

REACCIONES DE BELOUSOV-ZHABOTINSKY Y SU COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL

Sorge A. Oporto Almaraz¹, G. Marcelo Ramírez Ávila²

¹*Carrera de Ciencias Químicas U.M.S.A.*

²*Instituto de Investigaciones Físicas U.M.S.A.*

RESUMEN

El presente trabajo reporta la caracterización de la reacción de Belousov-Zhabotinsky con el fin de realizar investigaciones ulteriores de la misma ligadas con su carácter no lineal. Se dan detalles de los procesos involucrados en esta reacción. Se explica el procedimiento experimental seguido para la observación de los fenómenos típicos a esta reacción. Se detectaron las oscilaciones de concentración empleando un espectrofotómetro. Se obtuvieron algunos resultados numéricos que cualitativamente concuerdan con los fenómenos experimentales observados.

1. INTRODUCCIÓN

La reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) es una reacción química paradigmática en la Ciencia de los Fenómenos no Lineales por su riqueza en cuanto a los fenómenos e implicaciones que esta conlleva.

1.1. Reacciones químicas alejadas del equilibrio

En los sistemas que evolucionan fuera del estado de equilibrio la producción de entropía es función del tiempo t , y su variación respecto de éste, define la función disipativa $\sigma = \frac{d_i S}{dt} \geq 0$ como una contribución del producto de cualesquiera flujos J y fuerzas generalizadas X [1]:

$$\sigma = \sum_j X_j J_j. \quad (1)$$

Las fuerzas generalizadas están representadas comúnmente por un gradiente (temperatura, concentración, potencial, etc.) [2] al cual se le asocia un flujo determinado. En proximidades del equilibrio, la dependencia entre flujos y fuerzas generalizadas está dada por la expansión lineal

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad (2)$$

donde L_{ij} son los coeficientes fenomenológicos simétricos de Onsager.

En el caso de procesos químicos el potencial químico de reactivos y productos determina el grado en que una reacción se lleva a cabo. La fuerza generalizada para una reacción está definida por

$$X_{\text{qmc}} = -\frac{1}{T} \sum_{\gamma=1}^r \nu_{\gamma} \mu_{\gamma} = \frac{\mathcal{A}}{T}, \quad (3)$$

μ_{γ} y ν_{γ} son respectivamente el potencial químico y el coeficiente estequiométrico de la especie γ , y el término

$\mathcal{A} = -\sum_{\gamma=1}^r \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}$ es la afinidad. La velocidad de reacción hace el papel de flujo generalizado

$$J_{\text{qmc}} = v = \frac{d\xi}{dt}, \quad (4)$$

para ξ que representa el avance de la reacción.

Si c_{γ} es la actividad de la especie γ , el potencial químico se puede escribir como una desviación del estado denominado estándar:

$$\mu_{\gamma} = \mu_{\gamma}^{\circ}(T, p) + RT \ln c_{\gamma}, \quad (5)$$

donde $\mu_{\gamma}^{\circ}(T, p)$ es el potencial cuando la concentración del componente es igual a uno [3]. La afinidad será:

$$\mathcal{A} = -\sum_{\gamma=1}^r \nu_{\gamma} \mu_{\gamma}^{\circ} - RT \sum_{\gamma=1}^r \ln c_{\gamma}. \quad (6)$$

La afinidad en el equilibrio es nula con lo que se puede expresar el término correspondiente al estado estándar en función de las concentraciones en el equilibrio, con lo que (6) queda:

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{\prod_{\gamma=1}^r c_{\gamma}^{\nu_{\gamma} \text{eq}}}{\prod_{\gamma=1}^r c_{\gamma}^{\nu_{\gamma}}} = RT \ln \frac{K(p, T)}{\prod_{\gamma=1}^r c_{\gamma}^{\nu_{\gamma}}}, \quad (7)$$

siendo $K(p, T)$ la constante de equilibrio.

