



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

REACCIONES OSCILANTES:
APLICACIONES

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA
P R E S E N T A :
ITZHEL PATIÑO CARAPIA



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

MEXICO, D.F.

2005

0350255



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

Jurado Asignado:

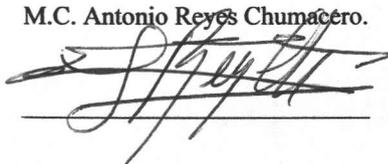
Presidente	Prof. Antonio Reyes Chumacera
Vocal	Prof. Jaime Noriega Bernechea
Secretario	Prof. Josefina Viades Trejo
Primer Suplente	Prof. José Antonio Arcos Casarrubias
Segundo Suplente	Prof. Tatiana Eugeniévna Klimova Berestneva

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química. Ciudad Universitaria.

Nombre del Asesor:

M.C. Antonio Reyes Chumacero.



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Antonio Reyes Chumacero', written over a horizontal line.



A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Itzhel Patiño Carapia', written over a horizontal line.

Itzhel Patiño Carapia.

A mi admirable maestro, **Antonio Reyes Chumacero** por brindarme su apoyo a lo largo de mi carrera y de este trabajo que sé que representa mucho para nosotros, gracias por su tiempo y por transmitirme sus conocimientos, por enseñarme que la disciplina y el esfuerzo son parte esencial en la vida académica y emocional de una persona.

Sé que este trabajo nos costó tiempo y emociones, pero que finalmente aprendimos a que la paciencia y el amor a nuestra profesión no hizo que claudicáramos.

Quizá pueda parecer triste que el sueño que teníamos no fue concretado, pero me quedo satisfecha por saber que el tiempo que le dedicamos, aprendimos muchas cosas y espero que esta tesis sirva de base para los futuros ingenieros y no ingenieros que deseen adentrarse a la locura de la investigación y logren avanzar en el conocimiento de **las reaccibnes oscilantes**.

Mamá gracias por estar siempre a mi lado en las buenas y malas por ser el pilar más fuerte en mi vida, **por ser una mujer fuera de serie, que a pesar de la adversidad siempre lucha y camina con la frente en alto...** te amo y admiro. Ten muy presente que **sin ti esto no hubiese sido posible este logro.** Gracias por tu filosofía, **por tu esencia y los valores inculcados,** por que sin ellos no sería la persona que soy

Papá eres una parte importante en mi vida y **a pesar de la distancia siempre estás en mi mente,** te amo por ser como eres y **te agradezco por todas las enseñanzas que me has brindado a lo largo de mi vida.**

Mau gracias por demostrarme que eres un luchador día a día, por que a pesar de las barreras que la vida te ha puesto has logrado salir adelante, **por haber sido nuestro soporte cuando hubo tormentas;** por que a pesar de nuestra forma de amar hemos logrado ser amigos... **siempre serás un ángel para mí, que con solo sonreír hace que vea la vida más relax.**

Chrys gracias por **toda la fortaleza que me has brindado,** por ser el intelectual de la familia, no olvidando la simpatía y la nobleza que te caracteriza gracias **Chrys por todos los recuerdos de infancia que me has dado,** por tus consejos y por ser el mediador en todo momento, pero sobre todo por luchar siempre por ser tú mismo.

Mamá Rosa, por ser **nuestra segunda madre** por consentirnos y tratarnos como chiquillos a pesar de tener más de 20, por los bellos recuerdos de mi infancia y de mi hoy.

Tía Maria Luisa, gracias por el apoyo que nos han brindado, por ser cada vez más un pilar importante en nuestra familia.

Anita, Kari, Luis e Iván por la infancia tan maravillosa que viví a su lado, por las fantasías compartidas, las noches de bombones quemados, palomitas y espantos, por que siempre recordaré que alguna vez fuimos superhéroes y princesas.

.....

Antonio Gómez Juárez : Aproximadamente el 19 de octubre del 2001 te conocí en el salón 20 y desde ese momento no me alejado de ti, durante este tiempo has sido mi amigo, mi confidente; a tu lado aprendí a conocerme, a defender y reconocer mi esencia, a reafirmar que cada uno tiene un destino y sueños por cumplir pero que también depende de uno el mantenerlos, he conocido la paciencia y la tolerancia que todo ser humano debe de tener a pesar del carácter que se tenga, hemos aprendido juntos que se debe de trabajar por un fin común que no importa cuanto amor nos profesemos si no cuanto debemos luchar y trabajar para hacerlo crecer, que siempre se debe de tener cierta disciplina para las cosas que uno se propone y a la vez tranquilidad para dejarlas fluir, **hoy eres mi presente y mi futuro**, es por esto que te dedico este trabajo por el tiempo compartido, por el apoyo incondicional que me has brindado para realizar este objetivo, por los consejos y por ser como eres. YAJTGTBT.



En especial a:

Chantal por demostrarme que sí se puede ser una excelente estudiante, sin dejar el deporte, la diversión, la filosofía y la locura, por sus apuntes que en muchas ocasiones muchos de nosotros no hubiéramos pasado una que otra materia, pero sobre todo por brindarme su apoyo moral e intelectual en todo momento, gracias Chan por ser como eres y admiro la persona que eres.

Mariza por demostrarme a su manera que la vida no debe ser tan complicada, por enseñarme otros métodos de estudio que van lejos de unos libros y que abarca más el análisis y el resolver problemas a través del ingenio, **por su espontaneidad y por toda la magia que te rodea**, por ser una persona muy importante y especial para mí desde que te conozco.

Itzel, mi otra yo, créeme que a pesar de las dificultades que hemos tenido, eres una persona que quiero como eres, te agradezco mucho todos los momentos que vivimos, las risas y las no risas, tus comentarios tan inn, las pláticas vía lápiz y papel que tuvimos en una clase de último semestre, nuestras huidas por un café.... al recordar todo lo vivido no puedo evitar reír.



Esta tesis está dedicada a toda la gente que me a apoyado a lo largo de mi vida académica y personal, a mis profesores que me regalaron sus conocimientos y a mis compañeros de la generación 99, con los cuales compartí momentos buenos y malos pero que finalmente nos ayudaron para ser mejores personas.

INDICE GENERAL

TEMA	PAGINA
1.1. Introducción Histórica	2
1.2. Modelo de Lotka -Volterra	3
1.3. Reacción de Bray – Liebhafsky (BL)	8
1.4. Reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ)	12
1.5. Reacción de Briggs-Rauscher (BR)	15
1.6. Segunda Ley y perspectiva de que una oscilación es un fenómeno lejos del equilibrio gobernada por las leyes de la termodinámica al desequilibrio.	17
1.7. Teoría de Oscilaciones	22
Apéndice I	42
2.1. El Bruselador	50
2.2. El Oregonador	60
2.3. Reacciones (BL, BZ, BR)	64
2.4. Reactores	83
Apéndice II Técnicas de medición	90
3.1. Actualización Hemerográfica de la Revista Chemical Abstracts	93

1.1. Introducción Histórica

Una reacción se dice que es oscilante cuando, después de finalizar, el sistema vuelve a su estado inicial y la reacción vuelve a empezar.

En cualquier sistema cerrado homogéneo a temperatura y presión constantes, un cambio químico espontáneo se debe indudablemente a una disminución de la energía libre de Gibbs del sistema.

El origen de las oscilaciones químicas comenzó desde el comienzo de la vida misma. Cada sistema vivo contiene decenas, quizá centenas de oscilaciones químicas. El estudio sistemático de reacciones oscilantes y de la dinámica química no lineal se considera reciente, ya que antes de 1920 los científicos creían que las oscilaciones en sistemas homogéneos cerrados eran imposibles.

El primer informe publicado acerca de oscilaciones en un sistema químico fue en 1828 por Fechner quien describió que en una celda electroquímica se producía una corriente oscilante. Más tarde en 1899 Ostwald observó que la rapidez de disolución de cromo en un ácido aumenta y disminuye periódicamente, en aquel entonces estos informes obtuvieron credibilidad ya que ambos sistemas eran heterogéneos.

Aunque el comportamiento oscilatorio puede ser considerado en diversos sistemas químicos, en este trabajo abordaremos solo sistemas homogéneos, isotérmicos en solución acuosa.

En la primera parte nos enfocaremos al estudio teórico elemental de las reacciones oscilantes, es decir, las teorías y experimentos que nos llevaron a creer en la posible existencia de dichas reacciones, teniendo así un panorama amplio para la comprensión del mismo.

Después analizaremos en detalle las reacciones experimentales y sus procedimientos de seguimiento en el laboratorio así como su análisis para el entendimiento de los mecanismos en dichas reacciones, para continuar con los modelos matemáticos que describen el comportamiento de las reacciones.

Finalmente incluimos una revisión de los últimos 10 años (1994-2004) como actualización de la investigación sobre estas reacciones de la revista Chemical Abstracts para cubrir así el panorama actual.

1.2. Modelo de Lotka-Volterra.

- 1.2.1. Un poco de historia.

Alfred Lotka fue uno de los científicos más interesantes de la historia de la ciencia, escribió una serie de trabajos teóricos sobre oscilaciones químicas durante las dos primeras décadas del siglo XX y publicó un libro sobre biología teórica en donde hacía observaciones tan interesantes que hasta nuestros días han sido de gran utilidad.

En 1910, Lotka⁽¹⁾ demostró que un sistema de reacciones consecutivas puede dar lugar a oscilaciones amortiguadas hasta llegar al equilibrio; continuando con su investigación, estudió el comportamiento oscilatorio proveniente de la cinética de la acción de masas cuyo trabajo fue publicado hasta 1920⁽²⁾. Tiempo después Lotka dedicó su vida a la venta de seguros.

Vito Volterra fue un físico italiano que le dio a la ciencia frutos invaluable que hoy en día forman la base de las matemáticas.

Su trabajo más famoso fue hecho con ecuaciones integrales, trabajo que comenzó en 1884. En 1896 publicó una formulación en el área de las matemáticas la cual hoy conocemos como Ecuación Integral del tipo Volterra. Durante la primera guerra mundial Volterra hizo muchos viajes a Francia y a Inglaterra para promover la colaboración científica. Después de que la guerra terminó, volvió a la universidad de Roma y sus intereses se movieron a la biología matemática, estudiando la ecuación de Verhulst y la curva logística.

Volterra observó que, durante y después de la Segunda Guerra Mundial, cuando la pesca había disminuido drásticamente, la proporción de los depredadores había aumentado. Este hecho lo llevo a estudiar ese problema de una manera más general, logrando construir la primera teoría determinista sistematizada de la dinámica de poblaciones; utilizó las ideas de Lotka para poder investigar una amplia gama de problemas ecológicos, donde incluyen los efectos de la migración y la interacción simultánea entre diferentes especies. Este modelo es mejor conocido como "Sistema de interacción presa-depredador".

- 1.2.2. El modelo de Lotka – Volterra.

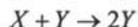
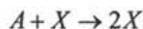
Para iniciar su investigación matemática definió ciertas cosas:

- * La especie depredadora se alimentaba exclusivamente de la especie presa, mientras que ésta última se alimentaba de recursos que encontraba en el hábitat en grandes cantidades, el cual, solo intervenía pasivamente.
- * Ambas poblaciones eran homogéneas, es decir, no intervenían factores como la edad o el sexo.
- * El medio era homogéneo, es decir, que las características físicas y biológicas, entre otras, eran las mismas en el hábitat.
- * Los encuentros de la especie depredadora con las especie presa eran igualmente probables.

Siendo así, se encontró con que solo existían dos variables:

1. El tamaño poblacional de la especie depredadora
2. El tamaño poblacional de la especie presa.

El modelo de tres etapas irreversibles consiste en:



Donde:

X = población de la presa que se reproduce autocatalíticamente.

A = cantidad de alimento que consume la presa, la cual, es constante.

Y = población de depredadores.

P = muerte de depredadores.

Así mismo, supuso que ambos tamaños poblacionales dependían exclusivamente del tiempo y no de alguna otra variable especial.

Determinó que si no existiesen depredadores, la población de presas crecería rápidamente, es decir:

$$\dot{x}(t) = ax(t)$$

Y mientras no hubiese presas, la especie depredadora decrecería, es decir:

$$\dot{y} = -cy(t)$$

Ahora bien, dado que la interacción beneficia a la especie depredadora y perjudica a la presa, él supuso que sería necesario modificar a los depredadores en un término que diera cuenta del perjuicio para una y del beneficio para la otra, lo que tendría que ser:

$$\dot{x}(t) = ax(t) - [\text{término de interacción}]$$

$$\dot{y} = -cy(t) + [\text{término de interacción}]$$

A continuación, Volterra tuvo el problema de definir una forma analítica para cada término que aparece entre corchetes por lo que definió que el número de encuentros por unidad de tiempo entre presas y depredadores es proporcional al producto algebraico de sus respectivas densidades poblacionales, es decir:

$$[\text{Numero de encuentros por u. de t.}] = x(t)y(t)$$

Incorporando esto en las dos ecuaciones anteriores queda:

$$\dot{x}(t) = ax(t) - bx(t)y(t)$$

$$\dot{y} = -cy(t) + dx(t)y(t)$$

Donde:

a = Tasa instantánea de aumento de presas en ausencia de depredadores.

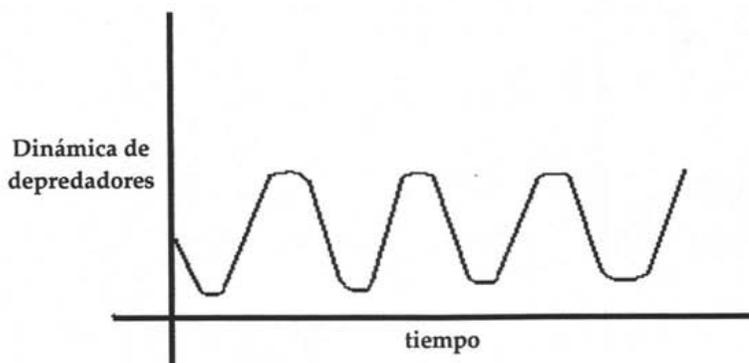
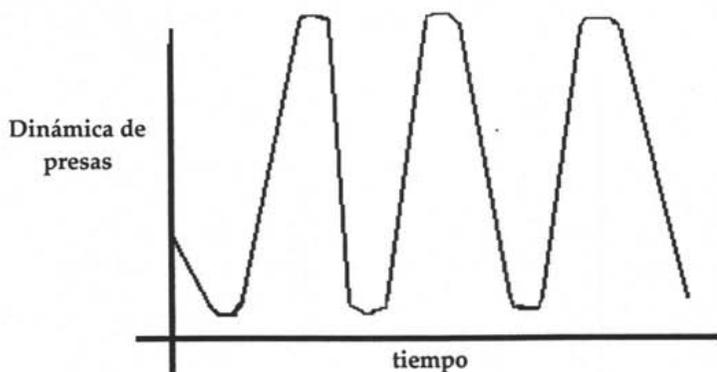
c = Tasa instantánea *per capita* de disminución de depredadores en el caso de ausencia de presas.

b y d = constantes proporcionales a los encuentros perjudiciales para las presas y la correspondiente de encuentros benéficos para los depredadores, respectivamente.

Originalmente Volterra interpreto esto diciendo que:

“...los parámetros constantes a y c representan la rapidez de nacimiento y muerte de las dos especies; mientras que b mide la susceptibilidad de la especie presa a la depredación y d mide la habilidad de depredación de esta especie. Las constantes b y d son la proporción de encuentros perjudiciales para las presas y la correspondiente de encuentros benéficos para los depredadores, respectivamente...”

Y así logró afirmar que en una interacción presa-depredador descrita en las ecuaciones anteriores, el tamaño de la especie presa y el de la especie depredadora, cambian periódicamente al aumentar el tiempo lo que en términos geométricos sería:



Nota: Para cada caso (presa y depredador) se graficaron bajo las mismas condiciones de tiempo para que su análisis pueda ser comparativo uno del otro.

Volterra, basándose en esto, formuló la ley que posteriormente se llamaría *Ley de la periodicidad de Volterra*, la cual dice: "el cambio de los tamaños poblacionales de ambas especies (presa y depredadora) son periódicos y el periodo depende solamente de a, b, c, d y del tamaño inicial de las dos especies...". Para el caso de pequeñas oscilaciones Volterra da como periodo $T=2/ac$.

Partiendo del modelo clásico de Volterra, desde un punto de vista cualitativo, se puede obtener un modelo para el cual la especie presa se alimenta de un recurso existente en el ecosistema en cantidades limitadas, es decir, sería un modelo más realista que el anterior en el cual se considera que la especie presa se alimenta de un recurso existente en el ecosistema en grandes cantidades. Luego entonces el modelo sería:

$$\dot{x}(x, y) = \dot{x}(t) = ax(t) - bx(t)y(t) \quad (1)$$

$$\dot{y}(x, y) = \dot{y}(t) = -cy(t) + dx(t)y(t) \quad (2)$$

Así, es necesario definir primero a "y" como:

$$y = \{ (x, y) \mid a - Ex - by = 0 \} \quad ; \quad y = \{ (x, y) \mid -c + dx = 0 \}$$

Donde los puntos de equilibrio entre poblaciones son:

$$P = (x^*, y^*);$$

$$P = (0, 0);$$

$$P = \left(\frac{a}{E}, 0 \right);$$

$$P = \left(\frac{c}{d}, \frac{(ad - cE)}{bd} \right)$$

Posteriormente, se llegó a un sistema que generaliza los dos modelos anteriores, es decir:

$$\dot{x}(t) = [b + a x(t) + a y(t)]x(t)$$

$$\dot{y}(t) = [b + a y(t)]y(t)$$

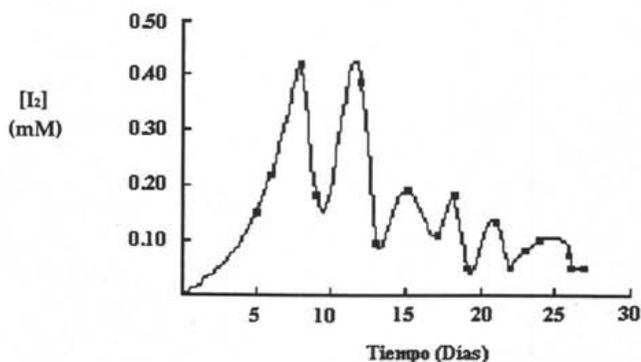
En donde, dependiendo de los signos que tengan los coeficientes a , serán los tipos de interacciones entre las dos especies.

Este modelo es funcional solo para sistemas donde no existen ciclos límites.

1.3. Reacción de Bray – Liebhafsky.

- 1.3.1. Un poco de historia

La primera oscilación química isotérmica homogénea reportada fue la reacción con peróxido de hidrógeno, iodato y yoduro, estudiada por William C. Bray en la Universidad de Berkeley, California y más tarde por su estudiante Herman Liebhafsky [Bray 1921; Bray y Liebhafsky, 1931]. En dicho experimento el peróxido de hidrógeno se descompone en oxígeno y agua, en el cual, se encontró que variaba la rapidez de producción del oxígeno y la concentración del I_2 (Gráfica 1). No obstante, a pesar de tan interesantes resultados, en los siguientes cincuenta años los químicos escribirían que la reacción no era realmente homogénea y que las oscilaciones eran ocasionadas por el polvo o burbujas formadas en la reacción. En 1921 Bray realizó nuevos experimentos usando soluciones agitadas y cuidadosamente filtradas a una $T =$ constante, publicó que no era posible que las oscilaciones fueran provocadas por impurezas o por que la reacción no fuera homogénea, ya que la rapidez de reacción era tan lenta que el oxígeno se difundía antes de que se pudiesen formar burbujas.

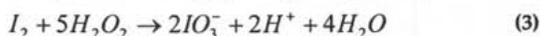
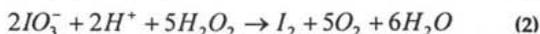
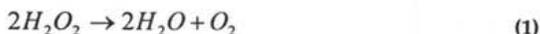


Gráfica 1. Adaptación de oscilaciones de la concentración de iodo con respecto al tiempo en la reacción de Bray a 25 °C. en 1921. Es importante señalar que en la época que se realizaron dichos experimentos no se tenía la herramienta necesaria para poder obtener dicha gráfica por lo que fue realizada posteriormente.

• 1.3.2. Análisis de la Reacción Bray – Liebafsky (BL).

La reacción de Bray-Liebafsky (BL) es la descomposición del peróxido de hidrógeno (reacción 1) catalizado por el yodato y el yodo en soluciones ácidas.

El peróxido de hidrógeno reduce el yodato a yodo (reacción 2) y oxida al yodo para producir yodato (reacción 3). La suma de las reacciones (2) y (3) da la reacción (1).



En su primera publicación Bray reconoce que esta catálisis resulta del papel dual del peróxido de hidrógeno, ya que trabaja como agente que reduce y como agente que oxida, es decir, cuando la concentración del yodo aumenta, la reacción (2) es dominante, por lo que el peróxido de hidrógeno actúa principalmente como agente reductor (periodo R_{ed}) y cuando la concentración del yodo disminuye, la reacción (3) es dominante, por lo tanto el peróxido de hidrógeno actúa principalmente como agente que oxida (periodo O_x).

En un sistema que contiene inicialmente peróxido de hidrógeno y yodato, la concentración del yodo comienza a aumentar, en algunas condiciones, alcanza un valor tal que la rapidez de las reacciones (2) y (3) llegan a su equilibrio y la reacción 1 es la única que sigue actuando, dicho fenómeno es llamado "Estado Catalítico a Régimen Permanente".

La lenta disminución de la concentración de yodo observada en un reactor cerrado se relaciona con la disminución de la concentración del peróxido de hidrógeno. En otras condiciones de concentración, temperatura o presión, la concentración del yodo aumenta y disminuye alternativamente, por lo tanto la reacción dominante es la (2) o la (3). Es por ello que el "Estado Catalítico a Régimen Permanente" es inestable por lo que se obtienen oscilaciones.

A pesar de que existe un número muy grande de publicaciones dedicadas al mecanismo de la reacción de BL, 78 años después de presentar su trabajo, sigue aún sin haber algún acuerdo acerca de su investigación y sus resultados, debido al efecto "oscuro" del oxígeno en la cinética. Pero es imposible evitarla porque el oxígeno es un producto de la reacción y es muy difícil controlarlo; la solución puede llegar a ser sobresaturada y el grado de sobresaturación depende de las condiciones experimentales y de la rapidez de reacción.

En agosto de 1999, Guy Schmitz de la Universidad Libre de Bruselas de Ciencias Aplicadas publicó un artículo titulado: "Efectos del Oxígeno en la Reacción de Bray -

Liebhfafsky", el cual nos muestra, en una serie de experimentos, que las oscilaciones que presenta la reacción BL no dependen de las burbujas del oxígeno, lo cuál le da validez a dicha reacción; textualmente cita lo siguiente:

"La reacción del oxígeno no es necesariamente parte de la explicación de las oscilaciones en la reacción de BL. Sin embargo, el oxígeno puede modificar la forma de las oscilaciones y la gama de las concentraciones donde se observan. Sugiero que los efectos químicos del oxígeno resultan principalmente de la oxidación del yoduro mediante un mecanismo por radicales. El escape del oxígeno tiene también un efecto físico, la pérdida de yodo en la fase gaseosa. Los efectos de la luz y de la velocidad de agitación se relacionan con los efectos del oxígeno."

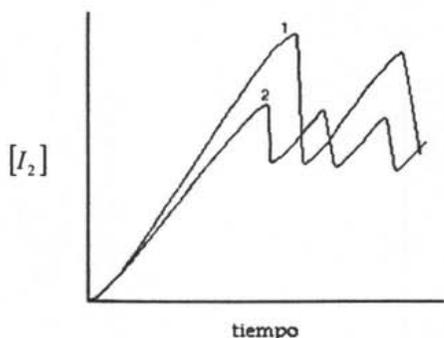
"Antes de discutir los efectos del oxígeno, se debe poner énfasis que el origen de las oscilaciones no tienen relación con la formación de las burbujas del oxígeno. Nuestros experimentos dieron oscilaciones en las condiciones donde el efecto del oxígeno es extremadamente pequeño, la acidez relativamente alta (típicamente más arriba de 0.06 M) y las concentraciones intermedias del peróxido de hidrógeno (abajo de 0.1 M). La prueba directa fue dada ya en la primera publicación de Bray."

"Sabemos que la discusión sobre el carácter homogéneo de las oscilaciones de sus experimentos no es válida, ya que sus experimentos fueron procesos muy largos a una temperatura de 25°, y a esta temperatura, la reacción es tan lenta que el oxígeno se escapa por difusión sin la formación de burbujas. Bajo estas condiciones él consiguió oscilaciones homogéneas indiscutibles. La conclusión en un estudio reciente para un CSTR sin contacto con la fase gaseosa fue que la interacción con la fase gaseosa sobrepuesta contribuye a los cambios en la localización de los puntos de la bifurcación (concepto que se analizará posteriormente en la página 40), pero no a la existencia de las oscilaciones".

Para estudiar el efecto del oxígeno en la cinética de la reacción del BL, Guy Schmitz¹ intentó reducir al mínimo esta pérdida. Utilizó el mismo flujo de oxígeno o nitrógeno (20 mL/min) bajo las mismas condiciones para poder hacer una comparación, y teniendo una serie de experimentos llegó a las siguientes conclusiones:

1. El efecto del oxígeno aumenta cuando la concentración del peróxido de hidrógeno aumenta y cuando la acidez disminuye.
2. El oxígeno tiende a disminuir el índice de la producción del yodo durante los periodos R_{ed} .
3. El oxígeno tiende a disminuir la concentración máxima del yodo en la serie de transiciones del periodo R_{ed} al periodo O_x .
4. El oxígeno parece no tener ningún efecto en los periodos O_x .
5. Cerca del punto de bifurcación el oxígeno puede suprimir las oscilaciones.

