

La química y el tiempo. Reacciones reloj

Coordinación:

Andoni Garritz
Glinda Irazoque
Vicente Talanquer

*Fernando Cortés**

PARA SABER...

¿Podemos los químicos explicar por qué algunas plantas abren sus flores, en preparación para el día, una hora antes de la salida del Sol cuando todavía reina la oscuridad? ¿O por qué animales que viven en la costa, como los cangrejos, moluscos y gusanos, acostumbran a seguir el ritmo de las mareas? Se ha observado que apenas se retira la marea y queda al descubierto el terreno donde habitan, estos animales salen y se apresuran a alimentarse. Pocos minutos antes del regreso de las olas desaparecen todos a la vez, enterrándose en la arena. Su reloj biológico es muy exacto y, más aún, resulta que viviendo en ambientes donde las mareas no los afectan, como los tanques de un acuario, continúan con ritmos de actividad sincronizados con ellas.

En otras palabras, ¿podemos los químicos contribuir en algo en la explicación del funcionamiento de estos relojes biológicos?

Intentando responder, tomemos el ejemplo de la síntesis de melatonina, la hormona producida en la glándula pineal que regula el inicio y el fin de la estación de apareamiento. La melatonina desempeña un papel fundamental en la sincronización de la reproducción con las condiciones más favorables para la supervivencia de la cría (Calandra, 1980). La síntesis de esta hormona se realiza durante la oscuridad, cuando la neurona adrenergética inervada al pinealocito produce un neurotransmisor, la norepinefrina, que cuando alcanza cierta concentración da inicio a la síntesis de melatonina. Durante el día la luz captada por el ojo produce una señal que es conducida por el sistema nervioso hasta la neurona adrenergética que inhibe la liberación de la norepinefrina y por tanto también se detiene la síntesis de melatonina. La actividad máxima se presenta entre las 2 am y las 4 am y disminuye casi en su totalidad entre las 9 am y las 8 pm (Devlin, 1992; Takahashi, 1993; Stehle, 1993).

El comportamiento de este reloj biológico es muy similar al de algunas reacciones químicas que muestran un cambio repentino en una propiedad de la mezcla de reacción como el pH o el potencial de electrodo debido al aumento en la concentración de uno de los productos; bajo ciertas condiciones de concentración inicial y temperatura, el cambio de la propiedad se da siempre en un mismo tiempo. Este tipo de reacciones puede compararse a un reloj despertador sin manecillas y con alarma visual: el observador no aprecia ningún cambio en el reloj hasta que la alarma se activa. Es por esto que se les llama REACCIONES RELOJ.

El que una reacción química funcione o no como un reloj

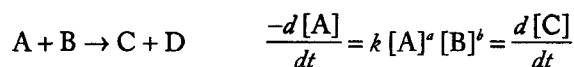
químico depende de la velocidad con la que los reactivos son consumidos en cada una de las etapas de la reacción (mecanismo de reacción) y que alguna de estas etapas provoque el cambio de la propiedad en el medio.

Al hablar de mecanismo de reacción, ingresamos naturalmente al campo de la cinética química, que estudia la variación de las concentraciones de productos o de reactivos con respecto al tiempo en las reacciones químicas. La velocidad de una reacción se define en términos del número de moles de un producto formado o de un reactivo consumido por unidad de tiempo. Conociendo la velocidad se puede predecir la rapidez con la que la reacción se desplazará a su estado de equilibrio (Levin, 1981).

En ingeniería química se utilizan las velocidades de reacción, junto con las operaciones físicas del proceso, para el diseño de reactores de los que saldrán productos que utilizamos en la vida diaria como plásticos, telas, medicinas, etcétera. En un proceso bioquímico, las velocidades de las reacciones enzimáticas se ajustan con precisión para satisfacer las necesidades energéticas de las células o de un sustrato.

La posibilidad de controlar el tiempo de las reacciones está abierta, ya que sabemos que éste depende, por un lado, de la concentración de los reactivos, la temperatura y la presión y, por otro, de la presencia o no de un catalizador. Todos estos factores se encuentran bajo nuestro control de tal forma que podemos decidir en qué momento y con qué rapidez deseamos que se desencadenen los procesos de nuestro interés.

La velocidad de una reacción a menudo es proporcional a las concentraciones de los reactivos elevados a cierta potencia: (Levin, 1981).



donde $d[A]/dt$ es una medida de la rapidez del proceso y k es la constante de velocidad, independiente de las concentraciones pero dependiente de la temperatura. Esta última expresión se conoce como la ecuación de velocidad de la reacción. La potencia a la cual se eleva la concentración de uno de los componentes en la ecuación de velocidad es llamada orden de reacción y se determina experimentalmente; el orden global de la reacción es la suma de los exponentes de las concentraciones de todos los reactivos. Así, para las reacciones de orden cero, la ecuación de velocidad no depende de las concentraciones de los reactivos; en las reacciones de primer orden la ecuación depende de la concentración de uno de los reactivos elevado a la primera potencia; en

*Estudiante de la Facultad de Química, UNAM.

