

541.39
E79E
1977
F.CC.yHH.

087195

2-1

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR
FACULTAD DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE OSCILACION

TRABAJO DE GRADUACIÓN PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE
'LICENCIADO EN QUIMICA'

PRESENTADO POR:

JOSE MAURICIO ESTEVEZ

ASESOR:

DR. RAUL MAURICIO HERNANDEZ

SAN SALVADOR, JULIO DE 1977.



I N D I C E

RESUMEN

INTRODUCCION

CAPITULO I. CONSIDERACIONES TEORICAS

1A	HISTORIA Y GENERALIDADES	1
1B	CONDICIONES Y ECUACIONES BASICAS	3
1C	DESCRIPCION DE LOS DISTINTOS TIPO DE OSCILACIONES Y LA NATURALEZA PERIODICA	16
1D	REACCION DE OSCILACION DE BRAY	17
1E	MECANISMO DE REACCION DEL IODATO DE POTASIO Y EL PEROXIDO DE HIDROGENO	22
1F	COMENTARIO A LA REACCION DE BRAY	28
1G	REACCION DE BELOUSOV	34

CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL

2A	DESCRIPCION	39
2B	TRABAJO DE LABORATORIO	40
2C	DATOS EXPERIMENTALES Y GRAFICAS	44

CAPITULO III. COMENTARIOS

3A	CONCLUSIONES	51
----	--------------	----

BIBLIOGRAFIA	53
--------------	----

A G R A D E C I M I E N T O

A:

-Dr. Raúl Mauricio Hernández, por su asesoría, interés y dedicación en el trabajo realizado.

-La Universidad de El Salvador a través del Departamento de Química, de la Facultad de Ciencias y Humanidades, por haberme dado toda la ayuda necesaria.

-A las personas e Instituciones que en una u otra forma colaboraron en el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN

En este trabajo se hace una breve reseña histórica desde que aparecen los primeros reportes sobre las oscilaciones químicas en 1808; se describen las generalidades, las ecuaciones matemáticas básicas y el trabajo experimental.

La reacción fundamental en estudio es la de Bray, ($2\text{HI}O_3 + 5\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{I}_2 + 5\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) con la modificación de añadir, sulfato de manganeso o sulfato de cerio, y ácido malónico, para facilitar la observación de las oscilaciones.

Se variaron las cantidades de dichos reactivos hasta determinar la cantidad en la cual no se obtiene respuesta oscilatoria y se tabuló el tiempo entre una oscilación y otra. Concluyéndose que estos reactivos no influyen en el paso de re-alimentación de la reacción y que a un determinado porcentaje de cada uno de ellos se obtiene el tiempo máximo de oscilación y su gráfico es de relación de oscilaciones y no senoidal.

I N T R O D U C C I O N

El presente trabajo tiene por objeto dar a conocer en nuestro medio un poco sobre las reacciones de oscilación.

La información se basa en una pequeña historia de las reacciones de oscilación, una descripción general y la parte experimental realizada.

El trabajo experimental es confirmar la reacción de Oscilación de Bray con la modificación de añadir otros reactivos y estudiar la influencia de ellos; además de facilitar la observación de las oscilaciones.

La decisión de estudio de esta reacción se tomó, después de hacer muchas pruebas con otros sistemas oscilantes siendo este el que dio mejores resultados para los propósitos planteados, los cuales eran hacer una investigación sin el uso de aparatos sofisticados, sino que con materiales sencillos y comunes que se encuentran en el laboratorio.

Con la información contenida en este trabajo se pretende formar una inquietud sobre los sistemas oscilantes, ya que existen muchos aspectos por investigar, por ejemplo: las constantes de velocidad, influencia de otros reactivos, condiciones de laboratorio, etc.

Estas reacciones son de mucha consideración en la actualidad y tienden a un gran desarrollo por sus aplicaciones tanto en la industria como en los campos biológicos.

C A P I T U L O I

CONSIDERACIONES TEORICAS

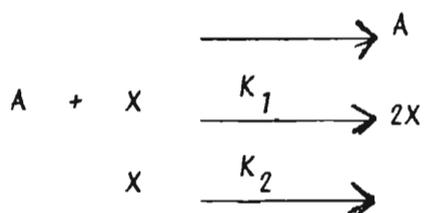
A) HISTORIA Y GENERALIDADES

Los primeros reportes sobre las oscilaciones químicas aparecen en 1828, (1) por A. Th Feshner en su descripción de una celda electroquímica, la cual producía una corriente oscilante. A principios del siglo W. Ostwald encuentra una oscilación en la velocidad de disolución del ácido crómico, aproximadamente por el mismo tiempo J. Liesegang descubrió lo que él llamó el modelo de precipitaciones periódicas.

Las oscilaciones electroquímicas y el fenómeno de Liesegang fueron por mucho tiempo los ejemplos bien conocidos de oscilaciones químicas, creándose un dogma y el cual es que ambos fenómenos envuelven un gradiente de difusión, y se decía que si este gradiente era necesario para que ocurra la oscilación en el sistema químico.

El primer reporte específico e importante sobre oscilaciones químicas homogéneas fue hecho por A. Lotka en 1910.

Lotka formuló un mecanismo hipotético de reacción y fue el siguiente:



La sustancia A es introducida a una velocidad constante que es convertida por una reacción autocatalítica en X. Posteriormente desaparece por una reacción de primer orden. 2 Lotka encuentra que la concentración del estado estable de A podría ser K_2 / K_1 y esta concentración podrá aprovecharse pa

ra las oscilaciones amortiguadas. En la publicación de 1920, mostró un mecanismo de reacción que contenía dos reacciones autocatalíticas en una secuencia que podía generar oscilaciones no amortiguadas.

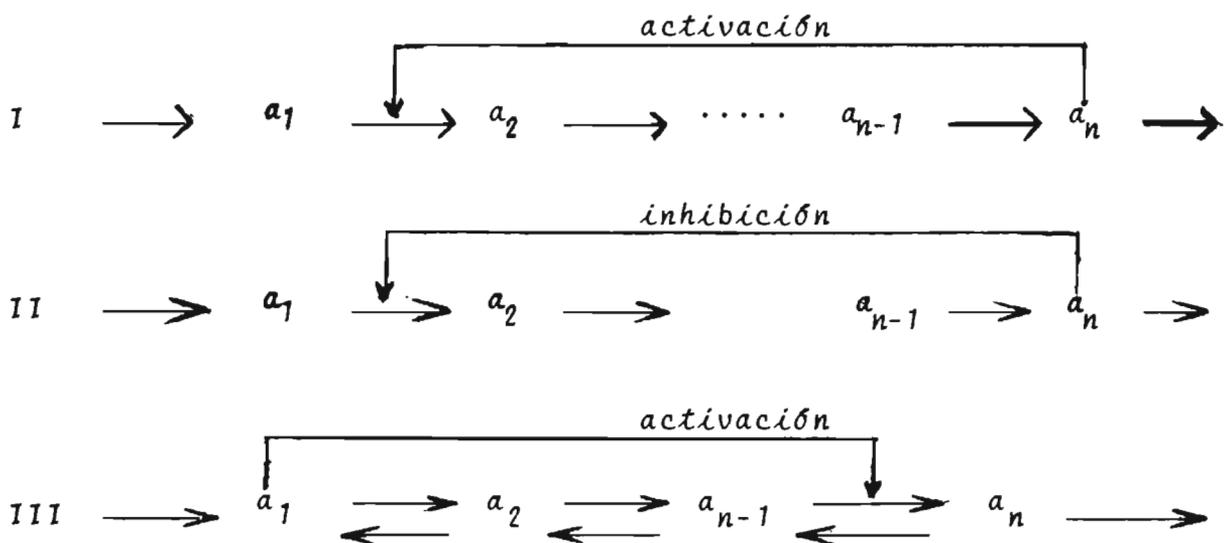
En los dos mecanismos de reacciones oscilantes de Lotka solo aparecen dos sustancias y sus correspondientes ecuaciones diferenciales, siendo imposible resolver rigurosamente para tres o mas especies.

Estudios específicos hechos posteriormente, en base a los esquemas de Lotka, aclaran que lo necesario en un esquema de reacción químico para obtener oscilaciones, es la re-alimentación y un conjunto de pasos de reacciones individuales que deberán constituir un lazo cerrado.

Se notará que los lazos cerrados no son necesariamente secuencias circulares de conversiones químicas.

El requerimiento mínimo para un lazo cerrado con re-alimentación en un sistema isoterma es una secuencia de reacciones químicas y una sustancia en la secuencia externa con un efecto positivo o negativo sobre la velocidad de reacción anterior o posterior en dicha secuencia.

Cuatro tipos generales de re-alimentación química de lazos pueden existir y son los siguientes:





Los dos últimos mecanismos no contienen re-alimentación a menos que la secuencia de pasos de la reacción sean reversibles. El esquema de Lotka de 1910 cinéticamente corresponde al esquema I.

Existen ahora una multitud de mecanismos de reacciones hipotéticas, que pueden oscilar. Sin embargo, en todas ellas se asume que los reactivos son suministrados ilimitadamente y hay unos de ellos que pueden ser realizados solamente en sistemas abiertos. Se tiene la interrogante si las predicciones cinéticas de las oscilaciones en sistemas abiertos se pueden aplicar a sistemas donde está cerrada la transferencia de masa.

Esto fué utilizado por muchos autores para investigar las ecuaciones diferenciales correspondientes para describir tipos generales de sistemas de reacciones cerrados.

Primeramente fué visto que en un sistema de reacción isotérmico cerrado de primer orden podrá aproximarse a su equilibrio sin oscilar.

Posteriormente estas conclusiones negativas fueron extendidas a esquemas de reacción de algún orden o combinación de órdenes e isoterms o que haya intercambio térmico con sus alrededores por radiaciones del cuerpo negro. (3)

B) CONDICIONES Y ECUACIONES BASICAS

Cuando se hacen los estudios de sistemas oscilatorios, hay casos en los que intervienen la temperatura como una variable dependiente y si esto sucede se da origen a las oscilaciones denominadas termocinéticas en donde se toman las concentraciones máximas como usualmente se hace para cualquier sistema, dependiendo del tipo de sistema, los resulta-

dos generales serán variables así, Hearon detalla un sistema de reacciones de primer orden en un sistema cerrado por medio de una ecuación diferencial lineal.

Al aplicar a los sistemas el principio de conservación de las masas, los factores de conservación pueden ser positivos o negativos, generalmente son positivos para estos casos, si se aplica el principio del balance detallado⁽⁴⁾ el punto de equilibrio se aproxima monótonicamente y las raíces de -- las ecuaciones describen la realidad del proceso, concluyendo que no es posible tener oscilaciones amortiguadas iguales en los sistemas y el número de veces que pueden oscilar, en unos casos será mayor y en otros menor y dependerá de los reactivos, no pudiéndose favorecer alguna forma determinada.

Esto ha sido probado para reacciones de primer orden en sistemas cerrados, dándose las limitaciones de las oscilaciones, en los esquemas cinéticos planteados por Lotka, Bak, Spingler Snell y otros, y revisados por Higgins, en dichos -- trabajos asumen, que la no linealidad de las ecuaciones matemáticas es la causa de las oscilaciones próximas al equilibrio.

Sin embargo, Prigogine ha dado las bases del desarrollo de la irreversibilidad termodinámica para el sostenimiento de oscilaciones. (Ejemplo: el límite según el tipo de ciclo), no siendo posible que en un sistema cerrado no se tome en -- cuenta el orden de la reacción química que se efectúa.

Similarmente, Shear hace uso para estos sistemas del -- teorema de Leapunov (los sistemas cerrados siempre se podrán aproximar a su respectivo estado estacionario y estos son estables) y dice que tales sistemas no podrán tener un ciclo -- límite de comportamiento y sostener oscilaciones. Ninguno -- de estos resultados está limitado a un dominio cerrado de equilibrio ; de otra manera, ninguna regla deja fuera la posibilidad de oscilaciones amortiguadas -- próximas al equili-- brio como hace Hearon para sistemas lineales.

Cuando se tienen reacciones de un orden o combinación de órdenes la proximidad al equilibrio para sistemas cerrados son no-oscilatorios, si a) la reacción se efectúa isotérmicamente como en el caso descrito por Hearon o b) si el calor desprendido en la reacción es absorbido y perdido en los alrededores por conducción o por radiación del cuerpo negro.

Si las condiciones no son satisfechas, las ecuaciones tradicionales pueden tener raíces complejas y la proximidad al equilibrio puede ser vía de oscilaciones amortiguadas.

ECUACIONES BASICAS. - Consideremos un sistema homogéneo conteniendo "n" componentes químicos, "m" reacciones elementales y sus correspondientes ecuaciones inversas, en las cuales sus velocidades no son cero. Los componentes se distinguirán con j (1...n) y las reacciones con i (1...m), la reacción directa (+) y la inversa (-) y x_j es la concentración molar de la sustancia j .