Para la reacción



si k y k' son las constantes de velocidad directa e inversa respectivamente, y sabiendo que la constante de equilibrio resulta del cociente de ambas, entonces

$$\begin{aligned} v &= -\dot{c}_A = \dot{c}_B = kc_A - k'c_B \\ v &= kc_A \left(1 - \frac{k'c_B}{k c_A}\right) = kc_A \left(1 - \frac{1}{K} \frac{c_B}{c_A}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

En éste caso la afinidad es:

$$\mathcal{A} = RT \ln \frac{K}{c_A^{-1} c_B}, \quad (9)$$

¹ Email: saoporto@yahoo.com

² Email: gramirez@ulb.ac.be

de donde

$$\frac{c_B}{c_A} = K e^{-\frac{A}{RT}}. \quad (10)$$

Reemplazando ésta última expresión en (8), se tiene:

$$v = k c_A (1 - e^{-\frac{A}{RT}}), \quad (11)$$

lo que significa que para las reacciones químicas alejadas del equilibrio no existe una relación lineal entre flujos y fuerzas generalizadas, constituyéndose esas en sistemas no lineales.

Si consideramos estados estacionarios próximos al equilibrio, el término exponencial se puede desarrollar en serie de Taylor; si tomamos sólo los términos lineales se tiene que [1]

$$v = \frac{k}{R} \frac{A}{T} = L \frac{A}{T}. \quad (12)$$

En éste caso, el criterio de estabilidad es

$$\sum_j \delta v_j \delta \mathcal{A}_j \geq 0, \quad (13)$$

donde δ indica la desviación del estado estacionario. Si ésta condición no se cumple el estado estacionario no será estable y es posible el surgimiento de un orden dinámico. Al llegar a éstos casos, la termodinámica como tal ya no es suficiente. Para el estudio de los sistemas dinámicos es necesario el empleo del aparato de ecuaciones diferenciales [1].

1.2. Procesos químicos como sistemas no lineales.

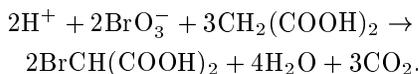
Reacción de Belousov-Zhabotinsky

Las reacciones autocatalíticas son sistemas que no cumplen con la condición de estabilidad lineal (13). Así por ejemplo, para la reacción $X + Y \rightarrow 2X$, en la aproximación lineal $v \sim XY$ y $\mathcal{A} \sim \ln \frac{XY}{X^2}$, de modo que

$$\delta_X v \delta_X \mathcal{A} \sim -\frac{Y}{X} (\delta X)^2 < 0. \quad (14)$$

Se conocen algunos modelos matemáticos para reacciones químicas autocatalíticas [4]. El primero en ser postulado fue el de Lotka-Volterra (modelo predador-presa) en los años 20 del siglo pasado; el Bruselator por Lefever, Prigogine y Nicolis en 1968 [6]; el modelo FKN para la reacción de Belousov-Zhabotinsky propuesto por Field, Köros y Noyes en 1972 [5], entre otros.

La reacción BZ consiste en la oxidación de ácido malónico por ión bromato en medio ácido, catalizado por iones cerio. La ecuación global es:



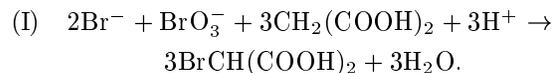
Si se emplea ferroína como indicador redox, se observa cambios periódicos de color en la solución de reacción, que pasa de azul pálido a rosa pálido.

La reacción de BZ es compleja, en conjunto tiene por lo menos 11 pasos [5], pero sólo señalaremos aquellos que son los más importantes desde el punto de vista cinético

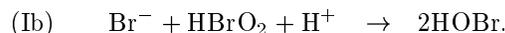
y que, además, son los necesarios para establecer el modelo matemático del proceso.

El mecanismo FKN consiste básicamente en la existencia de dos conjuntos de sistemas de reacción no interactuantes I y II, que se acoplan por un tercer conjunto de reacciones III, el que determina la conversión de I a II [1][5].