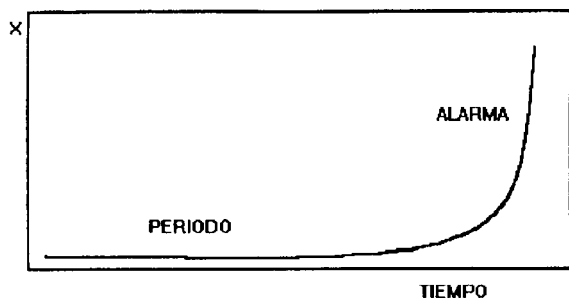


Figura 1. Modelo de una reacción reloj. Se observa el cambio de la propiedad en el tiempo. La región constante es el periodo y en el cambio drástico se presenta la alarma del reloj.

las de segundo orden el proceso depende de las concentraciones de dos reactivos o de uno solo elevado a la segunda potencia, y así sucesivamente.

Cada reacción reloj tiene un orden, una constante y un mecanismo de reacción diferentes que le confieren a cada una sus características. Pero todas son similares en presentar una primera fase en la que cierta propiedad permanece constante, lo que se denomina periodo del reloj, y una segunda en la que la propiedad cambia repentinamente; en este momento, la alarma del reloj es activada, por lo que un reloj químico puede compararse también con una titulación ácido-base o redox. Estas variaciones se pueden detectar por medio de indicadores o a través de un pHmetro o un potenciómetro. A pesar de que la propiedad cambiante permanece constante durante el periodo del reloj, el producto de la reacción se forma desde el mezclado inicial hasta alcanzar una concentración tal que provoca un cambio notorio en el medio (figura 1).

Hay varios ejemplos de estas reacciones: la clásica reacción de yodo con todas sus variantes, la hidrólisis del 2-cloro-2-metilpropano, la condensación aldehído-cetona, la reacción de formaldehído con bisulfito (Shakhashiri, 1992), la oxidación del verde de bromocresol (Pickering, 1987) y las impresionantes reacciones quimiluminiscentes (White, 1957).

Cuando se intenta reproducir en el laboratorio alguna de estas reacciones, los resultados sorprenden por su fácil manejo experimental y el impacto visual que se tiene cuando se activa la alarma, características que las hace atractivas experiencias de cátedra y lugar de encuentro con la cinética química y la biología. Como muestra baste presentar dos botones.

EXPERIMENTAR...

En lo primero que piensan los químicos cuando escuchan el término REACCIÓN RELOJ es en la reacción de yodo, debido a que es fácilmente reproducible y presenta un cambio de color repentino y uniforme que la hace atractiva y, como veremos más adelante, muy versátil.

En esta reacción la propiedad que varía es el potencial de electrodo, y se utiliza como indicador almidón.

Para poner en marcha este reloj es necesario preparar tres disoluciones (Shakhashiri, 1992):

Disolución 1: 0.1 M KIO₃. Se disuelven 21.4 g de KIO₃ en 800 mL de agua destilada, llevando después a un volumen de un litro.

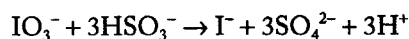
Disolución 2: Disolución de almidón al 1%. Ponga 10 g de almidón soluble en 20 mL de agua destilada y agite hasta conseguir una suspensión homogénea. Mezcle con 500 mL de agua destilada hirviendo y afora a un litro con agua destilada.

Disolución 3: 0.25 M NaHSO₃. Se disuelven 26 g de NaHSO₃ (o 24 g de Na₂S₂O₅, metabisulfito de sodio) en 600 mL de agua destilada y posteriormente se afora a un litro.

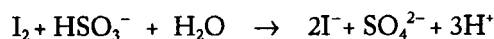
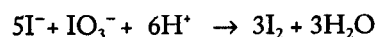
Y se presenta en un vaso de precipitados de 400 mL en el cual se mezclan 100 mL de la disolución 1, 50 mL de la disolución 2 y 100 mL de agua destilada. En otro vaso de precipitados de 600 mL se colocan 20 mL de la disolución 3 y 130 mL de agua destilada. La reacción inicia cuando la disolución del primer recipiente se vierte en la del vaso de 600 mL y, en este momento, se comienza a contar de uno en uno cada segundo hasta que el color de la mezcla vire de incoloro a azul oscuro. Este experimento puede repetirse varias veces, una tras otra, para verificar que a una concentración determinada, el tiempo de cambio es el mismo. El resultado es muy impresionante (figura 2).

En función del objetivo didáctico que se tenga, se encuentran en la literatura diferentes formas de presentar esta reacción. Se puede manejar al ritmo de la obertura de Guillermo Tell (Brice, 1980) o hasta en una botella de refresco de cola, a la que se le denomina *cola clock* (Russell, 1987).

