

¿QUÉ ES AUTO-ORGANIZACIÓN?

II. REACCIONES OSCILANTES

Vicente Talanquer y Glinda Irazoque*

PARA SABER, ...

La interacción de un sistema con su alrededor en condiciones tales que lo mantengan muy alejado de su estado de equilibrio puede dar lugar a estructuras dinámicas nuevas en las que la energía proporcionada se utiliza para organizar al sistema a nivel supramolecular (Prigogine, 1988). Detrás de esta auto-organización se esconden procesos complejos que permiten que el sistema se comporte como una entidad única capaz de responder creativamente y adaptarse a las condiciones del medio. Los ejemplos más representativos de este tipo de fenómenos los encontramos en el campo de la química y la biología, y uno estaría tentado a decir que en ellos radica parte del secreto de la vida (Davies, 1979). Pero, ¿cómo puede producirse esto en sistemas químicos considerados normalmente el prototipo de la irreversibilidad y la obsesión por el equilibrio?

En una reacción química típica de la forma $A + B \rightarrow C + D$ las concentraciones de cada especie en el estado de equilibrio satisfacen ciertas proporciones fijas determinadas por la constante de equilibrio asociada a ella. Si nuestra pretensión es alejarnos lo más posible de esta condición, un buen camino podría consistir en alimentar continuamente reactivos al medio y extraer los productos después de alcanzar cierto nivel de concentración. Sin embargo, esto no nos asegura el tránsito inmediato a un estado más complejo; la auto-organización, para darse, demanda ciertos requisitos (Nicolis, 1989).

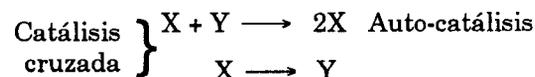
En general no basta con alejar a un sistema de su estado de equilibrio para que se organice. Adicionalmente se requiere la presencia de al menos dos características básicas:

a) Un mecanismo que mantenga al sistema en una situación altamente inestable (la diferencia de densidades entre diversas partes del fluido en el problema de Bénard, por ejemplo) (Talanquer, 1991);

b) Un mecanismo de auto-regulación que limite la respuesta del sistema provocada por la inestabilidad anterior (la fricción viscosa y la difusión térmica en el caso de la convección).

En un proceso químico el camino más simple para cumplir con estas condiciones consiste en considerar la presencia de un compuesto (X) capaz de catalizar su propia síntesis (auto-catálisis) (Epstein, 1983), lo que de inmediato abre las puertas a una situación potencialmente inestable (más \rightarrow más), y al menos otro compuesto adicional (Y) que junto con el anterior participe en un mecanismo de catálisis cruzada (el ritmo de producción de ambos componentes es mutuamente dependiente).

Las restricciones anteriores establecen de inmediato la necesidad de considerar dos procesos químicos diferentes desarrollándose en la solución:



El primero de ellos se favorece a concentraciones altas de Y mientras el segundo adquiere relevancia cuando la especie predominante es X. Bajo este esquema se le ofrecen al sistema dos posibilidades de evolución (biestabilidad) entre las cuales alterna dependiendo de las condiciones en el medio (Figura 1): si inicialmente la concentración de Y es elevada se favorecerá la producción de X en el proceso auto-catalítico hasta que la concentración de las sustancias determine el "salto" al segundo mecanismo ($X \rightarrow Y$); en esta nueva etapa la evolución del sistema permite recuperar las condiciones iniciales y reiniciar el ciclo.

La dinámica global da lugar a lo que se conoce como ciclo de histéresis química (Figura 1) por analogía con el caso magnético, y el resultado es una reacción oscilante (Epstein, 1983). En ella, las especies que participan en el

* Facultad de Química, UNAM, División de Estudios de Posgrado, 04510, México, D.F.

