37

Reazione oscillante di Belousow-Zhabotinsky

30 min

Concetti chimici:

- Reazioni oscillanti
- Ossidoriduzioni

Materiale occorrente

- 1,10-fenantrolina
- Solfato di ferro(II) eptaidrato, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
- Bromato di sodio o di potassio, $NaBrO_3$ o $KBrO_3$
- Acido solforico al 96%, H_2SO_4
- Acido malonico, $CH_2(COOH)_2$
- Nitrato cerico di ammonio, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$

Norme di sicurezza

- Usare guanti ed occhiali di protezione

Richiami teorici

Le reazioni oscillanti sono processi in cui si verificano variazioni periodiche della concentrazione degli intermedi di reazione. La scoperta di tali reazioni è stata all'inizio messa in dubbio perché si pensava fossero contrarie al secondo principio della termodinamica. In realtà le reazioni oscillanti non contraddicono nessuna legge in quanto tali fenomeni avvengono quando il sistema è lontano dall'equilibrio. Da ciò deriva il fatto che le reazioni oscillanti sono di solito osservate in sistemi aperti, dove cioè l'energia e/o la massa del sistema è continuamente rinnovata dall'esterno. Un'altra caratteristica è che le oscillazioni non riguardano né i reagenti né i prodotti, ma solo alcune specie intermedie che si formano durante la reazione. Le oscillazioni cessano una volta raggiunto l'equilibrio. Alcune reazioni oscillanti possono essere utilizzate a scopo dimostrativo in quanto, se la variazione di concentrazione dei componenti è accompagnata da cambiamenti di colore, le oscillazioni vengono facilmente osservate.
Di seguito è riportata la reazione di Belousow-Zhabotinsky nella quale si nota un'oscillazione periodica della colorazione della soluzione dal rosato-violaceo al verde-azzurro e viceversa.

Esecuzione dell'esperienza

In un becher si versano 1.43 g di acido malonico, 0.52 g di bromato di potassio e 0.055 g di nitrato cerico di ammonio. Si aggiunge la soluzione di acido solforico 1M (ottenuta aggiungendo 1 mL di acido solforico al 96% a 18 mL di acqua) fino a completa dissoluzione dei solidi (circa 25 mL). Sotto agitazione si aggiungono 1-2 mL di una soluzione 25 mM dell'indicatore redox ferroina preparata sciogliendo 0.15 g di 1,10-fenantrolina e 0.11 g di solfato di ferro(II) eptaidrato in 10 mL di acqua distillata. La soluzione diventa di colore verde cupo. Trascorso circa un minuto, ha inizio l'oscillazione cromatica: dal verde al grigio-azzurro, al viola, al rosa e infine al rosso, per poi virare nuovamente al verde. L'oscillazione cromatica continua per circa 15 minuti. In seguito le variazioni di colore diventano sempre più lente fino a quando la soluzione assume una colorazione rossa permanente.

Cosa è accaduto?

La reazione che avviene nel becher è la reazione oscillante più famosa: la reazione di Belousow-Zhabotinsky.

$$2H^+ + 2BrO_3^- + 3\,CH_2(COOH)_2 \xrightarrow[\text{Fe}^{2+} \rightleftarrows \text{Fe}^{3+}]{\text{Ce}^{4+} \rightleftarrows \text{Ce}^{3+}} 2\,BrCH(COOH)_2 + 4H_2O + 3CO_2$$

Il meccanismo è piuttosto complesso, ci sono una ventina di stadi intermedi. Durante lo svolgimento lo ione Ce^{3+}, di colore rosso, si ossida a Ce^{4+}, di colore blu per poi ridursi e ritornare a Ce^{3+}. Inoltre, come descritto per la prima volta in modo esauriente e dettagliato dallo studioso russo Zhabotinsky, aggiungendo l'indicatore redox ferroina oltre alle reazioni sopra descritte avviene la ossido-riduzione periodica di tale indicatore che rende più intensa la variazione di colori.