

SISTEMAS QUÍMICOS OSCILANTES Y CAOS*

H.N. Nuñez Yepez,¹ A.L. Salas Brito,²
C. A. Vargas³ y L. Vicente⁴

Esta sección recoge trabajos de revisión sobre temas especializados que representen una contribución a la docencia.

El que se presenta ahora es una continuación de "Sobre predictibilidad y caos en sistemas clásicos", publicado en el número anterior de la revista, en su página 64.

RESUMEN

En este trabajo se analiza cómo dos tipos de sistemas oscilantes de gran interés para químicos y biólogos, uno debido a reacciones químicas y otro al cambio de concentración de una sal, pueden mostrar comportamiento caótico. Estos sistemas ilustran cómo el estudio de los llamados sistemas dinámicos puede dar información sobre sistemas complejos.

supuesto tradicionalmente por la ciencia de hace 30 años, donde tanto ecuaciones como teorías nos mostraban regularidad, orden y predictibilidad; es decir, presuponian en gran medida la estabilidad y linealidad de los sistemas. Pero los sistemas reales están sujetos a procesos evolutivos que conducen a gran diversificación, complejidad y a la aparición de resultados que son indistinguibles de un proceso aleatorio. Como en ellos también se observan estructuras y, en un sentido muy amplio, orden, es posible que la aparición del caos juegue un papel importante como mecanismo de organización en sistemas complejos.

ABSTRACT

Two known kind of oscillatory systems, the Belousov-Zhabotinsky and the saline oscillator, exhibit various nonlinear characteristics, such as bifurcation of the oscillatory flow and can be driven to a chaotic state. In this article we give and insight of how this is done.

La idea de evolución fue introducida en la física por Clausius, a través de la segunda ley de la termodinámica. De acuerdo con esta ley, un sistema aislado tiende al equilibrio, que es el estado de máxima entropía, si se le deja evolucionar sin interferencias externas. Sin embargo, cuando los sistemas se encuentran alejados del estado de equilibrio, como es el caso de un organismo vivo o una compleja reacción química, pueden mostrar un comportamiento muy variado. Algunos sistemas químicos exhiben tal complejidad, que pueden presentar una estructura espacio-temporal (oscilaciones en el tiempo, nacimiento de anillos). Se ha demostrado que estas oscilaciones tienen un periodo muy bien definido, el cual permanece constante mientras se mantengan las condiciones de la reacción.

Un artículo reciente (Talanquer e Irazoque, 1992) trata ya el tema de las reacciones químicas oscilantes. Lo que queremos ilustrar en este trabajo es cómo surge y luego se pierde esa periodicidad, como resultado de cambios en las condiciones de operación, es decir, cómo puede surgir el *caos químico*.

Gira, Giralda, Girasol
Rafael Alberti

INTRODUCCIÓN

Como afirmábamos en una contribución anterior (Nuñez-Yépez *et al.*, 1991), en muchos sistemas naturales aparecen fenómenos que muestran gran irregularidad y que implican falta de predictibilidad a largo plazo. Estos sistemas pueden ser discontinuos, inhomogéneos, muy irregulares y, sobre todo, fundamentalmente faltos de linealidad. Constituyen ejemplos paradigmáticos de la preponderancia del *caos* en la naturaleza. Esto en oposición directa al mundo

(1) Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

(2) Instituto de Física-Cuernavaca, UNAM.

(3) Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.
(4) Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, UNAM.

Recibido:

30 de enero de 1992.

Aceptado:

25 de febrero de 1992.

2. REACCIONES QUÍMICAS OSCILANTES

Algunos fenómenos oscilantes que ocurren en reacciones químicas ya fueron informados desde principios de siglo. Así, Bray (1921) estudió una reacción que involucraba al peróxido de hidrógeno y al ion iodato en una disolución ácida acuosa. Él adjudicó sus observaciones a un mecanismo autocatalítico complejo. Sus resultados fueron ignorados por los químicos por cerca de cincuenta años y es hasta 1958 que comienza de nuevo el estudio de reacciones químicas oscilantes. Ello ocurre con el descubrimiento por Belusov de oscilaciones en el color de una mezcla de ácidos cítrico y sulfúrico, bromato de potasio y sulfato de cesio. Su trabajo se publicó en una revista médica soviética.

