

EJE TEMÁTICO: 2 - ENSEÑANZA DE TEMAS DE QUÍMICA INORGÁNICA Y FISICO-QUÍMICA.

DISEÑO DE UN DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA EL ESTUDIO DE LAS REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO DE HALÓGENOS

DESIGN OF AN EXPERIMENTAL DEVICE FOR THE STUDY OF HALOGEN DISPLACEMENT REACTIONS

Ariel J. Pullao^{1*}, Andrea Bellver^{2,4}, Andrés Raviolo^{1,2}, Ana E. Bohé^{2,3,4} y Gastón G. Fouga^{1,3,4}

¹Universidad Nacional de Río Negro - Sede Andina, San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

²Universidad Nacional del Comahue - Centro Regional Universitario Bariloche. San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

⁴Comisión Nacional de Energía Atómica - Centro Atómico Bariloche. San Carlos de Bariloche, Río Negro, Argentina.

*Email: arieljuanpullao@gmail.com

RESUMEN

La reactividad de los halógenos puede ser estudiada mediante reacciones químicas de desplazamiento. La enseñanza de estas reacciones demanda prácticas de laboratorio que implementen dispositivos experimentales seguros, interesantes y conceptualmente enriquecedores. En este trabajo, se presenta el diseño de un dispositivo experimental que muestra las reacciones de desplazamiento que se producen en reactores conectados en serie. También se compara este diseño con otros publicados anteriormente. Se discuten alcances para distintos niveles educativos.

PALABRAS CLAVE: Halógenos, reactividad, reacciones de desplazamiento.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

La reactividad de los halógenos flúor, cloro, bromo y yodo, puede ser estudiada mediante reacciones químicas que evidencien su comportamiento químico, como las reacciones de desplazamiento. El estudio de estas reacciones muchas veces se lleva a cabo mediante prácticas de laboratorio o demostraciones en el aula, que facilitan su visualización y permiten discutir las propiedades de los halógenos.

Los halógenos son compuestos altamente tóxicos y corrosivos [1,2] por lo que utilizar un equipo que muestre las reacciones entre ellos demanda que el mismo esté construido con materiales que sean compatibles con estas sustancias químicas y sea seguro y fácil de operar. En este trabajo se presenta el diseño de un dispositivo para el estudio de reacciones de desplazamiento de halógenos, las reacciones que se llevan cabo con el mismo, las medidas de seguridad química a tener en cuenta, las operaciones de limpieza, su potencial educativo y los antecedentes bibliográficos sobre este tipo de diseño en espacios educativos.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA PROPUESTA

Para estudiar las reacciones de desplazamiento de halógenos se propone un equipo formado por dos paneles. En el primero se almacena y se controla el flujo de N₂(g) cuya función es movilizar

los gases en el segundo panel. En este último se produce y arrastra $\text{Cl}_2(\text{g})$ a través de cuatro reactores conectados en serie. Estos reactores contienen soluciones de KBr , KI , NaF y NaOH .

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL Y ANTECEDENTES

En 1947 Furst [3] propuso un dispositivo experimental para mostrar las reacciones de desplazamiento de halógenos. Para ello utilizó nueve tubos de ensayos rotulados con los números del 1 al 9, (Figura 1a). En todos los tubos vertió 5 ml de $\text{CCl}_4(\text{l})$. En los tubos 1, 2 y 3 agregó 15 ml de solución de NaClO . En los tubos 4, 5 y 6, 15 ml de solución de NaBr y en los tubos 7, 8 y 9, 15 ml de solución de NaI . A continuación preparó tres soluciones de cloro, bromo y yodo. En los tubos 1, 4 y 7 colocó algunas gotas de solución de cloro. En los tubos 2, 5 y 8 algunas gotas de solución de bromo y en los tubos 3, 6 y 9 algunas gotas de la solución de yodo. Tapó los tubos de ensayo y observó los cambios. Su experimento generó $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{ac})$ y $\text{I}_2(\text{s})$. Furst concluyó que el cloro era más reactivo que el bromo y que el yodo, y que a su vez el bromo era más reactivo que este último.

