

REACCIONES COMPLEJAS: RELOJES QUÍMICOS

Complex Reactions: Chemical Clocks

Marina GUTIÉRREZ CORRAL 

Jesús José ALDEGUNDE CARRIÓN* 

David LÓPEZ DÍAZ* 

Departamento de Química Física. Área de Química Física. Facultad de Farmacia. Universidad de Salamanca. Campus Miguel de Unamuno. C. Lic. Méndez Nieto, s/n. 37007 Salamanca

* Correos-e: jalde@usal.es, dld@usal.es

RESUMEN: Las reacciones reloj forman parte de un conjunto de procesos cinéticos no estándar, de naturaleza compleja y relevancia en sistemas biológicos. Se produce una variación brusca en la concentración de una de las especies implicadas, acompañada de un cambio visible o fácilmente medible. En este trabajo se analiza una reacción reloj de tipo Landolt, en la que ocurre un cambio de color repentino tras un periodo de inducción. Dicha reacción se lleva a cabo entre bisulfito sódico y yodato potásico en presencia de almidón, que actúa como indicador.

Para estudiar este sistema se realizaron dos series experimentales. En la primera, se modificaron las concentraciones iniciales de yodato potásico manteniendo constante la del bisulfito sódico. En la segunda, se varió la temperatura de reacción, manteniendo invariables las concentraciones iniciales. El objetivo fue determinar cómo depende el tiempo de inducción de la concentración de yodato potásico y de la temperatura.

Los resultados mostraron que al disminuir la concentración de yodato potásico aumenta el tiempo de inducción, debido a la menor velocidad de formación de iones triyoduro. En cambio, al aumentar la temperatura, el tiempo de inducción disminuye, lo que se explica mediante el modelo de Arrhenius, permitiendo calcular la energía de activación.

Palabras clave: Comportamiento cinético no estándar; Reacción de Landolt; Tiempo de inducción; Bisulfito Sódico; Yodato Potásico; Arrhenius.

ABSTRACT: Clock reactions represent a complex group of non-standard kinetic processes that hold significant importance in biological systems. These reactions are characterized by a sudden change in the concentration of one of the reacting species, accompanied by a visible or easily measurable property variation. In this study, a Landolt-type clock reaction was analyzed, featuring a sharp color change after a specific induction period. The reaction investigated involves sodium bisulfite and potassium iodate in the presence of starch, which serves as an indicator.

To explore this system, two sets of experiments were carried out. In the first series, the initial concentration of potassium iodate was varied while keeping the sodium bisulfite concentration constant. In the second series, the reaction temperature was systematically altered while maintaining the same initial reactant concentrations. The aim of these experiments was to determine how the induction period depends on potassium iodate concentration and temperature.

The results demonstrated that lowering the potassium iodate concentration increases the induction time because the rate of triiodide ion formation decreases, delaying the depletion of sodium bisulfite. Conversely, increasing the temperature reduced the induction period, a behavior consistent with the Arrhenius model, which also allowed for the calculation of the activation energy of the overall process.

Keywords: non-standard kinetic behaviour; Landolt iodine reaction; induction time; sodium bisulfite; potassium iodate; Arrhenius.

1. INTRODUCCIÓN

Los modelos cinéticos sencillos que se presentan en los primeros cursos de Química-Física (Atkins *et al.*, 2018) no bastan para explicar la complejidad de los procesos observados en sistemas biológicos. Así, fenómenos como el ritmo circadiano (Goldbeter, 1996), la actividad eléctrica neuronal (Izhikevich, 2007), la amplificación de señales químicas en rutas de transducción celular (Alberts *et al.*, 2002) y el desarrollo embrionario y la formación de patrones en seres vivos (Epstein, Pojman, 1998; Kondo, Miura, 2010), entre muchos otros, tienen una base química donde las reacciones involucradas exhiben comportamientos no estándar (Epstein, Pojman, 1998; Gray, Scott, 1992) como cambios bruscos en las concentraciones, oscilaciones y formación de frentes y otros patrones espaciales, derivados todos ellos de una naturaleza cinética muy compleja y, en algunos casos, del acoplamiento con fenómenos físicos como la difusión.

Las reacciones reloj (Shakhashiri, 1992) son uno de los ejemplos más accesibles y visualmente impactantes de los efectos cinéticos no estándar mencionados anteriormente. En estos procesos, la concentración de una o varias de las especies implicadas experimenta un cambio súbito que, a fin de facilitar su caracterización, suele tener asociado un cambio abrupto de una propiedad de la mezcla reactiva fácil de detectar como, por ejemplo, el color. El tiempo que transcurre entre la mezcla de los reactivos y el cambio brusco en las propiedades de la mezcla se denomina tiempo de inducción (Shakhashiri, 1992).