La velocidad de la i ésima reacción en el sentido directo e inverso está dado por:

$$R_i^+ = k_i^+(T) \prod_{j=1}^n x_j^{v_j^+} \quad (1B)$$

$$R_i^- = k_i^-(T) \prod_{j=1}^n x_j^{v_j^-} \quad (2B)$$

Donde $v_{ij}^{(\pm)}$ es el orden apropiado de la reacción respecto al j^{avo} componente, $k_i^{(\pm)}$ es la constante de velocidad apropiada que depende de la temperatura, (T) es la temperatura y el tiempo de cambio en la velocidad de un componente dado \dot{x}_k está dado por:

$$\begin{aligned} \frac{dx_k}{dt} = \dot{x}_k &= \sum_{i=1}^m v_{ik} \left\{ k_i^+ \prod_{j=1}^n x_j^{v_j^+} - k_i^- \prod_{j=1}^n x_j^{v_j^-} \right\} \\ &\equiv \sum_{i=1}^m v_{ik} (R_i^+ - R_i^-). \end{aligned} \quad (3B)$$

donde

$$v_{ij} \equiv v_{ij}^- - v_{ij}^+,$$

y

$$R_i^\pm \equiv k_i^\pm \prod_{j=1}^n x_j^{\nu_{ij}^\pm}.$$

El tiempo de la velocidad de cambio de la temperatura - está dado por:

$$\begin{aligned} C \frac{dT}{dt} = CT &= \sum_{i=1}^m h_i \left\{ k_i^+ \prod_{j=1}^n x_j^{\nu_{ij}^+} - k_i^- \prod_{j=1}^n x_j^{\nu_{ij}^-} \right\} - l(T - T_{0,x}) \\ &= \sum_{i=1}^m h_i (R_i^+ - R_i^-) - l(T - T_{0,x}), \end{aligned} \quad (4B)$$

Donde se ha sustituido C por $C(X_1, \dots, X_n, T) = C(X, T)$, siendo C la capacidad calorífica de las masas reaccionantes - y $l(T - T_0, X) = l(T - T_0, X_1, \dots, X_n)$, donde $(T - T_0)$ representa los términos de menor energía por transmisión, según el modelo de Semenov o radiaciones no térmicas de especies excitadas indicada por la dependencia de la concentración.

Si es necesario, se podrán incluir los términos de menor energía por radiación del cuerpo negro, donde h_i es el calor molar involucrado en la i -reacción en el sentido directo. - Las ecuaciones (3b) y (4b) son las bases del modelo; sin embargo la función X_K no es totalmente independiente, debido a la condición de conservación de la masa.

Si el peso molecular de las especies K es M_K tenemos - que:

$$\sum_{k=1}^n M_k \dot{x}_k = 0, \quad (5B)$$

Sustituyendo \dot{x}_K en (3b) da

$$\begin{aligned} &\sum_{k=1}^n M_k \sum_{i=1}^m v_{ik} (R_i^+ - R_i^-) \\ &= \sum_{i=1}^m \left(\sum_{k=1}^n M_k v_{ik} \right) (R_i^+ - R_i^-) = 0. \end{aligned} \quad (6B)$$

En general $R_i^+ \neq R_i^-$, podremos variar R_i^+ o R_i^- independientemente, por cambios en la mezcla de reacción, entonces:

$$\sum_{k=1}^n M_k v_{ik} = 0 \quad i = 1 \dots m. \quad (7B)$$

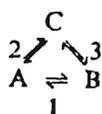
Significa que, tendremos m ecuaciones lineales que proporcionan n cantidades conocidas y que no pueden ser negativas dada la existencia de M_k .

En general, estas ecuaciones no tienen una relación entre los v_{ik} existentes con los M_k .

Al deducir una relación entre los v_{ik} y M_k se tendrá - que decidirse si $n \geq m$, y esto conducirá al cuestionamiento del balance detallado, para lo cual se tendrá que dar una nueva notación para aplicarlo en el estado de equilibrio.

$$R_i^+(\text{eq}) \equiv \overline{R_i^+} = \overline{R_i^-} \equiv R_i^-(\text{eq}); \quad (8B)$$

Este fué el primer reconocimiento como un principio separado que está unido a un esquema triangular de reacción.



Si escribimos $R_i = R_i^+ - R_i^-$ y tomando las velocidades positivas en el sentido contrario a las agujas del reloj en el equilibrio, tendremos como consecuencia:

$$\begin{aligned} \dot{x}_A &= v_{1A}\bar{R}_1 - v_{2A}\bar{R}_2 = 0, \\ \dot{x}_B &= -v_{1B}\bar{R}_1 + v_{3B}\bar{R}_3 = 0, \\ \dot{x}_C &= v_{2C}\bar{R}_2 - v_{3C}\bar{R}_3 = 0. \end{aligned} \quad (9B)$$

Como \bar{R}_f es desconocido, la condición necesaria y suficiente para que la solución de (9b) sea distinta de cero es que el determinante del sistema desaparezca, y que:

$$v_{1A}v_{3B}v_{2C} = v_{2A}v_{1B}v_{3C}. \quad (10B)$$

Sin embargo, esto es verdadero cuando la solución de la ecuación (7b) cumpla la concentración de la masa y tenga una solución distinta de cero (para los M_k) entonces el determinante de este sistema es idéntico como el de la ecuación (9b).

Generalmente esto es verdadero cuando n es igual a m ; y el determinante que desaparece como resultado de la conservación de la masa es el mismo, así se asegurará la existencia de la solución distinta de cero de la ecuación de equilibrio para los \bar{R}_f . De donde esta ecuación podrá igualarse a cero como un postulado separado. Físicamente si $n = m$ implica la existencia de un lazo cerrado en el esquema cinético.

Similarmente, cuando el número de reaccionantes es mayor que el número de componentes $n \ll m$, por la conservación de la masa nos dará menos valores desconocidos (n) que ecuaciones (m). Los factores de esta ecuación serán los de la ecuación (7b).

Al tener una solución distinta de cero para los valores de M_k , indica que todos los determinantes del orden $n \times n$ -- (formado por la matriz de orden $n \times m$), que pertenece al set de (7b) pueden desaparecer. Este desaparecimiento es otra de las condiciones necesarias y suficientes de la ecuación de equilibrio.

$$\dot{x}_k = \sum_{i=1}^m v_{ik} \bar{R}_i = 0, \quad k = 1 \dots n \quad (11B)$$

Y tendrá una solución distinta de cero para los \bar{R}_i .

De esto, el balance detallado es otra vez necesario como postulado de extra. Físicamente estos casos corresponden a un esquema de reacción con mas de un ciclo.

El caso mas probable es cuando $n > m$, es decir cuando -- hay mas componentes que reaccionantes.

La existencia de la solución distinta de cero, de las ecuaciones para la conservación de la masa, da que todos los determinantes del orden $m \times m$ no son cero, en estos casos, - la ecuación de equilibrio, no podrá tener una solución dis--tinta de cero para los \bar{R}_i . Aquí la conservación de la masa y las concentraciones del estado estable garantizan automáti--camente el uso del principio del balance detallado.

Físicamente este caso corresponde a un esquema de reac--ción en el cual no existe lazo cerrado. Claramente la condi--ción del estado estable para un componente al final de una - serie de reacciones implica el uso del balance detallado, y aplicando lo anterior al penúltimo componente se garantiza - su utilización en las reacciones próximas y así sucesivamen--te.

AUSENCIA DE OSCILACIONES CERCA DEL EQUILIBRIO: Consideraremos dentro de que condiciones las oscilaciones próximas al equilibrio no se tomarán en cuenta, al usar el principio del balance detallado, donde este es independiente de la con--servación de la masa y de la condición para el estado esta--cionario.

Trataremos los casos generales no isoterms como:

- a) Los que no presentan dificultad particular al compararlos con los trabajos previos sobre sistemas iso--termos.

b) En la combustión química donde la mayoría de reacciones no tienen lugar isotérmicamente.

Tomaremos como ecuaciones básicas el conjunto de (3b)+(4b). Asumiremos la existencia de un punto simple de equilibrio (existe dificultad para probarlo, pero ha sido comprobado que puede existir el menos uno). Si denotamos los valores de las variables en este punto por x_k, T , obtendremos el comportamiento del sistema en la región de este punto y tendremos que hacer las ecuaciones tradicionales

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_1} - \lambda\right) & \frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial \dot{x}_n}{\partial x_1} & \frac{\partial \dot{T}}{\partial x_1} \\ \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_2} & \left(\frac{\partial \dot{x}_2}{\partial x_2} - \lambda\right) & & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \\ \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial x_n} & & & \left(\frac{\partial \dot{x}_n}{\partial x_n} - \lambda\right) & \frac{\partial \dot{T}}{\partial x_n} \\ \frac{\partial \dot{x}_1}{\partial T} & \dots & \dots & \frac{\partial \dot{x}_n}{\partial T} & \left(\frac{\partial \dot{T}}{\partial T} - \lambda\right) \end{vmatrix} = 0 \quad (12B)$$

donde las barras sobre los derivados parciales indican que es tán evaluados en la condición de equilibrio.

Primero evaluaremos la derivada de \dot{x}_k con respecto a la concentración:

$$\frac{\partial \dot{x}_k}{\partial x_w} = \sum_{i=1}^m v_{ik} \left\{ k_i^+ v_{iw}^+ \prod_{j=1}^n x_j^{v_{ij}^+} - k_i^- v_{iw}^- \prod_{j=1}^n x_j^{v_{ij}^-} \right\} / x_w \quad (13B)$$

Si sustituimos $x_j = \bar{x}_j$ etc. y usamos explícitamente el balance detallado en la forma

$$k_i^+ \prod_{j=1}^n \bar{x}_j^{v_j^+} = k_i^- \prod_{j=1}^n \bar{x}_j^{v_j^-} \quad (148)$$

y eliminamos los términos de las reacciones reversibles de los eq (13b) obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{x}_k}{\partial x_w} &= \sum_{i=1}^m v_{ik} k_i^+ (v_{iw}^+ - v_{iw}^-) \prod_{j=1}^n \bar{x}_j^{v_j^+} / \bar{x}_w \\ &= - \sum_{i=1}^m (v_{ik} v_{iw} k_i^+) \prod_{j=1}^n \bar{x}_j^{v_j^+} / \bar{x}_w \end{aligned} \quad (15B)$$

$$= - \sum_{i=1}^m v_{ik} v_{iw} \alpha_i / \bar{x}_w \quad (16B)$$

y para brevedad escribiremos:

$$\frac{\partial \bar{x}_k}{\partial x_w} = S_{kw} / \bar{x}_w \quad (17B)$$

Para evaluar la transposición de esta cantidad, ($\partial \bar{x}_w / \partial x_k$) repetiremos el análisis anterior con k y w intercambiando o inspeccionando la ecuación 16 y 17, tenemos que:

$$S_{kw} = S_{wk}$$

de donde:

$$\overline{\partial \bar{x}_w} / \partial x_k = S_{kw} / \bar{x}_k \quad (18B)$$

Probaremos para un conjunto de reacciones isotérmicas - no lineales donde las raíces de los determinantes son reales, así se generalizan los trabajos de Hearon aplicados solamente a reacciones de primer orden. En estos casos los determinantes son del orden n y por provenir de los $(n + 1)$ usamos filas y columnas con las correspondientes variaciones de temperatura.

Usando 17 y 18 obtenemos

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{S_{11}}{x_1} - \lambda\right) & \frac{S_{12}}{x_1} \dots & \frac{S_{1n}}{x_1} \\ \frac{S_{12}}{x_2} & \left(\frac{S_{22}}{x_2} - \lambda\right) \dots & \frac{S_{2n}}{x_2} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{S_{1n}}{x_n} & & \left(\frac{S_{nn}}{x_n} - \lambda\right) \end{vmatrix} = 0, \quad (19B)$$

Si multiplicamos las j^{ava} filas por $\bar{x}_j^{-1/2}$ y las j^{ava} columnas por $\bar{x}_j^{-1/2}$ este determinante se transforma a la forma simétrica.

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{S_{11}}{x_1} - \lambda\right) & S_{12}/\bar{x}_1^{1/2}\bar{x}_2^{1/2} \dots S_{1n}/\bar{x}_1^{1/2}\bar{x}_n^{1/2} \\ S_{12}/\bar{x}_1^{1/2}\bar{x}_2^{1/2} & \left(\frac{S_{22}}{x_2} - \lambda\right) \dots S_{2n}/\bar{x}_2^{1/2}\bar{x}_n^{1/2} \\ \vdots & & \left(\frac{S_{nn}}{x_n} - \lambda\right) \end{vmatrix} = 0. \quad (20B)$$

Necesariamente tiene raíces reales debido a su simetría. Las raíces de (20b) son idénticas con las de (20a) seguidas del factor que los relaciona por medio de transformación similar de la matriz diagonal $\bar{x}_j^{-1/2}$, este es un procedimiento explícito usado por Hearon y Bak para reacciones de primer orden.