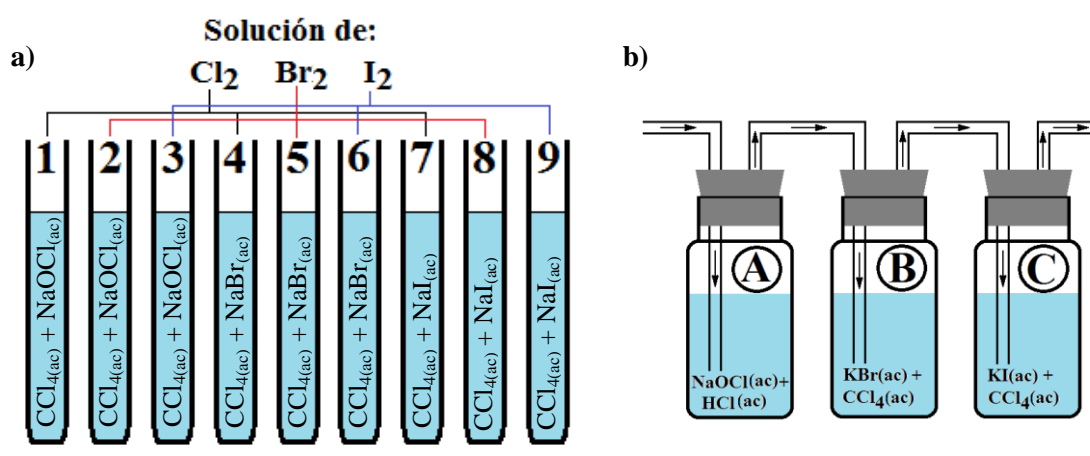


Figura 1. a) Esquema del Dispositivo experimental propuesto por Furst en 1947. b) Esquema del Dispositivo experimental propuesto por Garman en 1969.

En 1969 Raymond Garman [4] basado en el trabajo de Furst, sugirió un dispositivo experimental para presentar las reacciones de desplazamiento de halógenos. Este dispositivo estaba formado por tres botellas denominadas A, B y C conectadas en serie mediante tubos de vidrio. Garman utilizó $\text{Cl}_2(\text{g})$ como gas reactivo. El $\text{Cl}_2(\text{g})$ se producía en la botella A y se desplazaba hacia las botellas B y C mediante un proceso de *soplado* sobre la botella A. En la botella B había una solución de KBr y $\text{CCl}_4(\text{l})$, mientras que en la botella C había una solución de KI y $\text{CCl}_4(\text{l})$. En el dispositivo se produjeron $\text{Br}_2(\text{ac})$ y $\text{I}_2(\text{s})$. En la figura 1b se muestra un esquema del dispositivo experimental propuesto por Garman.

Garman no especificó de qué manera se desplazaba el $\text{Cl}_2(\text{g})$ a través de las botellas B y C, ni las medidas de seguridad a tener en cuenta cuando se manipulaba el equipo. En los trabajos mencionados tampoco se habla sobre la compatibilidad química de los materiales respecto a las especies químicas generadas en ambos experimentos y si los equipos pueden reutilizarse una vez que se hayan llevado a cabo las experiencias. Finalmente, ni Furst ni Garman mencionan las operaciones de limpieza del dispositivo que los operadores deben implementar al concluir la demostración.

A diferencia de los diseños de Furst y Garman, el diseño experimental propuesto en este trabajo está formado por dos paneles conectados mediante mangueras de teflón (figura 2). El panel 1 es el panel de control de flujo del gas de arrastre N_2 . El panel 2 es el panel de reactores donde se produce el gas reactivo Cl_2 y se llevan a cabo las reacciones. El panel 1 está formado por un cilindro donde se almacenan hasta 425 cm^3 de $\text{N}_2(\text{g})$, un manómetro que mide la presión del mismo y una válvula reguladora que permite regular el volumen de gas que sale del equipo. Todas las piezas están conectadas mediante caños de acero inoxidable sin costura de 1/8 pulgadas y válvulas que permiten controlar la salida y entrada de $\text{N}_2(\text{g})$. La carga del cilindro se realiza

mediante el siguiente procedimiento: se hace vacío con la bomba con las válvulas V2 y V3 cerradas y la V1 abierta. Se cierra la válvula V1, se abre la válvula V3 y se presuriza con 10 kg. Se cierra la válvula V3 y el panel está cargado para ser usado. Se utiliza N_2 como gas de arrastre porque no reacciona con las especies que se manipulan en el panel 2. En la figura 2 se muestra el esquema del panel 1 junto a una fotografía del diseño construido.