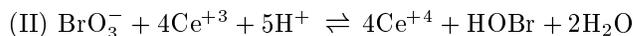
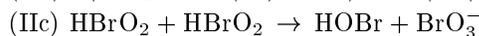
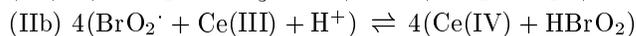
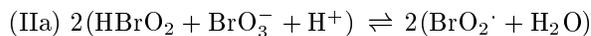
El proceso I se lleva a cabo para concentraciones suficientes de Br^- , siendo el resultado la disminución de ese ión y la formación de ácido bromomalónico; la ecuación global es:



Los pasos cinéticamente determinantes son:

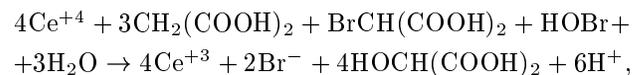


Las etapas (Ia) y (Ib) constituyen un estado pseudoestacionario, pero cuando $[\text{Br}^-]$ es suficientemente baja la reacción de HBrO_2 en Ib compite con su reacción en IIa, con la cual se pasa al conjunto de reacciones del proceso II:



El proceso II es autocatalítico en HBrO_2 , y alcanza un nuevo estado pseudoestacionario que es removido por (IIc).

Hasta que Ce^{+4} y HOBr se formen en cantidades suficientes se da lugar al proceso III mostrado a continuación:

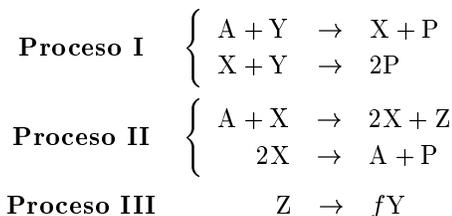


cuyo resultado es la producción de Br^- hasta que sea posible retornar al proceso I.

Debido a la disminución y aumento en $[\text{Br}^-]$ la reacción de BZ es autooscilante. La concentración crítica de Br^- para que la reacción se conmute del proceso I a II es [1]:

$$[\text{Br}]_{\text{cr}} = \frac{k_{B1}}{k_{A2}} [\text{BrO}_3^-] \approx 5 \cdot 10^{-6} [\text{BrO}_3^-].$$

El modelo matemático está basado en el siguiente esquema (Oregonator) [5]:



donde $X = [\text{HBrO}_2]$, $Y = [\text{Br}^-]$, $Z = 2[\text{Ce}^{4+}]$, $A = [\text{BrO}_3^-]$ y $P = [\text{HOBr}]$. De modo que el Oregonator corresponde a las reacciones Ia, Ib, IIa, IIc y III. Aquí, f es un parámetro estequiométrico. Las ecuaciones diferenciales son:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= k_{\text{Ia}}AY - k_{\text{Ib}}XY + k_{\text{IIa,IIb}}AX - 2k_{\text{IIc}}X^2 \\ \dot{Y} &= -k_{\text{Ia}}AY - k_{\text{Ib}}XY + f k_{\text{III}} \\ \dot{Z} &= k_{\text{IIa,IIb}}AX - k_{\text{III}}Z.\end{aligned}$$

El término $+k_{\text{IIa,IIb}}AX$ resulta del paso autocatalítico. Las soluciones \dot{X} , \dot{Y} y \dot{Z} son llamadas trayectorias, que se obtienen por integración numérica, que reproduce esencialmente los fenómenos observados en la reacción BZ.

2. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El método experimental usado en §2.1, §2.2 y §2.3 se basó en el protocolo utilizado por D'Hernoncourt [7].

2.1. Oscilaciones temporales en medio homogéneo

Experimentalmente se comprobó que la reacción de BZ es oscilante respecto a las concentraciones de las especies químicas reaccionantes, caracterizada por cambios periódicos de color de la solución de reacción entre azul y rosa. Para tal efecto se prepararon las siguientes soluciones acuosas:

1. $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 1.2M$,
2. $\text{KBrO}_3 0.35M$,
3. $\text{H}_2\text{SO}_4 1.5M$,
4. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 4.5 \cdot 10^{-3}M$,
5. Solución indicadora de ferroína.

Se mezclaron 15 ml de las soluciones 1 a 4, en ese orden, y se añadieron 3 gotas de ferroína, luego se agita y se deja en reposo. La solución que inicialmente tenía color azul pasó a rosa, y continuó oscilando aproximadamente por 45 minutos, hasta alcanzar el equilibrio con una solución de color rosa predominante. El tiempo promedio del estado caracterizado por el color azul fue de 18 s y el correspondiente al color rosa de 32 s dando un periodo de 50 s aproximadamente. Aunque el experimento estaba previsto para ser realizado con agitación magnética continua, en realidad las oscilaciones se observaron sin necesidad de la misma, y mas bien sometiendo a agitación éstas ya no eran visibles.