Como se ha analizado anteriormente (Talanquer e Irazoque, 1992), el origen de las estructuras espacio-temporales (oscilaciones en el tiempo, nacimiento de anillos) es la oxidación en medio ácido de la sustancia orgánica. La solución cambia de color periódicamente de rojo (que indica un exceso de Ce^{3+}) a azul (que indica un exceso de Ce^{4+}).

¿Cómo se explica que se formen tales estructuras?

Comencemos repasando cómo es que se formulan las ecuaciones de la cinética química.

Un sistema químico puede representarse por un conjunto de expresiones estequiométricas y leyes de reacción. El siguiente ejemplo de reacción autocatalítica nos servirá bien para ilustrar nuestros puntos:



donde k_1 y k_1' son las llamadas constantes de reacción. La ecuación cinética, es decir la variación de la concentración en función del tiempo queda en este caso:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 an - k_1' n^2 \quad (2)$$

donde a es la concentración (fija) de A y n es la concentración de la especie X al tiempo t . Si además consideramos que hay difusión de las especies químicas, tendríamos que añadir al lado derecho de (2) el término correspondiente.

En general, para un sistema de muchas reacciones químicas (n_i componentes) la ecuación análoga a (2) es:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = f(n_i) + Dn_i \quad (3)$$

donde la función f , que puede ser muy complica-

da, nos describe el cambio en las concentraciones debido a las reacciones químicas y el segundo término corresponde precisamente a la difusión de especies. La expresión (3) constituye un sistema de ecuaciones diferenciales parciales no lineales.

Ahora bien, en general se pueden distinguir básicamente dos clases de procesos químicos:

1) Se ponen juntos los reactivos y se estudia cómo se desarrolla el proceso; termodinámicamente se llega a un estado de equilibrio y se analizan los productos finales y la dirección del proceso.

2) Se añaden reactivos continuamente al reactor donde se producen de manera continua nuevas especies químicas, además se eliminan los productos de tal manera que se tienen condiciones estacionarias. Estos procesos sólo pueden mantenerse bajo condiciones alejadas del equilibrio termodinámico.

La gran diferencia entre los procesos mencionados anteriormente es su comportamiento 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" (el sistema es invariante bajo inversión del tiempo, es decir las ecuaciones que lo describen no se modifican al cambiar t por $-t$). En el segundo caso tenemos un rompimiento de simetría y el sistema puede ser conducido lejos de su situación de equilibrio. En esa situación alejada del equilibrio es cuando pueden ocurrir fenómenos nuevos, pues los sistemas pueden ser inestables.

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. En efecto, en la ecuación (3) la función $f(n_i)$ depende en realidad de todo un conjunto de parámetros, llamémosles λ , que incluye a las constantes de reacción. 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 se varía λ se puede llegar a ciertos valores críticos λ_c y entonces las soluciones en la rama termodinámica pueden ya no ser únicas y perder aún sus propiedades de estabilidad. En la vecindad de estos puntos llamados *críticos* el sistema puede evolucionar a un nuevo régimen que exhiba orden espacial o temporal. Se dice entonces que en esos puntos críticos hay una bifurcación de la solución en la rama termodinámica (nótese que si el sistema fuera descrito por ecuaciones lineales esto no ocurriría, pues la solución sería única