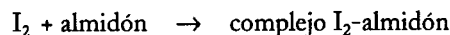
El mecanismo que activa este reloj está compuesto por un conjunto de reacciones. La primera es la reacción redox en la que el yodato oxida al bisulfito produciéndose yoduro y sulfato (Lambert, 1984),



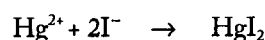
Después, el yodato no consumido en el paso anterior reacciona con el yoduro para formar yodo, que en presencia de bisulfito es reducido a yoduro.



El almidón que se usa como indicador de la reacción forma un complejo con el I₂, pero la reacción I₂ → I⁻ por acción del bisulfito es más rápida que la de formación del complejo I₂-almidón y, por lo tanto, se produce I⁻ hasta que el bisulfito se agota y, en este momento se inicia la formación del complejo I₂-almidón de color azul-negro.



Si en lugar del almidón se utiliza una sal de mercurio como indicador, se forma un precipitado color naranja de HgI₂. Este precipitado aparece repentinamente cuando el producto de las concentraciones [Hg²⁺][I⁻] sobrepasa por mucho al producto de solubilidad del HgI₂.



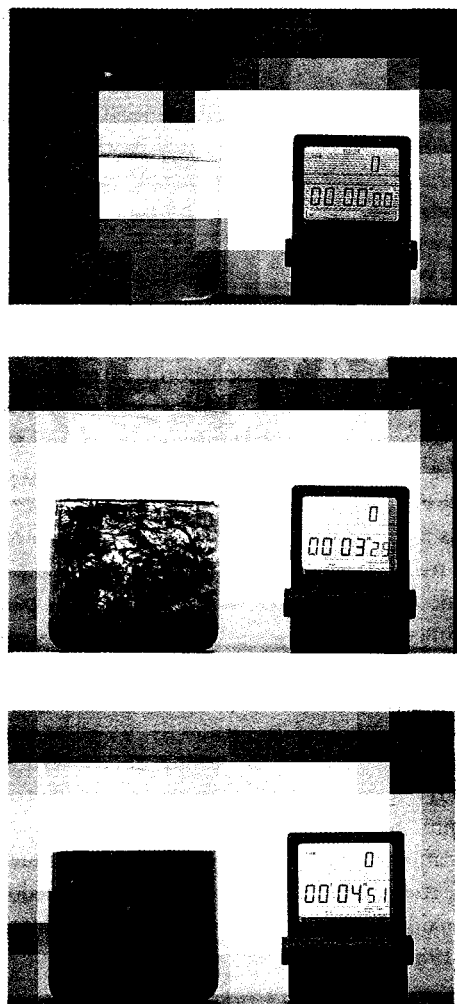


Figura 2. Reacción reloj de yodo.

El segundo botón elegido es la reacción reloj de formaldehído; no es tan vistosa como la anterior, pero es un buen ejemplo que propicia un primer contacto muy grato con la cinética química. Es fácil de manejar en el laboratorio y el análisis de resultados es sencillo. Este reloj requiere preparar tres disoluciones para funcionar:

Disolución 1 (indicador): 1g de fenolftaleína disuelto en una mezcla de 50% etanol-agua destilada.

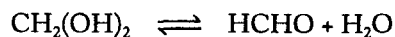
Disolución 2: Un litro de agua destilada que contiene 18 g de bisulfito de sodio (NaHSO_3) y 1.6 g de sulfito de sodio anhidro (Na_2SO_3) lo que da un cociente molar [bisulfito]/[sulfito] igual a 14 además de 3.7 g de etilendiaminotetracetato (EDTA).

Disolución 3: 90 mL de una disolución al 30% de formaldehído aforados a un litro de disolución con agua destilada.

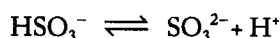
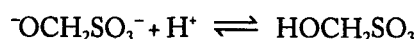
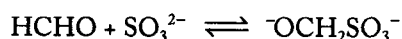
El experimento se realiza colocando 200 mL de agua en dos recipientes. En el primero de ellos se agrega 1 mL de la disolución 1 más 5 mL de la disolución 2, y en el segundo se agregan 5 mL de la disolución 3. El contenido de estos dos recipientes se mezcla en un tercero de capacidad suficiente y se inicia el conteo

del tiempo hasta que la disolución cambie de incoloro a color bugambilia (figura 3).

En el reloj de formaldehído sucede lo siguiente: el formaldehído en medio acuoso presenta un equilibrio con el metilenglicol. Esta deshidratación es el paso que controla la velocidad de la reacción (Burnett, 1982; Warnek, 1989):



El formaldehído reacciona con el sulfito produciendo un intermediario que en medio ácido forma el sulfonato de hidroximetano. El medio ácido es proporcionado por el equilibrio bisulfito-sulfito.



Al disminuir la concentración de sulfito (especie atacante del formaldehído), el equilibrio bisulfito-sulfito se desplaza hacia la derecha, produciendo sulfito y H^+ ; este último neutraliza al intermediario. Cuando la concentración de H^+ disminuye, el intermediario es neutralizado con protones del agua y, como consecuencia, el pH de la disolución se eleva provocando el cambio de color.