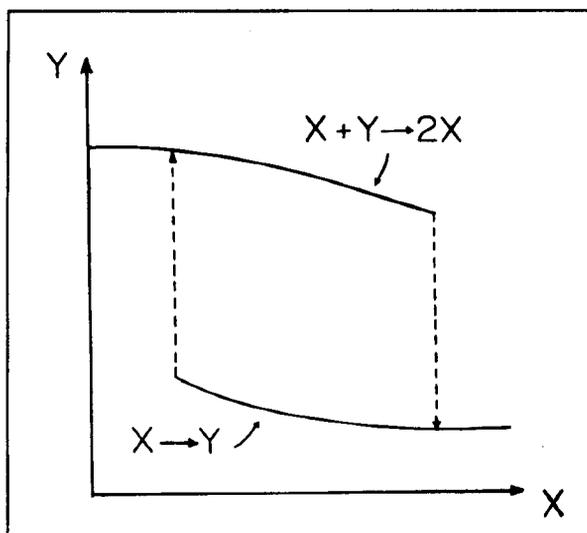


Figura 1. Se ilustra la evolución temporal de la concentración de las especies X y Y en un sistema biestable (histéresis química).

proceso cíclico son compuestos intermediarios que en una reacción química típica desaparecen al alcanzar el equilibrio; las concentraciones de reactivos y productos no oscilan y de hecho hay que tratar de mantenerlas en un valor constante si se desea establecer un régimen de oscilación permanente. La existencia de un fenómeno periódico es una evidencia de la auto-organización del sistema aunque en este caso, a diferencia de lo sucedido en el problema de la convección, el proceso es de naturaleza temporal y no espacial. La presencia de oscilaciones exige un comportamiento altamente correlacionado pues se producen con una amplitud y frecuencia características; todo el sistema se pone de acuerdo para cambiar de color, liberar gases, incrementar la concentración de un componente, modificar el pH o el potencial electroquímico; todo el sistema parece dispuesto a hacerlo una y otra vez, al mismo tiempo e indefinidamente.

Quizá podría pensarse que la naturaleza de las condiciones necesarias para observar un fenómeno como éste es altamente específica y de poco interés práctico. Sin embargo, la auto-catálisis, la auto-inhibición y la catálisis cruzada son muy comunes en sistemas bioquímicos ya que proveen de un mecanismo de regulación que garantiza la coherencia de las funciones metabólicas. Es por ello que el estudio de las reacciones químicas oscilantes ha resultado fundamental para comprender procesos tan complicados como la replicación del material genético o la degradación de azúcares en el ciclo glicolítico (Degn, 1972); son, en muchos casos, el engranaje de los "relojes" biológicos. Más allá de todo esto su esquema de funcionamiento bosqueja una filosofía que se ha manifestado a varios niveles (Hof-

stadter, 1982); detrás de ellas está una cinta de Moebius, un cuadro de Escher y el teorema de Goedel; en cada oscilación se murmura un cuento de Cortázar, una fuga de Bach y un deseo que desea, quizá perversamente, no ser satisfecho jamás.

EXPERIMENTAR, ...

Desde el punto de vista experimental, la historia de las reacciones químicas oscilantes comienza con los trabajos de W. C. Bray en 1921 quien estudiando el papel dual del peróxido de hidrógeno como agente oxidante y reductor en reacciones catalizadas por iones yodato, descubrió la presencia de oscilaciones en la producción de oxígeno y en la concentración de iones yoduro en el medio (Shakhashiri, 1985). Su trabajo, sin embargo, pasó prácticamente desapercibido pues los resultados eran poco reproducibles e implicaban, aparentemente, una violación inadmisibles de la segunda ley de la termodinámica.

Alrededor de 1958, el químico ruso B. P. Belousov descubrió accidentalmente otra reacción que parecía exhibir oscilaciones temporales. En este caso el proceso involucraba una mezcla acuosa de bromato de potasio, ácido cítrico, ácido sulfúrico y nitrato de cerio (IV), la cual cambiaba de color de amarillo a incoloro de manera periódica. Para entonces la posibilidad de procesos químicos oscilantes había sido ya aceptada para sistemas muy alejados del estado de equilibrio, pero desgraciadamente los resultados de Belousov fueron también rechazados y sólo pudo publicarlos en una revista rusa de escasa circulación.

