirá el potencial frente al tiempo. Seguiremos el potencial durante aproximadamente 20 minutos. Los valores del potencial no superarán los 1300 mV ni descenderán de 880 mV. Déjelo preparado para iniciar la medida.
- f) Introduzca en el matraz de fondo redondo colocado sobre el agitador:
  - 15 mL de la disolución de ácido malónico
  - 10 mL de la disolución de bromato de potasio.
  - El imán y comience la agitación a velocidad media.
  - Electrodo: Asegúrese que los electrodos no son golpeados por el imán.
- g) Inicie la captura de datos por parte del ordenador e introduzca 1 mL de la disolución de Ce(IV) 0.1 M.
- h) Anote todos los cambios de color, o de otro tipo, que se observe en la mezcla de reacción.
- i) Tras 20 minutos, añada 2 mL de NaOH 2 M y espere tres ciclos. Observe los cambios. Añada la base de 2 en 2 mL hasta observar cambios significativos.
- j) Al finalizar el experimento guarde la información o imprima la gráfica.

### **2.4 Observación de las oscilaciones de la concentración de Ce(III) y Ce(IV) con ferroína.**

- a) Repita del paso a) al g) del apartado 2.3.

- b) Después de observar dos ciclos de la reacción añada 10 gotas de indicador de ferroína y observe de nuevo todos los cambios.
- c) Siga el experimento durante 20 minutos.
- d) Al finalizar el experimento guarde la información o imprima la gráfica.

### **2.5 Observación del efecto de los aniones bromuro y cloruro.**

- En un vaso de precipitados disuelva aproximadamente 0.3 g de KBr en unos 5 mL de la disolución de ácido sulfúrico.
- Repita del paso a) al g) del apartado 2.3.
- Después de observar dos ciclos de la reacción añada un poco de la disolución de KBr.
- Anote los cambios.
- Una vez la reacción vuelva oscilar de forma normal (dos ciclos al menos), añada un poco de NaCl.
- Anote los cambios.

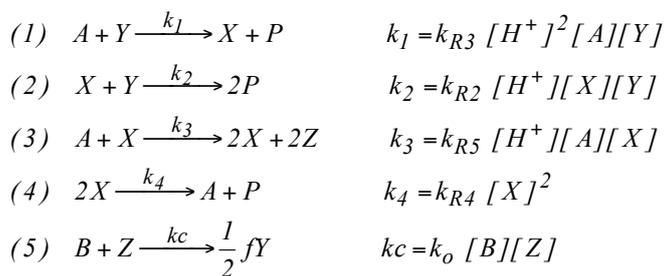
### **2.6 Determinación del potencial formal del par redox de Ce(III)/Ce(IV).**

- a) Introduzca  $x = \{ 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 \}$  mL de la disolución de sulfato de Ce(IV) 0.05 M e  $y = \{ 4, 3.5, 3, 2.5, 2, 1.5, 1 \}$  mL de la disolución de sulfato de Ce(III) 0.05 M, respectivamente, en tubos de ensayo. Habrá preparado en total 7 disoluciones cuyo volumen sea 5 mL.
- b) Prepare el potenciómetro para la medida.
- c) Conecte el electrodo de trabajo (Pt) y el electrodo de referencia (Ag|AgCl|KCl(aq) 3M) al potenciómetro e introdúzcalos en la celda de medida (vaso de 50 mL estrecho). Introduzca en la misma cada una de las disoluciones preparadas y deje que se establezca la lectura de la diferencia de potencial (d.d.p.)
- d) Anote, para cada disolución, la d.d.p. (en mV) que se establece entre ambos electrodos.

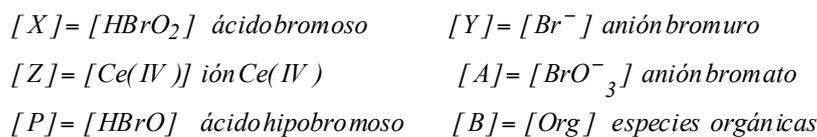
## **3. Cuestiones**

1. ¿Por qué aparecen burbujas durante el transcurso de la reacción?
2. ¿Se puede utilizar agua potable en la práctica?
3. Describa los cambios de color que se observan en las disoluciones y relaciónelos con los cambios en la concentración de Ce(III) y Ce(IV) y las formas oxidadas y reducidas del indicador ferroína.

