

Reacciones químicas e inestabilidad

LUIS V. HENESTROSA*

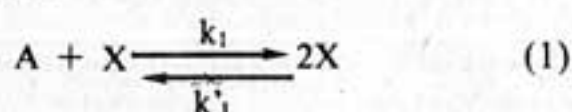
La física clásica presupone en gran medida la estabilidad y permanencia de los sistemas, pero tales calificativos se aplican sólo a factores muy limitados de la realidad; esta última está sujeta a procesos evolutivos que le conducen a una gran diversificación y complejidad. La idea de evolución fue introducida en la física a través de la segunda ley de la termodinámica por Clausius. De acuerdo a esta ley, un sistema aislado tiende en el tiempo al estado de entropía máxima. Sin embargo, cuando los sistemas están lejos de tal estado, pueden mostrar un comportamiento muy variado.

Es el propósito de este artículo el describir algunos sistemas (químicos) que exhiben tal complejidad. Los sistemas químicos han merecido mucho estudio ya que la razón de reacción es generalmente una función no lineal de sus variables.

Como resultado de esto, una mezcla reaccionante es descrita por ecuaciones no lineales que tienen en general más de una solución, y el sistema puede evolucionar hacia una nueva estructura. Estas nuevas estructuras son radicalmente diferentes de las "estructuras de equilibrio" como por ejemplo los líquidos o cristales estudiados por la termodinámica clásica.

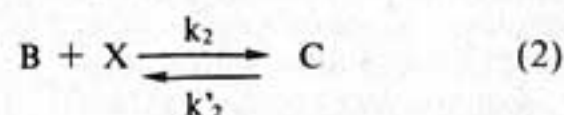
SISTEMAS QUÍMICOS

Un sistema químico puede representarse por un conjunto de expresiones estequiométricas y leyes de reacción. Para aclarar estas ideas consideremos el siguiente tipo de reacción química: una molécula de la clase A reacciona con una de la clase X para producir una molécula X adicional (este proceso se llama autocatalítico). Tomando en cuenta también el proceso inverso tenemos el esquema siguiente:



* Profesor de la División de Estudios de Posgrado, Fac. de Química, UNAM.

donde k_1, k'_1 son las llamadas constantes de reacción. Si suponemos además que la molécula X puede convertirse en una molécula C por interacción con la molécula B:



Denotemos además a las concentraciones de las moléculas A, X, B y C por a, n, b, c , respectivamente. Queremos estudiar ahora el comportamiento temporal de la concentración n (manteniéndose las demás concentraciones constantes). Para deducir una ecuación del cambio en n nos fijamos precisamente en su tasa de producción. De acuerdo a la cinética química, en la reacción (1) el número de moléculas X producidas por segundo es proporcional a la concentración a de moléculas A y a la concentración $n/6$ de moléculas X, y el factor de proporcionalidad es precisamente k_1 . Así, la tasa de producción es ank_1 , y para el proceso completo se tiene:

$$r_1 = k_1an - k'_1n^2$$

Análogamente, para la reacción (2) la tasa de producción es

$$r_2 = -k_2bn + k'_2c$$

en donde el signo menos indica la disminución de la concentración n . Tomando los dos procesos (1) y (2) juntos, tenemos que la variación temporal total de n , o sea dn/dt , está dada por

$$\frac{dn}{dt} = r_1 + r_2 \quad (3)$$

Si además supusiéramos que hay difusión de las moléculas, tendríamos que agregar al lado derecho de (3) el término correspondiente.

Si tenemos un sistema más complicado de reacciones químicas (n_i componentes), la ecuación análoga a (3) será

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = f_i(\{n\}) + D \nabla^2 n \quad (4)$$

en donde f_i describe el cambio en concentración por la

i-ésima reacción química y el segundo término es el correspondiente a la difusión. La expresión (4) constituye un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales.

Ahora bien, podemos distinguir básicamente dos clases de procesos químicos:

- 1) Se ponen juntos varios reactivos y estudiamos cómo se desarrolla el proceso. Termodinámicamente sólo analizamos aquí los productos finales y la dirección del proceso.
- 2) Se añaden reactivos continuamente al reactor en donde se producen continuamente nuevas especies químicas; además se remueven los productos de tal manera que tengamos condiciones estacionarias (el ejemplo expuesto anteriormente pertenece a este tipo). Estos procesos sólo pueden mantenerse bajo condiciones alejadas del equilibrio termodinámico.