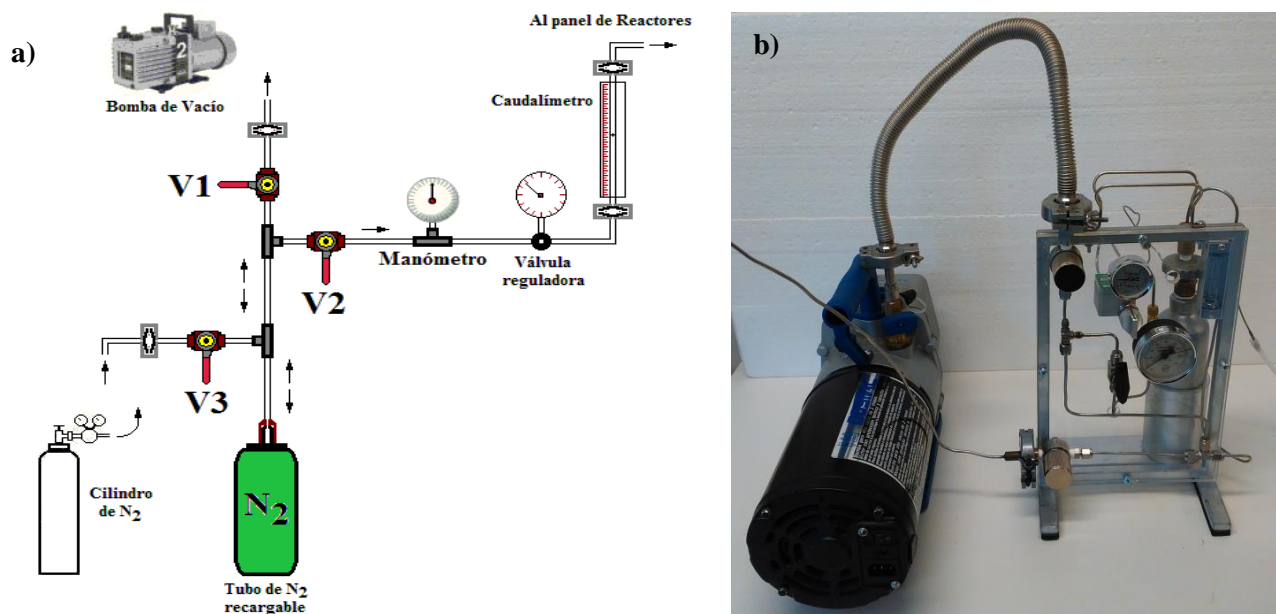


Figura 2. a) Esquema del panel de control de flujo del gas de arrastre. b) Fotografía.

La salida de la válvula reguladora se encuentra conectada al panel de reactores a través de un flotámetro de bola. En la figura 3 se muestra un esquema del panel 2. Dicho panel está formado por cinco reactores conectados en serie denominados R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 . En el reactor R_1 se produce el gas reactivo Cl_2 ; en los reactores R_2 , R_3 y R_4 se encuentran 75 ml de soluciones 0,05 M de KBr, KI y NaF respectivamente. Los reactores R_2 y R_3 cuentan con 40 ml de una solución 0,1 M de NaOH ubicada en la parte superior en un pequeño reservorio provisto de un robinete que permite dosificarla gota a gota para neutralizar los halógenos producidos. En el reactor R_5 hay otros 100 ml de solución de NaOH 0,1M para neutralizar el $Cl_2(g)$ y el $Br_2(g)$ en exceso. Este reactor contiene unas gotas de fenolftaleína.