- Estime el periodo de las oscilaciones en las experiencias 2.3 y 2.4. ¿Las oscilaciones deben mantener su intensidad con el tiempo o deben ir amortiguándose?
- ¿La ferroína interviene en la reacción oscilante?
- ¿Qué sucede al añadir KBr? ¿Por qué? Razone su respuesta considerando las características principales del mecanismo de la reacción.
- ¿Qué condiciones son necesarias para que se dé una reacción oscilante?
- En 1972 en la Universidad de Oregón, Field, Körös y Noyes formularon un modelo cinético que explicaba las oscilaciones observadas en la reacción de BZ. Este se conoce como mecanismo FKN, una versión simplificada del cual es el *Oregonator* que puede esquematizarse:



donde



Analice la evolución con el tiempo las especies intermedias X, Y, Z que aparecen en este modelo en diferentes condiciones haciendo uso de alguno de los programas: *Mathematica*, *octave* o *scilab* para resolver las ecuaciones diferenciales. Modifique las concentraciones iniciales, la [H+] y los valores de las constantes.

- Si ha hecho el apartado 2.6:
  - Escriba la reacción ajustada de la reducción del Ce(IV) por el agua oxigenada. ¿Qué gas se desprende durante la reacción?
  - Represente la diferencia de potencial medida en la sección 2.6 frente al logaritmo de las concentraciones de Ce(III) y Ce(IV). Calcule el potencial formal a partir de la gráfica. ¿Cuál es el potencial formal del par Ce(IV)/Ce(III) frente al ENH?
  - Demuestre que la reducción del Ce(IV) es un proceso monoelectrónico?
  - Calcule la variación del potencial de la disolución con el tiempo a partir de las concentraciones de Ce(III) y Ce(IV) obtenidas por integración del modelo Oregonator y del potencial formal del par Ce(IV)/Ce(III) frente al ENH. Compare la gráfica obtenida con la experimental.

## Apéndice A. Utilización del programa informático Oregonator (mathematica)

El programa *Oregonator.nb* consta de siete partes. Las dos primeras describen el mecanismo y las ecuaciones diferenciales que se van a resolver. Podemos ejecutarlas todas o bien sólo las partes que nos interesen.

- a) Defina en *Documents* una carpeta donde desee guardar las figuras. (Ej: *osci-fecha*).
- b) Abra el fichero *Oregonator.nb*.
- c) Para ejecutar todas las partes del programa: Modifique sólo los datos, ponga en *carpeta* el nombre que le haya puesto a la carpeta creada en *Documents* y cambie en cada ejecución el nombre de la serie (serie-1, serie-2, . . .) para que no sobrescriba los ficheros de salida.

Para ejecutar en la pestaña Evaluation → Evaluate Notebook.

El programa va escribiendo la salida de cada parte de la ejecución, que se puede ver moviéndose por la pantalla. Las gráficas se salvan como ficheros *.jpg* en el directorio */Documents/osci-fecha* con el nombre correspondiente. Para hacer otra serie, cambie los datos y nombre de la serie y ejecute.

Para salir de la aplicación NO SALVE CAMBIOS para no modificar el fichero *oregonator.nb*.

- d) Para ejecutar las partes que nos interesen:
  - a) Modifique sólo los **datos**, ponga en *carpeta* el nombre que le haya puesto a la carpeta creada en *Documents* y cambie en cada ejecución el nombre de la serie (serie-1, serie-2, . . .) para que no sobrescriba los ficheros de salida. Seleccione el corchete de la derecha y presione INTRO. Obtendrá la salida de los datos; compruebe que son los que usted ha puesto.
  - b) Resuelva el sistema de ecuaciones diferenciales: Seleccione el corchete que las incluye y presione INTRO.
  - c) Para representar la concentración vs. tiempo de las especies X, Y y Z juntas (gráfica 1) seleccione el corchete que las incluye y presione INTRO. Le tiene que salir la gráfica.
  - d) Dibuje las gráficas que quiera obtener por el mismo procedimiento, (gráfica 1 igual que 1 pero a mayor escala, gráficas separadas de las distinta especies X, Y o Z, o, gráficas logarítmicas de Y, Z o ambas para poder comparar con los resultados de la práctica).
  - e) Genere los ficheros *.jpg* de las gráficas que ha hecho antes. OJO, si no ha dibujado la gráfica no le saldrá el fichero.

Para ello seleccione el corchete que incluye `Needs["PlotLegends"]` y presione INTRO y todos los siguientes, uno a uno hasta llegar a la parte del comentario en gris \* *Gráficas\dots*

En esta parte, ejecute sólo las que desee o haya hecho antes, no es necesario que las haga todas.