2.2. Organización espacio-temporal en medio no homogéneo unidimensional

Se introducen 0.5 ml de cada una de las soluciones 1 a 3, mas 2 gotas de ferroína en un tubo de ensayo. Se mezcla bien. Se toma 0.5 ml de la solución 4 y se agrega a la mezcla reaccionante sin agitar. Se deja reposar, y de manera gradual se observa la formación de bandas horizontales que corresponden a zonas alternativamente más ricas en Ce^{+3} y Ce^{+4} , como se muestra en la figura (1a).

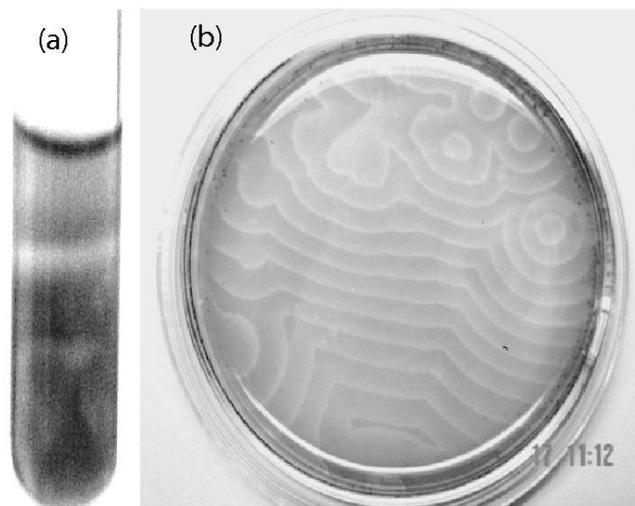


Figura 1. Patrones que aparecen en la reacción BZ en medio no homogéneo. (a) Unidimensional: bandas. (b) Bidimensional: espirales

2.3. Organización espacio-temporal en medio no homogéneo bidimensional

Se prepararon las siguientes soluciones acuosas: 100 ml de solución 0.48 M de KBrO_3 en medio ácido (H_2SO_4) 0.52 M; 10 ml de una solución 0.96 M de $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$; 10 ml de una solución 0.97 M de NaBr .

Trabajando bajo una campana, en un tubo de ensayo de 20 cm se mezclan bien 6 ml de la solución de bromato, 1 ml de solución de ácido malónico y 0.5 ml de solución de bromuro. Inmediatamente se tapa el tubo con un tapón de goma y se espera la desaparición del color naranja de Br_2 generado. Se saca el tubo de la campana y se introduce unas cuantas gotas (2 a 3) de ferroína. Se vierte el contenido en una caja Petri, recomendándose la formación de una superficie uniforme de 1.5 mm de espesor. Éste procedimiento se llevó a cabo en una caja Petri cerrada y abierta.

En el primer caso, la formación de patrones se lleva a cabo de manera progresiva y notoria, con presencia de burbujas, empezando con una variación en el color de manera no uniforme de la mezcla, que luego da lugar a la aparición de patrones concéntricos en los bordes de la caja Petri, que se expanden hacia el interior. Aplicando agitación magnética la solución se hace homogénea, pero al suspenderla los patrones aparecen nuevamente en forma de espiral en el sentido de la agitación, y localizados de manera aleatoria.

Cuando se trabaja con una caja Petri abierta, se forman patrones distorsionados, debido posiblemente a las turbulencias provocadas por el aire.

2.4. Observación espectroscópica de las oscilaciones en la reacción de Belousov-Zhabotinsky

Se observaron las oscilaciones de la reacción BZ por métodos espectroscópicos empleando un espectrofotómetro UV-visible Spectronic Helios alpha.

