

REACCIONES QUIMICAS OSCILANTES

Fritz Räuchle* e Isabel Díaz Tang**

INTRODUCCION

Según una ley fundamental de la termodinámica, todas las reacciones químicas (o cambios físicos) en un sistema homogéneo cerrado experimentan una disminución de la energía libre del sistema.

Una consecuencia directa de este principio es que en tales sistemas químicos no se deben observar cambios pendulares alrededor del estado de equilibrio —ya que eso implicaría variaciones de G positivas, contrariamente a lo estipulado por la ley fundamental mencionada.

Sin embargo, al intervenir productos intermediarios de corta vida en la reacción global la situación se complica. Normalmente estos productos intermediarios adquieren una concentración estacionaria o pasan por un máximo o un mínimo, respectivamente. Bajo ciertas condiciones, las concentraciones de los productos intermediarios oscilan alrededor de los valores esperados en el estado estacionario; es decir, sus concentraciones varían abruptamente en el sentido de aumento o disminución de sus valores absolutos, hecho que

* Profesor Honorario - Departamento de Ciencias. Pontificia Universidad Católica del Perú

** Profesora Auxiliar - Sección Química - Departamento de Ciencias - Pontificia Universidad Católica del Perú

inicialmente desconcertó a los químicos. Este aumento local y transitorio era considerado como una violación de la segunda ley de la termodinámica, y por ello, hasta el año 1950 muchos químicos afirmaban que una reacción química oscilante contradecía las rígidas leyes naturales.

Rudolf Clausius, un físico alemán, formuló la ley fundamental que nos ocupa en el siguiente sentido: La entropía, el desorden del Universo, aumenta continuamente a través de reacciones espontáneas. Según esto, las reacciones químicas deberían evolucionar de manera continua hacia un estado de equilibrio; es decir, no pueden existir “reveses transitorios”.

Esta aceptación restringida de la ley termodinámica no abarcaba el aspecto global, tal como lo demostraran los experimentos del químico ruso B.P. Belousov en el año 1958.

En la literatura científica de los siglos XIX y XX eran difundidos informes esporádicos sobre reacciones oscilantes, pero la mayoría de los químicos criticaba la poca reproducibilidad de los experimentos y atribuía estos fenómenos a la presencia no controlable de impurezas o heterogeneidades (polvo, burbujas en la evolución de un gas, insuficiente agitación de la solución, por ejemplo).

El primer reporte sobre oscilaciones en un sistema químico apareció en 1828 aproximadamente: Fechner reportó oscilaciones de corriente en una celda galvánica. En 1916 Morgan observó una naturaleza pulsatoria en la evolución de CO a partir de una solución acuosa de ácido fórmico. Varios años más tarde, Bray examinó otra reacción de descomposición —la del H_2O_2 en presencia de IO_3^- y I_2 . En estos dos últimos casos, se sabe que la mezcla de reacción había sido homogenizada. Ya antes (1905) Liesegang había observado la formación de estructuras espaciales periódicas durante la precipitación de algunos compuestos (Ag_2CrO_4 , por ejemplo) a partir de una solución homogénea.

Observaciones de este tipo no deberían ser sorprendentes, ya que los fenómenos periódicos están frecuentemente presentes en la naturaleza, desde la física hasta la biología (latidos del corazón, ondas cerebrales, por ejemplo).

Actualmente interpretamos las oscilaciones periódicas de las concentraciones de los productos intermediarios como “sub-sistemas” abiertos (dentro del sistema cerrado global) que se encuentran aún lejos del estado final.

Un ejemplo multifacético de un oscilador lejos del equilibrio es la propia vida sobre la Tierra. Dentro del sistema global “Sol-Tierra”, la entropía sigue en aumento por el proceso espontáneo de liberación de energía mediante la fusión nuclear. Pero si nos limitamos a analizar sólo los procesos de la “vida terrestre” observamos que a través de la ingestión de alimentos (reactantes) y la expulsión de materia de desecho (productos) la vida se mantiene en aparente contradicción con la ley termodinámica. Esta vida es sólo una “isla” dentro del gran flujo hacia la entropía en aumento; la vida está lejos del estado de equilibrio final: O_2 , CO_2 , H_2O ...