¹ Effect of oxygen on the Bray – Liebhfafsky reaction; Guy Schmitz; Phys. Chem. Chem. Phys., 1999, 1, 4605-4608.



Gráfica 2. Efecto del oxígeno en la amplitud y frecuencia de las oscilaciones.
1: Efecto bajo; 2: Efecto alto

En la gráfica 2 se presentan resultados anormales obtenidos para acidez baja. En algunos experimentos Guy Schmitz desoxigenó la solución con nitrógeno antes de comenzar sus experimentos, después quitó el flujo de nitrógeno y utilizó una velocidad de agitación baja. Entonces el primer punto máximo de la concentración de yodo (la primera transición del periodo R_{ed} al periodo O_x) fue mucho más alto que los siguientes. La explicación es dada por la evolución de la concentración de oxígeno en la solución.

Para la curva 1 de la gráfica se tiene que durante el primer período R_{ed} la concentración de oxígeno aumenta pero es relativamente baja. Sin embargo durante el período O_x existe una producción rápida de oxígeno por lo que la solución se convierte en solución sobresaturada y después de esto la concentración del oxígeno es alta (curva 2) por lo que su punto máximo es mucho más bajo que el punto máximo de la curva 1.

La conclusión número 4 fue confirmada por los experimentos independientes que realizó Guy Schmitz durante el estudio de la rapidez inicial de oxidación del yodo por el peróxido de hidrógeno (reacción (3)), a 25°C y 39°C . Dichos experimentos concuerdan con los realizados por Liebafsky quienes demostraron que no existía efecto del oxígeno sobre la rapidez inicial de la reacción.

Esta también fue la conclusión a la que llegaron Laurency y Beck en la investigación que hicieron en 1994 acerca del efecto para altas presiones en los experimentos de Bray; ellos comentan: "Contrario a lo que se creía, el escape parcial del oxígeno en la reacción de Bray no es una parte necesaria en la cinética oscilatoria de la reacción."

1.4. Reacción de Belousov – Zhabotinsky.

• 1.4.1. Un poco de Historia.

El principio de la dinámica química no lineal moderna se remonta a Boris Pavlovich Belousov (1893-1970), en 1950 siendo jefe del laboratorio de Biofísica en el Ministerio de la Salud de la URSS comenzó en la búsqueda de un análogo inorgánico del ciclo de Krebs, un proceso metabólico dominante en el cual el ácido cítrico fuese un intermediario (Antes de la revolución de 1917, Belousov había estudiado química en Zurich).

Belousov investigó una solución con bromato, ácido cítrico y iones cerio (Ce^{4+}), en dicho experimento se esperaba ver la conversión monotónica de Ce^{4+} (amarillo) a Ce^{3+} (incolore), pero en lugar de eso, la solución se comportó de forma inusual ya que observó que en repetidas ocasiones se aclaraba y luego tendía a amarillo, Belousov estudió el sistema cuidadosamente, incluyendo los efectos de la temperatura y de concentraciones iniciales, incluso colocó la solución en un matraz sin agitación y notó que la solución exhibió ondas viajantes amarillas. Dicho descubrimiento no fue aceptado, e incluso fue catalogado de imposible por lo que el primer trabajo escrito que entregó a diversos diarios científicos en 1951 fue rechazado inmediatamente, a pesar de la respuesta que recibió, siguió estudiando e investigando su reacción seis años más, pero ante la negativa de acreditar su descubrimiento nuevamente, decidió abandonar su proyecto guardando su manuscrito y circulándolo entre sus colegas de Moscú.

En 1961, Anatol Zhabotinsky, estudiante graduado en biofísica en la Universidad de estado de Moscú, comenzó a fijarse en el mismo sistema que trabajó Belousov, por sugerencia de su profesor, S. E. Schnoll. Aunque Zhabotinsky no tenía el trabajo de Belousov, tenía acceso a la receta original: 0.2 g $KBrO_3$, 0.16 g $Ce(SO_4)_2$, 2 g de ácido cítrico, 2 ml de H_2SO_4 (1:3) y bastante agua para hacer una solución de 10 ml, substituyó el ácido cítrico por ácido malónico y obtuvo una mejor formulación, que no produjo precipitado.

Zhabotinsky escribió un trabajo, cual le envió a Belousov en 1962 para que le diera sus comentarios. Ante la frustración y desconfianza que tuvo en el pasado, Belousov le contestó por correo, pero evitó la reunión directa, y nunca se conocieron en persona pero a pesar de ello y gracias a una conferencia acerca de osciladores biológicos y bioquímicos llevada a cabo en Praga en 1968 en donde Zhabotinsky presentó algunos de sus resultados promoviendo que el Occidente estudiara la reacción de BZ, lo que indujo la publicación de las investigaciones de Belousov-Zhabotinsky en el idioma inglés en 1973 por Chance et al².

² R. J. Field R., E. Körös, R. M. Noyes; JACS 94: 1394 (1972); E. Körös, M. Orbán; Nature, 242: 30 (1973).

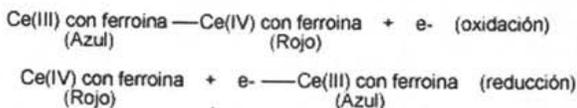
En varios de sus experimentos, Belousov utilizó un indicador redox (ferroína) para aumentar el cambio del color durante las oscilaciones, proporcionando una variación más colorida que el amarillo pálido del sistema Ce^{4+} - Ce^{3+} , pero en 1970 Zaikin y Zhabotinsky encontraron que "la solución de ferroína sola" podría catalizar la reacción de BZ sin la presencia de cerio. Este avance permitió que se estudiaran las capas delgadas de soluciones sin agitación, en las cuales descubrieron propagación de ondas químicas, logrando así que un sistema homogéneo mostraba autoorganización no solo temporal sino espacial.

En 1980 el premio de Lenin fue concedido a Belousov, Zhabotinsky, V. I. Krinsky, G. R. Ivanitsky y A. Zaikin por su trabajo sobre la reacción de BZ, aunque Belousov había muerto en 1970. Este hecho es una prueba más de que en muchas ocasiones los avances en investigación o tecnología están ligados con el entorno político que vive cada país, hecho lamentable ya que no existe en realidad una libertad hacia la investigación por lo que el fruto y futuro de la misma, depende de conveniencias de terceros.

• 1.4.2. La Reacción.

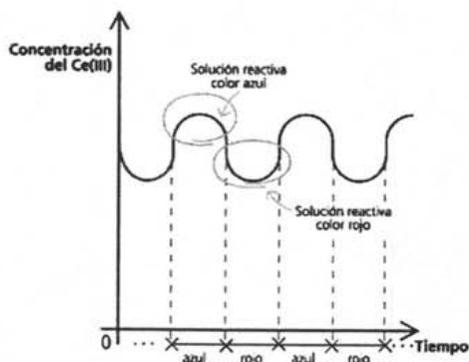
La reacción de BZ es la oxidación del ácido malónico por bromatos en un medio ácido, constituye una mezcla reactiva muy compleja. Dos de las sustancias que intervienen son los dos estados de oxidación usuales del Cerio [el Ce^{3+} y el Ce^{4+}]; se encuentra oscilando entre los dos estados de oxidación, es decir, transita periódicamente del estado Ce^{3+} al Ce^{4+} y viceversa; sin perder de vista que la suma de Ce^{3+} y Ce^{4+} es una cantidad constante. Para poder notar el cambio de Ce^{3+} al Ce^{4+} se utilizó un indicador redox (conocido como ferroína), que tiene la capacidad de asociarse con el Ce^{3+} y el Ce^{4+} y cada uno de ellos presenta color diferente.

La representación de la reacción de oxidación y reducción del cerio en presencia de la ferroína se hace mediante las siguientes ecuaciones:



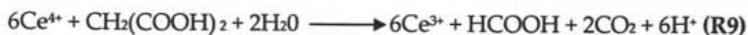
Puesto que las concentraciones de Ce^{3+} y el Ce^{4+} se encuentran oscilando, se pueden observar esos cambios de concentración por medio de la oscilación de los colores azul y rojo. Supongamos que en un momento dado la concentración del Ce^{3+} es mayor que la del Ce^{4+} ; en este caso el indicador hará que la solución tenga un color azul predominante. Conforme progresa la reacción química, la concentración del Ce^{3+} empieza a disminuir y aumenta la del Ce^{4+} , lo cual hará que el indicador cambie el color de la solución a rojo.

En la gráfica 3 se observa que progresivamente pasará de rojo a azul y así alternará de color periódicamente. Durante este proceso también se ve por lapsos más cortos el efecto de la combinación de colores (azul y rojo) y otros colores marginales que se pueden observar debido al efecto de otras sustancias presentes en la mezcla reactiva.



Grafica 3. Proceso de la reacción de BZ

El mecanismo para la reacción de BZ descrito a continuación fue propuesto por Richard M. Noyes de la Universidad de Oregón (EE.UU.) junto con Richard J. Field y Endre Körös, en diciembre de 1972



1.5. Reacción de Briggs-Rauscher.

- 1.5.1. Un poco de Historia.

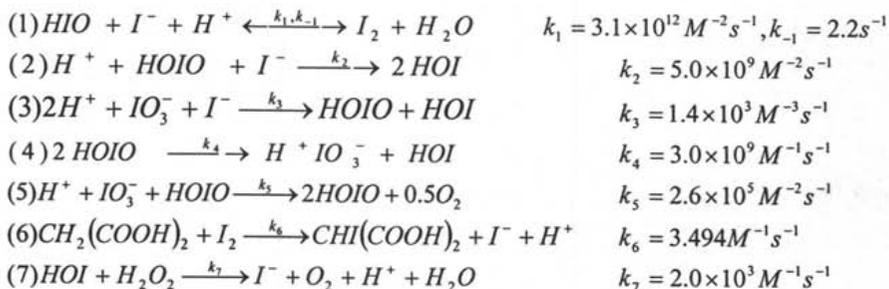
La reacción la desarrollaron Thomas S. Briggs y Warren C. Rauscher de la Escuela secundaria de Galileo en San Francisco. Esta reacción es una mezcla de otras dos reacciones oscilantes, la de Bray-Liebhafsky y la reacción de Belousov-Zhabotinsky, es probablemente el sistema químico oscilante visual más impresionante que ha habido en la ciencia, durante un ciclo de oscilación, el color de la solución cambia drásticamente de un color azul marino a ámbar claro.

Es curioso señalar que sus descubridores fueron dos profesores de secundaria en 1973, ellos publicaron un documento sobre esta hermoso sistema en el "Journal of Chemical Education", y fue conocida con sus nombres hasta mucho después, de hecho no fue sino hasta 1982, nueve años más tarde, cuando científicos y químicos publicaron la descripción matemática del comportamiento de este sistema.

- 1.5.2. La Reacción.

La química implicada en la reacción de Briggs-Rauscher (BR) es sumamente complicada. Consecuentemente, es necesario hacer simplificaciones, para crear un sistema de reacciones que sea más fácil de estudiar. Ha habido una cantidad significativa de investigación hecha por varios científicos, los cuales han construido diversos modelos de la reacción, basada en las simplificaciones que hicieron al problema. Por ejemplo, Vukojevic creó un modelo para la reacción de BR con 22 pasos y 13 variables. En contraste, Turanyi desarrolló un mecanismo que consistía en solamente 8 pasos.

El modelo de Kim, Shit y Shin es un modelo simple, el cual describe la reacción de BR en 7 pasos y 11 variables diferentes:



Las 11 variables son las concentraciones de HOI, I⁻, H⁺, I₂, H₂O, HOIO, IO₃⁻, O₂, CH₂(COOH)₂, CHI(COOH)₂ y H₂O₂. La k para cada reacción es una constante. Estas constantes se han definido en el modelo de Kim, de Shit y de Shin, pero es importante observar que pueden variar dependiendo del modelo químico que se utilice, eso no significa que las constantes ya no sean constantes, sino que el valor de ellas depende del sistema que se esté manejando y de las condiciones de operación o experimentación que se utilicen. Cabe mencionar que las 7 reacciones están ocurriendo simultáneamente y la concentración de cada producto químico es dependiente del tiempo. También, la mayoría de las sustancias químicas son productos o reactivos en diversas reacciones, lo que hace complejo este sistema.

1.6. Segunda Ley de la Termodinámica.

“No existe un *proceso* cuyo único resultado sea la absorción de calor de una fuente y la conversión íntegra de este calor en trabajo”.

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

- 1.6.1 Introducción.

Antes, y durante el desarrollo de la reacción de BZ, se publicaron muchos artículos en el Occidente, en donde se explicaba por qué las reacciones oscilantes homogéneas verdaderas eran imposibles, como se mencionó, algunos comentaban que la reacción de Bray no era homogénea sino que las oscilaciones se debían a la presencia de partículas pequeñas (1927, Rice y Reiff).

Muchos pensaban que las oscilaciones eran generadas por la presencia de fenómenos heterogéneos como la formación de burbujas (1951, Peard y 1968 Shaw). Otros opinaban que las autoorganizaciones temporales espontáneas, violaban la 2ª Ley de la Termodinámica (1969, Swartz; 1972, Degn y 1984 Winfree).

Por lo que será necesario analizar suficientemente la razón por la que había tales objeciones.

- 1.6.2. Bases Teóricas.

El Principio de Clausius-Kelvin nació del estudio del rendimiento de máquinas térmicas y mejoramiento tecnológico de las mismas.

Clausius-Kelvin enunciaron la segunda ley con palabras equivalentes a las siguientes: *"Es completamente imposible realizar una transformación cuyo único resultado final sea el cambiar en trabajo el calor extraído de una fuente que se encuentre a la misma temperatura."*

Si este principio no fuera cierto, se podría hacer funcionar una central térmica tomando el calor del medio ambiente; aparentemente no habría ninguna contradicción, pues el medio ambiente contiene una cierta cantidad de energía interna, pero se deben señalar dos cosas:

1. La segunda ley de la termodinámica no es una consecuencia de la primera, sino una ley independiente;
2. La segunda ley nos habla de las restricciones que existen al utilizar la energía en diferentes procesos, ya que no existe una máquina que utilice la energía interna de una sola fuente térmica.

R. J. Clausius, ingeniero alemán, se propuso a mediados del siglo XIX, encontrar una magnitud que pudiera medir cuantitativamente la tendencia de los sistemas a realizar un determinado cambio y en qué sentido se verifica. Así introdujo una magnitud llamada *entropía*, del griego "εἰς Τρόπος" que significa *en cambio o mutación*, como una medida de la capacidad para que se realice un cambio.

Clausius enunció lo siguiente: "No es posible para una máquina cíclica llevar continuamente calor de un cuerpo a otro que se encuentre a una temperatura más alta, sin que al mismo tiempo se produzca otro efecto de compensación en otro lugar".

La entropía (S) no está definida como una cantidad absoluta, sino lo que se puede medir es la diferencia entre la entropía inicial de un sistema S_i y la entropía final del mismo S_f . No tiene sentido hablar de entropía sino en términos de un cambio en las condiciones de un sistema.

La entropía de un sistema aumenta a medida que aumenta el desorden. La tendencia hacia un aumento del desorden es una tendencia hacia un aumento de entropía. Por tanto, la entropía de un sistema aislado aumenta a medida que éste se aproxima a su macro estado de equilibrio (el de mayor desorden)

La Segunda ley afirma que la entropía de un sistema aislado nunca puede decrecer. Cuando un sistema aislado alcanza una configuración de máxima entropía, ya no puede experimentar cambios y en consecuencia ha alcanzado el equilibrio.

• 1.6.3. Contradicción.

Ante el desarrollo de la reacción de BZ, un buen número de trabajos fueron escritos en el occidente motivados por el supuesto de que las reacciones oscilantes homogéneas verdaderas eran imposibles. Algunos afirmaban que la reacción de Bray no era una reacción homogénea sino que por el contrario las oscilaciones resultaban de la presencia de pequeñas partículas (Rice-Reiff, 1927). Muchos creyeron que las oscilaciones eran un mecanismo de los fenómenos heterogéneos como la formación de burbujas (Peard y Cullis, 1951; Shaw y Pritchard, 1968).

La entropía, como medida del grado de restricción o como medida del desorden de un sistema, o bien en ingeniería, como concepto auxiliar en los problemas del rendimiento energético de las máquinas, es una de las variables termodinámicas más importantes. Su relación con la teoría del caos le abre un nuevo campo de estudio e investigación a estos fenómenos. Muchos de los que se negaron a aceptar las oscilaciones químicas basaron su negación en la segunda ley de la termodinámica.

La fuerza de la segunda ley reside en su capacidad de predecir la dirección del cambio espontáneo a partir de la condición simple:

$$\Delta S_{TOTAL} > 0 \quad (1)$$

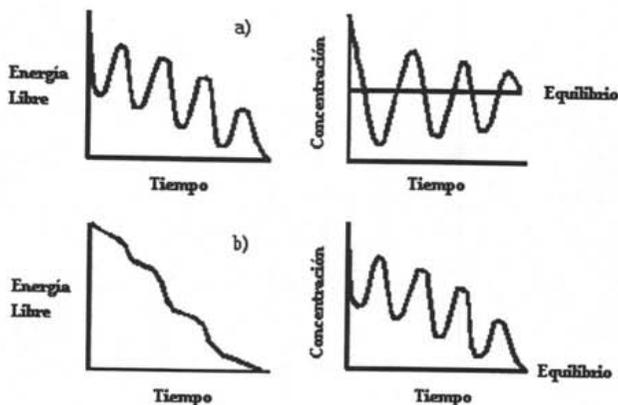
$$\Delta S_{TOTAL} = \Delta S_{SIST} + \Delta S_{ALR}$$

Donde:

ΔS_{TOTAL} es el cambio de la entropía de un sistema y sus alrededores, o bien la del Universo.

En reacciones químicas es difícil perder de vista la entropía del universo. Si la reacción se realiza bajo condiciones en donde la temperatura y la presión son constantes, la condición (1) llega a ser equivalente al requisito de que el cambio en la energía libre de Gibbs, G , sea negativa. El resultado esencial es que existe una función de estado, es decir, una función como la entropía, que depende solamente de la condición real (temperatura, presión, volumen, concentraciones) del sistema y no de su historia, y crece monótonicamente en cualquier proceso espontáneo, haciendo que evolucione hacia su estado final de equilibrio.

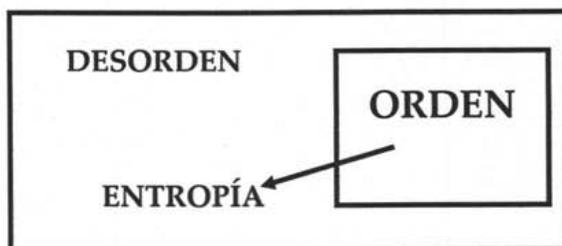
Era comprensible que hubiera oposición a la noción de reacciones oscilantes, pero estaban equivocados, por que consideraban que una reacción oscilante era como un péndulo que pasa a través de su punto de equilibrio durante cada ciclo de la oscilación (análisis mecanicista), concluyendo así que una reacción oscilante requería de energía libre del sistema para oscilar mientras los reactivos se convierten en productos y después nuevamente en reactivos, es decir una reacción oscilante tiene varios puntos de equilibrio dependiendo del número de oscilaciones que tenga la reacción.



Gráfica 4. Dos tipos de oscilaciones concebibles en sistemas cerrados. a) Oscilaciones alrededor del equilibrio, estas no son consistentes con la segunda ley, porque la energía libre debe disminuir monótonicamente al valor del equilibrio. b) Oscilaciones para llegar al equilibrio, que son consistentes con la segunda ley.

Como la gráfica 4 lo indica, un oscilador químico es absolutamente diferente a un péndulo. Cuando una reacción química oscila, nunca pasa a través de su punto de equilibrio absoluto, de hecho, la oscilación química es un fenómeno fuera-del-equilibrio, gobernado por las leyes de la termodinámica del desequilibrio (Groot y Mazur, 1984).

Comenzando en los años 30's, Lars Onsager, Ilya Prigogine y otros, formularon planteamientos termodinámicos que se podrían aplicar a los sistemas fuera del equilibrio, pero se requería de una nueva teoría. Prigogine y sus compañeros de trabajo en Bruselas se centraron en los sistemas químicos, precisando que un sistema podría organizarse (disminuir su entropía), siempre y cuando el cambio neto de la entropía en el universo fuese positivo (Nicolis y Prigogine, 1977; Nicolis y Prigogine, 1979; Prigogine, 1980)². Así, por ejemplo, las concentraciones de los intermediarios en una reacción pueden aumentar y disminuir con el tiempo mientras que la energía libre disminuye monótonicamente como resultado de la conversión continua de la alta energía libre de los reactivos en la baja energía libre de los productos. Cualquier disminución de la entropía causada por los cambios periódicos de la concentración es compensada por un aumento de la entropía de los otros procesos (cuadro 1).



Cuadro 1: Demostración esquemática de cómo un sistema abierto puede ordenarse pero el desorden de los alrededores incrementa. El cambio total de la entropía del universo es positivo.

Prigogine precisó en 1955 que los sistemas abiertos (sistemas que se abren al intercambio de la materia y/o la energía con sus alrededores), estando lejos del equilibrio podrían exhibir formas espontáneas para una misma organización, disipando energía hacia los alrededores para compensar la disminución de la entropía del sistema. Él llamó a las estructuras temporales o espaciales que presentan estos procesos, estructuras disipativas. Un sistema cerrado debe alcanzar al equilibrio y por lo tanto exhibir solamente oscilaciones transitorias mientras se acerca al equilibrio.

Para sostener las oscilaciones se requiere un sistema abierto con una afluencia constante de reactivos nuevos y el retiro de los residuos. Lo que oscila en una reacción de BZ en un vaso, no son las concentraciones de los reactivos (bromato y ácido malónico) o de los productos (dióxido de carbono y ácido bromomalónico), sino la concentración de los intermediarios (como el bromuro y el ácido bromoso). La energía libre de la reacción está siempre disminuyendo, ya que la alta energía libre de los reactivos está continuamente transformándose a productos de baja energía libre.

² En el apéndice I se formula la descripción de las reacciones químicas a la luz de la Termodinámica irreversible de I. Prigogine

1.7. Teoría de Oscilaciones.

- 1.7.1. Conceptos Básicos.

El origen de la teoría de sistemas dinámicos se encuentra en los trabajos de Galileo y Kepler sobre el movimiento de la tierra y del sistema planetario. Es Newton, sin embargo, quien inicia la teoría matemática de sistemas dinámicos cuando logra la unificación de la teoría del movimiento planetario. Poincaré, más tarde, revive los conceptos geométricos de Newton y enfatiza tanto lo cualitativo como los aspectos globales de sistemas dinámicos en el espacio de fases, inicia de esta manera el estudio cualitativo, como opuesto al cuantitativo, de las ecuaciones diferenciales; llegando a establecer los métodos y resultados de lo que actualmente se conoce como la teoría de sistemas dinámicos: estabilidad, periodicidad y recurrencia. La meta de esta teoría de sistemas dinámicos es tener respuestas para lo que ocurre en el largo plazo.

Esta teoría se debe a que los modelos no lineales no pueden, en general, ser reducidos a la aplicación rutinaria de ciertas técnicas matemáticas, no obstante, últimamente se ha incrementado de una manera considerable el estudio de sistemas dinámicos no lineales en los cuales el equilibrio estático es considerado como un resultado no deseado para muchos sistemas.

La dinámica no lineal puede ser considerada como una colección de modelos no lineales, que requieren del uso de un conjunto de herramientas matemáticas novedosas. Una de las principales herramientas de este análisis dinámico es la teoría de ecuaciones diferenciales ordinarias y ecuaciones en diferencias, éstas son usadas extensivamente para modelar la forma en que los sistemas cambian en el tiempo y describir la interacción dinámica entre variables. Además con ellas se pueden analizar la formulación, la evolución y la tendencia de sistemas dinámicos, así como también hacer un examen cualitativo de la estabilidad de estos sistemas dinámicos cuando se encuentran bajo estímulos externos.

Las ecuaciones diferenciales pueden ser utilizadas para modelar procesos que cambian continuamente en el tiempo; mientras que las ecuaciones en diferencias son más apropiadas, cuando el ajuste se presenta como un período discreto mediante procesos periódicos. Hay gran similitud en las propiedades de las ecuaciones diferenciales y en diferencias, pero las diferencias entre ellas son importantes y pueden dar origen a diversas clases de comportamientos dinámicos, por ejemplo, las trayectorias dinámicas derivadas de las ecuaciones diferenciales son cualitativamente similares a las trayectorias dinámicas de las ecuaciones en diferencias, excepto que en el caso de las primeras son continuas y no muestran saltos discretos que son típicos de trayectorias dinámicas de ecuaciones en diferencias.

En 1951, Goodwin, hizo una contribución teórica al trabajo del Físico Le Corbeiller sobre la teoría de oscilaciones, introduciendo la no linealidad. La idea fundamental es la siguiente: si un parámetro que describe un sistema lineal es cambiado, entonces la frecuencia y amplitud de las oscilaciones resultantes cambiará, pero la esencia cualitativa del comportamiento permanece igual. Para sistemas no lineales un pequeño cambio en un parámetro puede conducir a rápidos y dramáticos cambios tanto en el comportamiento cualitativo como en el cuantitativo del sistema, para un valor el comportamiento puede ser periódico, para otro valor, (sólo ligeramente diferente del primero) el comportamiento puede ser completamente no periódico. El descubrimiento de que ciertos fenómenos dinámicos, en particular ciclos continuos no pueden ser enfrentados efectivamente por medio de modelos lineales ha llevado a un creciente número de investigadores a hacer uso de métodos de análisis no lineal. Equilibrio estable e inestabilidad, incluso ciclos límites, son revelados ahora, más que como una configuración, en un más rico y complejo universo teórico.

