

00582
3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**"ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE EXTINCIÓN DE LA REACCIÓN
CORAZÓN DE MERCURIO EN MEDIO DE ÁCIDO SULFÚRICO
UTILIZANDO Ce (IV) E IRRADIACIÓN- γ "**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(FISICOQUÍMICA)

PRESENTA

M. EN C. BERTA SUSANA CASTILLO ROJAS



**Ciencias
Químicas**

TUTOR: DRA. GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

AÑO: 2003

1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**



OF.CPCQ.41/02

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

Me es grato informarle que la alumna **BERTA SUSANA CASTILLO ROJAS**, con No. de cuenta 79811095 y expediente 24327 presentará su examen para optar por el grado de Doctor correspondiente al Programa de Doctorado en Ciencias Químicas, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "**Estudio de la Dinámica de Extinción de la Reacción Corazón de Mercurio en Medio de Ácido Sulfúrico Utilizando Ce(IV) e Irradiación- γ** ", ante el siguiente jurado:

Presidente	Dr. Roustam Aliev	Inst. Ciencias Nucleares, UNAM
Primer vocal	Dr. Luis Vicente Hinestroza	Facultad de Química, UNAM
Segundo vocal	Dra. Catherine García Reimbert	IIMAS
Tercer vocal	Dr. Álvaro Salas Brito	UAM-Azcapotzalco
Secretario	Dr. Emilio Orgaz Baqué	Facultad de Química, UNAM
Primer suplente	Dra. María Isabel Gamboa de Buen	Inst. Ciencias Nucleares, UNAM
Segundo suplente	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Inst. Ciencias Nucleares, UNAM

Este oficio cancela al No.544 del 10 de julio de 2001

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente,
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 24 de enero de 2003.


DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES
Coordinador del Programa

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas •
UNAM a difundir en formato electrónico e impres. el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Berta Susana
Castillo Rojas
FECHA: 7 de Febrero 2003
FIRMA: Castillo

c.c.p. Miembros del Jurado
Interesado
Expediente
Sección Escolar de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química.

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma



AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se desarrolló en el Departamento de Química de Radiaciones y Radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM, bajo la dirección de la Dra. Guillermina Burillo Amezcua, siendo Director del Instituto el Dr. Octavio Castañón Garza, quienes me brindaron la oportunidad de desarrollar la presente investigación.

A los Dres. José Luz González Chávez del Departamento de Química Analítica y Vicente Talanquer Artigas del Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, ambos miembros del Comité Tutorial. También, quiero agradecer en forma muy especial al Dr. Luis Vicente Hinestroza del Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, UNAM.

A los Dres. Julio Herrera del Departamento de Física de Plasmas del ICN-UNAM y Michael Guevara del Departamento de Fisiología de la Universidad de McGill, Canadá, por sus invaluable discusiones y comentarios al trabajo desarrollado.

Al Ing. Enrique Gómez del Instituto de Ingeniería, UNAM; al Fis. Antonio Ramírez de la Unidad de Cómputo del ICN y al Fis. Francisco García de la Unidad de Irradiación del ICN, por el apoyo técnico prestado.

El presente estudio fue posible gracias a un apoyo financiero parcial de DGAPA-IN100497, PAEP-005331 y PAEP-012305.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A mi familia, donde la lucha por la libertad de pensamiento es fundamental para conseguir la riqueza espiritual del hombre.

RESUMEN

Se investigó la dinámica de extinción de la reacción oscilante “corazón de mercurio” en medio de ácido sulfúrico utilizando Ce(IV) como agente oxidante. La reacción oscila, dependiendo de la cantidad de oxidante agregado, desde un periodo de tiempo de 20 minutos hasta aproximadamente 11 horas, en que la actividad oscilatoria cesa eventualmente. Durante este periodo la dinámica de la reacción evoluciona lentamente, mostrando cualitativamente diferentes formas de oscilaciones. Estas oscilaciones despliegan distintos modos de oscilación con estructuras geométricas similares a un triángulo o corazón, círculo, pentágono, hexágono, y estrellas de 8 y 16 puntas. A medida que el tiempo transcurre, se observan oscilaciones de ciclo límite de periodo-1, periodo-3 y periodo-2 que aparecen sucesivamente. Sin embargo, estas oscilaciones están amortiguadas y pueden ser interpretadas en términos de una bifurcación subcrítica de Hopf. Se proponen diversas reacciones de óxido-reducción para explicar la aparición de estos ciclos basados en la formación de especies de mercurio(I), en la forma de ión Hg_2^{2+} libre, o en forma molecular como sulfato mercurioso soluble ($\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{sol})$) o sulfato mercurioso insoluble ($\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{ins})$). Los valores de potencial teóricos calculados para estas reacciones concuerdan con los valores experimentales. También, se llevaron a cabo experimentos sin añadir el oxidante Ce(IV), generando in situ especies de Hg(I) por irradiación gamma de mercurio metálico en medio de ácido sulfúrico en condiciones similares a las anteriores. De esta manera, puede decirse que los rayos gamma de ^{60}Co inducen la generación de oscilaciones. Con esto, se sustenta que las oscilaciones se deben a la presencia de especies de Hg(I), en cualquiera de sus formas químicas, ya sea, como especie iónica o molecular y que la extinción ocurre cuando la $[\text{Hg(II)}] \gg [\text{Hg(I)}]$.

RESUMEN

INTRODUCCIÓN	1
1. REACCIONES OSCILANTES	
1.1 Las reacciones oscilantes: Una breve historia	4
1.2 Antecedentes de la reacción "Corazón de Mercurio"	24
2. ELECTROQUÍMICA	
2.1 Reacciones de óxido-reducción	27
2.2 Potenciales de electrodo	28
2.3 Cálculo de los potenciales electródicos	32
2.4 Cálculo del potencial de oxidación.	34
2.5 Predicción de reacciones	36
3. DOSIMETRÍA	
3.1 Dosimetría y rendimiento químico	41
3.2 Importancia y radiólisis de agua	46
3.3 Descripción del irradiador Gammabeam 651 PT	53
3.4 Dosímetro de Fricke	54
3.5 Dosímetro de Fricke Modificado	56
4. LA REACCIÓN "CORAZÓN DE MERCURIO" CON IRRADIACIÓN-γ	
4.1 Radiólisis de ácido sulfúrico	66
4.2 Predicción de reacciones con irradiación- γ	68
4.3 Resultados	69
4.4 Posible mecanismo	72

5. LA REACCIÓN "CORAZÓN DE MERCURIO" SIN IRRADIACIÓN-y	
5.1 Diseño Experimental para la reacción "Corazón de Mercurio"	73
5.2 Procedimiento Experimental	74
5.3 Resultados Experimentales y Análisis	76
5.4 Producción de Hg_2^{2+} mediante irradiación-y para elucidar mecanismo	91
5.5 Mecanismo de reacción para la reacción "Corazón de Mercurio"	95
6. CONCLUSIONES	101
7. REFERENCIAS	103

TABLAS

Tabla 1. Reacciones en agua neutra irradiada	50
Tabla 2. G(especies primarias) por radiólisis del agua a bajo L E T.	52
Tabla 3. Esquema de formación y de decaimiento del radical sulfato	67
Tabla 4. Escala de tiempo de las señales de potencial en función de la $[Ce^{4+}]$	80

FIGURAS

Fig. 1 Diagrama de bifurcación en forma de cruz.	21
Fig. 2 Taxonomía de osciladores químicos.	22
Fig. 3 Equipo de Keiser para estudiar las oscilaciones.	24
Fig. 4 Variación del menisco del Hg en función de la posición de la punta del electrodo.	25
Fig. 5 Efecto predominante de absorción del fotón en la materia en función del número atómico y la energía del fotón incidente.	45
Fig. 6 Esquema de decaimiento radiactivo del ^{60}Co .	45
Fig. 7 Efecto del pH sobre los productos primarios del agua irradiada.	51

Fig. 24	Muestra de una porción de la señal irregular, con su respectivo espacio fase y transformada de Fourier.	83
Fig. 25	Muestra de una porción de la señal de periodo-1 y amplitud grande, con su respectivo espacio fase y transformada de Fourier.	84
Fig. 26	Muestra de una porción de la señal de periodo-1 y amplitud pequeña, con su respectivo espacio fase y transformada de Fourier.	85
Fig. 27	Muestra de una porción de la señal de periodo-4, con su respectivo espacio fase y transformada de Fourier.	86
Fig. 28	Muestra de una porción de la señal de periodo-3, con su respectivo espacio fase y transformada de Fourier.	87
Fig. 29	Muestra de una porción de la señal de periodo-2, con su respectivo espacio fase y transformada de Fourier.	88
Fig. 30	Transición entre periodos.	89
Fig. 31	Curvas de calibración para Hg(I), Hg(II) y Fe(III) mediante espectrofotometría de UV/VIS.	91
Fig. 32	Espectros de absorbancia del sistema Hg^0/H_2SO_4 6M en función del tiempo. 15 min, 1, 2, y 3 horas después.	92
Fig. 33	Espectros de absorbancia del sistema Hg^0/H_2SO_4 6M sin irradiar e irradiado a 150, 300 y 450 Gy.	93
Fig. 34	Variación del potencial del sistema Hg^0/H_2SO_4 6M irradiado en el curso total de reacción.	94
Fig. 35	Espectros de absorbancia del sistema Hg^0/H_2SO_4 6M + una pequeña cantidad de la sal estándar de sulfato mercurioso y los subsecuentes espectros cuando se efectúa la reacción con hierro metálico a diferentes tiempos.	94

ESQUEMAS

Esquema 1	Probable mecanismo de reacción para la reacción "corazón de mercurio".	100
------------------	--	------------

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Fig. 8	Configuración de las fuentes de cobalto-60 del Gammabeam 651 PT del ICN.	53
Fig. 9	Oxidación inducida por irradiación de soluciones de sulfato ferroso saturadas con aire. (con radiación gamma de ^{60}Co).	56
Fig. 10	Espectro de absorción del Fe^{3+} .	60
Fig. 11	Curva de calibración para la determinación del coeficiente de extinción molar del Fe^{3+} .	60
Fig. 12	Espectro de Fe^{3+} con disolución de Fricke Modificado irradiado 15 minutos.	61
Fig. 13	Espectro de Fe^{3+} con disolución de Fricke Modificado irradiado 60 y 90 minutos.	61
Fig. 14	Gráfica de densidad óptica vs el tiempo de irradiación usando Fricke Modificado.	62
Fig. 15	Gráfica de densidad óptica vs el tiempo de irradiación usando Fricke.	63
Fig. 16	Espectro de Hg_2^{2+} obtenido por irradiación del sistema tratado según el método I.	70
Fig. 17	Espectro de Hg_2^{2+} obtenido por irradiación del sistema tratado según el método II.	71
Fig. 18	Diseño experimental para la reacción "corazón de mercurio".	73
Fig. 19	Determinación de la posición experimental de los electrodos de referencia y de trabajo para adquirir la señal oscilante.	76
Fig. 20	Diferentes tipos de señales más significativas obtenidas en el transcurso de la reacción química "corazón de mercurio".	78
Fig. 21	Diagramas de los espacios fases representativos de las dinámicas obtenidas en la reacción en estudio.	79
Fig. 22	Duración de las órbitas en función de la cantidad de oxidante añadida al sistema.	81
Fig. 23	Fotos representativas de los modos de oscilación obtenidas cuando se obtiene una señal irregular. Estas fotos no son secuenciales.	82

ANEXO

- Anexo 1** "Study of the Extinction Dynamics of the Mercury Beating Heart Reaction in Acid Solution and in the Presence of γ -Radiation"
Castillo-Rojas, S.; González-Chávez, J.L.; Vicente, L.; y Burillo, G.
J. Phys. Chem. A **2001**, 105, 8038-8045.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCIÓN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las reacciones oscilantes son complejas e involucran un gran número de especies químicas las cuales pueden ser clasificadas como reactantes, productos e intermediarios. Durante una reacción química oscilante las concentraciones de los reactantes decrecen, las concentraciones de los productos se incrementan y los intermediarios o especies catalíticas aumentan y disminuyen su concentración lo que genera oscilaciones, a la vez que la conversión de reactantes a productos tienden hacia el equilibrio. Existe una gran variedad de reacciones oscilantes homogéneas. Entre las cuales se conocen varias familias: las derivadas de bromato (BrO_3^-), yodato (IO_3^-), clorito (ClO_2^-), y derivadas de compuestos de azufre (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- o SO_3^{2-}). También existen reacciones oscilantes heterogéneas, algunas, con evolución de gas como: la deshidratación de ácido fórmico en medio de ácido sulfúrico concentrado que genera $\text{CO}_{2(\text{gas})}$, la descomposición de la disolución acuosa de nitrito de amonio que genera $\text{N}_{2(\text{gas})}$, la oxidación de monóxido de carbono en superficies de platino o paladio que genera $\text{CO}_{2(\text{gas})}$.

La reacción motivo de esta investigación es una reacción oscilante heterogénea, la reacción conocida como “corazón de mercurio”.

El interés por las reacciones oscilantes surgió como parte de un programa para motivar a estudiantes de enseñanza media superior hacia el trabajo experimental y la investigación, en el cual se realizaron prácticas con los estudiantes utilizando las reacciones oscilantes “corazón de mercurio”, Belousov-Zhabotinsky y “reloj de yodo”. Se publicó el trabajo efectuado con los estudiantes y se difundió parte de esta experiencia en diversos foros que se elaboró en colaboración con un matemático, un físico y un químico. ^{8, 9, 11, 12, 28, 29, 36}

Con objeto de aprovechar la experiencia previa en el estudio de química de radiaciones se consideró la posibilidad de estudiar el efecto de la radiación gamma en el comportamiento de las reacciones oscilantes, puesto que habíamos observado que la radiación UV favorecía la formación de estructuras para la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Ya Zhabotinsky⁷² había encontrado para esta reacción que irradiando la solución con UV se liberaba ión bromuro de los compuestos bromo-derivados del ácido malónico. Al investigar si estas reacciones habían sido

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

estudiadas con irradiación gamma, se encontró que Krishnaratnam y col.^{42, 43} en 1990 habían investigado la perturbación que causaban especies generadas in situ por medio de radiólisis en la reacción de Belousov-Zhabotinsky ($\text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{ácido malónico} - \text{Ce}^{4+}$), informando que las características oscilatorias del oscilador de bromato con y sin catalizador, eran alteradas por irradiación gamma. Estas alteraciones se debían a reacciones adicionales, producto de radicales libres producidos por irradiación, concluyendo que el átomo de hidrógeno producido por radiólisis inhibía la oxidación del ión metálico y extinguía las oscilaciones.

En cambio, nuestros estudios preliminares efectuados en el ICN-UNAM revelaron que la frecuencia de las oscilaciones aumentaba en la reacción de Belousov-Zhabotinsky utilizando ferroína en vez de Ce^{4+} ($\text{KBrO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{ácido malónico} - \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$), en la reacción irradiada con radiación gamma respecto de una reacción preparada en forma similar sin irradiar.

Todos estos hechos conjugados llevaron a la idea de extender el estudio de la química de radiaciones a las reacciones oscilantes, por ser un campo de investigación poco estudiado y de relevancia en el contexto de evolución química, por una parte, las reacciones oscilantes se han utilizado como paradigmas de sistemas biológicos, por otra autores como Negrón-Mendoza y Ponamperuma⁵⁰, Negrón-Mendoza y col.⁵¹, Castillo-Rojas y col.¹⁰ y otros, han intentado demostrar la importancia de la radiación ionizante como fuente de energía en estudios de evolución química y en química cometaria.

Para iniciar una investigación sistemática propusimos el estudio de una reacción que no había sido examinada a fondo, conocida como "corazón de mercurio", la cual no estaba contemplada por las distintas taxonomías informadas, ni tampoco por libros de texto que trataban sistemas químicos oscilantes tales como el de Gray y Scott³¹, Scott⁶¹ y Slin'ko⁶³. Por tanto, se establecieron como objetivos del presente trabajo:

- a) Investigar el comportamiento dinámico de la reacción con el oxidante $\text{Ce}(\text{IV})$ en concentraciones altas de ácido sulfúrico, cuando el sistema funciona como una pila.
- b) Encontrar la causa de las oscilaciones y
- c) Proponer un posible mecanismo de reacción para esta reacción compleja basados en los potenciales estándares de reacción.

Después de realizar estudios preliminares en forma cualitativa con la reacción "corazón de mercurio" mediante diversas combinaciones de distintos oxidantes, metales, y de analizar el medio ácido más conveniente, propusimos efectuar este estudio con el oxidante Cerio(IV) en medio de ácido sulfúrico y utilizar hierro metálico para facilitar el estudio cuantitativo del sistema.

El estudio cualitativo sobre este sistema mostró que la especie responsable de la oscilación parecía ser el ión Hg_2^{2+} . Por tanto, las hipótesis a comprobar experimentalmente son:

- a) Demostrar que los modos de oscilación obtenidos, bajo condiciones experimentales bien definidas, no dependen del agente oxidante añadido, sino que es función de la concentración de la especie química mercurio(I), denotada como Hg(I).
- b) Dilucidar el mecanismo de la reacción química oscilante "corazón de mercurio" utilizando irradiación gamma y la técnica de espectrofotometría de UV/VIS.

En el capítulo 1 se hace un breve resumen histórico de las reacciones oscilantes en general y se muestran los antecedentes de la reacción en estudio "corazón de mercurio". En el capítulo 2 se desarrollan los aspectos más relevantes de electroquímica que permiten calcular los potenciales de reacción y así predecir las posibles reacciones. En el capítulo 3 se describen los conceptos más importantes de dosimetría que llevan a calcular con precisión la intensidad de dosis y la dosis que recibe una disolución cuando se irradia con rayos- γ . En el capítulo 4 se analizan las posibles combinaciones de las especies químicas más importantes que deben considerarse para predecir reacciones cuando se irradia esta reacción con radiación gamma. Se muestran los métodos para producir Hg(I) con radiación y se propone un posible mecanismo de reacción. En el capítulo 5 se describe el diseño experimental y el procedimiento llevado a cabo para realizar el estudio de la reacción sin radiación. Se propone y se discute un probable mecanismo de reacción. En el capítulo 6 se dan las conclusiones y algunas sugerencias para continuar investigando el tema.

1. REACCIONES OSCILANTES

1.1 LAS REACCIONES OSCILANTES: UNA BREVE HISTORIA

La primera noticia de una oscilación química, se cree fue realizada por Robert Boyle, hacia finales del siglo XVII. Boyle observó llamaradas intermitentes, producto de la ignición de fósforo en un frasco mal tapado.⁶¹ Lo que ocurre es una reacción de oxidación entre el fósforo y el oxígeno existente en el frasco hasta que este último se agota. Cuando la difusión del oxígeno del exterior al interior del frasco alcanza una concentración crítica produce nuevamente la ignición del fósforo, repitiéndose el ciclo sucesivamente. Los tiempos de ignición del fósforo son constantes observándose un fenómeno oscilante.

A comienzos de los años 1800, Humphry Davy estudió las denominadas llamas frías, conocidas así, porque la temperatura en el reactor son del orden de 200 a 400°C, lo que es menor que la temperatura de una llama común. El ejemplo más estudiado de este tipo de reacción, es la reacción entre acetaldehído³¹ y oxígeno, siendo la reacción mejor caracterizada de todos los procesos de oxidación de hidrocarburos. El intervalo de interés se encuentra entre 176 - 376°C y 40 - 200 mmHg. En este proceso, se acoplan dos eventos, la variación de la concentración del acetaldehído y la temperatura del medio de reacción. La concentración de acetaldehído varía dependiendo de las condiciones de reacción. Y la temperatura afecta la velocidad de reacción de acuerdo a Arrhenius, quién propuso que las constantes de rapidez de muchas reacciones químicas variaban en forma exponencial con la temperatura.

El primer reporte escrito que se tiene de una oscilación química es la descrita por Fechner en 1828 que trata de la producción de una corriente oscilatoria en una celda electroquímica cuando se disuelve un metal.¹⁸

En 1830, Munck trabajó nuevamente con la ignición oscilante del fósforo y en 1886 Landolt describió una reacción que involucra autocatálisis, componente fundamental en las reacciones químicas oscilantes. La reacción descrita por Landolt, es la del yodato con el bisulfito en disolución acuosa y con almidón como indicador. La disolución es inicialmente incolora y

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

permanece así por un tiempo que se denomina período de inducción, durante el cual la concentración del ión yoduro aumenta lentamente. Luego, hay una aceleración en la velocidad de reacción, que conduce finalmente a un cambio súbito de color. A este tipo de reacciones, se les conoce como reacciones "reloj" y, eventualmente si se les adicionan los reactivos adecuados, se pueden obtener de ellas reacciones químicas oscilantes.

El siguiente cuadro tomado de Scott⁶¹ muestra las fechas que siguen en forma cronológica al descubrimiento de reacciones oscilantes y los aspectos teóricos más relevantes para el estudio de estas reacciones químicas.

Período	Experimento	Teoría
En 1910s	Morgan osciladores con evolución de gases.	Luther: ondas
	Heathcote: nervio de hierro (disolución con HNO_3) Bredig: corazón de Hg (como oxidante H_2O_2)	Liljenroth: CSTR no-isotérmico Lotka: modelo biológico para osciladores
En 1920-30s	Bray: oscilaciones de yodato- H_2O_2	Fisher; Kolmogorov: ondas
1940s	Newitt y Thornes: llamas frías en oxidación de propano	Zel'dovich: isolas y hongos Denbigh: reacciones autocatalíticas Sal'nikov: modelo termocinético para oscilaciones
A principios 1950s	Ashmore y Norrish: oscilaciones de CO (batch)	Turing: formación de patrones
A finales 1950s	Belousov : Reacciones oscilantes BZ (batch)	Aris y Amundson: análisis de estabilidad.
A principios 1960s	Zabotinsky: BZ (batch y ondas) Ghosh y Chance: oscilaciones de glicólico	Prigogine y Nicolis: Modelo del Bruselador. Lorenz: Caos
A finales 1960s	Linnett y col. Oscilaciones de CO(batch)	Gray y Yang: análisis de la estabilidad local para hidrocarburos. Selkov: modelo para las oscilaciones de glicólico.
1972-1974	Field, Körös, Noyes: Mecanismo BZ Winfree: ondas espirales en BZ	Modelo del Oregonador
1973	Reacción oscilante de Briggs-Raucher	
A finales 1970s	Epstein, De Kepper, Orban, Kustin: osciladores	Boissonade y De Kepper: diseño de diagramas en forma de cruz (CSTRs)

	Schmitz y Hudson: Caos BZ y oscilaciones de modo-mezclados Degn y Olsen: caos en sistemas enzimáticos Grupo de Leeds: CO, H ₂ y hidrocarburos (CSTR)	May: caos en mapeos Rossler: caos Feigenbaum: caos
A principios de 1980s	Texas: caos BZ Showalter y Ganapathi: gráficas en forma de "isolas" y "mushroom". Epstein y Orban: caos clorito-tiosulfato Grupo de Stanford, Dortmund y Bordeaux: imagen de espirales de Hudson: oscilaciones de electro-disolución	Tyson y Keener: espirales BZ y rollos Grupo de Leeds: "isolas" y "mushroom" en modelos autocatalíticos
A finales de 1980s	De Kepper, Boissonade, Ouyang y Swinney; Epstein y Lengyel: reactores de flujo sin agitar y formación de patrones	Field y Gyorgyi: modelos de caos BZ
1990-	Grupo de Leeds: Caos en la reacción de CO + O ₂	Grupo de Showalter: controlando caos

La narrativa descrita a continuación está tomada del artículo de Zhabotinsky.⁷²

A principios del siglo 20 habían sido descubiertos dos ejemplos excelentes de reacciones oscilantes heterogéneas: el llamado "nervio de hierro" que consistía en la disolución periódica de un alambre de hierro en ácido nítrico³⁴ y el "corazón de mercurio"⁷ que involucraba la descomposición oscilante de peróxido de hidrógeno en la superficie de mercurio metálico.

Muy pronto, se hicieron esfuerzos por comenzar a entender los mecanismos de oscilaciones químicas. Sin embargo, los mecanismos de reacción heterogénea son sumamente complicados, ya que ellos implican transiciones de fase y procesos de transporte. Las reacciones homogéneas son más simples, y era natural empezar el estudio teórico con estos sistemas.

En 1910, Hirniak³⁷ propuso que reacciones cíclicas podían ser oscilatorias. Él usó un ejemplo simple: la inter-conversión cíclica de tres isómeros. Suponiendo que estas reacciones en el sentido de las agujas del reloj son relativamente rápidas y en sentido contrario a las agujas del reloj son relativamente lentas, era posible observar oscilaciones amortiguadas en el sistema.

Parece evidente que, si uno pone todas las moléculas en la forma x_1 , entonces la mayoría de ellas se convertirán a x_2 , luego a x_3 , entonces de nuevo a x_1 , y así sucesivamente.

La termodinámica, sin embargo, pone fuerte restricciones en las constantes de velocidad en este sistema: el producto de las constantes en el sentido de las agujas del reloj debe ser igual producto de las constantes en el sentido contrario de las agujas del reloj:

$$k_{12}k_{23}k_{31} = k_{13}k_{32}k_{21}$$

Esta condición inmediatamente prohíbe cualquier oscilación en el sistema. Más tarde, se mostró que era imposible tener cualquier oscilación de concentración en la vecindad del estado de equilibrio termodinámico.⁵ Este análisis termodinámico dejó una fuerte impresión en la mayoría de los químicos quienes lo interpretaron como válido para todos los sistemas químicos homogéneos cerrados.

Aproximadamente al mismo tiempo, Alfred Lotka publica su contribución a la teoría de las reacciones periódicas⁴⁵ y a continuación se describe el desarrollo de su contribución. Lotka en su artículo considera la siguiente serie de reacciones consecutivas, en las cuales supone que son prácticamente irreversibles:



Las letras mayúsculas se refieren a sustancias en estado diluido, gas o disolución, mientras que la letra minúscula denota vapor saturado o solución en contacto con su fase condensada. Además supone que la conversión de $a \rightarrow A$ es lenta comparada con el establecimiento del equilibrio entre la fase condensada y su vapor o disolución, de tal manera que la concentración puede considerarse prácticamente constante y los efectos de difusión pueden dejarse de lado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Entonces las ecuaciones que expresan la proporción de cambio de las concentraciones de las sustancias *A* y *B* son:

$$\frac{dc_A}{dt} = H - k_1 c_A \quad (1)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k_1 c_A - k_2 c_B \quad (2)$$

donde *H*, *k*₁ y *k*₂ son constantes, y *c*_A y *c*_B son las concentraciones de *A* y *B* al tiempo *t*.

Ahora vamos a hacer que la sustancia *B* influya autocatalíticamente en su tasa de formación, y además vamos a suponer que esta influencia sigue las leyes más sencillas, de tal manera que se puede escribir en (1):

$$k_1 = k c_B \quad (3)$$

Entonces, las ecuaciones (1) y (2) quedan de la siguiente manera:

$$\frac{dc_A}{dt} = H - k c_A c_B \quad (4)$$

$$\frac{dc_B}{dt} = k c_A c_B - k_2 c_B \quad (5)$$

La solución completa de las ecuaciones (4) y (5), en el curso entero de la reacción, presenta dificultades. Sin embargo para las etapas finales del proceso, las cuales son de especial interés, se puede obtener fácilmente una representación.

Primero vamos a simplificar las ecuaciones (4) y (5) cambiando la escala de tiempo y mezclando algunas constantes. Nosotros impondremos que:

$$T = kt \quad (6)$$

$$h = \frac{H}{k} \quad (7)$$

$$K = \frac{k_2}{k} \quad (8)$$

Haciendo estas sustituciones en las ecuaciones (4) y (5) nosotros tenemos:

$$\frac{dc_A}{dT} = h - c_A c_B \quad (9)$$

$$\frac{dc_B}{dT} = (c_A - K)c_B \quad (10)$$

El sistema finalmente establecerá un estado estacionario cuando:

$$\frac{dc_A}{dT} = h - c_A c_B = 0 \quad (11)$$

$$\frac{dc_B}{dT} = (c_A - K)c_B = 0 \quad (12)$$

es decir, cuando

$$c_A = K \quad (13)$$

$$c_A c_B = K c_b = h \quad (14)$$

$$c_B = \frac{h}{K} = L \quad (15)$$

Lo anterior sugiere que en vez de considerar concentraciones absolutas c_A, c_B , se considere el exceso:

$$x = c_A - K \quad (16)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$y = c_B - L \quad (17)$$

Introduciendo esto en las ecuaciones (9) y (10), nosotros obtendremos finalmente:

$$-\frac{dx}{dT} = xy + Ky + Lx \quad (18)$$

$$\frac{dy}{dT} = xy + Lx \quad (19)$$

Ahora en la última etapa del proceso, cuando el estado estable está a punto de alcanzarse, x y y ambos son pequeños, de tal manera, que nosotros podemos eliminar el producto xy . Entonces, desacoplando las ecuaciones (18) y (19) respectivamente, esto nos conduce a obtener ecuaciones diferenciales de segundo orden para x y y :

$$\frac{d^2x}{dT^2} + L\frac{dx}{dT} + KLx = 0 \quad (20)$$

$$\frac{d^2y}{dT^2} + L\frac{dy}{dT} + KLy = 0 \quad (21)$$

en el cual se reconoce el tipo de "oscilación amortiguada". La reacción es periódica si

$$L < 4K$$

En este caso la solución para las ecuaciones (20) y (21), escrita de una forma simple es:

$$y = y_0 e^{-pT} \cos qT \quad (23)$$

$$x = \frac{l}{L} \frac{dy}{dT} = -zy_0 e^{-pT} \text{sen}(\varphi + qT) \quad (24)$$

$$= Me^{-pT} \text{sen}(\varphi + qT) \quad (25)$$

donde

$$p = \frac{L}{2} \quad (26)$$

$$q = \frac{\sqrt{4KL - L^2}}{2} \quad (27)$$

$$L_1 = \sqrt{p^2 + q^2} \quad (28)$$

$$\text{sen} \varphi = \frac{p}{\sqrt{p^2 + q^2}} \quad (29)$$

$$\text{cos} \varphi = \frac{q}{\sqrt{p^2 + q^2}} \quad (30)$$

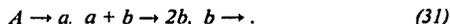
La constante y_0 es el valor de y al tiempo $T = 0$, como es evidente de (23). El origen del tiempo es arbitrario elegido de la ecuación (23) que no contiene ningún término seno.