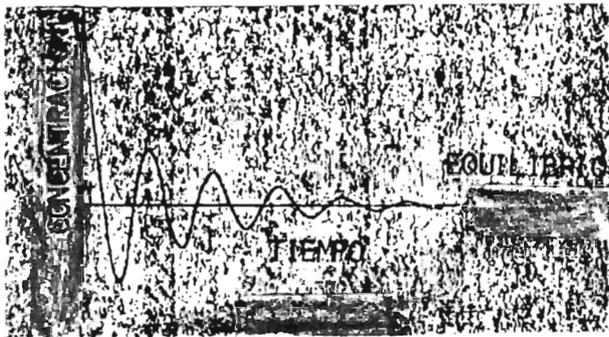
La realidad de las raíces es asegurar monotónicamente el acercamiento al equilibrio y nuevamente es una estimación directa del balance detallado.

Estos resultados dependen de una aplicación directa del principio del balance detallado el cual prevee un transporte neto alrededor de un lazo cerrado en un sistema de reacción química en equilibrio.

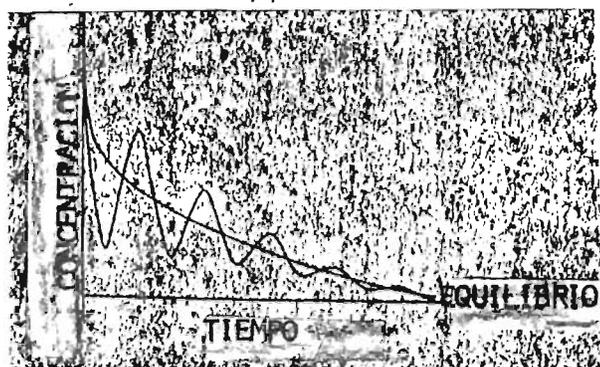
La expresión general de que el principio del balance detallado excluye oscilaciones en sistemas homogéneos cerrados, es erróneo porque dicho principio, no se aplica lejos del equilibrio.

Por el contrario oscilaciones alrededor del equilibrio durante la aproximación a este se excluyen, no así las oscilaciones alrededor de una convergencia transitoria del equilibrio.

Hay personas que piensan que estas oscilaciones no pueden ocurrir en un sistema homogéneo cerrado, posiblemente - la forma de la gráfica de las oscilaciones alrededor del equilibrio es la siguiente:



De otra manera aquellas oscilaciones que se mantienen - en un sistema cerrado, están alrededor de un estado -cuasi- estable y se indica en la figura siguiente:



Consideremos ahora la reacción en un sistema abierto, el cual es alimentado por una constante introducción de reactivos, cuyo objetivo es mantener las oscilaciones (la velocidad de suministro de los reactivos tendrá ciertas limitaciones).

Si pudiéramos idear una reacción química formada con estos reactivos a una velocidad constante y dentro de esos límites, podríamos adicionar esta reacción al sistema y tomarla como abierta. Las oscilaciones no dependerán de los reactivos introducidos por transporte de masa o por formación en una reacción química.

Tan pronto la reacción disponga de su propia velocidad se podrá considerar como un sistema cerrado. Admitiéndose que no hay medios de asegurar una velocidad constante de suministro de los reactivos ya que el precursor de estos reactivos puede disminuir causando un decrecimiento en la velocidad. Sin embargo una velocidad constante de formación de los reactivos no es un pre-requisito para que ocurra la oscilación (5). Tan pronto como la velocidad se disminuya dentro de los límites podrán ocurrir oscilaciones en un sistema abierto, con una velocidad interna constante o ligeramente decreciente.

En algunos de los casos de oscilaciones químicas descritas a continuación; uno de los productos de reacción es un gas el cual se permite que escape de la fase líquida en el experimento, pero sin embargo consideramos el sistema

cerrado si no hay evidencia que este producto gaseoso tome parte en alguna reacción, incluyendo la inversa de su propia formación en el sistema de reacción oscilante.

Así, cuando se decide que un sistema sea cerrado o no tendremos cuidado solamente de sustancias que tienen un efecto primario sobre la cinética para el paso interno de la reacción. Efectos secundarios como cambios de la fuerza iónica, P_h , etc. causado por los productos no reaccionantes son descartados.

En todas las investigaciones de modelos oscilantes mencionados antes se asume que la temperatura es constante. Esta condición es imposible de obtener en un sistema real, ya que siempre habrá una diferencia de temperatura en la mezcla de reacción causado por la disminución y del calentamiento, que depende de la velocidad de la absorción del calor liberado en la misma reacción. Esta diferencia de temperatura es variable durante el curso de la reacción y no siempre podrá omitirse en las reacciones efectuadas en vasijas convencionales tales como las que ocurren en las cubetas de un espectrofotómetro.

La participación de la temperatura en las oscilaciones en algunos sistemas de reacción, no significa que la temperatura sea una variable de la cual dependen las oscilaciones. En efecto esto es raramente verdadero, aún mas unos pocos ejemplos son conocidos y son llamadas oscilaciones termocinéticas, donde el calor de reacción involucrado es de un lazo de re-alimentación que causa las oscilaciones.

De los trabajos teóricos revisados podemos concluir:

- a) Que estas oscilaciones podrán ocurrir en modelos en los cuales es posible que sus elementos estén todos de acuerdo con los principios de la cinética química y en base al principio del balance detallado, teóricamente serán excluidas las oscilaciones

en el equilibrio o cerca de él.

- b) Las oscilaciones no podrán llevarse a cabo cuando - las concentraciones estén alrededor del equilibrio o próximas a él.
- c) No se conocen los principios químicos con exclusiones teóricas de las oscilaciones en sistemas homogéneos que están lejos del equilibrio.

C) DESCRIPCION DE LOS DISTINTOS TIPOS DE OSCILACIONES Y LA NATURALEZA PERIODICA.

Cuando se elabora un mecanismo, éste estará sujeto a - cierto tipo de respuestas cinéticas y podrán dar una res- - puesta oscilatoria o no oscilatoria. (6)

El comportamiento de estas respuestas podrán tener mu- - cho parecido entre unas u otras, pero habrá que diferenciar lo por la forma, que podrá ser: periódica y no periódica.

- Las formas no periódicas son:

- a) Monotónicas puras, que cinéticamente no son oscilatorias.
- b) Alejamiento y aproximación (Overshoot-Undershoot) que cinéticamente corresponden ser oscilatorias.

Las formas periódicas son:

- a) Oscilatorio amortiguado.
- b) Oscilatorio sostenido.
- c) Oscilatorio general.

Cuando se dan las oscilaciones es necesario tomar en - cuenta los aspectos termodinámicos y cinéticos generales, - con sus respectivas restricciones. Tomando en cuenta lo an- - terior si tenemos un sistema de reacción químico cerrado, - cuanto ($t \rightarrow \infty$) el estado final es un estado de equilibrio y si es abierto, hay un consumo y suministro de sustancia - con remoción del producto por absorción externa, en este ca- - so cuando ($t \rightarrow \infty$) el estado final es un sistema de estado

estacionario.

Cuando tengamos un estado de equilibrio podemos tratarlo como un estado estacionario especial para el cual el flujo neto a través del sistema es cero.

NATURALEZA PERIODICA: En una reacción la naturaleza periódica se podrá explicar muchas veces por factores puramente físicos, los cuales podrán ser: la super saturación, la formación y destrucción de películas superficiales y la existencia de condiciones no-isotérmicas.

En otros casos la periodicidad podrá ser resultado de unos aspectos cinéticos no usuales que ocurren en la reacción y son explicados en base a conceptos químicos.

De estudios realizados sobre las oscilaciones se concluye que no existe ninguna condición termodinámica que impida las oscilaciones cerca del estado estable, con la restricción de que la reacción se deberá efectuar en la dirección del decaimiento de la energía libre a través de la oscilación.

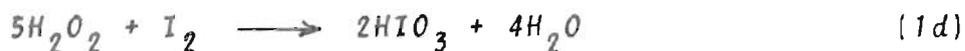
El primer planteamiento teórico de una reacción química periódica fue dado por Lotka y condicionaba que la reacción debería de realizarse entre una cupla autocatalítica. Posteriormente Moore amplió la idea de Lotka y decía que la reacción debería ser en cadena y autocatalítica sucesiva y además la concentración del precursor de la cadena se debería mantener constante.

D) REACCION DE OSCILACION DE BRAY

Bray investigó el efecto del iodo sobre la descomposición del peróxido de Hidrógeno (1920) descubrió que la mezcla de reacción compuesta de peróxido de hidrógeno y iodato de potasio en ácido sulfúrico diluido pueden producir una oscilación en la concentración de iodo libre y en la velocidad de evolución del Oxígeno. (6)

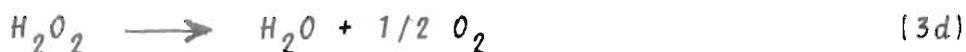
Esto lo fundamenta la investigación que efectuó en 1916

A. A. L. Caulkins, que consiste en la doble función del peróxido de Hidrógeno como agente oxidante y reductor. La reacción considerada fue la oxidación del iodo a ácido iódico y la reducción del ácido iódico a iodo.



Es notorio que ambos el ácido iódico y el iodo forman una cupla óxido-reducción.

Esta cupla es satisfactoria debido a que dentro de condiciones adecuadas puede catalizar la descomposición del peróxido de hidrógeno.



Se esperaba encontrar una íntima relación entre la doble función del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y como agente reductor y su descomposición catalítica. Esta relación se fundamentó en los cálculos de la energía libre para las reacciones anteriores realizados por Lewis y Randoll, reportando que el decrecimiento en la energía libre de la reacción 1d y 2d son grandes y aproximadamente iguales y que el decrecimiento en la energía libre por cada mol de H_2O_2 consumido en cada una de estas reacciones es aproximadamente igual al que demanda la reacción 3d.

En base a lo anterior las tres reacciones tienen una marcada tendencia a efectuarse; y el problema experimental fue determinar que era realmente lo que estaba sucediendo dentro de la variedad de condiciones experimentales. Se encontró además que la reacción 1d es marcadamente autocatalítica y procede rápidamente en soluciones que contienen iodo y una moderada concentración de ácido; por otro lado la reacción 2d procede relativamente lenta aún dentro de las condiciones más favorables (baja concentración de ion-hidrógeno) en este como en todos los casos podrá desaparecer una

mayor cantidad de peróxido de hidrógeno que el que pudiera corresponder a la ecuación 1d ó 2d.

De los resultados obtenidos se concluyó que estas reacciones son acompañadas por la descomposición catalítica del peróxido de hidrógeno (reacción 3a).

La descomposición catalítica solamente ocurre cuando está presente el iodato y el peróxido de hidrógeno en medio ácido a 60°C. Después de un corto período de inducción esta reacción se efectúa rápidamente y su velocidad es proporcional a la concentración de peróxido de hidrógeno. La acción del ion iodato casi no es afectada por la concentración del ion hidrógeno (alrededor de .2N.)

Supuestamente se espera que este es un estado cuasi estable debido a la concentración del iodo que podrá ser el resultado de dos reacciones opuestas, y la existencia del peróxido de hidrógeno solamente interviene en la conversión a oxígeno molecular y agua. Sin embargo, existe una competitividad de la concentración de los reactivos mientras se efectúa la oscilación del iodo y la evolución del oxígeno.

Debido a la duda de existencia de las oscilaciones en fase homogénea muchos trabajos han sido investigados a fondo para procesos heterogéneos.

Obviamente la evolución de las burbujas de oxígeno es una parte heterogénea de la reacción, pero Bray anticipa objeciones sobre este punto, cuando notara que con apropiadas concentraciones y temperaturas el podría hacer que la reacción procediera tan lentamente como el oxígeno deje la solución (por difusión) en vez de formar burbujas. Las oscilaciones no son afectadas dentro de estas condiciones, sin embargo algunos trabajos fueron re-investigados incluyéndose efectos físicos para la formación de las burbujas de oxígeno.

La mayoría de reacciones existentes hasta ahora son clasificados en dos grupos:

1) Reacciones en las cuales hay liberación de gas como resultado de la reacción química en la interfase sólido-líquido. Un ejemplo es la disolución de metales en ácidos donde la variación de la periodicidad en la velocidad de evolución del oxígeno, puede ser observada. La explicación a estos tipos de periodicidad es probablemente física.

2) Oxidaciones homogéneas en la fase-vapor que envuelven un número de estados autocatalíticos.

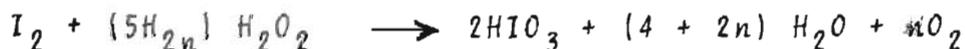
Un ejemplo claro es la oxidación del sulfuro de hidrógeno en la cual dentro de ciertas condiciones de reacción es acompañado por una serie de explosiones bien definidas. Newitt y Thornes observaron una periodicidad similar en la "flama fría" durante la combustión lenta de algunas parafinas de alto peso, y la oxidación de otros compuestos alifáticos.

