

Reacciones Oscilatorias

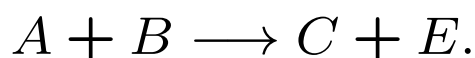
Máster en Matemática 08-09

Universidad de La Laguna

La Laguna, 14 de mayo de 2014

1. Cinética Química.

1.1. Reacciones simples. En un proceso químico dos sustancias A , B reaccionan para dar sendas sustancias C y D y esto se representa en la forma:



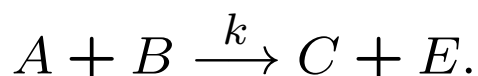
El proceso significa: una molécula de A combina con una de B para dar una de C y otra de D .

Reviste gran interés conocer a qué velocidad se forman o consumen los reactivos. En la reacción precedente:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt}$$

es la velocidad de la reacción, donde $[A](t)$ o $a(t)$ representan la concentración de la sustancia A . Cuando ha avanzado un tiempo suficiente, cantidades apreciables de C , D se han formado y en fase terminal la velocidad de la reacción se va atemperando.

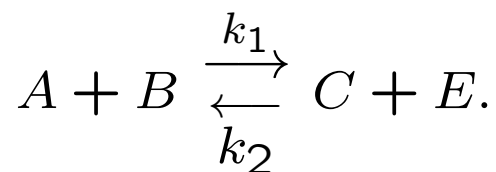
La constante k de una reacción da información sobre la velocidad o tiempo característico en que ésta tiene lugar. Así, la reacción precedente debe escribirse en la forma:



La ley de acción de masas afirma que:

$$\dot{a} = \frac{da}{dt} = -kab.$$

Todas las reacciones son reversibles en alguna medida: los productos reaccionan para dar los reactivos. Así, la reacción sencilla de antes debe escribirse:



La variación de A es entonces:

$$\frac{da}{dt} = -k_1ab + k_2ce.$$

Partiendo de una cantidad de reactivos $[A](0) = a(0) = a_0$, $[B](0) = b(0) = b_0$ la dinámica de la reacción es:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = -k_1ab + k_2ce & a(0) = a_0 \\ \frac{db}{dt} = -k_1ab + k_2ce & b(0) = b_0 \\ \frac{dc}{dt} = k_1ab - k_2ce & c(0) = 0 \\ \frac{de}{dt} = k_1ab - k_2ce, & e(0) = e_0. \end{cases}$$

La masa se conserva:

$$a + b = c + e.$$

Como $\dot{b} = \dot{a}$, $\dot{e} = \dot{c}$, $\dot{c} = -\dot{a}$ entonces:

$$b = a + (b_0 - a_0), \quad c = a_0 - a, \quad e = c.$$

La dinámica de a viene dada por:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - x)(b_0 - x) - k_2x^2, \quad x(0) = 0,$$

donde $x(t) = a_0 - a(t)$.

Por tanto:

$$(a(t), b(t), c(t), e(t)) \longrightarrow (a^*, b^*, c^*, e^*) \quad t \rightarrow \infty.$$

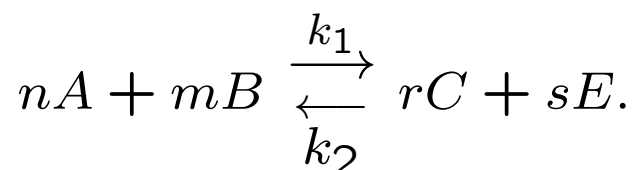
★ Los valores de a^*, b^*, c^*, e^* dependen de a_0, b_0 , sin embargo:

$$\frac{c^*e^*}{a^*b^*} = \frac{k_1}{k_2}.$$

La constante $K = k_1/k_2$ es la constante de equilibrio. El grupo del primer miembro no depende de las concentraciones iniciales.

Conclusión. Reacciones elementales como la anterior no dan lugar a oscilaciones.

1.2. Reacciones polimoleculares. Una versión más complicada de la reacción considerada tiene la forma:



Ahora n moléculas de A combinan con m de B para dar r de C y s de E . Las relaciones de masa son

$$\frac{\Delta a}{\Delta c} = \frac{n}{r}, \quad \frac{\Delta a}{\Delta e} = \frac{n}{s},$$

$$\frac{\Delta b}{\Delta c} = \frac{m}{r}, \quad \frac{\Delta b}{\Delta e} = \frac{m}{s}.$$

La velocidad en la reacción directa “ $\xrightarrow{k_1}$ ” es ahora:

$$v_1 = -\frac{\dot{a}}{n} = -\frac{\dot{b}}{m} = \frac{\dot{c}}{r} = \frac{\dot{e}}{s}.$$

Los números n, m, r, s son los coeficientes **estequiométricos** de la reacción.