Pese a estos hechos durante mucho tiempo los químicos se mostraron escépticos —e incluso hostiles— frente a la idea de oscilaciones en sistemas químicos homogéneos; esta opinión era producto de un paradigma muy profundamente enraizado en los fundamentos químicos, que puede ser formulado como sigue: Un sistema químico se aproxima al estado de equilibrio (estado estable) monótonicamente, debido a que éste es producto de la condición termodinámica de disminución de la energía libre del sistema en conjunto.

La situación empezó a cambiar cuando Prigogine —y luego la escuela a la que dio origen— presentó nuevos resultados sobre la termodinámica de sistemas lejos del estado de equilibrio termodinámico [1], y a raíz de los trabajos de Zhabotinskii (sobre la reacción de Belousov) [2,3] y del descubrimiento de oscilaciones en la fluorescencia de NADH (NADH = forma reducida del dinucleótido adenina de la alfanicotinamida) en extracto de levadura en un medio homogéneo, señalando la naturaleza oscilatoria de la reacción de glicólisis.

Mayores avances en esta área de oscilaciones químicas fueron posibles gracias al desarrollo de la teoría de ecuaciones diferenciales no-lineales.

Queda claro entonces, que en una reacción química oscilante, las concentraciones de los reactantes han de disminuir constante y uniformemente; sin embargo, las concentraciones de los productos intermedios (o especies catalíticas) sufren variaciones, incluso en varios órdenes de magnitud.

La energía impulsora de todas las reacciones permite oscilaciones del sub-sistema en el sentido inverso de la termodinámica ($+\Delta G$).

LA REACCION BELOUSOV - ZHABOTISNKII

La reacción Belousov-Zhabotinskii (BZ) es una de las reacciones oscilantes mejor investigadas, por ser una ejemplo ilustrativo de diversos estados dinámicos observables en sistemas químicos.

En la reacción BZ es posible observar el estado estable, el estado periódico en el tiempo (oscilaciones de concentraciones), el estado periódico en el espacio, el estado estacionario (estructuras disipativas), el estado periódico en el tiempo y en el espacio (ondas químicas de propagación, Figuras 1 y 2) y estados turbulentos (oscilaciones caóticas, estructuras espaciales estocásticas, ondas químicas estocásticas, Fig. 3).

La reacción BZ, descubierta por Belousov en 1958 [4], involucra la oxidación de ácido cítrico por bromato en medio ácido en presencia de Br^- y Ce(IV)/Ce(III) como catalizador; Belousov observó oscilaciones en las concentraciones de algunos componentes (Br^- , Ce(III) , Ce(IV)), a pesar de la homogenización de la mezcla de reacción. Zhabotinskii [5] observó más tarde estructuras espaciales que aparecen en forma de ondas (que no tienen nada que ver con fenómenos locales de sobresaturación). Field [6] propuso un mecanismo químico detallado para las oscilaciones químicas, y junto con Noyes [7] demostraron que con este mecanismo podían explicarse las ondas espaciales también.

Las condiciones para que ocurran oscilaciones en reacciones químicas son las siguientes [8]:

- a) Uno de los pasos de la secuencia de reacciones debe ser autocatalítico (la velocidad de uno de los productos intermediarios es proporcional a su propia concentración).
- b) El sistema debe presentar dos estados estables distintos. El fenómeno de la biestabilidad es relativamente raro, pero absolutamente necesario para que un sistema pueda oscilar.
- c) El sistema químico sólo oscila cuando el estado inicial de la reacción está lejos del equilibrio final hacia el cual evoluciona (G muy negativo y el valor absoluto grande).

La ecuación química global de la reacción BZ es la siguiente:

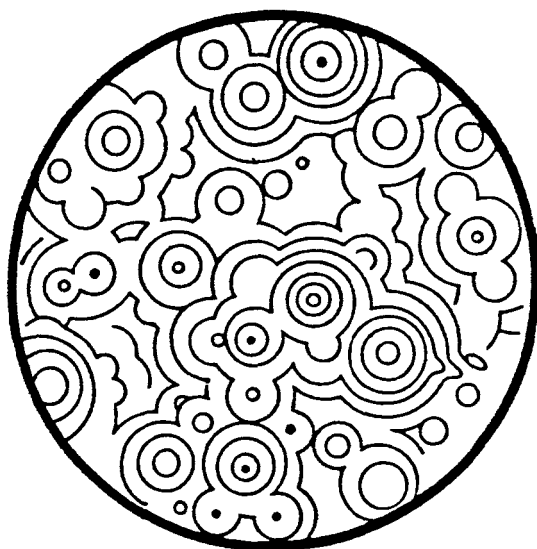


Fig.1 Ondas concéntricas en la reacción de Belousov -Zhabotinskii
(Extraída de [10])