La necesidad de una teoría no lineal se debe a que los sistemas dinámicos lineales originan trayectorias que tienden al equilibrio en forma monótona o en oscilaciones amortiguadas, con lo cual el ciclo desaparece, por otra parte, los modelos lineales no pueden generar soluciones cíclicas no amortiguadas, estos modelos sólo pueden producir cuatro tipos de comportamiento: crecimiento exponencial, decrecimiento exponencial, oscilación explosiva y oscilación amortiguada. Los modelos lineales no son capaces de originar comportamiento asimétrico, en cambio, si son capaces de generar soluciones cíclicas no amortiguadas cuyos ciclos dependen de los parámetros del sistema. Las expansiones (boom) y las contracciones (depresiones) con diferentes velocidades pueden ser producidas mediante modelos no lineales, lo cual indica que los modelos no lineales pueden originar comportamientos asimétricos.

Las funciones no lineales pueden presentarse en un modelo dinámico ya sea porque son intrínsecas a la naturaleza del sistema o debido a que han sido deliberadamente introducidas, principalmente como un detalle técnico, para el diseño de un propósito específico. Otro punto importante a señalar, es que las propiedades de estabilidad de sistemas no lineales son esencialmente más complicadas que en el caso lineal, y en particular, hay que distinguir entre aspectos globales y locales, para un sistema lineal no hay tal distinción, pero cuando la no linealidad está presente, algunas nuevas características pueden aparecer, por ejemplo, la estabilidad de un sistema no lineal en la vecindad de un punto de equilibrio no necesariamente implica alguna propiedad global, es posible que allí algunos puntos de equilibrio sean estables y otros no, en cuyo caso será sólo una región límite de convergencia (dominio de atracción) alrededor de un punto de equilibrio el cual es asintóticamente estable.

Pueden haber otras formas de comportamiento, tales como oscilaciones continuas conocidas como ciclos límites, un ciclo límite es una solución periódica representada en el plano de fases mediante una trayectoria cerrada aislada, lo que significa que otras trayectorias en la vecindad de un ciclo límite no son ciclos límites, es decir, un ciclo límite es un tipo especial de trayectorias formada por una curva cerrada. El ciclo límite representa una oscilación inherente al sistema, es decir, no es impuesta desde fuera, estos ciclos pueden ocurrir en sistemas de cualquier orden, y constituyen la forma típica de comportamiento oscilatorio que se origina cuando un punto de equilibrio de un sistema no lineal llega a ser inestable.

Los Ciclos límites pueden ser estables o inestables, pero sólo los estables pueden llegar al equilibrio, por otra parte, las soluciones analíticas de sistemas no lineales no están usualmente disponibles, afortunadamente la información cualitativa es a menudo suficiente para establecer resultados sobre la estabilidad de las trayectorias.

Un tipo de funciones no lineales usado algunas veces en modelación de sistemas es la aproximación lineal en secciones. Tales funciones no son continuas en todos sus puntos, no obstante, tienen la ventaja que la ecuación dinámica llega a ser lineal (y por lo tanto soluble) en cualquier región particular, y las soluciones para diferentes regiones pueden entonces ser unidas en las fronteras, es decir, el más importante hecho de este tipo de modelo es que es capaz de dividir el espacio de estados en un número de regiones distintas, en el que en cada una de ellas el comportamiento dinámico del sistema puede ser analizado mediante técnicas lineales, con la solución para diferentes regiones encontrándose en las fronteras; las propiedades dinámicas como: periodicidad y estabilidad pueden ser investigadas estudiando el comportamiento de esas sucesiones.

Debemos señalar que durante el desarrollo de la teoría cualitativa de sistemas dinámicos, se han realizados grandes avances en fenómenos de bifurcación y en comportamiento caótico. La teoría de bifurcación es uno de los temas en donde se encuentra mucha investigación. La bifurcación estudia tanto la existencia de soluciones en el equilibrio como su estabilidad, se interesa por los cambios que ocurren en la estructura de un sistema dinámico cuando varían los parámetros en que descansa el sistema, un cambio en las propiedades cualitativas puede significar un cambio en la estabilidad del sistema original, y así el sistema deberá asumir un estado diferente al inicial, estos cambios pueden ser leves en algunos casos, abruptos en algunos otros, o aún peor, pueden ocasionar pérdida de estabilidad estructural.

En cuanto al fenómeno caótico en sistemas dinámicos no lineales, se puede señalar que se trata de un comportamiento muy complejo del sistema el cual es muy sensible a las condiciones iniciales, de esta manera las trayectorias que están muy próximas en cierto momento, se separan y se mezclan con otras de manera errática y violenta, es decir, la evolución del sistema es turbulenta y caótica. La dinámica no lineal es necesaria para un mejor entendimiento de los fenómenos caóticos en sistemas dinámicos no lineales inestables, y sólo pueden ser entendidos con la ayuda de las matemáticas, puesto que están más allá de nuestro sentido intuitivo.

Dentro de las oscilaciones y la velocidad de las mismas encontramos: La aparición de dos patrones de coordinación "en fase" y "desfasados" (biestabilidad, simetría de dos puntos igualmente factibles). Al aumentar la velocidad de los patrones "en fase" empieza a perder su estabilidad y eventualmente se llega a un punto (o valor dintel) donde solamente los patrones "desfasados" son estables (bifurcación, rotura de simetría).

A medida que la velocidad vuelve a decrecer, los patrones "en fase" vuelven a ser posibles (valor umbral) pero no con el mismo valor del punto de colapso previo (histéresis).

- 1.7.2. Análisis de Estabilidad.

La mayoría de los sistemas químicos eventualmente arriban a un estado en el que las concentraciones no cambian mucho; en algunos casos algunos sistemas son capaces de mantenerse indefinidamente en un estado en el que las concentraciones cambian periódicamente y en otros casos pueden cambiar aperiódicamente. Si el sistema comienza en un estado a régimen permanente, y se sujeta a pequeñas perturbaciones, uno puede preguntarse si el sistema regresará a su estado original o tenderá a desplazarse hacia un estado asintótico, por lo que una de las herramientas básicas de la dinámica química no lineal es el análisis de la estabilidad, que es la determinación de cómo una solución asintótica dada de las ecuaciones de rapidez, describen a un sistema que responde a una perturbación infinitesimal. Si nuestro sistema es cerrado, se puede demostrar que un estado asintótico es el estado de equilibrio, y que el sistema eventualmente deberá alcanzarlo.

Un reactor de tanque agitado con flujo continuo (CSTR), juega un papel muy importante en la dinámica química no lineal. Si corremos una reacción en un sistema abierto en un CSTR, es posible que el sistema tenga uno o más estados a régimen permanente, como también otros estados asintóticos dependientes del tiempo. A diferencia del caso de equilibrio en un sistema cerrado, las estabilidades de los abiertos no pueden predecirse a priori. Aquí es donde entra por la puerta grande el Análisis de la estabilidad del Sistema.

Aunque los estados inestables son suficientemente fáciles de calcular en el papel o con una computadora, éstos nunca se observan experimentalmente, por que el sistema siempre se encuentra sujeto a pequeñas fluctuaciones, que lo impulsan lejos de un estado inestable, eventualmente hacia un estado asintóticamente estable.

La existencia de un estado inestable puede ser crucial en la determinación de la dinámica de un sistema, en este apartado, analizaremos su comportamiento, para ello dividiremos a los sistemas en dos:

- A) Sistemas con una variable.
- B) Sistemas más de una variable.

A) Sistemas con una variable:

- Supongamos una reacción de primer orden irreversible en un CSTR:



$$[A]_0 = a; \quad [B]_0 = b$$

$$\frac{da}{dt} = -k_1 a \quad (1)$$

Sistema cerrado, la solución asintótica:

$$a = 0; \quad b = a_0 = [A]_0$$

flujo en solución con a_0 y un gasto de $F = mLs^{-1}$ con un volumen de reactor $V = mL$.

Recíproco del tiempo de residencia k_0

$$k_0 = \frac{F}{V} \text{ (s}^{-1}\text{)} \quad (2)$$

El recíproco de k_0 es el tiempo promedio en que una molécula fluye en un reactor.

El cambio en la concentración de reactivo será determinado por la rapidez de la reacción (ecuación 1), y por la diferencia entre la concentración de reactivos y la concentración de la corriente de alimentación.

El proceso se describe por:

$$\frac{da}{dt} = k_0 a_0 - (k_0 + k_1) a \quad (3)$$

$$\frac{da}{dt} = k_0 (a_0 - a) - k_1 a \quad (4)$$

Aplicando la hipótesis del Estado a Régimen Permanente:

$$\frac{da}{dt} = 0 \quad (5)$$

Obtenemos la concentración para este estado (a_{RP})

$$(a_{RP}) = \frac{k_0 a_0}{k_0 + k_1} \quad (6)$$

Si graficamos la rapidez de consumo $k_1 a$, y la rapidez de producción del flujo $k_0(a_0 - a)$, en función de "a":

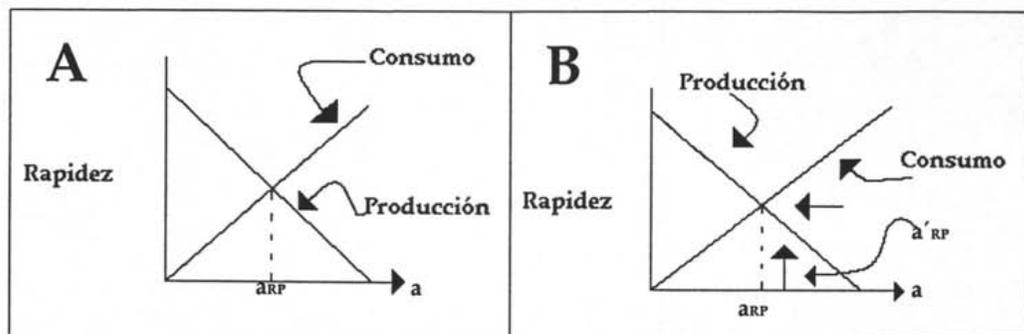


Fig. 1

En la figura 1A, el régimen permanente (RP) se localiza en la intersección de las curvas de consumo y de producción. Si deseamos saber si el RP es estable: ¿Qué sucede si perturbamos un poco el RP? "a" cambia de a_{RP} hacia $a_{RP} + \delta$, es decir hacia a'_{RP} (figura 1B). Ahora la rapidez de consumo es mayor que la de producción y la concentración tiende a disminuir como se observa en la flecha horizontal. Si a_{RP} se reduce, la rapidez de producción excederá a la de consumo; y "a" se incrementará, regresando al valor de a_{RP} . En cualquier forma, el sistema retorna al RP, es decir, es estable.

Para desarrollar una formulación cuantitativa, para generalizar a sistemas de más de una variable, se examinará la derivada de la rapidez de producción de "a" con respecto a su concentración. Esta cantidad es el Jacobiano J .

$$J = \frac{\partial(da/dt)}{\partial a} \quad (7)$$

La derivada se evalúa para el RP, a partir de las ecuaciones (3 y 4):

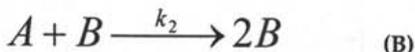
$$J = -k_0 - k_1 \quad (8)$$

(Independiente de "a")

El hecho de que J es negativo, significa que una perturbación infinitesimal del RP implica un decaimiento, el Jacobiano nos dice cuan rápido es éste.

• Supongamos una ley cinética cuadrática, es decir, no lineal, analizaremos un sistema auto catalítico en un CSTR:

Suponiendo que solo "a" fluye y definiendo que $a + b = a_0$.



$$\frac{da}{dt} = k_0(a_0 - a) - k_2ab$$

$$\frac{da}{dt} = k_0(a_0 - a) - k_2a(a_0 - a)$$

$$\frac{da}{dt} = (k_0 - k_2a)(a_0 - a)$$

$$\frac{da}{dt} = k_0a_0 - (k_0 - k_2a_0)a + k_2a^2 \quad (9)$$

Aplicando la hipótesis de RP a la ecuación (9) obtenemos los siguientes dos estados a RP:

$$a_{RP} = a_0 \quad (10a)$$

$$a_{RP} = \frac{k_0}{k_2} \quad (10b)$$

La ecuación (10a) corresponde a una reacción que no se efectúa, por lo que requiere algo del auto catalizador B para iniciarse. La ecuación (10b) puede o no ser físicamente viable, no podemos terminar con una concentración a RP de A que exceda al valor a_0 . Por lo que se debe cumplir la siguiente condición para que las dos soluciones a RP sean plausibles:

$$k_2a_0 > k_0 \quad (11)$$

La ecuación (11) físicamente nos dice que el RP en el que hay algo de A y algo de B puede darse solo si la reacción (B) produce B a una rapidez que sea suficientemente alta comparada con la rapidez a la que B sale del CSTR.

Calculemos el Jacobiano, diferenciando (9) con respecto a la concentración "a":

$$J = 2k_2a - k_2a_0 - k_0 = \pm(k_0 - k_2a_0) \quad (12)$$

En donde los signos "más" y "menos" se refieren a los valores de J , al sustituir los dos valores a RP, $\frac{k_0}{k_2}$ y a_0 respectivamente.

El diagrama de flujo para esta reacción cuadrática es la siguiente:

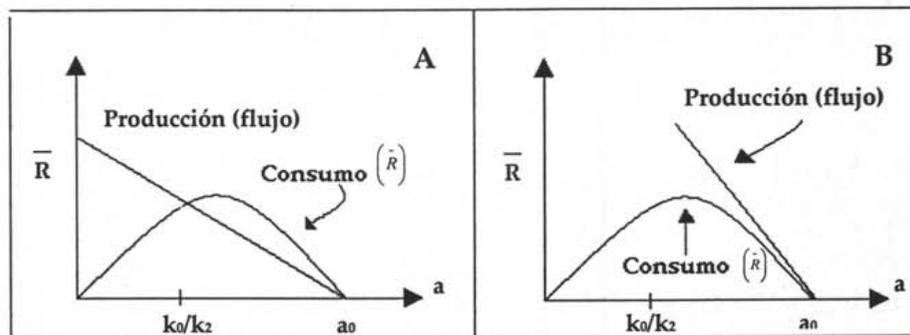
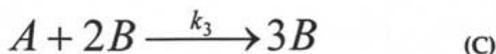


Fig. 2A: Esquema en donde se observa que uno de los dos estados a RP es estable.

Fig. 2B: Esquema en donde se observa que solo uno de los estados a RP es estable, cuando la rapidez de flujo es mayor que la rapidez de reacción

La ecuación (12) nos muestra que solo uno de los dos estados a RP puede ser estable para un flujo k_0 . Si se cumple la condición (11) y la reacción es suficientemente rápida para que una reacción a RP exista, entonces el estado a RP no reaccionado tiende a ser inestable (la curva de consumo permanece arriba de la curva de producción en a_0), y el estado reaccionado es estable. El caso opuesto, en el que (11) no se cumple, solo el RP no reaccionado existe, y es estable. Para una autocatálisis cuadrática, el sistema tiene un RP estable.

- Ahora supongamos un sistema con autocatálisis cúbica, en un CSTR:



$$\frac{da}{dt} = k_0(a_0 - a) - k_3ab^2 \quad (13)$$

$$\frac{da}{dt} = (a_0 - a)[k_0 - k_3a(a_0 - a)] \quad (14)$$

Otra vez, el sistema posee un estado no reaccionado para $a_{RP} = a_0$. Dividiendo el lado derecho de (14) por $(a_0 - a)$, se obtiene una ecuación que se resuelve por los RP restantes:

$$k_3 a^2 - k_3 a a_0 + k_0 = 0 \quad (15)$$

$$a_{RP} = \frac{\left[k_3 a_0 \pm (k_3^2 a_0^2 - 4k_0 k_3)^{1/2} \right]}{2k_3} \quad (16)$$

Como a_{RP} debe ser real y positivo tendremos tres estados a RP si:

$$k_3 a_0^2 > 4k_0 \quad (17)$$

Si la desigualdad cambia, es decir, si la \bar{R} (rapidez de la reacción) es muy pequeña comparada con el flujo, entonces solo existe un RP no reaccionado.

Diferenciando (14), el Jacobiano es dado por:

$$J = -k_0 - k_3(a_0 - a)(a_0 - 3a) \quad (18)$$

Para un estado no reaccionado, tenemos que $J = -k_0 < 0$, por lo que este estado siempre es estable. El análisis algebraico del signo de J para los otros dos RP es más tedioso.

Una alternativa es graficar las curvas de producción y consumo como se observa en las siguientes figuras. Aquí es evidente que cuando existen tres estados a RP, el de en medio siempre es inestable, mientras que los otros dos son estables.

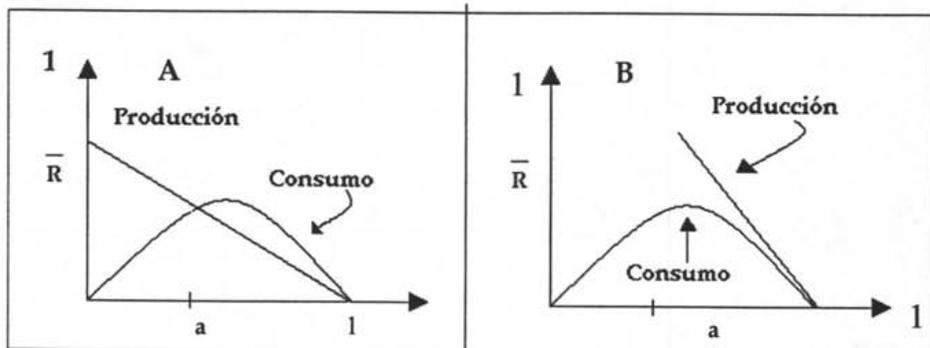


Fig. 3: (A) la ecuación (17) se satisface por lo que existen 3 RP. (B) se viola la ecuación (17) por lo que solo existe el RP no reaccionado.

• 1.7.3 Histéresis y Biestabilidad.

Supongamos que para un sistema como el anterior (reacción C), hay tres estados a RP, dos de los cuales son estables, para $\alpha < k_0 < \beta$. Si hacemos un experimento en el que variamos la rapidez de flujo k_0 lentamente desde abajo de α hasta arriba de β y retornamos, permitiendo que las concentraciones alcancen sus valores a RP en cada etapa antes de cambiar el gasto: ¿Qué se observará?

En cierto intervalo (de bola blanca a bola negra) de gastos hay dos estados a RP estables. Cada estado es estable a pequeñas perturbaciones, de manera que un estado a RP no es "visto" por el otro estado a RP, a menos que experimente una gran perturbación. Esta situación es análoga a un potencial de doble pozo, este es el análogo mecánico de un sistema químico biestable (figuras 4a y 4b).

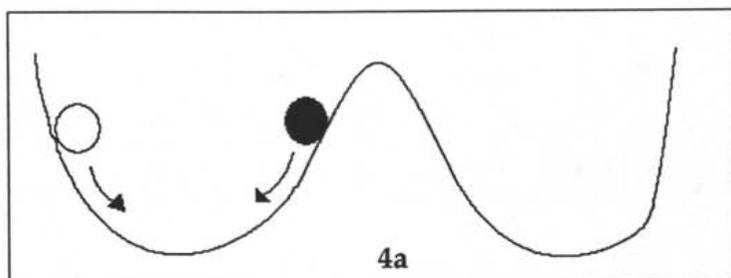


Figura 4a: si la bola es perturbada en pequeña cantidad de su RP estable, al fondo de uno de los pozos, regresa a su posición original.

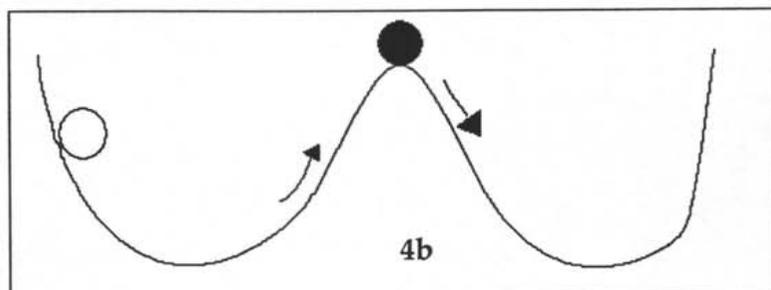


Figura 4b: Una gran perturbación ocasiona una transición de un pozo a otro.

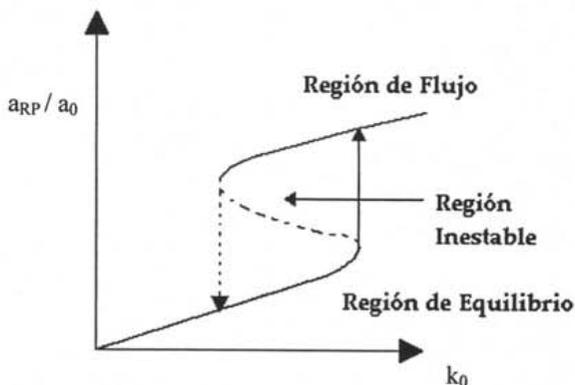


Figura 5.

En la figura 5 se puede observar que las líneas sólidas indican regiones estables, mientras que las líneas punteadas son regiones estables a RP. Lo que permite describir la Biestabilidad.

En un sistema de flujo, la región inferior se denomina región de equilibrio o termodinámica, debido a que se extiende desde el punto de equilibrio termodinámico para flujo cero. La región de flujo o superior, se denomina así porque se accesa a partir de gastos altos. Obviamente, en los límites de flujo cero o infinito obtenemos las composiciones del estado de equilibrio y de los reactivos puros respectivamente. Las flechas en la figura indican la dirección que el sistema tomará cuando el gasto alcanza un valor particular.

Se puede observar que el sistema "recuerda" su historia. El estado en que se encuentra el sistema, depende de donde viene, es decir, de un gasto bajo o alto. Este efecto de memoria asociado con las conexiones entre las regiones de los estados en un sistema biestable, se conoce como histéresis.

La histéresis es un fenómeno extraordinariamente importante, está fuertemente relacionado con el comportamiento oscilatorio. La histéresis es familiar a los físicos en el estudio de los fenómenos magnéticos a baja temperatura, pero es poco frecuente en química, éste se presenta en reacciones cooperativas como en ciertos tipos de adsorción, en donde la ocupación de un lugar hace que los alrededores del lugar sean más fácilmente ocupados.

La cooperatividad puede visualizarse como una forma de autocatálisis en que a más lugares ocupados, más rápido son ocupados los lugares remanentes.

- 1.7.4 Teorema de Poincaré – Bendixson.

B) Sistemas con más de una variable.

El mundo real contiene muy pocos sistemas con una variable, y los que existen tienen una dinámica muy limitada. Las oscilaciones periódicas requieren por lo menos dos concentraciones que varíen independientemente, mientras que el Caos requiere tres.

El nivel de esfuerzo requerido para analizar un modelo se eleva muy rápidamente conforme el número de variables de la concentración aumenta. Uno de los sistemas muy relevantes conocido analíticamente que posee tres variables es el modelo del Oregonador (Noyes y Field, 1974), para la reacción de BZ, y un modelo no químico que da origen al Caos (Lorenz, 1973; Sparrow, 1982)³.

Un resultado matemáticamente muy importante que facilita el análisis de sistemas bidimensionales es el Teorema de Poincaré – Bendixson (Andronov et al 1966; Strogatz, 1994)⁴, establece que si un sistema bidimensional se confina a una región finita del espacio de concentraciones (debido a la estequiometría y la conservación de la masa), deberá alcanzar en un estado a RP u oscilar periódicamente. El sistema no puede viajar a través del espacio de concentraciones indefinidamente; la única solución posible a la asintótica diferente a un RP, son las oscilaciones. El resultado es muy poderoso, pero solo se cumple para sistemas bidimensionales.

Para examinar el problema de la estabilidad en dos o más dimensiones, se debe generalizar el concepto de Jacobiano. Por lo que consideremos, un modelo con dos concentraciones independientes α y β con derivadas en el tiempo, representadas por dos funciones: f y g , por lo que tenemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, \beta) \quad (19a)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = g(\alpha, \beta) \quad (19b)$$

³ Deterministic Non Periodic Flor; J. Atmos. Sci. 20, 130-140 (1973); C.Sparrow

The Lorenz Equation: Bifurcations, Chaos and Strange Atractors; Springer – Verlag: New York

⁴ A. A. Andronov et al; Theory of Oscillations; Pergamon: New York 1966

S. H. Strogatz; Non Linear Dynamics and Chaos; Addison – Wesley: Reading Mass; 1994

Para comprobar la estabilidad de un régimen permanente $(\alpha_{RP}, \beta_{RP})$, provocamos una perturbación a cada variable:

$$\alpha = \alpha_{RP} + \delta\alpha \quad (20a)$$

$$\beta = \beta_{RP} + \delta\beta \quad (20b)$$

Sustituyendo (20) en (19) y expandiendo las funciones f y g en series de Taylor alrededor del punto a RP $(\alpha_{RP}, \beta_{RP})$, en donde $f = g = 0$. si la perturbación es suficientemente pequeña, podemos despreciar los términos a partir del segundo orden, de manera que las ecuaciones resultan ser:

$$\frac{d\delta\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)_{RP} + \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{RP} \delta\beta \quad (21a)$$

$$\frac{d\delta\beta}{dt} = \left(\frac{\partial g}{\partial \alpha} \right)_{RP} + \left(\frac{\partial g}{\partial \beta} \right)_{RP} \delta\beta \quad (21b)$$

Las ecuaciones (21) son ecuaciones diferenciales lineales en $\delta\alpha$ y $\delta\beta$. Este tipo de ecuaciones tienen como soluciones las sumas de exponenciales, en donde los exponentes se hallan suponiendo que cada variable de la forma $C_i \exp(\lambda t)$ es:

$$\begin{aligned} \delta\alpha(t) &= C_1 \exp^{\lambda t} \\ \delta\beta(t) &= C_2 \exp^{\lambda t} \end{aligned} \quad (22)$$

Definiendo la matriz Jacobiana:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial \alpha} & \frac{\partial f}{\partial \beta} \\ \frac{\partial g}{\partial \alpha} & \frac{\partial g}{\partial \beta} \end{bmatrix}_{RP} \quad (23)$$

Sustituyendo (22) en (21) y dividiendo por $\exp(\lambda t)$ tenemos:

$$\begin{aligned} e^{-\lambda t} \frac{d\delta\alpha}{dt} &= C_1 \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)_{RP} + C_2 \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{RP} \\ e^{-\lambda t} \frac{d\delta\beta}{dt} &= C_1 \left(\frac{\partial g}{\partial \alpha} \right)_{RP} + C_2 \left(\frac{\partial g}{\partial \beta} \right)_{RP} \end{aligned}$$

Si definimos \underline{C} como el vector de coeficientes (C_1, C_2) de (23), a \underline{I} como la matriz de identidad 2×2 y \underline{O} como el vector de ceros 2×1 , tomando en cuenta a (23), obtenemos en forma compacta:

$$\left(\underline{J} - \lambda \underline{I} \right) \underline{C} = \underline{O} \quad (24)$$

Una ecuación como la (24) tiene soluciones no triviales - es decir, soluciones diferentes a la que todos los coeficientes "C" son cero - solamente si λ es un valor propio (eigenvalue) de la matriz \underline{J} , es decir, solo cuando λ es una solución del determinante:

$$\Delta \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial \alpha} - \lambda & \frac{\partial f}{\partial \beta} \\ \frac{\partial g}{\partial \alpha} & \frac{\partial g}{\partial \beta} - \lambda \end{bmatrix}_{RP} \quad (25)$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} - \lambda \right)_{RP} \left(\frac{\partial g}{\partial \beta} - \lambda \right)_{RP} - \left(\frac{\partial g}{\partial \alpha} \right)_{RP} \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{RP} = 0$$

La ecuación se puede expandir en la forma:

$$\lambda^2 - \lambda \text{tr } \underline{J} + \Delta \underline{J} = 0 \quad (26)$$

Donde:

$\text{tr } \underline{J}$ = es la traza de la matriz Jacobiana, es decir, es la suma de los elementos diagonales.