La ley de acción de masas predice para la reacción directa " $\xrightarrow{k_1}$ " una velocidad de la forma:

$$v_1 = k_1 a^\nu b^\mu,$$

con ν, μ números reales positivos. Teniendo en cuenta las dos reacciones, la ecuación para a es

$$\frac{da}{dt} = -nk_1 a^\nu b^\mu + nk_2 c^\rho e^\sigma.$$

Los exponentes ν, μ, ρ, σ son números reales positivos que suelen coincidir –aunque no siempre– con los coeficientes estequiométricos.

La dinámica de la reacción está gobernada por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{da}{dt} = -nk_1 a^\nu b^\mu + nk_2 c^\rho e^\sigma \\ \frac{db}{dt} = -mk_1 a^\nu b^\mu + mk_2 c^\rho e^\sigma \\ \frac{dc}{dt} = rk_1 a^\nu b^\mu - rk_2 c^\rho e^\sigma \\ \frac{de}{dt} = sk_1 a^\nu b^\mu - sk_2 c^\rho e^\sigma, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} a(0) = a_0 \\ b(0) = b_0 \\ c(0) = 0 \\ d(0) = d_0. \end{array}$$

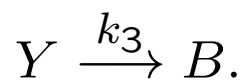
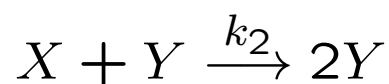
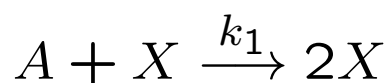
Razonando de manera idéntica se concluye que las concentraciones de la reacción tienden a un equilibrio:

$$(a(t), b(t), c(t), e(t)) \longrightarrow (a^*, b^*, c^*, e^*) \quad t \rightarrow \infty.$$

Nuevamente: la nueva clase de reacciones considerada no puede exhibir un comportamiento oscilatorio sostenido.

2. Reacciones con varios pasos. Algunos procesos biológicos importantes –rutas metabólicas– consisten en una serie de reacciones caracterizadas por algún mecanismo de control “feedback” (“realimentación”). Algunos de los productos generados en una reacción tienen un papel regulatorio (inhibidor, activador) en algunas de las restantes reacciones. Son éstos los sistemas que pueden llegar a exhibir comportamiento periódico.

El siguiente modelo teórico se debe a A. Lotka (1920):



La substancia X regula su propia producción –autocatálisis– y la de Y , quien también protagoniza un paso de autocatálisis.

La cinética es –de acuerdo a la ley de acción de masas:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ax - k_2 xy$$

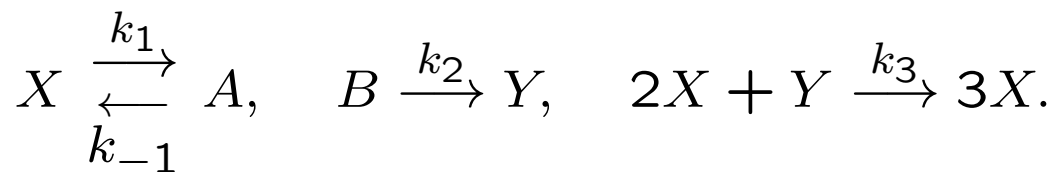
$$\frac{dy}{dt} = k_2 xy - k_3 y,$$

que constituyen el modelo de Lotka-Volterra.

- Las oscilaciones del sistema de Lotka no son observables.
- Un sistema químico con dos especies intermedias X, Y sólo exhibe un ciclo límite si una de las reacciones es trimolecular (Hanusse, 1972).
- Las reacciones trimoleculares son químicamente poco realistas.

Ciclos límite. Modelos químicamente plausibles de admitir ciclos límite.

Modelo de Schnackenberg, 1979. El grupo de reacciones es:



La versión adimensional de las ecuaciones es:

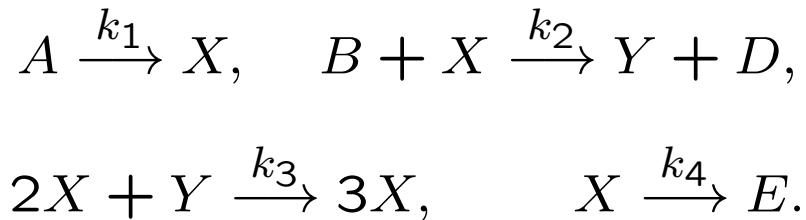
$$\frac{du}{dt} = a - u + u^2v$$

$$\frac{dv}{dt} = b - u^2v.$$

La existencia de ciclos límite se establece con el teorema de Poincaré-Béndon.