Ha sido sugerida cuidadosamente la heterogeneidad por la forma como influyen pequeñas partículas en el sistema de reacción y que causan la oscilación. Pero no se encuentra una explicación de como influyen estas partículas.

El estudio cuidadoso de la reacción de oscilación de -- Bray revela como un requerimiento teórico, el mecanismo de re-alimentación.

El verdadero problema está dado por la velocidad de evolución del oxígeno que tiene su máximo unido a la fase de crecimiento de la concentración del yodo. No existe una explicación estequiométrica de la desaparición del yodo.

El proceso total se puede describir por medio de la reacción siguiente:



La magnitud de "n" no ha sido determinada y no existe forma de predecirla en base a la estequiometría.

Sin embargo, debido a que el oxígeno explota durante la fase de decrecimiento de la concentración del iodo, "n" podrá ser muy grande.

La estequiometría indefinida indica que esta reacción puede ser de cadena ramificada con radicales libres, siendo esta una característica de las reacciones en cadena ramificada, y los límites críticos de las concentraciones de los reactivos determinan si la reacción procede o no.

La propiedad característica de la reacción de consumo del iodo es la habilidad de aparecer y desaparecer y revelar los puntos de inflexión, en el caso actual tenemos que la reacción del consumo del iodo depende de su concentración crítica debajo de la cual no puede iniciarse.

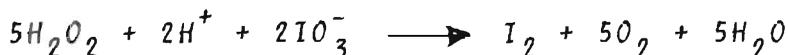
Sin embargo, cuando ha sido iniciada podrá mantenerse la concentración del iodo mas baja del valor límite de iniciación antes que se detenga nuevamente.

Este comportamiento de los sistemas oscilantes puede ser explicado por un mecanismo de reacción ramificado de un orden mayor que uno, es decir en una reacción autocatalítica donde la velocidad de los pasos de autocatálisis dependen de la concentración de la sustancia autocatalítica elevado a una potencia mayor que uno.

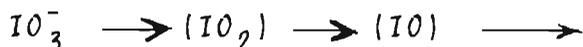
E) MECANISMO DEL IODATO DE POTASIO Y EL PEROXIDO DE HIDROGENO.

Se ha sugerido recientemente que la mayoría de reacciones químicas se efectúan por una serie de pasos bimoleculares, cada uno de los cuales requiere un relativo y simple cambio de las especies reaccionantes originales. (7)

El estudio de la reacción, la cual es un proceso de reducción que conlleva a la formación de oxígeno, queda determinado por la ecuación:

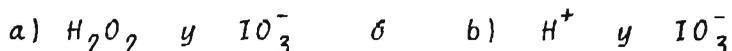


Si se toma en cuenta lo anterior, la pérdida del ion iodato al combinarse con el oxígeno, se visualiza que ocurre en pasos y que involucra la formación de especies intermedias de menor poder de oxidación.



Similarmente, el oxígeno evolucionado como gas, podrá de acuerdo a la ecuación anterior, surgir parcialmente del peróxido de hidrógeno y de los iones iodato o de una de las especies derivadas de él.

Es interesante explorar como la cinética de la reacción estudiada puede ser explicada en términos de pasos relativamente simples bimoleculares. En una solución ácida de iodato de potasio y peróxido de hidrógeno, hay tres especies, - que parecen tomar parte en la reacción y son: H^+ , $+ IO_3^-$ (o HIO_3), y H_2O_2 . Los pasos probables de iniciación son:



a) La interacción entre el peróxido de hidrógeno y iodato - podrá llevarse a cabo preferiblemente de acuerdo a la ecuación:

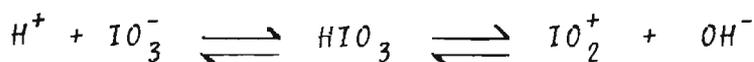


El ion iodato podrá talvez existir como una especie -- transitoria, pero este paso inicial no podrá ser base de un esquema cinético, y ambos podrán satisfacer la estequiometría de la reacción y determinarse experimentalmente todas las ecuaciones de velocidad.

$$\left(\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \right) \text{promediado} \propto [\text{H}^+]^2 [\text{IO}_3^-] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

b) La segunda propuesta de iniciación podrá considerarse ahora.

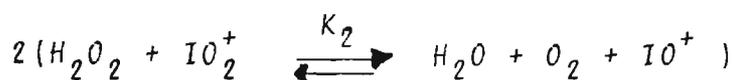
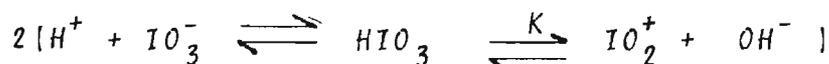
El ácido iódico no es un ácido fuerte ($K_a=0.1686$) y hay evidencia de que una apreciable proporción de moléculas del ácido no disociados existen en solución acuosa. No es improbable que este ácido iódico, se asemeje al ácido hipoyodoso, que en solución podrá dar un ion positivo IO_2^+ (por ejemplo - el NO_2^+ que existe en una solución concentrada de ácido nítrico).

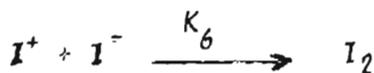
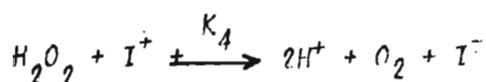


Si se forma alguna especie, se asumirá que puede reaccionar con el peróxido de hidrógeno de la siguiente manera:



Una reacción similar que involucra IO^+ podrá repetirse. El mecanismo de reacción se iniciará de la siguiente manera:





además, da el cambio estequiométrico. Si se aplica el método del estado estable el mecanismo, se encuentra

$$IO_2^+ = \frac{K [H^+] [IO_3^-]}{[OH^-]} = \frac{K [H^+]^2 [IO_3^-]}{K_w}$$

$$IO^+ = \frac{K_2 K [H^+]^2 [IO_3^-]}{K_3 K_w}$$

$$y \quad I^+ = \frac{2 K_2 K [H^+]^2 [IO_3^-] [H_2O_2]}{K_w (K_4 [H_2O_2] + K_6 [I^-])}$$

$$= \frac{K_2 K [H^+]^2 [IO_3^-]}{K_4 K_w} \quad \text{así} \quad I^- = \frac{K_4 [H_2O_2]}{K_6}$$

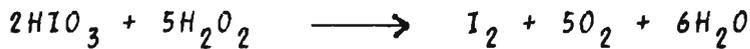
$$\text{ahora, } \frac{d[O_2]}{dt} = 2K_2 [H_2O_2] [IO_2^+] + 2K_3 [H_2O_2] [IO^+] + K_4 [H_2O_2]$$

entonces la relación

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{K_2 [H^+]^2 [IO_3^-] [H_2O_2]}{K_w}$$

se obtiene, agregando a esta derivada los promedios de las velocidades de reacción experimentales.

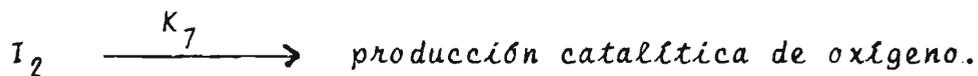
El tratamiento dado solamente es aplicado a los pasos de reducción



La oxidación inversa de iodo a iodato



Sin embargo, no se involucra directamente la liberación de oxígeno estando bien establecido que el iodo liberado, es formado en el proceso de reducción y ejerce una marcada influencia en la velocidad de evolución del oxígeno. Se observa que este mecanismo sugerido no previene la producción del oxígeno como un resultado de la interacción directa del ácido iódico y el peróxido de hidrógeno, por lo tanto se hace necesario postular una reacción adicional,



Y el iodo producido está determinado por:

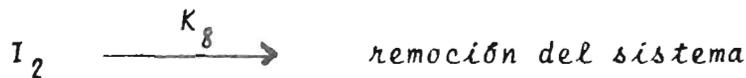


$$\text{como } + \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = K_6 [\text{I}^+][\text{I}^-] = \frac{K_2}{K_w} [\text{H}^+]^2 [\text{IO}_3^-] [\text{H}_2\text{O}_2]$$

De otra manera, el iodo es removido del sistema químicamente por oxidación del iodato y físicamente como vapor - por la evolución del oxígeno de la solución; si la concentración del iodo no excede a un 2% del valor teórico correspondiente a la reacción de reducción, se aclaró que los procesos físicos de remoción del iodo operan con una gran magnitud y al comparar con el químico, este es pequeño.

El mantenimiento de una baja concentración de iodo es principalmente debido a la reversibilidad de la oxidación - del iodo, siendo una reacción que ha sido muy bien observada y que ocurre a una velocidad directamente proporcional a la concentración del iodo.

El proceso principal para remover el iodo puede ser expresado como



donde K_8 es la constante de velocidad para el promedio de - velocidades de dicho proceso. Valor principal que gobierna para la velocidad de oxidación de la reacción.

Es posible escribir como una razonable aproximación

$$-\left(\frac{d [I_2]}{dt}\right)_{\text{promedio}} = K_2 [I_2]$$

Dado que la concentración del iodo varía periódicamente con el tiempo, es evidente que a un instante particular, las velocidades de formación y destrucción no son generalmente iguales, y aún más existe el balance entre estos dos procesos de competición como resultado de mantener cierto - promedio de la concentración del iodo en el sistema. El valor que posteriormente puede obtenerse por la ecuación

$$+ d [I_2] / dt \text{ y } -(d [I_2] / dt)_{\text{promedio}} \text{ será}$$

$$[I_2] \text{ promedio} = \frac{K_2 K [H^+]^2 [IO_3^-] [H_2O_2]}{K_8 K_w}$$

Si se asume que esta producción catalítica de oxígeno - ocurre a una velocidad directamente proporcional a la concentración del iodo, tenemos:

$$\left(\frac{d [O_2]}{dt} \right)_{\text{catalítico}} = K_7 [I_2]$$

y la velocidad de evolución del oxígeno por este medio podrá variar con el tiempo en una forma similar a la concentración del iodo. Todos los promedios de la velocidad de producción del oxígeno estarán dados por:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d [O_2]}{dt} \right)_{\text{Total}} &= \left(\frac{d [O_2]}{dt} \right)_{\text{promedio catalítico}} + \left(\frac{d [O_2]}{dt} \right)_{\text{reducción}} \\ &= K_7 [I_2]_{\text{promedio}} + \frac{K_2 K [H^+]^2 [IO_3^-] [H_2O_2]}{K_w} \\ &= \frac{K_2 K}{K_w} \left(\frac{K_7 + I}{K_8} \right) [H^+]^2 [IO_3^-] [H_2O_2] \end{aligned}$$

al parecer el promedio de la velocidad de evolución del oxígeno podrá ser regido por la relación.

$$\frac{d [O_2]}{dt} \propto [H^+]^2 [IO_3^-] [H_2O_2]$$

El proceso de reducción solamente ocurre dentro de las condiciones donde solo se efectúa la catálisis del iodo.

F) COMENTARIOS DE LA REACCION DE BRAY

Bray propuso que las reacciones oscilantes deberán existir en fase homogénea y su reacción ha sido re-investigada y se ha concluido que no es homogénea.

La periodicidad de esta reacción puede ser explicada químicamente con la ayuda de ciertos factores físicos.

Unos de los factores físicos son: la alta concentración del iodo, la gran velocidad de evolución del oxígeno y la formación de la periodicidad.

En la reacción de Bray, la reacción entre el Iodato y el peróxido es autocatalítico, donde el iodo producido acelera la reacción hasta un límite de control puramente químico para el estado estable de la concentración del iodo, y no existe un comportamiento de interdependencia de las dos sustancias.

Así a medida que la reacción se desarrolla la concentración del iodo aumenta y la velocidad de evolución del oxígeno aumenta también.

Un tiempo después el iodo alcanza un valor grande que en un corto tiempo, es removido físicamente de la solución por el oxígeno y luego se empieza a formar nuevamente el Iodo.

Si la concentración del iodo disminuye la velocidad de evolución del oxígeno disminuye, si se produce mas iodo también la velocidad de evolución del oxígeno aumenta.

Así la influencia catalítica del iodo producido químicamente, es reforzado por el vapor del iodo que se difunde nuevamente a la solución del espacio hacia la mezcla de reacción. El proceso se repetirá el mismo y dará un conjunto de reacciones periódicas características.

Investigadores han observado que la evolución periódica del oxígeno estará limitada por la concentración de los reactivos. Se cree que el factor determinante que la reacción -

sea o no periódica es la velocidad de producción del iodo.

De lo anterior se determinan dos condiciones de las que dependerán la periodicidad y son el factor químico y el físico. El factor químico es la naturaleza autocatalítica de la reacción que da la evolución del oxígeno, y el factor físico es la remoción del iodo por otros productos como el oxígeno. Existe la posibilidad desde otro punto de vista que la remoción del iodo sea por causas químicas y no físicas.