La ecuación (26) es cuadrática en λ y tiene dos soluciones, y sus coeficientes dependen de los elementos del Jacobiano, es decir, de las concentraciones y las constantes de rapidez a RP.

La solución general a las ecuaciones (21) para la evolución en el tiempo de la perturbación, será una combinación lineal de las dos exponenciales. La estabilidad de los sistemas será determinada ya sea que la perturbación crezca o se reduzca.

Si cualquiera de los valores propios de λ tiene una parte positiva real, la solución crecerá y el estado a RP será inestable. Pero si los dos valores de λ tienen una parte negativa real, significa que el RP es estable.

El análisis anterior lo podemos generalizar a sistemas con cualesquier número de variables. Ahora bien, si las ecuaciones de rapidez son:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (28)$$

podemos definir los elementos de una matriz Jacobiana $n \times n$ asociada con el estado a RP x_{RP} como:

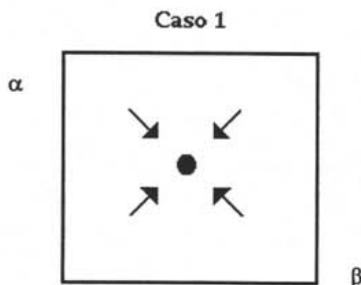
$$J_{ij} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_j} \right)_{RP} \quad (29)$$

El RP será estable si todos los valores propios de \underline{J} tienen partes negativas reales. Si cualquiera de ellos tiene una parte positiva real, el estado es inestable.

Gray y Scott en un análisis clásico, clasificaron el comportamiento de los sistemas bidimensionales de acuerdo con los criterios de los signos de la traza, el determinante y el discriminante $\left[\text{tr } \underline{J}^2 - 4\Delta \underline{J} \right]$ de la matriz Jacobiana⁵. Dicha clasificación genera seis casos, los cuales, se describen a continuación:

$$1. \quad \text{tr } \underline{J} < 0 \quad \Delta \underline{J} > 0 \quad \text{discr } \underline{J} > 0$$

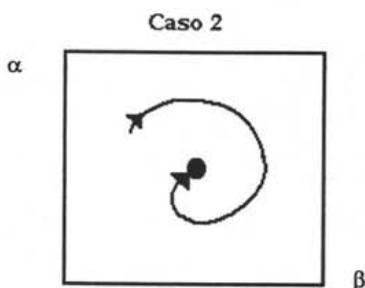
Si se cumple las desigualdades los dos valores propios son números reales negativos. Cualquier perturbación e este RP decrecerá monótonicamente y desaparecerá; este RP es denominado NODO ESTABLE. La representación esquemática de las trayectorias en las vecindades del RP se representa por la siguiente figura:



⁵ P. Gray y S. K. Scott; Chemical Oscillations and Instabilities: Oxford U. K. 1990.

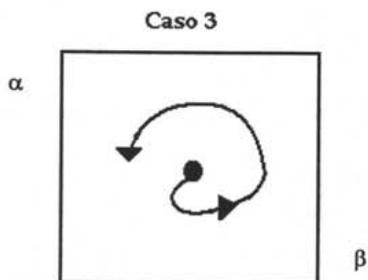
$$2. \quad \text{tr } \underline{J} < 0 \quad \Delta \underline{J} > 0 \quad \text{discr } \underline{J} < 0$$

La última desigualdad implica que los valores propios serán complejos conjugados, es decir, son de la forma $\lambda_{1,2} = \alpha \pm i\beta$. Las partes reales de los dos valores propios son negativos, lo que significa que la perturbación decaerá hacia el RP. La exponencial imaginaria es equivalente a una función seno o coseno, lo que implica que la perturbación oscilará conforme decae. Este RP se denomina FOCO ESTABLE. La representación esquemática de las trayectorias en las vecindades del RP se representa por la siguiente figura:



$$3. \quad \text{tr } \underline{J} > 0 \quad \Delta \underline{J} > 0 \quad \text{discr } \underline{J} < 0$$

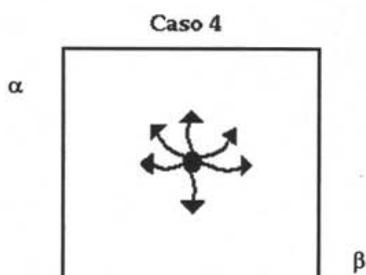
Los valores propios en este caso son complejos conjugados con una parte positiva real. A partir del RP, las perturbaciones crecerán y tenderán a una forma en espiral, esto se denomina FOCO INESTABLE. La representación esquemática de las trayectorias en las vecindades del RP se representa por la siguiente figura:



$$4. \quad \text{tr } \underline{J} > 0 \quad \Delta \underline{J} > 0 \quad \text{discr } \underline{J} > 0$$

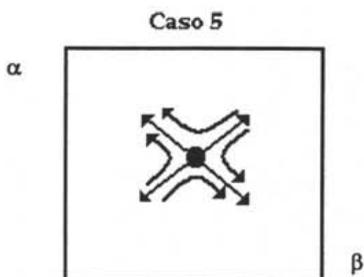
Los dos valores propios son reales y positivos, de manera que el RP es inestable. Cualquier perturbación crecerá exponencialmente alejándose del RP, por lo tanto se está

hablando de un NODO INESTABLE. La representación esquemática de las trayectorias en las cercanías del RP se representa por la siguiente figura:

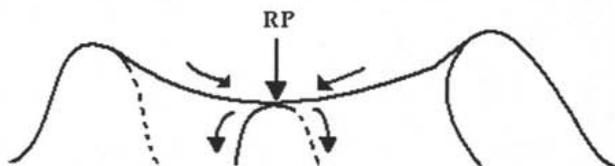


5. $\Delta J < 0$

Cuando el determinante es negativo, los valores propios serán reales, pero uno positivo y uno negativo. Las trayectorias se aproximan al RP a lo largo del vector propio correspondiente al valor propio negativo, pero entonces se desplaza lejos del RP a lo largo de un desplazamiento transversal. La representación esquemática de las trayectorias en las cercanías del RP se representa por la siguiente figura:



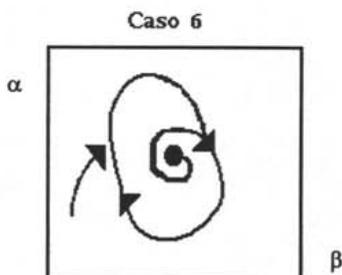
El RP se denomina "Punto de Silla", debido a su semejanza con las trayectorias en el espacio de fases a una silla de montar; como se observa en la figura siguiente:



$$6. \quad \text{tr } \underline{J} = 0 \quad \Delta \underline{J} > 0$$

Cuando el determinante es positivo y la traza es cero, los valores propios tienden a ser imaginarios puros. Estas condiciones indican el principio de oscilaciones sostenidas a través de una BIFURCACIÓN DE HOPF. Cuando el parámetro de un sistema (la rapidez de flujo en un CSTR), varía de manera que el sistema pasa por una bifurcación de Hopf, se desarrolla un ciclo límite o una órbita periódica alrededor del RP. Si el ciclo límite es estable, decimos que la bifurcación es SUPER CRÍTICA, es ahí cuando el RP pierde estabilidad y cualquier perturbación pequeña, ocasiona que el sistema evolucione hacia un estado de oscilaciones sostenidas.

Por el contrario, en una bifurcación de Hopf SUBCRÍTICA, el RP mantiene su estabilidad, pero tiende a rodearse por un par de ciclos límites, el interior es inestable y el exterior es estable; esta situación genera una biestabilidad entre el RP y el estado oscilatorio estable. Una representación esquemática de las trayectorias en las vecindades del RP se representa en la siguiente figura:



• 1.7.5 Teoría de la Bifurcación.

Hay diferentes formas de analizar una ecuación diferencial o un sistema de ecuaciones diferenciales. La más directa y familiar es la obtención de una solución explícita ya sea analítica, lo cual es raramente posible, o numéricamente. Una técnica alternativa es el examen de los cambios en las soluciones en la medida en que los parámetros en las ecuaciones se cambian.

En sistemas químicos como los que se efectúan en un reactor batch o un CSTR, los parámetros de control deben ser la temperatura, o el gasto (en el caso del CSTR), o una concentración a la entrada.

Un cambio cualitativo en la naturaleza de la solución para un sistema de ecuaciones se denomina "Bifurcación". Algunos ejemplos son: cambios en el número de RP, cambios en la estabilidad o la aparición de soluciones periódicas o caóticas en la medida en que los parámetros de control se varían. La Teoría de la Bifurcación tiende a enumerar y catalogar las diferentes bifurcaciones que se pueden presentar en un sistema de ecuaciones diferenciales con un número definido de variables.

Los matemáticos han desarrollado una teoría muy sofisticada y poderosa especialmente para sistemas bidimensionales⁶. Una técnica útil es una extensión del método para analizar el comportamiento de un sistema en las vecindades de un RP, mediante la linealización de las ecuaciones en esas vecindades.

Si mantenemos el orden mínimo esencial en términos no lineales, obtenemos la "Forma Normal", que despliega no solamente la estabilidad del RP si no también cómo pasan las propiedades del cambio de estado como parámetros de control a través del punto de bifurcación.

Es posible acumular una gran cantidad de datos cuando se estudia la dinámica de un sistema químico. La instrumentación moderna, a través de microcomputadoras, nos permite en el trabajo experimental obtener una cantidad enorme de puntos. La forma más común y natural de observar y presentar datos es la forma en que estos se obtienen.

⁶ J. Guckenheimer y P. Holmes; Non linear Oscillations, Dynamical Systems and Bifurcations of Vector Fields; Springer - Verlag, New York 1983.

M. Golubitsky; Singularities and Groups in Bifurcation Theory Springer - Verlag, New York 1985.

En un experimento, medimos alguna función de la concentración (por ejemplo potencial de electrodo, absorbancia, conductancia) en función del tiempo con un sistema de restricciones. Una gráfica de la Señal vs. Tiempo, "serie temporal" permite hacer el análisis como se muestra en la figura 1.

Para entender un sistema, debemos estudiarlo bajo varias condiciones. De este modo, estaremos en posibilidad de observar si se presentan bifurcaciones, y ver como responde el sistema, como las concentraciones a RP, o el periodo y amplitud de las oscilaciones varían con los parámetros; información de este tipo, que resume los resultados de un número de series temporales, se pueden presentar en una gráfica "Restricción vs. Respuesta", en el que una respuesta particular como las concentraciones se grafica contra un parámetro de restricción.

La bifurcación aparece en puntos en donde la solución cambia de carácter, estas gráficas también se denominan "Diagramas de Bifurcación", como se observa en la figura 2. En termodinámica, las propiedades de una sustancia o una mezcla se resume en un "Diagrama de Fases", que muestra el estado de un sistema en función de la T, P y la composición. En forma similar se puede construir un "Diagrama de Fases Dinámico" para describir al comportamiento dinámico de un sistema químico.

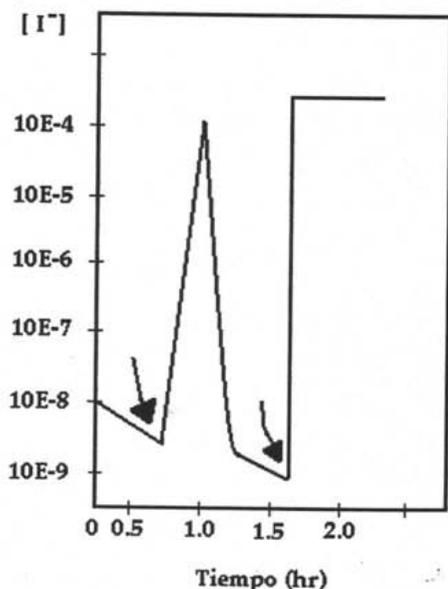


Figura 1. Serie Temporal de la C_p en la reacción arsenito IO_3^- en un CSTR. Inicialmente en un RP oxidado. Las flechas señalan la inyección de ácido.

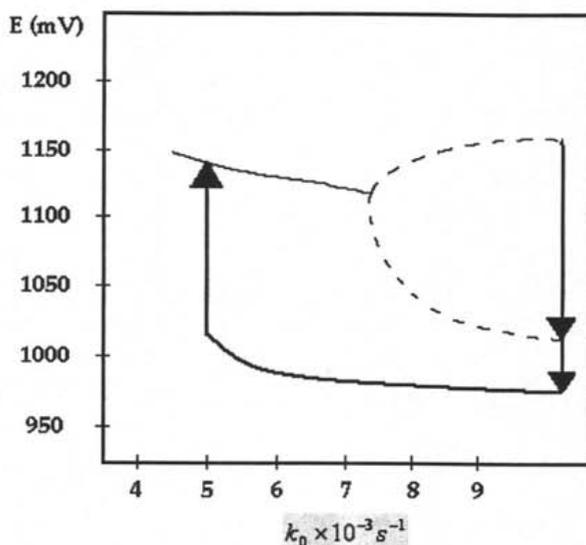


Figura 2. Restricción – Respuesta de la reacción $BrO_3^- - I^-$. Manifiesta un RP para altos y bajos valores del tiempo de residencia.

Una ventaja de las “series temporales” sobre la gráfica Restricción-Respuesta o el Diagrama de Fases, es que las series temporales nos dicen cómo evoluciona en el tiempo el sistema dinámico.

Otra forma de observar la evolución de un sistema es viéndolo en el “Espacio de Fases”.

El “Retrato Fásico” es semejante a la “serie temporal”, ya que se observa un juego fijo de restricciones pero se grafican 2 o 3 variables dependientes para obtener una representación de la trayectoria del sistema en el “espacio de fases”. Una serie de retratos fásicos para diferentes juegos de valores de los parámetros suministra una descripción de la dinámica del sistema.

Apéndice I.

1. Balance de Entropía

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d_a s}{dt} + \frac{d_i s}{dt} \quad (1)$$

El flujo de entropía:

$$\frac{d_a s}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dQ}{dt} + \sum_k s_k \frac{d_a n_k}{dt} \quad (2)$$

La producción de entropía:

$$\frac{d_i s}{dt} = \frac{1}{T} \sum_r A_r \hat{R}_r \geq 0 \quad (3)$$

La ecuación del flujo de entropía (2), incluye al "flujo térmico" $\frac{dQ}{dt}$ y el "flujo másico" $\frac{d_a n_k}{dt}$ que pasa desde los alrededores hacia el sistema homogéneo, y pueden ser positivo, negativo o cero, de acuerdo con la dirección y cantidad transportada.

En sistemas cerrados, el término para el flujo másico se pierde, la ecuación de la producción de entropía (3) está relacionada con reacciones químicas que se realizan dentro de la fase, nunca es negativo, y es siempre positivo para terminación del proceso.

Si definimos la "función de disipación" como:

$$\Psi = T \frac{d_i s}{dt} \quad (4a)$$

y la "afinidad A_r " de una reacción como la combinación lineal de los potenciales químicos de las sustancias que toman parte en la reacción queda:

$$A_r = -\sum_k \nu_{kr} \mu_k \quad (4b)$$

Donde:

μ_k = potenciales químicos de las sustancias k.

\hat{R}_r = rapidez de reacción de la reacción r

De manera que la ecuación (3) queda en la forma:

$$\Psi = \sum_r \hat{R}_r A_r \geq 0 \quad (5)$$

En la ecuación (5) \hat{R}_r son los "flujos generalizados" y A_r las correspondientes "fuerzas generalizadas".

Para el Equilibrio Químico, todas las afinidades y la rapidez de reacción son cero:

$$A_r = 0; \hat{R}_r = 0; (r = 1, 2, \dots, R) \quad (6)$$

Un caso reversible limitante "se puede presentar en la ecuación (5) bajo el siguiente esquema:

$$\hat{R}_r = 0; A_r \neq 0 \quad (7a)$$

$$\hat{R}_r \neq 0; A_r = 0 \quad (7b)$$

El caso de la ecuación (7a) corresponde a "reacciones inhibidas" o "falso equilibrio", que con frecuencia se observa en ausencia de catalizadores. El caso (7b) corresponde a experimentos abstractos en Termodinámica Química en donde se considera cambios en el equilibrio químico. Estos cambios no pueden efectuarse, para afinidades nulas, ya que la rapidez de reacción no puede ser diferente de cero, justamente como en "procesos infinitamente lentos".

Si la desigualdad es válida en (5) estamos trabajando con una trayectoria real de las reacciones.

Para una reacción, \hat{R}_r y A_r siempre tienen el mismo signo y por lo tanto:

$$\hat{R}_r A_r > 0 \quad (8a)$$

Si se presentan dos reacciones independientes simultáneamente entonces:

$$\hat{R}_1 A_1 + \hat{R}_2 A_2 > 0 \quad (8b)$$

El caso para el cual:

$$\hat{R}_1 A_1 < 0 \quad (8c)$$

puede darse naturalmente, y de acuerdo con (8b), se deben satisfacer las condiciones:

$$\hat{R}_2 A_2 > 0 \quad (9a)$$

$$\hat{R}_2 A_2 > \left| \hat{R}_1 A_1 \right| \quad (9b)$$

2. Ecuaciones Fenomenológicas y la Ley de Reciprocidad de Onsager.

De acuerdo con la ecuación (6), todas las rapidezces $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots, \hat{R}_R$ y todas las afinidades A_1, A_2, \dots, A_R para R reacciones independientes en un sistema homogéneo se hacen cero al equilibrio, por lo que es razonable definir relaciones lineales homogéneas entre la rapidez y la afinidad para todas las reacciones en una situación "no muy alejada del equilibrio":

$$\hat{R}_r = \sum_{s=1}^R a_{rs} A_s \quad (r_1 = 1, 2, \dots, R) \quad (10)$$

Estas son las denominadas "Ecuaciones Fenomenológicas", con los "Coeficientes Fenomenológicos", $a_{11}, a_{12}, a_{21}, \dots, a_{RR}$. Para $r \neq s$, la proposición $a_{rs} \neq 0$ significa un "acoplamiento" de las reacciones r y s. Para estas reacciones acopladas la "Ley de Reciprocidad de Onsager" es válida.

$$a_{rs} = a_{sr} \quad (r, s = 1, 2, \dots, R) \quad (11)$$

La función de disipación ψ para la trayectoria de las reacciones en la vecindad del equilibrio es:

$$\psi = \sum_{r=1}^R \sum_{s=1}^R a_{rs} A_r A_s > 0 \quad (12)$$

Esta expresión es "simétrica y cuadrática positiva" debido a las relaciones de reciprocidad (11). Es decir:

$$a_{rr} > 0, a_{rr}a_{ss} - a_{rs}^2 > 0 \quad (r, s = 1, 2, \dots, R, r \neq s) \quad (13)$$

que corresponde:

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1R} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2R} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{R1} & a_{R2} & \dots & a_{RR} \end{vmatrix} > 0 \quad (14)$$

Nos dice que el determinante de los coeficientes fenomenológicos con sus cofactores principales correspondientes es "positivo".

Para dos reacciones independientes $R = 2$, obtenemos de las ecuaciones (10) a (14) lo siguiente:

$$\hat{R}_1 = a_{11}A_1 + a_{12}A_2 \quad (15a)$$

$$\hat{R}_2 = a_{21}A_1 + a_{22}A_2 \quad (15b)$$

$$a_{12} = a_{21} \quad (15c)$$

$$\Psi = a_{11}A_1^2 + 2a_{12}A_1A_2 + a_{22}A_2^2 > 0 \quad (16)$$

$$a_{11} > 0 \quad (17a)$$

$$a_{22} > 0 \quad (17b)$$

$$a_{11}a_{22} - a_{12}^2 > 0 \quad (18)$$

Para $a_{12} = a_{21} = 0$ (no hay acoplamiento), de las ecuaciones (15) y (18):

$$\hat{R}_1 A_1 = a_{11}A_1^2 > 0 \quad (19a)$$

$$\hat{R}_2 A_2 = a_{22}A_2^2 > 0 \quad (19b)$$

de manera que el caso (8c) es imposible. Para $a_{12} = a_{21} \neq 0$ (acoplamiento de las dos reacciones), obtenemos de (15) y (18) lo siguiente:

$$\hat{R}_1 A_1 = a_{11}A_1^2 + a_{12}A_1A_2 \quad (20a)$$

$$\hat{R}_2 A_2 = a_{12}A_1A_2 + a_{22}A_2^2 \quad (20b)$$

Aquí, "el caso (8c) si es posible".

El significado preciso de "en las vecindades del equilibrio", y el significado físico de los "coeficientes fenomenológicos" a_{rs} para una reacción definida estará más claro mediante el siguiente análisis de una "Reacción Elemental" restringida a soluciones diluidas que permite la aplicación de la "Ley de Acción de Masas".

Definiremos primero, el potencial químico de la especie k , de la siguiente forma:

$$\mu_k = \mu_k^\theta + RT \ln \frac{C_k}{C_k^+} \quad (21)$$

en donde μ_k^θ es el potencial químico al estado estándar, C_k la concentración molar de la especie k y C_k^+ la concentración al estado estándar de k ($= 1 \text{ mol/l}$).

Para soluciones diluidas μ_k^θ depende de T y P . La ecuación (21) es válida para todos los solutos.

Consideremos la reacción elemental:



y podemos definir

$$\prod_k C_k^{\nu_k} = \frac{\prod_j C_j^{\nu_j}}{\prod_i C_i^{\nu_i}} \quad (23)$$

en la ecuación (22), k es la constante de rapidez para la reacción directa y k' para la reacción inversa.

Aplicando (23) a (22), la Ley de Acción de Masas será:

$$\begin{aligned} \hat{R} &= k \prod_i C_i^{\nu_i} - k' \prod_j C_j^{\nu_j} \\ \hat{R} &= k \prod_i C_i^{\nu_i} \left(1 - \frac{k'}{k} \prod_k C_k^{\nu_k} \right) \end{aligned} \quad (24a)$$

si definimos como la rapidez de la reacción directa a:

$$\hat{R}_d = k \prod_i C_i^{\nu_i} \quad (25a)$$

y

$$\lambda = \frac{k'}{k} \quad (25b)$$

entonces la ecuación (24) queda en la forma siguiente:

$$\hat{R} = \hat{R}_d \left(1 - \lambda \prod_k C_k^{\nu_k} \right) \quad (24b)$$

La afinidad de la reacción (22), de acuerdo con las ecuaciones (4b) y (21) sería:

$$A = - \sum_k \nu_k \mu_k = RT \ln \frac{K_c (C^+)^{\nu}}{\prod_k C_k^{\nu_k}} \quad (25)$$

con

$$\nu = \sum_k \nu_k \quad (26a)$$

y

$$RT \ln K_c = - \sum \nu_k \mu_k^\theta \quad (26b)$$

Sustituyendo la condición de equilibrio $A = 0$ en la ecuación (25), obtenemos la "Ley de Acción de Masas" para el equilibrio químico como sigue:

$$\prod_k e C_k^{\nu_k} (C^+)^{-\nu} = K_c \quad (27)$$

en donde $e C_k^{\nu_k}$ es la molaridad al equilibrio de la especie k .

Para soluciones diluidas K_c depende de T y P de acuerdo con la ecuación (26b).