El “Brusselator” de Lefebvre-Prigogine, 1968.

Las reacciones son:

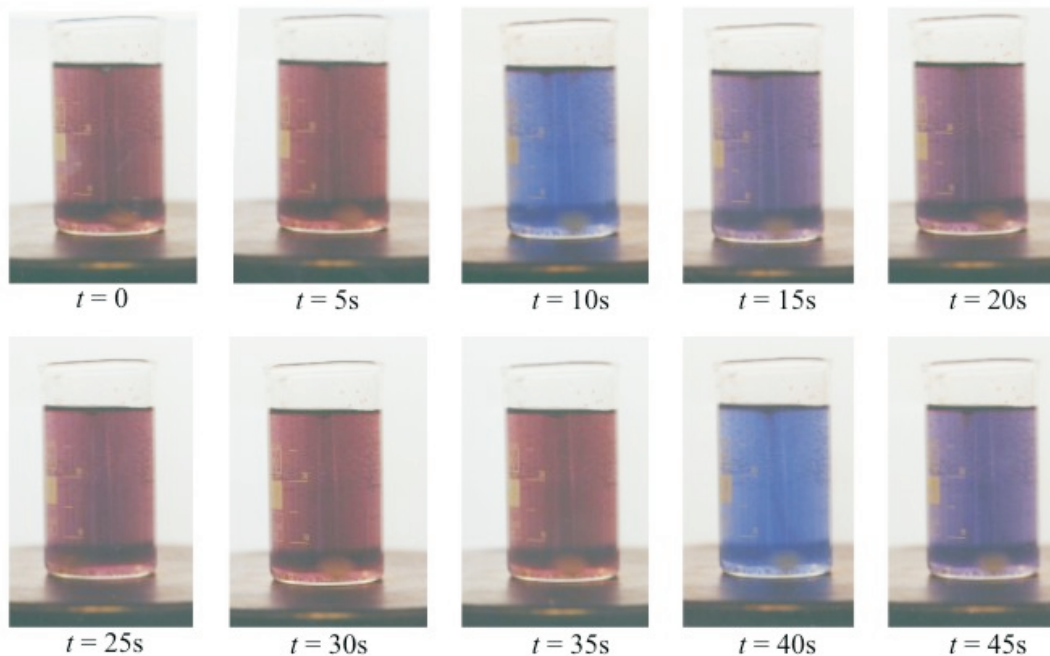


Las ecuaciones correspondientes:

$$\frac{du}{dt} = 1 - (b + 1)u + au^2v$$
$$\frac{dv}{dt} = bu - au^2v,$$

admiten un ciclo límite en el régimen adecuado de los parámetros.

3. Reacción de Belousov-Zhabotinskii.



La posibilidad de reacciones químicas oscilatorias se remonta a W. C. Bray (1921, Un. de Berkeley) y había sido sugerida por A. Lotka (1910, 17, 20) desde un punto de vista teórico.

La idea de una tal reacción era unánimemente rechazada en medios científicos. Su descubrimiento –accidental– en 1951 por B. Belousov pasó desapercibido.

Boris P. Belousov (1893-1970), nació en una familia revolucionaria exiliada en 1905-1917. Como Lenin, se formó en Zurich.

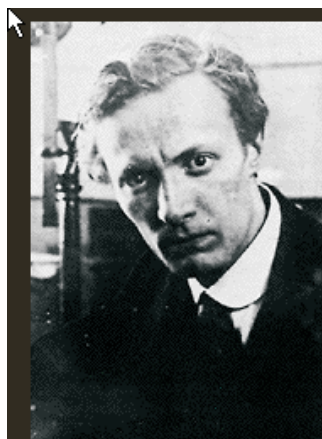
De regreso a la URSS trabajó en un laboratorio militar (coronel) donde convivían disciplina, trabajo bien organizado y rigor.

Se retiró de la vida militar y pasa a trabajar en un instituto médico (en toxicología) a principios de los 50.

En 1950 descubrió la reacción: la oxidación del ácido cítrico por iones bromato BrO_3^- usando cerio Ce como catalizador. Por medio del indicador, observó que el cerio experimenta transiciones periódicas entre los estados “ceroso” Ce^{3+} y “cérico” Ce^{4+} .