Pocos años más tarde, A. M. Zhabotinsky recuperó los trabajos de su colega ruso e inició un estudio sistemático del comportamiento de dicha reacción, introduciendo modificaciones tales como reemplazar el ácido cítrico por algún otro ácido carboxílico de estructura semejante, o utilizar sales de manganeso o hierro en lugar de cerio. Sentó así las bases para el desarrollo de una familia de reacciones oscilantes conocidas como reacciones de Belousov-Zhabotinsky (BZ), y marcó la pauta de las investigaciones que han hecho de este campo el centro de interés de muchos químicos en las últimas dos décadas.

En esta sección presentamos los procedimientos experimentales para generar en el laboratorio dos de las más impresionantes reacciones oscilantes conocidas. La primera de ellas es la denominada reacción clásica de Belousov-Zhabotinsky (Field, 1972), mientras la segunda, conocida como reacción de Briggs-Rauscher, es un híbrido entre ésta y una modificación de la reacción original de Bray (Briggs, 1973). Aunque en

ningún caso se ha manejado un dispositivo experimental para mantener ambos procesos oscilantes de manera permanente, las condiciones experimentales de trabajo se han elegido para asegurar la permanencia de las oscilaciones por varios minutos.

a) Reacción de Belousov-Zhabotinsky

Para realizar esta reacción es necesario preparar cantidades iguales de (Shakhashiri, 1985):

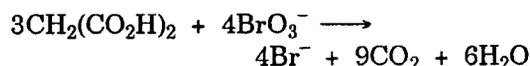
- una solución 0.23 M de bromato de potasio (KBrO_3);
- una solución 0.31 M de ácido malónico ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$) y 0.059 M de KBr ;
- una solución 0.019 M de nitrato amónico de cerio (IV) ($\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$) y 2.7 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), y disponer de:
- una solución de ferroína al 0.50 % (aproximadamente 2.3 g/l de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 4.6 g/l de 1,10-fenantrolina ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)).

Las soluciones A y B se colocan en un recipiente con agitación, añadiendo la solución C una vez que la mezcla inicial se ha vuelto totalmente incolora. Posteriormente se adiciona la solución de ferroína (D) en un volumen equivalente al 2 % del ya presente.

La mezcla de reacción así preparada sufre espectaculares cambios de color de verde a azul, después violeta y finalmente rojo, para retornar al verde y reiniciar el ciclo que dura aproximadamente un minuto. Las oscilaciones se producen más de 20 veces en las condiciones aquí

descritas y su periodo de duración puede reducirse con relativa facilidad incrementando la temperatura del sistema o aumentando la concentración de ácido sulfúrico. Al alcanzar el estado de equilibrio la solución mantiene una coloración azul-verdosa y debe neutralizarse con bicarbonato de sodio (NaHCO_3) antes de deshacerse de ella. Para asegurar el éxito del experimento es necesario trabajar con agua destilada.

La reacción global correspondiente a este caso puede representarse de la siguiente manera:



aunque detrás de ella está escondido un complejo mecanismo de reacción que involucra al menos 18 pasos elementales (Field, 1989). De manera general, en el proceso pueden distinguirse dos etapas (biestabilidad) cuya predominancia está controlada por la concentración de iones bromuro (Winfrey, 1974). En la primera de ellas (alta $[\text{Br}^-]$, cinética de consumo) el bromato y el bromuro actúan en conjunto para generar bromomalonato hasta que la concentración de Br^- es tan baja que la segunda etapa se vuelve dominante (Figura 2). En ésta, los iones de Ce (III) (Fe (II), rojo) son oxidados a su forma Ce (IV) (Fe (III), azul) a través de un proceso autocatalítico para la especie intermediaria HBrO_2 . Los iones céricos actúan entonces sobre el bromomalonato generado en la etapa anterior para producir CO_2 y reintegrar al medio iones bromuro (cinética de producción), con lo que puede reiniciarse el ciclo. La evolución de la reacción puede seguirse potenciométricamente si se cuenta con el material adecuado (Shakhashiri, 1985).

b) Reacción de Briggs-Rauscher

Para llevar a cabo esta reacción es necesario preparar cantidades iguales de tres soluciones básicas:

- una solución 4 M de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), para lo cual es conveniente partir de una solución base al 30 % de H_2O_2 (**PRECAUCIÓN:** se trata de un agente oxidante fuerte);
- una solución 0.20 M de yodato de potasio (KIO_3) y 0.08 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4);
- una solución 0.15 M de ácido malónico ($\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$) y 0.02 M de sulfato de manganeso (II) ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Esta solución debe contener almidón soluble en una concentración aproximada de 0.3 g/l (resulta conveniente disolver primero el almidón en un poco de agua destilada hirviendo).