No se conoce ninguna reacción que siga la ley anterior, y de hecho el caso aquí considerado, fue sugerido para materias que están fuera del campo de la fisicoquímica como por ejemplo para el crecimiento de materia viviente. Parece interesante, sin embargo, también desde un punto de vista puramente químico, notar que en sistemas en los cuales tienen lugar reacciones consecutivas en presencia de un producto de descomposición autocatalítica, nosotros encontramos la condición de requisito para la ocurrencia de un proceso periódico. Y en el simple caso aquí considerado nosotros tenemos 2 reacciones consecutivas de igual período, cada una

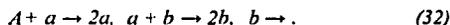
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

siguiendo la ley de la "oscilación amortiguada" donde uno se retrasa con respecto al otro por un ángulo que depende de cierta característica de los coeficientes de las reacciones, pero independiente de las concentraciones iniciales.

Continuando con la narrativa de Zhabotinsky, éste resume el primer modelo de Lotka en la siguiente forma, diciendo que el modelo incluye un paso autocatalítico y que aporta oscilaciones amortiguadas:



El segundo modelo⁴⁶ representó un descubrimiento mayor en la química oscilatoria. Porque contiene dos pasos consecutivos autocatalíticos, produciendo oscilaciones no amortiguadas:



Los modelos de Lotka llamaron la atención de los biólogos teóricos, porque ellos relacionaron dos características importantes de los sistemas vivos: la multiplicación y las oscilaciones en densidades de población. Por regla, los químicos no aceptaron los modelos de Lotka, argumentando que los mecanismos globales correspondientes estaban demasiado simplificados. Es, de hecho, bastante fácil escribir un esquema químico completo que puede reducirse al modelo de Lotka. Sin embargo, esto se hizo docenas de años más tarde.

En 1921, W. Bray⁶ publicó la primera descripción de una reacción oscilante en fase líquida, la descomposición catalítica de peróxido de hidrógeno bajo la influencia de ión yodato. Increíblemente, la respuesta inicial de la mayoría de los químicos fue intentar demostrar que la causa de las oscilaciones era alguna impureza heterogénea desconocida en lugar de emprender un estudio normal de la reacción,

De los años veinte hasta la mitad de los 60s, fue una costumbre equivocada atribuir todas las oscilaciones de concentración observadas en sistemas químicos y bioquímicos a algunos



procesos heterogéneos invisibles pero importantes o simplemente a los errores técnicos. La mayoría de los químicos creyeron que las oscilaciones de los sistemas químicos homogéneos eran imposibles. Ellos creyeron esto, a pesar de la clara declaración de Bonhoeffer⁵ en 1948 que no había ninguna diferencia fundamental entre sistemas homogéneos y heterogéneos con respecto a la conducta oscilatoria. Él señaló que los sistemas heterogéneos eran más convenientes para oscilaciones.

¿Cuál fue el origen de la idea incorrecta de la imposibilidad de oscilaciones químicas en los sistemas homogéneos? Como puede verse, no hay ninguna base lógica para esa conclusión, no obstante fue aceptada por una mayoría aplastante de químicos durante un período de más de la mitad de un siglo.

Uno puede suponer que una razón psicológica jugó un papel importante. Parece probable que las personas subconscientemente asociaron las oscilaciones con los movimientos en el espacio. De hecho, siempre se conectan las oscilaciones mecánicas que son las más familiares con los desplazamientos espaciales. Un péndulo que gira aquí y allá, el agua que se vacía de un tanque de agua y así sucesivamente.

En cambio, en un sistema heterogéneo es fácil imaginar oscilaciones. Por ejemplo, una superficie activa está reaccionando, entonces ocurre la inhibición de la reacción por los productos, y la reacción se detiene. Se hace la remoción del inhibidor de la superficie dentro del volumen y la superficie queda libre y se activa de nuevo.

En un sistema homogéneo, no hay movimientos en el espacio, sólo variaciones de concentraciones en el tiempo. El "sentido común" argumenta que las oscilaciones necesitan moverse en el espacio. Así, si algún razonamiento plausible implica que el fenómeno homogéneo no puede existir, el "sentido común" está de acuerdo con él, aún sin verificar la exactitud del razonamiento.

En 1955, I. Prigogine⁵⁷ mostró que las oscilaciones pueden existir en los sistemas lejos-del-equilibrio. Pero incluso esto todavía no era suficiente para la mayoría de los científicos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

B. Belousov había descubierto su ahora famosa reacción en 1951. Él trató varias veces de publicar sus resultados, pero su artículo fue rechazado repetidamente por las revistas de químicas. Él pudo publicar su descubrimiento solamente hasta 1959, en un folleto titulado "Una Colección de Artículos Cortos sobre Medicina de la Radiación", publicado por su propio Instituto. Belousov había observado la oscilación del color de la disolución durante la oxidación de ácido cítrico por bromato catalizada con cerio. Él entendió claramente la importancia de sus observaciones y encontró las condiciones para oscilaciones estables y específicas. También realizó un estudio cualitativo del fenómeno. Entre otras cosas, él mostró que el período de la oscilación disminuye con el incremento de temperatura. Sin embargo, el mecanismo de las oscilaciones permanecía desconocido. Por ejemplo, Belousov atribuyó incorrectamente que las oscilaciones en el color de la disolución se debían a la aparición y desaparición de bromo libre en el sistema.

En 1961 Zhabotinsky comenzó el estudio de la reacción de Belousov, y reemplazó el ácido cítrico original por el ácido malónico para mejorar el contraste óptico de las oscilaciones coloridas. Él mostró que las oscilaciones del color resultaban de las oscilaciones en la concentración del ión cérico y que el bromo libre no aparecía en cantidades perceptibles durante la reacción. También demostró que un inhibidor de la oxidación autocatalítica de iones cerosos por el bromato se produce durante la fase del ciclo oscilatorio cuando la concentración de ión cérico disminuye debido a la reducción del ácido malónico.

El próximo paso en la investigación de la reacción oscilante era determinar las especies inhibitorias. El ión bromuro era uno de los candidatos más probables. Los experimentos mostraron que la adición constante del ión bromuro en concentraciones bajas en el sistema oscilante suprimía las oscilaciones quedando los iones cerio en estado reducido. Más tarde, el rol del ión bromuro fue confirmado por experimentos de cambio de fase con inyecciones de pulso de Br^- , Ag^+ y iones de Ce^{4+} .

Como resultado de estos hallazgos, el mecanismo básico de la reacción oscilante empezó a surgir. La reacción consiste de dos partes principales: la oxidación autocatalítica de iones

cerosos por el bromato y la reducción de iones céricos por el ácido malónico. Se producen bromoderivados de ácido malónico durante la reacción global. La reducción de ión cérico está acompañada por la producción de ión bromuro de bromoderivados. El ión bromuro es un fuerte inhibidor de la oxidación autocatalítica debido a su rápida reacción con el autocatalizador que probablemente es ácido bromoso o algún radical libre de oxibromo.

Un ciclo oscilatorio puede describirse cualitativamente de la siguiente manera. Suponga que una concentración de ión cérico suficientemente alta está presente en el sistema. Entonces, el ión bromuro se producirá rápidamente, y su concentración también será alta. Como resultado, la oxidación autocatalítica es completamente inhibida, y la concentración de ión cérico disminuye debido a su reducción por el ácido malónico. La concentración de ión bromuro disminuye en el transcurso de la reacción con el ión cérico. Cuando $[Ce^{4+}]$ alcanza su umbral más bajo, la concentración de ión bromuro desciende abruptamente. La rápida oxidación autocatalítica empieza y alcanza la concentración de ión cérico. Cuando esta concentración alcanza su umbral superior, $[Br]$ aumenta fuertemente, inhibiendo completamente la oxidación autocatalítica. Entonces el ciclo se repite.

Un estudio especial se llevó a cabo para verificar la homogeneidad del sistema. La reacción oscilante se efectuó en reactores hechos de materiales diferentes. La proporción del volumen del reactor con respecto a su superficie fue cambiada miles de veces. Ninguno de estos procedimientos tenía alguna influencia significativa en las características a lo largo de la oscilación cuando el sistema estaba dentro de los parámetros de la región oscilatoria. Había así evidencia experimental clara de la existencia de una reacción química genuina, homogénea, oscilante. Después la reacción fue llamada como la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ).

Aproximadamente al mismo tiempo, apareció una serie de artículos por Chance y col. de las oscilaciones del glicólico en levadura. Este trabajo constituyó el principio de un período de estudio intensivo de oscilaciones bioquímicas.

Zhabotinsky inició los esfuerzos en modelar matemáticamente las reacciones oscilantes en colaboración con M. Korzukhin. Al comienzo, intentaron relacionar los modelos matemáticos



más simples que generaron las oscilaciones con esquemas de reacciones que obedecen la ley de acción de masa. Por ejemplo, el simple paso autocatalítico



en el modelo de Lotka⁴⁶ se reemplazó por su equivalente más simple que contiene un intermediario complejo:



El reemplazo transformó el oscilador tradicional de Lotka de dos variables en variantes diferentes de un modelo auto-oscilatorio disipativo de cuatro variables. Entonces Korzukhin probó que pueden obtenerse todos los comportamientos dinámicos posibles incluyendo las auto-oscilaciones en sistemas homogéneos cerrados. Los primeros modelos fenomenológicos de la reacción de BZ fueron también desarrollados alrededor de este tiempo.

Muchos estudios experimentales del comportamiento oscilatorio de la reacción de BZ fueron hechos por V. Vavilin y Zhabotinsky. Después, A. Zaikin se unió a su pequeño grupo. Ellos determinaron las regiones de oscilación en el parámetro espacial de las concentraciones del reactivo inicial. Estas regiones son muy grandes, extendiéndose varios órdenes de magnitud a lo largo de cada eje. Dentro de la región oscilatoria existen muchas formas de ondas diferentes, variando desde sinusoidal a relajación. Cerca de las fronteras de la región oscilatoria toman lugar las oscilaciones de picos múltiples.

Para estudiar estos modos complejos, ellos hicieron la reacción en un reactor de flujo continuo con agitación (CSTR). El CSTR hace posible controlar el sistema y mantener los modos complejos específicos. Se usó una adición constante de la solución de ión bromuro para controlar la reacción. La irradiación de la disolución con longitud de onda corta ultravioleta (UV) libera el ión bromuro del bromoderivado del ácido malónico. Esta técnica da otro método conveniente para controlar la reacción oscilante. El modo de oscilación de bursting (estallido) se obtuvo por

primera vez por este método.⁶⁹ También, estudiaron la influencia de una fuerza periódica externa en la reacción química oscilante con irradiación periódica de UV del sistema.

El primer artículo sobre la reacción de BZ publicado fuera del Unión Soviética fue uno de Degn quién mostró un posible papel importante de bromoderivados de ácido del malónico aparte del ácido bromomalónico. Kasperek y Bruice publicaron algunos datos cuantitativos del mecanismo de la reacción de BZ.

A comienzos de 1969, Liebhafsky resumió su estudio de la reacción Bray-Liebhafsky (BL).⁷¹

Después de que el estudio básico del mecanismo de las oscilaciones se completó en 1964, Zhabotinsky se interesó en la propagación de ondas químicas. La propagación auto-sostenida de llamas ha sido conocida por miles de años. La primera observación de una onda individual química fue hecha por Luther en la reacción del permanganato-oxalato. Las ondas electroquímicas de activación-pasivación del alambre de hierro en ácido nítrico fueron estudiadas por Ostwald y Heathcote y este fenómeno de ondas fue usado por Lillie⁴⁴ para un modelo muy exitoso de propagación del pulso nervioso. Sin embargo, la propagación de la onda química nunca se había observado en una reacción oscilante homogénea.

Inicialmente, Zhabotinsky estudió los modos más simples de propagación de la onda usando largos tubos verticales delgados y cerio o iones manganeso como catalizador. En este sistema, las ondas químicas se propagan periódicamente del fenómeno las cuales son las regiones con un período más corto de oscilación. Los marcapasos aparecen espontáneamente en la interfaz de gas-líquido, o ellos pueden inducirse artificialmente por un aumento local de alguna concentración. Las ondas de dos marcapasos mutuamente se aniquilan después de la colisión. Si dos marcapasos tienen períodos diferentes de oscilación, el punto de colisión se acerca paso a paso al período más largo del marcapasos. Desafortunadamente, una convección débil tiene lugar en tal sistema. Como resultado, la velocidad de la onda y longitud eran bastante grandes (aproximadamente 10 cm/s y 10 cm respectivamente).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al mismo tiempo, un nuevo problema aparecía, conectado con la estabilidad espacial del total de las oscilaciones. Zhabotinsky observó que, después de cesar la agitación, las oscilaciones, se comportan diferente dependiendo de la concentración del reactivo inicial. Bajo algunas condiciones, oscilaciones globales espacialmente uniformes continúan sin algún cambio. Con los diferentes valores de los parámetros del sistema, el total de las oscilaciones en sincronía se amortigua después de varios ciclos. Al mismo tiempo, pequeños electrodos de platino mostraron que las oscilaciones continúan en cada punto en el medio, pero sus fases son incoherentes.

La introducción del complejo de fenantrolina de hierro (ferroína) como catalizador les dio la posibilidad de estudiar la propagación de la onda en los sistemas en dos dimensiones. Usaron una cápsula de Petri con una capa delgada de disolución. La alta densidad óptica de la ferroína en la parte visible del espectro les permitió seguir los eventos con la vista. Ellos vieron que en algunos puntos, la oxidación de la ferroína empezó antes que en la parte principal del sistema. Las ondas concéntricas de oxidación se propagaron desde estos puntos.

En este caso, la convección estaba casi ausente, y el único proceso de transporte relevante era la difusión molecular. Como resultado, la velocidad y longitud de onda de las ondas eran bastante pequeñas. La longitud de onda era aproximadamente 1 mm, la cual era mucho menor que las dimensiones del reactor. Después de la aparición de las ondas, las oscilaciones espacialmente sincrónicas desaparecieron rápidamente. Más tarde ondas en espirales aparecieron en el sistema cuando los frentes de onda concéntricos se rompen. Este artículo sobre onda de propagación en la reacción de BZ catalizada por ferroína llamó la atención de las personas con una variedad de intereses diferentes.

En 1972 dos artículos dieron el ímpetu a un marcado aumento de publicaciones e interés en el campo. El primero de éstos fue el de R. Field, E. Köros, y R. Noyes que describieron un mecanismo químico detallado para la reacción de BZ.²⁷ Este artículo hizo al tema mucho más accesible a los químicos clásicos. El segundo artículo, por A. Winfree, contenía fotos excelentes de espirales de ondas que demostraron las posibilidades que sistemas químicos de reacción-difusión ofrecen para el estudio de ondas no lineales y formación de patrones.⁷⁰

La reacción de BZ es la reacción química oscilante más conveniente para realizar experimentos de cualquier tipo. También es la reacción oscilante más estudiada. El mecanismo central ha sido elucidado por varios autores.^{27, 69, 73} El esquema de la reacción consiste en tres partes principales. La primera es la oxidación autocatalítica de un ión metálico catalizada por bromato con HBrO_2 como el autocatalizador. La segunda parte consiste en reacciones de compuestos de oxibromo. El más importante de éstos es la reacción entre HBrO_2 y Br^- . La tercera parte incluye las reacciones de la reducción del catalizador conectada con la producción de ión de bromuro.

En 1974, Clarke¹⁴ desarrolló un método gráfico teórico para el análisis de estabilidad de estado-estable de esquemas químicos que obedecen la ley de acción de masa. Él demostró que los ciclos en un diagrama de reacción son necesarios para que el estado estable pierda su estabilidad. Esta aproximación es muy útil para el análisis cualitativo y para la clasificación de esquemas de reacción formales con respecto a la biestabilidad y oscilaciones.

Los desarrollos que siguieron han sido influenciados fuertemente por la introducción extensa del reactor con agitación continua (CSTR), en la práctica experimental. En la reacción de BZ, el CSTR ha llevado al descubrimiento de una reacción oscilante que procede sin algún agente orgánico reducido. Las técnicas de reactor de flujo también han permitido verificar detalles importantes directamente de los mecanismos de reacción.⁷⁴ El CSTR ha hecho posible el descubrimiento de modos caóticos en una reacción química oscilante.

Paralelamente al estudio de la reacción de BZ se observaron oscilaciones en muchas reacciones afines en fase líquida. También, un nuevo período de actividad empezó en los campos de reacciones oscilantes de fase-gas, oscilaciones electroquímicas, y otros sistemas oscilantes heterogéneos. Como resultado de esta actividad, se conocieron muchas reacciones oscilantes diferentes. Sin embargo, todos los osciladores habían sido descubiertos accidentalmente o se habían sido hecho por la modificación empírica de los sistemas previamente conocidos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En esta etapa, la lógica del desarrollo exigió la creación de un oscilador químico en una base racional que empieza desde las reacciones no-oscilatorias. Esa creación les daría a los químicos un sentido de entendimiento del fenómeno más completo.

El obstáculo principal para lograr esta meta era la interferencia inevitable de reacciones laterales que normalmente actúan para suprimir las oscilaciones. Por consiguiente, el primer ensayo exitoso fue hecho con un sistema enzimático, porque en los sistemas enzimáticos el rol de reacciones laterales es pequeño. En 1973, Naparstek y col. obtuvieron oscilaciones en la hidrólisis del etil éster de la benzoilarginina por papaína. El mecanismo de las oscilaciones incluye dos efectos no lineales: la dependencia de la actividad de la enzima en el pH y la inhibición del sustrato de la enzima.

Desgraciadamente, un diseño directo de un oscilador químico noenzimático en la base de algún esquema teórico no había tenido éxito todavía. Buscando otra manera de lograr el objetivo, J. Boissonade y P. De Kepper⁴ propusieron una aproximación fenomenológica muy eficaz usando los fenómenos básicos conectados con la pérdida de estabilidad de un estado estable. Primero, ellos demostraron que reacciones auto-aceleradas, incluyendo autocatálisis, explosiones, y así sucesivamente, podrían dar biestabilidad en un CSTR. Una vez obtenida la biestabilidad, es posible encontrar el punto inicial de su aparición cambiando los parámetros del sistema como las concentraciones iniciales o la tasa del flujo. En este punto inicial, la diferencia de concentraciones entre dos estados estables está cerca del cero. Tales puntos, llamados puntos degenerados de bifurcación, son los nacimientos de todos los posibles modos dinámicos del sistema. Las fronteras entre las regiones de modos diferentes cruzan al punto de bifurcación degenerado, formando, en el caso más simple, el tan llamado diagrama de fase en forma de cruz. (Fig. 1). El diagrama tiene cuatro sectores: biestabilidad, oscilaciones, y dos regiones de monoestabilidad. Empezando desde biestabilidad, es posible obtener las oscilaciones cambiando los parámetros del sistema o agregando un reactivo adicional al inicio del sistema.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

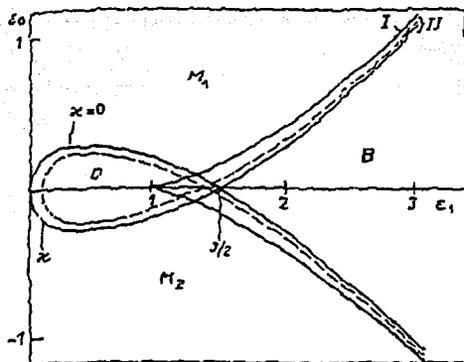


FIG. 1. Diagrama de bifurcación en forma de cruz. Diagrama para el modelo⁴ de Boissonade-De Kepper; ϵ_0, ϵ_1 , y x son los parámetros en el modelo. Las regiones de modos diferentes son como sigue: O-oscilaciones, B-biestabilidad, M_1 y M_2 -monoestabilidad; hay modos complejos entre las líneas I y II.

Esta metodología fue realizada experimentalmente por De Kepper y colegas¹⁹ comenzando desde las llamadas "reacciones reloj". La más conocida de ésta es la reacción de Landolt en el que el arsenito es autocatalíticamente oxidado por el yodato. Un retraso de tiempo bien definido tiene lugar en una reacción de reloj después de mezclar los reactivos iniciales. Uno ve entonces la rápida aparición de los productos de reacción.

Haciendo las reacciones reloj en un CSTR, Epstein y col. obtuvieron biestabilidades en muchos casos. Entonces ellos pudieron encontrar oscilaciones en muchos de estos sistemas biestables por variaciones convenientes de las concentraciones desde el inicio. Es digno de enfatizar que estos osciladores químicos fueron creados sobre la base de la fenomenología general de la teoría de oscilaciones sin el conocimiento detallado del mecanismo químico interno de las reacciones correspondientes. El uso del CSTR para el diseño de nuevos osciladores químicos manifestó completamente una nueva manera de razonamiento que había sido establecida. Su éxito confirma que el problema inicial de la posibilidad de oscilaciones químicas homogéneas se resuelve y no juega ningún papel ulterior en el estudio moderno de oscilaciones químicas y ondas.

En 1972, Field, Kőrös y Noyes (FKN) propusieron un mecanismo para la reacción oscilante catalizada de Belousov-Zhabotinsky y en 1979 Orbán, Kőrös y Noyes (OKN) extendieron el mecanismo de FKN a osciladores sin catalizador. Los sistemas sin catalizador no contienen ión metálico y en sustitución tienen un compuesto aromático reactivo (principalmente fenol y derivados de anilina) para el sustrato alifático³².

A partir de estas reacciones se han generado numerosas reacciones oscilantes homogéneas. Existen taxonomías como las propuestas por Epstein en 1983²¹, en 1987²², en 1991²³, y en 1996²⁴, en general se conocen varias familias: las derivadas de bromato (BrO_3^-), yodato (IO_3^-), clorito (ClO_2^-), y derivadas de compuestos de azufre (S^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- o SO_3^{2-}). También existen reacciones oscilantes heterogéneas, algunas con evolución de gas como: la deshidratación de ácido fórmico en medio de ácido sulfúrico concentrado que genera $\text{CO}_{(\text{gas})}$, la descomposición de disolución acuosa de nitrito de amonio que genera $\text{N}_{2(\text{gas})}$, la oxidación de CO en superficies de platino o paladio que genera $\text{CO}_{2(\text{gas})}$ y otras como corazón de mercurio, etc. La figura 2 muestra la taxonomía de osciladores químicos propuesta en 1996 por Epstein y Showalter²⁴.

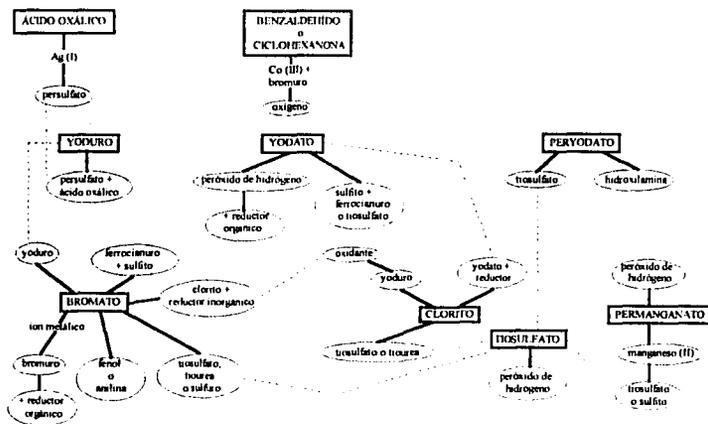


Fig. 2 Taxonomía de osciladores químicos. Los rectángulos indican familias y los óvalos muestran subfamilias. Las líneas discontinuas señalan las relaciones entre las familias²⁴.

Recapitulando, al principio del siglo se descubrieron oscilaciones químicas en forma accidental, y esporádicamente se tornó en un fenómeno natural y no tan importante. El primer esfuerzo para entender en forma más profunda el fenómeno llevó a una opinión generalizada equivocada de que las oscilaciones químicas puras eran imposibles. Entonces, un grupo coordinado de estudio experimental y teórico dio prueba fiable de la existencia de oscilaciones químicas en los sistemas homogéneos cerrados. Se mostró que la riqueza del comportamiento dinámico en los sistemas químicos no es menor que en los mecánicos o electromagnéticos. Es más, nuevos tipos de estructuras de onda auto-sostenidas con escalas espaciales intrínsecas fueron descubiertas por primera vez para sistemas químicos homogéneos de reacción-difusión.

Resumiendo el estado presente del campo, se puede ver que una nueva rama de la cinética química ha sido creada y que esta área también es una parte de la dinámica del no lineal y sinérgicos.

Los resultados principales obtenidos desde 1955 a 1985 son como sigue:

(1) Las oscilaciones se producen en sistemas suficientemente lejos del estado de equilibrio termodinámico. Es necesario tener ciclos en el esquema de reacción. Los ciclos son equivalentes a lazos de regeneración.

(2) Existen muchos esquemas realistas de reacciones y modelos matemáticos correspondientes que dan oscilaciones.

(3) Se han descubierto una variedad de familias diferentes de osciladores químicos. Algunos de éstos incluyen docenas de variantes.

(4) Los osciladores químicos muestran todo los tipos posibles de comportamiento dinámico en el tiempo y en el espacio.

(5) Se han descubierto nuevos tipos de estructuras de onda en los sistemas químicos de reacción-difusión.

(6) La teoría moderna de oscilaciones ha introducido una fenomenología muy rica en la cinética química y ha creado una comprensión cualitativa del comportamiento complejo en los sistemas químicos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.2 ANTECEDENTES DE LA REACCIÓN “CORAZÓN DE MERCURIO”

Un modelo fisicoquímico del comportamiento de sistemas vivientes es el corazón artificial de Kühne.^{38, 39} Este sistema conocido como la reacción “corazón de mercurio” o también llamado “corazón electroquímico”, ha sido investigado por varios autores^{2, 40, 41, 48, 56, 64,} utilizando diversos arreglos experimentales.

Básicamente, el sistema consiste en colocar una cantidad determinada de mercurio en un recipiente cóncavo o plano, éste se cubre con una disolución ácida o básica, se agrega un oxidante y se cierra el circuito con un metal (Fe o Al) cuya punta termina en forma de aguja. La punta del metal se acerca lo suficiente a la periferia de la gota de mercurio para iniciar las oscilaciones. En esta forma el sistema funciona como una pila electroquímica.

Keizer y col.⁴⁰ en 1979 hicieron un acucioso análisis de esta reacción para explicar las oscilaciones cuando el sistema funciona como una pila, y fueron los primeros en proponer un modelo matemático con tres variables, mostrando oscilaciones de ciclo limite. Ellos asociaron las oscilaciones con la película de Hg_2SO_4 que se forma sobre el mercurio y señalaron al $\text{O}_2(\text{ac})$ como responsable de modificar la tensión superficial del mercurio en ausencia de oxidantes fuertes. El propósito de su trabajo era elucidar el mecanismo molecular de ciertos osciladores químicos-mecánicos. El arreglo experimental que ellos trabajaron se muestra en la figura 3.

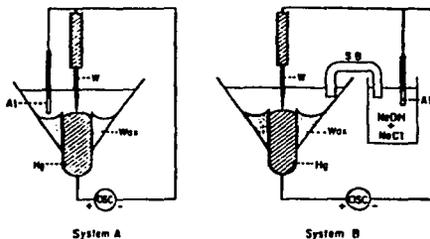


Fig. 3 Equipo para estudiar las oscilaciones. En esta geometría el menisco del mercurio es convexo e inicialmente el centro del menisco está parejo con la parte superior del tubo. En A el aluminio está en el mismo recipiente que el mercurio. En B el aluminio está separado del mercurio conectado a la disolución a través de un puente salino conteniendo NaCl 1.0 M.

El mercurio está en un tubo de vidrio y la superficie está cubierta con disolución ácida o básica. El aluminio, que es el metal que reacciona, está conectado a una punta de tungsteno, el cual hace contacto con el menisco del mercurio. Esto da por resultado un movimiento rápido del mercurio el cual se mide cuantitativamente con una cámara fotográfica para movimientos ultrarápidos. Lo que se grafica es la distancia que sube y baja el menisco del mercurio en función del tiempo. Dando por resultado una curva tipo sinusoidal con un mínimo en (-0.035) cm, un máximo en (+0.020) cm, y un período aproximado de 80 milisegundos. La diferencia de potencial se midió con un osciloscopio, la cual muestra también cambios periódicos en el tiempo.

Cuando se trabaja con la disolución ácida se utiliza el electrodo de hierro y cuando se trabaja con la disolución básica se usa el aluminio. Las oscilaciones dependen de la posición de la punta del electrodo con respecto al mercurio. El estudio se hizo monitoreando la señal cerca del centro y cerca del perímetro. La Fig. 4 muestra como la distancia de la punta-centro aumenta conforme la superficie es más plana, mientras que la distancia de la punta-perímetro disminuye. Una superficie más plana corresponde a una mayor tensión superficial.

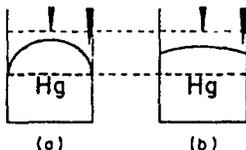


Fig. 4 (a) Representa la geometría de la superficie del mercurio a una baja tensión superficial. (b) representa una mayor tensión superficial. A mayor tensión superficial la separación centro-punta es mayor y la separación del lado es menor.

Esta diferencia geométrica en las oscilaciones se relaciona con la formación de película en la superficie del mercurio. En equilibrio la forma de la superficie del mercurio depende de la tensión superficial. La tensión superficial depende de las condiciones y el voltaje de la interfaz mercurio-solución. Esto se conoce como efecto de electrocapilaridad.

Avnir² en 1989 propuso un mecanismo químico para esta reacción utilizando dicromato de potasio como agente oxidante en medio de ácido sulfúrico, también con el sistema funcionando

como una pila. Él mostró que el movimiento periódico de esta reacción es inducido por reacciones de interfaz. Asimismo, Kim y col.⁴¹ en 1996 trabajaron este sistema actuando como pila y señalaron que la adición de sales de dicromato generalmente prescritas para la demostración experimental no era necesaria para generar oscilaciones. Sin embargo, a estos autores se les olvidó considerar que el HNO_3 que utilizaron para efectuar la reacción, actúa como agente oxidante y es bien conocido que el ácido nítrico reacciona, en frío, con el mercurio metálico produciendo nitrato mercurioso, es decir, desde un principio ellos generaban la especie mercurio(I), por eso ellos pensaban que no era necesario la adición del dicromato.

También, esta reacción se realiza en forma inversa, aplicando una diferencia de potencial. Olson y col.⁵⁶ en 1989, obtuvieron modos hidrodinámicos de oscilación reproducibles, controlando la masa de la gota de mercurio, y la frecuencia y amplitud del potencial aplicado. Ellos establecieron que la respuesta de la gota de mercurio al campo externo aplicado se debía a efectos de electrocapilaridad y mostraron que las oscilaciones podían sostenerse en medio neutro y básico sin la presencia de película sobre la superficie de la gota de mercurio. Smolin e Imbihl⁶⁴ en 1996, mostraron nuevos modos de oscilación al variar el potencial aplicado y diferentes geometrías de confinamiento de la gota de mercurio, señalando que las oscilaciones se originan del acoplamiento entre procesos electroquímicos y mecánicos.