La gran diferencia entre los procesos 1) y 2), o sea entre sistemas en equilibrio y aquéllos que están sujetos a flujos continuos de materia o energía, es su comportamiento

por abajo (véase la fig. 1). Para diferencias de pequeñas temperaturas el calor se transporta por conducción y el fluido permanece en reposo. Cuando el gradiente de temperatura alcanza un valor crítico el fluido comienza a realizar un movimiento macroscópico: las partes calientes se expanden, se van hacia arriba, se enfrían y regresan abajo, esto es, hay convección. Este movimiento es muy regular y se forman cilindros (o hexágonos) y se dice en este caso que emerge una estructura espacial ordenada.

En las reacciones químicas el ejemplo más conocido en que se presenta una estructura espacio-temporal (oscilaciones en el tiempo, nacimiento de anillos) es la llamada reacción de Belousov-Zhabotinsky (B-Z). Se lleva a cabo básicamente por la oxidación en medio ácido de una sustancia orgánica. Por ejemplo, se mezclan las siguientes sustancias: $Ce_2(SO_4)_3$ (Sulfato de Cesio III), $KBrO_3$ (Bromato de Potasio), $CH_2(COOH)_2$, H_2SO_4 (Acido Sulfúrico y un indicador: ferroína). Se coloca la mezcla en un tubo de ensaye y ocurren entonces oscilaciones temporales. La solución cambia de color periódicamente de rojo (que indica un exceso de Ce^{3+}) a azul (que indica un exceso de Ce^{4+}). Véase la fig. 2.

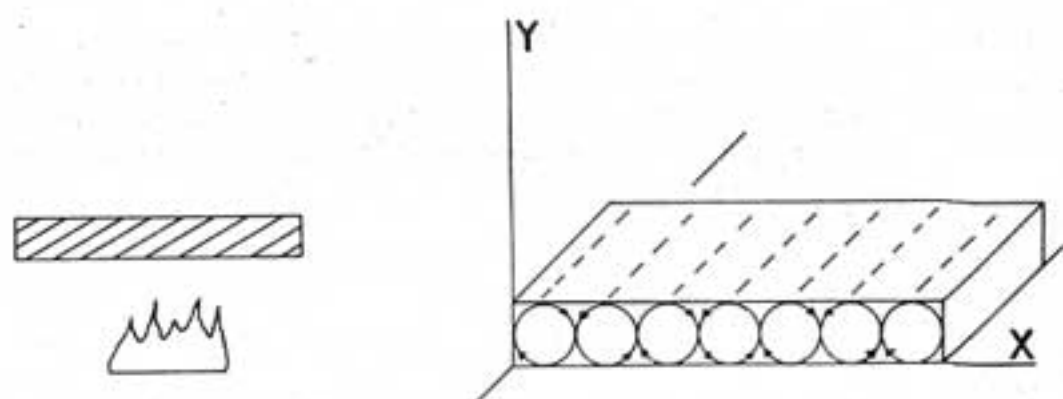


Fig. 1 a) Calentamiento de una capa de fluido.
b) Movimiento del fluido en forma de anillos (circular).

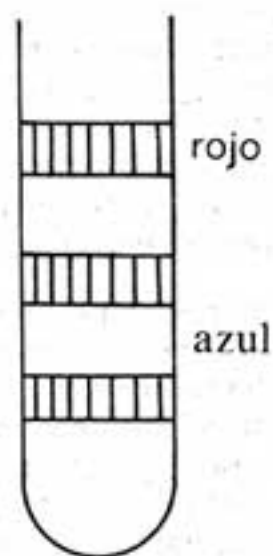


Fig. 2 Reacción de Belousov-Zhabotinsky (esquemático — para detalles experimentales puede verse la referencia 2).

bajo una inversión en el tiempo. En el equilibrio cada flujo en una dirección se compensa por un flujo inverso: tenemos condiciones de "balance detallado", y el sistema es invariante en el tiempo. En el segundo caso tenemos un "rompimiento de simetría" y el sistema puede ser conducido lejos de la situación de equilibrio.

Cerca del equilibrio algunos sistemas de reacciones químicas son estables, o sea que cualquier perturbación que sufran no los aleja indefinidamente del estado de equilibrio. Sin embargo ciertos sistemas (como el autocatalítico visto antes) son inestables bajo perturbaciones pequeñas y les ocurren procesos nuevos, como la formación de estructuras espaciales o temporales.

La pregunta que impone hacerse es pues, ¿bajo qué condiciones pueden las reacciones químicas producir estructuras espaciales o temporales?