El panel de reactores tiene tres tipos de reactores. El R_1 está formado por un dispositivo que emplea una bureta que permite dosificar, gota a gota, 25 ml de $HCl(ac)$ (marca Merck 37%) sobre 100 ml de una solución 0,24 M de $NaClO$. Este dispositivo está conectado a un cilindro con una salida que permite la circulación del $Cl_2(g)$ y una entrada que habilita el ingreso del $N_2(g)$. Los reactores R_2 , R_3 y R_4 tienen los mismos componentes que el R_1 y además cuentan con una trampa que evita el refluo de las soluciones, un robinete que permite vaciarlos y un burbujeador interno. El reactor R_5 es un cilindro con un burbujeador interno.

Todos los reactores son de vidrio boro silicato y cuentan con un tapón tipo esmeril lubricado con grasa fluorada y conexiones en serie mediante mangueras de teflón. Estos materiales son compatibles con las especies químicas que se emplean en el dispositivo experimental [5].

El $Cl_2(g)$ se burbujea en las soluciones de KBr, KI y NaF y reacciona con las dos primeras produciendo $Br_2(ac)$ y $I_2(s)$ respectivamente. La presencia de la solución de NaF en el reactor R_4 (en el cual no hay reacción química), es para demostrar la gran estabilidad de los fluoruros iónicos. El $Br_2(ac)$ se evidencia mediante un cambio en la coloración de la solución, la cual se torna marrón, mientras que el $I_2(s)$ se reconoce mediante la presencia de un precipitado color violeta. En el quinto reactor se agregan unas gotas de fenolftaleína que permiten visualizar el viraje del indicador ácido-base debido a la reacción de neutralización.

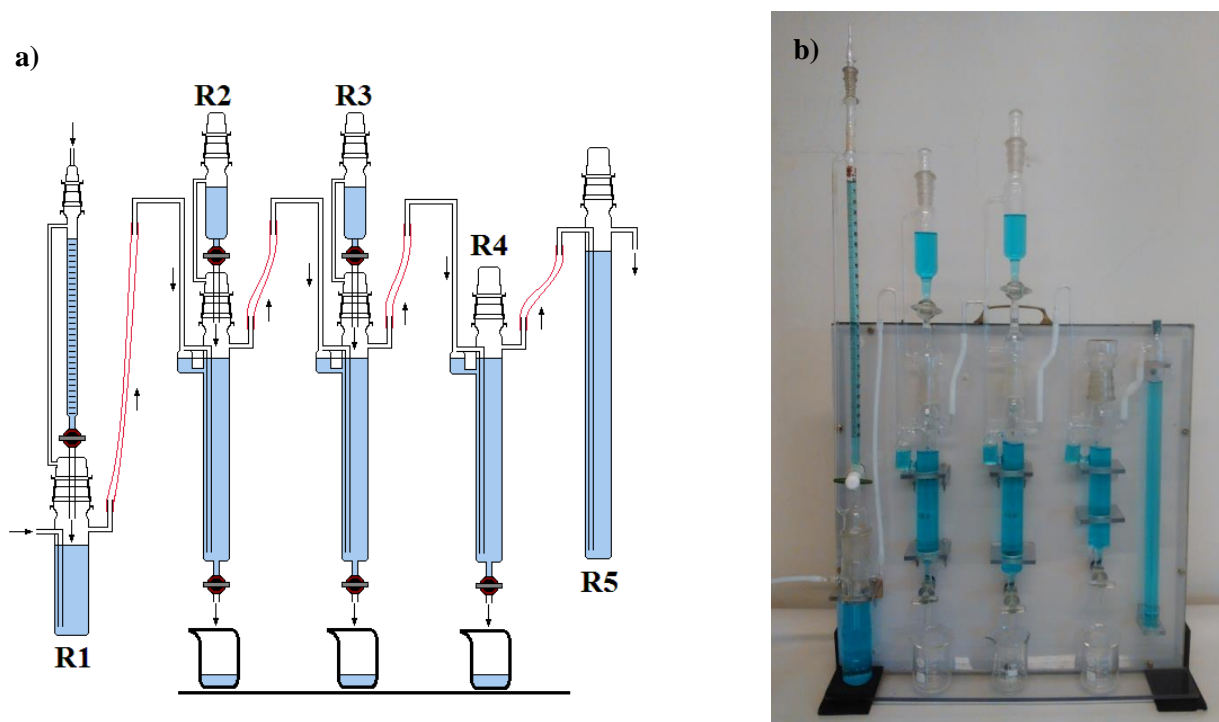
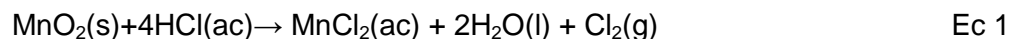