Además Bray postulaba que las reacciones de oxidación y las de reducción son autocatalíticas y la otra decía que para que hubiera una variación periódica en la velocidad deberían efectuarla dos reacciones autocatalíticas acopladas y la reacción de Bray cumple con esta condición.

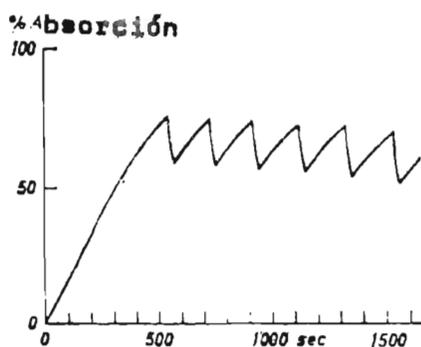
CATALISIS DEL IODO. Experimentalmente se ha visto que el iodo no tiene ningún efecto en la descomposición del peróxido de hidrógeno, y en presencia de iodato actúa con un poder autocatalítico para incrementar la concentración de algunas especies que reaccionan directamente con el peróxido de hidrógeno para liberar oxígeno. (8)

El iodo en esta reacción podrá actuar con su propia acción para formar intermediarios en el curso de su reversible oxidación a iodato.

Se han hecho muchos trabajos experimentales para tener una mayor información tanto de las oscilaciones como de la periodicidad.

En las experiencias hechas por Rice y Reiff, se concluye que la periodicidad era debida a la presencia de partículas finas como polvo, porque al purificar el peróxido de hidrógeno por destilación y al efectuar la operación se observaba que la periodicidad desaparecía.

COMPROBACION DE OSCILACIONES. Para comprobar las oscilaciones se han hecho experiencias espectrofotométricas y se han obtenido como resultado (Ver gráfica.)

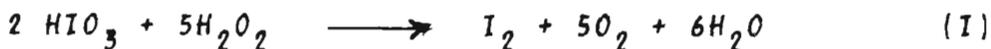


Absorción de la luz como una función del tiempo de 10 ml de solución estandar más 20 μ l de H_2O_2 al 30% a una longitud de onda de 460 $m\mu$.

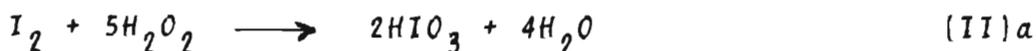
Al observar la gráfica revela que las oscilaciones no son de una naturaleza senosoidal, mas bien parece ser una relación de oscilaciones.

Estas oscilantes podrán ocurrir cuando dos procesos están unidos en tal forma que una cantidad A, producida en un primer proceso, es consumida parcialmente o totalmente en un segundo proceso cuando A pasa de un valor crítico. Relacionando lo dicho anteriormente en la gráfica y la reacción en sí, tendremos que en la sección de la gráfica que tiene una pendiente positiva representará la producción de la sustancia A (I), y la sección que presenta la pendiente negativa podrá representar el consumo de A (II).

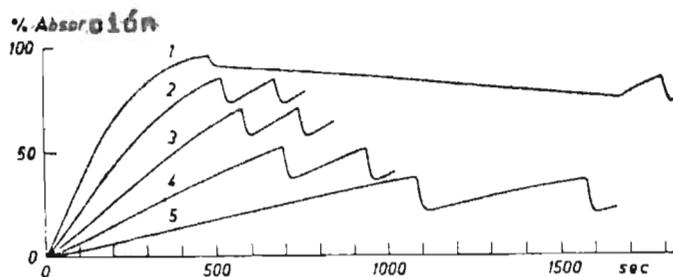
En la reacción de Bray, en el primer paso (I) el Iodo es producido por la reducción del iodato por el peróxido de hidrógeno.



En el segundo paso (II) habrá la oxidación del Iodo - por el peróxido de hidrógeno.



Pero hasta aquí no hay una explicación como el oxígeno



Efecto de la concentración del peróxido de hidrógeno en la reacción de oscilación. Agregando a 10 ml de solución estándar (1) - 500 (2) 300 (3) 200 (4) 100 (5) 50 μ l de H_2O_2 al 30%. En los casos del 2 al 5 se llevó hasta 10 ml con H_2O .

De esta experiencia se concluye que la concentración crítica del iodo esta relacionada con la concentración del peróxido de hidrógeno por una ecuación lineal.

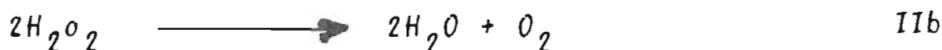
$$[I_2] = 1.8 \times 10^{-3} [H_2O_2]$$

En esta reacción el peróxido de hidrógeno actúa como un inhibidor de la reacción de ramificación en cadena, aunque es un reactivo.

La fase no periódica de esta reacción a altas concentraciones de peróxido de hidrógeno se supone que existe debido a que la reacción (II) es restringida pero no interrumpida totalmente.

Hay un estado estable donde la producción de Iodo por la reacción (I) es balanceada por el consumo en la reacción (II). Si esto es cierto la fase de no-periodicidad, da una oportunidad de estudiar las propiedades de la reacción (II). Dentro de las oscilaciones normales esta reacción se lleva a cabo sólo por unos pocos segundos. La interrupción de la fase de no periodicidad por la adición del peróxido de hidrógeno demuestra el efecto inhibidor del peróxido en la reacción.

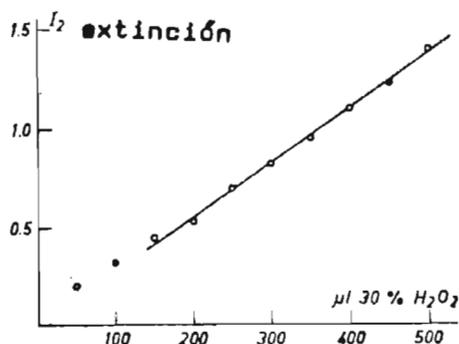
evoluciona cuando se consume el iodo. Para poder explicar lo anterior es necesario asumir que en la reacción (IIa) es acompañada por una disminución del peróxido de hidrógeno.



Las reacciones (IIa+b) tienen una notable propiedad, - que no pueden reaccionar cuando los reactivos tienen una adecuada concentración y solo se inicia cuando uno de los reactivos alcanza una concentración crítica. Esta propiedad se conoce que es característica para las reacciones de ramificación en cadena así se sugiere que la reacción (IIa+b) - es de este tipo. Se podrá interpretar que es una reacción que produce continuamente iodo y que en una reacción de ramificación en cadena se consume el iodo, cuando ha alcanzado una concentración crítica, pero esto no implica que habrá un sostenimiento de oscilaciones, pero si de acuerdo a los mecanismos teóricos presentados por Lotka dice que en este tipo de reacciones solo podrán ocurrir oscilaciones amortiguadas.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL PEROXIDO DE HIDROGENO. En las determinaciones experimentales de la influencia del peróxido de hidrógeno, se asume que la concentración no decrece significativamente al principio del experimento hasta el primer máximo (ver gráfica) la curva muestra las concentraciones de los pares I_2 y H_2O_2 para el cual el factor de "rama" es cero. La curva en una línea recta desde - el inicio (0.0).

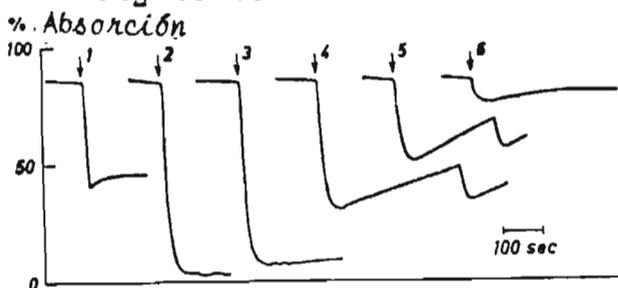
Extinción del iodo,
en la primera inflexión contra
el aumento de H_2O_2 .



REACCION ENTRE EL IODO PREFORMADO Y LA ADICION DE PEROXIDO.

Se tiene claro el efecto inhibitor del peróxido en la reacción (II), como también el periodo de inducción.

La curva experimental de la adición de las cantidades de peróxido es la siguiente:



Reacción entre el peróxido de hidrógeno y el iodo preformado. El iodo producido fué a partir de 10 ml de la solución estandar con 25 μ l de una solución 0.4M de KI. En los casos del 1 al 4 100 μ l de 0.6, 3, 15 y 30% de H_2O_2 fueron añadidos. En los casos 5 y 6 200 y 400 μ l de H_2O_2 fueron adicionados.

Algo inesperado se observó y fue que las curvas tienen un mínimo cuando se adicionaba pequeñas cantidades de peróxido, esto tiene su interpretación de la siguiente manera: Cuando el aumento del peróxido de hidrógeno es pequeño, este podrá ser consumido completamente por la reacción de cadena debido a que no hay efecto inhibitor del peróxido.

A medida que la reacción se efectúa hay una alta concentración en el centro de la cadena y esta concentración es considerablemente fija cuando todo el peróxido de hidrógeno ha sido consumido, finalizando la reacción en cadena. La regeneración del iodo es un resultado de la recombinación o disminución del centro de cadena después que cesa la reacción.

De las experiencias descritas antes se podrá decir que las oscilaciones del sistema químico estudiado son causadas por la acción intermitente de las reacciones en cadena y -

que involucran a radicales libres intermediarios (aunque experimentalmente no se han determinado).

Se podrá ampliar sobre la velocidad de formación de las especies de propagación de la cadena (centro de cadena) según Sewjonow para una reacción de ramificación de cadena podremos escribir.

$$\frac{dn}{dt} = \eta^{\circ} + (f-g)n$$

Donde η° es la velocidad espontánea de iniciación de la cadena. Las velocidades para los casos de la ramificación de cadena y terminación de la cadena, se asume que puede ser proporcional a la concentración del centro de cadena y las constantes de proporcionalidad son f y g . El factor $f-g$ es llamado factor de rama. Cuando el factor de rama es negativo la velocidad de la reacción en cadena es prácticamente cero. Cuando el factor de rama es positivo la reacción procede explosivamente. Las constantes de proporcionalidad f y g dependen de la concentración de uno o más reactivos y el signo del factor de rama, podrá entonces ser cambiado de negativo a positivo cuando la concentración de uno de los reactivos alcanza la concentración crítica.

G) REACCION DE BELOUSOV: además de la reacción oscilante de Bray existe otra reacción importante y es la de Belousov, cuya mezcla de reacción esta constituida por bromato de potasio, sulfato de cerio, ácido malónico y ácido sulfúrico diluido siendo el cambio en la concentración de los iones del cerio los que producen la oscilación (9).

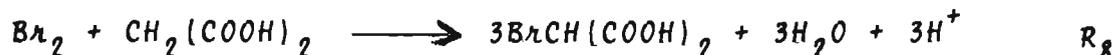
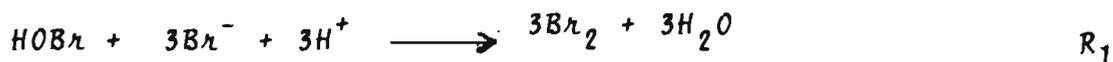
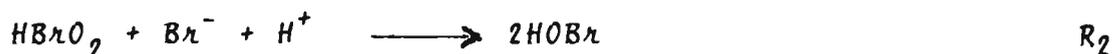
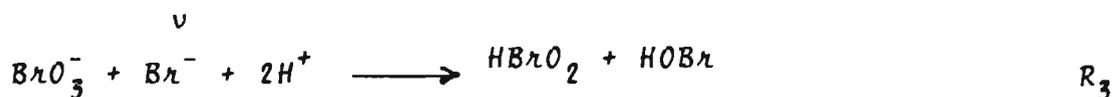
Esta reacción ha sido estudiada mucho más que la de Bray, existiendo un mecanismo con sus respectivas constantes.

Estudios potenciométricos de la reacción, con cantidades iniciales de KBr , presentan zonas bien definidas que al

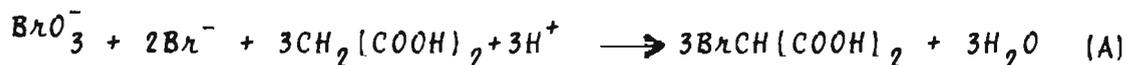
gunos investigadores las llaman periodos:

1. Período de Bray.
2. Período de Inducción.
3. Período de Bajo consumo de Bromo.
4. Período de rápido consumo de Bromo.
5. Período de lenta producción de Bromo.
6. Período de rápida producción de Bromo.

PERIODO DE BRAY (10). Este se presenta solamente cuando existe una concentración inicial de Br^- proveniente del KBr . Es evidente, que la concentración de Ce^{IV} no es significativa porque el fenómeno se presenta al iniciarse el proceso de reacción; pero son apreciables las concentraciones de bromato y ácido malónico. El proceso cinético está compuesto por cuatro reacciones que demandan un elevado y rápido consumo de Br^- . El período de vida media es de unos 8 segundos.