Explicaremos primero brevemente qué entendemos por una estructura. Para ello nada mejor que tomar un ejemplo bien conocido de la hidrodinámica: la inestabilidad de Bénard. Consideremos una capa de fluido calentada

Podemos analizar la formación de estructuras de la manera siguiente: cuando un sistema se lleva lejos del equilibrio tiene lugar una *bifurcación* hacia otros estados estacionarios. Si nos fijamos de nuevo en la ecuación (4), vemos que el lado derecho depende en realidad de todo un conjunto de parámetros, llamémosles λ , que incluye las constantes de reacción, las de difusión, etc. Si para un valor de λ tenemos una solución física aceptable (estable), decimos que la solución está en la llamada *rama termodinámica*. Ahora bien, a medida que vamos variando λ podemos llegar a ciertos valores críticos λ_c y entonces las soluciones en la rama termodinámica pueden ya no ser únicas y aun perder sus propiedades de estabilidad. En la vecindad de estos puntos críticos el sistema podría evolucionar a un nuevo régimen que exhiba orden espacial o temporal. Se dice entonces que en estos puntos críticos hay una bifurcación de la solución en la rama termodinámica (si el sistema fuera lineal esto no ocurriría, pues la solución sería única).

Si graficáramos la variable que observamos contra el

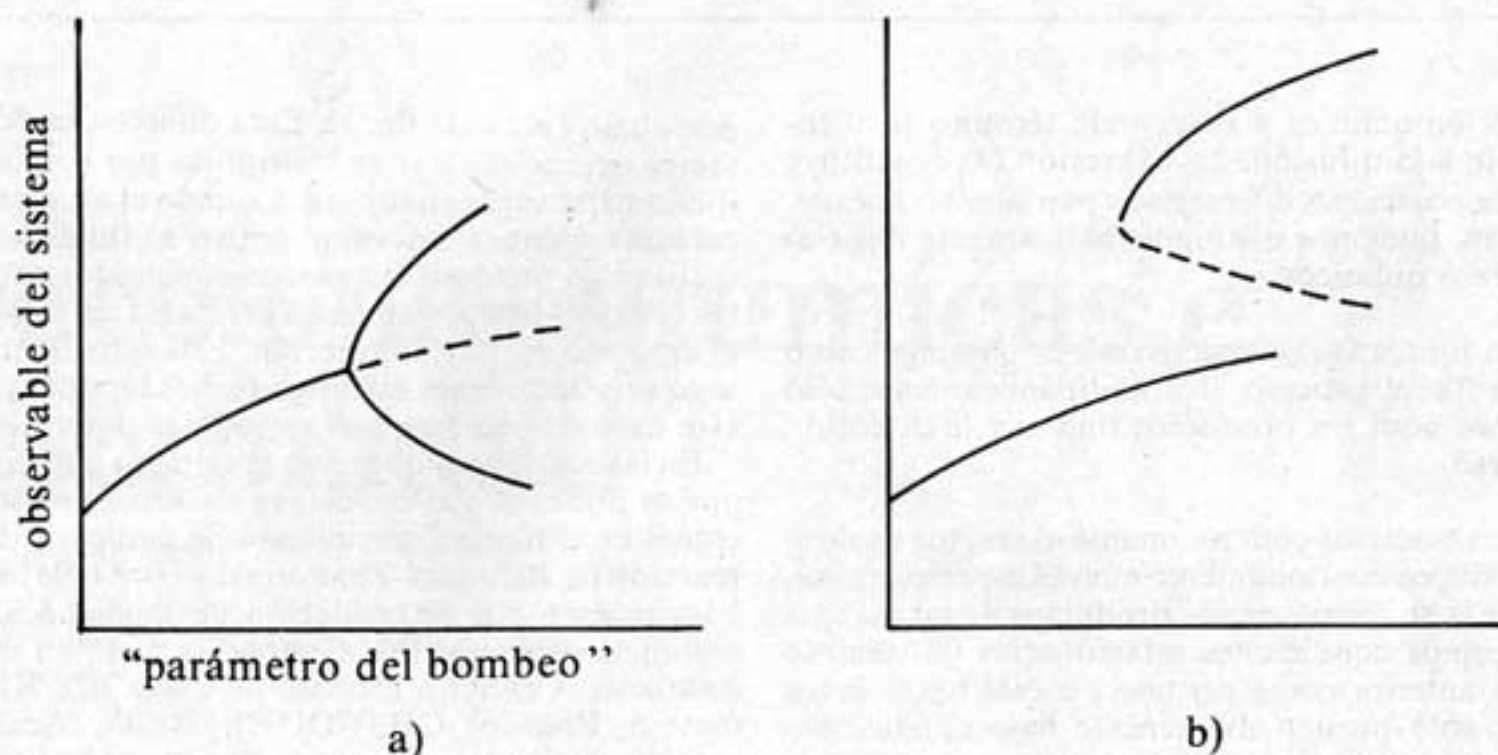


Fig. 3 Dos tipos de procesos de bifurcación. Las líneas continuas representan ramas estables, mientras que las punteadas son inestables. El equilibrio se tiene en $\lambda = 0$ y se extiende hasta el punto de bifurcación.