El proceso se inicia colocando las soluciones A y B en un recipiente que permita mantenerlas

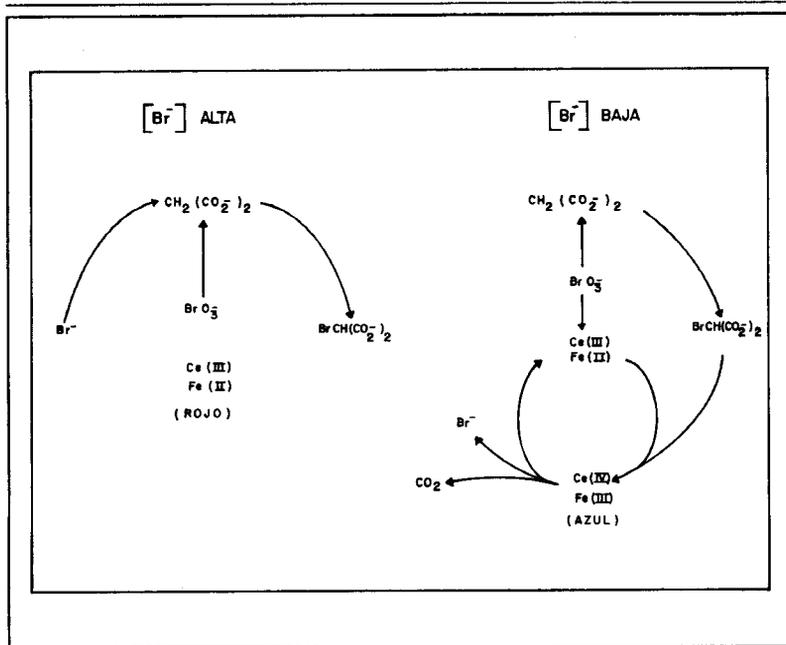
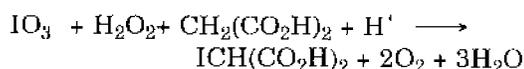


Figura 2. Representación esquemática del mecanismo de reacción asociado a la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Se ilustran los procesos básicos asociados con las dos etapas cinéticas fundamentales.

en agitación continua, y añadiendo la solución C. Inmediatamente después, el sistema inicialmente incoloro se tornará ámbar y posteriormente azul oscuro. En unos pocos segundos la solución vuelve a ser incolora repitiendo el ciclo durante varios minutos (Figura 3). Las oscilaciones de color se suceden de manera impresionante hasta alcanzar el estado de equilibrio en el que una alta concentración de yodo (I_2) en el medio da lugar a una solución azul oscuro. **NOTA:** Antes de desahacerse de los productos finales de reacción el I_2 presente debe reducirse a yoduro (I^-) con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$).

El efecto visual de la reacción puede hacerse aún más sorprendente si las tres soluciones se vierten en orden dentro de un recipiente angosto y largo, tratando de reducir al mínimo el mezclado. Los gradientes de concentración así generados hacen que las oscilaciones de color se propaguen de arriba a abajo a lo largo del sistema (ver portada de la revista).

La reacción global para el proceso puede representarse como:



y asociada a ella se encuentra un complicado mecanismo de reacción (Shakhashiri, 1985). De hecho, las investigaciones realizadas a la fecha no han podido generar una visión completa del proceso aunque se sabe que su estructura es análoga a la asociada a la reacción BZ. De nuevo, en la dinámica general pueden distinguirse dos etapas principales (biestabilidad) entre las que el sistema se alterna dependiendo de la concentración de iones yoduro en el medio. En la reacción se producen oscilaciones en la producción de O_2 y CO_2 así como en las concentraciones de I^- e I_2 ; la concentración relativa de estas últimas dos especies determina los cambios de color en solución por formación del complejo de I_3^- con almidón.