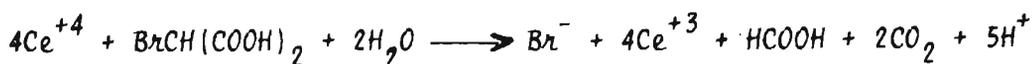


concluye en una bromación del ácido malónico.

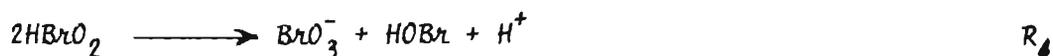
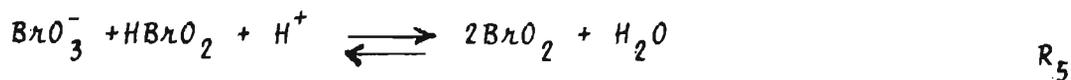


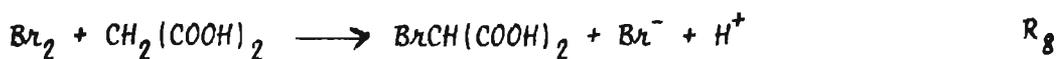
PERIODO DE INDUCCION.- El proceso general en este período es la bromación del ácido malónico considerando que ésta bromación ocurre por intervención catalítica de cerio; es evidente que este proceso es el resultado de una serie de reacciones intermedias sumamente complejas. Una de las características de este período es la presencia de concentraciones apreciables de Ce^{+4} y pequeñas concentraciones de Br^- y $BrCH(COOH)_2$. La inhibición del período por la presencia de $BrCH(COOH)_2$ en la solución reaccionante, parece establecer que la existencia de éste no se debe propiamente a la presencia de bromomalónico, sino a las reacciones que deben efectuarse para iniciar una etapa de bromación y desproporción de las sustancias participantes, a velocidades adecuadas.

PERIODO DE BAJO CONSUMO DE BROMO. En este período es significativa la presencia de Ce^{IV} y ácido bromomalónico, los cuales intervienen



en la producción del ion Br^- ; que se consume por un proceso similar al efectuado en el período de Bray. Las ecuaciones que corresponden a este período son:

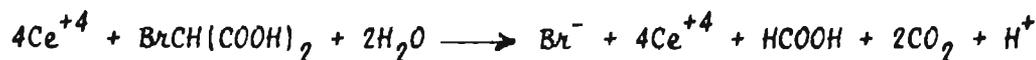




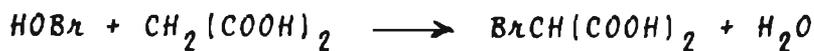
el Período de Consumo Rápido de Bromo es iniciado instantáneamente cuando la concentración de Br^- decae, debido a que el paso R_2 no es lo suficientemente largo y capaz para prevenir la generación autocatalítica del ácido bromoso en el proceso. (G).

El HBrO_2 formado es consumido en el paso R_4 y el HOBr participa en la bromación del ácido malónico $\text{R}_7 + \text{R}_8$ con el proceso total (B).

PERIODO DE LENTA PRODUCCION DE BROMO. Si la producción de bromo se efectúa por la reacción



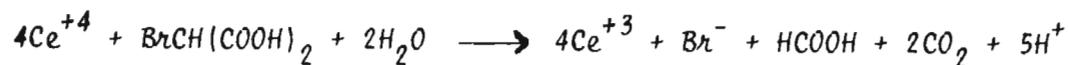
es probable que la producción de bromo sea lenta, cuando se bloquea la evolución del $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ por un retardo en la reacción de bromación



este fenómeno se observa en soluciones con baja concentración de ácido malónico y parece que el paso de formación del HOBr es el que determina el proceso de bromación. Este período es afectado cuando se tiene alta concentración de $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$.

PERIODO DE RAPIDA PRODUCCION DE BROMO. La diferencia de concentración de Br^- al inicio de los períodos de producción rápida de Br^- y consumo rápido de Br^- parecen depender de la

presencia de Ce^{+4} y ácido bromomalónico.



A esto se puede agregar que las elevadas concentraciones de Br facilitan una desaparición veloz de BrO_2 mucho más grande que su velocidad de regeneración autocatalítica.

Situación opuesta al proceso de consumo rápido de Bromo.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

A) DESCRIPCION.

Existen muchas reacciones teóricas oscilantes que al realizarlas experimentalmente no se obtiene ningún tipo de respuestas.

Generalmente estas reacciones se comprueban experimentalmente por los métodos analíticos de absorción y en una forma visible por los cambios en la coloración.

La reacción de Bray puede ser evidenciada por un cambio de coloración pero no se puede hacer un estudio en base a este cambio de color porque es muy poco visible, pero al añadirle otros reactivos que hacen que ese cambio sea bien visible se podrán hacer estudios en base a ese cambio.

Con estos reactivos se podrá visualizar los cambios de color hasta el aparecimiento del fondo que con el almidón añadido forma un complejo que refleja el color azul, de acuerdo a esto se podrán hacer los estudios del tiempo de duración del aparecimiento y desaparecimiento del color, el número de veces que puede ocurrir lo anterior, la influencia de las distintas cantidades de los reactivos añadidos.

Debido a estos reactivos adicionales, la coloración azul antes descrita, se notará en el fondo del recipiente que previene de unos impulsadores diminutos y dicho color se va difundiendo a través de la solución en una forma circular, al haber dos de estos impulsadores se van uniendo hasta desaparecer en uno solo; cuando hay grupos de estos impulsadores unos tendrán mas frecuencia que otros, el de mayor frecuencia envuelve al de menor frecuencia y forma una sola onda circular.

Estos impulsadores se podrán encontrar en la interface líquido-aire o líquido recipiente, siendo los de que se encuentran en esta última los más notables.

Cualquier partícula fina (polvo), que se encuentra en el recipiente o que caiga en él podrá actuar como un impulsador y por lo tanto dará origen a un sistema oscilatorio.

A medida que la reacción se desarrolla se notará la formación del yodo como una película en la superficie, habiendo un depósito de este en el fondo, a la vez hay una evolución más violenta del oxígeno que rompe la película del yodo eliminando parte de este.

B) TRABAJO DE LABORATORIO

Para hacer los estudios antes mencionados y evidenciar lo antes dicho es necesario preparar dos soluciones y las denominaremos A y B, preparándose de la siguiente manera:

Solución A: 9.4 ml de H_2SO_4 al 96%
237.0 ml de H_2O_2 al 30%
4.6 grms de $MnSO_4 \cdot H_2O$
diluir a un litro.

Solución B: 0.4 gms de almidón disperso en 140 ml
de NaOH 1 M.
27.4 grms de iodato de potasio.
10.4 grms de ácido malónico.
1.0 grms de benzoato de sodio.
diluir a un litro.

Después de preparadas las soluciones se deja en reposo por lo menos unas dos horas en un lugar oscuro y temperatura constante de $25^\circ C$.

PROCEDIMIENTO: Después de transcurridas las dos horas empezar a hacer las pruebas de la siguiente manera: medir 100 ml de la solución A y depositarla en un beaker de 250 - ml, luego medir 100 ml de la solución B y agregarla a la solución medida anteriormente.

Al mezclarse las dos soluciones estas son transparentes y transcurrido un tiempo (período de inducción) se empieza a observar los cambios de coloración en la solución. Después de ser la solución incolora aparece el color amarillo y luego cambia a azul y que desaparece volviendo el color azul y así sucesivamente, el período de oscilación se podrá tomar en la variación de cambio del color amarillo o del azul.

Se tomarán los tiempos de oscilación tres veces para cada oscilación y luego se sacará un promedio, luego se repite lo mismo 24 horas después.

INFLUENCIA Y CAMBIO DE REACTIVOS: para hacer este estudio es necesario hacer unos cambios en la preparación de las soluciones, para la influencia del sulfato de manganeso y la restitución de este por el sulfato de cerio, solo se altera la solución A y la B se deja igual y para la influencia del ácido malónico solo se varía la solución B y la solución A se deja igual.

Influencia del Sulfato de Manganeso - (Solución A)

Prueba	MnSO ₄ .H ₂ O	H ₂ SO ₄		H ₂ O ₂	
			96 %		30 %
1	4.6 gr	9.4 ml		257 ml	
2	3.25 gr	9.4 ml		257 ml	
3	2.44 gr	9.4 ml		257 ml	
4	2.03 gr	9.4 ml		257 ml	
5	1.63 gr	9.4 ml		257 ml	
6	1.22 gr	9.4 ml		257 ml	
7	1.00 gr	9.4 ml		257 ml	
8	0.90 gr	9.4 ml		257 ml	

INFLUENCIA DEL SULFATO DE CERIO (SOLUCION A)

Prueba	$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	H_2SO_4 90 %	H_2O_2 30 %
1	0.85 gr	9.4 ml	257 ml
2	0.76 gr	9.4 ml	257 ml
3	0.68 gr	9.4 ml	257 ml
4	0.59 gr	9.4 ml	257 ml
5	0.51 gr	9.4 ml	257 ml
6	0.42 gr	9.4 ml	257 ml
7	0.34 gr	9.4 ml	257 ml
8	0.25 gr	9.4 ml	257 ml
9	0.17 gr	9.4 ml	257 ml

INFLUENCIA DEL ACIDO MALONICO (SOLUCION B)

Prueba	Acido Malónico	Iodato de Potasio	Almidón	Benzoato de So dio
1	10.4 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
2	9.36 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
3	8.32 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
4	8.25 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
5	7.28 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
6	5.20 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
7	4.16 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
8	3.12 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
9	8.08 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr
10	1.04 gr	27.4 gr	0.4 gr	1.0 gr

Quando se han preparado las soluciones se hacen las pruebas como se describen anteriormente.

REACTIVOS UTILIZADOS

Perhydrol 30 %	MERCK	7210	para análisis
Acido Sulfúrico 96 %	MERCK	713	para análisis
Hidróxido de sodio	MERCK	6498	para análisis
Almidón	MERCK	1252	para análisis
Sulfato de Cerio	MERCK	2274	para análisis
Iodato de potasio	MERCK	5051	para análisis
Sulfato de Manganeso	RIEDEL	6628	para análisis
Benzoato de sodio	MATHE- SON	690	para análisis

MATERIALES

Balones Aforados de 1000 ml.

Beaker de 250 ml.

Probetas de 100 ml.

Cronómetros

C) DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

Los datos obtenidos están condensados en tablas, donde se coloca el tiempo total de reacción para cada cantidad de reactivo según el caso.

La primera tabla es la tabulación del tiempo de duración de las oscilaciones con las soluciones normales repetida tres veces con su promedio y tomado para el cambio de coloración para el azul y para el amarillo.

Para hacer el estudio se tomarán los cambios de color amarillo en to dos los casos.

CAMBIOS DE COLORACION DE AZUL A AZUL

PRUEBAS AZUL - AZUL

1	2	3	\bar{X}
4.2 Seg	5.1 Seg	4.8 Seg	4.7 Seg
4.3 "	4.92 "	4.44 "	4.55 "
4.4 "	4.26 "	4.50 "	4.39 "
5.1 "	4.92 "	4.74 "	4.98 "
6.36 "	5.88 "	5.46 "	5.74 "
9.48 "	7.92 "	7.50 "	8.30 "
12.72 "	12.72 "	12.90 "	12.81 "

CAMBIOS DE COLORACION DE AMARILLO A AMARILLO

PRUEBAS AMARILLO - AMARILLO

1	2	3	\bar{X}
5,1 Seg	5.1 Seg	4.86 Seg	4.98 Seg
4.32 "	4.62 "	4.44 "	4.46 "
4.44 "	3.90 "	4.26 "	4.20 "
4.50 "	4.08 "	4.50 "	4.36 "
5.88 "	4.80 "	5.52 "	5.40 "
6.96 "	6.36 "	7.26 "	6.86 "
12.36 "	8.52 "	12.30 "	11.06 "

TABLA # 1

INFLUENCIA DEL SULFATO DE MANGANESO.