El artículo que redactó para difundir el descubrimiento fue rechazado despectivamente por

el editor, así como la revisión posterior. Decidió no publicar el asunto y la reacción “periódica” circuló de mano en mano como una curiosidad de laboratorio. Se acabó perdiendo la pista del descubridor.



B. P. Belousov

ca. 1950

(from: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* by Richard J. Field and Mária Burger, © 1985 by John Wiley & Sons, Inc)

The modern history of the study of oscillating chemical reactions in the liquid phase began in Russia in 1951, when B. P. Belousov discovered temporal oscillations in the ratio $[Ce(IV)]/[Ce(III)]$ during the cerium-ion-catalyzed oxidation of citric acid in acidic bromate.

However, Belousov was not able to get his discovery published until 1958. The first English translation of Belousov's original manuscript appeared in *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* a book edited by Richard J. Field and Mária Burger (Wiley, 1985, ISBN 0-471-89384-6).



A. M. Zhabotinsky

Summer 1983

Photo by [A. T. Winfree](#)

(from: *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* by Richard J. Field and Mária Burger, © 1985 by John Wiley & Sons, Inc)

A. M. Zhabotinsky continued Belousov's initial work. During the 1960's the oscillations were characterized for a variety of different organic substrates. A review by Zhabotinsky of the early period has appeared in *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* by Richard J. Field and Mária Burger (Wiley, 1985, ISBN 0-471-89384-6).

A mediados de los 50, S. E. Shnoll (Inst. Theoretical and Exp. Biophysics, Puschino, URSS) identificó a Belousov como el artífice de la fórmula y consiguió que éste publicara –1957– los resultados en las actas de un congreso de “radiobiología” organizado por su instituto (evitar “referees”). La difusión fue nula.

En 1964, M. A. Zhabotinskii retomó el tema e incorporó al estudio de los efectos de difusión.

El tema llegó a “occidente” en los 70. En 1972, R. M. Noyes y R. J. Field de la Universidad de Oregón (USA) y E. Körös de la Universidad de Eötvös (Hungría) descifraron el mecanismo de la reacción.

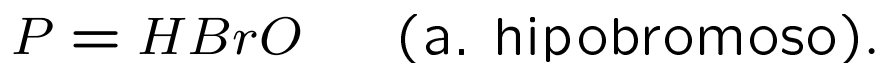
Belousov recibió en 1980 el Premio Lenin a título póstumo.

La cinética de Field-Körös-Noyes (FKN).

Oxidación del ácido malónico $CH_2(COOH)_2$ por iones bromato BrO_3^- , facilitada por el cerio Ce (catalizador).

El cerio aparece en dos estados: ceroso Ce^{3+} (amarillo) y cérico Ce^{4+} (transparente).

El mecanismo FKN involucra 21 especies y 18 pasos elementales: se entienden mejor las fases que involucran las sustancias inorgánicas:



Estas 5 sustancias protagonizan 5 pasos elementales que corresponden a dos fases.

Fase I: degradación de B_r^- (Y), C_e^{3+} dominante:
te:

★ : $[Br^-]$ valor máximo, decae suavemente hasta un valor, a partir de ahí **caída brusca** de $[Br^-]$ a nivel mínimo, toda la fase ocurre en presencia de C_e^{3+} .

Fase II: regeneración de B_r^- (Y), C_e^{4+} dominante:

★ : $C_e^+ \longrightarrow C_e^{4+}$, B_r^- se va regenerando y C_e^{4+} se va transformando en C_e^+ hasta que finalmente B_r^- vuelve a alcanzar el valor máximo.