Para conocer cómo influyen las concentraciones en el tiempo que tarda la reacción, se pueden realizar varias mediciones manteniendo constante el volumen añadido de la disolución 2 y variando en cada prueba el volumen de la disolución 3. Después se mantiene constante el volumen de la disolución 3 y se varía el de la disolución 2. De esta manera se construye una tabla de mililitros agregados, concentración inicial de los reactivos y tiempo que tarda la reacción (Tabla 1).

Se aprecian tendencias generales, como que al aumentar la concentración de formaldehído en la disolución el tiempo en que transcurre la reacción disminuye y al incrementar la concentración de bisulfito aumenta el tiempo en que se activa la alarma del reloj, siempre manteniendo constante el cociente molar bisulfito/sulfito.

El cálculo del orden y la constante de reacción se puede hacer por el método de velocidades iniciales (Cassen, 1976), ya que se conocen las concentraciones iniciales de reactivos y el tiempo en el que la disolución cambia de color. Este método asume que la reacción entre los reactivos A y B es de la forma:



Y su ecuación de velocidad está dada por:

$$(2) \quad v = \frac{dx}{dt} = k[\text{A} - x]^a [\text{B} - x]^b$$

donde x es la concentración de los reactivos que se consume en un tiempo t , A y B son las concentraciones iniciales de los reactivos; k es la constante de velocidad y los exponentes a y b son los órdenes a determinar.

Tabla 1. Tabla de volúmenes, concentraciones de reactivos y tiempo final para la determinación del orden y la constante de reacción de formaldehído.

| BISULFITO (disolución 2) | | FORMALDEHÍDO (disolución 3) | | TIEMPO |
|-----------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|------------|
| Volumen (mL) | Concentración (x 10 ⁻³ M) | Volumen (mL) | Concentración (x 10 ⁻³ M) | (segundos) |
| 5 | 2.23 | 5 | 1.41 | 42 |
| 5 | 2.23 | 10 | 2.82 | 20 |
| 5 | 2.23 | 15 | 4.23 | 13 |
| 5 | 2.23 | 20 | 5.64 | 10 |
| 5 | 2.23 | 25 | 7.05 | 8 |
| 5 | 2.23 | 30 | 8.46 | 6 |
| 0.625 | 0.28 | 5 | 1.41 | 4 |
| 1.25 | 0.56 | 5 | 1.41 | 8 |
| 2.5 | 1.12 | 5 | 1.41 | 18 |
| 5 | 2.23 | 5 | 1.41 | 42 |
| 10 | 4.46 | 5 | 1.41 | 94 |
| 15 | 6.69 | 5 | 1.41 | 154 |
| 20 | 8.92 | 5 | 1.41 | 231 |
| 25 | 11.2 | 5 | 1.41 | 385 |

Hay que considerar también que el vire del indicador se da antes de que el avance de la reacción sea significativo, lo que implica suponer, por un lado que x es pequeña comparada con la concentración de A o de B y, por otro, que la velocidad de la reacción es proporcional al inverso del tiempo; de esta forma la ecuación de velocidad se simplifica a:

$$(3) \quad v = k[A]_0^a [B]_0^b = \alpha \left(\frac{1}{t} \right)$$

Utilizando logaritmos se obtiene:

$$(4) \quad \log v = a \log k [A]_0 + b \log [B]_0 = \log \alpha + \log \left(\frac{1}{t} \right)$$

Al tener fija la concentración de A y variar la concentración de B se puede graficar el $\log (1/t)$ (considerando $\alpha = 1$) contra el $\log [B]$ y obtener b por regresión lineal. De igual modo se obtiene a y luego se puede calcular k por sustitución en la ecuación (4) (figuras 4 y 5).

De esta manera se encuentra que la reacción es de primer orden con respecto al formaldehído y de orden -1 con respecto al bisulfito.

El indicador de la reacción puede cambiarse por una mezcla de timolftaleína y *p*-nitrofenol y se obtiene un cambio de color de oro a verde. Si se utiliza *p*-nitrofenol con fenolftaleína hay un cambio de incoloro a oro, para finalizar en violeta (Fortman, 1991).