Gr. de Sustancia	%	Nº de Oscila- ciones.	Tiempo de Preparac.	Tiempo <u>T</u> <u>tal.</u>
4.60 gr	100 %	7	2 horas	41.32 Seg.
3.25 gr	80 %	8	2 horas	37.82 Seg.
2.44 gr	60 %	7	2 horas	42.90 "
2.03 gr	50 %	9	2 horas	59.11 "
1.63 gr	40 %	24	2 horas	133.20 "
1.22 gr	30 %	49	2 horas	212.97 "
0.81 gr	20 %	21	2 horas	95.95 "

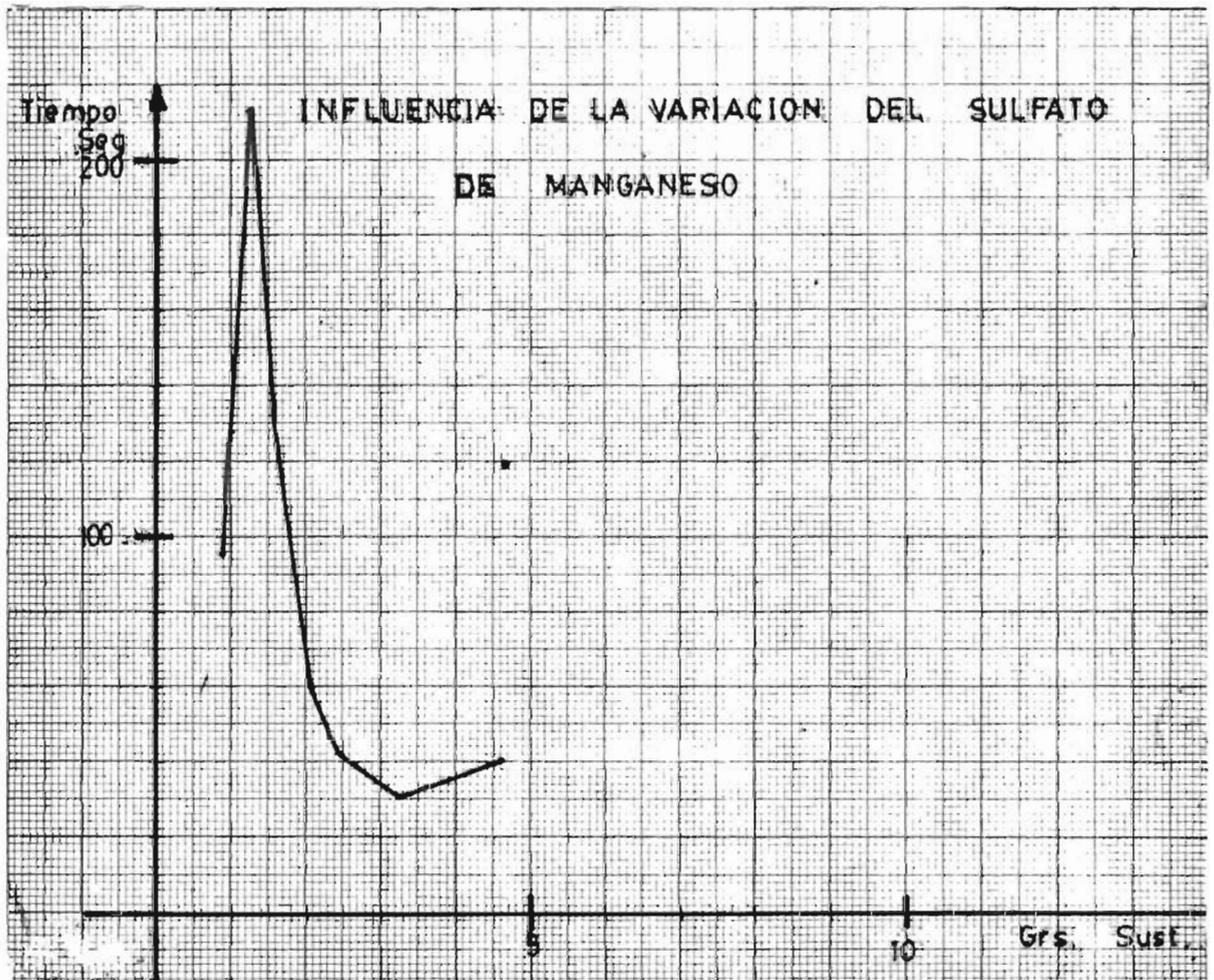
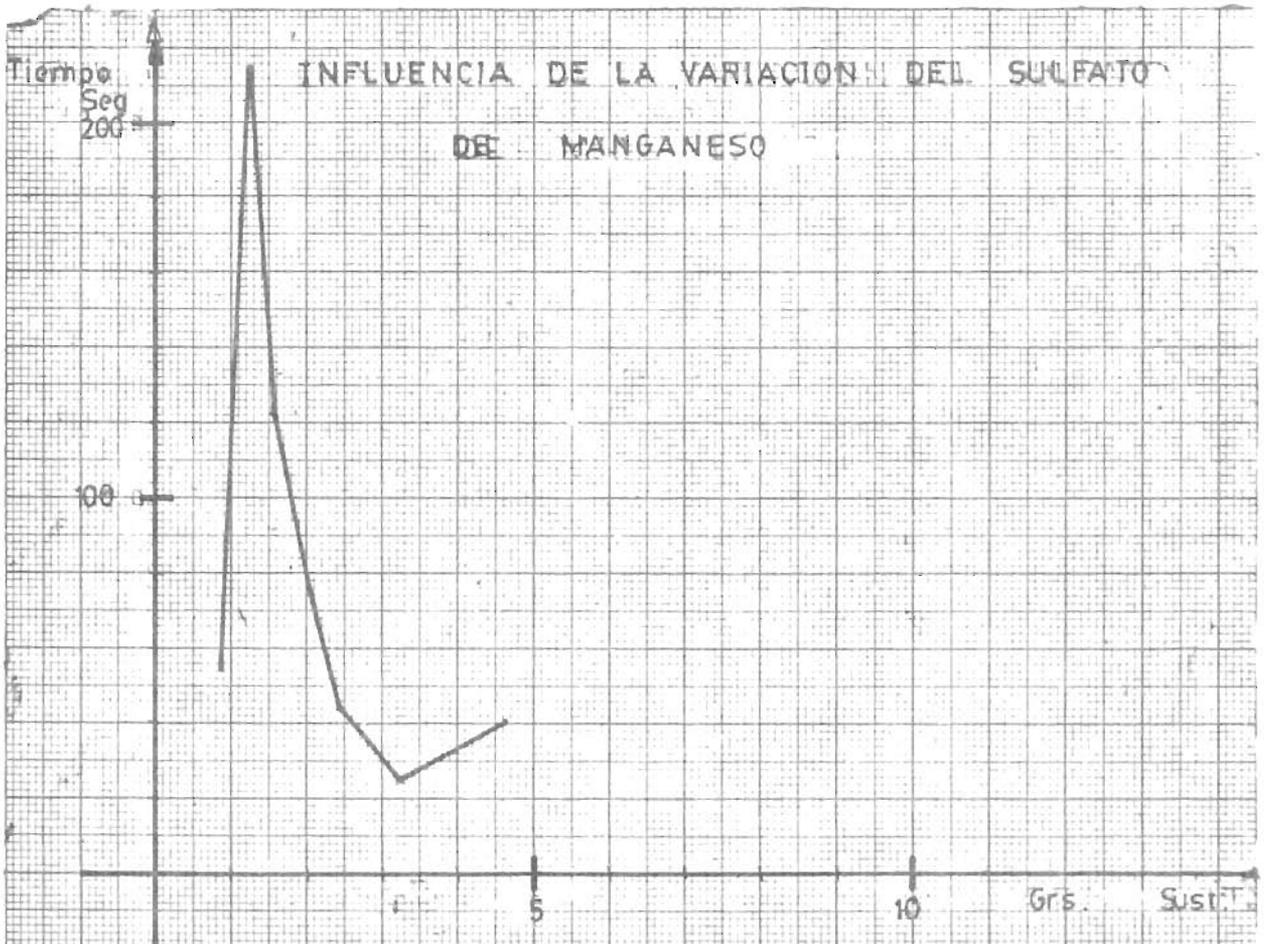


TABLA N° 2

INFLUENCIA DEL SULFATO DE MANGANESO

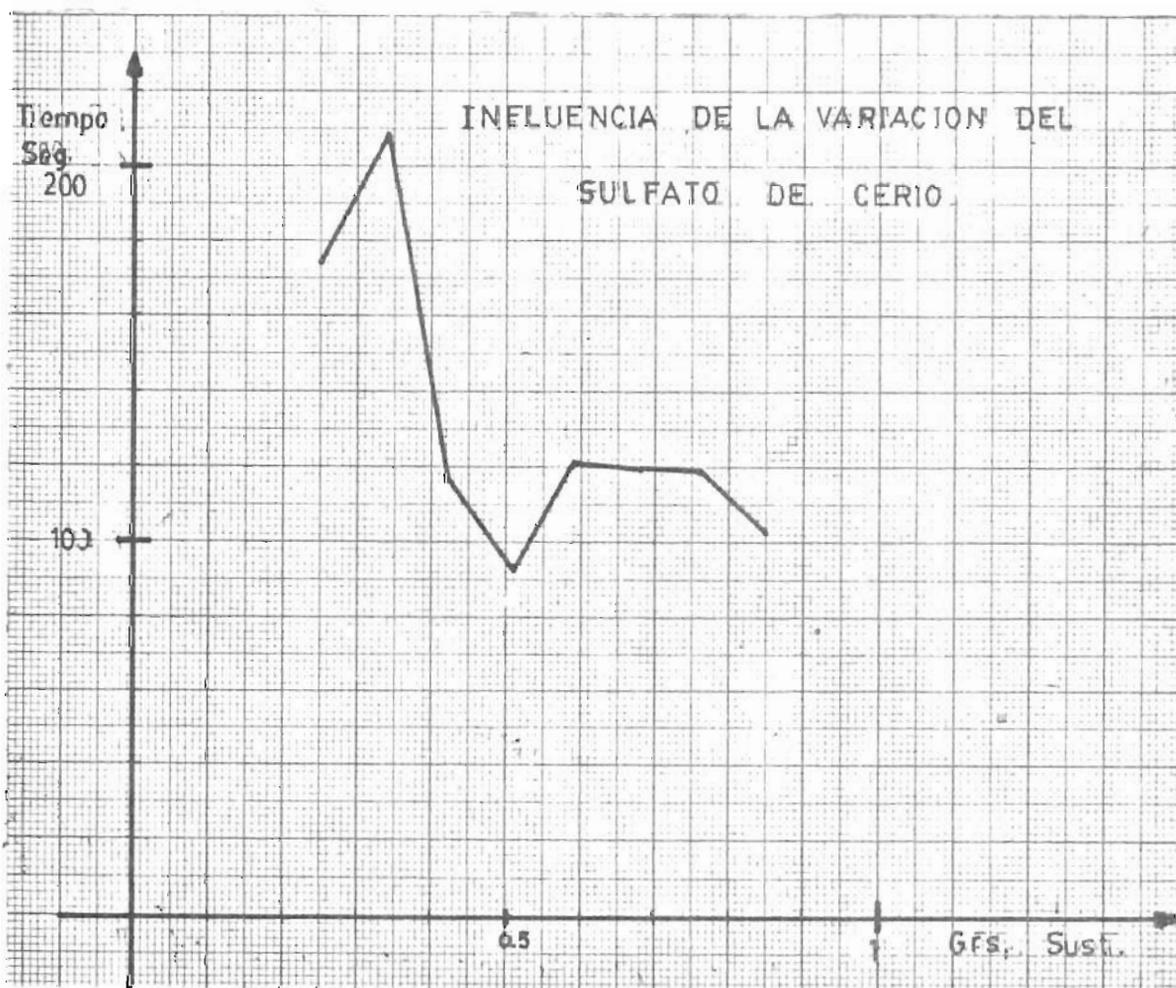
Gr. de Sustancia	%	N° de Oscilaciones.	Tiempo de Preparac.	Tiempo Total.
4.60 gr	100 %	7	24 horas	41.32 Seg.
3.25 gr	80 %	5	24 horas	24.97 "
2.44 gr	60 %	8	24 horas	40.40 "
2.03 gr	50 %	9	24 horas	74.16 "
1.63 gr	40 %	24	24 horas	123.30 "
1.22 gr	30 %	44	24 horas	215.25 "
0.81 gr	20 %	3	24 horas	34.49 "