2. OBJETIVO

En este trabajo consideraremos una reacción reloj de tipo Landolt (Shakhashiri, 1992), es decir, una reacción reloj donde el cambio visible consiste en un cambio de color que sigue a una etapa de inducción y que suele estar mediado por una especie cuya concentración aumenta bruscamente y que reacciona rápidamente con un indicador. Llevaremos a cabo dos experimentos. En el primero de ellos estudiaremos los cambios producidos en el tiempo de inducción tras variaciones en la concentración inicial de yodato potásico, mientras que en el segundo consideraremos la influencia de la temperatura en el tiempo de inducción.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. *Materiales*

3.1.1. Material

- Matraces Erlenmeyer
- Vasos de precipitados
- Matraces aforados
- Pipetas aforadas
- Balanza
- Termómetro
- Baño termostático
- Cronómetro

3.1.2. Reactivos

- Bisulfito sódico para análisis
- Yodato Potásico para análisis
- Almidón soluble
- Agua destilada

3.1.3. Preparación de las disoluciones

- Para hacer un reloj químico es necesario preparar tres disoluciones de partida:
- 1L de KIO_3 de concentración 0.10M.
 - 250 mL de NaHSO_3 de concentración 0.25M.
 - 1L de almidón al 1%.

3.2. Métodos de medida

De manera general, para que tenga lugar la reacción reloj objeto de estudio prepararemos los reactivos en dos recipientes separados que se mezclarán con posterioridad, estableciendo el instante de mezcla el punto de comienzo de la reacción.

3.2.1. Estudio de la influencia de la concentración de KIO_3

A fin de determinar la dependencia del tiempo de inducción con la concentración de KIO_3 se llevó a cabo el primer experimento. Para ello se prepararon cuatro matraces (1, 2, 3 y 4) con volúmenes decrecientes de KIO_3 (50, 25, 15 y 10 ml) y volúmenes constantes de almidón (25 mL), enrasando con agua para alcanzar un volumen final de 125 mL; por otro lado, se prepararon otros cuatro matraces (1_A , 2_B , 3_C y 4_D) con volúmenes constantes de NaHSO_3 (10 mL) y de H_2O (65 mL) enrasando con agua hasta alcanzar un volumen final de 75 mL.

Una vez preparadas las mezclas se vierte el contenido del matraz 1 sobre el matraz 1_A , se activa el cronómetro hasta que se produzca el cambio de color y se registra el tiempo de inducción observado. A continuación, se repite el procedimiento vertiendo el contenido del matraz 2 sobre el matraz 2_B , el contenido del matraz 3 sobre el matraz 3_C y el contenido del matraz 4 sobre el matraz 4_D y anotando los respectivos tiempos de inducción. En los cuatro casos el volumen total final es de 200 mL.

3.2.2. Influencia de la temperatura

El objetivo del segundo experimento es determinar la dependencia del tiempo de inducción con la temperatura realizando medidas a aproximadamente 0, 15, 23 y 30 °C. A tal fin se prepararon tres matraces denominados 5, 6 y 7 con 50 mL de disolución de KIO_3 , 25 mL de disolución de almidón y 50 mL de agua destilada en cada uno. Además, se prepararon otros tres matraces denominados 5_0 , 6_{15} y 7_{30} con 10 mL de la disolución de NaHSO_3 y 65 mL de agua destilada en cada uno. Todo ello con el objeto de que al mezclar los contenidos de los matraces la concentración de los reactivos sea la misma en todos los casos y los cambios en el tiempo de inducción puedan atribuirse sólo a cambios de temperatura.

Una vez preparados los matraces se registra el tiempo de inducción a las temperaturas antes indicadas. En primer lugar, a una temperatura de 0 °C utilizando un baño de hielo y agua para enfriar las soluciones de los matraces 5 y 5₀. Tras esperar a que se alcance el equilibrio térmico, se vierte el contenido del matraz 5 sobre el matraz 5₀ y se activa el cronómetro, registrando el tiempo de inducción.

Para la medida a 15 °C se introducen los matraces 6 y 6₁₅ en el baño termostático añadiendo de manera semicontinua pequeñas cantidades de hielo. Una vez alcanzado el equilibrio térmico se vierte el contenido del matraz 6 sobre el 6₁₅ y se mide el tiempo de inducción.