En el trabajo con este tipo de sistemas quedan abiertas muchas posibilidades: ¿cuál es el efecto de la concentración de cada reactivo en la cinética global?, ¿cuál es el papel de la temperatura?, ¿qué mecanismos permitirían cuantificar la concentración de los reactivos intermedios?, etcétera. Buena opción para fisicoquímica, química analítica o química inorgánica; buena opción para enseñar, sorprender, seducir e investigar.

... Y SIMULAR

Al igual que en el diseño de experimentos que dan lugar a reacciones químicas oscilantes, los modelos teóricos propuestos para representarlas

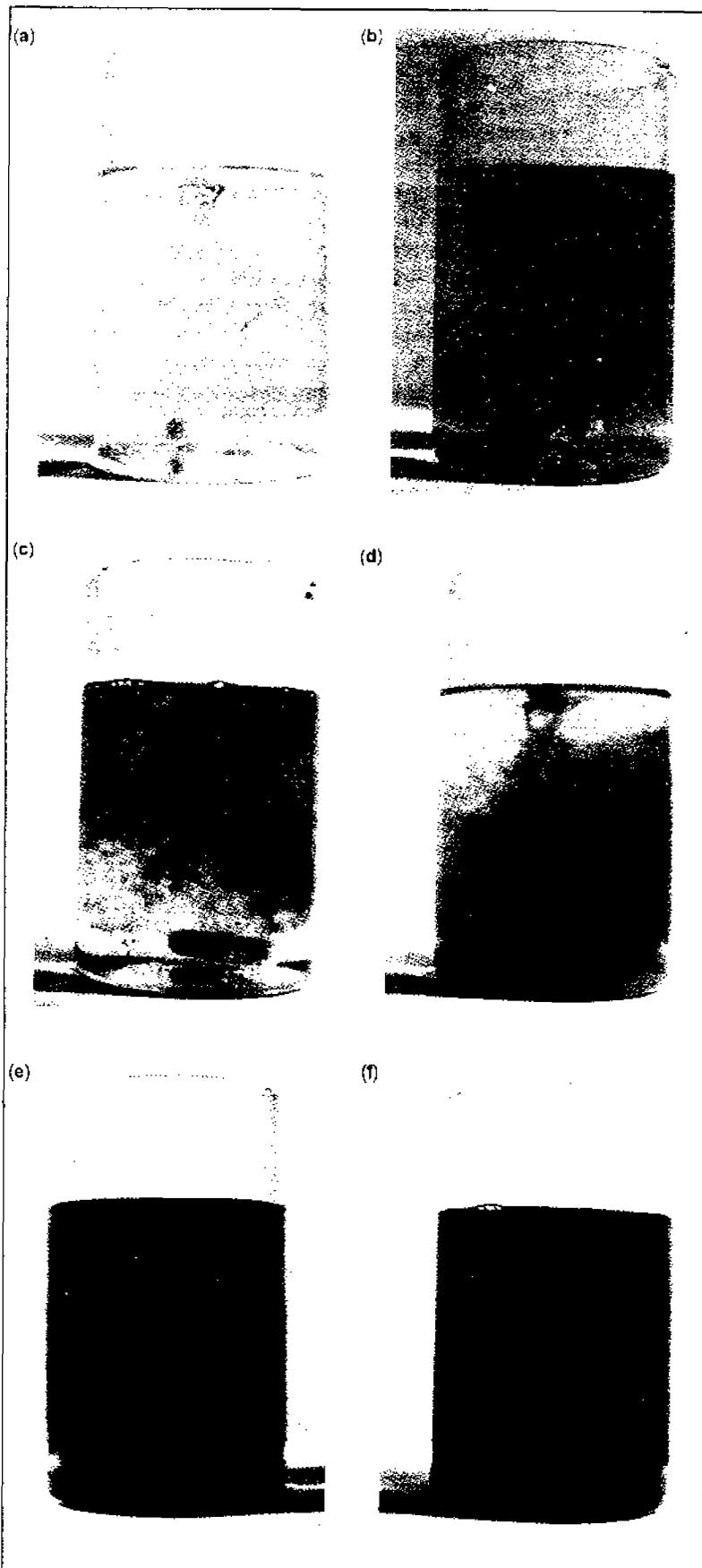


Figura 3. Secuencia de la oscilación para la reacción de Briggs-Rauscher: a) Solución incolora; b), c), d) y e) transición ámbar-azul oscuro; f) solución azul oscura.