T A B L A # 3

INFLUENCIA DEL SULFATO DE CERIO

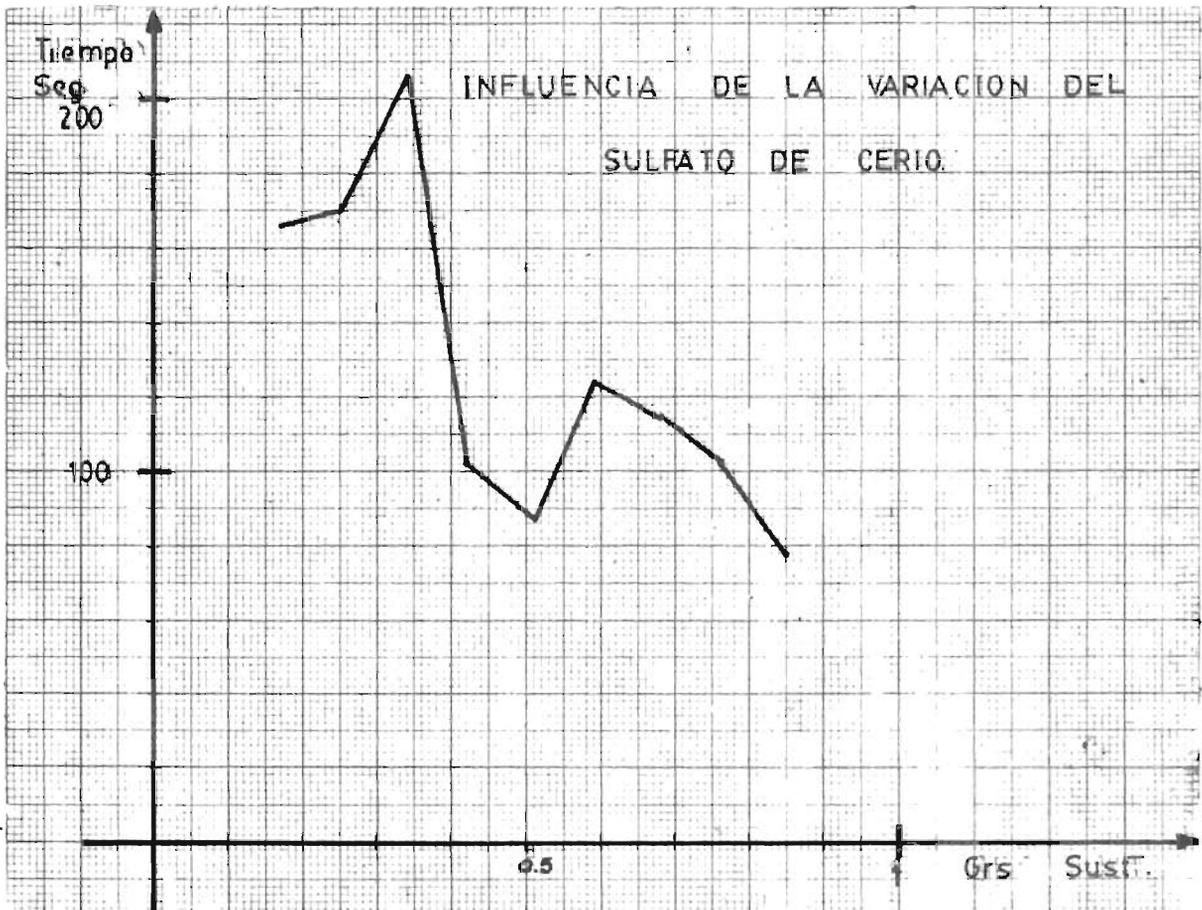
Gr. de Sustancia	%	N° de Oscilaciones.	Tiempo de Preparac.	Tiempo Total.
0.85 gr	100 %	13	2 horas	103.70 seg
0.76 gr	90 %	8	2 horas	119.40 "
0.68 gr	80 %	7	2 horas	119.80 "
0.59 gr	70 %	7	2 horas	121.65 "
0.51 gr	60 %	13	2 horas	93.29 "
0.42 gr	50 %	18	2 horas	116.13 "
0.34 gr	40 %	36	2 horas	208.88 "
0.25 gr	30 %	50	2 horas	174.59 "



T A B L A # 4

INFLUENCIA DEL SULFATO DE CERIO

Gr. de Sustancia	%	Nº de Oscilaciones.	Tiempo de Preparac.	Tiempo Total
0.85 gr	100 %	10	24 horas	79.25 seg
0.76 gr	90 %	7	24 horas	102.15 "
0.68 gr	80 %	7	24 horas	115.00 "
0.59 gr	70 %	7	24 horas	124.00 "
0.51 gr	60 %	13	24 horas	87.50 "
0.42 gr	50 %	18	24 horas	102.15 "
0.34 gr	40 %	36	24 horas	205.95 "
0.25 gr	20 %	50	24 horas	170.00 "
0.17 gr	10 %	50	24 horas	166.00 "



T A B L A # 5

EFFECTO DEL ACIDO MALONICO

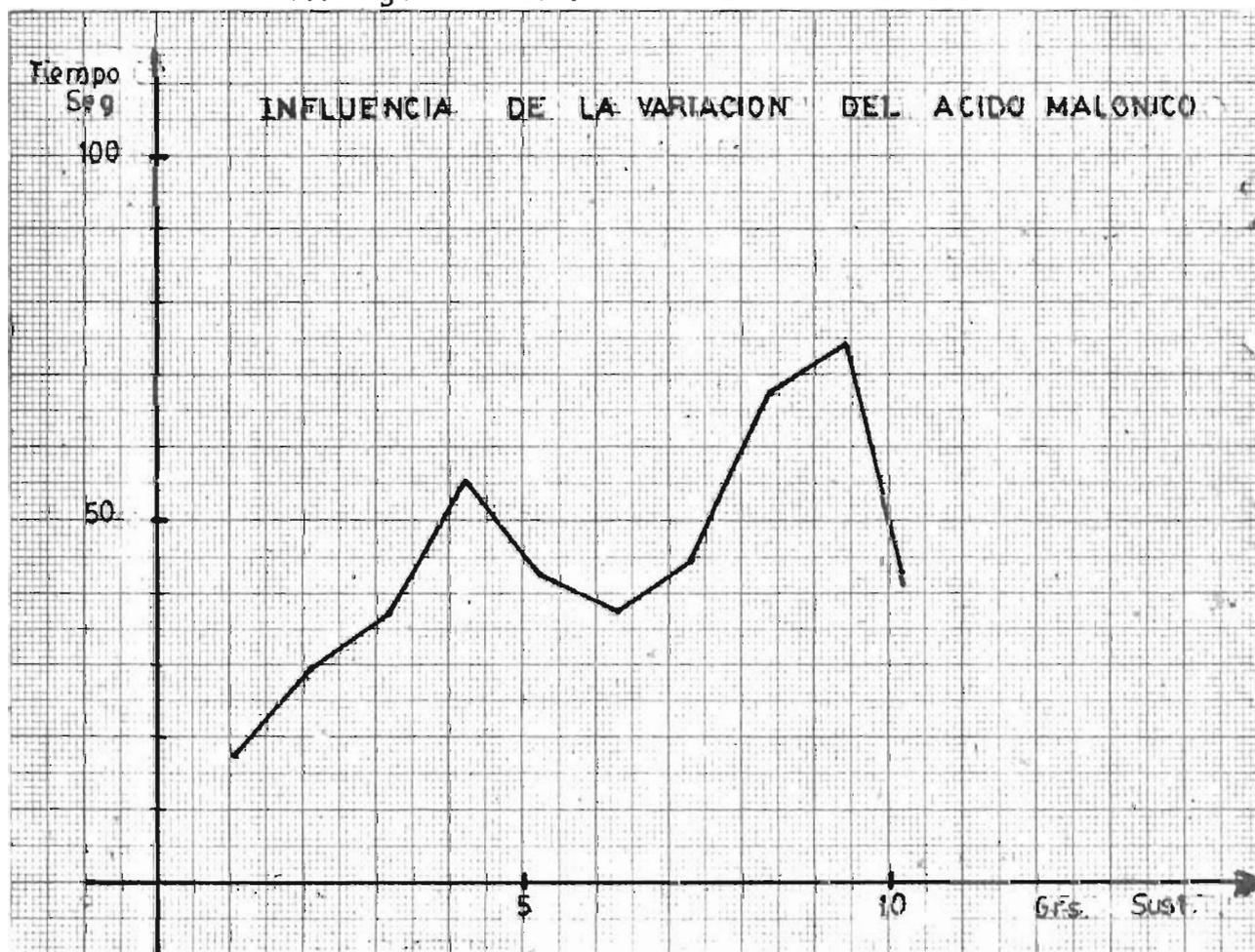
Gr. de Sustancia	%	N° de Oscilaciones	Tiempo Efectuada la Pr.	Tiempo Total.
10.40 gr	100 %	7	2 horas	41.32 seg
9.36 gr	90 %	13	2 horas	48.69 "
8.32 gr	80 %	12	2 horas	55.56 "
7.28 gr	70 %	10	2 horas	58.35 "
6.24 gr	60 %	10	2 horas	57.50 "
5.20 gr	50 %	9	2 horas	64.65 "
4.16 gr	40 %	8	2 horas	71.24 "
3.12 gr	30 %	5	2 horas	40.45 "
2.08 gr	20 %	4	2 horas	22.07 "
1.04 gr	10 %	2	2 horas	14.55 "



T A B L A # 6

EFFECTO DEL ACIDO MALONICO

Gr. de Sustancia	%	Nº de Oscilaciones	Tiempo de Ef. la Prueba.	Tiempo Total.
10.40 gr	100 %	7	24 horas	41.32 seg
9.36 gr	90 %	15	24 horas	74.48 "
8.32 gr	80 %	12	24 horas	67.14 "
7.28 gr	70 %	9	24 horas	44.70 "
6.24 gr	60 %	5	24 horas	37.95 "
5.20 gr	50 %	7	24 horas	42.87 "
4.16 gr	40 %	7	24 horas	55.23 "
3.12 gr	30 %	5	24 horas	37.23 "
2.08 gr	20 %	3	24 horas	29.55 "
1.04 gr	10 %	2	24 horas	17.55 "



CAPITULO III

A) COMENTARIOS Y CONCLUSIONES

Para la comprobación de la reacción de Bray se hicieron varias pruebas encontrándose que unas oscilaban y otras no, las pruebas que al principio se encontró que oscilaban su cambio de color lo efectuaban en una forma tenue, y su tiempo de duración era corto, a medida que se iba desarrollando la parte experimental se fueron obteniendo las oscilaciones con sus cambios de color bien definido y el tiempo de duración fué mayor. Este se obtuvo cuando al sistema original se le agregó el sulfato de manganeso y ácido malónico.

El método utilizado de tabular los tiempos de oscilación cuando se varían las cantidades de sulfato de manganeso y ácido malónico es bueno porque de los datos y gráficas se nota que no influyen en la reacción original, ayudando a ser visible la reacción y poder observar un sistema oscilante.

Obtenido estos resultados se estudió el efecto de la temperatura concluyéndose que la mejor temperatura de trabajo es la de 25°C porque a esta temperatura las oscilaciones son bien definidas y el tiempo de duración es adecuado para poderlo controlar, porque a temperaturas menores las oscilaciones no son bien definidas y a temperaturas mayores se definen bien, pero su tiempo de duración es muy corto.

Otro efecto similar es el que produce la agitación, haciendo que haya una producción violenta del oxígeno y por lo tanto no se puede medir el tiempo de oscilación.

Este es uno de los factores físicos que afecta a las oscilaciones porque al haber una mayor evolución de oxígeno hay mayor formación de oxígeno con rompimiento de la superficie de la capa de iodo formada y con remoción del mismo.

El comportamiento oscilatorio obtenido según las gráficas es de relación de oscilación y no senosoidal.

La adición del sulfato de manganeso, sulfato de cerio y

ácido malónico no tienen ningún efecto inhibitor en el sistema oscilante original garantizándose que hay una apropiada re-alimentación en la reacción.

También se garantiza la periodicidad con estos reactivos ya que se encuentra que dentro del rango del 30% al 40% se encuentran los valores máximos en el período de oscilación.

Es notable un tiempo de inducción que posiblemente es cuando se efectúa la iodación del ácido malónico con la respectiva formación del ácido iódico a partir de iodato de potasio existiendo una super saturación de iodo.

Por lo tanto deberá de existir un mecanismo de reacción que aún no está establecido, pero si deberá de contener reacciones de ramificación en cadena con radicales libres porque es necesario para que se efectúen las oscilaciones.

Se considera que la reacción estudiada es heterogénea porque se observan todos los efectos dados en la reacción de Bray.

B I B L I O G R A F I A

1. Degn, H. J. *Chem. Educ.* 49, 302 (1972).
2. Lotka, A. J. *I. Amer. Chem. Soc.*, 42, 1595 (1920).
3. Gray, B. F. *Trans. Faraday Soc.*, 66, 363 (1970).
4. Swartz, C. J. *J. Chem. Educ.* , 46, 309 (1969).
5. Higgins, J. *Ind and Eng. Chem.*, 59, (5) 19(1967).
6. Bray W. C. *J. Amer. Chem. Soc.* 43, 1268 (1921).
7. Peor, M. and Cullis, C., *Trans. Faraday Soc.*, 47, 616 (1951).
8. Degn, H., *Acta. Chem. Scan.*, 21, 1057 (1967).
9. Field R. J. *J. Chem. Educ.*, 49, 308 (1972).
10. Field R. J., KoRos E., and Noyes R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94, 8649 (1972).
11. Briggs T. S., Rauscher, W. C., *J. Chem. Educ.* 50 496 (1972).
12. Lefelhocz J. F., *J. Chem. Educ.*, 49, 312 (1949).
13. Moore, M. J., *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1098 (1949).
14. Mc Laughlin, E., Razett, W. R., *J. Chem. Educ.*, 49, 482 (1972).
15. Degn, H. Lindblad, P., *Acta. Chem. Scon.* 21, 791 (1967).
16. Anderson, J. M., *J. Chem. Educ.* , 59, 561 (1976).

17. Mc Daniel, D. H. Smoot, C. R., *J. Chem. Educ.*, 60
(1957).
18. Spangler, R. A., Snell, F. M., *Mature* 4787, 457 (1961).
19. Lardler, K. J. *Chemical Kinetics*, Mc Graw-Hill., New
York 1965.