Los matraces denominados 7 y 7₃₀ se emplearon para la medida a 30 °C siguiendo un procedimiento similar. La temperatura se fijó sumergiendo ambos matraces en el baño termostático, pudiéndose emplear en este caso el programador del baño al encontrarse la temperatura de laboratorio por debajo de 30 °C.

Finalmente, la medida a 23 °C no fue necesaria realizarla puesto que esa era la temperatura a la que se encontraba el laboratorio al realizar el primer experimento y el tiempo de inducción a esta temperatura coincide con el medido al mezclar las disoluciones 1 y 1_A.

4. RESULTADOS

Se ha estudiado como varía el tiempo de inducción en función de la concentración de yodato potásico siguiendo el procedimiento descrito en la sección 3.2.1. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (Tabla 1).

Se observa que la variación de la concentración inicial de yodato potásico afecta al tiempo de inducción de la reacción reloj, de forma que una disminución de la concentración supone un aumento del tiempo de inducción.

Los resultados del efecto de la temperatura en el tiempo de inducción, siendo las concentraciones de los reactivos constantes e iguales a $[KIO_3] = 0.025M$ y $[HSO_3^-] = 0.0125 M.$, se presentan en la Tabla 1. Se observa que, en las condiciones del experimento, el tiempo de inducción se acorta a medida que se produce un aumento de la temperatura.

5. DISCUSIÓN

5.1. *Influencia de la concentración de yodato potásico*

Según se discute en la referencia (Shakhashiri, 1992), el tiempo de inducción (t_{ind}) depende inversamente de las concentraciones iniciales de yodato potásico (KIO_3) y bisulfito sódico ($NaHSO_3$) según la siguiente ecuación:

$$t_{ind} = \frac{A (s \cdot mol^2 \cdot L^{-2})}{[IO_3^-]_0 [HSO_3^-]_0} \quad (1)$$

Tabla 1: Resultados del primer y segundo experimento. Las temperaturas pueden diferir ligeramente de las indicadas en la sección 3.2.2 debido a la dificultad de termostatar las disoluciones reactivas.

Influencia de la concentración de KIO_3			
Reacción	$[\text{KIO}_3]$	$[\text{HSO}_3^-]$	Tiempo de inducción (s)
1	0.025	0.0125	17.55
2	0.0125	0.0125	43.63
3	0.0075	0.0125	74.96
4	0.005	0.0125	141.88
Influencia de la temperatura			
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)		Tiempo de inducción (s)	
0.19		51.62	
14.82		27.12	
23		17.55	
29.02		16.17	

Para comprobar la validez de esta relación se ha representado el tiempo de inducción frente al inverso de la concentración inicial de yodato potásico (Figura 1), observándose una dependencia lineal que permite afirmar que la relación (1) se cumple en las condiciones experimentales, tratándose de una reacción de orden 2 respecto al yodato (Shakhashiri, 1992).

Comparando el ajuste por mínimos cuadrados de la Figura 1 con la ecuación 1 se encuentra que la constante A toma un valor de $0.005 \text{ s mol}^2 \text{ L}^{-2}$ a una temperatura de $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$, siendo mayor que la observada a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ que es $0.003 \text{ s mol}^2 \text{ L}^{-2}$ (Shakhashiri, 1992). Esta disminución de la constante con la temperatura concuerda con la disminución del tiempo de inducción al aumentar la temperatura observada experimentalmente (Tabla 1).

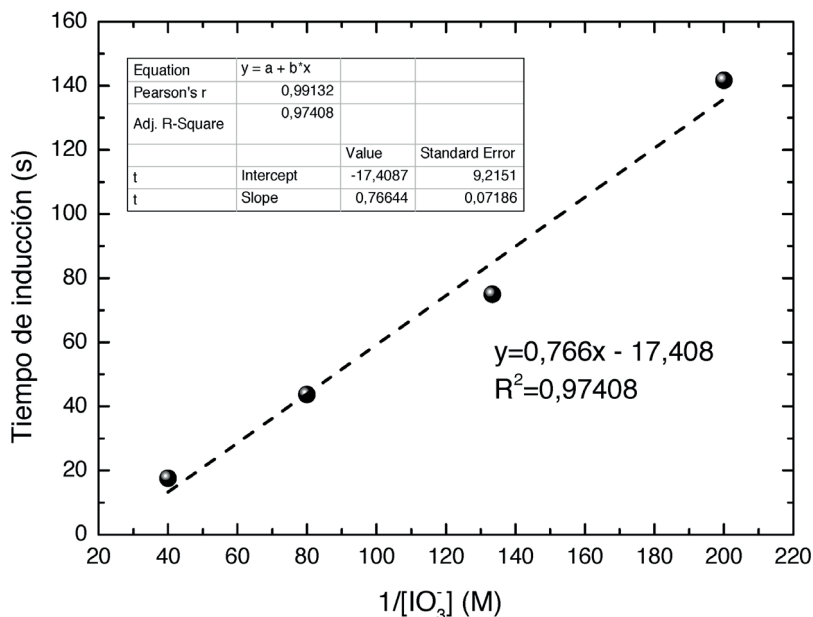
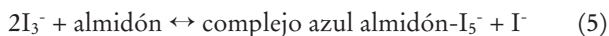
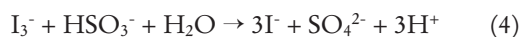
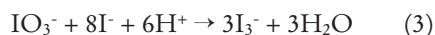
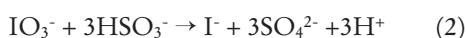