2. ELECTROQUÍMICA

2.1 REACCIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN.

Muchas de las reacciones químicas se llevan a cabo aplicando un diferencia de potencial (electrólisis), es decir emplean electricidad, mientras que otras reacciones químicas generan electricidad en forma espontánea (pilas). Debido a que la electricidad lleva tácito el flujo de electrones, la electroquímica se ha enfocado sobre aquellas reacciones en donde los electrones se transfieren de una sustancia a otra. Tales reacciones se conocen como reacciones de oxidación-reducción, o reacciones "redox".

En las reacciones "redox", el proceso de oxidación va acompañado de un aumento en el número de oxidación de un elemento de una especie química, es decir ocurre una pérdida de electrones y en el proceso de reducción sucede una disminución en el número de oxidación del elemento de una especie química, ocurriendo una ganancia de electrones. La oxidación y la reducción tienen lugar simultáneamente. Mientras una sustancia pierde electrones se oxida, la otra gana electrones y se reduce.

Si la sustancia se oxida, ésta actúa como agente reductor y viceversa si se reduce, actúa como agente oxidante. Esto quiere decir, por ejemplo, que para el elemento hierro, los estados de oxidación en medio ácido son: 0, 2+ y 3+. Las especies químicas existentes con estos estados de oxidación, se denotan como Fe^0 , Fe^{2+} y Fe^{3+} , podemos concluir que la especie Fe^{3+} es un agente oxidante (porque el hierro se encuentra con el máximo estado oxidación), el Fe^0 es un agente reductor (porque se encuentra con su menor estado de oxidación) y el Fe^{2+} se comporta como agente reductor, o bien como agente oxidante, dependiendo frente a quién se haga reaccionar. Esto hace necesario conocer alguna propiedad que nos permita predecir termodinámicamente que si tenemos 2 sustancias y queremos saber si estas pueden reaccionar o no, necesitamos medir la fuerza electromotriz (f. e. m.) de las reacciones redox en condiciones normales, es decir la f. e. m. de la pila que se define como la diferencia algebraica de los potenciales de los electrodos.

2.2 POTENCIALES DE ELECTRODO.

La tensión de vapor de un líquido o sólido es una medida de su tendencia a pasar al estado gaseoso. Si un exceso de un no-electrolito tal como el azúcar, se coloca en contacto con el agua se disolverá hasta que se alcance el equilibrio, esto es, hasta que la concentración del azúcar en la solución sea igual a la solubilidad (solución saturada). Debido a la analogía existente entre las sustancias disueltas y los gases, la tendencia de una sustancia a pasar a la solución, se conoce como la "presión de solución". Claramente se ve que debe haber una fuerza que actúa en oposición a la presión de solución; si no fuera así, una cantidad ilimitada pasaría a la solución; esta fuerza es la "presión osmótica" debida a las moléculas de la sustancia disuelta. En el equilibrio por ejemplo en una solución saturada, la presión de solución de la sustancia está equilibrada por la presión osmótica. Este razonamiento se aplica también si la sustancia es un electrolito.

Cuando un metal se sumerge en un disolvente como agua, existe una tendencia de los iones del metal a pasar a la solución. Nerst denominó a esta tendencia, "presión electrolítica de solución" (P) del metal. Así, si un metal se sumerge en una solución de una de sus sales, a la tendencia del metal a pasar a la solución en forma de iones se opondrá la presión osmótica de los iones p , que tenderá a depositar los iones del metal sobre el metal. Por ejemplo, cuando se coloca cinc en contacto con una solución de sulfato de cinc, algunos iones pasan a la solución en virtud de la presión electrolítica de solución del metal y por ello el cinc adquiere carga negativa; por eso existe una diferencia de potencial entre el metal y la solución. Debido a la carga de los iones, estos no se alejan del metal; sino que son retenidos por la atracción electrostática y forman una doble capa eléctrica. La atracción de las cargas opuestas impide la formación ulterior de iones del metal, y rápidamente se alcanza un equilibrio con una diferencia de potencial definida cuando solamente una cantidad mínima de cinc ha pasado al estado iónico. Cuanto mayor sea la concentración de los iones en la solución, tanto mayor será la tendencia de esos iones a entregar su carga al metal. La diferencia de potencial que se establece entre el metal y la solución, o sea el potencial del electrodo, dependerá de la concentración (y en consecuencia de la presión osmótica) de los iones en la solución. Para el cobre, P es relativamente pequeño y, en general, los iones

poseen una tendencia tan grande a entregar su carga al metal que éste, se carga positivamente cuando se lo coloca en una disolución de una sal de cobre.

En consecuencia podremos encontrarnos con tres casos:

Caso 1. Metales donde la presión electrofísica de disolución del metal es mayor que la presión osmótica de los iones del metal, $P > p$. En este caso, pasarán a la disolución iones positivos, quedando el metal cargado negativamente y la solución positivamente, estableciéndose así, una diferencia de potencial entre el metal y la solución.

Caso 2. Metales donde la presión electrofísica de solución del metal es menor que la presión osmótica de los iones del metal, $p > P$. En este caso, se depositarán sobre la superficie del metal iones positivos. Como resultado de ello, el metal adquiere carga positiva, y la solución que lo circunda, carga negativa, estableciéndose una diferencia de potencial entre el metal y la solución.

Caso 3. En que, es teóricamente posible. En este sistema, la tendencia de los iones del metal a pasar a la solución está equilibrada por su tendencia a dejar la solución y depositarse sobre el metal. Por consiguiente, no se forma una "doble capa eléctrica" y, en consecuencia, no hay diferencia de potencial entre el metal y la solución.

Resumiendo lo expuesto anteriormente, se puede establecer que cuando un metal y una solución no se encuentra inicialmente en equilibrio, se forma una "doble capa eléctrica" consistente en una carga en la superficie del metal y una carga igual de signo opuesto en la solución que, como consecuencia origina una diferencia de potencial entre el metal y la solución. La diferencia de potencial corresponde al trabajo realizado al transportar la carga positiva unidad desde un punto situado en el interior de la solución, a un punto situado en el interior del metal.

La teoría anterior sobre el origen de la f. e. m. se debe a Nerst (1889). Nerst dedujo la expresión siguiente para la diferencia de potencial que existe entre el metal y la solución de sus iones. es decir, para el potencial del electrodo E :



$$E = \frac{RT}{nF} \log e \frac{P}{P}$$

donde: R es la constante de los gases expresada en unidades eléctricas, F la cantidad de electricidad llevada por un equivalente gramo (un Faradio), n la valencia de los iones y T la temperatura absoluta. La expresión a 25° C se reduce a:

$$E_{25^{\circ}\text{C}} = \frac{0.06}{n} \log \frac{P}{P} \text{ voltio}$$

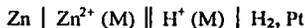
La presión osmótica p es directamente proporcional a la concentración de la solución y a la temperatura absoluta; por eso, la f. e. m. es función de la concentración. Así, si la concentración aumenta diez veces, la f. e. m. aumenta 0.06 voltios para un ión univalente, y 0.03 voltios para un ión divalente. La presión electrolítica de solución proporciona una medida de la tendencia del metal a oxidarse y también es una medida del poder reductor del metal.

Para determinar la diferencia de potencial entre un electrodo y la solución, es necesario tener otro electrodo de potencial conocido. Los dos electrodos se pueden combinar formándose una pila voltaica cuya f. e. m. se puede medir directamente. La fuerza electromotriz de la pila es la diferencia algebraica de los potenciales de electrodos, pudiéndose calcular así el valor de potencial desconocido. En la práctica, el potencial de electrodo patrón usado con fines de comparación, es el "electrodo de hidrógeno molar". Consiste en una lámina de platino recubierta, por un procedimiento electrolítico, de negro de platino, y sumergida en una solución de ácido clorhídrico molar con respecto a los iones hidrógeno (más correctamente, en una solución de ácido clorhídrico que contiene iones hidrógeno de actividad igual a la unidad). La lámina se encuentra dentro de un tubo de vidrio que tiene un tubo de entrada que permite que el hidrógeno gaseoso a la presión de una atmósfera circule por la lámina y éste escapa por pequeñas aberturas que tiene el tubo de vidrio en la parte inferior, de ese modo, la lámina se mantiene saturada de gas. La conexión entre la lámina de platino fijada al tubo con el circuito externo se hace por medio del mercurio colocado en el centro del tubo de doble pared. El negro de platino posee la

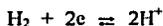
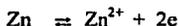
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

propiedad de adsober grandes cantidades de hidrógeno, lo que permite que ocurra sin dificultad el pasaje de la fase gaseosa a la iónica y viceversa, comportándose, por lo tanto, como si estuviera compuesto totalmente de hidrógeno, es decir, como un electrodo de hidrógeno. Bajo condiciones establecidas, a saber, presión atmosférica y concentración molar de iones hidrógenos en la solución en contacto con el electrodo, el electrodo de hidrógeno posee un potencial definido a cada temperatura. Conectando el electrodo de hidrógeno molar con un electrodo metálico (un metal en contacto con una solución molar de sus iones) por medio de un puente salino (por ejemplo cloruro de potasio) se puede determinar directamente el potencial del electrodo molar. Otros electrodos, en especial el electrodo de calomel y el de plata/cloruro de plata cuyos potenciales se han determinado directamente con respecto al electrodo de hidrógeno molar, se usan con frecuencia en la práctica debido a ciertas ventajas en su empleo.

Cuando se sumerge una varilla de cinc en una solución molar de iones cinc y se la conecta con un electrodo de hidrógeno molar, la pila resultante:



Tiene una f. e. m. de 0.76 voltios. Las dos reacciones que se producen son:



El cinc es el polo negativo y, por eso, el electrodo de cinc es 0.76 voltios más negativo que el electrodo de hidrógeno, o sea que el potencial del electrodo de cinc molar es -0.76 voltios (el potencial del electrodo de hidrógeno molar se toma arbitrariamente igual a cero). Además, si se emplea un electrodo de cobre sumergido en una solución molar de iones cúpricos, y se le une con un electrodo de hidrógeno molar, la pila formada tiene una f. e. m. de 0.34 voltios. El cobre es el polo positivo, por lo que el potencial de electrodo del cobre molar es $+0.34$ voltios.

El potencial del electrodo normal o molar de un elemento se puede definir como la f. e. m. producida cuando una media pila formada por el elemento sumergido en una solución molar de

sus iones (más correctamente, en una solución de sus iones cuya actividad sea la unidad) se une con un electrodo de hidrógeno molar, cuyo potencial se toma convencionalmente igual a cero. Es así, como se ha construido una tabla con una lista de potenciales normales a 25° C; el signo del potencial es el de la carga que adquiere el electrodo.

Cuando los metales están dispuestos en el orden de sus potenciales normales, se obtiene la llamada serie electroquímica de los metales. Cuanto más negativo sea el potencial, tanto mayor será la tendencia del metal a pasar al estado iónico. Un metal con un mayor potencial negativo desplaza de las soluciones de sus sales a cualquier otro metal que se encuentre por debajo de él en la serie electroquímica.

El potencial normal del electrodo es una expresión cuantitativa de la facilidad de un elemento para perder electrones. Por eso, es una medida de la fuerza del elemento como agente reductor; cuanto más negativo es el elemento, tanto más poderosa será su acción como reductor.

2.3 CÁLCULO DE LOS POTENCIALES ELECTRÓDICOS.

La ecuación de Nerst:

$$E = \frac{RT}{nF} \log e \frac{p}{P}$$

Se puede escribir en la forma siguiente:

$$E = \frac{RT}{nF} \log e p - \frac{RT}{nF} \log e P$$

Para cada metal y temperatura el término $\frac{RT}{nF} \log e P$ es una constante, por lo que:

$$E = \frac{RT}{nF} \log e p + \text{constante}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aplicando las leyes de los gases tenemos que: $p = RTC$, donde C es la concentración de los iones positivos, cationes de la solución. Más correctamente la expresión sería $p = RTa_+$, donde a_+ es la actividad de los iones.

$$\text{Así } E = \frac{RT}{nF} \log e a_+ + \text{constante } (E_0)$$

La ecuación se puede simplificar substituyendo los valores conocidos de la constante y pasando a logaritmos de base 10; se tiene:

$$E = \frac{0.0001982T}{n} \log a_+ + E_0$$

Para una temperatura de 25 °C ($T = 298^\circ$):

$$E = \frac{0.0591}{n} \log a_+ + E_0 \quad (I)$$

Antes de introducirse el concepto de actividad se usó en lugar de la actividad, la concentración de los iones c_{i+} (en moles por litro):

$$E = \frac{0.0591}{n} \log c_{i+} + E_0 \quad (I')$$

Esta expresión es suficiente exacta para la mayoría de las aplicaciones prácticas en análisis cualitativo.

Para un no-metal, que produce iones negativos (uniones), la ecuación (I) se torna en:

$$E = E_0 - \frac{0.0591}{n} \log a_-$$

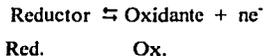


donde a_- es la actividad de los iones negativos. En los cálculos corrientes a_- se puede reemplazar por c_- .

Se verá que para una solución de actividad uno, donde a_+ o a_- es uno: siendo así E_0 el potencial del electrodo molar del elemento. Conociendo el valor de E_0 se puede calcular el potencial para cualquier concentración mediante la ecuación (1').

2.4 CÁLCULO DEL POTENCIAL DE OXIDACIÓN.

Una reacción reversible de oxidación-reducción se puede escribir en la siguiente forma (oxidante = sustancia en la forma oxidada, reductor = sustancia en la forma reducida):



El potencial de electrodo que se origina cuando un electrodo inerte o inatacable se sumerge en una solución que contiene el oxidante y el reductor, está dado por la expresión:

$$E_T = E^0 + \frac{RT}{nF} \log e \frac{a_{\text{ox.}}}{a_{\text{red.}}}$$

donde, E_T es el potencial observado del electrodo redox a T^0 , E^0 es el potencial normal de oxidación, ne^- es el número de electrones o cargas negativas ganadas por el oxidante al ser reducido, y $a_{\text{ox.}}$ y $a_{\text{red.}}$ son las actividades del oxidante y del reductor respectivamente. Como las actividades son difíciles de determinar directamente se las puede reemplazar por las concentraciones; por lo común el error que se comete de este modo no es de gran importancia. Entonces, la ecuación resulta ser:

$$E_T = E^0 + \frac{RT}{nF} \log e \frac{[\text{Ox.}]}{[\text{Red.}]}$$

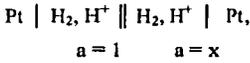
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Substituyendo los valores conocidos de R y de F y pasando de logaritmos naturales, de base e , a logaritmos decimales en base 10, se tiene para una temperatura de 25°C ($T = 298^{\circ}$):

$$E_{25^{\circ}} = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[Ox.]}{[Red.]}$$

Si las concentraciones del oxidante y del reductor son iguales, resulta que $E_{25^{\circ}} = E^{\circ}$ y tenemos el potencial normal de oxidación.

Para determinar la concentración del ión hidrógeno de una solución se puede emplear el método electrométrico. Si un electrodo de hidrógeno se sumerge en la solución cuyo pH se debe determinar y la media pila así formada se une con un electrodo normal de hidrógeno por medio de un puente de solución de cloruro de potasio, para eliminar el potencial de unión líquida (pues $\lambda_{K^+} \cong \lambda_{Cl^-}$), la f. e. m de la pila resultante:



se puede medir.

En la que:

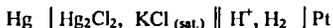
$$E = \frac{0.0591}{1} \log \frac{1}{[H^+]} \quad (\text{ca. } 25^{\circ}\text{C})$$

$$= 0.0591 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{E}{0.0591}$$

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

El empleo del electrodo normal de hidrógeno como electrodo o media pila de referencia presenta ciertas dificultades prácticas. Es común emplear algún tipo de electrodo de calomel como media pila patrón secundaria. El electrodo de calomel está constituido por mercurio, cloruro mercurioso o calomel cubiertos por una solución saturada de cloruro de potasio. El potencial del electrodo de calomel se debe determinar primero con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Para la medida de la concentración del ión hidrógeno se emplea entonces, la pila:



Sea entonces a 25° C:

$$E_{\text{obs.}} = E_{\text{cal.}(\text{sat.})} - 0.0591 \log[\text{H}^+] = E_{\text{cal.}(\text{sat.})} + 0.0591 \text{ pH}$$

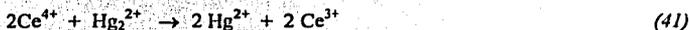
El valor de $E_{\text{cal.}(\text{sat.})} = 0.246$ voltios a 25° C.

2.5 PREDICCIÓN DE REACCIONES.

Conociendo los valores de potenciales de electrodo de los metales con respecto al potencial normal de hidrógeno es posible proponer reacciones químicas que pueden ocurrir cuando se estudia una reacción química.

Es así, que en el estudio de la reacción "corazón de mercurio", se trabajaron con los potenciales normales de reducción en disolución ácida para cerio, hierro y mercurio¹⁶ que son los metales implicados en la reacción. Los valores de estos potenciales expresados en volts se ordenaron de menor a mayor para así proponer un posible mecanismo de reacción. Esto dio por resultado una tabla que aunada a lo observado experimentalmente en experimentos preliminares, fue posible plantear una serie de reacciones acopladas y en competencia que involucran un mecanismo complejo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

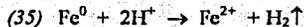


La reacción (43) se propuso porque permitiría mantener aparentemente constante la masa de Hg, y las reacciones (35), (37) y (40) justificarían el gasto que sufre la masa del alambre de hierro.

Teniendo en cuenta estas reacciones, se determinaron las especies químicas presentes en el transcurso de la reacción, a través de mediciones potenciométricas utilizando dos electrodos, uno de calomel y otro de platino para obtener información acerca de la composición de la disolución mediante el potencial que aparece entre los dos electrodos y se hicieron determinaciones espectrofotométricas de UV/VIS para caracterizar las especies de mercurio presentes.

Una vez caracterizado el sistema químicamente, fue posible analizar y determinar las etapas esenciales del conjunto de reacciones propuestas. También fue posible decir qué tipo de regímenes dinámicos presentaba y conocer cómo variaba la concentración de los reactantes en el transcurso de la reacción.

De esta forma se estimaron teóricamente los potenciales de electrodo para la pila de la reacción oscilante. A modo de ejemplo se muestra cómo se calcularon los potenciales de las reacciones (35), (38) y (42):



$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^0]}$$

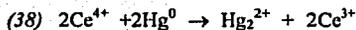
$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

Sumando:

$$2E = E_{\text{Fe}}^0 + E_{\text{H}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^0] P_{\text{H}_2}}$$

Como las concentraciones del oxidante y del reductor son iguales, resulta que:

$$E = \frac{E_{\text{Fe}}^0 + E_{\text{H}}^0}{2} = \frac{-0.44 + 0}{2} = -0.22 \text{ V} / E_{\text{NH}} = -0.462 \text{ V} / E_{\text{ESC}} \quad , \quad (E_{\text{ESC}} = 0.242 \text{ V})$$

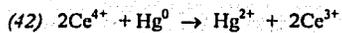


$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]^2}{[\text{Ce}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{Hg}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Hg}^0]^2}$$

$$2E = E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Hg}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{Hg}_2^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Hg}^0]^2}$$

$$E = \frac{E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Hg}}^0}{2} = \frac{1.44 + 0.796}{2} = 1.118 \text{ V} / E_{\text{NH}} = 0.876 \text{ V} / E_{\text{ESC}} \quad , \quad (E_{\text{ESC}} = 0.242 \text{ V})$$



$$E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]^2}{[\text{Ce}^{3+}]^2}$$

$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{Hg}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^0]}$$

$$2E = E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Hg}}^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{Hg}^0]}$$

$$E = \frac{E_{\text{Ce}}^0 + E_{\text{Hg}}^0}{2} = \frac{1.44 + 0.8535}{2} = 1.147 \text{ V} / E_{\text{NH}} = 0.905 \text{ V} / E_{\text{ESC}} \quad , \quad (E_{\text{ESC}} = 0.242 \text{ V})$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. DOSIMETRÍA

3.1 DOSIMETRÍA Y RENDIMIENTO QUÍMICO

Cuando se irradia un sistema con radiación ionizante, un problema a resolver es conocer la dosis de irradiación que recibe el sistema en estudio y así establecer condiciones cuantitativas que permitan comparar estos sistemas.

Para conocer la dosis que recibe el sistema en estudio, es necesario establecer la intensidad de dosis de la fuente emisora. La definición de la dosis absorbida (D) es la cantidad de energía absorbida por unidad de masa de material irradiado. La unidad de medición de la dosis es el gray (Gy) que es igual a 1 joule por kilogramo, es decir, $1\text{Gy} = 1 \text{ J/Kg}$. Y la intensidad de dosis (I) o (\dot{D}) es la dosis de radiación entregada por unidad de tiempo, por ejemplo Gy/min.

Para medir la dosis absorbida se utilizan dosímetros primarios o secundarios. Los primarios son de naturaleza física como calorímetros de los cuales se conoce que 1 Gy produce un cambio en la temperatura en agua de $2.39 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$, cámaras de ionización y otros. Los secundarios son de naturaleza química y la dosis debe ser establecida con referencia al primario. Se conocen como dosímetros químicos y permiten medir la dosis absorbida mediante la determinación cuantitativa de un cambio químico.

Se puede relacionar el rendimiento químico producido por radiación con la energía absorbida y éste se expresa en términos de valores de G . Éste es un término arbitrario y $G(X)$ representa el número de moléculas de un producto X formado en irradiación por 100 eV de energía absorbida y $G(-Y)$ se refiere en la misma manera a la pérdida de un material Y que es destruido por irradiación. Los valores de G tienen la ventaja de representar que la acción química está controlada por el rendimiento de pares iónicos formados y no por el número de iones que se forman. Así, el valor de G es la forma acostumbrada de informar rendimientos en sistemas condensados y, generalmente, en sistemas gaseosos también. El valor de G definido anteriormente se relaciona con el rendimiento de pares iónicos por la expresión

$$G = \frac{M}{N} \times \frac{100}{W}$$

donde M es el número de moléculas que se producen o se descomponen, N es el número de pares iónicos producidos a la misma dosis, y W (eV) es la energía media requerida para formar un par iónico en el material que está siendo irradiado. Así, para rendimientos de pares iónicos calculados suponiendo W igual a 32.5 eV por par iónico, $G \approx 3M/N$. Con la introducción del Sistema Internacional (SI) de unidades el valor de G fue redefinido como los moles de material formados o cambiados por una absorción de energía de 1 joule; 1 molécula por 100 eV = 0.1036 $\mu\text{mol J}^{-1}$. De tal manera que puede definirse como el número de moléculas, iones, producidas o descompuestas por cada 100 eV. Expresado de la siguiente manera:

$$G(X) = \frac{\text{moléculas, iones}}{100 \text{ eV}}$$

Hay una variedad amplia de dosímetros químicos, pero en este trabajo sólo me referiré a los dosímetros de Fricke y Fricke modificado. El objetivo es determinar el tiempo de irradiación óptima de ambos dosímetros para calcular la intensidad de dosis de la fuente de irradiación y así, determinar la dosis que recibirá la reacción "corazón de mercurio" cuando se estudie el efecto de la radiación- γ sobre esta reacción.

En general, para que un compuesto químico sirva como dosímetro es necesario que satisfaga ciertas condiciones. Los requisitos que deben cumplir en general los dosímetros químicos son que la respuesta del dosímetro debe ser lineal con la dosis, esto significa que el valor de G debe ser independiente: de la dosis de irradiación (D), de la intensidad de dosis (I) o (\dot{D}), de la transferencia de energía lineal (LET) de la partícula incidente, de la temperatura (T), insensible a la variación de las condiciones experimentales durante el curso de la radiólisis, tales como, la acumulación de productos radiolíticos, cambio de pH y demás; los reactivos utilizados deben ser estándares y disponibles fácilmente sin necesidad de purificación estricta y permanecer insensible a pequeños cambios en la composición; el dosímetro debe ser fácil de usar y de portar;

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

la respuesta del dosímetro debe ser reproducible y precisa y lo ideal es que cubra un intervalo de dosis amplio, el intervalo estipulado está entre $1 - 10^6$ Gy.

Para entender el mecanismo de reacción de estos dosímetros, normalmente se expresa en términos de rendimientos de las especies primarias del agua. Es por eso que a continuación se hablará de la importancia del agua y su mecanismo de radiólisis, y primero mencionaré algunos conceptos básicos más importantes que se toman en cuenta para conocer la dosis de un sistema.

Los efectos químicos producidos cuando los materiales son expuestos a energías altas y radiaciones ionizantes constituye el estudio de la química de radiaciones. Los tipos de radiaciones más comúnmente conocidos son aquellos producidos por decaimiento de núcleos radiactivos (radiación α , β , y γ), haces de partículas cargadas aceleradas (electrones, protones, deuterones, núcleos de helio, y núcleos pesados), y radiación electromagnética de longitud onda corta (X o radiación bremsstrahlung).

Los cambios químicos por radiación, o *radiólisis*, son producidos por una mezcla de intermediarios muy reactivos que incluyen iones y moléculas excitadas, y en una etapa posterior durante el proceso, los radicales libres. Las energías de las radiaciones empleadas en química de radiaciones se encuentran en el intervalo de keV a McV.⁶⁵

Los rayos γ interactúan con la materia mediante tres formas^{49, 30}: efecto Compton, efecto fotoeléctrico y producción de pares, dependiendo de la energía del fotón gamma. En el efecto Compton una fracción de la energía del rayo γ se transfiere a un electrón orbital de uno de los átomos que constituyen el medio atravesado por la radiación y este electrón es desplazado del átomo, formándose un par de iones o par iónico. El rayo γ incidente queda con menor frecuencia, menor energía, mayor longitud de onda y en consecuencia con una mejor disposición para interactuar con los átomos vecinos, hasta que se produce el efecto fotoeléctrico y es absorbido. Con un simple fotón de gran energía pueden producirse varias colisiones Compton en un medio absorbente de espesor adecuado. Se dice en este caso que el fotón experimenta dispersión múltiple. Si no logra escapar, el fotón dispersado terminará siendo absorbido por interacción fotoeléctrica, ya que ésta se va haciendo cada vez más probable al ir disminuyendo la energía. En

el efecto fotoeléctrico, un fotón gamma de energía superior a la energía de enlace de un electrón orbital interacciona con un átomo, de tal modo, que toda la energía del fotón se transfiere al electrón, y éste resulta expulsado del átomo. Si E es la energía del fotón gamma y B la energía del electrón en el átomo, la diferencia $E - B$ se la lleva el electrón expulsado, en forma de energía cinética. El fotoelectrón, que así se denomina, se comporta al atravesar la materia como una partícula β de la misma energía.

En la práctica, se ha comprobado que la absorción fotoeléctrica de radiación gamma sólo es importante para energías inferiores a 1 MeV, y aún en este caso, sólo para absorbentes de número atómico elevado. Una vez expulsado el fotoelectrón, ocupa su lugar en el átomo otro electrón, procedente de una órbita más externa, transición que va acompañada de la emisión de rayos X característicos.

La producción de pares se produce con rayos γ de energía por encima de 1.02 MeV y consiste en la formación de 2 partículas, una negativa (electrón) y otra positiva (positrón), con una energía cinética proporcionada por el exceso de energía del rayo γ sobre 1.02 MeV, al ser absorbido.

Cuando un flujo de rayos γ pasa a través de la materia, el número de radiaciones detectadas decrece exponencialmente con el espesor del material absorbente. Por tanto, existe una relación análoga a la ley fundamental del decaimiento radiactivo. Así los rayos γ son absorbidos según una ley exponencial caracterizada por un espesor medio y un coeficiente de absorción, donde la intensidad (I) de rayos γ después de atravesar el material, estará dada por la expresión:

$$I = I_0 e^{-\mu X}$$

X corresponde al espesor en centímetros de un determinado material colocado entre la fuente radiactiva y el detector, y μ al coeficiente lineal de atenuación de ese determinado material.

La Fig. 5 resume los efectos predominantes cuando los rayos gamma inciden sobre la materia en función de la energía del fotón incidente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

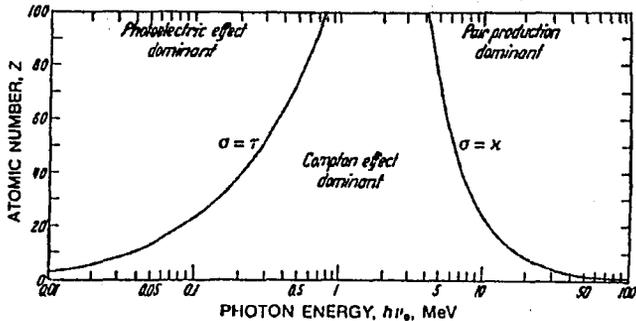


Figura 5. Efecto predominante de absorción del fotón en la materia en función del número atómico y la energía del fotón incidente.⁶²

La figura 6 muestra el esquema de decaimiento radiactivo del ⁶⁰Co. Decae a ⁶⁰Ni, esencialmente por β⁻ de 0.314 MeV, emitidos por más del 99% de los átomos. En un 0.01% de los decaimientos emite β⁻ de 1.488 MeV. El ⁶⁰Ni excitado alcanza su estado base por emisión de dos rayos gamma de 1.173 MeV y 1.332 MeV.

Cobalto-60:

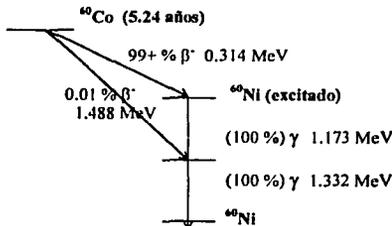


Fig. 6 Esquema de decaimiento radiactivo del ⁶⁰Co.⁴⁹

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

3.2 IMPORTANCIA Y RADIÓLISIS DE AGUA

El agua ocupa una posición clave en química de radiaciones, por ser un líquido altamente polar, y por su rol como disolvente en sistemas químicos y biológicos.

Cuando se trabaja con disoluciones acuosas diluidas, el efecto de la radiación es principalmente en la molécula del disolvente y la reacción con los solutos corresponde a un ataque secundario de los productos de la descomposición del agua. Spinks y Woods⁶⁵ explican que en la radiólisis del agua líquida todas las especies cargadas con energía térmica se hidratan en un tiempo de aproximadamente 10^{-12} segundos, la energía de excitación se pierde por procesos de colisión, y la difusión de las especies es baja, de tal manera, que están próximas, en especial aquellas que se forman con energía térmica, permaneciendo así por largos períodos formando cúmulos. En estudios de fase líquida la trayectoria en el "spur" de estos cúmulos, se describe por distribución no homogénea de especies primarias.