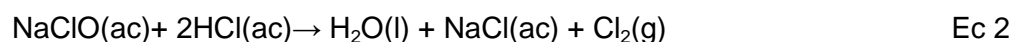
Figura 3. a) Esquema del panel de reactores. b) Fotografía

REACCIONES QUÍMICAS

En el reactor R₁ se produce el gas reactivo Cl₂. Existen varios métodos reportados en la literatura con los cuales es posible generar Cl₂(g) en el laboratorio. El primero que aisló Cl₂(g) fue el químico Wilhem Schelle en 1774 [6]. Para ello vertió HCl(ac) sobre MnO₂(s) produciendo Cl₂(g) de acuerdo a la siguiente ecuación química:



Schelle pensaba que la reacción Ec 1 producía un compuesto con oxígeno, y no una especie elemental, por lo que no reconoció inicialmente la presencia del Cl₂(g). Sin embargo, de acuerdo con el texto histórico de Weeks (1932), en 1810, el químico británico Sir Humphry Davy verificó que la reacción entre el HCl(ac) y el MnO₂(s) producía una nueva sustancia elemental a la que denominó cloro. En los trabajos de Furst y de Garman el Cl₂(g) se produjo a través de la reacción química entre el NaClO(ac) y el HCl(ac) de acuerdo con la reacción química descrita por la Ec 2:

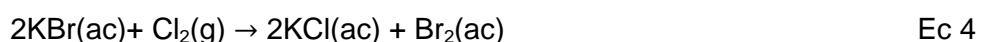


También es posible producir Cl₂(g) mediante la reacción química entre el HCl(ac) y el KMnO₄(s) de acuerdo con la ecuación Ec 3:



Nuestro dispositivo produce Cl₂(g) mediante la reacción Ec 2 ya que genera productos de fácil disposición final. El Cl₂(g) se identifica porque presenta una coloración verde clara.

Posteriormente el Cl₂(g) es arrastrado por el N₂(g) hasta el reactor R₂ donde se burbujea en una solución de KBr. El Cl₂(g) reacciona con el KBr(ac) produciendo Br₂(ac) de acuerdo a la ecuación Ec 4:

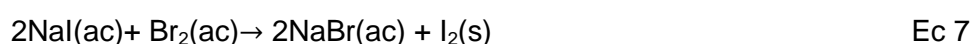


En los trabajos de Furst y Garman se generaba $\text{Br}_2(\text{ac})$ de la misma manera. El bromo y el cloro son sustancias muy solubles en condiciones normales de presión y temperatura y tienen una alta presión de vapor. A $25\text{ }^\circ\text{C}$ las presiones de vapor del $\text{Br}_2(\text{g})$ y $\text{Cl}_2(\text{g})$ son 0,28 atm y 8 atm respectivamente [7]. Por lo tanto, una parte del $\text{Br}_2(\text{ac})$ producido en el reactor se disuelve en la solución, mientras que otra parte es arrastrada junto al $\text{Cl}_2(\text{g})$ hacia el reactor R_3 .

En el reactor R_3 el $\text{Cl}_2(\text{g})$ y el $\text{Br}_2(\text{g})$ reaccionan con el $\text{KI}(\text{ac})$. Cuando ambas especies son burbujeadas en la solución se producen las reacciones químicas Ec 5 y Ec 6:



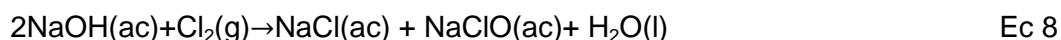
Estas reacciones producen $\text{I}_2(\text{s})$, un sólido color violeta fácilmente identificable dentro del reactor R_3 . Tanto Garman como Furst, en sus diseños experimentales realizaban la reacción química Ec 5. Furst también produjo $\text{I}_2(\text{s})$ mediante la reacción química Ec 7:



En esta reacción se utiliza $\text{Br}_2(\text{ac})$ en lugar de $\text{Cl}_2(\text{ac})$ para desplazar los aniones I^- .