Combinando (24b) con (25) obtenemos la expresión general entre la rapidez de reacción y la afinidad para soluciones diluidas como a continuación definimos:

$$\hat{R} = \hat{R}_d \left[1 - \lambda K_c (C^+)^{\nu} \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right] \quad (28)$$

Con la condición de equilibrio $\hat{R} = 0$ de (24), (25) y (26b) tenemos:

$$\frac{k}{k'} = \frac{1}{\lambda} = K_c (C^*)^{\nu} \quad (29)$$

En el caso de una reacción elemental, esta expresión entre las constantes de rapidez y la constante de equilibrio es una consecuencia de la Ley de Acción de Masas y de las condiciones termodinámicas de Equilibrio. Por lo tanto de (28) y (29) queda:

$$\hat{R} = \hat{R}_d \left[1 - \exp\left(-\frac{A}{RT}\right) \right] \quad (30)$$

En la ecuación (30) requerimos "aproximación al equilibrio", que es definido por la condición:

$$\left| \frac{A}{RT} \right| \ll 1 \quad (31)$$

De manera que expandiendo la función exponencial queda:

$$1 - e^{-A/RT} = \frac{A}{RT} - \frac{1}{2!} \left(\frac{A}{RT}\right)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{A}{RT}\right)^3 + \dots \quad (32)$$

despreciando los términos superiores al primer término (30) queda en la forma:

$$\hat{R} = \hat{R}_d \frac{A}{RT} \quad (33)$$

El coeficiente \hat{R}_d se refiere al punto $\hat{R} = 0$, $A = 0$, es decir el equilibrio, en otras palabras:

$$e\hat{R}_d = k \prod_i C_i^{\nu_i} \quad (34)$$

y por lo tanto, en lugar de (30) tenemos:

$$\hat{R} = \frac{e\hat{R}_d}{RT} A \quad (35)$$

válida solamente para reacciones en soluciones diluidas próximas al equilibrio como quedó definido por (31). La ecuación (35) representa una ecuación fenomenológica y el coeficiente fenomenológico, como quedó en la ecuación (10) por lo tanto es:

$$a = \frac{\hat{e}R_d}{RT} \quad (36)$$

El coeficiente fenomenológico "a" es siempre positivo de acuerdo con las ecuaciones (34) y (35), y de acuerdo con estas mismas, "a" es una función de T, P y de las cantidades y composiciones de los catalizados si están presentes, como también de las concentraciones al equilibrio ${}_eC_i$ de las especies en el lado izquierdo de la reacción (22), mientras que \hat{R} , de acuerdo con las ecuaciones (24), (25) y (35), depende de las "concentraciones instantáneas C_k de todas las sustancias, en lugar de solo ${}_eC_i$.

Para diferentes reacciones que se llevan a cabo simultáneamente en una fase, se presentan dos casos:

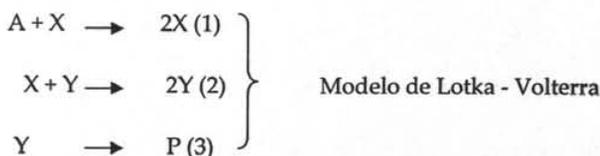
1. El número de reacciones elementales es igual al número de las reacciones linealmente independientes. Por lo que podemos escribir (24a) a (36) para cada reacción elemental, en donde las cantidades \hat{R}, k, k', A, K , etc. se escribirán con un subíndice para definir a cada reacción. En este caso tratamos con "reacciones sin acoplamiento".

2. El número de reacciones elementales excede al número de reacciones linealmente independientes, de manera que algunas de las reacciones se pueden derivar a partir de una combinación lineal de otras. Por lo tanto (24b) y (25b) no se pueden obtener a partir de la Ley de Acción de Masas y de las condiciones de Equilibrio Termodinámico, ya que estamos tratando con "reacciones acopladas".

2.1 "El Bruselador".

- 2.1.1. Teoría

Aunque el modelo de Lotka - Volterra está basado en el estudio del comportamiento oscilatorio de "reacciones químicas simples" a través del principio de acción de masas, dicho modelo no fue una descripción apropiada para cualquier reacción química real, como lo es para sistemas ecológicos, ya que, a pesar de que es posible probar que el modelo tiene una solución oscilatoria para cualquier valor de las constantes de rapidez, de la cantidad suministrada de A, y de los valores iniciales de X y de Y (ecuaciones 1-3), la amplitud y el período de las oscilaciones obtenidas dependen de dichas cantidades donde existe una infinidad de soluciones oscilatorias.



Donde:

X = Población de conejos

Y = Población de lince.

A = Cantidad de hierba que es considerada constante.

P = Población muerta de lince

Si el sistema es perturbado, es decir, aumenta X o Y, el sistema continuará oscilando, pero ahora con nuevos valores de período y amplitud hasta que se vuelva a perturbar. En sistemas ecológicos aún cuando exista algún cambio significativo, el comportamiento oscilatorio sería apenas reconocible como periódico, puesto que estaría saltando constantemente de un punto a otro, sin embargo los sistemas químicos verdaderos no se comportan de esta manera, sus oscilaciones están dentro de una gama finita de parámetros, y tienen un solo modo (amplitud y frecuencia) de oscilación, a la cual vuelven si se perturba el sistema.

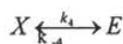
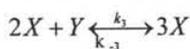
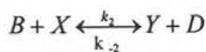
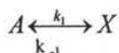
Es por ello, que se necesitaba construir un modelo razonable en donde pudiese tener las características necesarias para poder analizar y predecir las reacciones oscilantes.

En 1968 Prigogine y Lefever propusieron el primer modelo que explicaría tal fenómeno, el cual, fue nombrado el "Bruselador" (debido a que ambos eran miembros de la Universidad de Bruselas).

Mediante el análisis y la simulación numérica, Prigogine y Lefever demostraron que su modelo muestra las oscilaciones homogéneas y la propagación de ondas que se observan en el sistema de BZ.

El Bruselador fue extremadamente importante porque demostró que un mecanismo químicamente razonable podría exhibir la auto - organización.

• 2.1.2. El Modelo



El planteamiento general de las ecuaciones de rapidez y las afinidades es el siguiente:

$$\hat{R}_1 = k_1 A - k_{-1} X$$

$$\hat{R}_2 = k_2 B X - k_{-2} D Y$$

$$\hat{R}_3 = k_3 X^2 Y - k_{-3} X^3$$

$$\hat{R}_4 = k_4 X - k_{-4} E$$

$$A_1 = RT \ln K_1 - RT \ln \frac{X}{A}$$

$$A_2 = RT \ln K_2 - RT \ln \frac{YD}{BX}$$

$$A_3 = RT \ln K_3 - RT \ln \frac{X}{Y}$$

$$A_4 = RT \ln K_4 - RT \ln \frac{E}{X}$$

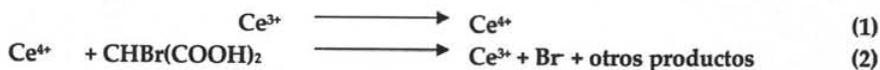
Donde A, B, D y E se consideran constantes. En este modelo se considera que: $k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}, k_{-4} \rightarrow 0$, para garantizar que el sistema se encuentra lejos del equilibrio. Además las constantes cinéticas $k_1=k_2=k_3=k_4$, toman el valor de 1.

• 2.1.3. Aplicación del análisis de Estabilidad al Bruselador.

1. Dinámica del Bruselador

El mecanismo de la reacción que se estudiará, comúnmente llamado el Bruselador, es un ejemplo de una reacción química oscilante autocatalítica. Una reacción autocatalítica es una reacción en la cual una especie actúa para aumentar la rapidez de reacción. En muchos sistemas autocatalíticos se considera la dinámica compleja, incluyendo múltiples estados y órbitas periódicas.

Como se ha descrito anteriormente la dinámica y la química de reacciones oscilantes ha sido tema de estudio por los últimos 50 años, comenzando con el trabajo de Boris Belousov. Las oscilaciones de dicho sistema fueron medidas observando la densidad óptica y el potencial eléctrico de la solución. Zhabotinsky demostró que el Ce^{3+} y Ce^{4+} eran la especie que completaba un ciclo, proponiendo así, un mecanismo donde explicara cómo ocurrían dichos ciclos (las ecuaciones (1) y (2) muestran el mecanismo simplificado):



La ecuación (1) es autocatalizada por BrO_3^- , e inhibida fuertemente por los iones Br^- . Por lo tanto, como Ce^{4+} se produce en la ecuación (1), aumenta la cantidad de productos en la ecuación (2). Esto da lugar a concentraciones del Br^- , el cual inhibe y retarda la reacción (1). Por lo que las primeras concentraciones de Ce^{4+} caen, después las concentraciones del Br^- caen, y el ciclo comienza otra vez.

Este sistema de reacción, comúnmente conocido como la reacción de Belousov-Zhabotinskii (B-Z) ha sido estudiada desde perspectivas químicas y matemáticas. También ha inspirado nuevos campos de estudio, en sistemas químicos similares y en la predicción del comportamiento de los mecanismos complejos de reacción. Ahora hay una gran cantidad de información de sistemas verdaderos que proporcionan el entendimiento en el comportamiento complejo de sistemas oscilantes autocatalíticos.

En marzo del 2003 los investigadores Shaun Ault y Eric Holmgren realizaron un trabajo teórico en el cual reportaban el análisis matemático del bruselador, en dicho artículo elaboraron una serie de ecuaciones cinéticas y dinámicas que permitieran explicar el comportamiento fisicoquímico del bruselador, sus contribuciones son muy importantes.

2. Ecuaciones Cinéticas Básicas.

Para la reacción:



indicando la rapidez de reacción es proporcional a la concentración de los reactivos, es decir:

$$-\frac{d[A]}{dt} = r_A = k[A][B] \quad (4)$$

Agregando una segunda ecuación tendremos un sistema levemente más complejo.



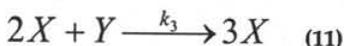
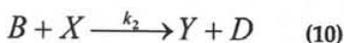
En la ecuación (5) las especies A y E tienen coeficientes estequiométricos mayores a uno, las ecuaciones diferenciales para cada especie ahora son:

$$-\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k[A][B] \quad (6)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] - 2k[A]^2 \quad (7)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = 3k[A]^2 \quad (8)$$

Como se puede observar, la razón da el número de veces que una reacción ocurre en una unidad de volumen a una concentración dada, mientras que el coeficiente estequiométrico dice cuántas moléculas de una especie se consumen o se producen en cada reacción. El mecanismo para el Bruselador está dado por el sistema:



Las ecuaciones de rapidez para X e Y para las ecuaciones (9) – (12) con las concentraciones de A y B constantes son:

$$\frac{dX}{dT} = k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2 - k_4[X] \quad (13)$$

$$\frac{dY}{dT} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] \quad (14)$$

Si hacemos la siguiente sustitución:

$$X = \alpha x; \quad Y = \beta y; \quad T = \Upsilon t; \quad (15)$$

$$A = \delta a; \quad B = \varepsilon b$$

Sustituyendo (15) en (13) y (14) tenemos:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{k_1 \delta \Upsilon}{\alpha} \right) a - (k_2 \varepsilon \Upsilon) b x + (k_3 \alpha \beta \Upsilon) x^2 y - (k_4 \Upsilon) x \quad (16)$$

$$\frac{dy}{dt} = - \left(k_2 \frac{\varepsilon \alpha \Upsilon}{\beta} \right) b x - (k_3 \gamma \alpha^2) x^2 y \quad (17)$$

Las ecuaciones (16) y (17) contienen no solamente las constantes de rapidez, sino también los factores de escalamiento α , β , Υ , δ , ε . Estamos en libertad de seleccionar los factores como queramos. Una posibilidad es hacer que las expresiones dentro de los paréntesis de las ecuaciones (16) y (17) sean iguales a la unidad. Esto requiere que tengamos:

$$\frac{k_1 \delta \Upsilon}{\alpha} = k_2 \varepsilon \Upsilon = k_3 \alpha \beta \Upsilon = k_4 \Upsilon = k_2 \frac{\varepsilon \alpha \Upsilon}{\beta} = k_3 \gamma \alpha^2 = 1 \quad (18)$$

La ecuación (18) representa las seis condiciones impuestas a 5 factores de escalamiento desconocidos. Una condición es redundante, de manera que podemos obtener lo siguiente:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \beta = \left(\frac{k_4}{k_3} \right)^{1/2}; \\ \gamma &= \frac{1}{k_4}; \\ \delta &= \left(\frac{k_4}{k_1} \right) \left(\frac{k_4}{k_3} \right)^{1/2}; \\ \varepsilon &= k_4 k_2; \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Sustituyendo (19) en (16) y (17) obtenemos las expresiones para el Bruselador en términos de variables adimensionales. Por lo tanto, las ecuaciones quedan en la forma siguiente:

$$\frac{dx}{dt} = a - bx - x^2 y - x \quad (20)$$

$$\frac{dy}{dt} = bx - x^2 y \quad (21)$$

Para obtener el RP para el Bruselador debemos hacer igual a cero las ecuaciones (20) y (21), resolviendo para x e y:

$$\begin{aligned} x_{RP} &= a; \\ y_{RP} &= \frac{b}{a}; \end{aligned} \quad (22)$$

Para analizar la estabilidad de este estado, se deben calcular los elementos de la matriz Jacobiana:

$$J = \begin{bmatrix} \frac{\partial(dx/dt)}{\partial x} & \frac{\partial(dx/dt)}{\partial y} \\ \frac{\partial(dy/dt)}{\partial x} & \frac{\partial(dy/dt)}{\partial y} \end{bmatrix} \quad (23)$$

Donde los elementos de la matriz son:

$$\left[\frac{\partial(dx/dt)}{\partial x} \right]_{RP} = -b + 2a \left(\frac{b}{a} \right) - 1 = b - 1 \quad (24 a)$$

$$\left[\frac{\partial(dx/dt)}{\partial y} \right]_{RP} = a^2 \quad (24 b)$$

$$\left[\frac{\partial(dy/dt)}{\partial x} \right]_{RP} = b - 2a \left(\frac{b}{a} \right) = -b \quad (24 c)$$

$$\left[\frac{\partial(dy/dt)}{\partial y} \right]_{RP} = -a^2 \quad (24 d)$$

Debemos obtener los valores propios de la matriz cuyos elementos son dados por las ecuaciones (24), resolviendo la ecuación característica:

$$\Delta \begin{bmatrix} b-1-\lambda & a^2 \\ -b & -a^2-\lambda \end{bmatrix} = 0 \quad (25 a)$$

o en forma equivalente:

$$\lambda^2 + (a^2 + 1 - b)\lambda + a^2 = 0 \quad (25 b)$$

Cuando un sistema sufre un cambio cualitativo en el comportamiento en la medida en que un parámetro varía, se dice que nos encontramos en una bifurcación, el conocimiento de éstas, de un sistema, es suficiente para entender cualitativamente su dinámica.

3. Análisis de la bifurcación.

Para realizar un análisis, se fija "a" constante, y, como b varía, el equilibrio experimenta un cambio en la estabilidad. Puesto que no hay otros equilibrios en el sistema, es razonable aseverar que una bifurcación de Hopf ocurre en $b = a^2 + 1$.

Para probar esta conjetura, se necesita:

1. Demostrar que los valores propios de (23) en $b = a^2 + 1$ son imaginarios y diferentes a cero.
2. Demostrar que la razón del cambio de la parte real de los valores propios es diferente a cero en $b = a^2 + 1$.

Los valores propios de (23) serán imaginarios y diferentes a cero, si y solamente si:

$$tr^2 - 4\Delta < 0 \quad \text{aplicando a (23)}$$

$$tr J = b - a^2 - 1 \quad (\text{Que puede ser positiva o negativa}). \quad (24)$$

mientras que:

$$\Delta J = a^2 \quad (\text{Siempre es positiva}). \quad (25)$$

La estabilidad del RP dependerá del signo de la traza.

Si:

$$b > a^2 + 1 \quad (26)$$

La traza $>$ o por lo que tenemos un equilibrio repelente.

Si:

$$b < a^2 + 1 \quad (27)$$

La traza $<$ o y tendremos un equilibrio atrayente.

El único RP será inestable, y de acuerdo con el Teorema de Poincaré - Bendixson, el sistema deberá oscilar o explotar. La ecuación (26) determina la frontera en el espacio de constricción a vs. b , entre la región en donde el sistema se aproxima asintóticamente a un RP estable y la región en donde oscila periódicamente. Estos resultados se observan representados en la figura (6)

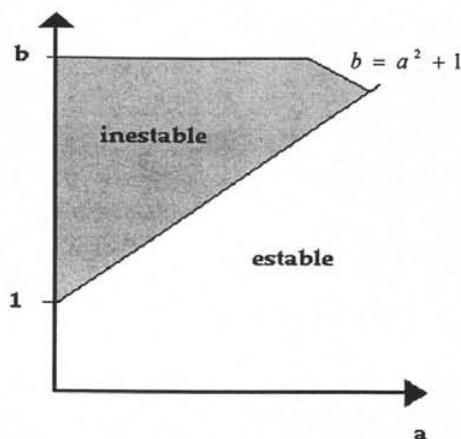


Fig. 8 Análisis de estabilidad en el espacio.

Bajo las condiciones 1 y 2 descritas, existe una bifurcación de Hopf cuando $b = a^2 + 1$. En la figura 7 se muestra el diagrama de bifurcación para el Bruselador.

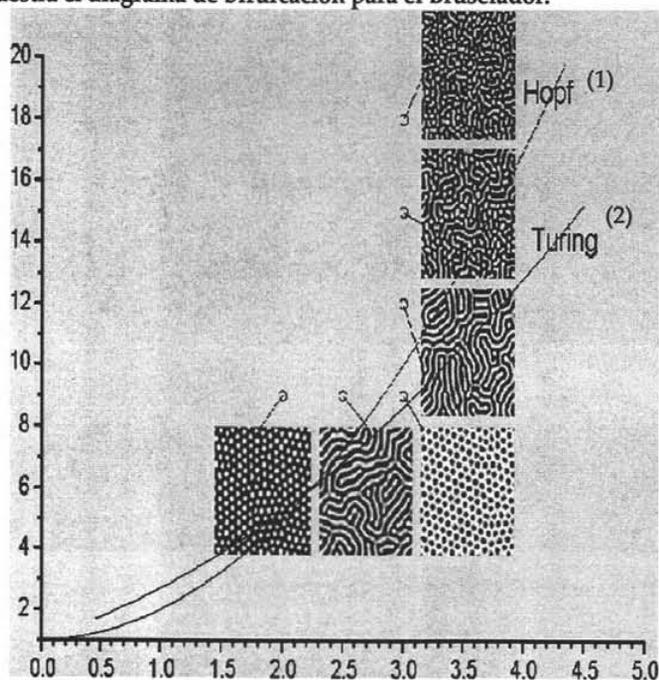
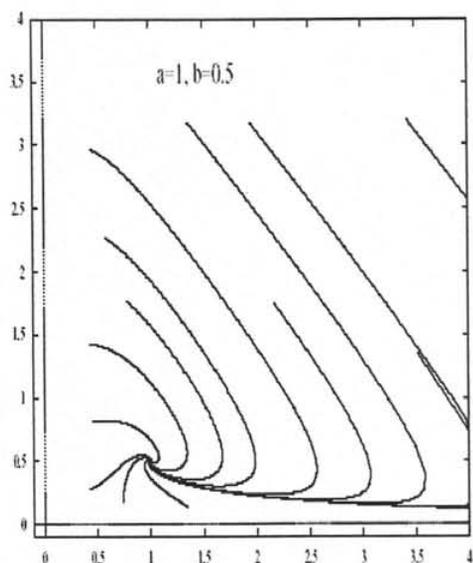


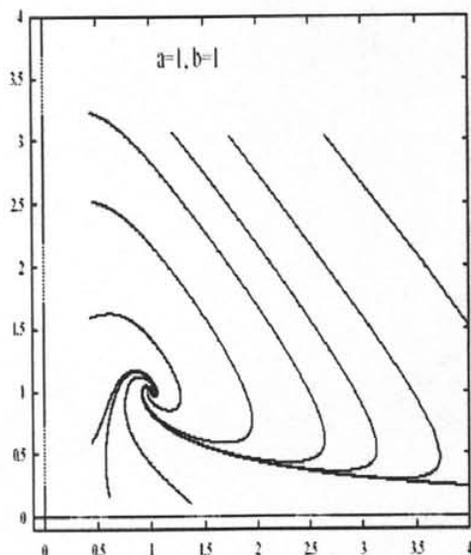
Figura 9. Diagrama de bifurcación (puntos singulares que corresponden a cambios de fase en el desequilibrio) para el modelo del Bruselador. (1) Región de Bifurcación de Hopf. (2) Región de patrones de Turing.

4. Dinámica global.

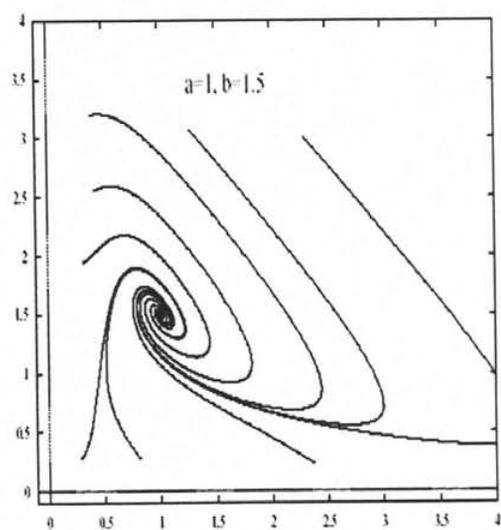
Para investigar el comportamiento de las soluciones para varios valores de los parámetros, Shaun Ault y Eric Holmgreen utilizaron el programa de cómputo XPP, en el cual fijaron $a = 1$, y variaron b de 0.5 a 3.0, en incrementos de 0.5. Para valores bajos de b , dicho punto es estable, y atrae todas las órbitas en el plano visible de la fase, pero si aumentamos b , las órbitas realizan más vueltas alrededor del equilibrio antes de que finalmente converjan. Cuando $b = bc = 2$, el equilibrio se convierte en una trayectoria neutral, y las trayectorias próximas no parecen ser atraídas. Aparece como si $(1, 2)$ fuese un centro no lineal, aunque podría ser que las dinámicas sean estables o inestables en una escala de tiempo mucho más grande. Sin embargo, cuando b aumenta a más de 2, un ciclo-límite estable aparece, y el equilibrio ahora es un repelente. Estas dinámicas continúan para " b " altas (gráficas 5-10).



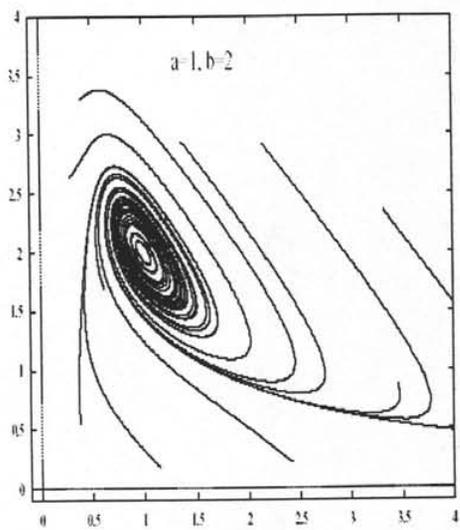
Gráfica 5



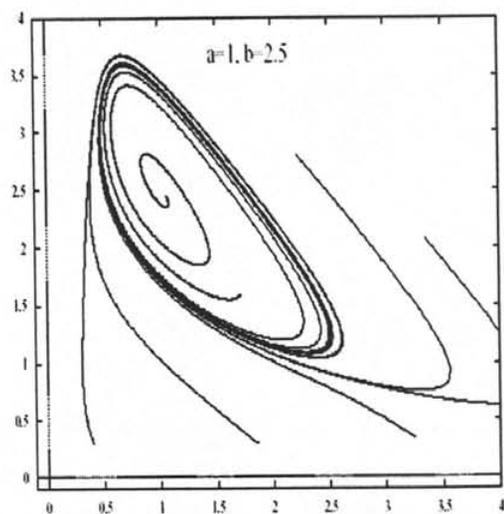
Gráfica 6



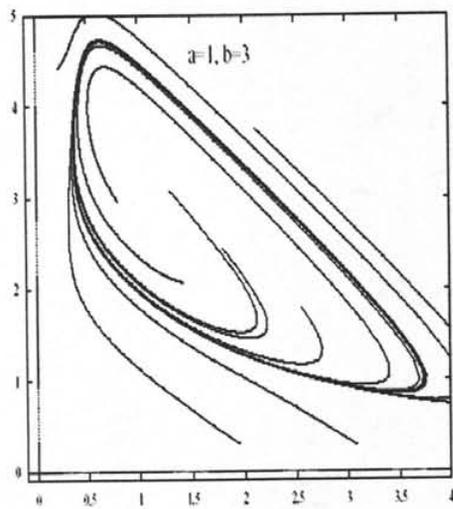
Gráfica 7



Gráfica 8



Gráfica 9



Gráfica 10

2.2. "El Oregonador".

- 2.2.1. Teoría.

Como se ha escrito anteriormente, hasta nuestros días han existido dudas acerca de la fidelidad de la reacción de Bray-Liebhafsky (BL) debido al efecto que tiene el oxígeno en dicha reacción oscilante; es por eso que gracias al trabajo y los cambios que hicieron Belousov-Zhabotinsky (BZ) permitieron despertar el interés en la investigación de esta fenomenología en el occidente. Después de que Prigogine y Lefever realizaran el primer modelo llamado "Bruselador" en 1969, Richard Field, un graduado reciente de la Universidad de Rhode-Island comenzó una beca post doctoral con el famoso cinético Richard Noyes en la Universidad de Oregon y Robert Mazo, teórico del mismo departamento, quien acababa de volver de su año sabático en Bruselas con el grupo de Prigogine.

En Bruselas, Mazo había visto una demostración de la reacción de BZ y de los cambios que ocurren cuando la reacción se realiza sin agitación. Mazo presentó un seminario en el departamento de química de Oregon y demostró el fenómeno. Después de dicho seminario, Noyes se preguntó si la reacción sería la misma si se realizara con agitación. ¡Cuando él y sus compañeros de trabajo intentaron la reacción con agitación, él volvió a descubrir el comportamiento oscilatorio!

Field y Noyes, fascinados al observar dichas oscilaciones, decidieron determinar el mecanismo de este comportamiento notable. Endre Körös había llegado recientemente de la Universidad de Eötvös en Budapest a la Universidad de Oregon para una visita sabática; él había estudiado reacciones en donde existía intercambio de yodo, una especialidad de Noyes, pero cuando vio la reacción de BZ, Körös decidió trabajar en ella también. Körös sugirió utilizar un electrodo de bromuro-selectivo para seguir la reacción, lo que resultó ser, un factor decisivo para entender la importancia del bromuro en la reacción.