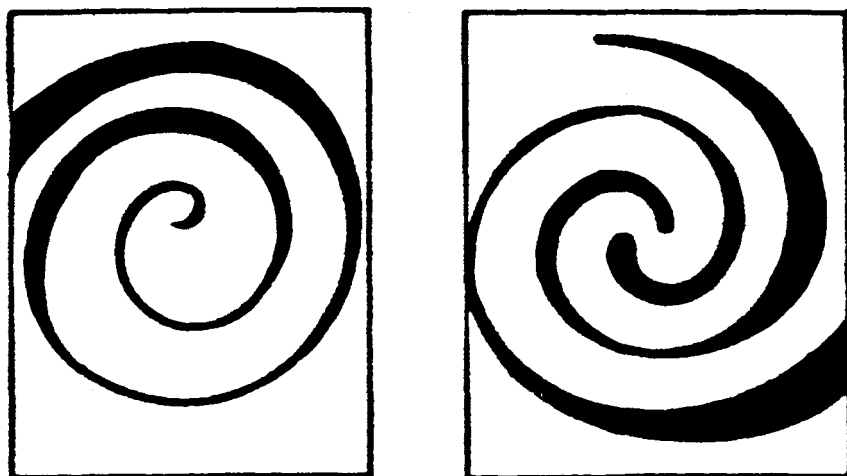


Fig.2 Ondas de espiral en la reacción de Belousov -Zhabotinskii
(Extraída de [10])

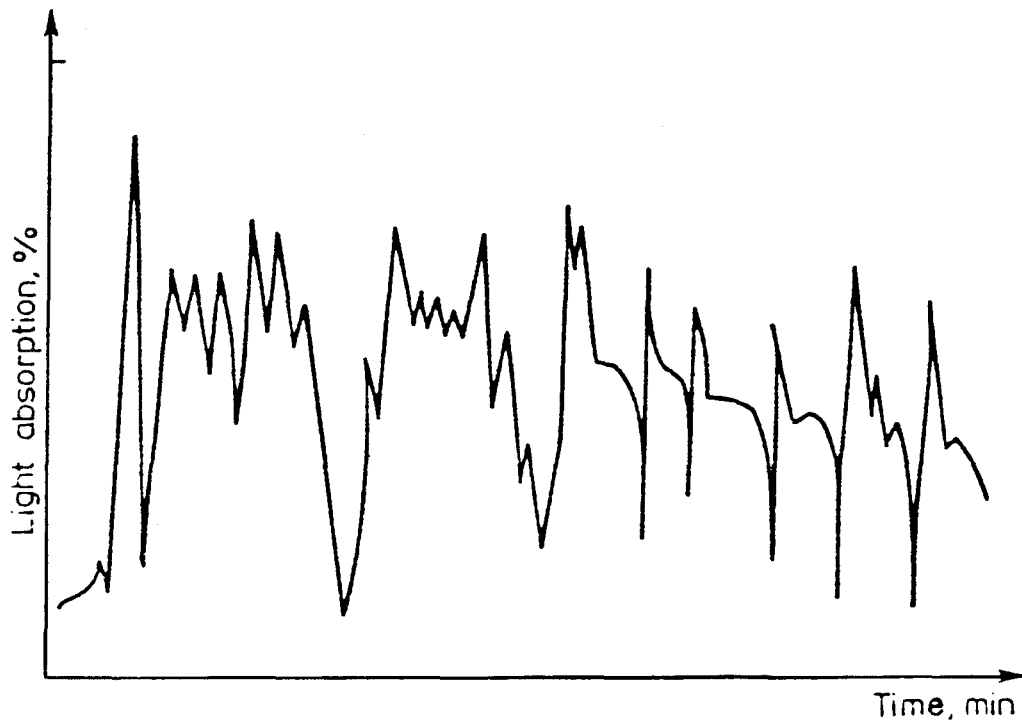
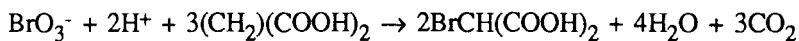