A medida que el $\text{Cl}_2(\text{g})$ continúa desplazándose llega al reactor R_4 donde hay una solución de NaF . Estas especies no reaccionan químicamente de manera espontánea. La estabilidad de los fluoruros iónicos puede atribuirse al excepcional tamaño pequeño del ion fluoruro, el cual lleva una elevada densidad de carga y por lo tanto un alto valor de energía reticular [8].

Ninguno de los diseños mencionados realiza esta demostración, la cual permite verificar la mayor reactividad del flúor en relación a los otros halógenos. Finalmente, el $\text{Cl}_2(\text{g})$ y el $\text{Br}_2(\text{g})$ en exceso, avanzan hacia el reactor R_5 donde reaccionan con una solución de NaOH de acuerdo con la reacción química Ec 8:



La reacción entre el $\text{Br}_2(\text{g})$ y el $\text{NaOH}(\text{ac})$ es análoga a la reacción Ec 8. Los diseños de Furst y Garman no presentaban este tipo de trampas que evitan que el operador del equipo se exponga a los halógenos.

En la tabla 1 se resumen las reacciones químicas que se llevan a cabo en cada uno de los reactores del dispositivo experimental propuesto.

REACTORES	REACCIONES QUÍMICAS
R_1	$\text{NaClO}(\text{ac}) + 2\text{HCl}(\text{ac}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{NaCl}(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
R_2	$2\text{KBr}(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{ac}) + \text{Br}_2(\text{ac})$
R_3	$2\text{KI}(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{KCl}(\text{ac}) + \text{I}_2(\text{s})$ $2\text{KI}(\text{ac}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{KBr}(\text{ac}) + \text{I}_2(\text{s})$
R_4	NO HAY REACCIÓN QUÍMICA
R_5	$2\text{NaOH}(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{ac}) + \text{NaClO}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $2\text{NaOH}(\text{ac}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaBr}(\text{ac}) + \text{NaBrO}(\text{ac}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Tabla 1. Reacciones químicas de desplazamiento que se llevan a cabo en el dispositivo experimental junto a la reacción que neutraliza el $\text{Cl}_2(\text{g})$ y $\text{Br}_2(\text{g})$ en exceso.

MEDIDAS DE SEGURIDAD QUÍMICA Y LIMPIEZA

Los dispositivos propuestos en los trabajos de Furst y Garman producían $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{ac})$ y $\text{I}_2(\text{s})$, además empleaban $\text{CCl}_4(\text{l})$. Sin embargo, en estos trabajos no se mencionan las medidas de seguridad y las operaciones de limpieza que se deben tener en cuenta al momento de trabajar con dichas sustancias. Las prácticas de laboratorio en las que se utilice el diseño experimental propuesto, exige el uso de guantes, gafas y guardapolvo en todo momento. Además, la producción constante de $\text{Cl}_2(\text{g})$, y los vapores de $\text{Br}_2(\text{ac})$ y $\text{I}_2(\text{s})$ en condiciones normales de

temperatura y presión[5] demandan que las operaciones realizadas con el equipo se hagan bajo campana.

Finalizada la experiencia, la extracción del $\text{Br}_2(\text{ac})$ se realiza usando un vaso de precipitado donde se evacúa la solución contenida en el reactor R_2 . El $\text{Br}_2(\text{ac})$ se deposita en el respectivo recipiente de descarte. La extracción del $\text{I}_2(\text{s})$ requiere otro vaso de precipitados donde se vierta la solución contenida en el reactor R_3 . El $\text{I}_2(\text{s})$ puede ser recuperado y almacenado mediante un proceso de centrifugado. Los reactores R_4 y R_5 son tratados del mismo modo que el reactor R_2 . A continuación se retira el equipo de la campana y se realiza un proceso de lavado en todos los reactores.