Durante este período, Kasperek y Bruice realizaron un estudio en la reacción de BZ que incluyó algunas observaciones adicionales significativas pero sin llegar a algún mecanismo que explicara el fenómeno de la reacción de BZ [Kasperek y Bruice, 1971]. Aunque esta publicación estimuló al grupo de la Universidad de Oregon, Bruice ya no continuó con la investigación, puesto que él aún era escéptico en que existieran oscilaciones bajo un sistema puramente homogéneo.

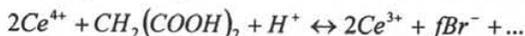
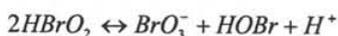
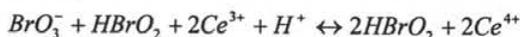
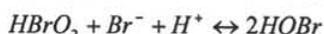
El hecho importante es que Field, Körös y Noyes fueron capaces de explicar el comportamiento cualitativo de la reacción de BZ usando los principios de la cinética química y de la termodinámica que gobiernan las reacciones químicas "ordinarias", logrando así su primera publicación en 1972 acerca de dicho mecanismo, mejor conocido como mecanismo FKN.

El mecanismo de FKN quitó cualquier duda acerca de que las oscilaciones químicas homogéneas puedan y ocurran solamente como resultado de la dinámica no lineal. Dicho mecanismo permitió describir detalladamente el comportamiento de la reacción de BZ trayendo como consecuencia el interés por investigar y estudiar exhaustivamente dichas reacciones.

En 1974 Richard M. Noyes y Richard J. Field introdujeron por primera vez en el occidente la conexión entre la reacción de BZ y las matemáticas de la dinámica no lineal, dicha conexión es conocida como el "Oregonador", un modelo simple derivado del mecanismo de FKN y similar al "Bruselador" de Prigogine. El modelo "Oregonador" describe la oxidación del ión Ce^{3+} por los iones bromato en medio de ácido sulfúrico y la bromación oxidativa del ácido malónico.

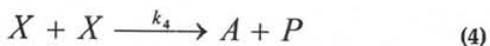
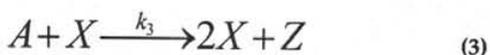
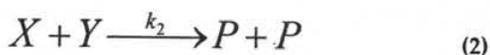
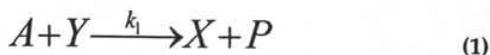
- 2.2.2.El modelo

Las reacciones químicas del mecanismo FKN que definen el modelo del Oregonador son las siguientes:



Si definimos las siguientes variables:

$A = \text{BrO}_3$; $B = \text{HBrO}_2$; $Y = \text{Br}^-$; $Z = \text{Ce}^{4+}$; $P = \text{HOBr}$; $f =$ factor estequiométrico para las reacciones orgánicas, el modelo queda descrito por:



La ecuación (3) constituye la retroalimentación positiva, una autocatálisis explosiva ya que A se supone constante. La (4) suministra un poco de retroalimentación negativa, el análisis muestra que es insuficiente para retornar al sistema al punto en donde se inicie el ciclo. La combinación de (5) y (2) suministran la limitación necesaria sobre X, conforme Z genera suficiente Y (Br^-) para una buena autocatálisis. La transformación de Z a Y suministra el retraso suficiente para que el sistema oscile

La rapidez de reacción y las afinidades para el modelo son las siguientes:

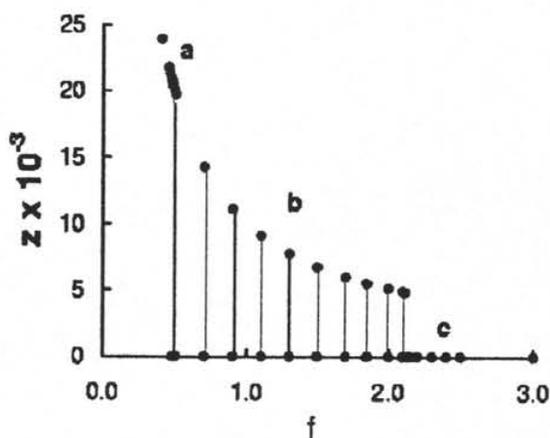
$$\hat{R}_1 = \frac{dX}{dt} = k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2$$

$$\hat{R}_2 = \frac{dY}{dt} = -k_1AY - k_2XY + fk_5Z$$

$$\hat{R}_3 = \frac{dZ}{dt} = k_3AX - k_5Z$$

• 2.2.3. Aspectos experimentales de las reacciones.

En septiembre de 2004 Daniel Barragán y Alfredo Gómez⁸ realizaron un trabajo de investigación. En un reactor CSTR, el sistema de reacciones exhibe histéresis entre dos estados estacionarios, biestabilidad y oscilaciones en un intervalo de valores para el parámetro de bifurcación f . En su modelo matemático adimensional, el comportamiento oscilatorio emerge para valores de f entre 0.4769 y 2.1166 (gráfica 14). Si el valor de f es menor que 0.4769 emerge un estado estacionario estable caracterizado por las altas concentraciones del ión Ce^{4+} (estado oxidado), mientras que si el valor de f es mayor que 2.1166 emerge un estado estacionario caracterizado por las bajas concentraciones del ión Ce^{3+} (estado reducido).



Gráfica 14. Diagrama de bifurcación para el Oregonador. Los puntos del conjunto a representan la rama de estados estacionarios para altas concentraciones de la especie "z" (Ce^{4+} , estado oxidado), los puntos del conjunto b representan los estados en la región de comportamiento oscilatorio ($0.476 / f / 2.1166$), las líneas indican la amplitud de la oscilación, los puntos en el conjunto c representan la rama de estados estacionarios para bajas concentraciones en la especie "z" (Ce^{3+} , estado reducido).

⁸ Rev. Acad. Colomb. Cienc. : vol XXVIII, núm. 108, Septiembre de 2004.

2.3. Reacciones.

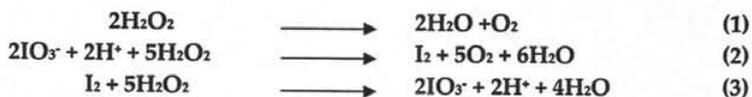
- 2.3.1. Reacción de Bray – Liebafsky.

A pesar de que la reacción de Bray – Liebafsky (BL) fue la primera reacción oscilante descubierta, ciertamente no ha tenido un efecto positivo en despertar el interés en dicha reacción, sin embargo no se puede perder de vista que fue esta reacción la que nos permitió descubrir fenómenos que en su momento estaban más allá de lo creíble.

En la actualidad los investigadores se han enfocado a analizar exhaustivamente las reacciones oscilantes de BZ y BR dejando a un lado la no menos importante reacción BL, esto es quizá debido a que esta reacción es "simple" en su mecanismo de reacción y físicamente no es tan impactante al ojo humano como lo son las otras reacciones ya mencionadas.

Con todas estas pequeñas dificultades al querer recopilar toda la información bibliográfica posible para esta reacción se llegó a lo siguiente:

Retomando el sistema de reacciones involucradas en BL antes descritas:

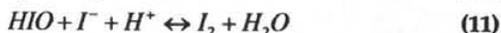
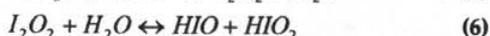


Tenemos:

- 2.3.1.1 Mecanismo de reacción de Bray – Liebafsky.

En agosto de 1999, Guy Schmitz propuso un modelo llamado "Braylator" el cual explica el mecanismo de reacción de BL en tres pasos: las reacciones del ioduro que componen el mecanismo de Dushman, las reacciones en donde interviene el yodo con peróxido de oxígeno y las reacciones compuestas por oxígeno.

1. Reacciones con Yodo:



2. Reacciones con peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno reduce directamente al IO_3^- . Guy Schmitz estudió dicha reacción y dedujo que las constantes de rapidez eran demasiado altas. Debido a que la reacción (2) es autocatalítica, fue difícil llegar a un camino directo, de hecho el comenta: "A pesar de que se examinaron cuidadosamente los experimentos de Liebafsky estoy convencido que con las técnicas disponibles en aquella época, él no tenía la oportunidad de "escaparse" del camino catalítico de la reacción".

El peróxido de hidrógeno no reacciona directamente con el I^- , la reacción (3) comienza con un período de inducción y su rapidez disminuye cuando la concentración del peróxido de hidrógeno aumenta. Cuando la concentración de I^- es muy baja ($2 \times 10^{-7} M$), el peróxido de hidrógeno puede oxidar al I^- solo pero la rapidez de reacción es muy baja, lo que hace difícil controlar la reacción.

La reacción que es parte esencial del mecanismo de reacción de este grupo de reacciones que integran la reacción de BL es la reducción de HIO a I^- (reacción 11).

Debido a que no se sabe nada acerca de las reacciones del peróxido de hidrógeno con I_2O , HIO_2 , I_2O_2 , y se necesita por lo menos una reacción en donde el peróxido de hidrógeno sea un oxidante para poder explicar las características principales de la reacción de BL, Guy Schmitz consideró hipotéticamente, que, dicha oxidación es con I_2O .

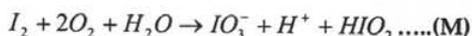
3. Reacciones con oxígeno:

Como se vió anteriormente, el oxígeno:

- reduce la rapidez de reacción durante los períodos R cuando la $[I^-]$ es relativamente alta.
- no tiene ningún efecto en los períodos O cuando $[I^-]$ es relativamente baja.
- Y, las transiciones de respuesta de $R \rightarrow O$ se mueven por una gota de $[I^-]$.

Por ello, Schmitz propuso que los efectos del oxígeno pueden ser explicados principalmente por la oxidación del yoduro, probablemente por procesos de radicales.

Debido a que la rapidez de reacción es muy baja en las condiciones de la reacción de BL, en 1998 Kaholek y Treindl propusieron un mecanismo de radicales para la oxidación del yodo por medio del oxígeno con la siguiente ecuación estequiométrica:

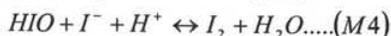
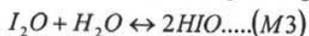
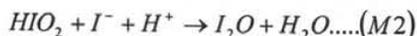
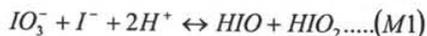


Sin embargo, el HIO_2 producido es demasiado inestable, y, durante el proceso de la reacción de BL los radicales pueden reaccionar con el peróxido de hidrógeno y cambiar el mecanismo, por lo que se concluye que hasta la fecha el mecanismo, en donde el oxígeno está involucrado, sigue siendo desconocido.

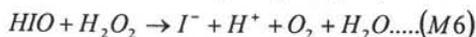
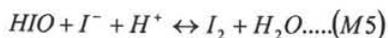
• 2.3.1.2 El Modelo.

Es importante señalar que, a pesar de que no se cuenta con un mecanismo que pueda explicar el comportamiento del oxígeno en la reacción de BL, Schmitz realizó un modelo simple que le permitiera describir dicho comportamiento.

Es por ello que, de la reacción de Dushman, despreció la reacción entre I_2O_2 y I^- , eliminando del mecanismo de reacción el I_2O_2 , dando como resultado las siguientes reacciones:



Considerando por lo menos dos reacciones del peróxido de hidrógeno, de una reducción y una oxidación, el modelo propuesto solo incluye la reducción del HIO y la oxidación del I₂O, por lo tanto tenemos que:



Tomando en cuenta todo lo anterior tenemos que la reacción (1) es obtenida por la siguiente ecuación:



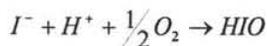
Y la reacción (2) por:



Para el efecto del oxígeno, tomando en cuenta la siguiente ecuación empírica:

$$r_7 = k_7 [O_2] [I^-]$$

Se tiene que:



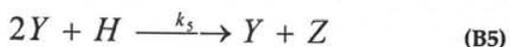
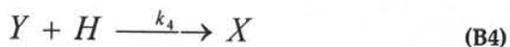
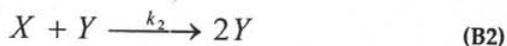
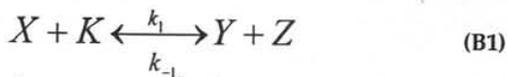
Donde:

r_7 = rapidez de reacción

k_7 = constante de rapidez. Depende de las concentraciones de H⁺, IO₃ y H₂O₂

• 2.3.1.3 El Braylador.

Para entender la dinámica de la reacción de BL, Schmitz construyó un modelo matemático llamado "Braylador", el cuál está basado en el análisis estequiométrico del modelo anterior. El Braylador consta de 5 reacciones y 4 especies químicas, que, a continuación se describen:



y las ecuaciones de rapidez correspondientes:

$$\hat{R}_1 = \frac{dX}{dt} = -k_1 XK - k_2 XY - k_3 XY + k_4 YH$$

$$\hat{R}_2 = \frac{dY}{dt} = k_1 XK - k_2 XY - k_3 XY - k_4 YH - k_5 Y^2 H$$

$$\hat{R}_3 = \frac{dZ}{dt} = k_1 XK + k_5 YH$$

Donde:

I = I₂

X = I⁻

Y = HIO

Z = HIO₂

K = concentración constante del iodato

H = concentración constante del peróxido de hidrógeno

La explicación que se tiene acerca de las oscilaciones que se producen está basada en la competencia entre la reacción (B4) y (B5). En la reacción (B4) el peróxido de hidrógeno actúa como agente reductor con una rapidez proporcional a la concentración del HIO. En la reacción (B5) el peróxido de hidrógeno actúa como agente oxidante con una rapidez depende del cuadrado de la concentración del HIO.

La reacción (B3) llega a casi al equilibrio y cuando la concentración de I^- aumenta, automáticamente la concentración de HIO disminuye; es entonces cuando $r_{B4} > r_{B5}$ el peróxido de hidrógeno actúa como agente reductor, lo que provoca un periodo R (antes descrito). Cuando la reacción (B1) actúa de izquierda a derecha, las concentraciones de I_2 , HIO y HIO_2 aumentan y cuando las condiciones de la reacción provocan que la especie HIO_2 comience a regenerarse, la concentración de I^- disminuye, lo que provoca rápidamente un aumento en la concentración de HIO, es decir, $r_{B5} > r_{B4}$, se obtiene un periodo O.

Por el contrario si la reacción (B1) actúa de derecha a izquierda, las concentraciones de I_2 , HIO y HIO_2 disminuyen y la concentración de I^- aumenta, esto significa que la reacción se encuentra en una transición $O \rightarrow R$.

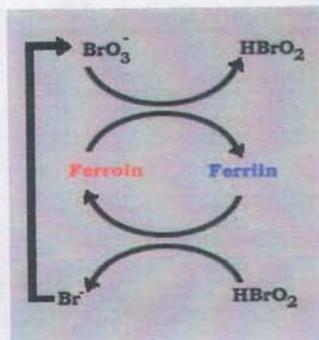
• 2.3.2. Reacción de Belousov – Zhabotinsky.

En su forma clásica la reacción de BZ consiste en:

1. Un catalizador redox de un electrón (Ce^{3+}/Ce^{4+})
2. Un sustrato orgánico que pueda ser fácilmente bromado y oxidado (ácido malónico).
3. Un ión bromato en forma de $NaBrO_3$ o $KBrO_3$ disuelto en ácido sulfúrico.
4. Ferroína como indicador para aumentar la visibilidad en el experimento.

• 2.3.2.1 Procedimiento Experimental.

- 10 mL de ácido malónico ($HOOC-CH_2-COOH$) 0.48M
- 10 mL de $KBrO_3$ saturado
- 20 mL de H_2SO_4 0.6M
- 10 mL de ferroína 0.005M
- 0.15 gr. de $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$



• 2.3.2.2 Demostración.

En un vaso de pp se disolverá el H_2SO_4 0.6M con el Ácido Malónico, después se le agregará a la solución el $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ y la ferroína para que finalmente se vierta el KBrO_3 saturado. Aunque en la reacción original de BZ se utilizó como catalizador el Ce^{4+} para que el efecto de coloración sea más dramático se agrega la ferroína.

Cuando la ferroína se encuentra en su estado oxidado, la reacción de BZ comienza a tornarse en una solución de color azul, mientras que en su estado reducido la ferroína provoca que la solución sea de color rojo. En el momento en que la reacción de BZ se alterna entre el estado oxidado (foto 1) y el estado reducido (foto 2), la solución cambia regularmente su color. La longitud de período del sistema de BZ depende de las cantidades de los sustratos implicados en la reacción y no tanto de la temperatura a la cuál se esté trabajando. Es de suma importancia mencionar que los iones cloruro deben ser evitados en el proceso de la reacción de BZ ya que actúan como agentes inhibidores.



Foto 1:
Oxidación
de la
ferroína



Foto 2:
Reducción
de la
ferroína

Como se puede observar en la siguiente foto, lo que ocurre microscópicamente es la formación de patrones concéntricos ("target patterns") u ondas espirales, dependiendo del estado en el que se encuentre la reacción (oxidación de la ferroína o reducción de la misma).



Foto 3: Formación de ondas en la reacción de BZ.

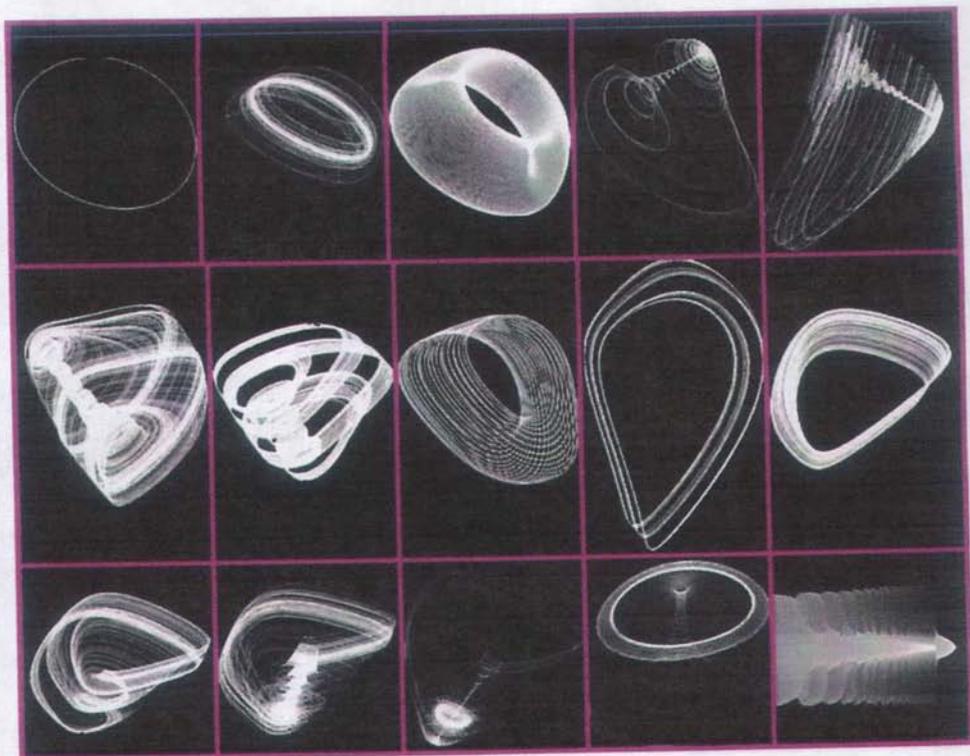


Foto 4: Secuencia de las fases que integran la reacción de Belousov-Zhabotinsky.

- 2.3.2.3 Otras Técnicas

Peter Ruoff realizó experimentos en donde utilizó Rutenio como catalizador e iluminó la solución con luz UV en un cuarto oscuro. En su estado reducido, el Ru^{2+} , tiene un color rojo (foto 6), que demuestra una fluorescencia intensa y en su estado oxidado (Ru^{3+}), el color se invierte a verde (foto 5), pero no demuestra ninguna fluorescencia.

Foto 5:
Oxidación
del Rutenio

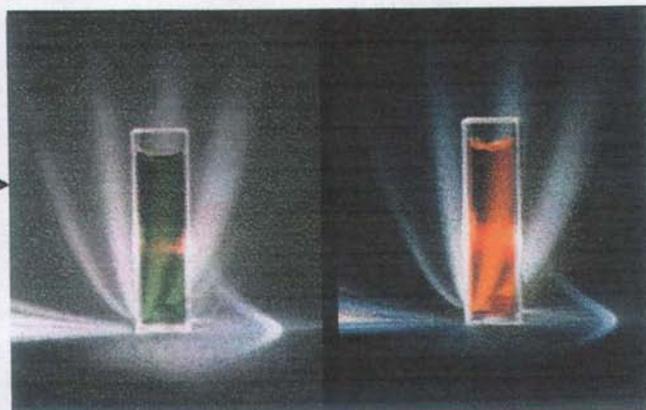


Foto 6:
Reducción del
Rutenio

Peter Ruoff explica: "Normalmente, cuando no hay fuente UV presente, el sistema Ru-BZ tiene cambios oscilatorios de color que pasan entre verde y rojo, y por el contrario si en la reacción existe presencia de iluminación UV, el sistema oscilatorio Ru-BZ demuestra una fluorescencia pulsante (foto 7)."

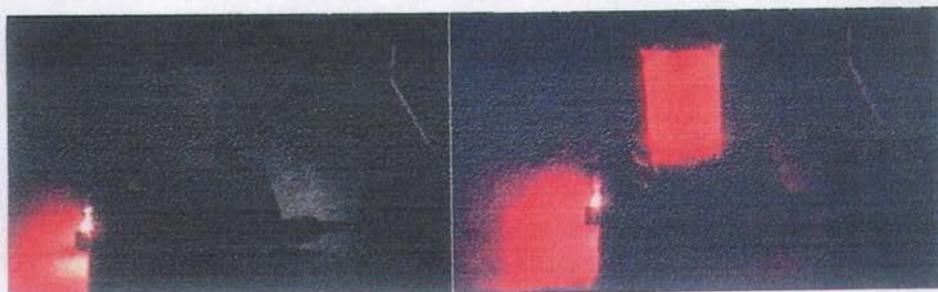


Foto 7: Fluorescencia oscilatoria en la reacción BZ-Rutenio iluminado-UV. La fuente de rayos UV se pone a la derecha del agitador magnético. A la izquierda, la luz roja, es una luz indicadora (descubierta) desde el agitador magnético.

- 2.3.2.4. Mecanismo de la Reacción de Belousov-Zhabotinsky.

Antecedentes:

Aunque los ingenieros químicos ya comenzaban a considerar la existencia de reacciones homogéneas con comportamiento oscilatorio en reactores desde 1945, los químicos seguían escépticos sobre dichas oscilaciones ya que se pensaba que las oscilaciones en reacciones homogéneas eran causadas por partículas de polvo, a pesar de que no tenían alguna explicación para esta aseveración.

Aún ya existiendo el modelo del "Bruselador", faltaba un mecanismo químico detallado para que una reacción oscilante fuese aceptada por los químicos, ya que ellos podían entender cualquier reacción si éstas eran planteadas bajo un nivel molecular pues dicho formalismo explica las interacciones moleculares reales que provocan transformaciones y fenómenos tan impactantes como este tipo de reacciones.

Por ejemplo para escribir que:



No basta con afirmar que dos moléculas de hidrógeno interaccionan con una molécula de oxígeno y se transforman en dos moléculas de agua, ya que la reacción neta solamente demuestra la estequiometría, pero para que un químico entienda la reacción del hidrógeno y del oxígeno, necesita saber todos los pasos individuales que conducen a la reacción total.

Zhabotinsky y sus compañeros de trabajo habían progresado significativamente en comprender el mecanismo de la reacción de BZ, pero su trabajo era en gran parte desconocido en el Occidente y pocos científicos fuera del Bloque Oriente podían leer en ruso.

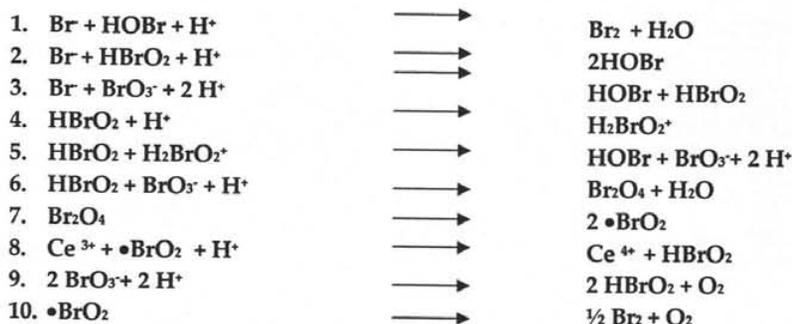
Aunque muchos diarios soviéticos fueron traducidos al inglés, la mentalidad de la guerra fría, y quizás un poco de arrogancia, provocó que la mayoría de los científicos occidentales no se interesaran en esta investigación; otro impedimento más pernicioso para el intercambio científico fue la prohibición de viajar, los científicos soviéticos no podían asistir a conferencias occidentales, y aceptaban a pocos científicos Occidentales en la Unión Soviética.

El hecho importante es que como se ha descrito anteriormente Field, Körös y Noyes fueron capaces de explicar el comportamiento cualitativo de la reacción de BZ usando los principios de la cinética química y de la termodinámica.