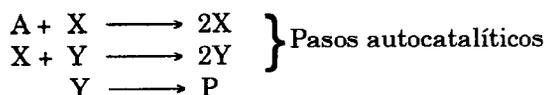
se basan en los mismos principios; la aparición de oscilaciones exige:

a) Mantener al sistema químico alejado de su estado de equilibrio.

b) La existencia de dos estados estacionarios estables accesibles al sistema en su evolución temporal (biestabilidad).

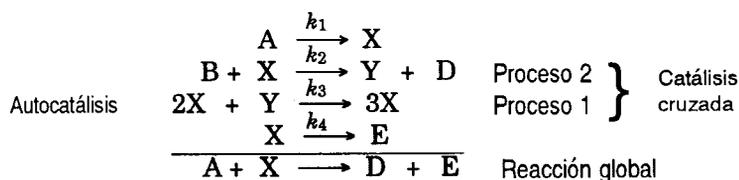
c) La presencia de mecanismos de retroalimentación o *feedback* y auto-regulación (autocatalisis y/o catálisis cruzada).

Quizás el modelo más simple desarrollado en este sentido sea el introducido alrededor de 1920 por A. J. Lotka pues cuenta con sólo tres etapas cinéticas fundamentales (Noyes, 1989):



para una reacción global del tipo $A \rightarrow P$. Su comportamiento temporal exhibe oscilaciones en la concentración de los intermediarios X, Y, y resulta ser muy susceptible a las condiciones iniciales. Lotka no encontró una realización experimental de su propuesta pero posteriormente ha sido utilizada con éxito para representar el crecimiento de poblaciones de conejos (X) y zorros (Y) en ciertos ambientes ecológicos.

Modelos más realistas para explicar algunos de los fenómenos observados en la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) fueron elaborados en la década de los setenta, siendo particularmente exitosos los asociados con R. J. Field y R. M. Noyes de la Universidad de Oregon (Oregonador), y al grupo de Ilya Prigogine en la Universidad Libre de Bruselas (Bruselador). Este último es un modelo simple de cuatro etapas (Serra, 1986):



donde k_1, k_2, k_3 y k_4 son constantes de rapidez de reacción, y la evolución temporal de la concentración los intermediarios X (HBrO_2 en BZ) y Y (Br^- en BZ) está determinada por las ecuaciones cinéticas (Rietman, 1989):

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y]$$

La solución numérica de este par de ecuaciones diferenciales acopladas puede generarse fá-