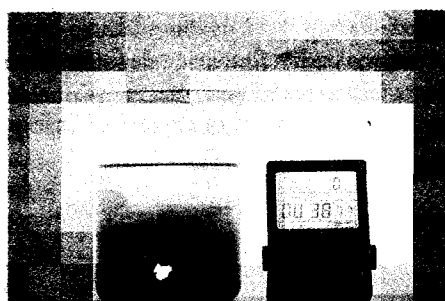
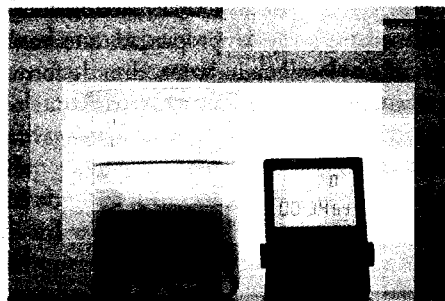
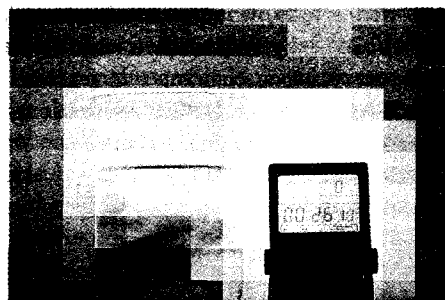
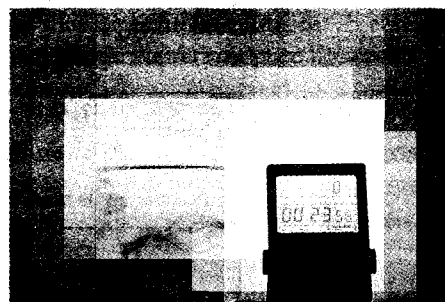
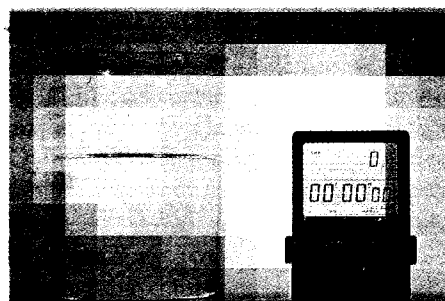


Figura 3. Reacción reloj de formaldehído. Con una concentración de $4.46 \times 10^{-3} M$ de bisulfito de sodio y $2.82 \times 10^{-3} M$ de formaldehído.

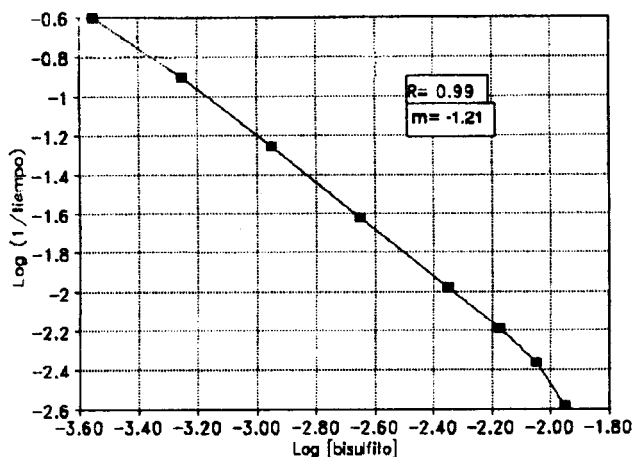


Figura 4. Gráficas de tiempo contra concentración de bisulfito, manteniendo constante la concentración de formaldehído. Se observa que el orden con respecto al bisulfito es de -1.

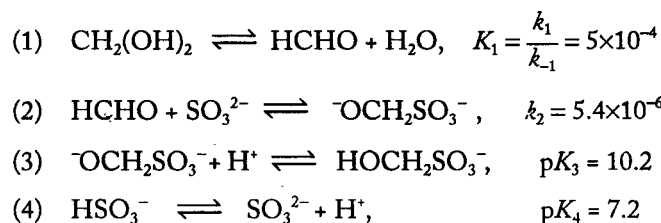
En los dos ejemplos mostrados, pero sobre todo en la reacción de formaldehído, es importante preparar las disoluciones poco antes de usarlas y utilizar reactivos lo más puro posibles. Si se requiere exactitud en el tiempo de reacción es necesario burbujear argón para eliminar el oxígeno antes de agregar el EDTA, para evitar la oxidación de las disoluciones.

Sin lugar a dudas, sería más agradable que el fin de nuestra clase estuviera marcado por un cambio de color y no por la presencia de un colega desesperado en la puerta del salón.

... Y SIMULAR

Para construir la simulación de una reacción reloj es necesario conocer su mecanismo y la propiedad que varía durante la reacción. Hemos seleccionado la reacción de formaldehído con bisulfito de sodio que produce sulfonato de hidroximetano (SHM, HOCH₂SO₃⁻) porque su mecanismo es bien conocido y la propiedad cambiante es el pH. Como se mencionó en la sección EXPERIMENTAR, aunque la producción de SHM se inicia desde que se mezclan los reactivos, el pH cambia drásticamente cuando la concentración del producto alcanza un valor determinado. Nuestro problema central consiste en predecir cómo varía la concentración de SHM a través del tiempo y la forma en que su presencia afecta el pH del medio.