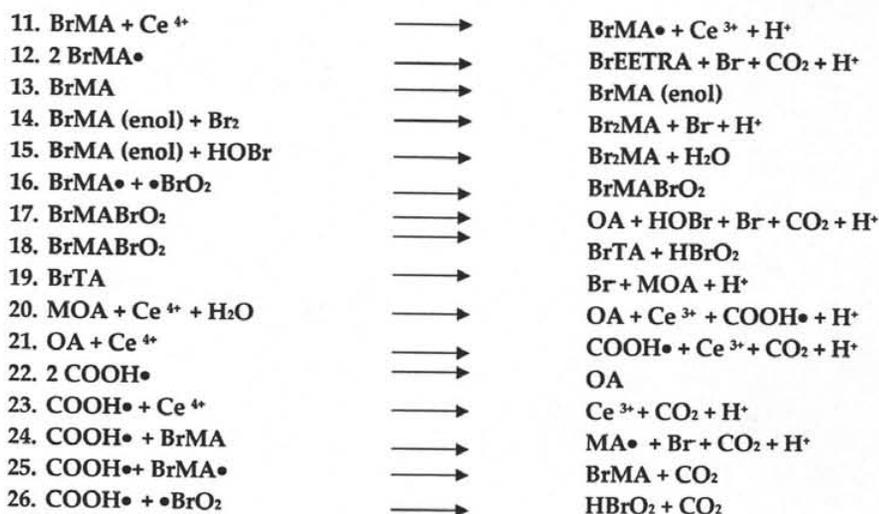
A continuación se presenta el mecanismo propuesto por FKN:

• 2.3.2.5. Mecanismo de Reacción:

Reacciones Inorgánicas



Reacciones en el subsistema BrMA



Reacciones en el subsistema MA

27. MA + Ce ⁴⁺	→	MA• + Ce ³⁺ + H ⁺
28. 2 MA•	→	ETA
29. MA	→	MA (enol)
30. MA (enol) + Br ₂	→	BrMA + Br + H ⁺
31. MA (enol) + HOBr	→	BrMA + H ₂ O
32. MA• + •BrO ₂	→	MABrO ₂
33. MABrO ₂	→	MOA + HOBr
34. MABrO ₂	→	TA + HBrO ₂
35. MA• + BrMA•	→	Br + EETA + H ⁺
36. MA• + COOH•	→	MA + CO ₂
37. TA + Ce ⁴⁺	→	TA• + Ce ³⁺ + H ⁺
38. 2TA•	→	CO ₂ + EEHTRA + H ₂ O
39. TA	→	TA (enol)
40. TA (enol) + Br ₂	→	BrTA + Br + H ⁺
41. TA (enol) + HOBr	→	BrTA + H ₂ O
42. TA• + MA•	→	EETA + H ₂ O
43. TA• + BrMA•	→	CO ₂ + BrEETRA + H ₂ O
44. TA• + COOH•	→	TA + CO ₂
45. TA• + •BrO ₂	→	TABrO ₂
46. TABrO ₂	→	MOA + HBrO ₂
47. TA + BrO ₃ ⁻	→	HBrO ₂ + MOA
48. MA• + BrO ₃ ⁻ + H ⁺	→	•BrO ₂ + TA

Donde:

BrMA = ácido bromo malónico.

BrEETRA = ácido bromoetenotricarboxílico.

BrMA• = radical bromalonilo.

BrTA = ácido bromotartrónico.

COOH• = radical carboxilo.

EEHTRA = ácido etenohidroxitricarboxílico.

EETA = ácido etenotricarboxílico.

ETA = ácido etenotetracarboxílico.

MA = ácido malónico.

MA• = radical malonilo.

MOA = ácido mesoxálico.

OA = ácido oxálico.

TA = ácido tartrónico.

TA• = radical tartronilo.

Más tarde Arturo Winfree⁹, biólogo interesado en patrones espaciales y temporales, había asistido a la conferencia de Praga y decidió darle seguimiento al estudio de la formación del patrón en la reacción de BZ. En 1972, la revista Science publicó las fotos de los patrones de ondas espirales que Winfree había realizado para la reacción. La foto 8, demuestra tales patrones. Field y Noyes al ver las fotos publicadas inmediatamente trataron de entender el desarrollo de tales patrones con la ayuda del mecanismo de FKN, y publicaron una explicación el mismo año.

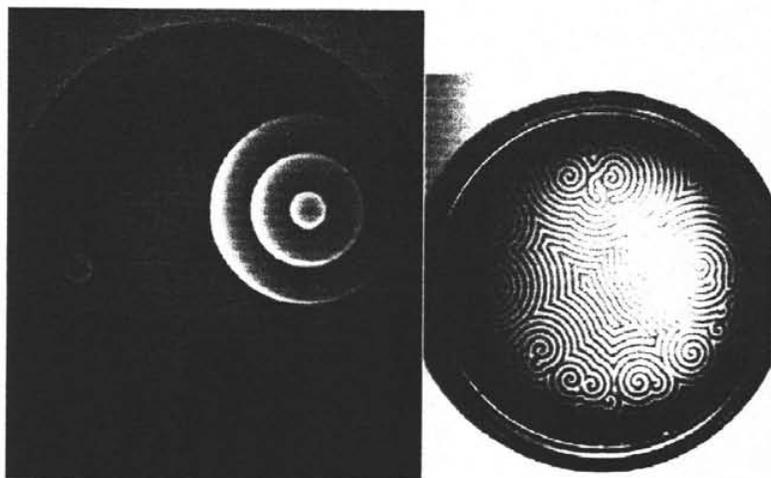


Foto 8 Patrones de ondas espirales en la reacción de Belousov-Zhabotinsky observadas en una caja de Petri.

⁹ <http://www.pojman.com/nlcd/intro.html>

2.3.3. Reacción de Briggs – Rauscher.

La reacción de Thomas Briggs y Warren Rauscher (BR) es una reacción química oscilante amortiguada, que ha promovido el interés en las oscilaciones químicas.

Es probablemente el sistema químico oscilante visual más impresionante que ha habido en la ciencia. Durante un ciclo de oscilación, el color de la solución cambia drásticamente de un color azul marino a ámbar claro.

Existen tres características principales en la reacción de BR:

- La primera es que es un sistema químico oscilante. Cuando el agua, el iodato de potasio, el ácido malónico, el ácido sulfúrico, el sulfato del manganeso y el peróxido de hidrógeno se mezclan en la solución, el resultado es un sistema químicamente inestable que experimenta numerosas reacciones, ocurriendo todo simultáneamente, hasta que el sistema alcanza un estado estacionario.
- El segundo componente crítico de la reacción es que hay evidencia cuantitativa de las reacciones químicas que ocurren, esto se ve reflejado en la variación del potencial de voltaje, ya que mientras está ocurriendo la reacción, el potencial del voltaje medido a través de la mezcla va oscilando. Esto es importante porque cuando se realiza el experimento, es posible trazar el potencial del voltaje contra el tiempo, ya que permite tener una mejor comprensión de lo que sucede en la reacción.
- El tercer campo de interés de la reacción de Briggs-Rauscher es que hay una confirmación distinta de tipo visual de la reacción. Cuando los diversos productos químicos se mezclan en la solución, el resultado es una exhibición impresionante de los cambios cíclicos del color ámbar claro al azul marino. Al conducir el experimento, una cámara de vídeo se utiliza para registrar la sincronización de los cambios del color.

Briggs y Rauscher (BR) combinaron el H_2O_2 y KIO_3 de la reacción de Bray-Liebhaskey (BL) y el ácido malónico y los iones Mn^{2+} de la reacción de Belousov-Zhabotinsky BZ, descubriendo así una reacción oscilante nueva y que lleva su nombre.

- 2.3.3.1 Procedimiento Experimental.

Dicha reacción se compone de tres soluciones incoloras que al ser mezcladas atraviesan quince o más ciclos, teniendo como objeto visual el cambio de color que va desde el incoloro, ámbar, a azul-marino, antes de acabar.

Disolución A

Colocar 40 ml de agua destilada en un matraz de 200 ml, adicione 41 ml de peróxido de hidrógeno 30% en el agua. Diluya la solución hasta 100ml con agua destilada.

Disolución B.

En un segundo matraz de 200 ml disolver 4,3 g de iodato de potasio (KIO_3) en aproximadamente 80 ml de agua destilada. Agregue 0.43 ml de H_2SO_4 concentrado a esta mezcla. Calentar y agitar la mezcla hasta que el iodato de potasio se disuelva. Diluya la solución hasta 100 ml con agua destilada.

Disolución C.

En un tercer matraz de 200 ml, disuelva 1,6 g de ácido del malónico y 0,34 g de sulfato del manganeso hidratado en aproximadamente 50 ml de agua destilada. En un matraz de 10 ml caliente 5 ml de agua destilada hasta hervir. En otro matraz independiente mezcle 0,3 g de almidón soluble (almidón reactivo analítico, Si el almidón es soluble evitaremos calentar excesivamente el agua destilada con el consiguiente ahorro de tiempo. [El almidón es un poliglucósido mediante el cual las plantas almacenan hidratos de carbono (equivalente al glucógeno en animales). Esta constituido por 25% de amilosa y 75% de amilopectina (componente insoluble del almidón). Se utiliza en alimentos como agente espesante y gelificante. También se utiliza para mejorar la resistencia en tejidos y en papel] con aproximadamente 1 ml de agua y revuelva la mezcla para formar una pasta densa. Deposite esta pasta en el agua hirviendo y continúe el calentamiento y la agitación hasta que el almidón se haya disuelto (1-2 minutos). Añada esta disolución de almidón en la disolución de ácido malónico y sulfato de manganeso y diluya la mezcla con el agua destilada hasta 100 ml.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

• 2.3.3.2 Demostración.

Ponga un matraz de 150 ml en un agitador magnético con una barra de agitación. Vierta 50 ml de disolución A y 50 ml de la disolución B en el matraz, agite la mezcla, a continuación, adicione 50 ml de C en la mezcla de reacción.

La disolución inicialmente incolora se pondrá de color ámbar casi inmediatamente, entonces de repente, se pondrá azul-negro. El azul-negro tornará a incoloro, y el ciclo repetirá varias veces con una secuencia que inicialmente dura aproximadamente 15 segundos pero que se alarga gradualmente. Después de unos minutos la disolución permanecerá azul-negra.

(Ver secuencia fotográfica)



• 2.3.3.3 Mecanismo.

El mecanismo simplificado de esta reacción puede representarse en la transformación global siguiente:

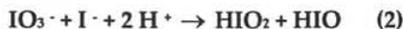


Esta transformación se realiza a través de dos etapas que no son simples:



La primera de estas dos reacciones (1.1) puede ocurrir vía dos procesos diferentes, uno con radicales y otro sin radicales, estos procesos están determinados por la concentración de iones yoduro de la disolución. Cuando $[\text{I}^-]$ es baja, el proceso con radicales domina; cuando es alta, el proceso sin radicales es el que actúa. En la segunda reacción (1.2), se consume HIO más despacio de lo que se produce cuando el proceso con radicales es el dominante, pero se consume más rápidamente en el proceso sin radicales. Cualquier cantidad de HIO que no reacciona por la ec. (1.2) es reducida a $[\text{I}^-]$ por el peróxido de hidrógeno como uno de los pasos del mecanismo sin radicales de la reacción (ec. 1.1) Cuando HIO se produce rápidamente por el proceso con radicales, el exceso forma los iones yoduro que bloquean ese proceso con radicales y empiezan el proceso sin radicales más lento. La reacción (1.2) entonces consume el HIO tan rápidamente que no hay bastante disponible para producir el ion yoduro necesario para mantener el proceso sin radicales, y el proceso con radicales empieza de nuevo. Cada uno de los procesos de reacción (1.1) produce las condiciones favorables para el otro proceso, y, por consiguiente, la reacción oscila entre estos dos procesos.

La explicación detallada requiere la atención a los pasos individuales de los dos procesos. Si los iones yoduro están presentes en concentración suficiente, la reacción sigue procesos sin radicales, reacción (1.1). Los iones del yoduro reaccionan bastante despacio con los iones yodato,



El ácido yódico (HIO_2) se reduce antes que el ácido hipoyodoso (HIO),

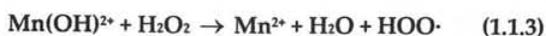
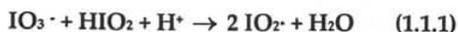


El ácido hipoyodoso será entonces reducido por el peróxido de hidrógeno,



La transformación neta representada por el eq. (1.1) se obtiene por la suma estequiométrica de las reacciones (2) + (3) + (4).

Cuando la reacción (1.1) es más lenta que la reacción (1.2), todo el HIO se agota por la reacción (1.2) y la reacción (4) no puede reponer el I⁻ consumido en las reacciones (2) y (3); por lo tanto la [I⁻] sigue disminuyendo. Una que vez los iones yoduro casi han desaparecido, el proceso sin radicales es muy lento, y el proceso con radicales comienza a tener importancia para la reacción (1.1). Este proceso involucra los cinco pasos siguientes [3].



Cuando se combinan estas reacciones, en las proporciones de: [2 (ec. (1.1.1)) + 4 (ec. (1.1.2)) + 4 (ec. (1.1.3)) + 2 (ec. (1.1.4)) + ec. (1.1.5)], se tiene como resultado global el dado por el eq. (1.1). Un aspecto significativo de este proceso es que, tomando juntos, los primeros dos pasos (eqs. (1.1.1) y (1.1.2)) resultan ser autocatalíticos, es decir, se producen 2 HIO₂ por cada radical IO₂· consumido. Por consiguiente, la proporción de HIO₂ aumenta cada vez que estas etapas suceden, este hecho hace que se produzca aumento rápido en la concentración de HIO por la desproporción del HIO₂ (ec. (1.1.5)).

El proceso global no consume todo el yodato de la disolución, porque el último paso es de segundo orden en las especies HIO₂ que producen iodato, y, como su concentración aumenta debido a la naturaleza autocatalítica de los pasos iniciales, el HIO₂ se consume más rápidamente en este último paso, y la sucesión de las reacciones alcanza rápidamente un estado estacionario.

En las ecuaciones (1.1.2) y (1.1.3) se pone de manifiesto la función del catalizador de manganeso. El manganeso se oxida en la reacción (1.1.2) y es reducido en la reacción (1.1.3). Su papel como catalizador en la reacción se debe a la transformación catalítica de los radicales IO₂· a HIO₂, necesarios para completar el ciclo autocatalítico de las ecuaciones (1.1.1) y (1.1.2).

En una última etapa, el ácido hipoyodoso producido por el proceso con radicales reacciona con el ácido malónico por la reacción (1.2). Sin embargo, el proceso con radicales es más rápido que la reacción (1.2), y el exceso HIO reacciona con el peróxido de hidrógeno mediante la reacción (4) para crear I⁻ que cierra el proceso con radicales y regresa al proceso sin radicales lento, que comenzó en la reacción (2).

Los efectos del color, que más llaman la atención, se inician porque la reacción (1.2) no tiene lugar en un solo paso, sino por la sucesión de las reacciones (1.2.1) y (1.2.2), es decir:



La solución se pone ámbar por el I_2 producido a través de la reacción (1.2.1), cuando el proceso radical mantiene la concentración de $[HIO]$ mayor que $[I \cdot]$. El exceso HIO se convierte en $I \cdot$ a través de la reacción con H_2O_2 (eq. (4)). La disolución se vuelve azul oscuro de repente cuando la concentración $[I \cdot]$ es mayor que la de $[HIO]$, y el $I \cdot$ se combina con I_2 para formar un complejo de color azul con el almidón (I_3^-). Cuando la concentración de $I \cdot$ es alta, la reacción (1.1) abre el proceso sin radicales el cual es lento y el color azul tiende a desaparecer puesto que mediante la reacción (1.2) se consume el yodo más rápidamente de lo que se produce. Cuando el sistema vuelve al proceso con radicales que es más rápido, el ciclo se repite.

Los pasos de las reacciones anteriores constituyen el esqueleto del mecanismo para la reacción oscilante BR. Inicialmente se mezclan las disoluciones y, IO_3^- reacciona con H_2O_2 para producir un poco HIO_2 . El HIO_2 reacciona con IO_3^- en el primer paso del proceso con radicales (ec. (1.1.1)). El proceso con radicales es autocatalítico sigue, mientras aumenta la concentración de HIO rápidamente. El HIO se reduce a $I \cdot$ en su reacción con H_2O_2 (ec. (4)). El exceso de HIO reacciona con $I \cdot$, para producir I_2 (ec. (1.2.1)). El I_2 reacciona despacio con el ácido malónico, pero la concentración de HIO , I_2 y $I \cdot$ aumentan, porque la reacción (1.1) es más rápida que la reacción (1.2).

Como la $[I \cdot]$ aumenta, la velocidad de reacción con HIO_2 (eq. (3)) supera la sucesión de reacciones autocatalíticas (1.1.1) y (1.1.2). El proceso con radicales entonces se cierra, y la acumulación de yodo reducido se consume por la reacción (1.2) operando a través de la sucesión de reacciones (1.2.1) y (1.2.2). A continuación, la $[I \cdot]$ se reduce a un valor tan bajo que las reacciones (1.1.1) y (1.1.2) son más rápidas que la reacción (3), y el proceso con radicales toma de nuevo impulso. Esta sucesión oscilante se repite hasta que el ácido malónico o el IO_3^- se acaban.

2.4. Reactores.

• 2.4.1 Introducción.

Un reactor químico, es el equipo o recipiente en donde se lleva a cabo una *reacción química*. Debido a la falta de conocimientos sobre esta área ha propiciado el que se piense que es una parte de la ciencia y la tecnología que solamente un círculo muy selecto es capaz de entender; sin embargo, los reactores químicos están en todas partes y a cualquier hora.

Prueba de lo antes dicho, es cada uno de nuestros cuerpos, la actividad biosintética en las plantas, el "salir" de nuestras casas, las lluvias ácidas, la formación del smog en las grandes ciudades, etc. etc. El reactor químico es el corazón de la producción de todas las industrias químicas. De hecho, el conocimiento de la cinética química y el diseño del reactor es lo que distingue al ingeniero químico de los otros ingenieros.

La selección de un sistema de reacción que opera con una buena seguridad y de la manera más eficiente, puede ser la clave para el éxito o fracaso económico de una planta química. Por ejemplo, si un sistema de reacción genera una gran cantidad de un producto no deseado, la purificación y separación subsecuente del producto deseado hará que el proceso sea económicamente poco atractivo.

Un reactor puede tener todas las formas físicas que uno crea convenientes, los hay desde simples tubos hasta los muy complejos y llenos de accesorios de seguridad. Los reactores químicos por su versatilidad han logrado obtener una gran variedad de clasificaciones, todas estas clasificaciones adquieren sus nombres con base a su utilidad o aplicación, así, se pueden clasificar de la siguiente forma:

1. Por la forma de obtener la producción:

- Reactores BATCH.
- Reactores semicontínuos.
- Reactores continuos, los cuales se subdividen en:
 - a. Reactores continuos de mezcla completa (CSTR).
 - b. Reactores tubulares.
 - c. Reactores de lecho móvil.

- Reactores continuos con recirculación

2. Por la forma de efectuar la reacción química:

- Reactores homogéneos.
- Reactores heterogéneos.
- Reactores no catalíticos.
- Reactores catalíticos, los cuales se subdividen en:
 - a. Reactores catalíticos de lecho fijo.
 - b. Reactores catalíticos de lecho fluidizado.
 - c. Reactores enzimáticos o bioreactores.
 - d. Reactores de lodos.

Cada uno de estos tipos de reactores está acondicionado para desarrollar reacciones específicas y en ocasiones únicas, dependiendo muchas veces de la oferta - demanda de un producto, y del capital disponible para su aplicación.

Existen tres formas de que se produzca un cambio químico, la primera es por *descomposición*, la cual consiste en que una molécula se divide en moléculas más pequeñas, átomos o radicales. La segunda forma es la de *combinación*, ésta se realiza cuando una molécula o átomo se une con otra especie para formar un compuesto nuevo, y la tercera conocida como *isomerización*, la molécula no efectúa ninguna descomposición externa o adición a otra, es simplemente el cambio de configuración estructural.

Es importante señalar que toda reacción depende de su rapidez de reacción r_j , la cual, bajo definición, es la rapidez de formación o de desaparición de la especie j por unidad de tiempo y por unidad de volumen, es decir, representa al número de moles de las especies j transformadas por unidad de tiempo en una unidad de volumen.

La ecuación de rapidez, r_j , generalmente, se expresa en función de las propiedades de los reactivos (concentración de los componentes), temperatura, presión, tipo de catalizador, (si lo hay), para un punto en el sistema y es independiente del tipo de sistema de reacción (por ejemplo: de un batch o continuo), en el cual se esté llevando a cabo. Sin embargo, puesto que las propiedades de los materiales reactivos pueden variar con la posición en el reactor químico, la rapidez de reacción, r_j , está en función de la posición de un punto a otro en el sistema.

Por ejemplo, para el sistema:



la ecuación algebraica de la rapidez de reacción, r_A , para el sistema anterior es:

$$r_A = -\frac{d[A]}{dt} = -kC_A$$

En el caso de que el sistema sea una función lineal de la concentración, o puede tener alguna otra forma algebraica superior, dependiendo del orden de la reacción, tales como:

$$r_A = -kC_A^2 \quad \text{o bien,}$$

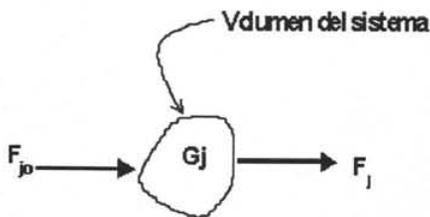
$$r_A = -\frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A}$$

Estas expresiones se deben determinar a partir de los resultados experimentales y $-r_A$, representa la desaparición del componente A, en este caso.

• 2.4.2 Balance de Materia

Para realizar un balance de materia para cualquier sistema, se deben especificar sus fronteras, es decir, se debe delimitar dicho sistema para obtener resultados reales.

Definiendo j como una especie química en una unidad de volumen (por ejemplo agua, sosa, alcohol, sacarosa, etc.) tenemos que:



En éste sistema, definiremos un flujo molar, F_{jo} , que al entrar a un sistema reaccionante, se transforma obteniendo G_j , y por último sale un flujo molar, F_j , ya modificado por una reacción que se efectuó en el volumen del sistema.

Realizando un balance de moles sobre la especie j en el tiempo t , se produce la siguiente ecuación:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Flujo másico de} \\ j \text{ que entra al} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles / tiempo)} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Flujo másico de } j \text{ por} \\ \text{reacción química} \\ \text{dentro del sistema} \\ \text{(moles / tiempo)} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Flujo másico de } j \\ \text{que sale del} \\ \text{sistema} \\ \text{(moles / tiempo)} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Flujo másico de} \\ \text{acumulación de } j \\ \text{dentro del sistema} \\ \text{(moles / tiempo)} \end{array} \right]$$

Dicho de otra manera:

$$F_{j0} + G_j - F_j = dN_j/dt$$

Donde

N_j = número de moles de la especie j en el sistema en el tiempo t .

Considerando que todas las variables (por ejemplo temperatura, actividad catalítica, concentración de las especies químicas, etc.), son espacialmente uniformes a través del volumen del sistema, es decir, el valor de las diferentes variables es igual en cualquier punto del sistema en un tiempo dado, la rapidez de generación de las especies j , G_j , es justamente el producto del volumen de reacción V por la rapidez de reacción de las especies j , r_j :

$$G_j = r_j \cdot V$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{moles}}{\text{tiempo} \times \text{volumen}} \times \text{volumen}$$

Suponiendo que la rapidez de formación de la especie j para la reacción varía con la posición en el volumen del sistema, es decir, tiene un valor r_{j1} para una localización 1, que está confinada en un pequeño volumen ΔV_1 , dentro del cual el flujo es uniforme; similarmente, la rapidez de reacción tiene el valor r_{j2} en una localización 2 y tienen asociado un ΔV_2 , como se muestra en la figura 1:

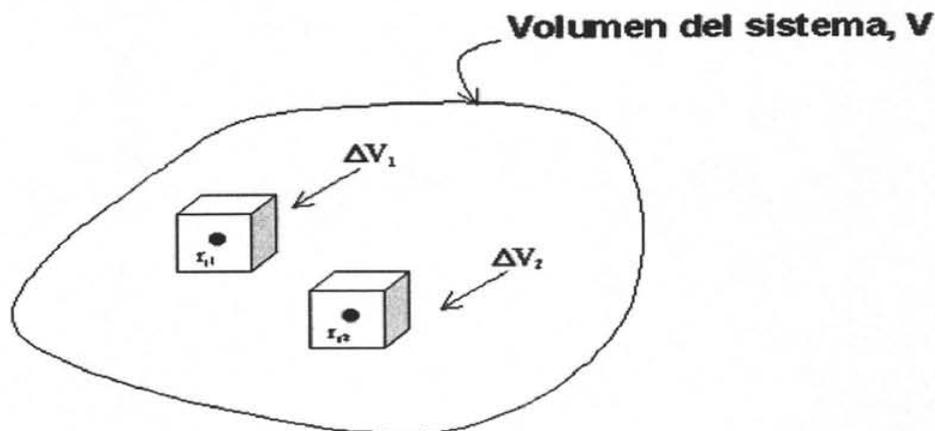


Figura 1. Identificación de las regiones de reacción en un subvolumen ΔV del sistema reaccionante.

Entonces la rapidez de generación, ΔG_{j1} , en términos de r_{j1} y el subvolumen ΔV_1 , es:

$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \Delta V_1$$

De la misma forma, se pueden obtener expresiones para ΔG_{j2} y otros subvolúmenes ΔV_i . Por lo tanto, la rapidez total de generación dentro del volumen del sistema es la suma de todas las rapididades de generación en cada uno de los subvolúmenes. Si el sistema total está dividido en M subvolúmenes, la rapidez total de generación es:

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^M r_{ji} \Delta V_i$$

Ahora, considerando los límites apropiados $M \rightarrow \infty$ y $\Delta V \rightarrow 0$ y haciendo uso de la definición de la integral, podemos escribir la ecuación en la forma:

$$G_j = \int_0^V r_j dV$$

En esta ecuación, r_j será una función indirecta de la posición espacial, en la cual las propiedades de los reactivos, pueden tener diferentes valores para diferentes puntos en el reactor.