Dos modelos distintos⁶⁵ han sido propuestos para explicar la radiólisis del agua, los cuales difieren en su estimación de la distancia que pueden viajar los electrones, desde sus iones padres positivos cuando las moléculas de agua son ionizadas. Cada modelo supone que estos electrones secundarios deben tener una energía inicial de 10 eV. Samuel y Magee calcularon que un electrón de 10 eV debe viajar una distancia alrededor de 2 nm desde su ión padre, antes de ser reducido a energía termolizada. A esta distancia el electrón todavía está dentro del campo electrostático del ión positivo y puede regresar al ión padre y neutralizarlo. La neutralización produce una molécula altamente excitada, la cual puede disociarse en un átomo de hidrógeno y un radical hidroxilo que permanecen uno junto al otro:



De acuerdo al modelo de Lea-Gray-Platzman el electrón secundario viaja por lo menos 5 nm desde el ión padre positivo, donde esencialmente se encuentra libre de la atracción

electrostática de éste. El ión padre y el electrón pueden reaccionar independientemente para dar un radical hidroxilo y un átomo de hidrógeno que ahora están relativamente separados:



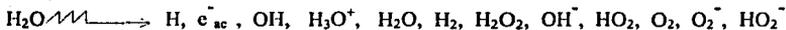
Mientras la reacción (45) es rápida, la reacción (46) es lenta, por lo tanto se sugiere que el electrón debe sobrevivir en una forma solvatada, e^-_{ac} , para que pueda medirse el tiempo.

Los dos modelos para la radiólisis del agua coexistieron aproximadamente por una década, y el número creciente de evidencias indican la existencia de especies reductoras en agua irradiada, una de las cuales es el átomo de hidrógeno y la otra es el electrón hidratado, presente en medio neutro pero no en soluciones ácidas. El problema se resolvió cuando el electrón hidratado (e^-_{ac}) fue observado directamente por radiólisis de pulsos, lo cual mostró que el modelo de Lea-Gray-Platzman era la mejor representación para todos los líquidos de polaridad alta. En líquidos no polares, los cuales tienen constantes dieléctricas más bajas que el agua, los campos electrostáticos asociados con los iones positivos son más amplios y la solvatación del electrón es menos efectiva, así que la aproximación de Samuel-Magee representa el mejor modelo. Siguiendo las sugerencias de Platzman y Kuppermann, los fenómenos que suceden en escala de tiempo para explicar la radiólisis del agua se dividen en 3 pasos, física, fisicoquímica, y química correspondientes con la transferencia de la energía de radiación al sustrato, estableciendo un equilibrio térmico, difusión y reacción química conduciendo al equilibrio químico, respectivamente. La distribución de especies reactivas durante las etapas física y fisicoquímica es no uniforme ya que ellas serán formadas a lo largo de la trayectoria de las partículas cargadas, y no pueden aplicarse criterios de cinéticas homogéneas. Las reacciones que toman lugar durante las etapas fisicoquímica y química temprana han sido tratadas teóricamente por la técnica de cinéticas de difusión, la cual toma en cuenta reacciones simultáneas y difusión de las especies reactivas desde la ruta que deja la radiación en su paso a través de la materia.

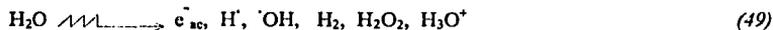
Las reacciones principales en la radiólisis del agua en estado líquido que señalan Spinks y Woods⁶⁵ son:



Farhataziz y Rodgers²⁶ muestran todas las especies observadas en la radiólisis del agua:



Comúnmente un modelo generalizado que utiliza los productos principales es el siguiente:



El paso de la radiación ionizante a través del agua produce electrones solvatados, agua cargada positivamente y moléculas de agua excitadas:



Los electrones se termolizan y se solvatan:



El agua cargada positivamente puede disociarse o reaccionar con otra molécula de agua, produciendo iones hidrógenos o hidronio y radical hidroxilo:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las moléculas de agua excitadas producen radicales y agua cargada positivamente:



Una vez formados los radicales pueden reaccionar entre ellos dando nuevos radicales y productos moleculares:



En la tabla 1 se enlistan las reacciones más importantes que ocurren en la radiólisis del agua neutra, indicando con un asterisco aquellas que ocurren en medio ácido. Las unidades de las constantes de velocidad de las reacciones 1 - 22 están expresadas en litro por mol⁻¹ por segundo⁻¹ (l M⁻¹ s⁻¹), donde M se refiere a mol; y las unidades de las constantes de velocidad para las reacciones 23 - 25 están en segundo⁻¹. Esto indica que las reacciones 1 - 22 son de segundo orden, es decir, la velocidad de las reacciones no son constantes; a cualquier tiempo t, su valor es proporcional a las concentraciones de los reactivos [A] y [B]. En cambio, las reacciones 23 - 25 son de primer orden, donde la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del reactivo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 1.

Reacciones en agua neutra irradiada¹. (Farhatziz y Rodgers)²⁶.

Reacciones	Constante de velocidad (l M ⁻¹ s ⁻¹)
A. Recombinación de radicales libres	
*1. $H + H \rightarrow H_2$	1×10^{10}
2. $e_{aq}^- + H \rightarrow H_2 + OH^-$	2.5×10^{10}
3. $e_{aq}^- + e_{aq}^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	6×10^9
4. $e_{aq}^- + OH \rightarrow OH^- + H_2O$	3×10^{10}
*5. $H + OH \rightarrow H_2O$	2.4×10^{10}
*6. $OH + OH \rightarrow H_2O_2$	4×10^9
7. $H_3O^+ + e_{aq}^- \rightarrow H + H_2O$	2.3×10^{10}
8. $H_3O^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	3×10^{10}
B. Otras reacciones de radicales	
*9. $H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + OH$	1×10^{10}
10. $e_{aq}^- + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	1.2×10^{10}
*11. $OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	5×10^7
*12. $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	6×10^7
*13. $HO_2 + H \rightarrow H_2O_2$	1×10^{10}
14. $e_{aq}^- + O_2 \rightarrow O_2^- + H_2O$	1.9×10^{10}
*15. $HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	1×10^{10}
*16. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	2×10^6
*17. $H + O_2 \rightarrow HO_2$	1×10^{10}
18. $O_2^- + H_3O^+ \rightarrow HO_2$	3×10^{10}
19. $H_3O^+ + HO_2^- \rightarrow H_2O_2$	3×10^{10}
20. $HO_2 + O_2^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	5×10^7
21. $H_2O_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH$	530
22. $H_2O_2 + O_2^- \rightarrow OH + OH^- + O_2$	16
C. Reacciones de Disociación²	
23. $H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^-$	5.5×10^{-6}
24. $HO_2 \rightarrow H_3O^+ + O_2$	1×10^6
25. $H_2O_2 \rightarrow H_3O^+ + HO_2^-$	3×10^2

¹ Los radicales libres no se marcan con un punto, porque la simbología actual en química de radiaciones la omite.

² Las unidades de las constantes de velocidad para las ecuaciones 23 - 25 están en s⁻¹.

Los rendimientos químicos de productos primarios por radiación son dependientes del pH, como lo muestra la figura 7. A valores bajos de pH, el electrón hidratado es rápidamente atrapado por el ión hidrógeno y convertido a átomo de hidrógeno.

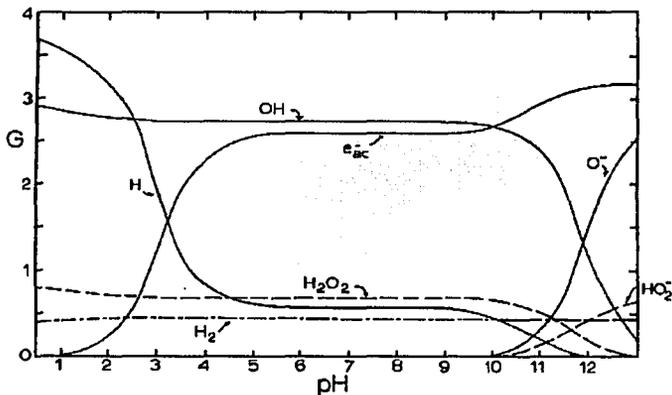


Fig. 7 Efecto del pH sobre los productos primarios de agua irradiada. Los rendimientos son para radiación γ o electrones rápidos con energías del orden de 0.1 a 20 MeV, y se supone que OH y H_2O_2 alcanzan el equilibrio ácido-base.⁶⁵

O'Donnell y Sangster⁵⁵ en 1970 publicaron la siguiente tabla 2 con los rendimientos radiolíticos de las especies primarias del agua a diferentes pH y bajo LET.

Tabla 2. *G*(especies primarias) por radiólisis del agua a bajo LET.

Especies	pH		
	0-2	4-11	13-14
e_{ac}^-	3.65	2.7	3.1
H^\cdot		0.55	0.54
$\cdot OH$	2.95	2.8	2.9
H_2	0.45	0.45	0.45
H_2O_2	0.8	0.7	0.7
H_3O^+		3.6	
OH^-		≈ 1	
H_2O	≈ 5	≈ 5	

Se ha calculado que el rendimiento radiolítico del agua puede expresarse en términos de los productos estables y la *G* de formación del agua es igual a 4.45 a pH = 0.46 informado por Spinks and Woods⁶⁶ en 1976.

$$G_{(-H_2O)} = G_{H_2} + G_{H_2O_2} + G_{e_{ac}^-} + G_{H^\cdot} = 4.45$$

3.3 DESCRIPCIÓN DEL IRRADIADOR GAMMABEAM 651 PT

El Gammabeam 651 PT⁴⁷ es un irradiador gamma de cobalto-60 de intensidad de dosis variable diseñado para estudios de investigación e irradiaciones en escala piloto. Tiene un número de fuentes ensambladas, que se operan individualmente, se guardan en una piscina llena con agua y se elevan a la posición de irradiación en un cuarto completamente blindado por motores de aire. Las muestras son expuestas a las fuentes por tiempos predeterminados para recibir la dosis deseada. La variación en la intensidad de dosis puede lograrse por preselección del número y posición de las fuentes a ser expuestas y por la posición relativa de las muestras a la fuente.

Una configuración típica de la fuente es el arreglo de nueve fuentes ensambladas formando dos líneas que se extienden en ángulos rectos de un punto común como muestra la figura 8:

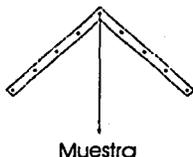


Fig. 8 Configuración de las fuentes de ⁶⁰Co del Gammabeam 651 PT del ICN.

El ⁶⁰Co está doblemente encapsulado en lápices de acero inoxidable de 45.15 cm de longitud y de 1.11 cm de diámetro. Inicialmente cada lápiz contenía arriba de 10,000 curies de ⁶⁰Co con un peso total por lápiz de 105.6 gramos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4 DOSÍMETRO DE FRICKE

Los dosímetros de Fricke y Fricke modificado miden el cambio químico de la reacción de oxidación:



La composición del dosímetro de Fricke consiste en una disolución de 1.4×10^{-3} M $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ o bien 1×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ al cual se le agrega 1×10^{-3} M NaCl , y 0.4 M H_2SO_4 resultando ser el $\text{pH} = 0.46$. Si se irradia esta solución saturada con aire el rendimiento radiolítico para el ión hierro(III) es de $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ para rayos- γ de ^{60}Co y el intervalo de dosis útil de medición está entre 40-400 Gy.

El motivo por el cual se adiciona cloruro de sodio a este dosímetro es porque las impurezas orgánicas del agua pueden reaccionar incrementando el rendimiento del ión hierro(III) como muestra la secuencia de reacciones (63), (64) y (65):



Por esta razón se agrega ión cloruro para obtener el rendimiento normal de sólo 1 molécula de Fe^{3+} como se muestra en la secuencia de reacciones (66) y (67):



Un mecanismo de radiólisis informado por J.H. O'Donnell y Sangster⁵⁵ es el siguiente:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Por cada 100 eV absorbidos, se produce 1 molécula de Fe^{3+} de G_{OH} formada por la reacción (68) y 1 molécula de Fe^{3+} de G_H por las reacciones (69) y (70). Hay 2 moléculas de Fe^{3+} formadas por la reacción (72) por cada molécula de H_2O_2 . El peróxido de hidrógeno está formado con el rendimiento de G_H por la secuencia de reacciones (69), (70) y (71). También hay especies primarias con el rendimiento de $G_{H_2O_2}$. Podemos sumar todas las fuentes de Fe^{3+} y queda :

$$G_{(\text{Fe}^{3+}),O_2} = G_{OH} + 3G_H + 2G_{H_2O_2} \quad (73)$$

Tomando los valores de la tabla 1 y reemplazando en la ecuación (73) resulta ser la G de formación del ión Fe(III) de 15.5

Otra forma de expresar lo mismo por Spinks y Woods⁶⁷ en 1990 es de la siguiente forma:

$$G(\text{Fe}^{3+}) = 2g(\text{H}_2\text{O}_2) + 3[g(e^-_{ac}) + 2g(H) + g(\text{HO}_2)] + g(\text{OH}) \quad (74)$$

Otros autores han reportado valores ligeramente diferentes para el rendimiento de formación del Fe^{3+} para el dosímetro de Frike, por ejemplo Draganic y Draganic¹⁶ en 1971 reportan:

$$\begin{aligned} G_{(\text{Fe}^{3+}),O_2} &= 3(G_{e^-_{ac}} + G_H) + G_{OH} + 2G_{H_2O_2} = 13.62 \quad (75) \\ &= 3 \times 3.18 + 2.72 + 2 \times 0.68 \end{aligned}$$

Por último, el intervalo útil de este dosímetro está entre (40 - 400) Gy debido a que la respuesta lineal del dosímetro cambia de pendiente después de 400 Gy cuando se ha agotado el oxígeno de la disolución, como muestra la figura 9.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

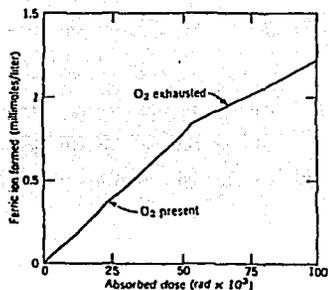


Figura 9. Oxidación inducida por irradiación de soluciones de sulfato ferroso saturadas con aire. (con radiación gamma de ^{60}Co).

3.5 DOSÍMETRO FRICKE MODIFICADO

La composición del dosímetro de Fricke modificado consiste en una disolución 1×10^{-3} M FeSO_4 , 1×10^{-2} M CuSO_4 , y 5×10^{-3} M H_2SO_4 . Si se irradia esta solución saturada con aire el rendimiento radiolítico para el ión hierro(III) es de $G(\text{Fe}^{3+}) = 0.66$ o 0.68 para rayos- γ de ^{60}Co y el intervalo de dosis útil de medición está entre 1000 - $100,000$ Gy, o 10^6 Gy.

Mecanismo de radiólisis para Fricke Modificado¹:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Por cada 100 eV absorbidos, hay 2 moléculas de Fe^{3+} de $G_{\text{H}_2\text{O}_2}$ formadas por la reacción (76) y 1 molécula de Fe^{3+} de G_{OH} por la reacción (77). Hay 1 molécula menos de Fe^{3+} de G_{e^-} por las reacciones (78) y (79). Hay 1 molécula menos de Fe^{3+} de G_{H} por las reacciones (80) y (79). Hay 1 molécula menos de Fe^{3+} de G_{HO_2} por las reacciones (83), (84) y (85). De tal manera que el rendimiento de hierro(III) en presencia de Cu^{2+} resulta ser :

$$G_{(\text{Fe}^{3+})_{\text{Cu}^{2+}}} = 2G_{\text{H}_2\text{O}_2} + G_{\text{OH}} - (G_{e^-} + G_{\text{H}}) - G_{\text{HO}_2} = 0.66 \quad (86)$$

El valor de 0.66 es el más utilizado, sin embargo, hay otros valores reportados para esta reacción que son: 0.68, 0.78 y 0.874.

Conociendo los valores de rendimiento radiolítico para Fe^{3+} con ambos dosímetros se puede calcular la dosis que recibe un sistema. Una forma de hacerlo tomando como referencia a Spinks⁶⁷, 1990 es la siguiente:

$$D_{\text{absorbida}} = 1 \text{ mol de producto formado por kg} \frac{(\text{mol})}{(\text{kg})} \times 6.022 \times 10^{23} \frac{(\text{moléculas})}{(\text{mol})} \times \frac{100}{G(\text{producto})} \frac{(\text{eV})}{(\text{moléculas})} \times 1.6022 \times 10^{19} \frac{(\text{J})}{(\text{eV})} \times 100 \frac{(\text{kg} \cdot \text{rad})}{(\text{J})} \times \frac{1 \text{Gy}}{100 \text{rad}} = 9.648 \times 10^6 \times \frac{\text{moles producto formado por kg}}{G(\text{producto})} \text{Gy}$$

o lo que es lo mismo:

$$D_{\text{absorbida}} = 9.648 \times 10^6 \times \frac{\text{moles producto formado por litro}}{\rho \cdot G(\text{producto})} \text{Gy} \quad (87)$$

Sabiendo que (*moles producto formado por litro*) es igual a la concentración (*C*) y teniendo conocimiento de que la densidad óptica (*D.O.*) nos da la medida cuantitativa de la concentración, las cuales se relacionan mediante la siguiente expresión: $D.O. = \epsilon \cdot l \cdot C$. Se tiene entonces, que la dosis absorbida se puede calcular experimentalmente mediante la siguiente expresión:

$$D_{\text{absorbida}} = 9.648 \times 10^6 \frac{D.O.}{\epsilon l \rho G(\text{producto})} \text{Gy} \quad (88)$$

donde ϵ es el coeficiente de extinción molar de la especie que absorbe a la longitud de onda específica; l es la longitud de la celda de cuarzo; y ρ es la densidad de la solución.

También se conoce que la densidad óptica varía con la temperatura y que por lo tanto, la expresión para calcular la dosis absorbida corregida por variación de la temperatura es la siguiente:

$$Dosis_{\text{absorbida corregida}} = \frac{Dosis_{\text{absorbida}} \text{ (de la absorbancia a } t_2 \text{ } ^\circ\text{C)}}{1 + 0.007(t_2 - t_1)} \quad (89)$$

Finalmente, para calcular la dosis y la intensidad de dosis en un punto con el dosímetro de Fricke de una manera sencilla, sabiendo que la dosis es proporcional a la concentración y conociendo los valores de rendimiento radiolítico, la densidad y el coeficiente de extinción molar del Fe^{3+} para este dosímetro y usando factores de conversión, tenemos que:

$$G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5 \frac{\text{moléculas}}{100 \text{ eV}}; \rho = 1.024 \frac{\text{g}}{\text{mL}} (15 - 25)^\circ\text{C} \text{ y } \epsilon_{304} = 2204 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1} (25^\circ\text{C})$$

$$Dosis_{\text{absorbida}} = C = \frac{D.O. \text{ mol}}{\epsilon l \text{ litro}} \times 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \times \frac{100 \text{ eV}}{15.5 \text{ moléculas}} \times \frac{1 \text{ litro}}{1000 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.024 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ rad}}{6.24 \times 10^{13} \text{ eV}} \times \frac{1 \text{ Gy}}{100 \text{ rads}}$$

$$Dosis_{\text{absorbida}} = 275.92 D.O. \text{Gy} \quad (90)$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Y la intensidad de dosis es:

$$I_{\text{dosis}} = 275.92 \frac{D.O}{t_{\text{irrad.}}} \frac{Gy}{\text{min}} \quad (91)$$

Experimentalmente se irradia la solución del dosímetro a diferentes tiempos y se mide la densidad óptica de la disolución irradiada. Se construye una gráfica de D.O vs t_{irrad} y se calcula la pendiente de la recta. La pendiente de la recta es igual a $\frac{y}{x} = \frac{D.O.}{t_{\text{irrad}}}$ de tal manera que la expresión

(91) se reduce a:

$$I_{\text{dosis}} = m \cdot 275.92 \frac{Gy}{\text{min}} \quad (92)$$

Realizando los mismos cálculos para Fricke Modificado y considerando $G(Fe^{3+}) = 0.66 \frac{\text{moléculas}}{100 eV}$ y los mismos valores de Fricke para la densidad y el coeficiente de extinción molar porque no están reportados en la literatura, tenemos que la intensidad de dosis es:

$$I_{\text{dosis}} = m \cdot 6480 \frac{Gy}{\text{min}} \quad (93)$$

Por otra parte, se determinó experimentalmente con las sales estándares del laboratorio, la densidad y el coeficiente de extinción molar del Fe^{3+} para conocer la variación de estos valores y saber cómo afectaba al cálculo final de la dosis.

La determinación de la densidad se realizó utilizando un picnómetro, siendo igual a $\rho = 0.99831 \frac{g}{mL} (24^{\circ}C)$. Como dato de referencia se tiene que la densidad del agua reportadas en tablas es $\rho_{H_2O \text{ teórica}} = 0.99730 \frac{g}{mL} (24^{\circ}C)$.

El coeficiente de extinción molar, se calculó de la curva de calibración de densidad óptica vs concentración conocida de una sal de hierro(III), en este caso se utilizó $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en

moles/L. A continuación se muestra en la Fig. 10 el espectro de absorción del Fe^{3+} observándose que el pico máximo de absorción para el hierro(III) es a 304 nm. Y en la Fig. 11 se muestra la gráfica de D.O. vs $[\text{Fe}^{3+}]$.

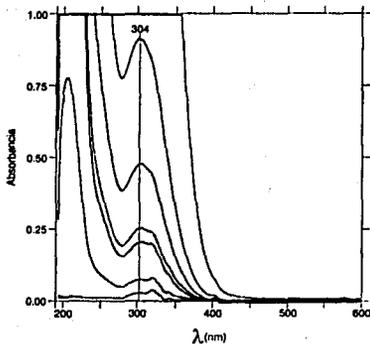


Fig. 10 Espectro de absorción del Fe^{3+}

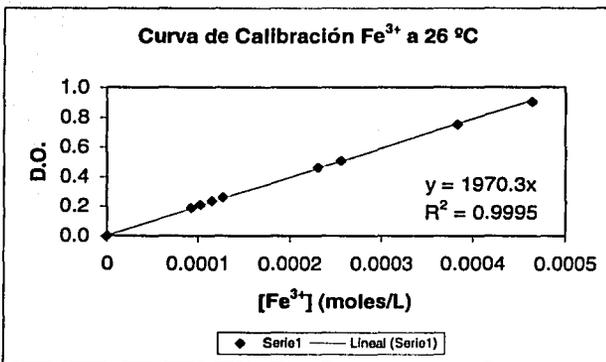


Fig. 11 Curva de calibración para la determinación del coeficiente de extinción molar del Fe^{3+} .

Determinándose así, que el coeficiente de extinción molar $\epsilon_{\text{Fe}^{3+}(304 \text{ nm})} = 1970 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

De esta forma resulta que la intensidad de dosis es igual a:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$I_{\text{dosis}} = m \cdot 7436 \frac{\text{Gy}}{\text{min}}$$

(94)

A continuación se muestran en las figuras 12 y 13, los espectros de Fe^{3+} cuando se utiliza Fricke Modificado irradiado a distintos tiempos.

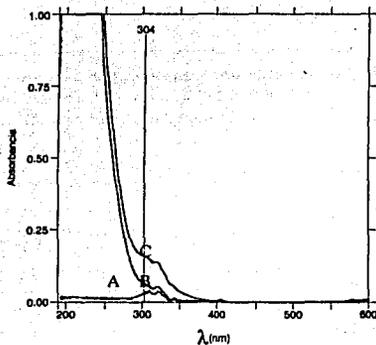


Fig. 12. A) Blanco ($5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4), B) Fricke modificado sin irradiar y C) Fricke Modificado irradiado 15 minutos.

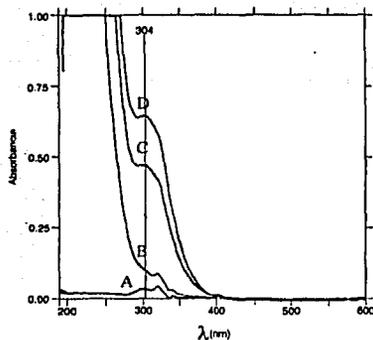


Fig. 13. A) Blanco ($5 \cdot 10^{-3}$ M H_2SO_4), B) Fricke modificado sin irradiar, C) Fricke modificado irradiado 60 min y D) Fricke modificado irradiado 90 minutos.

En estos espectros se observa que recién a los 90 minutos se empieza a delinear el pico de absorción del Fe^{3+} . Es decir, que los tiempos de irradiación deben ser mayores que 90 minutos para tener una medición precisa de la dosis. Y aunque los valores muestran una buena correlación como muestra la Fig. 14, esto no significa que la medida de la dosis sea la correcta. Por eso es importante utilizar tiempos largos de irradiación, como indica la literatura cuando se hace la dosimetría con Fricke Modificado.

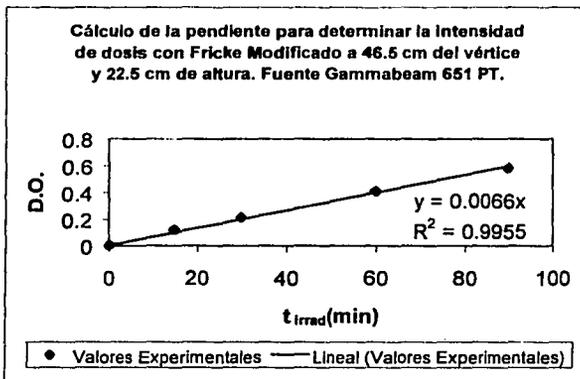


Fig. 14. Gráfica de densidad óptica vs el tiempo de irradiación usando Fricke modificado. Para calcular la pendiente de la recta con la expresión matemática número (93), que permite determinar la intensidad de dosis en un punto dentro de la cámara de irradiación.

Con estos resultados, se decidió que la dosimetría con Fricke era la más conveniente, ya que se utilizarán tiempos cortos de irradiación para efectuar la reacción “corazón de mercurio”. La irradiación se hizo en las condiciones similares que se utilizaron cuando se irradió la solución para hacer la reacción “corazón de mercurio”. Y se midió la intensidad de la fuente de ^{60}Co , a 46.5 cm del vértice de la fuente y a 22.5 cm de altura. La Fig. 15 muestra la determinación de la pendiente de la recta para calcular la intensidad de dosis con la expresión matemática número (92).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

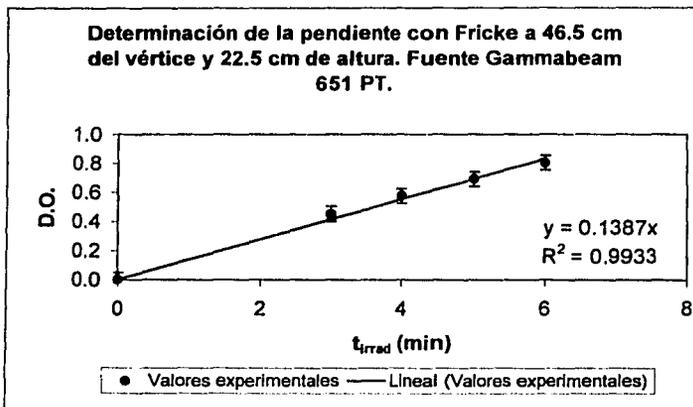


Fig. 15. Gráfica de densidad óptica vs el tiempo de irradiación usando Fricke. Para calcular la pendiente de la recta con la expresión matemática número (92), que permite determinar la intensidad de dosis en un punto dentro de la cámara de irradiación.

De esta manera se muestran los valores resultantes de la intensidad dosis en un punto a 46.5 cm del vértice de la fuente de cobalto-60 y a 22.5 de altura del Gammabeam 651 PT del ICN el 20 de junio del 2000:

Dosímetro	I_{dosis} (Gy/min)
Fricke	38.27 ± 0.02
Fricke Modificado	42.77
Friche Modificado usando mis valores	49.08

Para comprobar si el valor obtenido con Fricke es correcto, se estimó la intensidad de dosis teórica con una expresión matemática aproximada⁶² que debía tener el punto dentro de la cámara conociendo la actividad inicial de la fuente. Esta ecuación relaciona la actividad de la

fuerza con la intensidad de la fuente y está dada para cualquier tipo de gamma de una fuente puntual, en un intervalo de energía entre 0.007 a 2 MeV:

$$\dot{D}(\text{Gy h}^{-1}) \approx 1.26 \times 10^{-13} n \cdot B \cdot E \cdot d^{-2} \quad (95)$$

donde

d = distancia en metros

B = actividad en bequerels (Bq)

n = número de fotones gamma por desintegración

E = energía del fotón en MeV

h = horas

La actividad del Gammabeam 651 PT al 1 de agosto de 1998 era de 62,266 Ci, es decir que si 1Ci = 3.7×10^{10} Bq, la actividad de la fuente en bequerels era de : $A_{\text{fuente}} = 2.3 \times 10^{15}$ Bq.

A continuación se muestra el cálculo a la fecha de la determinación experimental de la intensidad de dosis, es decir, el 20 de junio del 2000:

La ley de decaimiento radiactivo nos dice que la intensidad de dosis es igual a:

$I = I_0 e^{-\lambda t}$ y $\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}}$ donde $T_{1/2}$ es la vida media del isótopo radiactivo, en este caso la vida media del ^{60}Co .

Por lo tanto la intensidad de dosis de la fuente en bequerels por decaimiento es:

$$I = 2.3 \times 10^{15} \text{ Bq} \cdot e^{-3.65275 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1} \cdot 690 \text{ d}} = 1.79 \times 10^{15} \text{ Bq (48,378 Ci)}$$

Reemplazando en la expresión (95) resulta que:

$$\dot{D}(\text{Gy h}^{-1}) \approx 1.26 \times 10^{-13} \cdot 2 \cdot 1.79 \times 10^{15} \cdot 1.25 \cdot 0.465^{-2} = 2608 \frac{\text{Gy}}{\text{h}} = 43.47 \frac{\text{Gy}}{\text{min}}$$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumiendo, la intensidad de dosis en el Gammabeam 651 PT el 15 de marzo del 2001, con el arreglo experimental a utilizar en el experimento para efectuar la reacción oscilante a 46.5 cm del vértice de las fuentes y a 22.5 cm de altura es de:

	$I_{dosis} \left(\frac{Gy}{min} \right)$
Teórica	43.47
Fricke	38.27 ± 0.02
Fricke Modificado	42.77
Mis valores	49.08

Si bien es cierto, que nuestra fuente no es puntual, el valor obtenido con el dosímetro de Fricke de 38.27 ± 0.02 Gy/min el 15 de marzo del 2001, está dentro del orden de magnitud del valor teórico. Puesto que el pico de absorción del Fe^{3+} en el UV está bien definido, el factor de correlación es muy bueno, y los tiempos de irradiación utilizados producen un error aproximado del 12% por subir y bajar las fuentes de cobalto-60 consideramos este valor como aceptable.