parámetro que nos lleva al sistema fuera del equilibrio (podríamos llamarlo "parámetro de bombeo") tendríamos un dibujo como el de la fig. 3, en donde se muestra que el sistema, al llegar al punto λ_c , puede irse por alguna rama. En el caso a) tenemos que tal transición es lisa, o sea la bifurcación emerge del estado anterior, mientras que en b) se tiene un cambio brusco. La reacción B-Z es del tipo mostrado en el inciso b).

Los fenómenos anteriores los podemos describir por medio de la teoría de bifurcaciones, que fue iniciada por Poincaré y desarrollada por Andronov y cuyo objetivo es desarrollar métodos que permitan lo siguiente: i) demostrar de manera rigurosa la existencia de la ramificación de soluciones en λ_c ; ii) construir expresiones analíticas y convergentes para ciertas soluciones que emergen en el punto de bifurcación.

En ocasiones un diagrama de bifurcaciones puede ser muy complejo. Por ejemplo en la fig. 4 se muestra el diagrama de bifurcación del llamado modelo trimolecular o "Brusselator" (es un conjunto de reacciones químicas no lineales propuesto por Prigogine y Lefever en 1968) que muestra todas las características que señalamos arriba. En ese diagrama podemos observar *bifurcaciones secundarias* de las soluciones estacionarias. Así, en

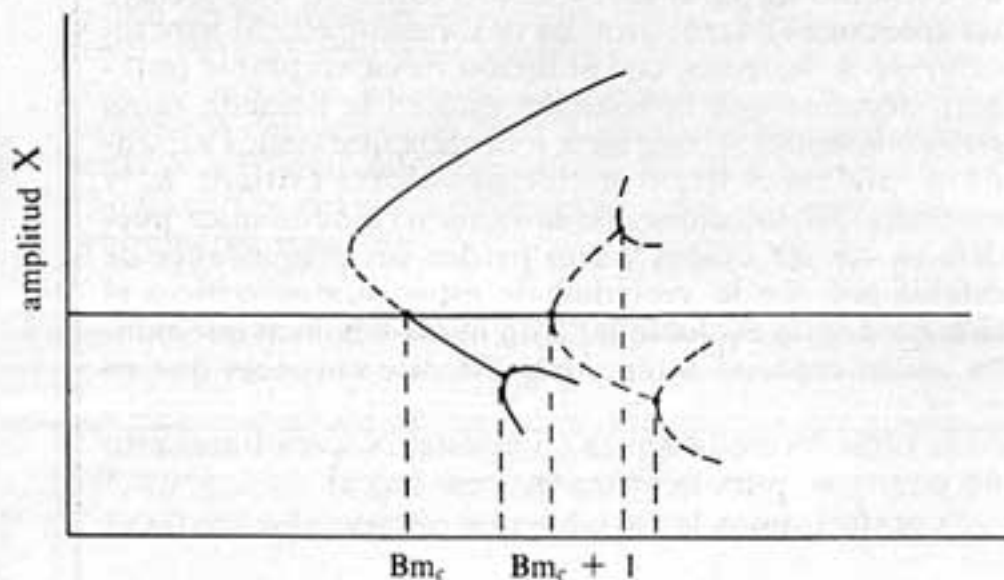


Fig. 4 Diagrama de bifurcación del modelo trimolecular. B_m son los puntos de bifurcación. La línea de puntos se refiere a ramas inestables y la continua a estables.

la región supercrítica (o sea más allá de la primera bifurcación) el sistema exhibe una gran multiplicidad de soluciones.

Una herramienta matemática que se utiliza para analizar las oscilaciones temporales es la teoría de perturbaciones. Para darnos una idea de cómo se procede, analicemos el caso siguiente: consideremos el par de ecuaciones diferenciales acopladas

$$\begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= \dot{y}_1 = f_1(y_1, y_2) \\ \frac{dy_2}{dt} &= \dot{y}_2 = f_2(y_1, y_2) \end{aligned} \quad (5)$$