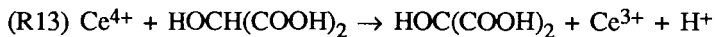
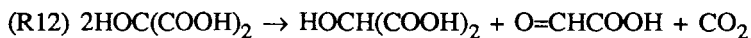
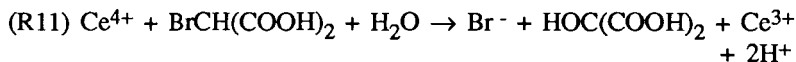
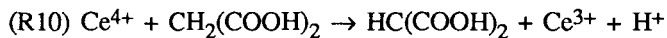
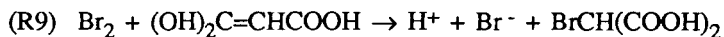
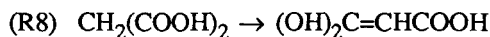
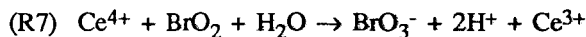
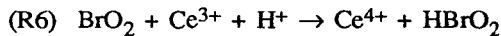
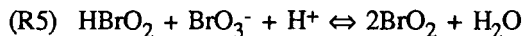
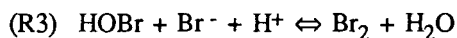
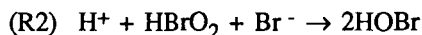
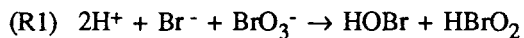
Fig.3 Oscilaciones caóticas de la $[Ce^{4+}]$ en la reacción de Belousov-Zhabotinskii (Extraída de [10])

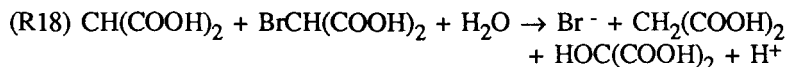
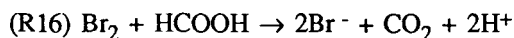
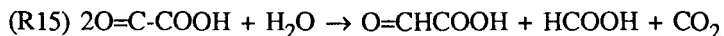
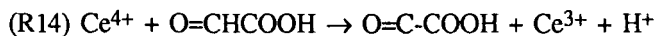


(RG)

Es extremadamente improbable que colisionen tres moléculas de ácido malónico entre sí y simultáneamente con dos protones (hidratados) y además con un ion bromato.

El mecanismo detallado de esta “simple” reacción es bastante complejo y puede ser dividido en dieciocho etapas, que son las siguientes (mecanismo Field-Körös-Noyes) [9]:



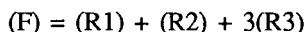
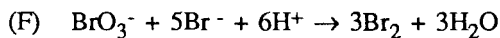


Al analizar las especies interdependientes, es posible notar la presencia de especies radicalarias, tales como $\cdot\text{BrO}_2$ ó $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$, por ejemplo.

DISCUSION DEL MECANISMO FIELD-KÖRÖS-NOYES DE LA REACCION BELOUSOV-ZHABOTISNKII [10]

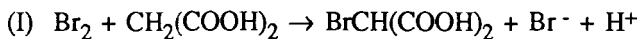
Los reactivos principales de la reacción BZ, ion bromato y ácido malónico, son consumidos lentamente en el curso de la reacción, disminuyendo paulatinamente sus concentraciones. Esto significa que en la reacción global (RG) no deben ocurrir oscilaciones, si bien la constante de velocidad de dicha reacción sufre ligeros cambios. De otro lado, en una solución de H_2SO_4 1-2M (en vez de ácido cítrico, como en la reacción original), hay tal exceso de iones hidrógeno, que su concentración no es alterada de manera apreciable durante la reacción.

Las reacciones (R1), (R2) y (R3) constituyen las etapas elementales de una reacción compleja en la que se establece un equilibrio entre los iones BrO_3^- y Br^- , y el Br_2 :

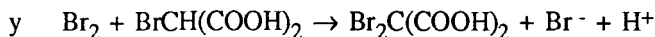


Cada una de las reacciones elementales involucra la transferencia de un átomo de oxígeno de una molécula a otra mediante una colisión elemental.

La presencia de Br_2 en solución no puede ser detectada, pues reacciona rápidamente con el ácido malónico:

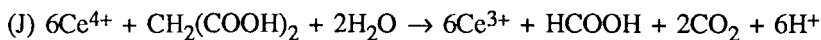


$$(I) = (R8) + (R9)$$

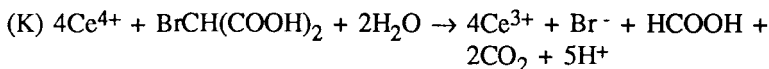


formando compuesto orgánicos bromados.