4. LA REACCIÓN “CORAZÓN DE MERCURIO” CON IRRADIACIÓN- γ

Dado que la reacción en estudio se realiza en disolución acuosa de ácido sulfúrico concentrado (6 M), es necesario tener conocimiento de lo reportado, tanto de la radiólisis de agua explicado anteriormente como de la radiólisis de ácido sulfúrico.

4.1 RADIÓLISIS DE ÁCIDO SULFÚRICO

Numerosas investigaciones de radiólisis de disoluciones acuosas de ácido sulfúrico concentrado³⁹ se han llevado a cabo. El radical sulfato ha sido identificado como uno de los más importantes intermediarios. Se han postulado 3 procesos de formación para éste: (i) la reacción de radicales OH con aniones de sulfato de hidrógeno (HSO_4^-), (ii) la acción directa de la radiación sobre las moléculas de soluto y (iii) la reacción del catión primario (H_2O^+) con moléculas de soluto. Para la radiólisis de disoluciones acuosas de ácido sulfúrico concentrado, la acción directa de la radiación sobre el soluto y la reacción del catión primario (H_2O^+) con solutos es de fundamental interés en química de radiaciones y ha recibido mucha atención.

Es así, que Jiang y col.³⁹ pudieron distinguir la acción directa de la radiación sobre las moléculas de soluto, de la reacción de los radicales OH con moléculas de soluto determinando el rendimiento del radical sulfato por acción directa de la radiación en ácido sulfúrico de 2.7. El rendimiento del radical OH y del peróxido de hidrógeno en agua pura es de 2.8 y 0.8, respectivamente. Y mostraron que la reacción de H_2O^+ con moléculas de soluto era menos probable.

En la tabla 3 se muestra el esquema de reacción en el que se basaron Jiang y col.³⁹ para calcular la constante cinética de formación del radical sulfato. La simulación basada en este esquema se efectuó por un método de diferenciación numérico. La reacción (20) está expresada en segundo⁻¹, implicando una cinética de primer orden, donde la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del ión SO_4^- .

Tabla 3.

Esquema de formación y de decaimiento del radical sulfato. (Jiang y col.)³⁹.

Reacción	k/dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹	ref.
OH + HSO ₄ ⁻ → SO ₄ ⁻ + H ₂ O (1)	4.7 × 10 ⁴	Jiang y col. ³⁹
OH + H ₂ SO ₄ → SO ₄ ⁻ + H ₃ O ⁺ (2)	1.4 × 10 ⁷	Jiang y col. ³⁹
OH + OH → H ₂ O ₂ (3)	5.5 × 10 ⁹	
OH + H → H ₂ O (4)	7.0 × 10 ⁹	
OH + H ₂ O ₂ → H ₂ O + HO ₂ (5)	2.7 × 10 ⁷	
OH + HIO ₂ → H ₂ O + O ₂ (6)	6 × 10 ⁹	
H + H → H ₂ (7)	7.8 × 10 ⁹	
H + H ₂ O ₂ → H ₂ O + OH (8)	9 × 10 ⁷	
H + HO ₂ → H ₂ O ₂ (9)	1 × 10 ¹⁰	
H + O ₂ → HO ₂ (10)	2.1 × 10 ¹⁰	
H + S ₂ O ₈ ²⁻ → SO ₄ ⁻ + HSO ₄ ⁻ (11)	2.5 × 10 ⁷	
H + HSO ₃ ⁻ → SO ₄ ⁻ + H ₂ O (12)	2.2 × 10 ⁸	
H + SO ₄ ⁻ → HSO ₄ ⁻ (13)	1.0 × 10 ¹⁰	
HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂ (14)	8.3 × 10 ⁵	
SO ₄ ⁻ + SO ₄ ⁻ → S ₂ O ₈ ²⁻ (15)	7.6 × 10 ⁸	Jiang y col. ³⁹
SO ₄ ⁻ + H ₂ O ₂ → HSO ₄ ⁻ + HO ₂ (16)	1.2 × 10 ⁷	
SO ₄ ⁻ + HO ₂ → HSO ₄ ⁻ + O ₂ (17)	3.5 × 10 ⁹	Jiang y col. ³⁹
SO ₄ ⁻ + OH → HSO ₃ ⁻ (18)	1 × 10 ⁹	
SO ₄ ⁻ + S ₂ O ₈ ²⁻ → SO ₄ ²⁻ + S ₂ O ₈ ⁻ (19)	6.6 × 10 ⁵	Jiang y col. ³⁹
SO ₄ ⁻ + H ₂ O → HSO ₄ ⁻ + OH (20)	500 s ⁻¹	

El radical sulfato puede observarse espectrofotométricamente y presenta una banda de absorción óptica con un máximo a 450 nm, y un coeficiente de extinción molar (ϵ) de 1100 L mol⁻¹ cm⁻¹.

El radical SO₄⁻ es un fuerte oxidante con un potencial de óxido-reducción estimado entre 2.5 y 3.1 volts. Es un oxidante más fuerte que los radicales fosfatos y nitratos y probablemente similar al radical OH.⁵²

En lo que se refiere a disoluciones de mercurio, existe el antecedente de radiólisis de pulsos de disoluciones acuosas de Hg₂²⁺. Sukhov y Ershov⁶⁸ prepararon disoluciones de Hg₂²⁺, a partir de disoluciones de Hg(ClO₄)₂ en medio de ácido perclórico a pH ≤ 2, que mantuvieron agitando sobre mercurio metálico durante 5 horas. Bajo esas condiciones, el equilibrio que se

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

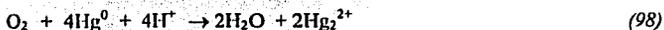
establece en el sistema es el siguiente; $\text{Hg}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{Hg}_{(liq)} + \text{Hg}^{2+}$ con una constante de $K = 6 \times 10^{-3}$. Así, no solamente el ion Hg_2^{2+} , sino también el ion Hg^{2+} están siempre presentes en el sistema ($\approx 0.6\%$). Disoluciones acuosas diluidas de Hg_2^{2+} ($[\text{Hg}_2^{2+}] \leq 5 \times 10^{-3} \text{ M}$), fueron expuestas a pulsos de electrones acelerados de 5 MeV, con una duración del pulso de 2.3 μs , y con una dosis arriba de 50 Gy. El ión Hg_2^{2+} fue observado a $\lambda_{\text{máx}} = 285 \text{ nm}$.

Renuka⁶⁰ informa evidencias de la especie Hg^+ , como tal, obtenida por irradiación con rayos γ de compuestos inorgánicos sólidos dopados con mercurio(II), o bien por radiólisis y fotólisis de disoluciones de compuestos de mercurio. Se ha determinado espectrofotométricamente por UV que la absorción entre 230 - 235 nm es atribuida a $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^{2+}$, mientras que $\lambda_{\text{máx}}$ de 272 nm se debe al Hg^+ .

4.2 PREDICCIÓN DE REACCIONES CON IRRADIACIÓN- γ

Al estudiar el efecto de la irradiación gamma en una reacción que ocurre en disolución acuosa en medio ácido, es fundamental conocer las especies que se forman cuando se irradia agua pura y discernir de estas especies, las predominantes en función del pH. Saber si a concentraciones altas de ácido se generan especies diferentes de cuando se trabaja con disoluciones diluidas de éste. Debe considerarse si las especies producidas por irradiación tienen propiedades óxido-reductoras. Investigar las constantes cinéticas del radical o radicales del ácido que participan en la reacción con cada especie existente del agua en función del pH. Tomando en cuenta todos estos fundamentos se podrá hacer una propuesta de mecanismo de reacción.

Así es posible inferir de la tabla 2 de la radiólisis del agua a $\text{pH} = 0$, que se producen principalmente las especies H_2O_2 y O_2 ; de la tabla 3 por radiólisis del ácido sulfúrico concentrado se producen especies fundamentalmente oxidantes tales como: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 y O_2 , en experimentos preliminares se tiene conocimiento de que el peróxido de hidrógeno también produce oscilaciones, de tal manera, que se podía proponer a la radiación γ como un inductor de oscilaciones para esta reacción sin la participación de un agente oxidante externo. Un posible mecanismo de radiólisis del mercurio(0) en medio de ácido sulfúrico concentrado sería :



De las reacciones (96), (97) y (98) se observa que la especie que podría producirse sería principalmente el ión mercurio(I).

Es así, que si la radiación y se cree que induce la formación de ión mercurio(I), se podría pensar que la presencia de esta especie química forma parte importante del mecanismo de oscilación de la reacción "corazón de mercurio".

El estudio se llevó a cabo en 2 formas:

- a) Método I: se irradió H_2SO_4 (6M) y a la solución irradiada se añadió el Hg^0 , y
- b) Método II: se irradió el sistema $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4$ (6M).

Los distintos sistemas irradiados se hicieron reaccionar con Fe^0 para investigar si había diferencias entre los dos sistemas irradiados y cómo se afectaban los modos complejos de oscilación de la reacción.

4.3 RESULTADOS

La Fig. 16 muestra el espectro de UV/VIS de la cinética de producción del Hg(I) cuando el Hg(0) se agrega a la disolución de H_2SO_4 6M irradiado. El sistema se agitó durante 20 minutos a 1000 rpm y se hicieron las medidas cada 30 minutos en el espectrofotómetro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

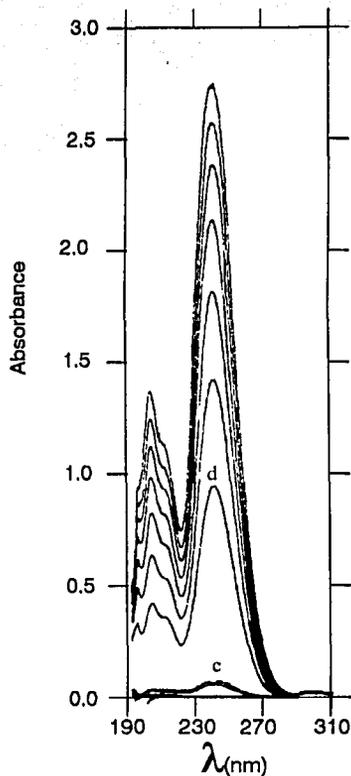


Figura 16. a) Blanco de H_2SO_4 , 6 M b) H_2SO_4 , 6 M sin irradiar c) H_2SO_4 , 6 M irradiado d) H_2SO_4 , 6 M irradiado + $\text{Hg}(0)$ agregado e) 30 min f) 60 min g) 90 min h) 120 min i) 150 min j) 180 min.
Dosis = 574 Gy; $I = 38.27 \text{ Gy/min}$

La Fig. 17 muestra el espectro de UV/VIS de la cinética de producción de $\text{Hg}(I)$ cuando el sistema $\text{Hg}(0)/\text{H}_2\text{SO}_4$ 6M es irradiado. El sistema se agitó durante 20 minutos a 1000 rpm y se hicieron las medidas cada 30 minutos en el espectrofotómetro.

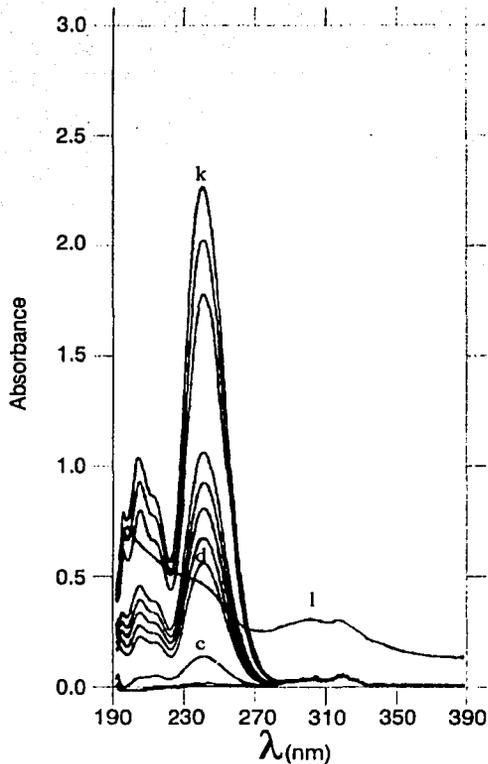
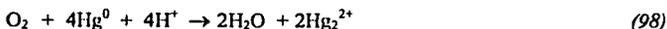


Figura 17. a) Blanco de H_2SO_4 6 M b) $\text{Hg}(0) + \text{H}_2\text{SO}_4$ 6 M sin irradiar c) $\text{Hg}(0) + \text{H}_2\text{SO}_4$ 6 M irradiado d) 30 min e) 60 min f) 90 min g) 120 min h) 150 min i) 330 min j) 390 min k) 450 min l) Reacción con $\text{Fe}(0)$ después de 56 min. Dosis = 180 Gy; I = 36.06 Gy/min

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

4.4 POSIBLE MECANISMO:

Las especies mayoritarias producidas por radiólisis de pulsos de H_2SO_4 son H_2O_2 y radical sulfato. Este último produce la especie $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Ambas especies moleculares actúan como agentes oxidantes y sus valores de potencial permiten suponer que estas sustancias reaccionan con Hg^0 para producir el Hg_2^{2+} . También, por radiólisis de H_2O a $\text{pH} = 0$ las especies químicas principales que participan en la formación del mercurio(I) son H_2O_2 y O_2 . De esta manera es posible sugerir que cuando se hace el estudio de esta reacción por el método I, las reacciones (96), (97) y (98) si pueden producirse:



Por otra parte, para el método II se cree que se forman los clusters⁶⁸ de Hg_4^{3+} mediante las reacciones (99) y (100). Nosotros pensamos que la formación de estos clusters de mercurio incrementan la vida media de esta reacción porque el proceso (100) es reversible y produce mercurio(I) durante más tiempo.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5. LA REACCIÓN “CORAZÓN DE MERCURIO” SIN IRRADIACIÓN- γ

5.1 Diseño Experimental para la “reacción de mercurio”.

En la figura 18 se muestra el esquema del diseño experimental propuesto para llevar a cabo el estudio de la reacción “corazón de mercurio”.

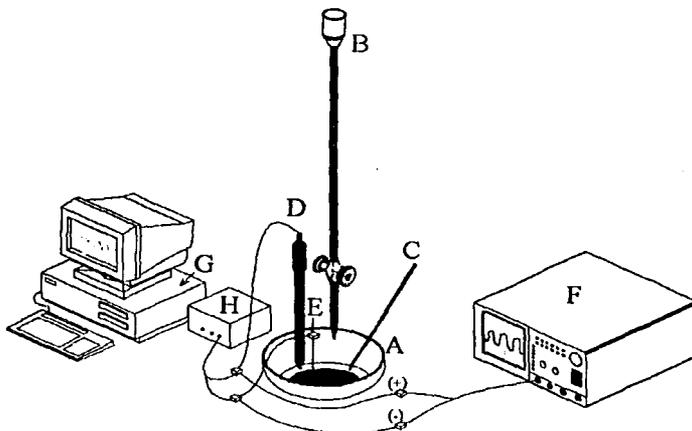


Fig. 18 A) cápsula de porcelana, B) bureta que contiene el oxidante, C) alambre de hierro, D) electrodo de calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$), E) electrodo de platino, F) osciloscopio, G) tarjeta de adquisición de datos, dentro del CPU, H) conector.

La reacción se efectuó en una cápsula de porcelana, donde se colocó mercurio metálico, en medio de ácido sulfúrico 6 M. Se introdujo un alambre de hierro que termina en punta, el cual toca levemente la periferia de la gota de mercurio. En seguida se agregó gota a gota el oxidante. Las oscilaciones fueron monitoreadas potenciométricamente con un electrodo indicador de platino acoplado a un electrodo de calomel saturado (ESC), conectados a un osciloscopio y a una tarjeta de adquisición de datos vía una computadora. Se trabajó con el osciloscopio y la tarjeta de adquisición de datos en forma separada y simultánea. Se efectuaron mediciones en la disolución, en la interfaz y en el mercurio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2 Procedimiento Experimental

En el estudio preliminar, se efectuó esta reacción en forma cualitativa modificando la técnica de Avnir², observando las curvas de voltaje-tiempo con un osciloscopio digital TDS 520C de Tektronix. Se utilizó un sistema abierto que contenía mercurio metálico en medio de ácido sulfúrico 6 M, hierro metálico y diversos oxidantes. Se observó que esta reacción presenta conducta oscilante con cualquier oxidante con un potencial normal arriba de 1.0 volts/ENH con respecto al electrodo normal de hidrógeno, como son : ión Ce^{4+} , ión MnO_4^- , ión $Cr_2O_7^{2-}$, ión BrO_3^- , ión IO_3^- , ión VO_2^+ y con H_2O_2 tanto en medio de $HClO_4/H_2SO_4$ como de H_2SO_4 sólo .

Para cuantificar el estudio se eligió como oxidante al ion Ce^{4+} en medio de ácido sulfúrico, porque antes no había sido investigado, y porque el H_2SO_4 no reacciona con el mercurio metálico. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (ESC), como electrodo de referencia y un alambre de platino como electrodo de trabajo. Éste último se recubrió con papel parafilm, para evitar el contacto con la disolución ácida, dejando libre sólo la punta. El electrodo de referencia secundario de calomel permite monitorear el potencial electrodo del Fe y el electrodo de trabajo de Pt permite monitorear el potencial electrodo de Hg, de tal manera que la diferencia de potencial entre el calomel saturado y el Pt nos permite conocer directamente el potencial de reacción o la fuerza electromotriz de la pila. Para demostrar que el papel del oxidante era generar especies de mercurio, se efectuó la reacción sin agregar oxidante, generando *in situ* ión mercurio(I), (Hg_2^{2+}), por irradiación del mercurio metálico en medio de ácido sulfúrico con rayos gamma de ^{60}Co . El estudio de la dinámica de extinción de las oscilaciones se llevó a cabo mediante espectrofotometría de UV/VIS y por análisis de las señales adquiridas con una tarjeta de adquisición de datos LAB-PC-1200/AI de National Instruments vía una computadora. Con esta tarjeta se adquirieron datos de voltaje, con un tiempo de adquisición $\Delta t = 494 \mu s$ y una frecuencia de muestreo de 2024 Hz.

Se utilizaron reactivos grado analítico. La disolución de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ se preparó en ácido sulfúrico 6 M y se estandarizó con oxalato de sodio mediante titulación volumétrica inversa³. El alambre de hierro y de platino fueron adquiridos de Aldrich con una pureza de 99.9%. El mercurio fue destilado a presión reducida y el agua utilizada fue tridestilada según las recomendaciones para química de radiaciones.¹⁶

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con la finalidad de proveer libertad a los movimientos hidrodinámicos del mercurio, la reacción se efectuó en un recipiente cóncavo, una cápsula de porcelana de 145 mm de diámetro y 385 mL de capacidad. Se colocaron 8 mL = 106.4 g de mercurio metálico en la cápsula, se cubrieron con 25 mL de ácido sulfúrico 6 M y se agregó un volumen fijo de una disolución 0.031M de Ce^{4+} agitando manualmente la disolución durante 1 minuto. En seguida, se introdujo un alambre de hierro de 2.0 mm de diámetro con punta de aguja, el cual se colocó a una distancia de interfaz de la periferia de la gota de mercurio hasta observar la auto-agitación propia del sistema y se dejó evolucionar éste, hasta que se extinguieran las oscilaciones. El estudio se realizó variando la concentración del oxidante en el sistema entre $(4.3 - 25.2) \times 10^{-3}$ moles/L. A esta concentración tan alta de ácido sulfúrico el ión Ce^{4+} se acompleja formando la especie $[Ce^{IV}(SO_4)_3]^{2-}$ según lo informado por Cotton y col.¹⁵, el cual actúa como agente oxidante. El sulfato de cerio(IV) se disuelve de acuerdo a:



Para determinar la mejor geometría experimental, se efectuaron mediciones variando las posiciones de los electrodos de referencia, de trabajo, y la ubicación del alambre de hierro. El osciloscopio permitió distinguir el lugar en dónde ocurren las oscilaciones. Se observó que las oscilaciones se llevan a efecto sólo cuando la aguja de hierro se coloca en la interfaz, y los electrodos pueden estar ambos dentro del mercurio, o bien, el electrodo de calomel en la disolución y el electrodo de platino dentro del mercurio. La figura 19 muestra el tipo de señal obtenida cuando: (A) ambos electrodos están dentro del mercurio; (B) ambos electrodos se encuentran en la disolución; y (C) el electrodo de calomel está en la disolución y el electrodo de platino está dentro del mercurio; y respectivamente el hierro se coloca: (I) en la disolución (II) dentro del mercurio y (III) en la interfaz mercurio/disolución.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

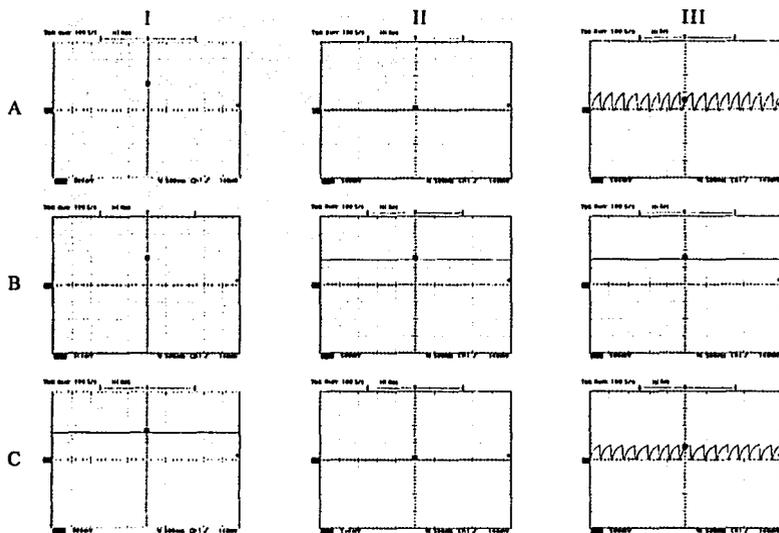


Fig. 19 A) Ambos electrodos están dentro del mercurio B) Ambos electrodos están en la disolución C) El electrodo de calomel está en la disolución y el electrodo de platino se encuentra dentro del mercurio: I) Fe en la disolución II) Fe dentro del mercurio III) Fe en la interfaz mercurio/disolución.

5.3 Resultados Experimentales y Análisis

Un conjunto de herramientas conceptuales y matemáticas de la dinámica química no lineal ^{25, 31} han sido desarrolladas en el pasado para analizar modelos y datos experimentales de sistemas no lineales, similar al que nosotros estudiamos aquí. Especialmente, las series temporales proporcionan información valiosa concerniente a la periodicidad de la señal. Un régimen periódico se caracteriza con dos parámetros: con la amplitud y el período de la oscilación. La evolución o la variación en el tiempo $f(t)$ es la serie de tiempo. En especial las series de tiempo dan información muy valiosa concerniente a la periodicidad de la señal. Una función periódica $f(t)$ puede representarse como una superposición de sus componentes

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

periódicas y la determinación de sus fuerzas relativas es el análisis espectral. Si $f(t)$ es periódica entonces el espectro es una combinación lineal de una frecuencia básica. Esta combinación lineal es la serie de Fourier. Si $f(t)$ no es periódica, el espectro está expresado en términos de un continuo de frecuencias. Tal representación espectral es la transformada de Fourier de $f(t)$. El módulo al cuadrado es el espectro de potencia de $f(t)$.

A continuación se analizará primero la serie temporal para el período y amplitud de la oscilación y se construirá el espacio fase correspondiente. Las siguientes figuras se refieren en el caso donde la concentración del oxidante en el sistema es de 15.5×10^{-3} moles/L, y lo usaremos para ejemplificar el mecanismo.

Cuando se observa el transcurso completo de la dinámica de extinción de la reacción "corazón de mercurio" se han observado distintos tipos de señales que se pueden resumir como los más importantes y que se muestran en la figura 20. Encontrándose una señal irregular en la etapa inicial denotada como (A), que evolucionada en el tiempo transformándose en una señal de periodo-1 de amplitud mayor (B), la que ha medida que transcurre el tiempo disminuye su amplitud y se incrementa su periodo (C), para tornarse en la etapa final en una señal de periodo entremezclado (4-3) en (D); para pasar a un período-3 (E) y finalmente a período-2 (F).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

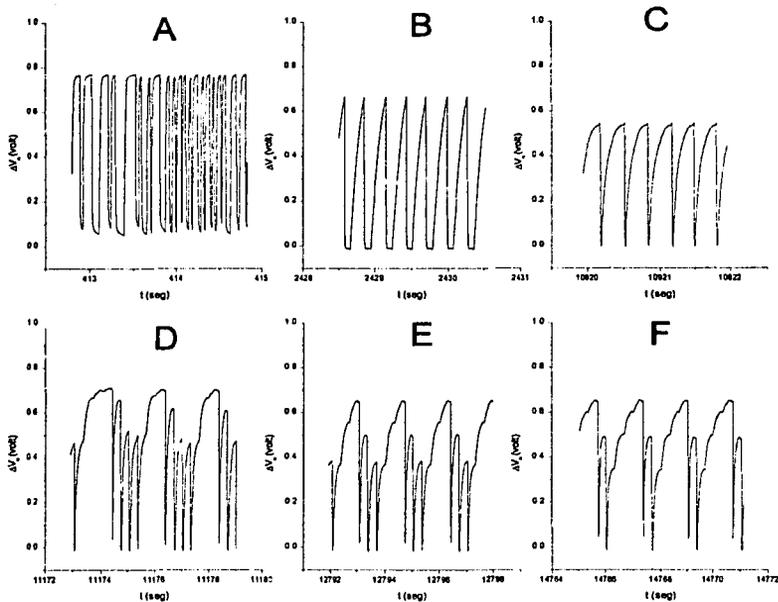


Fig. 20 A) Señal irregular, B) Señal de período-1 de amplitud de 650 mV, C) Señal de período-1 de amplitud de 500 mV, D) Señal de período-4 mezclado, E) Señal de período-3, y F) Señal de período-2.

La figura 21 muestra la reconstrucción del retrato fase (que es el espacio lleno con las trayectorias del sistema en un intervalo de tiempo definido) ($\Delta V(t)$, $\Delta V(t+\tau)$, $\Delta V(t+2\tau)$) con $\tau=30\mu s$ y un tiempo de retraso igual a 0.03 segundos en este caso equivalente aproximadamente al 10% del periodo, en donde las oscilaciones muestran órbitas irregulares y órbitas periódicas de ciclo límite de período: 1, 3 y 2. Estas señales son similares para todos los experimentos a excepción del cuadro (A) que se observa sólo en condiciones especiales, con una sensibilidad enorme a condiciones iniciales. Fuera de este intervalo, los experimentos son

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

reproducibles estadísticamente enseñando siempre las órbitas periódicas de ciclo límite de periodo 1, 3 y 2, con la misma dinámica de evolución, siendo sólo diferente el tiempo de duración de las órbitas de período 1, 3, y 2.

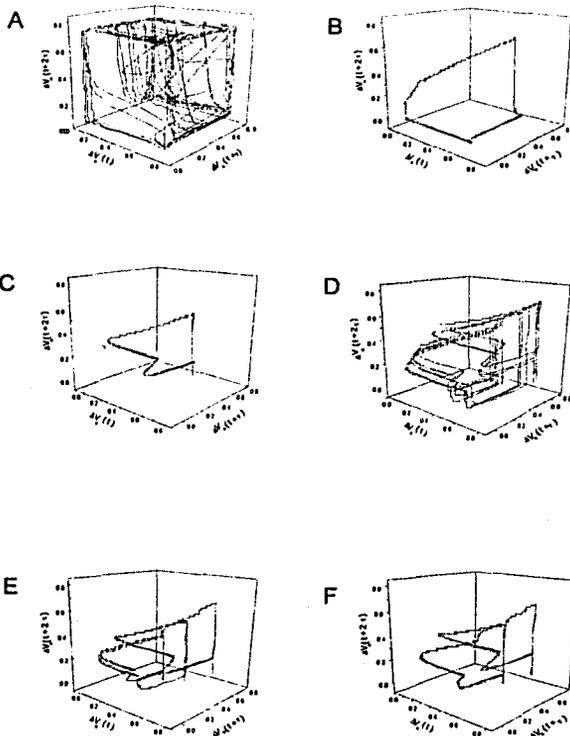


Fig. 21 (A) Órbita de período irregular (B) Órbita de período-1 de amplitud mayor (C) Órbita de período-1 de amplitud menor (D) Órbita de período-4 (E) Órbita de período-3 (F) Órbita de período-2.

La tabla 4 muestra un cuadro resumen, indicando el tiempo en el que ocurre un tipo de señal del potencial a través de un experimento, cuando se agregan inicialmente volúmenes variables de Ce^{4+} .

Tabla 4. Escala de tiempo en la que ocurren las diferentes señales del potencial, cuando se agregan volúmenes variables de $[Ce^{4+}] = 0.031 M$.

$[Ce^{4+}]$ (mL)	$[Ce^{4+}]$ en el sistema $\times 10^{-3}$ moles/L	Período Irregular (min)	Período-1 (min)	Período-3 (min)	Período-2 (min)
4	4.3	(-)	(0 - 50)	(62 - 64)	(67 - 75)
10	8.9	(-)	(0 - 60)	(65 - 95)	(105 - 108)
15	11.6	(0 - 1)	(5 - 110)	(127 - 150)	(155 - 250)
20	13.8	(0 - 30)	(32 - 140)	(145 - 150)	(152 - 160)
25	15.5	(0 - 30)	(36 - 175)	(180 - 185)	(195 - 240)
35	18.1	(0 - 1)	(2 - 225)	(246 - 275)	(290 - 315)
52.2	21.0	(-)	(70 - 350)	(351 - 395)	(427 - 435)
108.7	25.2	(-)	(17 - 570)	(650 - 658)	(660 - 705)

(-) : la señal no se observa.

Hemos graficado las diferencias de tiempo para los períodos 1, 3, 2 y se observa que existe una relación lineal entre la cantidad del oxidante añadido y el tiempo de duración de la órbita de período-1. Pero la relación es no lineal para las órbitas de período 3 y 2. La figura 22 muestra las gráficas correspondientes a los tiempos de duración de las órbitas de período 1, 3, y 2 en función de la cantidad agregada de oxidante, denotadas como A, B, y C respectivamente. La importancia de mostrar esta gráfica radica en el hecho de que existe una relación lineal entre la cantidad del oxidante Ce^{IV} y el período-1 lo que a su vez nos muestra que la aproximación de suponer más adelante que el período-1 está asociado la existencia de la especie química Hg_2^{2+} es bastante buena.