La idea principal en teoría de perturbaciones consiste en suponer que podemos escribir y_1 y y_2 como

$$\begin{aligned} y_1 &= \bar{y}_1 + x_1 \\ y_2 &= \bar{y}_2 + x_2 \end{aligned} \quad (6)$$

en donde \bar{y}_1 y \bar{y}_2 son las soluciones estacionarias $y_1 = f_1(\bar{y}_1, \bar{y}_2) = 0$, $\bar{y}_2 = f_2(\bar{y}_1, \bar{y}_2) = 0$ y x_1, x_2 las perturbaciones. Si desarrollamos (5) alrededor del estado estacionario, tendremos:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \frac{dx_1}{dt} = \left(\frac{\partial f_1}{\partial y_1} \right)_{x_1=0} x_1 + \left(\frac{\partial f_1}{\partial y_2} \right)_{x_2=0} x_2 + \text{términos de orden superior } O(x^2) \\ \dot{x}_2 &= \frac{dx_2}{dt} = \left(\frac{\partial f_2}{\partial y_1} \right)_{x_1=0} x_1 + \left(\frac{\partial f_2}{\partial y_2} \right)_{x_2=0} x_2 + \text{términos de orden superior } O(x^2) \end{aligned}$$

o, quedándonos con los términos lineales,

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= ax_1 + bx_2 \\ \dot{x}_2 &= cx_1 + dx_2 \end{aligned} \quad (7)$$

en donde $a = (f_1 / y_1)_0$

Este sistema puede escribirse en forma matricial como

$$\dot{\underline{x}} = A \underline{x}$$

en donde

$$\underline{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}; A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

La teoría de ecuaciones diferenciales nos dice que la solución puede hallarse resolviendo la ecuación de valores propios para A. En esos términos la ecuación (7) toma la forma

$$\begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \nu & 0 \\ 0 & \nu \end{pmatrix} \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix}$$

en donde los valores propios ν están determinados por la condición

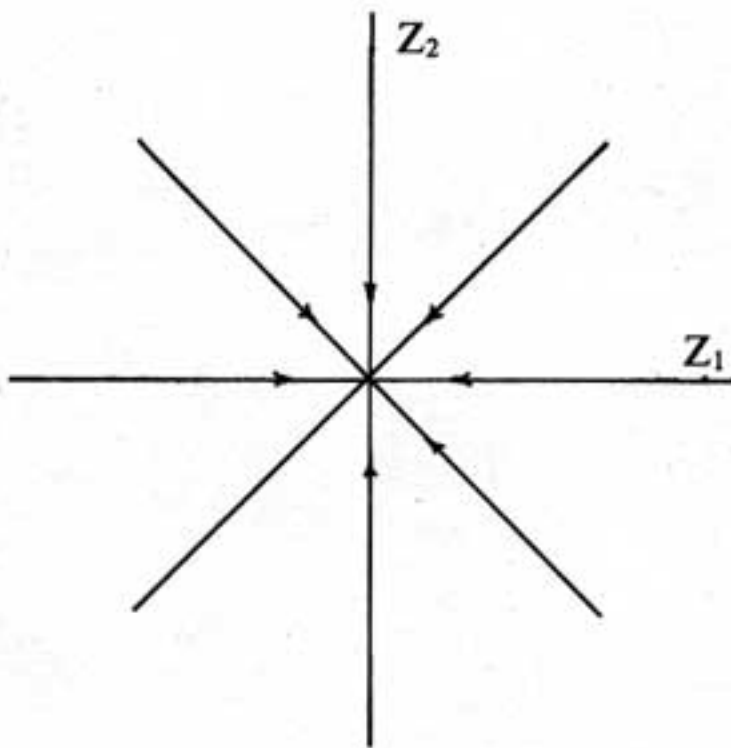
$$\det \begin{vmatrix} a - \nu & b \\ c & d - \nu \end{vmatrix} = 0$$