El ion cerio (IV) oxida estos compuestos y al ácido malónico produciendo Br^- y CO_2 :

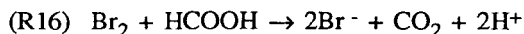


$$(J) = 2(R10) + (R12) + (R13) + 2(R14) + (R15) + (R17)$$



$$(K) = (R11) + (R12) + (R13) + 2(R14) + (R15)$$

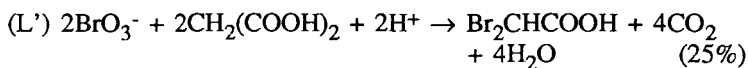
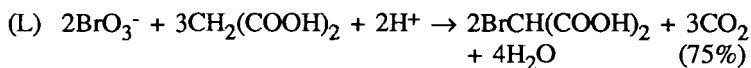
Como no se ha detectado ácido fórmico en la solución, debe sufrir reacciones posteriores, como oxidación por bromo, por ejemplo:



El ion Br^- es regenerado según la reacción (R16); éste es un aspecto esencial del mecanismo de la reacción BZ, indispensable para la ocurrencia de oscilaciones en la concentración de Br^- .

El ion Ce^{4+} , consumido en las reacciones (J) y (K), es regenerado de manera similar, según la ecuación (R6).

Las reacciones globales de oxidación del ácido malónico por el ion bromato pueden ser escritas como sigue:



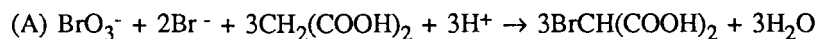
El ion bromato también puede ser reducido por Ce^{3+} ((R5) + (R6)), dando lugar a la regeneración de Ce^{4+} . La reacción (R6) es muy rápida, no disponiéndose hasta ahora de datos cinéticos exactos. Tampoco se dispone de datos cinéticos exactos para (R7).

Un rasgo característico del mecanismo Field-Körös-Noyes es la propuesta de dos rutas de reacción posibles, controladas por la concentración de ion Br^- .

(1) Primera ruta de reacción

Si la concentración de Br^- es alta, el ion BrO_3^- es reducido por Br^- a Br_2 (reacción (F)).

Br_2 reacciona inmediatamente con el ácido malónico (reacción (I)); luego, la reacción global es:



$$(A) = (F) + 3(I)$$

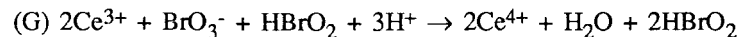
La velocidad de la reacción global (F) está determinada por la velocidad de la reacción (R1), que es la etapa elemental lenta. Como la reacción (I) es rápida en relación a la reacción (R1), la velocidad del proceso (A) está dada por:

$$r_A = r_F = r_{R1} = -d[BrO_3^-]/dt = k_{R3}[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2$$

La concentración de Br^- decrece a lo largo de esta ruta de reacción.

(2) Segunda ruta de reacción

Si la concentración de Br^- es baja, el ion BrO_3^- puede reaccionar con Ce^{3+} y ser reducido, ya que entonces las reacciones de la ruta (1) no pueden competir con las reacciones de la ruta (2), aun cuando el Br^- es considerablemente más activo frente a BrO_3^- que el Ce^{3+} :



$$(G) = (R5) + 2(R6)$$

En este caso, la etapa determinante de la velocidad es la reacción (R5):

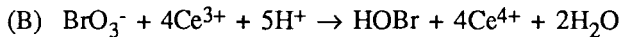
$$r_G = -d[\text{BrO}_3^-]/dt = +d[\text{HBrO}_2]/dt$$

$$= k_{R5} [\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2][\text{H}^+]$$

El ácido brómico (HBrO_2) es producido autocatalíticamente e inicialmente su concentración se incrementa exponencialmente. Sin embargo, este incremento está limitado por la reacción de disproporcionamiento:



El resultado global de las ecuaciones 2(G) + (R4) está dado por la ecuación:



Cuando la concentración de Br_2 es baja, la velocidad del proceso (B) está limitada por la primera etapa de la reacción (R5):

$$r_B = 1/2 r_G = 1/2 r_{R5} = 1/2 k_{R5} [\text{BrO}_3^-][\text{H}^+][\text{HBrO}_2]$$

ya que por cada ion BrO_3^- consumido en el proceso (B), deben ser utilizados dos iones BrO_3^- en la reacción (G).