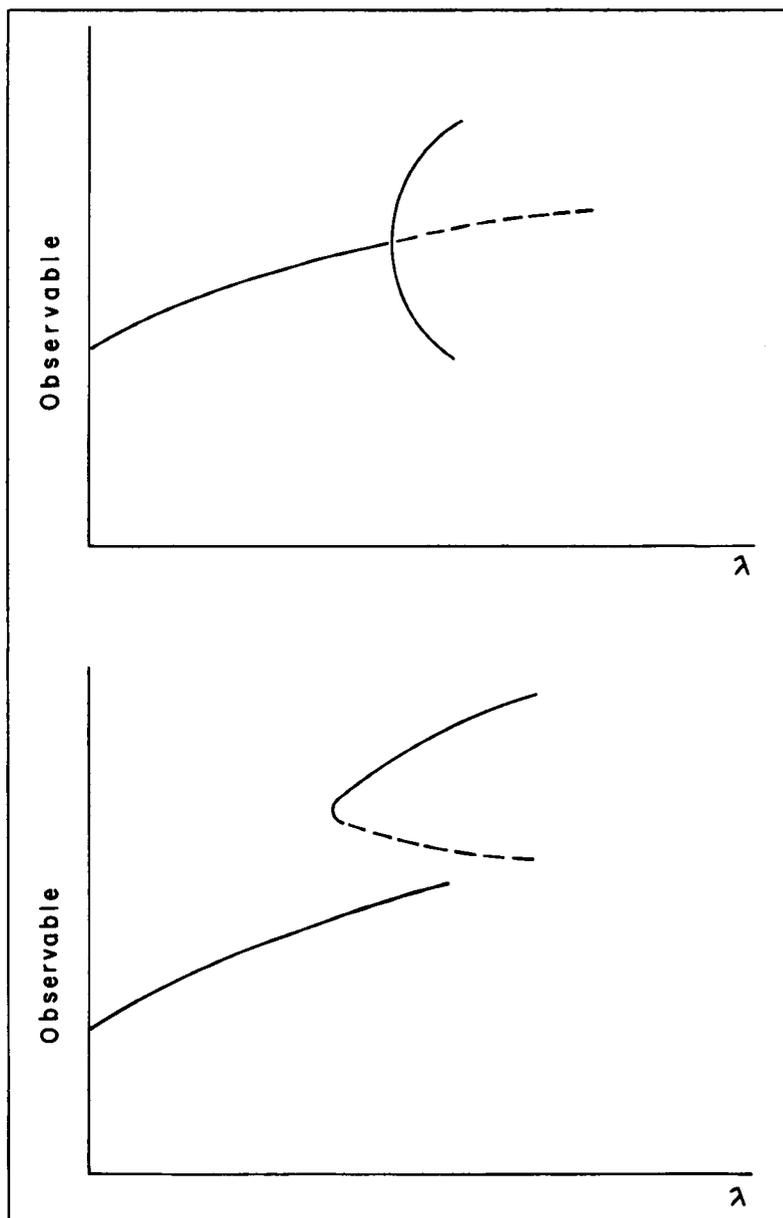


Figura 1. Dos tipos de bifurcación. Las líneas continuas representan ramas estables, mientras que las punteadas son inestables.

para cada valor de λ , se necesita pues un comportamiento no lineal). Términos como auto-organización o sinérgica[†] se han aplicado para caracterizar este comportamiento. Estas teorías pretenden explicar por qué un sistema “escoge” una ruta u otra en su evolución.

La figura 1 muestra dos tipos de bifurcaciones posibles, en (a) tenemos una transición “lisa”, *i.e.*, la bifurcación emerge del estado anterior, y en (b) tenemos un cambio brusco. La llamada reacción de Belusov-Zhabotinsky (B-Z) mencionada anteriormente es del tipo mostrado en (b).

[†] El concepto de auto-organización fue elaborado por Prigogine y su escuela en Bruselas (ver Prigogine y Nicolis, 1977) y el de sinérgica por Haken (ver Haken, 1981).

El estudio matemático de las bifurcaciones fue iniciado por Poincaré a principios de este siglo y desarrollada por Andronov. Su objetivo es desarrollar métodos que permitan, por un lado, demostrar la existencia de la ramificación de soluciones en λ_c y construir expresiones analíticas y convergentes para ciertas soluciones que emergen en el punto de bifurcación.

Aplicando la teoría de perturbaciones a las ecuaciones (3) es posible analizar las oscilaciones temporales. La teoría de ecuaciones diferenciales dice que la solución puede hallarse resolviendo la ecuación asociada de valores propios. En general las soluciones se escriben como:

$$z_i(t) = e^{\nu t} z_i^0 \quad (4)$$

donde ν_i son los diferentes valores propios y las z_i^0 los valores estacionarios de las variables (concentraciones).