Así, si z_1^0, z_2^0 son los valores iniciales, al tiempo t tendremos

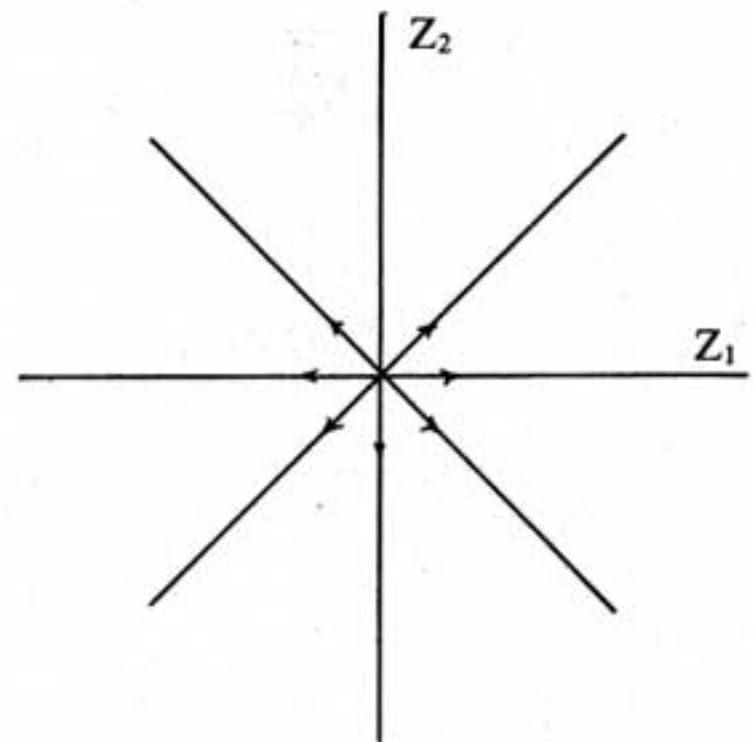
$$\begin{aligned} z_1(t) &= e^{\nu t} z_1^0 \\ z_2(t) &= e^{\nu t} z_2^0 \end{aligned} \quad (8)$$

El análisis de estabilidad consiste entonces en examinar (8). Tendremos los siguientes casos importantes:

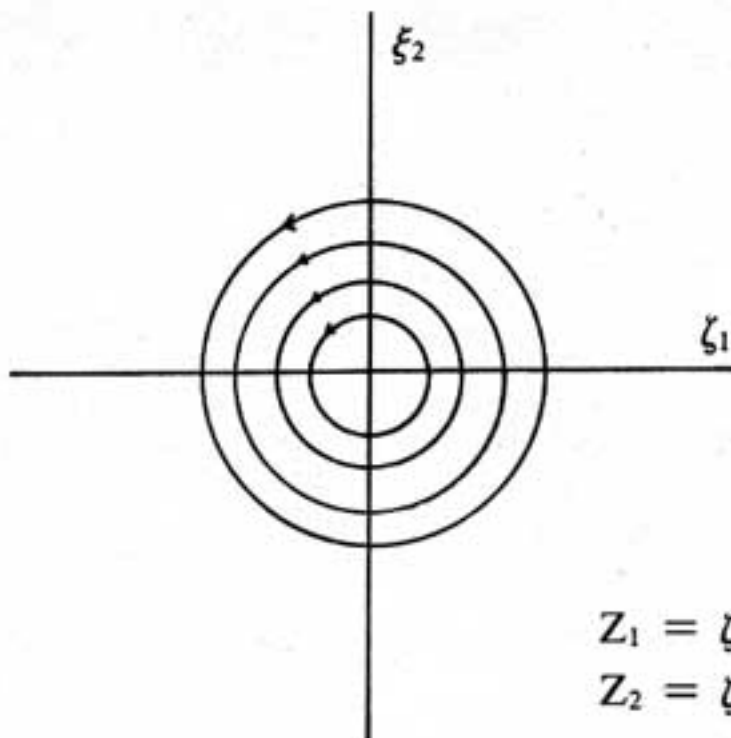
- ν_1 y ν_2 son reales y $\nu_1 < \nu_2 < 0$. Tenemos la solución estable (la solución decae exponencialmente en el tiempo). Véase la fig. 5a.
- ν_1 y ν_2 son reales pero $0 < \nu_1 < \nu_2$. Tenemos el caso inestable. Una solución desplazada del estado estacionario se alejará de ella exponencialmente. Véase la fig. 5b.
- ν_1 y ν_2 son imaginarios puros, o sea de la forma $\nu_1 = i\beta, \nu_2 = -i\beta$. La solución oscila en este caso alrededor del estado estacionario (estabilidad marginal). Véase la fig. 5c.
- ν_1 y ν_2 son complejos, $\nu_1 = \alpha + i\beta, \nu_2 = \alpha - i\beta$. Dependiendo de si $\alpha < 0$ ($\alpha > 0$) tendremos el caso estable (inestable) en el cual la solución forma espirales hacia (alejándose de) el estado estacionario (llamado foco).



a)