Los procesos (A) (de la ruta (1)) y (B) (de la ruta (2)) deben ser entendidos como dos posibles modos de reacción del HBrO_2 .

Si la concentración de Br^- es alta, la $[\text{HBrO}_2]$ es mantenida en un nivel bajo (reacción (R2)), mientras que el Br^- es consumido lentamente a través del proceso (A). Cuando la concentración de Br^- disminuye por debajo de un valor crítico, la reacción autocatalítica de producción de HBrO_2 a partir de BrO_3^- (etapa (R5)) predomina sobre la reacción (R2). En esta situación, la concentración de HBrO_2 crece exponencialmente, mientras que la $[\text{Br}^-]$ todavía decrece rápidamente debido a la reacción (R2). En esta fase de la reacción, muchos iones Ce^{3+} son oxidados a Ce^{4+} vía la reacción (R6).

La Fig.4 muestra variaciones de la $[\text{Br}^-]$ y de $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$. Como se puede ver, pueden distinguirse dos etapas sobre cada una de las rutas de reacción: etapas EF y FG sobre la ruta (1) y etapas GH y HE sobre la ruta (2).

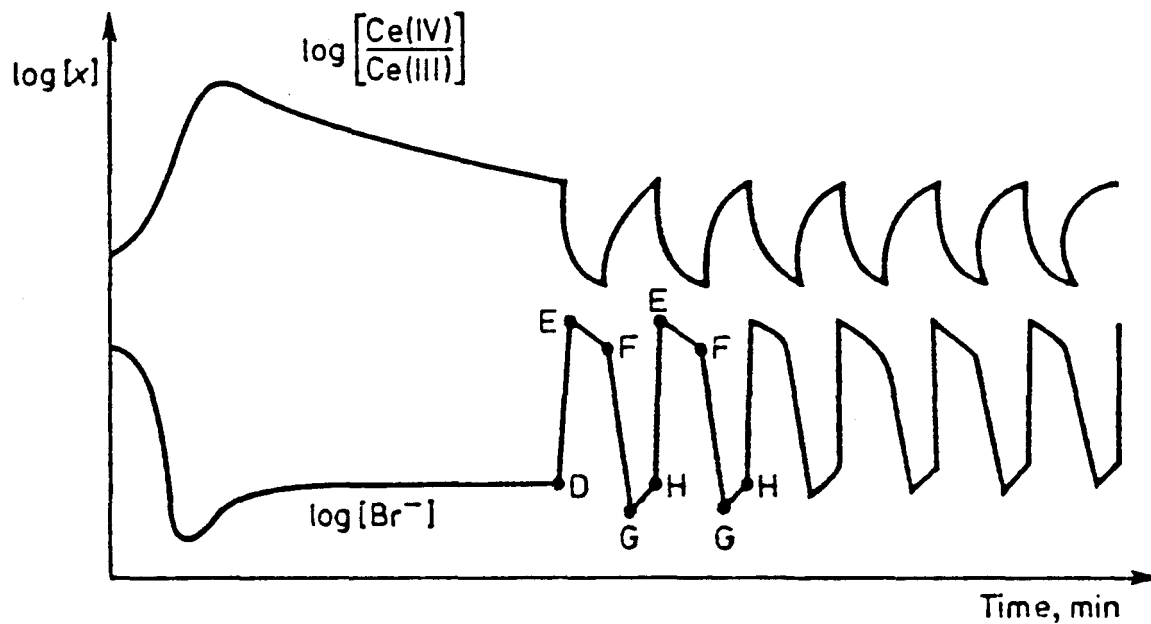
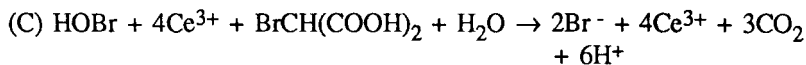


Fig.4 Oscilaciones de concentración en la reacción de Belousov-Zhabotinskii (Extraída de [10])

Se ha encontrado que la concentración crítica de Br⁻ está dada por:

$$[\text{Br}^-]_{\text{cr}} = (k_{R5}/k_{R2})[\text{BrO}_3^-] = 5 \times 10^{-6} [\text{BrO}_3^-]$$