El análisis de estabilidad consiste entonces en examinar las ecuaciones (4). Dependiendo de la naturaleza y signo de los valores propios, se tienen los siguientes casos importantes:

a) Valores propios reales y negativos: la solución es entonces estable (decae exponencialmente con el tiempo).

b) Valores propios reales pero positivos: es el caso inestable. Una solución desplazada del estado estacionario se alejará de ella exponencialmente.

c) Valores propios imaginarios puros: la solución oscila en este caso alrededor del estado estacionario (estabilidad marginal).

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 son complejos. El sistema es aún estable si los valores propios son reales y negativos. La existencia de partes imaginarias diferentes de cero es una indicación de que el sistema puede realizar una transición a un estado oscilatorio estable (si la parte real de los valores propios es positiva).

¿Cuál es el parámetro de bifurcación en las reacciones químicas?

Desde el punto de vista experimental, en la reacción de B-Z la oxidación se lleva a cabo en un reactor de flujo bien agitado y termostático, y la reacción química se monitorea midiendo las variaciones en concentración de un intermediario como el Ce^{4+} . El parámetro de control más comúnmente utilizado es la velocidad de flujo y constituye el parámetro de bifurcación: en el límite de velocidad de flujo cero el sistema alcanza su estado de equilibrio termodinámico, pero un incremento en la velocidad de flujo

conduce al sistema fuera de equilibrio, lo que permite la aparición de un comportamiento no lineal (oscilaciones irregulares) (notemos la semejanza con lo expuesto en un trabajo anterior (Nuñez-Yépez, 1991) sobre una llave que gotea).

En los experimentos, la velocidad de flujo se expresa comúnmente en términos del llamado *tiempo de residencia* en el reactor, que toma en cuenta el volumen del mismo,

$$\tau = \frac{\text{volumen}}{\text{flujo}}$$

Así, se ha probado (Roux, 1983) que existen diferentes estados oscilantes en la reacción B-Z, dependiendo del valor del parámetro de control. A medida que se va aumentando el tiempo de residencia, se obtiene una serie de regímenes periódicos y aperiódicos (*i.e.* caóticos). Epstein ha mostrado (Orbn y Epstein, 1982) que este tipo de comportamiento también existe en la reacción clorito-tiosulfito (ClO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, los reactivos son cloruro de sodio y tiosulfato de sodio). La figura 2 ilustra el comportamiento general de cómo aparecen oscilaciones aperiódicas a medida que se varía la velocidad de flujo. Las oscilaciones periódicas y aperiódicas son estables por al menos 12 horas, mientras se mantenga la temperatura constante.

La aparición del llamado caos químico se ha estudiado sobre todo desde un punto de vista numérico y en realidad sólo existen dos casos experimentales donde se cree que se ha establecido sin lugar a dudas su existencia(*). La tabla siguiente muestra los casos más estudiados de caos químico:

Sistema
Modelos Matemáticos
Reacción B-Z*
Sistemas fotoquímicos
Clorito-tiosulfato*

3. UN OSCILADOR DE AGUA Y SAL

Analícemos ahora otro fenómeno oscilatorio en un sistema más simple que el de la reacción B-Z. Este sistema consiste solamente de agua y sal, y puede ser interesante para estudiantes de biología y química. El fenómeno consiste en oscilaciones rítmicas de flujo de agua que se generan, por ejemplo, cuando una jeringa se llena con agua salada y se sumerge parcialmente en un recipiente con agua pura (véase la figura 3). Las oscilaciones en este caso son de un chorro hacia abajo de agua salada seguido de un chorro de agua pura que asciende. Este ciclo se repite muchas veces (los periodos son del orden