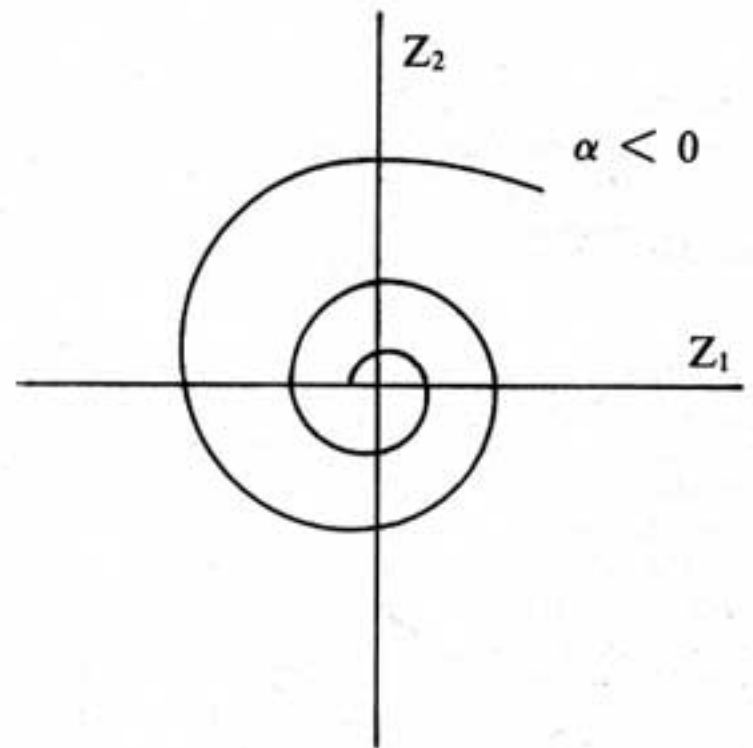


b)



c)

$$\begin{aligned} Z_1 &= \zeta_1 + i \xi_2 \\ Z_2 &= \zeta_1 - i \xi_2 \end{aligned}$$



d)

Fig. 5

Estas ideas de estabilidad aplicadas al caso de reacciones químicas significan lo siguiente: a medida que se aleja la reacción del estado de equilibrio los valores propios (que como hemos visto gobiernan el decaimiento de la perturbación) son complejos. El sistema es aún estable si tales valores propios son negativos. La existencia de partes imaginarias diferentes de cero es una indicación de que el sistema puede hacer una transición a un estado oscilatorio estable (es estable si la parte real de los valores propios es positivo). En el lenguaje matemático se habla de una "inestabilidad dura" en contraste con la "suave", que es aquella en donde la parte imaginaria es cero.

FLUCTUACIONES

Lo que hemos analizado anteriormente corresponde a una cinética "determinista", pues tenemos ecuaciones macroscópicas (recordemos que tratábamos con concentraciones). Pero en realidad los sistemas que estudiamos consisten en un gran número de moléculas; obviamente no todas estas moléculas pueden estar en el mismo estado, y por tanto un sistema macroscópico genera "ruido" espontáneamente, o sea que se perturba a sí mismo. Es de esperarse que estas fluctuaciones o desviaciones del equilibrio tengan un papel muy importante cerca de una bifurcación. Así pues, tenemos que tomar en cuenta elementos estocásticos (probabilísticos) y necesitamos una descripción más fina que involucre a las fluctuaciones

Cabe entonces señalar la formulación de la cinética química en términos estocásticos (5) que toma en cuenta a los procesos elementales que caracterizan al sistema. Para ello nos fijamos en el número de moléculas (en vez de la concentración) y cómo este número cambia en cada reacción. Como las reacciones individuales entre moléculas son sucesos aleatorios, X será una variable aleatoria, y entonces se determina la distribución de probabilidad de las fluctuaciones de X .

La teoría de fluctuaciones en equilibrio es muy conocida. La fórmula de Einstein para la distribución de probabilidad de las fluctuaciones nos expresa la probabilidad de un estado en términos de su entropía. La fórmula de Einstein conduce a una distribución de Poisson para las variables fluctuantes en sistemas ideales:

$$P_{eq} = \frac{\exp(-[X]) [X]_{eq}^x}{x!}$$

en donde $[X]$ es el valor promedio del número X de moléculas. Sin embargo para reacciones químicas no lineales, como las que hemos analizado anteriormente, la situación cambia completamente. La distribución de probabilidad de las fluctuaciones depende del tamaño de ellas y de su alcance.

En realidad no hay necesidad de conocer la distribución de probabilidad completa. Las cantidades más importantes son las correlaciones $[\delta X_i(t) \delta X_j(0)]$ alrededor de los estados estacionarios ($\delta X_i = X_i - [X_i]$) y hay métodos establecidos para su cálculo. El resultado más importante es que cerca de un punto de bifurcación aparecen las correlaciones de largo alcance y el sistema tiene un comportamiento no-poissoniano. O sea, si τ es la razón de relajamiento químico (que mide el tiempo que toma al sistema volver al equilibrio) y D la constante de difusión, la cantidad $\xi = \sqrt{D/\tau}$ es el inverso de la longitud de correlación, y este parámetro diverge a medida que se acerca uno al punto crítico.