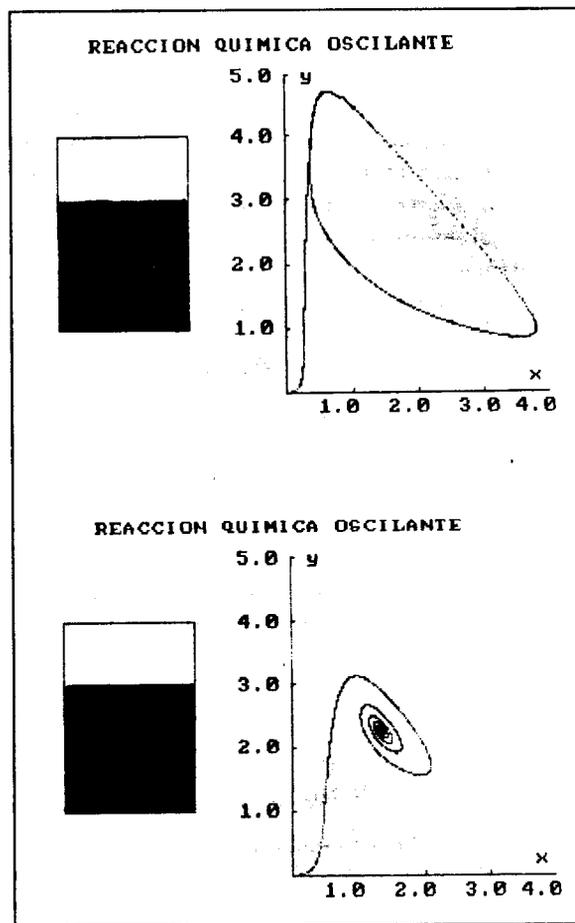


Figura 4. Despliegue en la pantalla de la evolución temporal de los intermediarios X y Y en la cinética del Bruselador.

a) $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1, a = 1, b = 3.$

b) $k_1 = 2, k_2 = k_3 = 1, k_4 = 1.5, a = 1, b = 3.$

cilmente a través de un programa de computadora como el que se anexa. En él se utiliza el método de Euler (Gould, 1988) para obtener las concentraciones de X y Y a un tiempo t , dados los valores de las constantes k_i ($i = 1, \dots, 4$), y las concentraciones de reactivos A y B (a y b en el programa adjunto). Adicionalmente se ha introducido una condición que señala la concentración $[X] = 2$ como valor crítico para indicar, por ejemplo, el cambio de color de la solución.

El despliegue en la pantalla muestra el comportamiento de las concentraciones de los intermediarios X y Y, de forma que puede estudiarse la influencia en la cinética química de factores tales como las constantes de rapidez de reacción y las concentraciones de reactivos (Figura 4). En particular en el esquema de la Figura 5 señalamos los procesos asociados al ciclo de histéresis química que se produce para $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$ y $a = 1, b = 3$, donde la concentración del intermediario Y determina la alternancia entre el proceso 1 (alta $[Y]$, cinética de consumo) y 2 (baja

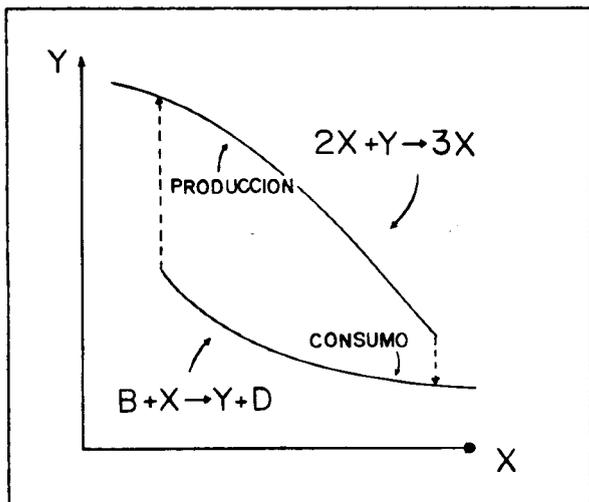


Figura 5. Diagrama esquemático del ciclo de histéresis asociado a la figura 4. Se indican las ramas de producción y consumo.

[Y], cinética de producción) en la dinámica global.

Para terminar, es importante remarcar que la estructura de las ecuaciones cinéticas del modelo corresponde a la señalada en nuestro artículo anterior (Talanquer, 1991) para las ecuaciones de evolución de sistemas sujetos a la acción de "fuerzas" no-lineales. De esta manera las concentraciones de A y B junto con las constantes cinéticas k_i juegan el papel de parámetros de control cuya modificación puede llevarnos, a través de puntos o fronteras de bifurcación, de regiones donde sólo hay una solución estable a zonas donde existen dos (biestabilidad) y, dentro de éstas, a las regiones donde los regímenes oscilatorios son posibles. Así, todo el lenguaje desarrollado para el proceso de auto-organización física resulta directamente aplicable a este caso; también aquí la correlación, la memoria, la complejidad y la regulación son características fundamentales; son, de hecho, la esencia del reloj químico.