La solución para la reacción se preparó mezclando en

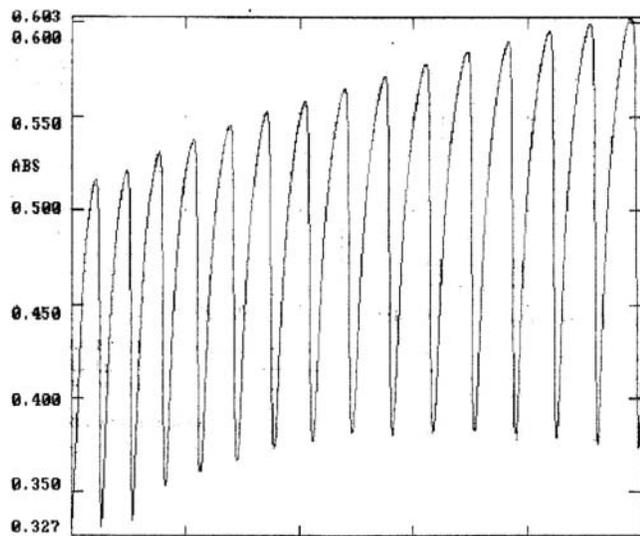


Figura 2. Evolución temporal (10 min) de la absorbancia para la reacción BZ.

un tubo de ensayo 1 ml de cada una de las soluciones 1 a 4, y añadiéndose 2 gotas de ferroína. Después de agitar, se pasó parte de la solución resultante a una cubeta de cuarzo, de aproximadamente 3.5 ml de volumen, para su análisis en el espectrofotómetro, a una longitud de onda de 500 nm y un intervalo de tiempo programado de 10 min. El resultado fueron oscilaciones en forma de dientes de sierra, típico de los osciladores de relajación, tal como se puede observar en la Fig. 2 obtenida por el graficador del equipo.

Se observa que la absorbancia tiende a aumentar hasta un valor máximo a medida que se alcanza el equilibrio y que los periodos de las absorbancias no son constantes, y mas bien aumentan gradualmente, lo que muestra la tendencia a la absorbancia que caracteriza al color de la solución en el equilibrio. Si bien ambos hechos no son los que se reportan generalmente en bibliografía, esto se debe a que la reacción no se realiza a flujo continuo de reactivos y productos, y mas bien lo que resalta es la tendencia del sistema a alcanzar el equilibrio.

3. RESULTADOS NUMÉRICOS

Utilizando diferentes métodos de integración, se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales reparametrizadas [1]:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= s(y - xy + x - qx^2) \\ \dot{y} &= s^{-1}(-y - xy + fz) \\ \dot{z} &= w(x - z).\end{aligned}\quad (15)$$

Se consideraron varios valores de los parámetros. Se muestra como ejemplo oscilaciones de concentración en la variable z , la misma que en la reacción experimental está ligada a la concentración de Ce^{+4} . Se puede observar (Fig. 3(a)) estas oscilaciones cuyo período es del mismo orden que el de las oscilaciones descritas en §2.4. En la Fig. 3(b), se muestra en escala logarítmica el ciclo límite que resulta de la representación de z vs x , y

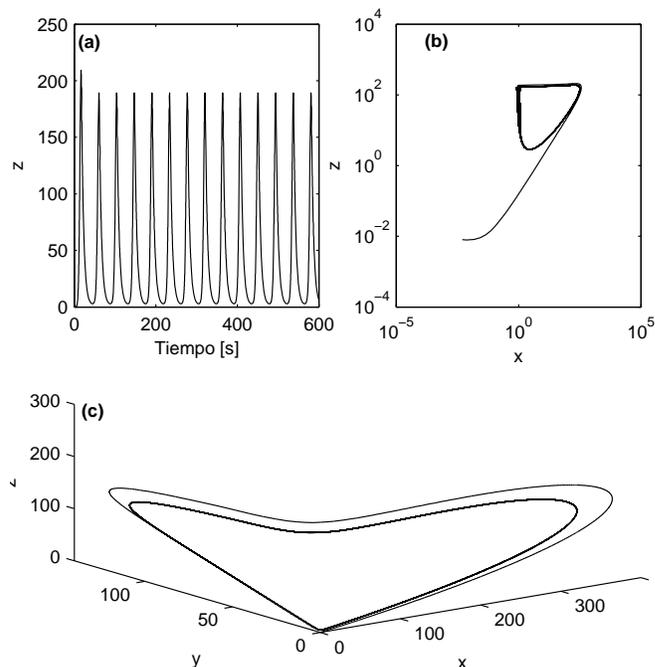


Figura 3. Resultados obtenidos a partir de la integración numérica de (15). (a) Evolución temporal (10 min) z . (b) Ciclo límite para $z = z(x)$; nótese que el gráfico es logarítmico para poder apreciar mejor el ciclo. (c) Trayectoria en el espacio de fases (ciclo límite).

finalmente se presenta en la Fig. 3(c), la trayectoria en el espacio de fases. La Fig. 3 se obtuvo utilizando los siguientes valores de parámetros: $q = 8.4 \times 10^{-4}$, $s = 1$, $w = 0.19$ y $f = 1.8$; siendo las condiciones iniciales: $x_0 = 0.05$, $y_0 = 0.7$ y $z_0 = 0.08$.

4. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Tanto los resultados experimentales como los cálculos numéricos indican que la reacción BZ se comporta como un sistema no lineal oscilante en las concentraciones de los reaccionantes.

Se llega a ésta conclusión principalmente por la correspondencia cualitativa entre la representación temporal de la solución numérica con la obtenida espectroscópicamente. Dicha correspondencia confirma que:

1. La reacción BZ es autocatalítica y por tanto evoluciona lejos del equilibrio.
2. Los fenómenos experimentales, tales como los cambios de color periódicos y la formación de patrones, son inherentes a dicha condición. Por ejemplo, en el experimento §2.3 se forman patrones sobre una fase heterogénea se agite o no el sistema.

Esto se debe a que ambos aspectos están íntimamente relacionados con el mecanismo FKN que es la base la descripción matemática de la reacción BZ como sistema complejo.

Respaldados por los resultados obtenidos, para futuro se tienen las siguientes perspectivas:

- Una vez optimizado el método de medida espectrofotométrico, se harán variar las concentraciones de ácido malónico de manera de observar cómo éstas afectan el período de las oscilaciones.
- Con el mismo objetivo que en el anterior punto, se harán variar las concentraciones de KBrO_3 .
- Se intentará medir las longitudes de onda de los patrones ayudándonos con una cámara filmadora.
- Eventualmente se tendría que hacer algunas determinaciones experimentales suplementarias (constantes de velocidad).
- Para la parte concerniente a la formación de patrones bidimensionales se tratará de adaptar un modelo de reacción-difusión que pueda explicar la formación de estos patrones.
- Acoplando dos subsistemas con diferentes períodos de oscilación se espera observar que exista un sistema resultante que tenga un sólo período de oscilación dado por la interacción de los subsistemas. El acoplamiento se realizaría uniendo mediante un tubo dos cajas Petri cada una de las cuales conteniendo una solución oscilante diferente. Al cabo de cierto tiempo esperaríamos que el período de las oscilaciones en ambas cajas Petri sea el mismo gracias al surgimiento de la sincronización.
- Se espera poder determinar cantidades características a la sincronización, tales como las lenguas

de Arnold, las escaleras del diablo, etc.

- Finalmente, para la parte de sincronización, se espera poder formular un modelo fenomenológico basado en variables tales como la duración de la carga y la descarga en las oscilaciones.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Jessica D'Hernoncourt y Stéphanie Depickère de la Universidad de Bruselas por su valiosa colaboración en lo concerniente a la reacción BZ. A Leonardo Guzmán por toda la cooperación en lo concerniente a la bibliografía y a los ambientes de laboratorio. Finalmente a Edgar Coronel por hacer posible las mediciones espectrofotométricas.

REFERENCIAS

- [1] Volkenshtein, M.V., Biofísica, Mir, 1985.
- [2] de Groot, S.R., Termodinámica de los Procesos Irreversibles, Alhambra, 1968.
- [3] Guerasimov, Ya., Drewng, V., Eriomin, E., Kiseliov, A., Lebedev, B., Panchenkov, G., Shliguin, A., Curso de Química Física, Mir, 1986.
- [4] Noyes R.M., Some Models of Chemical Oscillators, Journal of Chemical Education, V. 66, 190-191, 1989.
- [5] Field R.J., Schneider F.W., Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics, Journal of Chemical Education, V.66, 195-204, 1989.
- [6] Nicolis, G., Introduction to Nonlinear Science, Cambridge University Press, 1995.
- [7] D'Hernoncourt, J. La réaction oscillante de Belousov-Zhabotinski, Com. Pers., 2004.