Todos los reactores se limpian usando jabón líquido comercial y cepillos de laboratorio para material de vidrio. Después de lavar los reactores se reengrasan los robinetes y esmeriles y se monta nuevamente el equipo. También se carga el tubo contenedor con $\text{N}_2(\text{g})$ y se verifica la presión del mismo.

ALCANCE EDUCATIVO DEL DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

El dispositivo experimental es un recurso didáctico para estudiar las reacciones de desplazamiento de halógenos. Las prácticas de laboratorio en las cuales se utilice el equipo deberán estar destinadas a estudiantes universitarios de química inorgánica, ya que las prácticas que involucran reacciones con halógenos exigen conocimientos previos correspondientes al área de la química general que son vitales para entender los procesos químicos que se llevan a cabo en el equipo. Junto a ello, no es recomendable realizar prácticas de laboratorio en cursos de química que no conozcan los peligros que presentan los halógenos, así como las medidas de seguridad química a tener en cuenta ni los principios básicos correspondientes al área de química inorgánica.

Este dispositivo también puede utilizarse como demostración de reacciones de desplazamiento de halógenos con alumnos de una química general universitaria y discutir con ellos las reacciones químicas que se producen. Con alumnos de nivel medio, de escuelas que cuenten con un laboratorio de química apto para dicha práctica. En este caso, la experiencia de laboratorio tendrá por objetivo mostrar las reacciones en las cuales intervienen los halógenos, sin profundizar en los tópicos que abarca la química inorgánica. Las demostraciones pueden resultar de interés para los alumnos lo que a su vez motivaría su interés por la química.

CONCLUSIONES

Se ha presentado un diseño experimental para el estudio de las reacciones de desplazamiento de halógenos discutiéndose las medidas de seguridad química y de limpieza a tener en cuenta. También se ha comparado este diseño con propuestas anteriores, algunas de las cuales constituyen antecedentes sobre los que se basa este diseño. El equipo construido permite que el operador manipule las sustancias químicas de manera segura. Por otra parte se implementa un mecanismo que controla el desplazamiento del $\text{Cl}_2(\text{g})$ a través del equipo mediante un flujo de $\text{N}_2(\text{g})$. Además, en el último paso de la secuencia se elimina el $\text{Cl}_2(\text{g})$ en exceso mediante una trampa de neutralización, con lo cual se evita que el halógeno escape a la atmósfera. Finalmente, cabe destacar que trabajar con el diseño experimental propuesto en este trabajo, ofrece al alumnado una rica oportunidad de visualización de los procesos químicos de interés y de consolidación de saberes vistos en espacios teóricos y en materias de química anteriores a una química inorgánica.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a Enrique Aburto y Matías Javier Isla del Taller de Vidrios – Dpto. de Ingeniería Especializada del Centro Atómico Bariloche por los trabajos en vidrio del panel de reactores. Se extiende el agradecimiento a Miguel Omar Planchart y Mauro Alejandro Palma del Dpto. de Fisicoquímica y Control de Calidad – CTP – CNEA por los trabajos de mecanizado y soldadura. Los autores también agradecen al Concejo Interuniversitario Nacional por otorgarle una beca de Iniciación a la Investigación a Pullao A.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K.Othmer, *Encyclopedia of chemical technology*, 4a Edición, Wiley,Lugar, **1990**.
- [2] C. Housecroft, *Química Inorgánica*, 2a Edición, Pearson Education, **2006**.
- [3] A. Furst, *Journal of Chemical Education*.**1947**, 24(9), 445.
- [4] R.Garman, *Journal of Chemical Education*, **1969**, 46(2), A108.
- [5] L. Medard; Air Liquide. *Gas Encyclopedia*, Elsevier, Scienc Publication Date: **1976**.
- [6]M. Weeks, *Journal of Chemical Education*, **1932**, 9(11), 1915-1939.
- [7] HSCChemistryfor windows6.0.OutotecResearch,P.O. Box 69, Fin - 28101 Pori, Finland, **2006**.
- [8] G. Rodger, *Química Inorgánica*, 2da Edición, Mc Graw Hill, **1995**.