BIBLIOGRAFÍA

- Briggs, T. and Rauscher, W., An Oscillating Iodine Clock, *J. Chem. Educ.*, **50**, 496 (1973).
- Davies, P., *The Cosmic Blueprint*, McMillan. London, 1989.
- Degn, H., Oscillating Chemical Reactions in Homogeneous Phase, *J. Chem. Educ.*, **49** (5), 302 (1972).
- Epstein, I. et al., Oscillating Chemical Reactions, *Sci. Am.*, **248** (3), 96 (1983).
- Field, R., A reaction periodic in time and space, *J. Chem. Educ.*, **49** (5), 308 (1972).
- Field, R. and Schneider, F., Oscillating chemical reactions and nonlinear dynamics, *J. Chem. Educ.*, **66** (3), 195 (1989).
- Gould, H. y Tobochnik, J., *An Introduction to Computer Simulation Methods. Applications to Physical Systems. Part 1.* Addison-Wesley. USA, 1988.
- Hofstadter, D., *Goedel, Escher, Bach: Una eterna trenza*

RELOJES QUIMICOS: EVOLUCIÓN TEMPORAL DE UN BRUSELADOR

```

INPUT "Dame las constantes cinéticas de reacción k1,
      k2, k3 y k4 ",k1,k2,k3,k4
INPUT "Dame las concentraciones de reactivos A y B ",a,b

      REM "Instrucciones para las gráficas"

```

```

CLS:SCREEN 1
WINDOW (-4.3,-0.6)-(4.3,5.6)
LINE (-3.5,1)-(-1.5,4),,b
LINE (0,0)-(4,0)
LINE (0,0)-(0,5)
a$="REACCION QUIMICA OSCILANTE"
LOCATE 1,7:PRINT USING "\
";a$;

FOR I=1 TO 4
  x=PMAP(I,0)
  LOCATE 24,INT(40*x/316)-1:PRINT USING "#.#";I;
  LINE (I,0)-(I,0.05)
NEXT I
LOCATE 22,INT(40*x/320)+0.5:PRINT USING "\ \";"x";

FOR I=1 TO 5
  y=PMAP(I,1)
  LOCATE CINT(24*y/200)+1,17:PRINT USING "#.#";I;
  LINE (0,I)-(0.05,I)
NEXT I
LOCATE CINT(24*y/200)+1,22:PRINT USING "\ \";"y";

      REM "Solución numérica de la cinética"

```

```

t=0:dt=0.01
xo=0:yo=0
10 dx=k1*a-k2*b*xo+k3*xo*xo*yo-k4*xo
   dy=k2*b*xo-k3*xo*xo*yo
   xo=xo+dx*dt
   yo=yo+dy*dt
   PSET (xo,yo)

      REM "Instrucciones para cambio de color"

IF xo>2 AND c=1 THEN 10
IF xo<2 AND c=2 THEN 10
IF xo>2 THEN c=1 ELSE c=2
LINE (-3.46,1.05)-(-1.55,3),c,bf

t=t+dt
IF t>0.5 THEN END
GOTO 10
END

```

dorada, Conacyt. México, 1982.

- Nicolis, G. Physics of Far-from-equilibrium Systems and Self-organisation, en *The New Physics*, Paul Davies (Ed.), Cambridge University Press, Great Britain, 1989.
- Noyes, R., Some Models of Chemical Oscillators, *J. Chem. Educ.*, **66** (3), 191 (1989).
- Prigogine, I. and Stengers, I. *Order Out of Chaos*, Bantam. USA, 1988.
- Rietman, E. *Exploring the Geometry of Nature*. Windcrest. USA, 1989.
- Serra, R., Andretta, M., Zanarini, G. and Compiani, M., *Physics of complex systems*, Pregamon Press, Italy, 1986.
- Shakhashiri, B., *Chemical Demonstrations. A Handbook For Teachers of Chemistry*. Vol. 2, University of Wisconsin Press. USA, 1985.
- Talanquer, V. e Irazoque, G. ¿Qué es auto-organización? I. El problema de la convección, *Eduq. quím.*, **2** (4) 166 (1991).
- Winfree, A., *Rotating Chemical Reactions*, *Sci. Am.*, **230**, 82 (1974).

Nuevamente agradecemos la colaboración de Guillermo Sosa en la toma de fotografías de este artículo y las correspondientes a la figura 6 del artículo aparecido en el número anterior de esta revista.