Figura 1. Relación entre el tiempo de inducción y el inverso de la concentración de yodato potásico.

Los resultados de esta sección pueden racionalizarse en términos del siguiente mecanismo propuesto para esta reacción reloj (Shakhashiri, 1992; Sorum *et al.*, 1952; Church, Dreskin, 1968):



Donde las cuatro etapas no son necesariamente elementales y la primera de ellas (reacción 2) es la más lenta y por tanto la reacción limitante de la velocidad de reacción. Cuando se ponen las disoluciones de yodato (IO_3^-) y bisulfito (HSO_3^-) en contacto se produce la reducción de los iones yodato a iones yoduro (I^-) por parte de los iones bisulfito (reacción 2). A continuación, los iones yoduro (I^-) se oxidan a iones triyoduro (I_3^-) por acción de los iones yodato (IO_3^-) (reacción 3).

Estos iones triyoduro (I_3^-) son los que reaccionan con el almidón para formar el complejo azul responsable de la coloración de la mezcla (reacción 5). No obstante, los iones triyoduro (I_3^-) formados en el paso 3 no dan lugar a este complejo mientras exista bisulfito en el medio reactivo puesto que éste reduce muy rápidamente dichos iones hasta iones yoduro (paso 4). Solo cuando todo el bisulfito se ha consumido se acumulan suficientes iones triyoduro (I_3^-) como para que forme su complejo con almidón según (5), observándose el cambio súbito de color que caracteriza la reacción reloj. Teniendo esto en cuenta, un aumento de la concentración de yodato potásico supone un aumento de la velocidad con que se producen los iones triyoduro, reduciéndose así el tiempo necesario para consumir completamente el bisulfito y, por lo tanto, el tiempo de inducción.

Del mecanismo (2)-(5) se deduce (Shakhashiri, 1992) que si la concentración inicial de bisulfito es más de tres veces mayor que la de yodato no se producirá cambio de color puesto que el bisulfito consume todo el yodato antes de que puedan acumularse iones triyoduro. Las disoluciones preparadas para llevar a cabo los experimentos tienen concentraciones que se encuentran siempre dentro del intervalo donde se observa el cambio de color.

5.2. Influencia de la temperatura

A partir de los datos obtenidos en este procedimiento se puede calcular la energía de activación utilizando la ecuación de Arrhenius (Atkins *et al.*, 2018; Laidler, 1987):

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (6)$$

$$\ln(k) = -\frac{Ea}{RT} + \ln(A) \quad (7)$$

Donde k es el coeficiente de velocidad global de la reacción. Según esta ecuación, cuando se representa el logaritmo neperiano de la constante de velocidad frente al inverso de la temperatura, se obtiene una línea recta cuya pendiente se corresponde con $-Ea/R$. Teniendo en cuenta (Shakhashiri, 1992) que la constante de velocidad en la reacción reloj considerada en este estudio es inversamente proporcional al tiempo de inducción (t_{ind}), la representación de $\ln(1/t_{ind})$ frente al inverso de la temperatura (Figura 2) debería dar lugar a una recta de pendiente $-Ea/R$, cuya determinación permitiría el cálculo de la energía de activación. Los datos experimentales contenidos en la Tabla 1 se han representado en la Figura 2 y confirman esta dependencia lineal, lo que permite afirmar que el comportamiento de la reacción con la temperatura es de tipo Arrhenius. Cabe destacar el buen ajuste lineal que muestran los datos representados en la figura 2, habida cuenta

de que el hecho de realizar medidas a diferentes temperaturas es susceptible de grandes errores experimentales.