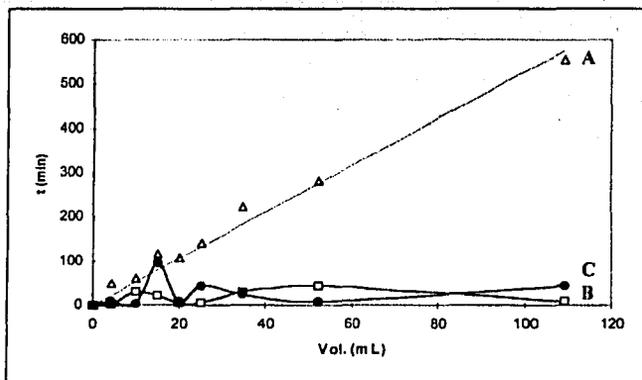


Fig. 22 Duración de las órbitas en función de la cantidad de oxidante añadida. (A) Para órbitas de período-1 (B) Para órbitas de período-3 y (C) Para órbitas de período-2.

Cuando el sistema evoluciona en el tiempo, sin perturbación externa, y los fenómenos de difusión de las especies químicas están reguladas por la auto-agitación propia de la reacción misma, se observa en todos los experimentos un tiempo de paso paulatino entre el ciclo límite de período-1 al de período-3. Se producen inestabilidades en el sistema en donde podemos encontrar órbitas con períodos que parecieran ser de 4 y fluctúan durante un tiempo pequeño, dando señales de período entremezcladas del tipo 4-3 o incluso 6-3, en donde la diferencia entre los períodos es pequeña, para finalmente observar claramente ciclos límite de período-3. Lo mismo sucede en el paso de órbitas de período 3 a 2, existiendo un tiempo de fluctuación entre períodos 3-2, para acabar en órbitas más puras de período-2.

La obtención de las señales irregulares se logran cuando el sistema produce una diferencia de potencial entre los 770 - 760 mV /ESC para el máximo y 50 - 10 mV/ESC para el mínimo respectivamente. Durante un intervalo de tiempo de aproximadamente 30 minutos se observan aparentemente todos los modos de oscilación que produce la reacción "corazón de mercurio". Estos modos de oscilación producen estructuras geométricas semejantes a la forma: triangular o de un corazón, círculo, pentágono, hexágono, estrellas de 8, y 16 puntas, etc. La figura 23 muestra algunos de estos modos de oscilación.

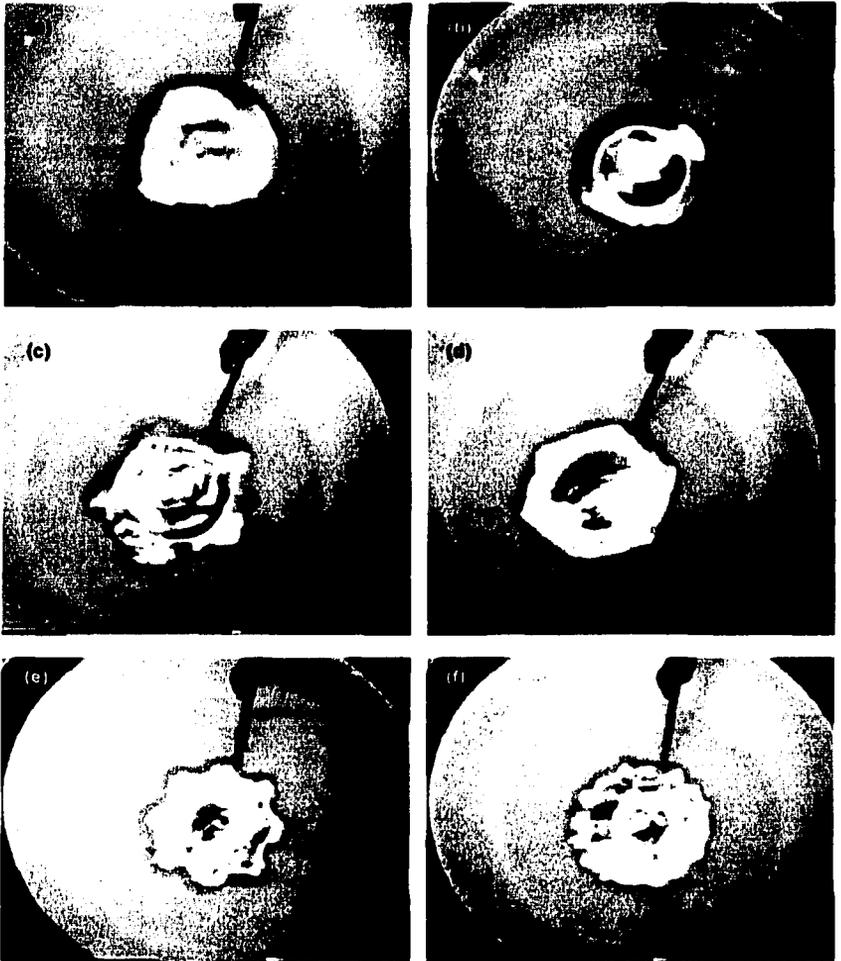


Fig. 23 Modos de oscilación semejantes a: (a) forma triangular o de corazón (b) círculo (c) pentágono (d) hexágono (e) estrella de 8 puntas y (f) estrella de 16 puntas.

Estos modos tienen diferentes frecuencias de oscilación que van desde los 3 a 9 Hz, observados experimentalmente con el osciloscopio. También se observa un flujo de corriente en sentido horizontal y para el caso del círculo existe un flujo de corriente en sentido vertical, de tal manera que la frecuencia de oscilación es tan grande en ambos sentidos que generan prácticamente un círculo perfecto de diámetro constante. La figura 24 (A_1 , A_2 , y A_3) muestra la serie de tiempo, el retrato fase y la transformada de Fourier (FT) respectivamente, para el intervalo 6.8 – 8.4 min. Puede observarse de estas figuras que el comportamiento parece ser aperiódico en la etapa inicial de su evolución.

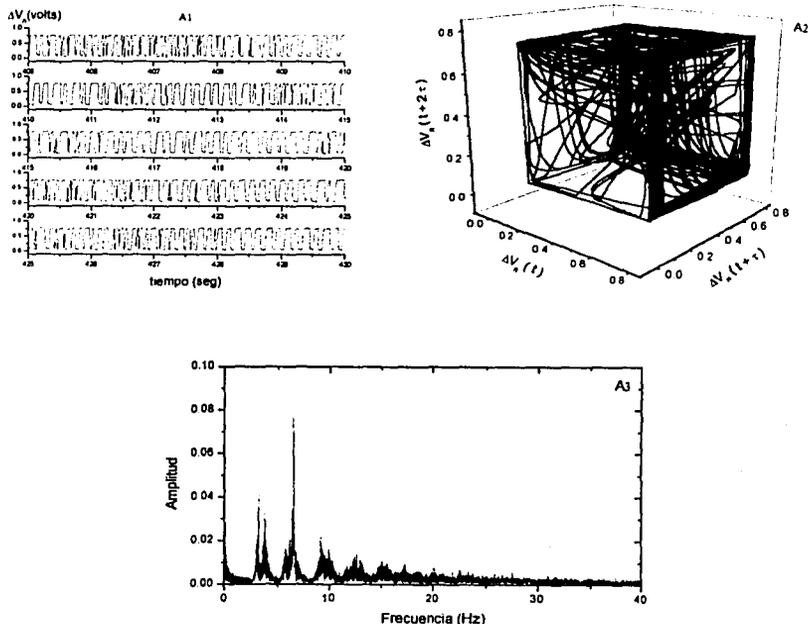


Fig. 24 (A_1) Serie de tiempo ΔV_n vs t , (A_2) espacio fase, y (A_3) transformada de Fourier para el intervalo de tiempo 6.8 – 8.4 min.

Después de los 30 minutos la señal evoluciona y se vuelve periódica, observándose oscilaciones de ciclo límite de período-1 por un intervalo de aproximadamente 160 minutos. En este caso los valores extremos de la amplitud de la oscilación se encuentra entre 660 y -0.01 mV/ESC. La figura 25 (B_1 , B_2 , y B_3) muestra la serie de tiempo, la representación del espacio fase y la transformada de Fourier respectivamente, para el intervalo de tiempo 40.5 - 42.2 min. Hay solamente una frecuencia asociada con este modo como lo indica la FT (figura 25 B_3) los picos correspondientes a la frecuencia $\omega_1 = 3.5598$ Hz y sus armónicos $2\omega_0$, $3\omega_0, \dots$

Se ha observado de la serie de tiempo que durante el tiempo en el cual la señal de período-1 persiste, la frecuencia decrece a $\omega_1 = 3.07$ Hz, es decir, el modo reduce la frecuencia. El máximo de la amplitud también decrece lentamente a 560 y el mínimo a -0.003 mV/ESC (figura 25 B_1).

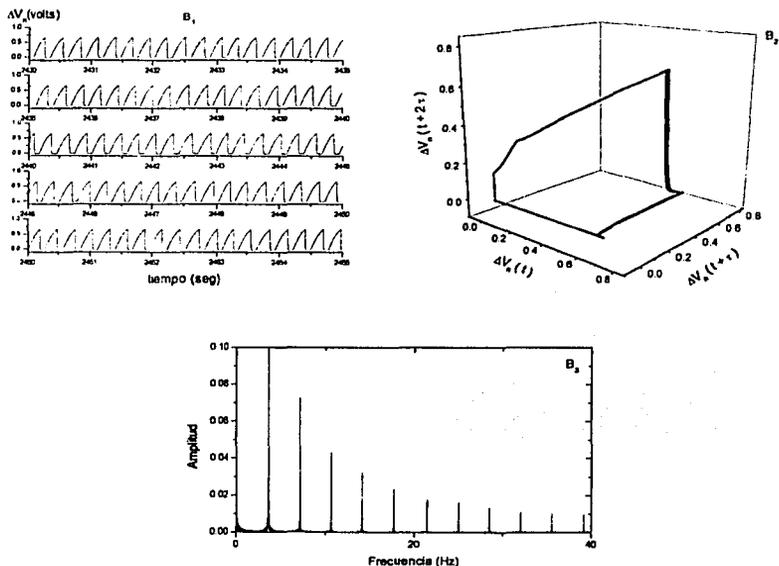


Fig. 25 (B_1) Serie de tiempo ΔV_n vs t , (B_2) espacio fase, y (B_3) transformada de Fourier para el intervalo de tiempo 40.5 - 42.2 min. Hay un ciclo límite de período-1 asociado con este intervalo de oscilación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Aproximadamente en los 140 minutos subsecuentes, la señal periódica disminuye su amplitud en forma paulatina, observándose que el tiempo de permanencia de la señal cerca de 0.0 volts (asociado con la cantidad de Hg a ser reducido) disminuye hasta reducirse a un punto, y la subida de potencial es más lenta (relacionado con la oxidación que es más lenta), (figura 26 C₁). Durante este período la cinética de las reacciones de oxidación son más lentas que las cinéticas de las reacciones de reducción.

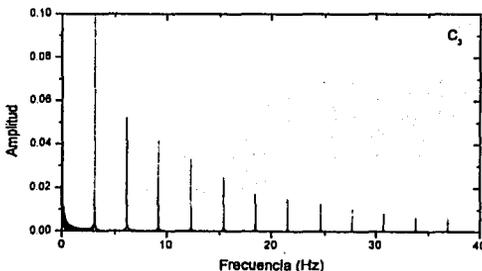
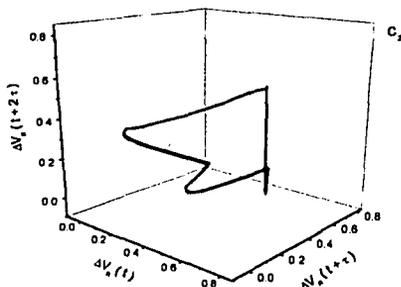
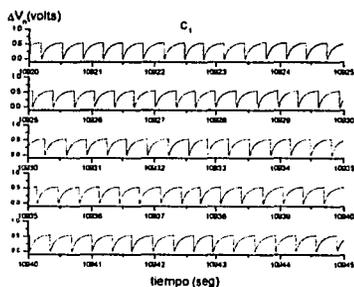


Fig. 26 (C₁) Serie de tiempo ΔV_n vs t, (C₂) espacio fase, y (C₃) transformada de Fourier para el intervalo de tiempo 182.0 – 183.7 min.

Quando la caída de potencial se ha reducido a un punto, empieza aparecer una segunda señal de amplitud y período mayor. Esta señal se estabiliza en un tiempo muy corto como señal de período-4 (figura 27 D₁), pero cuando se reconstruye el atractor se observa hasta una órbita de ciclo límite de período-6, como muestra la figura 27 D₂.

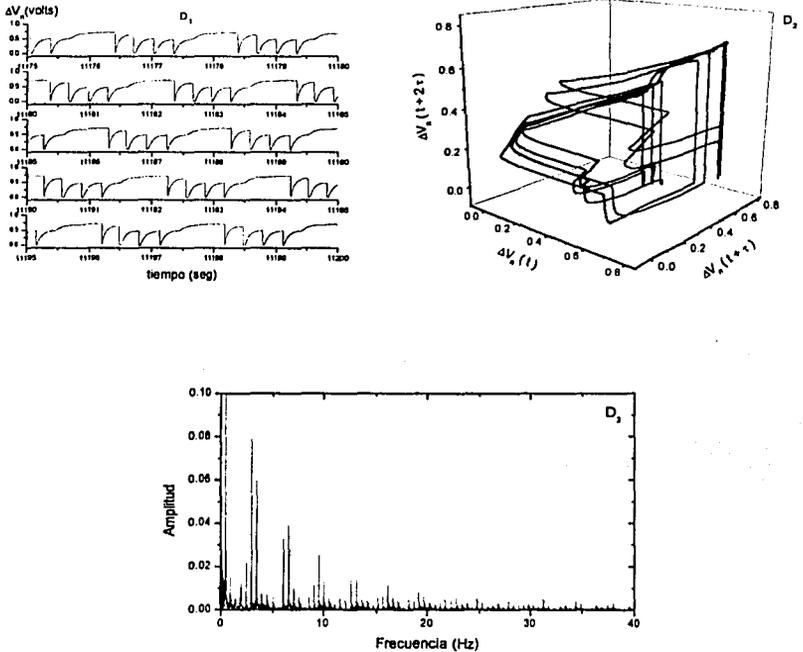


Fig. 27 (D₁) Serie de tiempo ΔV_n vs t, (D₂) espacio fase, y (D₃) transformada de Fourier para el intervalo de tiempo 186.2 – 187.9 min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El sistema oscila por otros 45 min hasta dar origen a un atractor de período-3. En este caso la FT (figura 28 E₃) muestra picos correspondientes a 3 frecuencias independientes ($\omega_1 = 0.4942$ Hz, $\omega_2 = 0.5019$ Hz, $\omega_3 = 3.0270$ Hz,) y la combinación lineal de ellos.

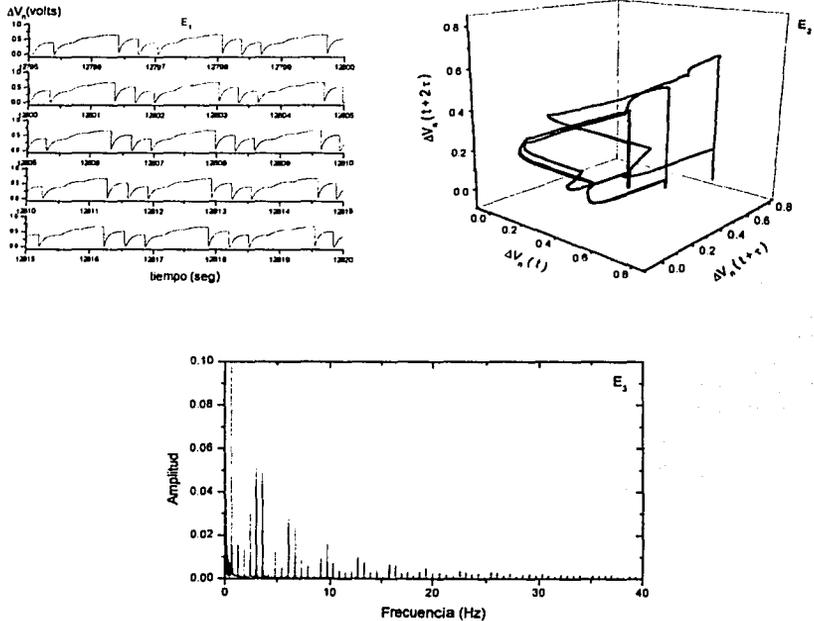


Fig. 28 (E₁) Serie de tiempo ΔV_a vs t, (E₂) espacio fase, y (E₃) transformada de Fourier para el intervalo de tiempo 213.2 – 214.9 min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Finalmente, el sistema toma los próximos 33 min para llegar al atractor de período-2 (figura 29 F_2). Nuevamente el análisis de la FT (figura 29 E_3) muestra picos correspondientes a 2 frecuencias independientes ($\omega_1 = 0.5946$ Hz, $\omega_2 = 2.3938$ Hz) y la combinación lineal de ellas. El máximo y el mínimo para los dos picos mostrados en la figura 29 F_1 son 650, 490 mV/ESC y 45, -10 mV/ESC, respectivamente.

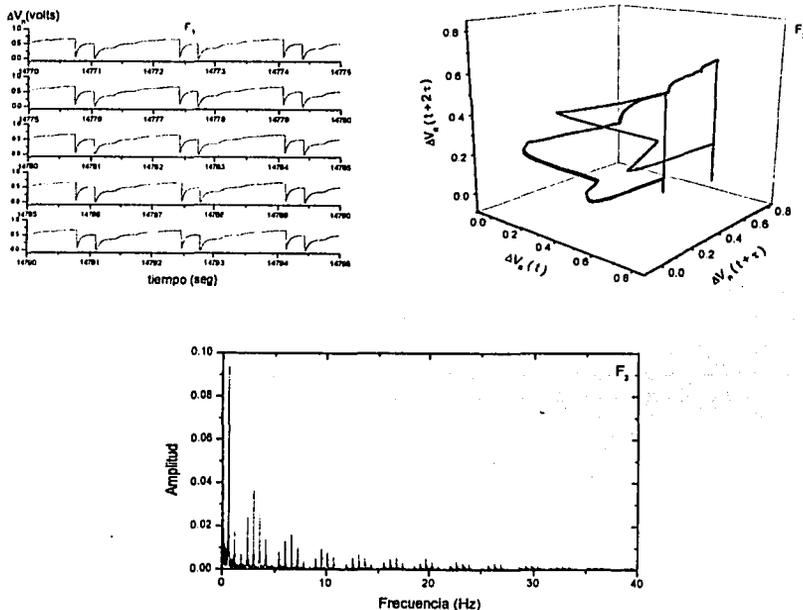


Fig. 29 (E_1) Serie de tiempo ΔV_n vs t , (E_2) espacio fase, y (E_3) transformada de Fourier para el intervalo de tiempo 246.1 - 247.8 min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La figura 30 muestra el cambio de aperiódico a período-1 (figura 30a), de período-1 a período-3 (figura 30b), y de período-3 a período-2 (figura 30c). Como se ve en los dos primeros casos el paso de un atractor periódico a otro es abrupto pero en la transición de período-3 \rightarrow período-2 hay señales mezcladas de diferentes períodos por algunos minutos antes de que el período-2 finalmente se establezca. Esta figura muestra que las oscilaciones son muy regulares y no son interrumpidas por fases de desorden como una transición de intermitencia.

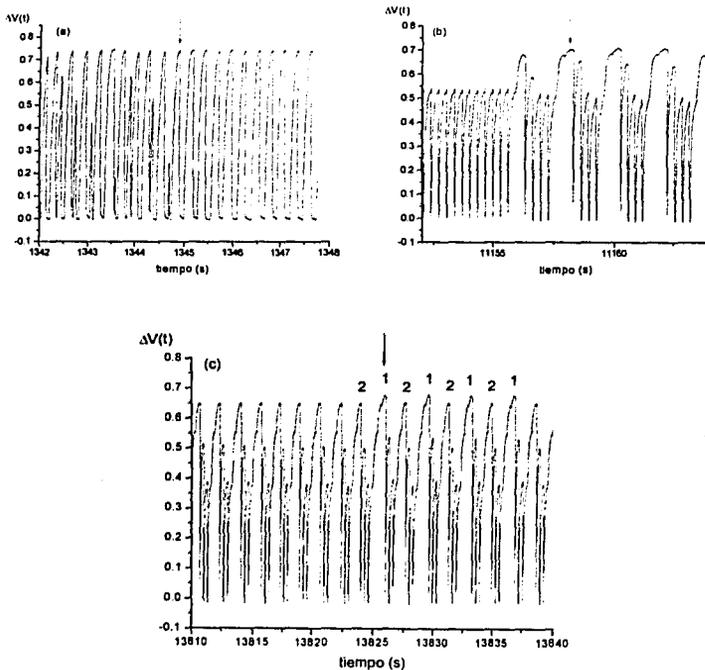


Fig. 30 (a) Transición de aperiódico a período-1, (b) transición de período-1 a período-3, (c) transición de período-3 a período-2, los números sirven para distinguir entre dos períodos mezclados. En todos los casos las flechas indican el comienzo de la transición.

Después de 265 min la reacción se detiene, la señal de potencial oscilante desaparece y un potencial constante de 700 mV se establece, correspondiente al valor de potencial inicial del sistema constituido por Hg/ H₂SO₄ 6M /electrodos, es decir, el sistema antes de agregar el oxidante y llevarse a cabo la reacción con hierro metálico.

En conclusión, el sistema sufre oscilaciones inicialmente aperiódicas, a medida que la reacción transcurre el sistema se vuelve periódico mostrando oscilaciones de período-1, período-3 y período-2. El comportamiento oscilante en cada intervalo de tiempo está amortiguado. Cabe señalar, sin embargo, que la notación común de período-2, período-3, etc., para las oscilaciones en sistemas no lineales se refiere a oscilaciones con frecuencias fijas y esos términos son comúnmente asociados a Secuencias Universales, que no es el caso del experimento presente. Las oscilaciones amortiguadas separadas por períodos inmóviles intermitentes es lo que se llama estallido (bursting) y las transiciones descritas anteriormente podrían conectarse con bifurcaciones subcríticas de Hopf. (En la bifurcación subcrítica de Hopf, el estado estable del sistema mantiene su estabilidad pero se rodea de un par de ciclos límites, siendo el ciclo límite interno inestable, y el ciclo límite externo estable. Tal situación da lugar a una biestabilidad entre el estado estable y el estado oscilatorio estable).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.4 Producción de Hg_2^{2+} mediante irradiación- γ para elucidar mecanismo de reacción.

Para demostrar que las especies de mercurio son las responsables de las oscilaciones, se efectuó la reacción sin agregar oxidante, generando *in situ* especies de mercurio por irradiación⁶⁸ del mercurio metálico en medio de ácido sulfúrico³⁹ 6 M.

Para irradiar el sistema $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{acuoso})$ se utilizaron rayos gamma de ^{60}Co provenientes de un fuente Gammabeam 651 PT, con una intensidad de dosis de 1.8 kGy/hr determinada mediante dosimetría de Fricke. Para identificar las especies que se producen mediante espectrofotometría de UV/VIS, se utilizó un equipo Perkin Elmer Serie 553, con un barrido de longitud de onda entre 600 y 190 nm.

Primero, se realizaron las curvas de calibración para el mercurio(I), mercurio(II) y hierro(III) en medio de ácido sulfúrico 6 M. El hierro(II) no absorbe en la región de UV/VIS. Se estimaron los coeficientes de extinción molar, cuyas unidades son $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, siendo para el Hg(I) en $\lambda_{240\text{ nm}} = 1416$, para el Hg(II) en $\lambda_{199\text{ nm}} = 16995$ y para el Fe(III) en $\lambda_{300\text{ nm}} = 3008$, en la región lineal a 298 K. Los picos de absorción a 240 y 202 nm caracterizan al Hg(I) y se pueden estimar concentraciones entre $(1.0 - 3.5) \times 10^{-4}$ M. El pico de absorción a 199 nm y su forma permiten determinar concentraciones de Hg(II) entre $(2.2 - 8.9) \times 10^{-5}$ M, luego hay un corrimiento a 292 nm para concentraciones mayores. Para el caso del Fe(III) hay un corrimiento del pico de 300 nm a concentraciones mayores a 3.3×10^{-4} M. La figura 31 muestra los espectros de absorción correspondientes para las especies químicas Hg(I), Hg(II) y Fe(III).

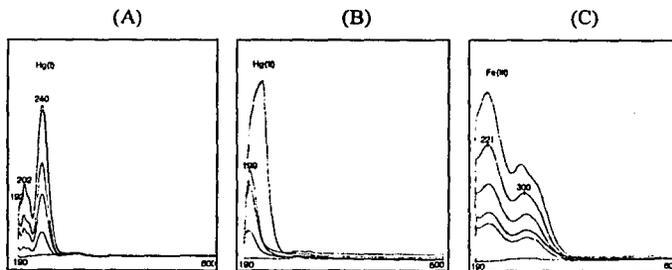


Fig. 31 (A) Curva de calibración para Hg(I), (B) Curva de calibración para Hg(II), y (C) Curva de calibración para Fe(III). La escala de absorbancia es de 0 - 3.

Segundo, se estudió la estabilidad del sistema $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{acuoso})$ y se observó que el oxígeno atmosférico oxida al mercurio(0), produciendo pequeñas cantidades de mercurio(I) del orden de $(1.0 - 1.3) \times 10^{-4}$ M. El espectro de absorción de la figura 32 muestra la producción de mercurio(I) en función del tiempo, sin agregar oxidante. La obtención del espectro se realizó cada hora.

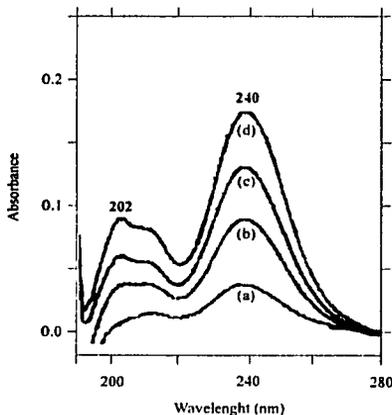
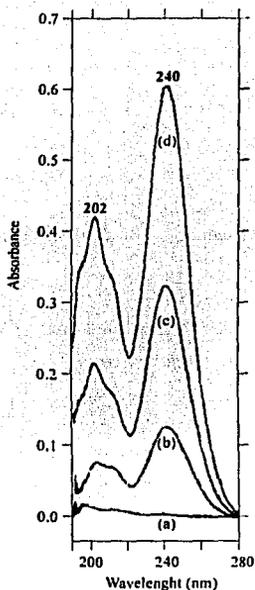


Fig. 32 Espectro de absorción del sistema $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{acuoso})$. (a) Espectro del sistema 15 minutos después. (b) Adquisición del espectro 1 hora después. (c) 2 horas después, y (d) 3 horas después.

Tercero, se irradió el sistema $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{acuoso})$ a diferentes dosis, para determinar las especies de mercurio que se producen. La figura 33 muestra el espectro de absorción de la muestra sin irradiar e irradiada a diferentes dosis, observándose que entre una dosis de 150-450 Gy sólo se forma la especie Hg(I) .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 33 (a) Espectro de absorción de la muestra sin irradiar del sistema constituido por 8 ml de mercurio metálico cubierto con 25 ml de H_2SO_4 6 M, (b), (c) y (d) Espectros del sistema irradiado a una dosis de 150, 300 y 450 Gy respectivamente.

Al efectuar la reacción con hierro metálico se observaron oscilaciones periódicas con un tiempo total de reacción de 2 minutos para la dosis de 150 Gy. Al incrementar la concentración *in situ* de la especie $Hg(I)$ aumentó el tiempo de reacción, obteniéndose oscilaciones por casi 7 horas para una dosis de 900 Gy. La amplitud de la órbita periódica en la primera fase varió entre 380-320 volts y la cinética de las oxidaciones fue muy lenta con un tiempo de 5.00 segundos. Sin embargo, en términos generales presentó el mismo patrón de comportamiento que cuando se trabaja agregando oxidante, observándose las órbitas de periodo 1 y órbitas de periodo 3 y 2 en la fase final de la reacción, como muestra la figura 34.

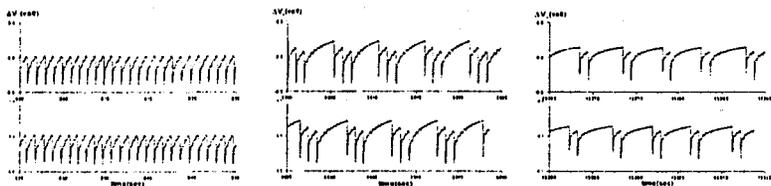


Fig. 34 El potencial del mercurio muestra oscilaciones de período-1, seguida por oscilaciones de período-3 y finalmente de período-2. (Método II).

Estas observaciones permiten establecer que la radiación ionizante no afecta la dinámica de extinción, pero si incrementa la vida media de esta reacción.

Cuarto, para asegurar que el mercurio(I) es el responsable de las oscilaciones se efectuó la reacción agregando una punta de espátula de la sal estándar de sulfato mercurioso al sistema Hg^0/H_2SO_4 (acuoso), y se efectuó la reacción con hierro(0) siguiendo la reacción cada 15 minutos. La figura 35 muestra la reacción hasta que las oscilaciones se detienen. Los espectros (b), (c), (d) y (e) muestran los picos de absorción correspondientes a $Hg(I)$. A partir de (f) se observa que se produce Hg

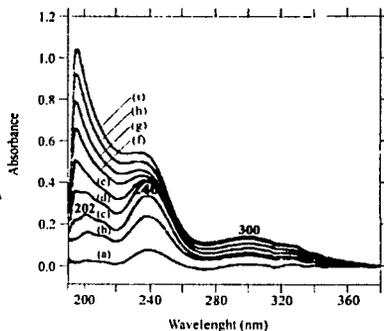


Fig.35 (a)Espectro de absorción del sistema $Hg(0)$ en medio de ácido sulfúrico + una concentración de la sal estándar de sulfato mercurioso. (b) Reacción con hierro metálico a los 15 min, (c) 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min, (f) 75 min, (g) 90 min, (h) 105 min, y (i) 120 min.