- f) Por último, exporte los ficheros de las gráficas que haya realizado, activando el corchete que incluye, `nombre1=` si quiere la gráfica 1 y así sucesivamente.
- g) Sin salir, puede volver a cambiar los parámetros, pero si son de datos, deber a ejecutar todos los pasos otra vez. Si quiere representar una gráfica distinta con los mismos datos, cambie sólo los que afecten a esa gráfica. NO SALVE CAMBIOS para no modificar el fichero `oregonator.nb` y vuelva a ejecutarlo de la misma forma si lo desea.
- h) Puede salvar con otro nombre, si le interesa tener además las datos de la salida con extensión `.nb` o `.pdf`.

## Apéndice B. Material

Común: 2 morteros

Para cada pareja:

- 1 Potenciómetro capaz de medir la f.e.m. en función del tiempo (COBRA).
- 1 Ordenador de control del potenciómetro y programa informático (MEASURE).
- 1 Placa calefactora con agitador magnético.
- 1 Agitador magnético.
- 2 Imanes.
- Pinzas y soporte.
- 1 Electrodo de referencia de Ag /AgCl/KCl (3M).
- 1 Electrodo de trabajo de Pt con su cable de conexión.
- Pipetas aforadas de 1, 5, 10 y 15 mL.
- Pipeta graduada de 5mL.
- 2 Vasos de 0.5 L.
- 2 Vasos de precipitados de 100 mL.
- 3 Vasos de precipitados de 50 mL (estrechos).
- 1 Matraz aforado de 500 mL.

- 2 Matraces aforados de 100 mL.
- 1 Matraz aforado de 50 mL.
- 2 Matraces aforados de 25 mL.
- 1 Matraz aforado de 10 mL.
- 1 Matraz de fondo redondo con tres bocas.
- 1 Pipeta Pasteur con succionador.
- 1 Propipeta.
- 1 Varilla.
- 1 Placa de Petri.
- 1 Vidrio de reloj.
- 7 tubos de ensayo y gradilla

### **Reactivos**

- Ácido sulfúrico.
- Sulfato de Ce(IV).
- Bromato de potasio.
- Ácido malónico.
- Indicador de ferroína (0.02 M).
- Bromuro de potasio.
- Cloruro de sodio

## **Apéndice C. Normas de seguridad**

### **Acido sulfúrico.**

- Indicaciones de peligro: Corrosivo.
- Frases R: 35 Provoca quemaduras graves.
- Frases S: 26-30-45. En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico. No echar jamás agua a este producto. En caso de accidente o malestar, acuda inmediatamente al médico (si es posible, muéstrela la etiqueta).

### **Bromato de potasio.**

- Indicaciones de peligro: Tóxico-Comburente.
- Frases R: 45-9-E25. Puede causar cáncer. Peligro de explosión al mezclar con materias combustibles. También tóxico por ingestión.
- Frases S: 53-45. Evítese la exposición recábense instrucciones especiales antes del uso. En caso de accidente o malestar, acuda inmediatamente al médico (si es posible, muéstrela la etiqueta).

### **Acido malónico.**

- Clasificación CE: Este producto no está incluido en el índice de sustancias peligrosas con su número de índice CE correspondiente, por lo que ha sido clasificado siguiendo el anexo VI de la directiva 2001/50/CE.
- Frases R: 22-36. Nocivo por ingestión. Irrita los ojos.
- Frases S: 22-24-46-45. No respirar el polvo. Evítese el contacto con la piel. En caso de ingestión, acuda inmediatamente al médico y muéstrela la etiqueta o el envase.

### **Ferroína.**

- Clasificación CE: Este producto no está incluido en el índice de sustancias peligrosas con su número de índice CE correspondiente, por lo que ha sido clasificado siguiendo el anexo VI de la directiva 2001/50/CE. Pictograma:
- Frases R: 52/53 Nocivo para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.
- Frases S: 61. Evítese su liberación al medio ambiente. Recábense instrucciones específicas de la ficha de datos de seguridad.

## Referencias

- [1] O. Benini, R. Cervellati y 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, y 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 y F.W. Schneider: Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics. *J. Chem. Educ.*, 1989, **66(3)**, pp. 195–204.
- [4] P. Gray y, S.K. Scott: *Chemical Oscillations and Inestabilities. 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 y 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 y 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 y Javier Núñez Delgado. Ed. Ariel Ciencia. Capítulo 55. Apartado 55.4 Autocatálisis 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.