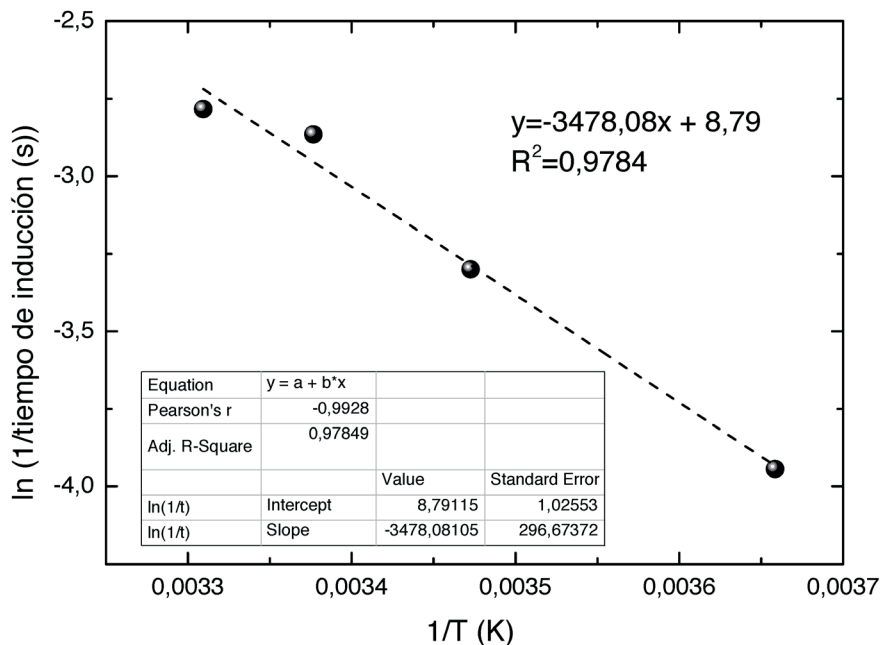


Figura 2. Representación del logaritmo neperiano del inverso del tiempo de inducción frente al inverso de la temperatura.

A partir de la pendiente de la recta representada en la figura 4 se obtiene un valor de la Energía de Activación para la reacción de $28,97 \text{ kJ mol}^{-1}$, un valor intermedio si se tiene en cuenta que los valores de E_a oscilan entre 0 y 100 kJ mol^{-1} en reacciones sencillas.

6. CONCLUSIONES

Se ha estudiado experimentalmente la reacción de tipo Landolt entre yodato potásico y bisulfito sódico en presencia de almidón, en particular, se ha medido el tiempo de inducción en dos condiciones experimentales diferentes:

- Variando la concentración inicial de yodato potásico a temperatura de laboratorio al tiempo que se mantiene constante la concentración inicial de bisulfito potásico.

- Variando la temperatura mientras se mantienen constantes las concentraciones iniciales de todas las especies.

El primer experimento ha permitido demostrar como el tiempo de inducción depende inversamente de la concentración de yodato, mientras que el segundo experimento ha demostrado que la reacción considerada es de tipo Arrhenius, determinándose la energía de activación.

7. BIBLIOGRAFÍA

- Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K, Walter P. *Molecular Biology of the Cell*: Garland Science; 2002.
- Atkins PW, De Paula J, Keeler J. *Atkins' Physical Chemistry*: Oxford University Press; 2018.
- Church JA, Dreskin SA. Kinetics of color development in the Landolt ("iodine clock") reaction. *The Journal of Physical Chemistry*. 1968;72(4):1387-90.
- Epstein IR, Pojman JA. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*: Oxford University Press; 1998.
- Goldbeter A. *Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms: The Molecular Bases of Periodic and Chaotic Behaviour*: Cambridge University Press; 1996.
- Gray P, Scott SK. *Chemical Oscillations and Instabilities: Non-linear Chemical Kinetics*: Clarendon Press; 1994.
- Izhikevich EM. *Dynamical Systems in Neuroscience*: MIT Press; 2007.
- Kondo S, Miura T. Reaction-Diffusion Model as a Framework for Understanding Biological Pattern Formation. 2010;329(5999):1616-20.
- Laidler KJ. *Chemical Kinetics*: Pearson Education; 1987.
- Shakhashiri BZ. *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry*: University of Wisconsin Press; 1992.
- Sorum CH, Charlton FS, Neptune JA, Edwards JO. pH Change as an Index to Reaction Mechanisms¹. *Journal of the American Chemical Society*. 1952;74(1):219-21.