El mecanismo para la formación de sulfonato de hidroximetano involucra cuatro reacciones básicas (Warneck, 1989):



La segunda reacción nos permite escribir la ecuación de velocidad para producir SHM:

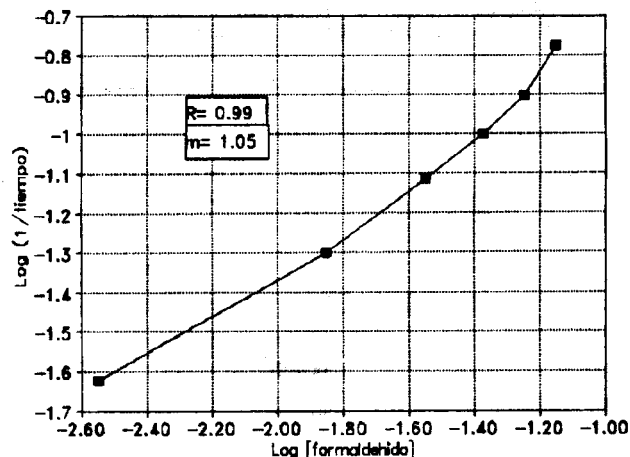


Figura 5. Gráficas de tiempo contra concentración de formaldehído, manteniendo constante la concentración de bisulfito. Se observa que el orden con respecto al formaldehído es de 1.

$$(5) \frac{d(\text{SHM})}{dt} = k_2[\text{HCHO}][\text{SO}_3^{2-}]$$

mientras que para el consumo del formaldehído, las reacciones 1 y 2 conducen a:

$$(6) \frac{d(\text{HCHO})}{dt} = k_1[\text{CH}_2(\text{OH})_2] - (k_{-1} + k_2[\text{SO}_3^{2-}])(\text{HCHO})$$

Si suponemos que la concentración de formaldehído no cambió en el tiempo (hipótesis del estado estacionario), de la relación anterior tenemos:

$$(7) [\text{HCHO}] = \frac{k_1[\text{CH}_2(\text{OH})_2]}{k_{-1} + k_2[\text{SO}_3^{2-}]}$$

en esta ecuación cuando $k_{-1} \gg k_2[\text{SO}_3^{2-}]$, el HCHO está en equilibrio con su hidrato y la velocidad de formación de SHM será proporcional tanto a $[\text{CH}_2(\text{OH})_2]$ como a $[\text{SO}_3^{2-}]$. Pero cuando $k_2[\text{SO}_3^{2-}] \gg k_{-1}$ la velocidad de formación de SHM y la del consumo del HCHO se convierten en:

$$(8) \frac{d(\text{SHM})}{dt} = k_1[\text{CH}_2(\text{OH})_2] = -\frac{d(\text{HCHO})}{dt}$$

Integrando esta última ecuación y tomando en cuenta que $[\text{CH}_2(\text{OH})_2]_0 = [\text{CH}_2(\text{OH})_2] + [\text{SHM}]$, se tiene la ecuación buscada que nos indica la concentración de SHM a cada momento:

$$(9) [\text{SHM}] = k_1[\text{CH}_2(\text{OH})_2]_0 (1 - \exp(-k_1 \Delta t))$$

A partir del balance de masa para el azufre en el medio

$$(10) [\text{S}]_0 = [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{SHM}]$$

y del balance de electroneutralidad

$$(11) [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] + 2[\text{SO}_3^{2-}] + [\text{SHM}] + [\text{OH}^-]$$

podemos generar la relación

$$(12) \quad ([Na^+] - [S]_0 + K_4)[H^+]^2 -$$

$$K_4(2[S_{IV}]_0 - [Na^+] - [SHM] + Kw/K_4)[H^+] - KwK_4 = 0$$

donde $K_4 = [H^+][SO_3^{2-}]/[HSO_3^-]$ y $Kw = [H^+][OH^-]$, esto nos permite estimar el pH como función de la concentración de SHM (obtenida de la ecuación (9)).

El programa que presentamos inicia con la introducción por parte del usuario de las concentraciones iniciales de formaldehído (a), bisulfito (b) y sulfito (c). Se tienen incluidas las constantes de equilibrio de bisulfito y del agua (K_4 , Kw), y la constante de velocidad de la formación de SHM (K_1). El programa calcula el azufre total inicial (S) y el sodio total inicial (Na) que se utilizarán en la ecuación que describe el pH.

La simulación se realiza a través de un ciclo donde se calcula la concentración de SHM (SHM) como función del tiempo (t) por medio de la ecuación (9). Con este dato se obtiene la concentración de H^+ (H) al resolver la ecuación de segundo grado descrita por la relación (12) y por último se conoce el pH (pH). En el momento en que el pH es igual a 8.4 (valor de pH en el que la fenolftaleína vira de color) se detiene un cronómetro (t_c) y cambia de blanco a rosa el color del vaso en la pantalla. El programa se detiene cuando el pH es mayor o igual que 12.

Así como podemos monitorear la reacción reloj en el laboratorio con un potenciómetro o un pHmetro, en la simulación el seguimiento de la reacción reloj se realiza con una gráfica de pH contra tiempo que aparece en la pantalla y se construye durante la simulación. En esta gráfica se observa una zona en donde se mantiene el pH entre 6 y 7 que se corresponde al periodo del reloj, para luego tener un cambio brusco en la pendiente, donde se presenta la alarma del reloj y el consecuente cambio de color de la parte interior de un diagrama que representa el vaso donde se realiza la reacción reloj.

En la simulación tenemos la posibilidad de cambiar a nuestro gusto las concentraciones iniciales de los reactivos y así conocer cómo influyen cada una de ellas en los resultados (figura 6). Por ejemplo, si cambiamos el valor del cociente de las concentraciones iniciales de bisulfito y sulfito ($[bisulfito]/[sulfito]$) de 1 a 16, se observa que el tiempo en que finaliza la reacción aumenta, así como que el pH inicial disminuye (Warneck, 1989).

Para saber qué tanto se acerca la simulación propuesta a la realidad del laboratorio, podemos introducir al programa las concentraciones iniciales de los reactivos utilizadas en la sección EXPERIMENTAR (con $[bisulfito]/[sulfito] = 14.7$) y comparar el tiempo obtenido en la experimentación con el calculado por el programa. Se observa que a mayor concentración inicial de formaldehído la diferencia entre los tiempos experimentales y calculados por la simulación, es mínima. Esta diferencia aumenta al ir disminuyendo la concentración de formaldehído.

Tenemos otra comparación entre el programa y el experimento. Si calculamos el orden de reacción utilizando el método expuesto en la sección EXPERIMENTAR y los datos obtenidos en la simulación, se encuentra que la reacción de Cassen es de primer

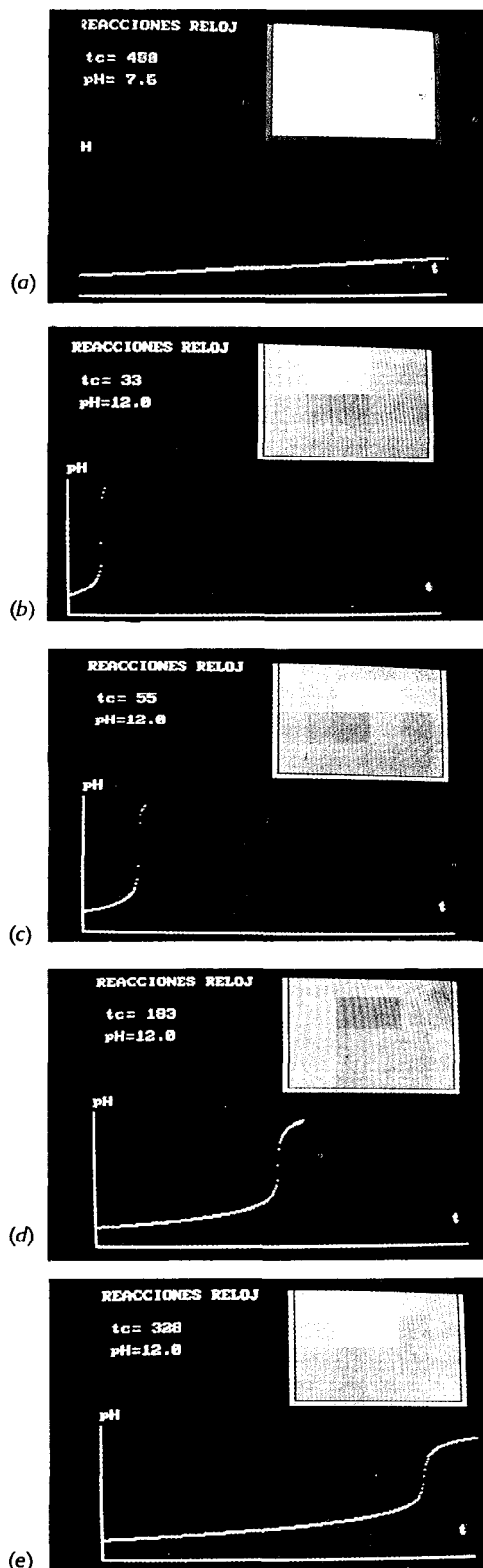


Figura 6. Simulación de la reacción de formaldehído. a) Color del vaso antes del mezclado de los reactivos; b) 0.8M de formaldehído, 0.125M de bisulfito, 0.025M de sulfito; c) 0.5M de formaldehído, 0.125M de bisulfito, 0.025M de sulfito; d) 0.2M de formaldehído, 0.125M de bisulfito, 0.025M de sulfito, y e) 0.15M de formaldehído, 0.125M de bisulfito, 0.025M de sulfito.

orden con respecto al formaldehído, con una diferencia no mayor de 0.4 del valor encontrado utilizando los datos experimentales.

El modelo usado en la realización de la simulación hace algunas simplificaciones para facilitar la construcción de las ecuaciones y los cálculos en el programa. Se despreció la disociación del SHM (ecuación (3)) para $\text{pH} < 8$ durante la deducción de la ecuación (12). También se consideró que la constante de velocidad de la ecuación (2) no depende del pH lo cual no sucede en realidad (Warneck, 1989).

Una limitación del programa es que la concentración inicial de formaldehído debe ser mayor a la de los demás reactivos. Cuando la concentración de formaldehído es igual o menor a la concentración de bisulfito, el programa no puede predecir el tiempo de cambio y termina sin presentar el cambio drástico del pH y el vire de color.

Con la simulación y los experimentos podemos tener un reloj químico en nuestras manos como una herramienta para hacer más atractivo el estudio de la química ya sea en un salón de clases o en el laboratorio. ■

EXTRAS

El autor agradece al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Docente de la DGAPA-UNAM y el trabajo fotográfico de Raúl Genis.

BIBLIOGRAFÍA

- Aleya Hubert, N., "The old nassau reaction", *J. Chem. Educ.* 54[3] 167 (1977)
- Barret Richard, L., "The formaldehyde clock reaction", *J. Chem. Educ.* 32[2] 78 (1955).
- Brice, L. K., "Rossini, William Tell and Iodine clock reaction", *J. Chem. Educ.* 57[2] 152 (1980).
- Burnett, M.G., "The mechanism of the formaldehyde clock reaction", *J. Chem. Educ.* 59[2] 161 (1982).
- Calandra, Ricardo S. y De Nicola, Alejandro F., *Endocrinología molecular*, El Atenco. 2ª Edición, 310 (1980).
- Cassen, T., "Faster than a speeding bullet, a freshman kinetics experiment", *J. Chem. Educ.* 53[3]197 (1976).
- Devlin, Thomas M., *Biochemistry*, Wiley-Liss. 3ª edición, 876 (1992).
- Fortman, J.J. and Schreier, J.A., "Some modified two-color formaldehyde clock salutes for schools with colors of gold and green or gold and red", *J. Chem. Educ.* 68[4] 324 (1991).
- Lambert, Jack L. and Fina, Gary T., "Iodine clock reaction mechanisms", *J. Chem. Educ.* 61[12] 1037 (1984).
- Levin, Ira N., *Fisicoquímica*, Mc Graw Hill. 1ª edición, 345 - 363 (1981).
- Pickering, Miles and Heiler, David, "Kinetics of oxidation of bromocresol green", *J. Chem. Educ.* 64 [1] 81 (1987).
- Russell, Richard A. and Swlter, Robert W., "The cola clock: a new flavor to an old classic", *J. Chem. Educ.* 64[5] 445 (1987).
- Shkhashiri, Bassám Z., *Chemical Demonstrations*, volumen 4, 1ª parte (1992).
- Stehle, Jörg H., "Adrenergic signals direct rhythmic expression of transcriptional repressor CREM in the pineal gland", *Nature* 365[6444] 314 (1993).
- Takahashi, Joseph S., "Circadian clocks a la CREM", *Nature* 365[6444] 299 (1993).
- Warneck, Peter, "The formaldehyde-sulfite clock reaction revisited", *J. Chem. Educ.* 66[4] 334 (1989).
- White, Emil H., "An efficient chemiluminescent system and a chemiluminescent clock reaction", *J. Chem. Educ.* 34[6] 275 (1958).

Programa de simulación para la reacción reloj de formaldehído

```
CLS
REM *****INTRODUCCION DE DATOS
LOCATE 2,10:print"REACCIONES RELOJ":PRINT:PRINT:
PRINT:PRINT
INPUT"Concentracion de formaldehído: ";a:PRINT
INPUT"Concentracion de bisulfito: ";b:PRINT
INPUT"Concentracion de sulfito: ";c
REM *****CONSTANTES
k4=6.3e-8:Kw=1e-14:d=0:t=0: K1=5.3E-3
S=b+c:Na=b+2*c:q=3
REM *****INDICACIONES GRAFICAS Y LETREROS
SCREEN 1
WINDOW (0,0)-(10,10)
LOCATE 1,1:PRINT"REACCIONES RELOJ"
LINE (0,0)-(0,5)
LINE (0,0)-(10,0)
LOCATE 6,2:?"pH="
LOCATE 23,39:?"t"
LOCATE 12,1:print"pH"
REM ***** CICLO DE REACCION
FOR t=0 to 500
REM**LETRERO pH
locate 6,5:print using"##.#";g
REM**GRAFICA DE pH CONTRA TIEMPO
WINDOW (0,5.5)-(400,19.5)
PSET(t,pH)
IF pH=>12 THEN END
GOSUB 1000
REM**GRAFICA DEL VASO
WINDOW (0,0)-(10,10)
LINE (4.8,5.9)-(4.9,10),9,bf
LINE (4.8,5.8)-(9.6,5.9),9,bf
LINE(9.6,5.8)-(9.7,10),9,bf
LINE (5,6)-(9.5,10),q,bf
REM**CINETICA Y CALCULO DE pH
SHM=a*(1-exp(-k1*t))
r=-k4*(2*S-Na-d+kw/k4):p=na-S+K4
H=(-r+sqr(r*r+4*p*kw*k4))/(2*p)
pH=-log(h)/log(10)
NEXT t
END
1000 REM**TIEMPO DE CAMBIO Y DE COLOR
IF f=1 THEN RETURN
LOCATE 4,1:PRINT" tc=";t
IF pH=>8.4 THEN f=1:IF pH=>8.4 THEN q=2
RETURN
```