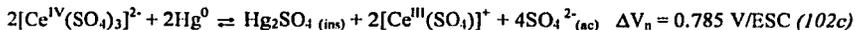
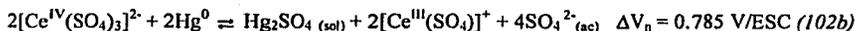
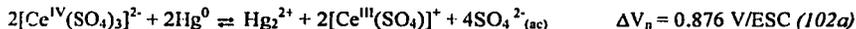
TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Finalmente, se repitió la reacción agregando una pequeña cantidad de la sal estándar de mercurio(I), se dejó oscilar durante un tiempo, y se agregó una cantidad necesaria de la sal estándar de mercurio(II) para detener las oscilaciones.

5.5 Mecanismo de Reacción para la Reacción “Corazón de Mercurio”.

Para proponer el mecanismo de reacción se consideró sólo la especie inestable del mercurio, que en este caso es el mercurio(I) en tres formas: como ión libre Hg_2^{2+} , como especie molecular correspondiente al precipitado de sulfato mercurioso o film o película y se propuso la especie molecular de sulfato mercurioso que nosotros llamamos soluble. Esta última, permite de manera inmediata establecer el equilibrio, mediante una mayor solubilización o precipitación del Hg_2SO_4 , al producirse cualquier cambio en la concentración de Hg_2^{2+} . Se estableció una asociación de las especies químicas con las diferentes señales obtenidas en el transcurso de la reacción química, considerando las oscilaciones de los diferentes periodos. Se construyó el mecanismo basado en los potenciales de electrodo de reducción formal en medio ácido.

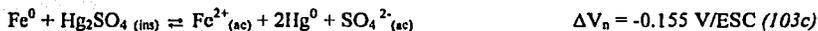
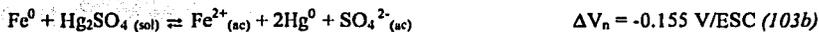
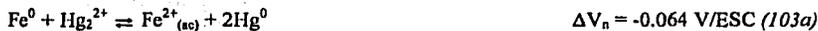
(i) *Oscilaciones iniciales y de período-1.* El oxidante Ce^{IV} reacciona con el mercurio metálico (referido a continuación como Hg^0) de acuerdo a las siguientes reacciones:



Aquí Hg_2^{2+} es el ión libre en disolución, $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{sol})$ es la especie molecular denominada sulfato mercurioso soluble, y $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{ins})$ es la especie molecular precipitada o formando película, llamada sulfato mercurioso insoluble. A cualquiera de estas 3 especies la hemos denotado como $\text{Hg}(\text{I})$. Las tres reacciones señaladas anteriormente ocurren en forma paralela con

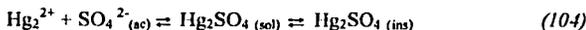
cinéticas diferentes dando por resultado un potencial de equilibrio del sistema de acuerdo con los valores experimentales.

Las reacciones de reducción correspondientes son (el Fe metálico se denotó como Fe^0):



Cabe señalar que los valores teóricos calculados para las ecuaciones 1 y 2 se hicieron utilizando la ecuación de Nerst con los potenciales normales estándares para cada sistema como se reporta en la literatura, correspondientes a disoluciones acuosas en medio de H_2SO_4 0.5M. Estrictamente debe hacerse una corrección correspondiente a disoluciones en medio de H_2SO_4 6M. Sin embargo, los potenciales en sulfúrico 6 M no se encuentran disponibles en la literatura y su determinación está más allá del alcance este trabajo. Así, los valores de potencial teórico determinados anteriormente y en las próximas ecuaciones pueden compararse sólo cualitativamente con nuestros valores.

Se ha observado la presencia del precipitado durante todo el intervalo de tiempo inicial, pero en el intervalo final no se percibe la película sobre el mercurio metálico. La formación de la especie $\text{Hg}_2\text{SO}_4_{(sol)}$ permite el establecimiento del equilibrio entre la especie iónica libre de mercurio en solución y el sulfato mercurioso insoluble:

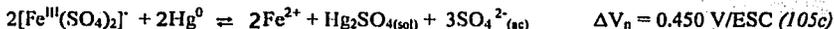


A medida que el tiempo progresa, el equilibrio se desplaza hacia la parte izquierda de la reacción (104) de tal manera, que son consumidos tanto el sulfato insoluble como el soluble, y solamente ocurren las reacciones de óxido-reducción representadas en las ecuaciones (102a) y

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(103a), hasta que el periodo-1 se estabiliza. Esto concuerda con los valores experimentales de $V \approx 770 \text{ mV/ESC}$.

(ii) *Oscilaciones de periodo-3*. Cuando el Ce^{IV} se ha consumido totalmente, un segundo oxidante cobra importancia, este es el oxígeno presente en disolución, el cual reacciona con el Hg^0 . A su vez, en el sistema se ha estado acumulando el mercurio(II), (tercer oxidante), quién también reacciona con el mercurio(0) y finalmente la concentración creciente de la especie hierro(III), (cuarto oxidante), que puede también reaccionar con el mercurio(0). Las tres reacciones de oxidación para la señal de periodo-3 representadas por las ecuaciones químicas son:



Las reacciones de reducción correspondientes son:

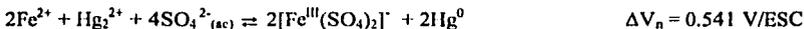


El Hg^{2+} se ha denotado también como mercurio(II). El Fe^{III} por otra parte es producido por la reacción entre el hierro metálico y el medio de ácido sulfúrico, produciendo sobre la superficie H_2 gaseoso. La especie de hierro(II) producida por esta reacción, actúa como agente reductor reduciendo al mercurio(I) a mercurio(0) generando el hierro(III). Las reacciones ocurridas se representan mediante las ecuaciones (107) y (108):



Los potenciales determinados anteriormente también están de acuerdo con los valores obtenidos experimentalmente.

(iii) *Oscilaciones de periodo-2.* Solamente se producen las reacciones de oxidación (105a), (105b) y las reacciones de reducción respectivas (106a) y (106b). Se piensa que la generación de mercurio(I) mediante la vía del cuarto oxidante $\text{Fe}^{\text{III}} = \text{O}_{x4}$ ya no ocurre, puesto que después de un tiempo la $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ permanece constante, como se observa en el espectro de UV/VIS. Esto se cree que se debe a que la reacción:



ya no se produce. De tal manera que ahora la concentración de Hg_2^{2+} crece hasta que supera la producción de mercurio(I), siendo así que $[\text{Hg}_2^{2+}] \gg [\text{Hg}_2^{2+}]$.

A continuación se describe con palabras, lo representado anteriormente mediante ecuaciones químicas. Se cree que el mercurio(0) reacciona con agentes oxidantes de acuerdo a la fuerza de oxidación de éstos. Para este caso reacciona primero con el Ce(IV). Cuando el primer oxidante se acaba completamente reacciona con el oxígeno(0) disuelto en disolución acuosa, luego con Hg_2^{2+} , cuando la concentración de éste aumenta y finalmente con el hierro(III) formado. Para explicar la observación que la masa de mercurio metálico inicial casi no varía, se propone que a su vez el mercurio(I) formado se reduce a mercurio(0) con los reductores Fe^0 , Fe^{2+} e H_2 , también de acuerdo a la fuerza de reducción y concentración *in situ* de estas especies.

En la etapa inicial el Ce^{4+} , debido a su fuerza oxidante puede producir las especies mercurio(I) y mercurio(II). En el primer lapso de tiempo sólo vemos la formación de mercurio(I), puesto que compiten la formación del mercurio(I) mediante una cinética lenta y la de mercurio(II) con una cinética rápida. Observándose sólo el mecanismo de cinética lenta. Es así,

que todo el posible mercurio(II) formado, al reaccionar con mercurio(0) se transforma en mercurio(I).

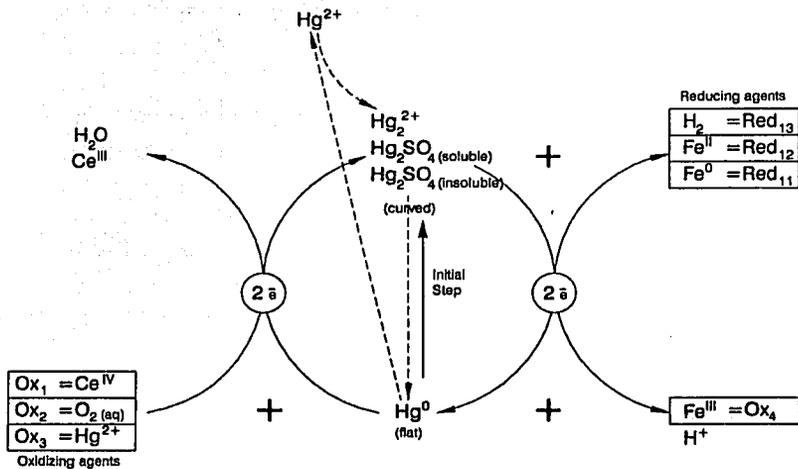
Cuando se agota el oxidante Ce^{4+} , el O_2 en disolución favorece la formación de la especie mercurio(II) mediante una cinética rápida, y entonces se produce una competencia en la producción de las especies mercurio(II) y mercurio(I).

El incremento de mercurio(II) en la disolución hace que éste a su vez reaccione con el mercurio(0) y produzca mercurio(I). Al mismo tiempo en el seno de la disolución se acumula suficiente Fe^{III} que es capaz de reaccionar con el mercurio(0), aumentando la cantidad de mercurio(I) suficiente para formar sulfato mercurioso soluble. Estas vías de producción de la especie mercurio(I) hace que cambie la dinámica del sistema. Es entonces cuando se observan los ciclos de periodo-3. Además, esta reacción de reducción del Fe^{3+} explica el por qué cuando la reacción deja de oscilar no se encuentra una gran cantidad de hierro(III), la que se comprueba mediante formación del complejo rojo con tiocianato que no es abundante.

Así, el sulfato mercurioso soluble formado, a su vez, reacciona con el hierro(II) que se genera *in situ* en forma continua mediante una cinética rápida para producir mercurio(0). Por lo tanto, este compuesto desaparece en el tiempo, produciéndose otro cambio en la dinámica de reacción, en donde se observan los ciclos de periodo-2.

Cuando la concentración de ión mercurio(II) es mayor que la concentración de ión mercurio(I), la reacción deja de oscilar.

Esto se puede resumir en el esquema 1, el cual representa un probable mecanismo de reacción, y el cual se ha construido con base en la escala de potenciales normales de reducción en disolución ácida y retomando la idea propuesta por Avnir².



Esquema 1. Mecanismo probable de reacción para la reacción "corazón de mercurio".

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

6. CONCLUSIONES

Demostramos experimentalmente que las oscilaciones del sistema "corazón de mercurio" son inducidas por reacciones químicas que ocurren en la interfaz Hg/disolución generando mercurio(I) en la forma de ión libre Hg_2^{2+} o en la forma molecular ya sea como sulfato mercurioso soluble o sulfato mercurioso precipitado o película. Propusimos la presencia de la especie $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{soluble})$ la cual permite el establecimiento del equilibrio entre las especies iónicas libres en disolución y el sulfato mercurio insoluble a través de la ecuación (104).

Desde el punto de vista electroquímico, los pares $\text{Hg}^0/\text{Hg(I)}$, $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ generan un campo eléctrico que afecta la tensión superficial y produce modos de oscilación. Los modos de oscilación son función de los valores de la diferencia de potencial global entre las reacciones químicas. Cuando las especies químicas involucradas producen una diferencia de potencial entre 770 y 760 mV/ESC, la señal de voltaje producido es irregular y aparentemente aparecen todos los modos intrínsecos de oscilación de la reacción. En este caso los modos de oscilación son corazón, círculo, pentágono, hexágono, y estrellas de 8 y 16 puntas como se muestran en la figura 23. Se tiene conocimiento que estos modos de oscilación diferentes no han sido publicado.

El estudio se realizó con altas concentraciones de ácido, se muestra que existe una transición entre tres regímenes los cuales corresponden a ciclos límites de periodo-1, -3 y -2 (oscilaciones amortiguadas). Para estos regímenes se propusieron reacciones de óxido-reducción, ecuaciones (102)-(106), donde el potencial calculado para cada máximo concuerda con los valores experimentales. La dinámica oscilatoria de la reacción "corazón de mercurio" se extingue, es decir, las oscilaciones se detienen cuando la $[\text{Hg(II)}] \gg [\text{Hg(I)}]$. Se piensa que la secuencia de estas transiciones no es universal y depende de la concentración específica de los reactantes, como se ha hecho notar antes, y podría interpretarse en términos de una bifurcación subcrítica de Hopf. El estudio de la naturaleza de estas transiciones merece un examen más profundo.

Finalmente, hemos demostrado que la radiólisis gamma del Hg^0 en medio de ácido sulfúrico 6 M, en aire, genera especies primarias oxidantes que provocan la oxidación del mercurio(0) a mercurio(I), de tal manera, que puede decirse que los rayos γ y de ^{60}Co inducen la

generación de movimiento. Esta investigación abre una perspectiva a la química de radiaciones en el estudio de reacciones oscilantes favoreciendo que el tiempo de reacción se incremente, por la generación *in situ* de la especie que produce la oscilación, y los radicales libres con propiedades oxidantes y de vida media larga englobados en el mercurio metálico, mantienen la producción de mercurio(I) por un tiempo mayor, después de irradiar. Parte de estos resultados están consignados en una publicación internacional.¹³

Existen todavía muchas preguntas en el estudio de la reacción "corazón de mercurio", por ejemplo la naturaleza de las transiciones entre los diferentes regímenes, su secuencia, el papel exacto de las concentraciones de las diversas especies. Para ello, como continuación de este trabajo, se podría determinar *in situ*, mediante espectrofotometría UV/VIS con una sonda para líquidos, la variación de las concentraciones de las especies Hg_2^{2+} y Fe^{3+} , en la parte final de los modos periódicos de la reacción "corazón de mercurio", en dos formas:

- a) Agregando una concentración inicial conocida de la sal estándar de mercurio(I). Esto con la finalidad de encontrar las ecuaciones dinámicas que modelen el sistema y
- b) Produciendo una concentración inicial conocida de Hg_2^{2+} mediante irradiación gamma, con objeto de realizar un estudio comparativo entre los sistemas irradiado y sin irradiar.

Otra posibilidad es estudiar la influencia de la geometría del metal en la reacción, para predecir la forma del movimiento que presentará la reacción durante el tiempo que dura la señal irregular. También, se podría analizar la posibilidad de encontrar evolución espacial en la reacción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

7. REFERENCIAS

1. Attix, F.H. and Roesch, W.C. "Radiación Dosimetry" Volume II. Instrumentation. Second Edition 1986, Academic Press, New York.
2. Avnir, D. "Chemically Induced Pulsations of Interfaces: The Mercury Beating Heart". J. Chem. Ed. 1989, 66 (3), 211-212.
3. Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H. and Mendham, J. "Vogel'S Textbook of Quantitative Inorganic Analysis". Fourth Edition; Longman: London and New York, 1978, 366 - 367.
4. Boissonade, J. and De Kepper, P. J. Phys. Chem. 1980, 84, 501.
5. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. 1948, 52, 24.
6. Bray, W. C. "A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and its Relation to Catalysis". J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, 1262-1267.
7. Bredig, G. Und Weinmayr, J. " Eine Periodische Kontaktkatalyse". Zeitschrift For Physikalische Chemie 1903, 42, 601-611
8. Castillo-Rojas, S. y Herrera, J. J. E.. Reacciones Químicas Oscilantes. Transparencia de color. VI Concurso Nacional de Fotografía Científica. Galería de Arquitectura Anexa Facultad de Arquitectura. Exposición de Material, UNAM, Noviembre 26, 1991.
9. Castillo-Rojas, S. y Herrera, J. J. E. "Un Programa de Prácticas Sobre Reacciones Oscilantes". Anuario Latinoamericano de Educación Química II(V) 1992, 263 - 278.
10. Castillo-Rojas, S.; Landeros, J.C.; Negrón-Mendoza, A. and Navarro-González, R. "Radiation-Induced Reactions in Aqueous Formaldehyde Relevant to Cometary Chemistry". Adv. Space Res. 1992, 12(4), pp. (4)57 - (4)62.
11. Castillo-Rojas, S., González, J.L., Talanquer, V. and Burillo G. Experimental Evidence of the Chaotic Regime in the Beating Mercury Heart. V Congreso de Química de América del Norte, Cancún, Quintana Roo, México. Noviembre 11-15, 1997.
12. Castillo-Rojas, S.; González, J. L.; Talanquer, V and Burillo, G. Time-Series Analysis of the Oscillations in the Mercury Beating Heart Reaction. 5th Experimental Chaos Conference, Orlando, Florida. Junio 28 - julio 1, 1999.

13. Castillo-Rojas, S., González-Chávez J. L., Vicente, L., and Burillo, G. "Study of the Dynamics of the Mercury Beating Heart Reaction in Acid Solution and in the Presence of γ -Radiation". *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8038-8045.
14. Clarke, B.L. *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 1481.
15. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C.A.; Bochmann, M. "Advanced Inorganic Chemistry" John Wiley & Sons, Inc. New York. **1999**, 601- 604, 614, 1125-1126.
16. Draganic, I.G. and Draganic, Z.D. "The Radiation Chemistry of Water", Academic Press: New York, **1971**, 345 - 345.
17. Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*. Fourteenth Edition. McGraw-Hill, Inc. **1992**, 8.126, 8.129 y 8.130.
18. Degn, H. "Oscillating Chemical Reactions in Homogenous Phase" *J. Chem. Ed.* **1972**, (49) 5, 302-307.
19. De Kepper, P. ; Kustin, K. and Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2133.
20. Dolnik, M.; Epstein, I. R. " A Coupled Chemical Burster: The Chlorine Dioxide-Iodide Reaction in Two Flow Reactors". *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1149.
21. Epstein, I. R.; Kustin, K.; De Kepper, P. and Orbán, M. "Oscillating Chemical Reactions". *Sci. Amer.* **1983**, 112 -123, march.
22. Epstein, I. R. "Patterns in Time and Space Generated by Chemistry". *Chem. Eng. News* **1987**, 65(13), 24-36.
23. Epstein, I. R. "Nonlinear Oscillations in Chemical and Biological Systems". *Physica D* **1991**, 51, 152 - 160.
24. Epstein, I. R. y Showalter, K. "Nonlinear Chemical Dynamics : Oscillations, Patterns, and Chaos". *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13132-13147.
25. Epstein, I. R. ; and Pojman J. A. "An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics", Oxford University Press. **1998**.
26. Farhataziz, and Rodgers, M. A. J. "Radiation Chemistry. Principles and Applications. VCH Publishers, Inc. New York, **1987**.
27. Field, R. J. Körös, E and Noyes, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8649.
28. García-Reimbert, C., Castillo-Rojas, S y Herrera J.J.E.. *La Reacción de Belousov Zhabotinsky. El Tercer Coloquio de Sistemas Dinámicos. Departamento de Matemáticas, Facultad de Ciencias, UNAM. Septiembre 24, 1991.*

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

29. García-Reimbert, C., Castillo-Rojas, S y Herrera, J.J.E. La Reacción de Belousov-Zhabotinsky. Caos y Sistemas Dinámicos. Memorias de Coloquios. Departamento de Ciencias Básicas. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Unidad de Azcapotzalco. 1ª edición 1994.
30. Glasstone, S. y Sesonske, A. "Ingeniería de Reactores Nucleares". Editorial Reverté, S.A. Barcelona, 1975.
31. Gray, P. y Scott, S.K. "Chemical Oscillations and Inestabilities". Oxford University Press, New York, 1990.
32. Györgyi, L.; Varga, M.; Körös, E.; Field, R. J. and Ruoff, P. J. "Simulations of the Iodide Perturbed Uncatalyzed Belousov-Zhabotinskii Oscillator with 1-Hydroxy-4-(2-(methylamino)propyl)benzene". J. Phys. Chem. 1989, 93, 2836 - 2842.
33. Hastings, S. P. y Murray, J. D. "The Existence of Oscillatory Solutions in the Field-Noyes Model for the Belousov-Zhabotinskii Reaction". Siam J. Appl. Math. 1975, 28(3), 678 - 688.
34. Heathcote, H. L. "Vorläufiger Bericht über Passivierung, Passivität und Aktivierung des Eisens". Zeitschrift For Physikalische Chemie 1901, 37, 368-384.
35. Hedges, E. S. "Periodic Physico-Chemical Phenomena". Nature 1931, 128 (3227), 398-401.
36. Herrera J., y Castillo-Rojas S. Description and Analysis of the Beating Mercury Drop. II Latin-American Symposium On Fluid Mechanics And Applications. Guanajuato, México. Noviembre 16-19, 1992.
37. Hirniak, J. "Zur Frage der Periodischen Reaktionen". Zeitschrift For Physikalische Chemie 1910, 76, 675-680.
38. Hoff, H. E.; Geddes, L. A.; Valentinuzzi M. E. and Powell T. "Kühne's Artificial Heart: Physicochemical Models of Random And Regulated Automaticity". Cardiovascular Research Center Bulletin, 1971, IX (3), 117 - 129.
39. Jiang, P.; Katsumura, Y.; Nagaishi, R.; Domae, M.; Ishikawa, K.; Ishigure, K. y Yoshida, Y. "Pulse Radiolysis Study of Concentrated Sulfuric Acid Solutions" J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992, 88(12), 1653-1658.
40. Keizer, J.; Rock, P. A. and Lin, S. "Analysis of the Oscillations in Beating Mercury Heart Systems". J. Am. Chem. Soc. 1979, 101(19), 5637-5649.

41. Kim, C.W.; Yeo, I.H. and Paik, W. K. "Mechanism of the Mercury Beating Heart: An Experimental Study of the Electrochemical-Mechanical Oscillator". *Electrochimica Acta*, **1996**, 41 (18), 2829-2836.
42. Krishnaratnam, M.; Viswanathan, B. and Ramaswamy, R. "Perturbation in Bromate Oscillators by Gamma Irradiation" *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, 55, 668 - 673.
43. Krishnaratnam, M.; Sudhakar Rao, K. R.; Viswanathan, B. and Ramaswamy, R. "Effect of Gamma-Irradiation on the Catalyzed Bromate Oscillator". *J. Rad. Nu. Chem. Articles*, **1990**, 140(2), 247 -253.
44. Lillie, R. S. "The Passive Iron Wire Model of Proto-Plasmic and Nervous Transmission and Its Physiological Analogues". *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society.* **1936**, 11, 181-209.
45. Lotka, A. J. "Contribution to the Theory of Periodic Reactions". *J. Phys. Chem.* **1910**, 14, 271-274.
46. Lotka, A. J. "Undamped Oscillations Derived From the Law of Mass Action". *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, 27, 1595-1599.
47. Manual de especificaciones del Gammabeam 651 PT. Atomic Energy of Canada Limited. Commercial Products.
48. Marqués, M.I.; Zhao, Y. W.; and García, N. "Revisiting the Beating Mercury Heart System: Steps in the Voltage Figures Due to Nanocontacts". *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 2333 - 2338.
49. Navarrete, M. y Cabrera, L. "Introducción al Estudio de los Radioisótopos". Ediciones del Sector Eléctrico. Primera edición, **1979**.
50. Negrón-Mendoza, A. and Ponamperuma, C. "Interconversion of Biologically Important Carboxylic Acids by Radiation". *Origins of Life* **1978**, 101 -104.
51. Negrón-Mendoza, A.; Graff, R.L. and Ponamperuma, C. "γ-Irradiation of Malic Acid in Aqueous Solutions". *Origins of Life* **1980**, 10, 335 - 341.
52. Neta, P.; Huie, R.E. y Ross, A.B. "Rate Constants for Reactions of Inorganic Radicals in Aqueous Solution" *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17(3), 1032-1033; 1148.
53. Noyes R. M. "Mechanisms of Some Chemical Oscillators". *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4404 - 4412.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

54. Noyes, R. M. "Some Models of Chemical Oscillators". J. Chem. Ed. **1989**, 66 (3) 190-191.
55. O'Donnell, J. H. and Sangster, D.F. "Principles of Radiation Chemistry". First published **1970**. American Elsevier Publishing Company, Inc.
56. Olson, J.; Ursenbach, C.; Birss, V.I. and Laidlaw, W.G. "Hydrodynamic Mode Selection Due to the Electrocapillary Effect: The Mercury Beating Heart in Neutral and Basic Solutions". J. Phys. Chem. **1989**, 93, 8258-8263.
57. Prigogine, I. and Balescu, R. Bull. Acad. R. Belg **1955**, 41, 917.
58. Pojman, J. A.; Craven, R. y Leard, D. C. "Chemical Oscillations and Waves in the Physical Chemistry Lab". J. Chem. Ed. **1994**, 71(1) 84 - 90.
59. Powell, T.; Valentinuzzi, M.E.; Hoff, H. E.; y Geddes, L. A. Experientia **1972**, 28, 1009.
60. Renuka, A. "The Changing Chemistry of Mercury". J. Chem. Ed. **1993**, 70(11), 871-872.
61. Scott, S.K. "Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics". Oxford University Press Inc., New York, **1994**.
62. Shleien, B.; Slaback, L. A. and Birky, B.K. "Handbook of Health Physics and Radiological Health. Third Edition. **1998**, Williams & Wilkins.
63. Slin'ko, M.M. y Jaeger, N.I. "Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems". Elsevier Science, **1994**.
64. Smolin, S. and Imbihl, R. "Hydrodynamic Modes of the Beating Mercury Heart in Varying Geometries". J. Phys. Chem. **1996**, 100, 19055-19058.
65. Spinks, J.W.T. and Woods, R.J.. "An Introduction to Radiation Chemistry" **1964**, John Wiley & Sons, Inc.
66. Spinks, J.W.T. and Woods, R.J. "An Introduction to Radiation Chemistry" Second Edition, **1976**, John Wiley & Sons, Inc.
67. Spinks, J. W. T. y Woods, R. J. "Introduction to Radiation Chemistry". Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, **1990**.
68. Sukhov, N.L. y Ershov, B.G. "Formation of Mercury Clusters During Pulsed Radiolysis of Aqueous Hg_2^{2+} Solutions". Bulletin of the Russian Academy of Sciences, **1992**, 41(1), 1-4.



69. Vavilin, V.A., Zhabotinskii, A. M. and Zaikin, A. N. "Effect of Ultraviolet Radiation on the Oscillating Oxidation Reaction of Malonic Acid Derivates". Russ. J. Phys. Chem. **1968**, 42(12), 1649-1651.
70. Winfree A.T. Science **1972**, 175, 634.
71. Woodson, J.N. and Liebhafsky, H.A. Nature **1969**, 224, 690.
72. Zhabotinsky, A. M. "A History of Chemical Oscillations and Waves" Chaos **1991**, 1(4), 379-386.
73. Zhabotinsky, A. M. Proc. Acad. Sci. USSR **1964**, 157, 392.
74. Zhabotinsky, A. M.; Zaikin, A. N. and Rovinsky, A. B. React. Kinet. Catal. Lett. **1982**, 20. 29.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANEXO 1

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Study of the Extinction Dynamics of the Mercury Beating Heart Reaction in Acid Solution and in the Presence of γ -Radiation

Susana Castillo-Rojas*

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Apartado Postal 70-543, Circuito Exterior CU, 04510 México, D. F., México

José Luz González-Chávez

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, 04510 México, D. F., México

Luis Vicente

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM, 04510 México, D. F., México

Gullermina Burillo

Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM, Apartado Postal 70-543, Circuito Exterior CU, 04510 México, D. F., México

Received: March 6, 2001; In Final Form: June 13, 2001

The dynamics of the oscillatory mercury beating heart (MBH) reaction in acid aqueous solution with Ce^{IV} as the oxidizing agent was investigated. The reaction slowly runs down over a period of a few hours, until all oscillatory activity eventually ceases. During this period the dynamics slowly evolves, showing qualitatively different forms of oscillations. These oscillations display different modes of oscillations with geometric structures similar to heart, circle, pentagon, hexagon, and 8- and 16-pointed stars. As time proceeds, limit-cycle oscillations of period-1, period-3, and period-2 appear successively. However, these oscillations are damped and could be interpreted in terms of a subcritical Hopf bifurcation. We propose different oxidation–reduction reactions to explain the appearance of these cycles based on the formation of mercury(I) species, in the form of free Hg_2^{2+} ion or, in molecular form, as a soluble mercurous sulfate or a mercurous sulfate film. The theoretical potential values calculated for these reactions agree well with our experimental values. An experiment was performed also without adding the Ce^{IV} oxidant, generating in situ species of $Hg(I)$ by γ -irradiating the metallic Hg in the same acid solution as before. It is shown that ^{60}Co γ -rays induce the generation of oscillations. In this way we support our claim that oscillations are due to the formation of chemical species of $Hg(I)$ be it ionic or molecular and that extinction occurs when $[Hg(II)] \gg [Hg(I)]$.

1. Introduction

The mercury beating heart, or MBH system, was observed by Kühne and reported by Lippmann as early as 1873.^{1,2} Basically, the system consists of a given amount of liquid Hg placed in a concave or flat-bottom vessel. The top surface of the Hg is then covered with aqueous acid or base, an oxidant is added, and the circuit is closed with a metal tip (Fe or Al). The metal tip is brought near to the Hg drop periphery and the drop begins to oscillate.

Keizer et al.³ made a detailed analysis of this reaction with the system functioning as an electrochemical cell: a tungsten electrode contacts the Hg and the potential of this tungsten electrode is set by attaching it to an Al or Fe counter electrode. The voltage between Hg and the corroding electrode undergoes periodic changes which were followed on an oscilloscope. In acidic oxidizing solutions they associated the oscillations with the formation and removal of a Hg_2SO_4 surface layer and, in the absence of strong oxidants, it was found that the presence

of $O_2(aq)$ is responsible for the modifications in surface tension of the Hg drop. Keizer et al.³ were the first to propose a mathematical model with three variables, showing limit cycle oscillations.

Since this work the MBH system has been the object of several recent investigations^{3–7} using various experimental procedures. The insertion of a variable power supply between the Al and W electrodes allows the application of a potential difference to induce oscillations. Olson et al.⁵ introduced a reference electrode which allows the Hg electrode potential to be followed. The response of the Hg drop to an external oscillating field was monitored in terms of surface potential and conditions under which the MBH system can be described in terms of the electrocapillary effect were established. They showed that in neutral and basic solutions oscillations can be sustained by application of the oscillating field without formation of a surface film.

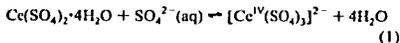
Smolin and Imbhi⁷ found new modes of oscillation by confining the Hg drop to different geometries and, by varying

the potential, they showed that transitions can be induced between them. They stated that the oscillations are generated by the coupling between electrochemical and mechanical processes. In this paper we report the dynamics seen during the entire time-course of a MBH reaction in a concave vessel and recording the electrode potential of Hg oscillating under various conditions. Because there is no refreshment of the quantity of oxidizing agent we study an "extinction" dynamics and perform a study of the different modes of motion seen in this system for high concentrations of sulfuric acid.