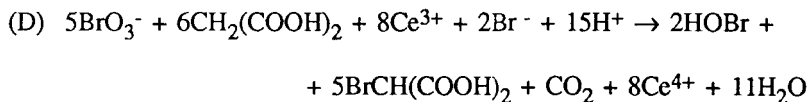
El ion Br⁻ es regenerado en la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos bromados por Ce⁴⁺. Por ejemplo, en el siguiente proceso:



$$\text{(C)} = \text{(R3)} + \text{(R16)} + \text{(K)}$$

el ion Ce⁴⁺ es reducido a Ce³⁺ y la concentración de Br⁻ se incrementa. La concentración crítica a la cual la reacción BZ se desvía de la ruta (B) a la ruta (A) es menor que la $[\text{Br}^-]_{\text{cr}}$, debido a que la relación $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ es mucho mayor que la $[\text{Br}^-]$.

Los procesos (A), (B) y (C) dan lugar a la reacción global:



$$\text{(D)} = 2\text{(A)} + 3\text{(B)} + \text{(C)}$$

Aparentemente, para ciertas concentraciones iniciales, los procesos en competencia (A) y (B) pueden acercarse paulatinamente al estado estable. Este comportamiento es observado incluso durante el período inicial de la reacción BZ, antes de que ocurran oscilaciones (Fig.4).

PARTE EXPERIMENTAL

Una vez dilucidado el mecanismo de la reacción BZ, fue más fácil mejorar “el aspecto” de una reacción de este tipo, para una mejor examinación ocular.

Una variante ópticamente atractiva fue desarrollada por T. Briggs y W. Rauscher [11]. La idea básica fue la siguiente:

- Se necesitaba un ácido, un oxidante con transferencia de dos electrones, un oxidante con transferencia de un electrón, un compuesto orgánico oxidable e indicadores adecuados.
- La mezcla resultante, cumpliendo estas condiciones fue: HClO_4 , KIO_3 , H_2O_2 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, MnSO_4 y almidón. Esta mezcla presenta cambios periódicos de colores que van del incoloro, pasando por amarillo-oro hasta el azul. La analogía con la reacción BZ original resulta evidente.

Más adelante, a los osciladores de la familia del bromato se sumaron los de iodato y clorito, cuyos mecanismos son más simples, ya que funcionan en ausencia de compuestos orgánicos.

Merino y Franco [12] publicaron un artículo en donde incluyeron formulaciones de osciladores que fueron ensayadas por ellos y que pueden llevarse a cabo en vaso de precipitado o en una placa Petri. Se asegura el éxito de estos experimentos, siempre que se observe rigurosamente la ausencia de ion Cl^- (aun en trazas) y que se utilice agua destilada. En la Tabla 1 se reproduce la tabla publicada en el artículo mencionado.

Los mayores progresos en el campo de investigación de reacciones oscilantes han sido posibles gracias al desarrollo de una nueva técnica de investigación, que utiliza un reactor de flujo con agitación.

COMENTARIOS FINALES

Se ha establecido que, variando las condiciones iniciales del sistema, se puede pasar del estado estacionario a alguno de los estados mencionados anteriormente, aunque también están permitidas las transiciones entre los otros estados del sistema.

El comportamiento de este tipo puede ser descrito en términos de los conceptos de la Teoría de Catástrofes.

Una mezcla de reacción es el sistema cuyo estado puede ser representado por un número de variables de estado, mientras que otras variables, llamadas parámetros de control, son modificadas continuamente y se examina el cambio en el estado del sistema.