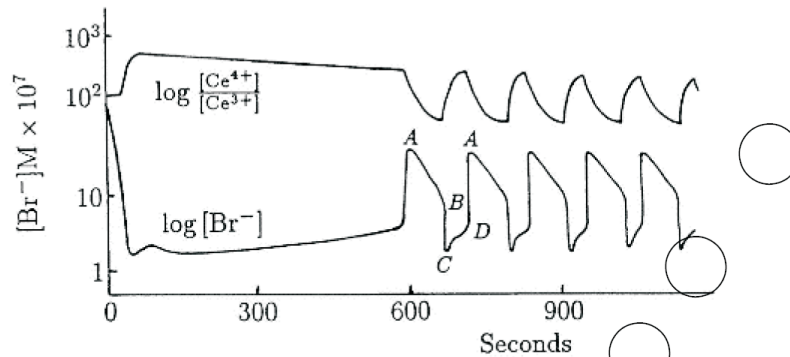
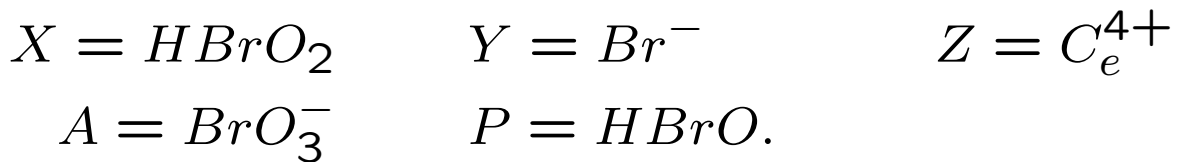
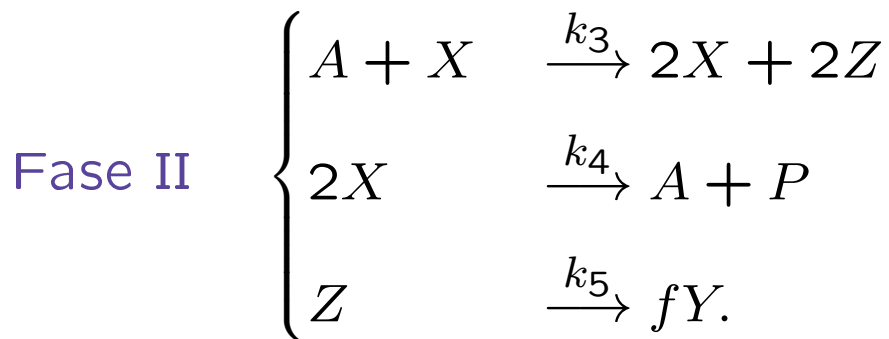
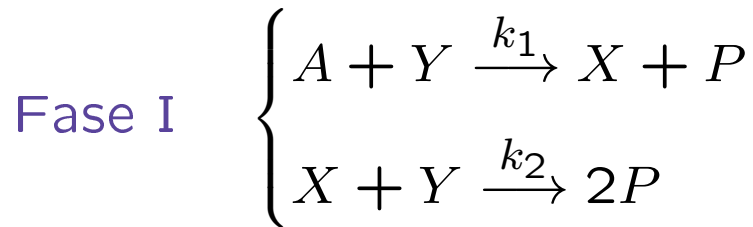


Figure 8.1. Experimentally measured periodic limit cycle type of temporal variation in the concentrations in the ratio of the cerium metal ion concentration $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ and the bromide ion concentration $[Br^-]$ in the Belousov-Zhabotinskii reaction. (Redrawn from Field et al. 1972)



Las ecuaciones. De la ley de acción de masas:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} &= k_1 a y - k_2 x y + k_3 a x - k_4 x^2 \\ \frac{dy}{dt} &= -k_1 a y - k_2 x y + f k_5 z \\ \frac{dz}{dt} &= 2k_3 a x - k_5 z \end{cases}$$

Adimensionalización de Tyson (1985): $x^* = \frac{x}{x_0}$,
 $y^* = \frac{y}{y_0}$, $z^* = \frac{z}{z_0}$, $t^* = \frac{t}{t_0}$ con

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{k_3 a}{k_4} \approx 1.2 \times 10^{-7} M, & y_0 &= \frac{k_3 a}{k_2} \approx 6 \times 10^{-7} M, \\ z_0 &= \frac{2(k_3 a)^2}{k_4 k_5} \approx 5 \times 10^{-3} M, & t_0 &= \frac{1}{k_5} \approx 50 s, \\ \epsilon &= \frac{k_5}{k_3 a} \approx 5 \times 10^{-5}, & \delta &= \frac{k_4 k_5}{k_2 k_3 a} \approx 2 \times 10^{-4}, \\ q &= \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \approx 8 \times 10^{-4}, & (f &\approx 0.5) \end{aligned}$$

Ecuaciones normalizadas. Cinética de Field-Noyes (“Oregonator”)

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{dt} &= qy - xy + x(1 - x) \\ \delta \frac{dy}{dt} &= -qy - xy + 2fz \\ \frac{dz}{dt} &= x - z \end{cases}$$

donde

$$\varepsilon = O(10^{-5}) \quad \delta = O(10^{-4}) \quad q = O(10^{-5}),$$

y

$$f = 0,5.$$