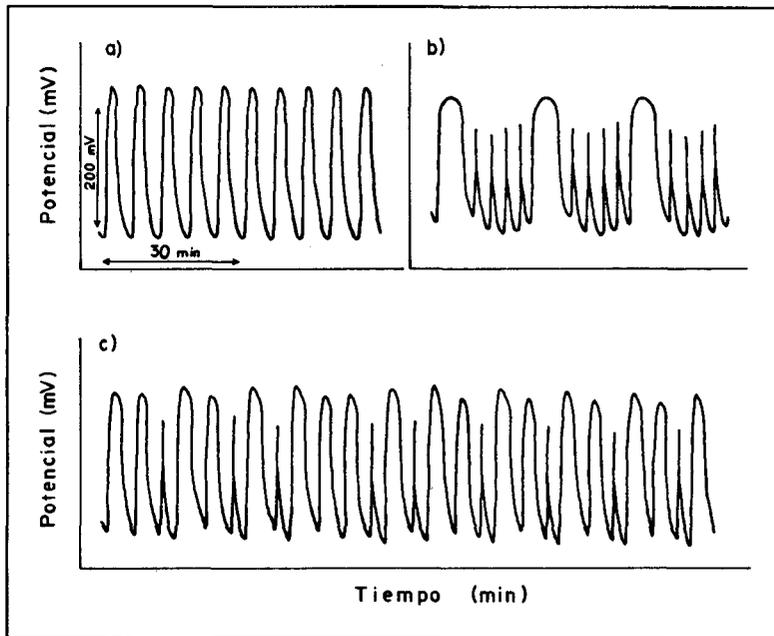


Figura 2. a) y b) Oscilaciones periódicas. c) Oscilaciones aperiódicas (mismas condiciones que en (a), (Orbán y Epstein, 1982).

de segundos, el valor específico depende del arreglo experimental). Lo que se tiene es, pues, un problema de inestabilidad hidrodinámica en la interfase entre dos líquidos de densidad diferente.

Estos periodos son registrados a partir de la medición del potencial eléctrico entre el agua salada y el agua pura por medio de un par de electrodos de Ag/AgCl. La figura 4 muestra las

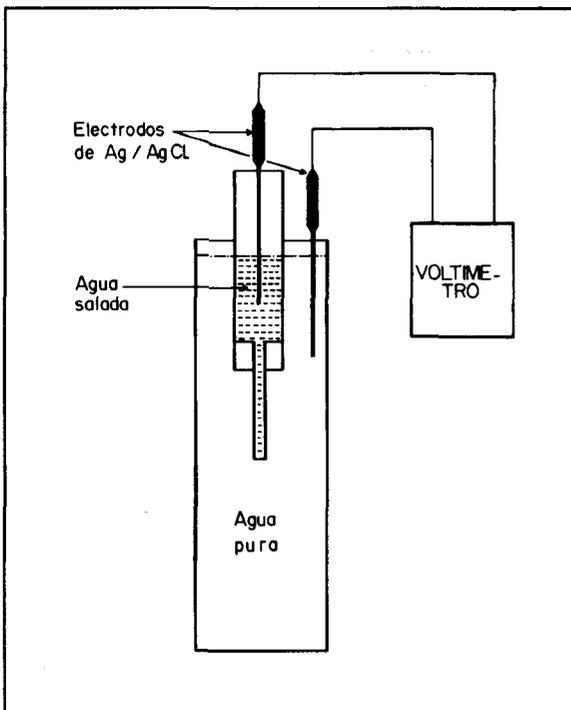


Figura 3. Esquema del experimento del oscilador de sal.