CONCLUSIONES

A través de los ejemplos anteriores hemos tratado de mostrar el rico comportamiento que exhiben los sistemas de reacciones químicas cuando están en una situación alejada del equilibrio. El punto principal es que más allá de la inestabilidad de lo que llamamos la rama termodinámica podemos tener un nuevo tipo de organización, que nos relaciona el comportamiento espacio-temporal con la dinámica del proceso. Las estructuras nuevas que aparecen son radicalmente diferentes de las estructuras de equilibrio. Para ser mantenidas en esas condiciones —fuera de equilibrio— es necesario que haya un flujo suficiente de energía y materia. Gracias al estudio de fluctuaciones es posible demostrar que, en un sistema inicialmente en un estado homogéneo, emergen correla-

ciones de largo alcance entre las fluctuaciones macroscópicas en la vecindad de un punto crítico de una inestabilidad y le dan al sistema un comportamiento no-poissoniano. Estas correlaciones están caracterizadas por una "longitud de coherencia", que es un parámetro intrínseco del sistema y que diverge a medida que se acerca uno al punto crítico. ⊕

BIBLIOGRAFIA

- P. Bergé e Y. Pomeau, *La Recherche*, vol. 11, p. 422 (1980). Véase el artículo sobre polímeros de G. Martínez, *Revista Ciencias* No. 4, abril-junio de 1983.
- M. Herschkowitz-Kaufman, *C. R. Acad. Scie. Ser. C270*, p. 1049 (1970).
- P. Glansdorff e I. Prigogine, *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley & Sons, N. Y. (1971). Este es un texto avanzado.
- D. McQuarris, *Stochastic Approach to Chemical Kinetics*, en *Suppl. Rev. Her. Appl. Prob.*, Methuen, Londres (1967).

Un tratado más avanzado es:

G. Nicolis e I. Prigogine, *Self-organization in non-equilibrium systems*, Wiley & Sons, N. Y. (1977).

REFERENCIAS COMPLEMENTARIAS

Sobre entropía y procesos irreversibles:

F. Medina Nicolau, *Rev. Contactos*, Ed. por la UAM, vol. 1, No. 1, enero-marzo, 1984.

L. García-Colín, *Introducción a la Termodinámica de Sistemas Abiertos*, El Colegio Nacional, México, 1981.

Sobre sistemas de reacciones químicas en general y fluctuaciones:

H. B. Callen, *Thermodynamics*, Cap. 12 sobre *Termodinámica Química* y Cap. 15 sobre *Fluctuaciones*. Wiley & Sons, N. Y. (1960).

Inversión

Era un gran científico. Durante un sueño, dormido en el camión, concibió la idea de una cuarta dimensión espacial.

Al llegar a su casa se encaminó al estudio, sin pasar por la cocina, como acostumbraba. Desarrolló su teoría y al amanecer ya había dado con un método para construir un artefacto que lo enviara a ese espacio cuatridimensional.

Transcurrieron semanas de noches en vela, de grandes fracasos y pequeños triunfos antes de que pudiera darle realidad a una máquina prodigiosa. Se duchó, ansioso por experimental él mismo algo jamás imaginado.

Finalmente resultó como lo había calculado. Al salir del aparato, sonreía con la mirada profunda de aquél que acaba de presenciar una revelación. Limpió su pensamiento de recuerdos y observó su cuarto.

La habitación parecía estar exactamete igual como la había dejado. Aunque un poco extraña. Se dio cuenta al ver el periódico: las

letras estaban acomodadas de derecha a izquierda, como si las viera en un espejo. Y en realidad todos los objetos y el cuarto mismo estaban invertidos de la misma manera. No dejó de observar curiosamente todas las cosas durante un buen rato. Parecían iguales a las suyas. Sin embargo, no lo eran.

Se acercó al espejo. Como es obvio, se vio a sí mismo. En un gesto de distracción, se rascó la cabeza con la mano izquierda. Su imagen también lo hizo... ¡con la mano izquierda!

Su "imagen" se separó del espejo. Sólo estaba recargada.

—Estamos tan habituados a imitarnos uno al otro —dijo—. Pero ahora lo lograste. Traspasaste la barrera; nadie lo había hecho antes. Ahora ambos somos seres irreales. No tenemos reflejo en el espejo.

—Me sentía muy solo —contestó él—. Ahora únicamente queda una cosa por hacer.

Se acercaron uno al otro, taciturnos. Se estrecharon las manos, fundiéndose en un luminoso rayo gama.

Alejandro Aguilar Sierra*

* Estudiante de la carrera de Física.