Tabla 1. SISTEMAS OSCILANTES

NOMBRE	COMPOSICION	MEZCLA	COLORES	TIEMPOS	OBSERVACIONES
Oscilador de Cerio (A.M.)	A = KBrO_3 0,2 M B = Ce(III) 0,006 M + H_2SO_4 4,5 M C = a. malónico 0,8 M	$V_A = V_B = V_C$	incoloro— —amarillo	t = 4 m T = 1 m D = 1h	El ión Cl^- inhibe las oscilaciones en todos los osciladores bromato.
Oscilador de ferroína (P.P.)	A = KBrO_3 0,5 M + H_2SO_4 0,5 M B = NaBr 1 M C = a. malónico 0,8 M D = sol. ferroína 0,025 M	$V_A = 6$ ml $V_B = 0,5$ ml $V_C = 1$ ml $V_D = 15$ g.	rojo— —azul	t = 3 m T = 30 s D = 30 m	Mezclar A y B, color pardo del Br_2 . Añadir C y agitar, incoloro. Añadir D y agitar a mano unos segundos.
Oscilador de Manganeso (dos versiones) (A.M.)	A = Mn(II) 0,08 M + a. cítrico 0,33 M B = KBrO_3 0,33 M + HNO_3 2 M A' = Mn(II) 0,08 M + a. malónico 0,1 M B' = KBrO_3 0,33 M + H_3PO_4 3 M	$V_A = V_B$ $V_{A'} = V_{B'}$	amarillo— —pardo incoloro— —rojo	t = 4 m T = 1 m T = 4 m	Realizar el experimento a 30°C. A lo largo del mismo se produce turbidez. Realizar el experimento a 35°C. Aparece turbidez en su transcurso.
Oscilador policromático (A.M.)	A = KBrO_3 0,16 M + H_2SO_4 1,5 M B = Ce(IV) 0,09 M + H_2SO_4 1,5 M C = a. malónico 0,45 M + H_2SO_4 1,5 M D = ferroína 0,025 M	$V_A = V_B = V_C$ $V_D = 4$ g. por cada 10 ml de mezcla	rojo— —azul— —verde— —violeta	t = 5 m T = 50 s D = 20 m	Modificando las conc. de Ce y ferroína pueden modificarse las intensidades de los colores.
Oscilador de yodo (A.M.)	A = H_2O_2 3,6 M B = KIO_3 0,1 M + H_2SO_4 0,1 M C = a. malónico 0,15 M + Mn(II) 0,2 M + almidón 0,03 %	$V_A = V_B = V_C$	incoloro— —dorado— —azul	t = 5 m T = 15 s D = 20 m	Preservar A de la luz y desechar C a los 20 días de su preparación.
Oscilador de clorito (P.P.)	A = KI $1,37 \cdot 10^{-2}$ M B = a. malónico 0,003 M + H_2SO_4 0,015 M + almidón 0,1% C = NaClO_2 $1,71 \cdot 10^{-2}$ M	$V_A = V_B = V_C$	incoloro— —azul	T = 20 s D = 2 m	Mezclar en el orden secuencial A-B-C. Preparar las conc. con exactitud, con reactivos puros. Las oscilaciones sólo se producen si: $1,21 < [\text{ClO}_2^-]/[\text{I}^-] < 1,67$

(A.M.) = Realizar el experimento con agitación magnética (400 rpm).

(P.P.) = experimento en placa petri.

t = tiempo de incubación desde la mezcla de los reactivos hasta la aparición de la primera oscilación (aproximado).

T = período aproximado (en casi todos los casos a la temp. ambiente).

D = duración aproximada del experimento.

Un cambio abrupto en el estado del sistema, una catástrofe, ocurre para algunos valores de los parámetros de control.

BIBLIOGRAFIA

1. Nicolis, G. y Prigogine, I. (1971) *Proc.Nat.Acad.Sci. (USA)*, **68**, 2102.
2. Zhabotinskii, A.M. **Oscilatory Processes in Biological and Chemical Systems**, Science Publ. Moscu, 1967.
3. Zaikin, A.N. y Zhabotinskii, A.M. (1970) *Nature*, **225**, 535.
4. Belousov, P.P. (1958) "Periodicheskaïa reakcyia y yeyo miechanism", *Sb.Ref.Radiat.Med. Moskva* 145 (1959).
5. Zhabotinskii, A.M. **Koncentracionnye awtokolebaniya**, Nauka, Moskva, 1974.
6. Field, R.J. y Burger, M. (Eds.). **Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems**, John Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1985.
7. Field, R.J. y Noyes, R.M. (1972) *Nature*, **237**, 390.
8. Epstein, I.R. y Kustin, K. **Design of Inorganic Chemical Oscillators, Structure and Bonding**, Vol. 56, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-Tokyo, 1984.
9. Field, R.J., Körös, E. y Noyes, R.M. (1972) *J.Am.Chem. Soc.*, **94**, 8649.
10. Okninski, A. **Catastrophe Theory. Comprehensive Chemical Kinetics**, Vol.33, Elsevier Science Publishers / Polish Scientific Publishers, Warszawa, 1992.
11. Briggs, T. y Rauscher, W. *Spektrum der Wissenschaft*, mayo 1980.
12. Merino, M. y Franco, A. (1991) *An.Quim.* **87**, 3, 306-310.