The second objective of the present study was to elucidate the chemistry involved in the MBH reaction when it functions as an electrochemical cell. We also aimed to investigate whether the forms of oscillation, under experimentally defined conditions, depend on the oxidizing agent, or are only a function of the concentration of the chemical species Hg(I) , Hg(II) , and of the concentration relation $[\text{Hg(I)}]/[\text{Hg(II)}]$. Finally, to show that oscillations are also triggered without the formation and removal of a surface layer an experiment was performed without adding the Ce^{IV} oxidant, but generating in situ species of Hg(I) by γ -irradiating the metallic Hg in the same acid solution as before.

2. Experimental Details

The reaction was performed in a concave vessel, a porcelain dish of 385 mL capacity. An 8 mL (106.4 g) sample of metallic Hg was placed in the dish and covered with 25 mL of 6 M sulfuric acid. In this geometry the motion of the Hg is relatively unconstrained and oscillations can occur in several modes. Analytic-grade reagents were used always. A $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution was prepared in 6 M sulfuric acid and standardized with sodium oxalate by inverse volumetric titration. At this concentration of sulfuric acid the major cerium species is $^{\text{II}}[\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ and it acts as the oxidant agent. The ceric sulfate dissolves according to



A saturated calomel electrode (SCE), was used as reference electrode and a platinum wire as working electrode. This electrode was covered with Parafilm to avoid contact with the acid solution, leaving free only the tip which was within the Hg body. The voltage-time curves were measured with a TDS 520C Tektronix digital oscilloscope. The iron and platinum wires were from Aldrich with a purity of 99.9%. Hg was distilled at reduced pressure and water was triply distilled according to recommendations for radiation chemistry.⁹

The setup is depicted in Figure 1. We have verified that with this arrangement the reaction presents an oscillatory behavior with the following oxidant ions with a normal potential above 1.0 V with respect to the normal hydrogen electrode (NHE): Ce^{IV} , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, BrO_3^- , IO_3^- , and VO_2^+ in H_2SO_4 solution. In this work Ce^{IV} was chosen because it has not been studied before.

The study of the oscillation extinction dynamics was followed by a computerized analysis of voltage signals acquired with a National Instruments LAB-PC-1200/AI analog-to-digital converter board (data were taken every $\Delta t = 494 \mu\text{s}$). To irradiate the $\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ system we used ^{60}Co γ -rays from a Gammabeam 651 PT source, with a dose rate of 1.8 kGy/h. We used UV/VIS spectrophotometry with a Series 553 Perkin-Elmer spectrophotometer for identifying the produced species. The traces were carried out with a wavelength range between 600 and 190 nm.

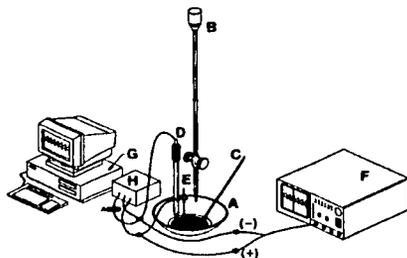


Figure 1. Experimental setup: (A) porcelain dish, (B) buret with oxidizing agent, (C) iron tip, (D) saturated calomel electrode (SCE), (E) Pt electrode, (F) oscilloscope, (G) board for data acquisition, (H) I/O connector block.

3. Results

3.1. Analysis of the Oscillations.

A set of conceptual and mathematical tools of nonlinear chemical dynamics^{10,11} have been developed in the past for analyzing models and experimental data of nonlinear systems as the one we study here. Specially the time series yield valuable information concerning the periodicity of the signal. In this section we analyze first the time series for the period and amplitude of oscillations and construct thereafter the corresponding phase portraits.

In the experiments a fixed volume of oxidant solution concentration was added and the solution shaken initially manually for 1 min. Then, a 2.0 mm diameter iron wire with pointed tip was inserted and placed at the Hg drop periphery. This triggers sustained oscillations of the mercury body and the evolution of the system was recorded until oscillations extinguished. Several different experiments with similar initial conditions have been carried out to ensure reproducibility of the results.

For the range of studied concentrations (roughly $(4.5-15.5) \times 10^{-3}$ mol/L) there is a lapse of time where irregular oscillations occurs (approximately 22 min), then a period-1 orbit is developed, followed by a period-3 orbit, and finally a period-2 orbit occurs. The system spends different times in each period and that depends on the initial concentration of the oxidant.

The following figures refers to the case where a concentration of 15.5×10^{-3} mol/L of oxidant was added and will be used to exemplify the mechanism. First, in the irregular signal the potentials (the potential of mercury in contact with the acid solution with respect to the reference electrode) at the extreme of the oscillations were between 770 and 760 mV/SCE when the Hg was in contact with the Fe electrode and between 80 and 60 mV/SCE when the drop was out of contact with the counter electrode. Over an interval of approximately 22 min many different oscillating modes are observed. The geometric structures observed are that of a triangle, circle, pentagon, hexagon, and 8- and 16-pointed stars and they are shown in Figure 2 although they do not occur in the sequence shown in the picture but rather in a random sequence. This 16-pointed star could be in fact the overlapping of two 8-pointed stars. We have also observed that a film of sulfate (white color) has been created on the surface of the metallic Hg. The extreme values decrease slowly during this time interval, ranging at the

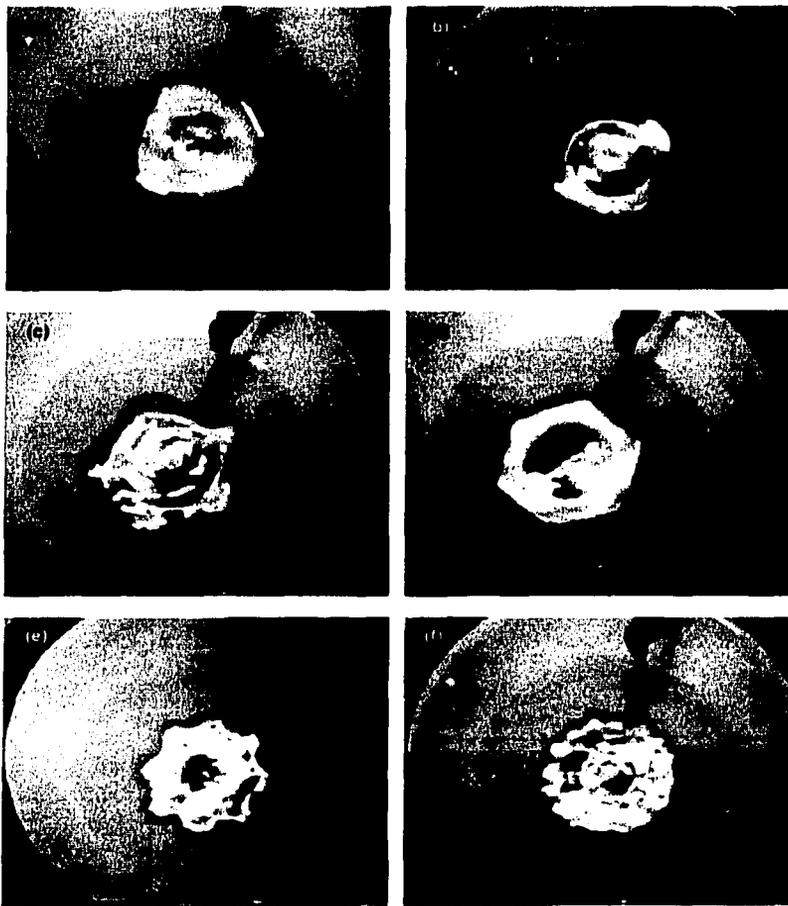


Figure 2. Different geometrical modes of oscillation (a) triangle shape or heart, (b) circle, (c) pentagon, (d) hexagon, (e) 8-pointed star, (f) 16-pointed star.

end between 740 and 720 mV/SCE for the maximum and 50–10 mV/SCE for the minimum, respectively.

Figure 3a, b, c shows the time series, the phase space representation ($\Delta I(t)$, $\Delta I(t + \tau)$, $\Delta I(t + 2\tau)$) with $\tau = 30 \mu\text{s}$ (approximately 10% of the period, about 0.03 s in this case) and the Fourier transform (FT), respectively, for the time interval 16.7–18.6 min. As can be seen from these figures, the behavior looks aperiodic in this early time of the evolution.

After the initial behavior the signal evolves and becomes periodic, showing first oscillations of period-1 for another 160 min. In this case, the extreme of the oscillations range between 660 and –0.01 mV/SCE. Figure 4a, b, c shows the time series, phase space representation, and the Fourier transform, respectively, for a selected time interval (40.5–42.2 min). There is only one frequency associated with this mode as indicated by the FT (Figure 4c). The peaks correspond to the frequency

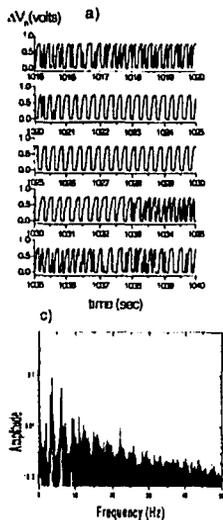


Figure 3. (a) Time series ΔV_s vs t , (b) phase portrait, and (c) Fourier transform (FT) for the time interval 16.7–18.6 min.

$\omega_1 = 3.5598$ Hz and harmonics $2\omega_1, 3\omega_1, \dots$. We have observed from the time series that during the time for which the period-1 signal persists the frequency decreases to $\omega_1 = 3.07$ Hz, that is, the mode slows down. The maximum in amplitude also decreases slowly to 560 and the minimum to -0.003 mV/SCE (Figure 4a). At the end of this interval the flat portion of the signal (associated with the quantity of Hg to be reduced) also shortens and the rise of the signal (related with the oxidation) is slower. During this period the kinetics of oxidation reactions are slower than the kinetics of the reduction reactions (as seen from the abrupt fall in the signal).

The system then turns for another 45 min into a period-3 attractor. In this case the FT shows peaks corresponding to three independent frequencies ($\omega_1 = 0.4942$ Hz, $\omega_2 = 0.5019$ Hz, $\omega_3 = 3.0270$ Hz) and linear combinations of them (not shown). Finally, the system spends the next 33 min in a period-2 attractor (Figure 5a, b, c). Again the FT analysis shows peaks corresponding to two independent frequencies ($\omega_1 = 0.5946$ Hz, $\omega_2 = 2.3938$ Hz) and linear combinations of them. The maxima and minima for the two peaks showed in Figure 5a are 650, 490 mV/SCE and 45, -10 mV/SCE, respectively.

Figure 6 shows the change from aperiodic to period-1 (Figure 6a), from period-1 to period-3 (Figure 6b), and from period-3 to period-2 (Figure 6c). As can be seen in the two first cases the passage from one periodic attractor to another is abrupt but in the transition period-3 \rightarrow period-2 there are mixed signals of different periods for some minutes before the period-2 is finally stabilized. This figure also shows that the oscillations are very regular and are not interrupted by phases of disorder as in an intermittency transition.

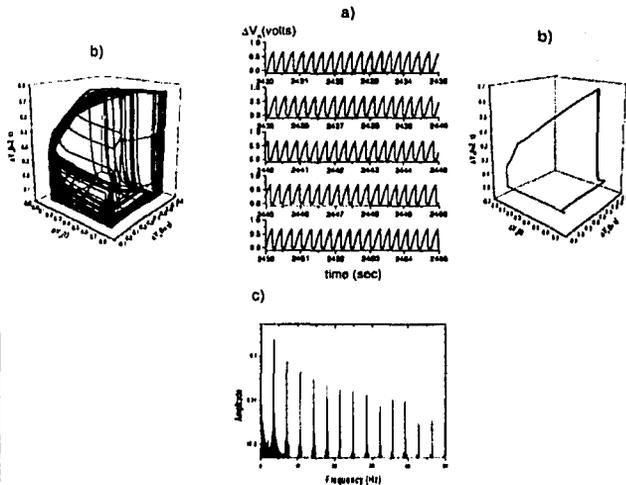


Figure 4. (a) Time series ΔV_s vs t , (b) phase portrait, and (c) Fourier transform for the selected time interval (40.5–42.2 min). There is a period-1 limit cycle associated with this oscillatory mode.

After 265 min the reaction stops, the oscillating potential signal disappears and a constant potential of 700 mV is established, corresponding to the initial potential value of the system constituted by Hg|H₂SO₄|6 M|electrodes, that is, the system before adding the oxidant and performing the reaction with metallic iron.

In conclusion, the system undergoes initially aperiodic oscillations, and as the reaction runs down the system becomes periodic showing period-1, period-3, and period-2 oscillations. The oscillatory behavior in each time interval is damped. We must remark, however, that the current notation for period-2, period-3, etc., oscillations in non linear systems refers to oscillations with fixed frequency and these terms are commonly associated with the Universal Sequence, which it is not the case of the present experiment. Damped oscillations separated by intermittent quiescent periods is what is called bursting and the above transitions could be connected with a subcritical Hopf bifurcation. With this interpretation the transition from period-1 to a periodic bursting with three peaks, to a periodic bursting with two peaks would reflect a Hopf bifurcation. This has great similarity with the bursting behavior observed with two coupled CSTRs.¹⁵

3.2. Mechanism of the Oscillations. Since the work of Keizer et al.¹ it is known that when the system is in an acidic, oxidizing solution, the formation and removal of a surface film is the main element in the mechanism for the oscillations. According to Keizer,¹ the mercury surface changes through the Hg–Fe voltage difference and surface-tension changes due to film formation. When the Hg surface flattens, electrical contact is made with the Fe-tip and the sulfate film is reduced. Here we propose the formation of different chemical species in the

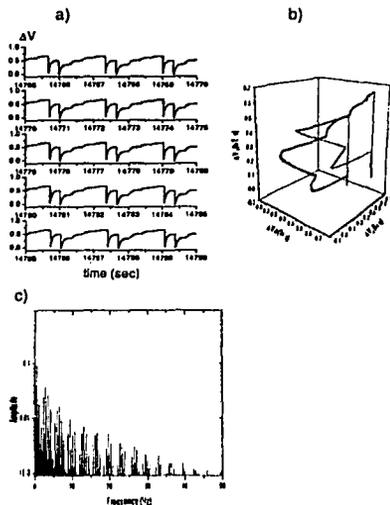
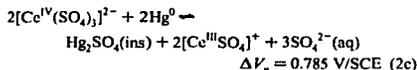
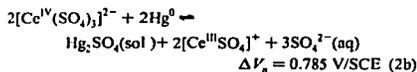
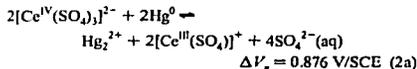


Figure 5. (a) Time series ΔV vs t , (b) phase portraits, and (c) Fourier transform for the selected time interval (246.1–247.7 min). There is a period-2 limit cycle associated with this mode.

oxidation-reduction cycles which are responsible for the oscillations of the different periods. We construct the mechanism based on the formal reduction electrode potentials in acid solution.

(i) *Start and Period-1 Oscillations.* The oxidant Ce^{IV} reacts with the metallic Hg (referred hereafter as Hg^0) according to the following reactions:



Here Hg_2^{2+} is the free ion in dissolution, $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{sol})$ is the soluble molecular mercury sulfate, and $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{ins})$ is the precipitated or insoluble mercury sulfate (film). We will denote here as $\text{Hg}(\text{l})$ any of these species. This three reactions occur in parallel with different kinetics given as a result an equilibrium potential of the system in agreement with the experimental values.

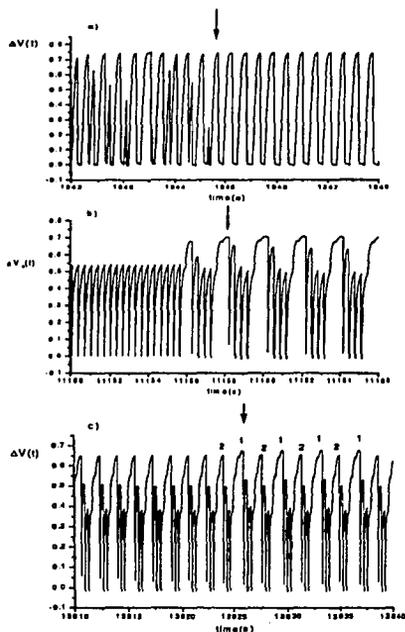
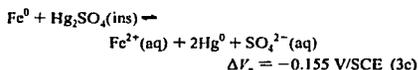
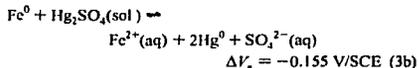
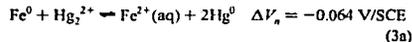


Figure 6. (a) Transition from aperiodic to period-1, (b) transition from period-1 to period-3, (c) transition from period-3 to period-2, the numbers are put only to distinguish between the two mixed periods. In all cases the arrows indicate the beginning of the transition.

The corresponding reduction reactions are (the metallic Fe is denoted as Fe^0)



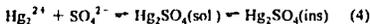
It has to be pointed out that the theoretical values calculated for eqs 2 and 3 have been done with the Nernst equation from standard normal potentials for each system, as reported in the literature corresponding to aqueous solutions. Strictly, a correction corresponding to the true 6 M sulfuric acid solution should be made. The potentials in sulfuric 6M are not available in the literature and their determination is beyond the scope of

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Mercury Beating Heart Reaction

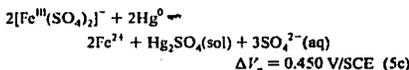
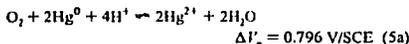
this work. The theoretical potential values in the above and next equations can thus be compared only qualitatively with our experimental values.

We have observed the film presence during all the initial time interval, but at the end of that interval the film is not observable. The formation of the species $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{sol})$ allows the establishment of an equilibrium between the free ionic mercury species in solution and the insoluble mercurous sulfate:

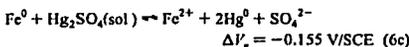
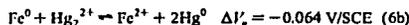
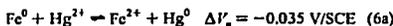


As time goes on, the equilibrium is displaced toward the left part of reaction 4 in such a way that soluble and insoluble sulfate are consumed, only eqs 2a, 3a occur, and the period-1 is stabilized. This agrees well with the experimental values of $V \approx 770$ mV/SCE.

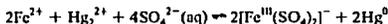
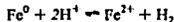
(ii) *Period-3 Oscillations.* When Ce^{IV} has been depleted, a second oxidant, the dissolved O_2 , reacts with Hg^0 and the three oxidation reactions for this period-3 signal are



(Hg_2^{2+} is also denoted as mercury(II)) and the corresponding reduction reactions are

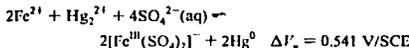


The Fe^{III} is produced in the reactions



The above potentials are also in agreement with the experimental values.

(iii) *Period-2 Oscillations.* The production of Hg_2^{2+} is very low now because Fe^{III} remains constant because the reaction



does not occur anymore. The concentration of Hg_2^{2+} grows such that $[\text{Hg}_2^{2+}] \gg [\text{Hg}_2^{2+}]$ and only reactions eqs 5a and b and a and b are produced.

In conclusion, Hg^0 reacts with oxidizing agents according to their oxidizing strength. During the initial step the reaction with Ce^{IV} can produce the species $\text{Hg}(\text{I})$ and $\text{Hg}(\text{II})$ due to its oxidizing strength. In the first lapse, the only species formed is $\text{Hg}(\text{I})$ since there is competition between the formation of $\text{Hg}(\text{I})$ with slow kinetics and $\text{Hg}(\text{II})$ with fast kinetics; only the slow kinetics mechanism can be observed. When the Ce^{IV} is entirely

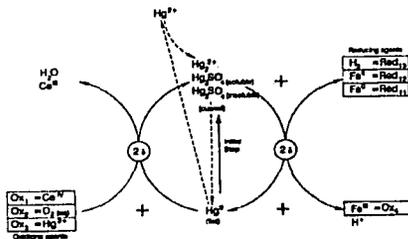


Figure 7. Probable mechanism of reaction for the mercury beating heart system. The oxidant Ce^{IV} is added at the beginning of the reaction, $\text{O}_2(\text{aq})$ exists from the atmosphere, and Hg^0 and Fe^{III} are generated in the course of the reaction. Fe^0 , Fe^{I} , and H_2 are the reducing agents.

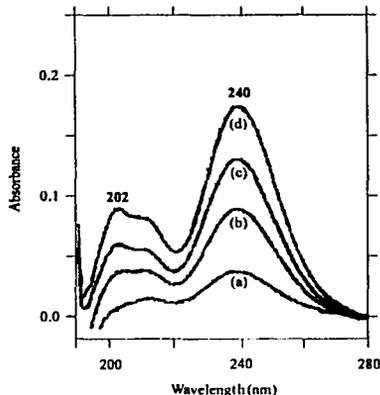


Figure 8. Absorbance spectrum of the $\text{Hg}^0/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ system. (a) Spectrum for the initial system after 15 min, (b) 1 h later, (c) 2 h later, (d) 3 h later.

depleted, Hg^0 reacts with the oxygen dissolved in the aqueous solution; then with Hg^{2+} as the concentration of this species increases, and finally with the formed Fe^{III} . The proposed reactions to regenerate Hg^0 are the reductions of $\text{Hg}(\text{I})$ by the reducers Fe^0 , Fe^{2+} , and H_2 . When $\text{Hg}(\text{II}) \gg \text{Hg}(\text{I})$ the reaction stops oscillating. This is supported by a γ -irradiation study in the next section.

We can summarize the mechanism of reaction through Figure 7 which shows the dynamics in terms of the chemical species.

3.3. *γ -Irradiation.* To demonstrate that chemical oscillations are possible even in the absence of Ce^{IV} oxidant we have performed experiments where mercury in 6 M aqueous solution of sulfuric acid was subjected to γ -irradiation. We show next that γ -irradiation generates in situ mercury Hg_2^{2+} which participates in the oxidation-reaction cycle described above.^{13,14}

First, calibration curves for Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , and Fe^{III} in 6 M sulfuric acid solution were prepared using standard salts: Hg_2SO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, all from Merck

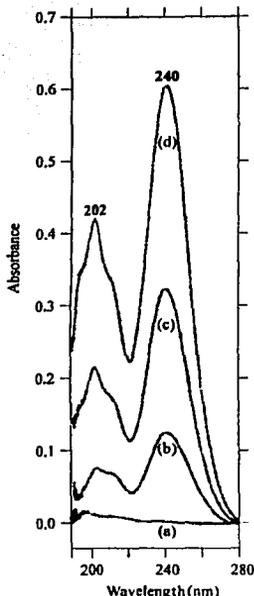


Figure 9. (a) Absorbance spectrum of the sample with no radiation of a system constituted by 8 mL of metallic Hg covered with 25 mL of 6 M H_2SO_4 , (b) spectra of the system irradiated with doses of 150 Gy, (c) irradiated with 300 Gy, and (d) irradiated with 450 Gy.

(Fe^{2+} , which is the other species participating in eqs 3, 5, 6, does not absorb in the UV/VIS region). In this way the spectra show two absorption peaks at 240 and 202 nm which characterize Hg_2^{2+} and an unique absorption peak at 199 nm characterizes Hg^{2+} . The absorption spectrum of Fe^{3+} shows two peaks at 221 and 300 nm.

Second, the stability of the $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ under the presence of atmospheric oxygen was studied. The curves in Figure 8 show the corresponding spectra for samples taken every hour (b,c,d) as compared with the initial spectrum (a). We found that atmospheric oxygen oxidizes Hg^0 producing small amounts of Hg_2^{2+} of the order of $(1.0\text{--}1.3) \times 10^{-4}$ M as calculated from curves b-d.

Third, the $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ system was irradiated with γ -rays at various doses to determine the kind of Hg species which are produced. Figure 9 (a) shows the spectra of absorption of the sample without irradiation and with different doses of irradiation. (b) = 150 Gy, (c) = 300 Gy, (d) = 450 Gy. It can be seen that Hg_2^{2+} is the only species produced.

When the metallic iron-rip was included in the system the reaction displayed periodic oscillations with a total lifetime of reaction of 2 min for the dose of 150 Gy. In this case there is no film formation. The in situ increment of Hg_2^{2+} also increased the lifetime of reaction. So oscillations were obtained for almost

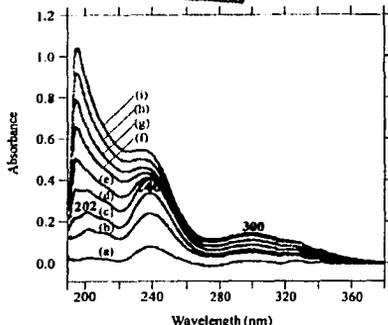


Figure 10. (a) Absorbance spectrum of the system Hg^0 in sulfuric acid + standard mercurous sulfate salt. The plots refer after the metallic iron was put into contact and the oscillatory reaction begun; (b) at 15 min, (c) at 30 min, (d) 45 min, (e) 60 min, (f) 75 min, (g) 90 min, (h) 105 min, and (i) 120 min.

7 h with a dose of 900 Gy. In general terms the oscillations showed the same pattern of behavior as that obtained in Section 3.1 when oxidant was added, showing period-1 orbits, mixed period-4 or -3 orbits, and period-2 orbits in the final phase of the reaction.

Besides, we have verified that when extra Hg_2^{2+} was added to the system $\text{Hg}^0/\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})/\text{Fe}^0$ (this is done by adding a very small amount of the standard mercurous salt) the production of Hg^{2+} was detected. Figure 10 shows the spectra where the reaction was monitored every 15 min. The spectra (a), (b), (c), and (d) show the absorption peaks corresponding to Hg_2^{2+} and the production of Hg^{2+} can be observed from (c) on. We observed that the oscillations became extinguished when $[\text{Hg}^{2+}] \geq 6[\text{Hg}_2^{2+}]$.

The fact that the Hg_2^{2+} concentration limits the oscillations can be tested again by repeating the reaction, left to oscillate for a certain time lapse, and then adding by hand the necessary amount of standard mercuric salt which produces Hg_2^{2+} . In fact, this stops the reaction.

4. Conclusion

We have studied experimentally that in the "mercury beating heart" system oscillations are induced by chemical reactions which occur in the Hg/solution interface generating mercury(I) in the form of free Hg_2^{2+} ion or, in molecular form, as a soluble mercurous sulfate or a mercurous sulfate film. We have proposed the presence of the species $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{sol})$ which allows the establishment of an equilibrium between the free ionic species in solution and the insoluble mercurous sulfate through eq 4.

From the electrochemical point of view, the pairs $\text{Hg}^0/\text{Hg}(\text{l})$, $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}$ generate an electrical field which affects the surface tension and generates modes of oscillations. The modes of oscillation are a function of the value of the global potential difference between the chemical reactions. When the chemical species involved produce a potential difference between 770 and 760 mV/SCF, the produced voltage signal is irregular, and apparently all the intrinsic modes of oscillation of the MBH reaction appear. In this case the modes of oscillation are heart, circle, pentagon, hexagon, 8- and 16-pointed stars, as shown in

Figure 2. To our knowledge all these different modes of oscillations have not been published before.

For the high concentrations of the acid we have studied, we have shown that there exists a transition between three regimes which correspond to limit cycles of period-1, -2, and -3 (damped oscillations). For these regimes we propose oxidation-reduction reactions, eqs 2-6, where the calculated potential for each maxima agree well with the experimental values. The oscillatory dynamics of the MBH extinctions, that is, stops oscillating when $[Hg(II)] \gg [Hg(I)]$. We do not think that the sequence of these transitions is universal but instead it depends on the specific concentrations of the reactants and as it was noted before, could be interpreted in terms of a subcritical Hopf bifurcation. The study of the nature of these transitions deserves more studies.

Finally, we have demonstrated that γ -radiolysis of Hg^0 in 6 M sulfuric acid solution, in air, generates primary oxidizing species which cause the oxidation of Hg^0 to Hg^{2+} , in such a way, that it may be said that ^{60}Co γ -rays induce the generation of oscillations. This investigation opens a perspective to radiation chemistry for the study of oscillatory reactions, favoring an increase in reaction time by the in situ generation of the species which drives the oscillations.

There are still many open questions in the MBH reaction, for example the nature of the transitions between the different regimes, their sequence, and the exact role of the concentrations, just to mention a few of them.

Acknowledgment. The authors thank Pnif. Michael Guevara from the Physiology Department, McGill University, Canada, for valuable suggestions to improve the acquisition, analysis of experimental data, and critical comments to manuscript; Dr.

Vicente Talanquer (FQUNAM) for helpful discussions; Dr. Julio Herrera from the Nuclear Science Institute, UNAM for his helpful discussions during the early stage of this work. Enrique Gómez from the Engineering Institute, UNAM developed the LabView program for data acquisition and analysis, Antonio Ramirez from the Nuclear Science Institute, UNAM amply contributed to the solution of computing problems. We also acknowledge the referees for their very helpful commentaries. The present study was supported in part by DGAPA-IN100497, PAEP-005331, PAEP-012305, and CONACYT 32228-E.

References and Notes

- (1) Lippmann, G. *Ann Phys (Leipzig)* **1873**, *149*, 565.
- (2) Hoff, H. E.; Geddes, L. A.; Valentuzzi, M. E.; Powell, T. *Cardiovascular Research Center Bulletin*, **1971**, *IX* (3), 117; Powell, T.; Valentuzzi, M. E.; Hoff, H. E.; Geddes, L. A. *EXPERIENTIA* **1972**, *28*, 1009.
- (3) Keizer, J.; Rook, P. A.; Lin, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5637.
- (4) Avmir, D. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 211.
- (5) Olson, J.; Ursenbach, C.; Büss, V. I.; Laidlaw, W. G. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 8258.
- (6) Chang, Wook Kim; In-Hyeong, Yeo; Woon-Kie, P. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2829.
- (7) Smolin, S.; Imbühl, R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19055.
- (8) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley: New York, 1999.
- (9) Draganic, I. G.; Draganic, Z. D. *The Radiation Chemistry of Water*; Academic Press: New York, 1971.
- (10) Epstein, I. R.; Pojman, J. A. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*; Oxford University Press: New York, 1998.
- (11) Gray, P.; Scott, S. K. *Chemical Oscillations and Instabilities*; Oxford University Press: Oxford, 1990.
- (12) Dolnik, M.; Epstein, R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1149.
- (13) Sukhov, N. I.; Ershov, B. G. *Bull. Russ. Acad. Sci.* **1992**, *41*, 1.
- (14) Jiang, P.; Katsumura, Y.; Nagaiishi, R.; Dozac, M.; Ishikawa, K.; Ishiguro, K.; Yoshida, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *88*, 1653.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN