

Protagonismo vs Antagonismo in Chimica: Le Reazioni Oscillanti

Le reazioni oscillanti sono reazioni in cui si verificano variazioni periodiche della concentrazione dei reagenti, dei prodotti e dei catalizzatori che provoca una sequenza di cambiamenti di colore che si ripete periodicamente. Il passaggio da uno stato all'altro che si verifica periodicamente è dovuto al raggiungimento di una concentrazione massima o minima di un intermedio di reazione (**Protagonista vs Antagonista**).

Prima qualche concetto chimico:

Equilibrio chimico: Una reazione è in **equilibrio (dinamico)** quando le velocità della reazione diretta (reagenti \rightarrow prodotti) e della reazione inversa (prodotti \rightarrow reagenti) sono uguali. In altre parole, a temperatura e pressione costanti, una reazione chimica è **all'equilibrio** se la concentrazione (o pressione) dei reagenti e dei prodotti è costante nel tempo.

Il principio di Le Châtelier: Lo stato di equilibrio si altera se si vanno a modificare le condizioni di temperatura, pressione, concentrazione di reagenti e prodotti. Si deve a **Le Châtelier il principio dell'equilibrio mobile:** un sistema all'equilibrio, perturbato da un'azione esterna, reagisce in modo da ridurre o alterarne l'effetto ristabilendo l'equilibrio. Aggiungendo un reagente a un sistema all'equilibrio, questo si sposta nella direzione che consente il consumo dell'aggiunta di reagente a favore della formazione del prodotto. Viceversa si ha la reazione opposta se si aggiunge un prodotto.

Le **reazioni oscillanti** trovano la loro interpretazione proprio dalla conoscenza dell'equilibrio chimico e dal principio dell'equilibrio mobile. Infatti se abbiamo a che fare con reazioni che impiegano molto tempo a raggiungere l'equilibrio, ovvero devono passare molti minuti affinché le concentrazioni di reagenti e prodotti siano costanti ed abbiamo più reazioni che hanno in comune tra loro qualche reagente e prodotto che simultaneamente avvengono all'interno di un medesimo ambiente (esempio soluzione acquosa contenuta in un becker) avremo la possibilità di avere "delle reazioni oscillanti". Innanzitutto, si possono osservare oscillazioni solo se il sistema è lontano dall'equilibrio. Un'altra caratteristica è che il sistema possa esistere in due stadi diversi; il passaggio periodico dall'uno all'altro stadio è determinato dal raggiungimento di una concentrazione massima o minima di un intermedio di reazione che va a modificare le condizioni di equilibrio a cui sta tendendo un'altra reazione modificando la concentrazione dei reagenti e prodotti di quest'ultima. Alcune reazioni oscillanti a seguito della variazione della concentrazione dei componenti sono accompagnate da cambiamenti di colore (le oscillazioni possono essere facilmente osservate). Tra queste vi è la **reazione oscillante di Belousov-Zhabotinskii**, la cui reazione globale è: la reazione globale è: $3 \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 4 \text{BrO}_3^- \rightarrow 4 \text{Br}^- + 9 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$



Questa reazione è il risultato di due differenti reazioni antagoniste, che prendono una il sopravvento sull'altra in base alla concentrazione di ioni bromuro presente in soluzione.

La reazione (1) è la seguente: $\text{BrO}_3^- + 5 \text{Br}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow 3 \text{Br}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (1)

A seguito della reazione (1) si ha la produzione di Br_2 . Quest'ultimo reagisce con l'acido malonico formando acido bromomalonicco e ione Br^- , secondo la reazione (1.2): $\text{Br}_2 + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+$ (1.2)

Cosicché l'effetto globale di questo primo passaggio è quello di aver ridotto la concentrazione di ioni bromuro in soluzione. Venendo a mancare questi ultimi, la reazione (1) diviene sfavorita e comincia ad essere sostituita dalla reazione (2):

$2 \text{BrO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10 \text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Br}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{Ce}^{4+}$ (2). La reazione (2) porta alla formazione di Br_2 a partire da bromato. Il Br_2 ossida l'acido malonico producendo ioni Br^- . Nel compenso, perciò, la reazione (2) aumenta la concentrazione di ioni Br^- e diminuisce quella di ioni bromato, riportando l'equilibrio chimico a favore della reazione (1) e re-innescando il ciclo. Mentre la reazione (1) ha il sopravvento, la maggior parte degli ioni cerio sono ridotti (Ce^{3+} , incolore), invece durante il periodo dominato dalla reazione (2) sono in forma ossidata (Ce^{4+} , giallo). La ferroina è rossa, ridotta, quando il cerio è ridotto, e il colore predominante è il rosso: questa fase dura parecchio, poiché la reazione (1) consuma lentamente lo ione Br^- . Quando il cerio si ossida ad opera della reazione (2), inizia ad ossidare la ferroina (contenente Fe^{2+}) a ferriina (contenente Fe^{3+} di colore blu). L'iniziale colorazione blu si sovrappone al giallo del Ce^{3+} dando il verde, che presto diventa blu quando la ferroina è stata tutta ossidata.

Macroscopicamente il cambio di colore nel tempo della soluzione contenuta nel becker può essere visto come un continuo soprafazione di una specie chimica (**protagonista**) che poi soccombe a spese di un'altra sostanza chimica (**antagonista**). Questo alternarsi di colori si protrae nel tempo finché non si raggiunge uno stato di "equilibrio" dove nessuna sostanza chimica soccombe a discapito di altre che diventano protagoniste e conseguentemente il colore della soluzione rimarrà inalterato.

Con il patrocinio