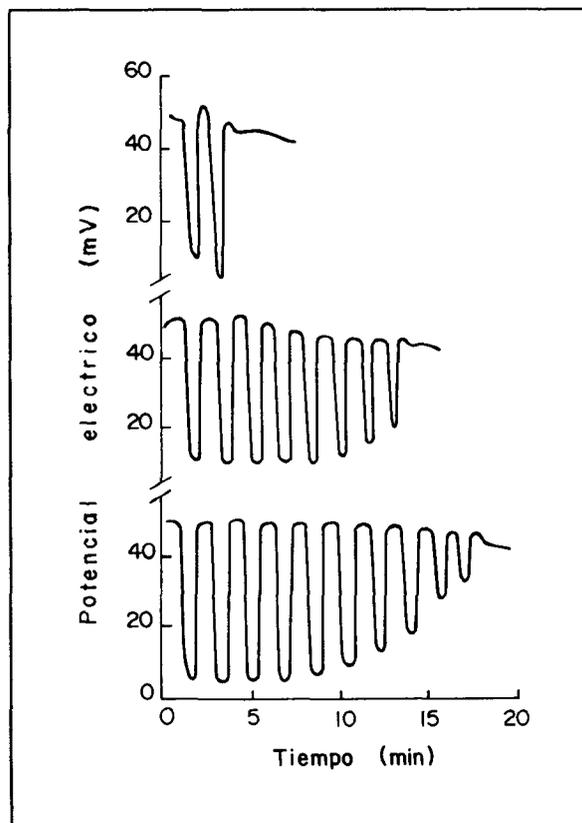


Figura 4. Oscilaciones en el oscilador de sal (NaCl). a) 1 M.; b) 3 M. y c) 5.5 M. (Yoshikawa *et al.*, 1991).

gráficas típicas de estas oscilaciones en función de la concentración de la sal, en este caso NaCl. Como puede observarse, a medida que se aumenta la concentración de la sal se tiene una mayor duración del periodo oscilatorio. En realidad, las oscilaciones se van amortiguando o decayendo; es decir, tienden a desaparecer. Yoshikawa *et al.* (1991) han logrado instrumentar un sistema con un capilar muy angosto y así han logrado mantener las oscilaciones durante cerca de una semana. De hecho, la posibilidad del surgimiento de regímenes aperiódicos en este sistema está bajo estudio actualmente (Nuñez-Yépez *et al.*, por publicarse).

Resumiendo, existen reportes experimentales y cálculos numéricos que nos hablan de un caos químico, debiéndose interpretar de manera correcta que se tiene, en las reacciones oscilantes, un cambio de un régimen oscilante con periodos bien definidos a uno totalmente aperiódico. El comportamiento del sistema deja de ser, pues, predecible. Además, en otros sistemas oscilantes se observa un comportamiento análogo y queda abierta aún la cuestión de si todos los sistemas químicos oscilantes son potencialmente caóticos.

Por ello, los posibles efectos caóticos o no lineales en la química son un tema de investigación muy actual. Pensamos que, a medida que los químicos estén cada vez más conscientes de la dinámica intrínsecamente no lineal de muchos procesos, el concepto de caos sea susceptible de más aceptación, y sea un fenómeno más estudiado. \square

BIBLIOGRAFÍA

- Bray, W.C., *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1262 (1921).
 Haken, H. *Synergetics, An Introduction*, Springer Verlag, 1981.
 Nuñez-Yépez, H. N., A. L. Salas-Brito, C. A. Vargas, L. Vicente, "Sobre predictibilidad y caos en sistemas clásicos", *Eduq. quím.*, **3**[1], 64 (1992).
 Nuñez-Yépez, N., A. Salas, C. Vargas, L. Vicente, por publicarse.
 Orbán, M. y I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **86**, 3907 (1982).
 Prigogine, I. y G. Nicolis, *Self-Organization in Non-equilibrium Systems*, Wiley & Sons, N.Y., 1977.
 Roux, J.C., *Physica* **7D**, 57 (1983).
 Talanquer, V. y G. Irazoque, ¿Qué es auto-organización?, *Eduq. quím.*, **3**[1], 36 (1992).
 Yoshikawa, K., N. Oyama, M. Shoji y S. Nakata, "Use of a saline oscillator as a simple nonlinear dynamical system", *Am. J. Phys.*, **59**[2], 137 (1991).

QUIMOTRIVIA-REJECTA

Henry Poincaré enunció brevemente cuál es el motor del trabajo científico:

"El científico no estudia la naturaleza por la utilidad que le puede dar; la estudia por el gozo que le proporciona. Y este gozo se debe a la belleza que hay en ella. Si la naturaleza no fuera hermosa no valdría la pena su estudio. Y si no valiera la pena conocerla, la vida no merecería ser vivida."