Reemplazando a G_j , en la ecuación original de balance de materia, por su forma integral, para escribir en forma general el balance de materia para una especie química que está entrando, reaccionando y/o acumulándose dentro de un volumen del sistema, V , quedaría la siguiente expresión:

$$F_{j0} - F_j + \int_0^V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

La cual es una ecuación básica de diseño para la ingeniería de los reactores químicos.

A partir de esta ecuación de balance de materia se puede generar la ecuación de diseño para cada uno de los reactores industriales existentes.

• 2.4.3 Reactores Batch.

Un reactor batch (foto9), también conocido como intermitente o por lotes, tiene la característica de que una reacción química se efectúa mediante la adición de los reactantes dentro del mismo y éstos se dejan reaccionar hasta que haya pasado un tiempo determinado en el cual se calcula que el avance ha sido suficiente para poder descargar la mezcla totalmente. Siempre un reactor intermitente es el primer equipo con el que nos encontramos con una reacción, en ocasiones por la carencia de material para la experimentación y otras por el tamaño pequeño de la muestra y el control de la reacción en el laboratorio.

Un reactor batch tiene las siguientes restricciones:

- No tiene entrada ni salida de reactivos o productos mientras se está realizando una reacción, es decir:

$$F_{j0} = F_j = 0$$

Por lo que, la ecuación general de balance de materia de la especie j en un reactor, se reduce a:

$$\frac{dN_j}{dt} = \int_0^V r_j dV$$

- Tiene agitación perfecta, es decir, la mezcla reactiva está perfectamente mezclada, por lo que al no existir variación en la rapidez de reacción con respecto a la posición en el volumen del reactor, podemos hacer que r_j salga de la integral y el balance de moles queda de la siguiente forma:

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V$$

Apéndice II. Descripción de las Técnicas de Medición.

- 1.12.1 Potenciometría.

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una disolución mediante el potencial que se produce entre dos electrodos. La medición del potencial se determina bajo condiciones reversibles, en forma termodinámica y esto implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para llegar al equilibrio termo químico, extrayendo la mínima cantidad de intensidad, para no influir sobre el equilibrio que se establece entre la membrana y la disolución muestra.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador o de trabajo.

El potencial registrado será entonces la suma de todos los potenciales individuales, con su signo correspondiente, producidos por: electrodo indicador y electrodo referencia.

- 1.12.1.1. Electrodo de Referencia

Como se ha dicho anteriormente los electrodos de referencia son aquellos que miden el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la disolución en que se introduzcan y por tanto, dan una referencia a la medida del electrodo indicador. Están constituidos por un conductor metálico, el cual se encuentra en contacto con una sal poco soluble de su metal, y una disolución de composición constante y alta concentración llamado electrolito de referencia.

El electrolito de referencia tiene contacto con la disolución a analizar a través del diafragma, que es una pared porosa que permite una unión líquida. La unión líquida permite un pequeño y constante flujo del electrolito de referencia a la muestra. Donde se encuentran este electrolito y la disolución de análisis, se produce un potencial de unión líquida, cuyo origen se debe a las diferentes movilidades de los aniones y cationes.

Si los aniones y cationes del electrolito de referencia tienen distintas movilidades, se difunden a diferentes velocidades a través del diafragma. Esto produce una separación de carga local en el diafragma y por tanto una diferencia de potencial. Este potencial depende del tipo, concentración y de la temperatura del electrolito de referencia. Para que la contribución de este potencial se mantenga tan pequeña y constante como sea posible, se pueden tomar las siguientes medidas:

1. Seleccionar electrolitos de referencia, con aniones y cationes de similares movilidades por ejemplo KCl , KNO_3 , $AgNO_3$ etc.
2. La concentración del electrolito de referencia debe ser de 5 a 10 veces mayor a la esperada en las muestras y tampones.
3. La velocidad de agitación debe mantenerse constante durante la medida.
4. El diafragma debe ser el adecuado al tipo de análisis.

Los diafragmas sucios son la causa más frecuente de errores en las medidas potenciométricas. Cuando los iones del electrolito de referencia reaccionan con la disolución a analizar, pueden formarse precipitados y bloquear el diafragma

Si la disolución a analizar contiene iones incompatibles con el electrolito de referencia debe elegirse otro sistema de referencia ó un electrodo de referencia de doble unión líquida, ya que es muy importante que los dos electrolitos sean compatibles.

• 1.12.2 Calorimetría.

En el desarrollo de la química, y de manera particular en el campo de la termodinámica, ha sido la calorimetría un factor de innegable importancia. Algunos autores señalan al calorímetro como el instrumento que da inicio a la segunda parte de la termodinámica pre-clásica, la cual denominan calorimetría¹⁰.

Cada sustancia o material de la naturaleza tiene un valor de calor específico propio, dicho calor específico se define como: "Dos cuerpos de igual cantidad de masa y a la misma temperatura pueden ceder o absorber distinta cantidad de calor. Esto ocurre si los cuerpos están constituidos por sustancias o materiales diferentes. Por lo tanto el calor cedido o absorbido por un cuerpo depende también de esta propiedad que es una constante característica de cada tipo de sustancia."

¹⁰ Swietoslawski W. (1946). Microcalorimetry. Ed. Reinhold. New York.

Matemáticamente se define como:

$$c = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T}$$

Despejando ΔQ se obtiene:

$$\Delta Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Donde:

c = calor específico.

ΔQ = calor cedido o absorbido por el cuerpo.

m = masa del cuerpo.

ΔT = variación de temperatura que sufre el cuerpo.

La construcción del primer calorímetro por Cavendish¹¹ en 1720, para determinaciones de calor de vaporización del agua y calores específicos de diversas sustancias, constituye el comienzo de una gran variedad de diseños, creados por los investigadores más importantes de aquella época, dentro de los que se destacan nombres de tal relevancia como son los de Lavoisier, La Place, Black e Irvine, Bunsen, Dulong y Petit, Eucken y Nernst, entre otros¹².

Debido al amplio número de sistemas, fenómenos y condiciones de interés, no existe un modelo único de calorímetro, por lo que la diversidad de estos es muy amplia. Es por ello que desde el mismo surgimiento de los calorímetros, se ha generado una gran variedad de equipos, entre los que se pueden mencionar los calorímetros adiabáticos, calorímetros isotérmicos y los calorímetros isoperibólicos. Paralelamente con el desarrollo de los calorímetros, fue necesario mejorar los sistemas de obtención de datos, lo que conlleva al uso de sistemas periféricos de alta sensibilidad y precisión. Los propósitos y aplicaciones de los calorímetros han ampliado enormemente el campo de estudio y conceptos de la calorimetría, y, por tanto, de la termodinámica: los calores de solución, combustión, mezcla, vaporización, son sólo algunas de las determinaciones que se realizan con esta técnica.

En virtud de la importancia que tiene el calor en los procesos físicos, químicos y biológicos y a la información que se puede obtener de su medida, se han incrementado los diseños de instrumentos para realizar su determinación, si se tiene en cuenta que el efecto energético asociado a diferentes interacciones, puede ser de corta duración, o tardar en su desarrollo varias horas e incluso semanas¹³. Se debe, entonces, para realizar la determinación calorimétrica, tener en cuenta la precisión requerida, la temperatura de trabajo, la cantidad de muestra disponible, la magnitud del calor involucrado, la duración del experimento y el costo del instrumento.

¹¹ Armstrong G.T. (1964). J. Chem. Ed., 44 (6): 297

¹² Wilhoit R.C. (1967). J. Chem. Ed. 44 (7): 571.

¹³ Swietoslowski W. (1946). Microcalorimetry. Ed. Reinhold. New York.

Hemming W. and Hohne G. (1984). Calorimetry fundamentals and practice. Ed. Verlag Chemie. Florida.

3.1 Actualización Hemerográfica de la revista Chemical Abstracts (1994-2004).

Este capítulo comprende una revisión hemerográfica de los artículos publicados los últimos 10 años (1994-2004) de la revista Chemical Abstracts, la cual incluye las publicaciones Journal of Physical Chemistry, Chemical Engineering Science, Journal of Chemical Education, Chemical Physics Letters, Termochimica Acta, Physical Chemistry Chemical Physics, Journal Chemistry Soc. Faraday Trans y Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

Esta revisión contiene todos los artículos relacionados con Reactores, Modelos y Sistemas en Reacciones Oscilantes así como todos los artículos relacionados con los Sistema BL, BZ y BR.

• 3.1.1. Año 1994.

Autor del artículo. Marco Mazzotti, Máximo Morbidelli, and Giovanni Serravalle.
Título del artículo. "Análisis de la bifurcación del modelo del Oregonador en 3D para un coeficiente estequiométrico de bromato/ácido malónico"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. Italia

Número del volumen o año. 99

Numero del fascículo.

Paginas inicial y final del artículo. 4501-4511

Fecha de volumen ó fascículo. 1994

Se estudio el comportamiento del sistema BZ considerando el modelo clásico del Oregonador y el efecto de los reactivos, por ejemplo bromato y ácido malónico. Este análisis es un prerrequisito para poder entender la aparición y desaparición de las oscilaciones en reactores batch. Se realizó un análisis paramétrico del Oregonador en 3D utilizando las concentraciones del bromato, del ácido malónico y del coeficiente estequiométrico. Realizando un análisis de la estabilidad asintótica, la bifurcación de Hopf en el parámetro espacial, es determinada analíticamente. Se utilizó los parámetros cinéticos propuestos por Tyson (Tyson, J.J. In Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems; Field, R. J., Burger, M., Eds.; Wiley - Interscience: New York, 1985

Autor del artículo. J. Kosek, P. Graae Sörensen, M. Marek, y F. Hynne.

Título del artículo. "Análisis normal de la reacción de Belousov-Zhabotinsky cercana a la bifurcación de Hopf"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 98

Páginas inicial y final del artículo. 6128-6135

Fecha de volumen ó fascículo. 1994

La aplicación de la forma normal de las ecuaciones de Hopf para describir el flujo de la concentración en el espacio, el cual es observado en un sistema químico real cercano a la bifurcación supercrítica de Hopf, ha sido investigado experimentalmente para la reacción de Belousov-Zhabotinsky en un reactor de agitación continua. Los resultados experimentales son comparados directamente con trayectorias calculadas de la forma normal de las ecuaciones, y las fases asintóticas son determinadas y usadas para mostrar en un mapa las curvas de perturbaciones isocrónicas.

Autor del artículo. **Marco Mazzotti, Giocanni Serravalle, y Massimo Morbidelli**

Título del artículo. "Oscilaciones de Belousov-Zhabotinsky en un reactor batch"

Título de la publicación periódica. Chemical Engineering Science

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 49

Numero del fascículo. 5

Páginas inicial y final del artículo. 681-688

Fecha de volumen ó fascículo. 1994

Las oscilaciones en la reacción de Belousov-Zhabotinsky en un reactor batch se desvanecen junto con el consumo de sus reactivos como Bromato y Ácido Malónico. Este comportamiento ha sido analizado usando primero el modelo clásico del Oregonador, donde la concentración de los reactivos es constante, y también con un modelo modificado el cual permite que la concentración de los reactivos vaya cambiando de acuerdo con la estequiometría que se considera en las reacciones químicas. Dos diferentes rutas de extinción de las oscilaciones son encontradas, dependiendo cual el Oregonador muestra una subcrítica o supercrítica bifurcación de Hopf.

• 3.1.2. Año 1995.

Autor del artículo. **Hans-Jürgen Krug, Hermann Brandtstädter, y Ludwig Pohlmann.**

Título del artículo. "Propagación de ondas en un Oregonador modificado y su comparación con experimentos en un gel reactor fotosensitivo Belousov-Zhabotinsky"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 99

Numero del fascículo. 25

Páginas inicial y final del artículo. 10237-10245

Fecha de volumen ó fascículo. 1995

Se realiza el análisis de soluciones espaciotemporales de sistemas de Oregonador modificados (Modificación Incompleta y Completa) para el conteo de la sensibilidad al oxígeno y la fotosensibilidad de las reacciones de Belousov-Zhabotinsky. Núcleos críticos y velocidades de onda en el subsistema biestable incompleto fueron determinados con un parámetro *PHI* de inhibición que representa la influencia de oxígeno y/o luz. En el dominio de la oscilación en el sistema completo la propagación de ondas fueron estudiadas numéricamente.

Autor del artículo. **G. Dechert, D. Lebender, and F. W. Schneider.**
Título del artículo. "Pulsos eléctricos para determinar las curvas de respuesta de fases químicas"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. Alemania
Número del volumen o año. 99
Numero del fascículo.
Paginas inicial y final del artículo. 11432-11435
Fecha de volumen ó fascículo. 1995

Se reportan una serie de experimentos perturbados en la reacción BZ en la cual aplicaron cuidadosamente pulsos eléctricos al electrodo de platino en un sistema CSTR. Cuando se aplicó dicho pulso en la máxima concentración del cerio y en la mínima concentración se obtuvo un avance o atraso significativo en la fase original de las oscilaciones. Se obtuvo gráficamente dichos cambios, dejando como conclusión que dichos resultados muestran que las reacciones redox (cerio) ocurren en el electrodo de platino. EXPERIMENTAL

Autor del artículo. **Peter E. Strizhak**
Título del artículo. "Bifurcación inducida por agitación manejando un régimen caótico en la reacción de Belousov-Zhabotinsky en un CSTR"
Título de la publicación periódica. Chemical Physics Letters
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 243
Numero del fascículo. 5,6
Paginas inicial y final del artículo. 540-544
Fecha de volumen ó fascículo. 1995

La bifurcación inducida por agitación a baja velocidad (23 rpm) ha sido observada para el régimen caótico en la reacción química oscilante de Belousov-Zhabotinsky (Ácido Malónico-Bromato-Cerio-Ácido Sulfúrico) en un CSTR en modo de premezcla. Esta bifurcación es caracterizada por un crecimiento de los gradientes de concentración en el espacio macroscópico que es mostrada por el uso de la dependencia del tiempo en el diferencial de potenciales entre los dos electrodos de Platino

Autor del artículo. **V. Jayalakshmi, R. Ramaswamy**
Título del artículo. "Nueva experimentación el el sistema de Belousov-Zhabotinsky con substratos mezclados"
Título de la publicación periódica. Chemical Physics Letters
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 247
Numero del fascículo. 1,2
Paginas inicial y final del artículo. 38-44
Fecha de volumen ó fascículo. 1995

El comportamiento oscilatorio del sistema de Belousov-Zhabotinsky con Cerio (III) como catalizador y Ácido Cítrico, Málico y Malónico como substrato individual o en mezcla de dos es presentado y discutido. El comportamiento de este sistema es modificado por la inclusión de un sistema con sustratos individuales y mezclados entendidos en términos de pasos individuales que involucran toda la reacción.

Autor del artículo. **Peter E. Strizhak and Andrzej L. Kawczynski**
Título del artículo. "Regularidades en oscilaciones complejas de la reacción de BZ en un reactor Batch "

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. Ucrania

Número del volumen o año. 99

Numero del fascículo.

Paginas inicial y final del artículo. 10830-10833

Fecha de volumen ó fascículo. 1995

Proponen un modelo que explique la característica de las regularidades dinámicas para una secuencia de oscilaciones complejas en la reacción de BZ en un reactor batch observando si la concentración inicial de la ferroína varía en el rango de 10^{-5} a 10^{-2} M. EXPERIMENTAL

Autor del artículo. **Richard M. Noyes, Leonid V. Kalachev, y Richard J. Field.**

Título del artículo. "Modelo matemático de las oscilaciones de Bray-Liebhafsky"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 99

Numero del fascículo. 11

Paginas inicial y final del artículo. 3514-3520

Fecha de volumen ó fascículo. 1995

El proceso en el cual se reduce el IO_3^- a I_2 y O_2 y en el cual se oxida de I_2 a IO_3^- en solución acuosa, en un medio moderadamente ácido puede alternar a través de la catálisis del ión yodo en desproporción del H_2O_2 a H_2O y O_2 . Se usó el mecanismo de Skeleton propuesto previamente para desarrollar un modelo de este sistema basado en solo dos concentraciones variables, I_2 y O_2 , y tres parámetros de composición. Las propiedades de este modelo son exploradas analíticamente y numéricamente. La integración numérica para ciertos valores de los parámetros muestra una oscilación de O_2 y I_2 alrededor de un estado estacionario inestable. Sin embargo, mientras estas oscilaciones pueden ser poco duraderas, toman lugar alrededor de enfoques estables o inestables y no involucran un ciclo límite verdadero. El comportamiento del modelo matemático es muy consistente con las observaciones experimentales.

Autor del artículo. **Shuko Fujieda, Wei Zhang.**

Título del artículo. "Comportamiento térmico de la reacción de Belousov-Zhabotinsky con sales de Cerio, midiendo los intercambios de calor por calorimetría e involucrando observaciones simultáneas de oscilaciones potenciométricas"

Título de la publicación periódica. Termochimica Acta

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 267

Numero del fascículo. 1

Paginas inicial y final del artículo. 95-106

Fecha de volumen ó fascículo. 1995

Oscilaciones térmicas y potenciométricas de la reacción de Belousov-Zhabotinsky catalizada con Cerio (IV) fueron simultáneamente observadas en un reactor de agitación continua. Un electrodo de Ag-AgBr y un puente salino fueron incorporados. Tres tipos de soluciones base de Ácido Sulfúrico al 0.2 M fueron usados en las corridas típicas a concentraciones de 0.42M para Bromato de Potasio, 0.9M para Ácido Malónico y 3.0 mM de Sulfato Amonio de Cerio(IV). Cada solución de reacción fue introducida a un recipiente de 50.86 cm^3 vía tres pasos de flujo en un rango de 0.985 a 21.46 cm^3/min . Se observaron las curvas de oscilación y los cambios irregulares y caóticos al cambio de las concentraciones.

Autor del artículo. **Stanley D. Furrow.**
 Título del artículo. "Comparación de varios sustratos en el sistema oscilante de Briggs-Rauscher"
 Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
 Lugar de publicación. USA
 Número del volumen o año. 99
 Numero del fascículo. 28
 Paginas inicial y final del artículo. 11131-11140
 Fecha de volumen ó fascículo. 1995

Acetona, Ácido Metilmalónico, Ácido Malónico, Ácido Yodomalónico, y Ácido Fenilmalónico son comparados bajo idénticas condiciones en el sistema oscilante de Briggs-Rauscher. Cada uno de estos cinco sustratos consume Yodo para formar subproductos de Yodo y Yoduro al mismo tiempo. Las razones de consumo de Yodo han sido medidas para cada sustrato individualmente. Varias reacciones y procesos son discutidos los cuales son parte de una descripción completa de la oscilación.

• 3.1.3 Año 1996.

Autor del artículo. **Minoru Yoshimoto, Tomohiko Yamaguchi, y Hiroyuki Nagashima.**
 Título del artículo. "Nuevos aspectos de ruido inducido en caos unidimensional de la reacción de Belousov-Zhabotinsky"
 Título de la publicación periódica. Chemical Physics Letters
 Lugar de publicación. USA
 Número del volumen o año. 257
 Numero del fascículo. 3,4
 Paginas inicial y final del artículo. 397-400
 Fecha de volumen ó fascículo. 1996

El mecanismo de aparición de orden en caos mediante la inducción de ruido Gaussiano es discutido basado en un mapa unidimensional de la reacción de Belousov-Zhabotinsky. Cuando el ruido es puesto en el caos sucede ocasionalmente una entropía topológica constante y una disminución de entropía de Komogorov. Un análisis iterativo del mapa revela que este fenómeno llamado "orden inducido por ruido" es causado por el incremento del paso de tiempo en la región laminar y un subsiguiente cambio de la densidad.

Autor del artículo. **Omar Benini, Rinaldo Cervellati, y Pasquale Fetto.**
 Título del artículo. "La reacción BZ: Estudios experimentales y modelo en un laboratorio Físico Químico"
 Título de la publicación periódica. Journal of Chemical Education
 Lugar de publicación. USA
 Número del volumen o año. 73
 Numero del fascículo. 9
 Paginas inicial y final del artículo. 865-868
 Fecha de volumen ó fascículo. 1996

Experimentos fisicoquímicos sobre la reacción de Belousov-Zhabotinsky son detallados. Estudiantes trabajaron en dos grupos, cada grupo haciendo un experimento de laboratorio por semana. La tercera semana fue dedicada al estudio del modelo y al estudio por computadora.

Autor del artículo. **P. Strizhak, y M. Menzinger.**
Título del artículo. "Efectos de la agitación en la biestabilidad de la reacción de Belousov-Zhabotinsky en un CSTR"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 100

Numero del fascículo. 49

Paginas inicial y final del artículo. 19182-19186

Fecha de volumen ó fascículo. 1996

Experimentos muestran que la histéresis en la reacción de Belousov-Zhabotinsky contrae a largo de ambas direcciones parámetros de control y respuesta variable según se reduce la velocidad de agitación. Un modelo unidimensional reproduce cualitativamente y cuantitativamente los efectos de la agitación en ambos estados estacionarios y en los límites de histéresis. El modelo sugiere una clasificación de efectos de agitación conocidos. El sistema es descrito al menos por dos variables dinámicas.

Autor del artículo. **Peter L. Simon, Nguyen Bich Thuy, Henrik Farkas and Zoltán Noszticzius.**

Título del artículo. "Aplicación del método de representación paramétrica para construir diagramas de bifurcación para sistemas elevados de dinámica química no lineal."

Título de la publicación periódica. Journal Chemistry Soc. Faraday Trans

Lugar de publicación. Hungría

Número del volumen o año. 92

Numero del fascículo. 16

Paginas inicial y final del artículo. 2865-2871

Fecha de volumen ó fascículo. 1996

Se presenta un método paramétrico que sirve como una útil herramienta geométrica para el estudio de las bifurcaciones tangenciales y de Hopf en sistemas químicos. Como ejemplo a aplicar, investigaron el comportamiento de un sistema 2D de ecuaciones diferenciales. Como casos especiales, este modelo incluye algunos modelos de oxidación catalítica. El sistema puede tener uno o tres soluciones estacionarias, dependiendo de los valores de cada parámetro. El método de representación paramétrica es aplicada para construir diagramas de bifurcación para multiestacionalidad y estabilidad.

• 3.1.4. Año 1997.

Autor del artículo. **Barry R. Johnson and Stephen K. Scott.**

Título del artículo. "Oscilaciones complejas y no periodicas en la reacción de $H_2 + O_2$ "

Título de la publicación periódica. Journal Chemistry Soc. Faraday Trans

Lugar de publicación. Ucrania

Número del volumen o año. 93

Numero del fascículo. 17

Paginas inicial y final del artículo. 2997-3004

Fecha de volumen ó fascículo. 1997

La reacción en fase gaseosa entre H_2 y O_2 es la reacción prototipo de combustión y una de las reacciones más estudiadas. Previamente ha sido reportada la existencia de la ignición oscilatoria en reactores abiertos manejados por regeneración química y de oscilaciones complejas. Muestran evidencia de la existencia de

caos en el sistema. Comentan que es posible modelar casi todos los comportamientos complejos de una forma semi cuantitativa, usando como herramienta un modelo de 12 pasos que ha sido reportado anteriormente.

Autor del artículo. **Peter Sevcík, y L'ubica Adamčíková**
Título del artículo. "Efecto del decremento de la presión y agitación en la reacción oscilante de Bray-Liebafsky"
Título de la publicación periódica. Chemical Physical Letters
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 267
Numero del fascículo. 3,4
Paginas inicial y final del artículo. 307-312
Fecha de volumen ó fascículo. 1997

Un decremento en la presión de 101.3 a 26 kPa da como resultado un cambio dramático en los parámetros de oscilación en el sistema oscilatorio Batch de Bray-Liebafsky en una atmósfera de N₂ o O₂. Se confirmó también que a 101.3 kPa las oscilaciones pueden ser suprimidas con una agitación rápida. Se concluye que la presión externa puede ser considerada como el parámetro de bifurcación el cual está asociado con la estabilidad del sistema BL.

Autor del artículo. **Ludovit Treindl, Peter Ruoff, y Per Olav Kvernberg.**
Título del artículo. "Influencia de la oxigenación y del sustrato orgánico en las oscilaciones y autocatálisis de la reacción de Belousov-Zhabotinsky"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 101
Numero del fascículo. 25
Paginas inicial y final del artículo. 4606-4612
Fecha de volumen ó fascículo. 1997

La influencia del oxígeno en el sistema de Belousov-Zhabotinsky con la sustitución de derivados del Ácido Malónico ha sido estudiada. Una significativa influencia del oxígeno y del sustrato orgánico también ha sido encontrada en la oxidación autocatalítica del Bromato. En ambos casos la presencia y ausencia de derivados del Ácido Malónico, el oxígeno incrementa siempre los tiempos de inflexión de la autocatálisis cuando se compara con condiciones anaeróbicas.

Autor del artículo. **A. L. Kawczynski and K. Bar-Eli**
Título del artículo. "Mapas lineales de tres ramificaciones como un modelo para el modelo perturbado del Oregonador"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. Polonia
Número del volumen o año. 101
Numero del fascículo.
Paginas inicial y final del artículo. 4592-4597
Fecha de volumen ó fascículo. 1997

Se examinó el comportamiento de los mapas lineales de tres ramificaciones para el sistema periódico perturbado del Oregonador. Este mapa lineal describe satisfactoriamente el periodo de descomposición predicha por el modelo químico y por los mapas no lineales hiperbólicos más elaborados. Muestra que en cualquier intervalo del parámetro de control, dos órbitas periódicas, diferenciadas por un punto, coexisten con uno que es estable y el otro inestable.

Autor del artículo. **V. Nevoral, V. Votrubová, P. Hasal, L. Schreiberová and M. Marek**
Título del artículo. "sincronización de oscilaciones y popagación de exitaciones circulares y lineales en un arreglo de tres reactores CSTR"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. Praga

Número del volumen o año. 101

Numero del fascículo.

Paginas inicial y final del artículo. 4954-4965

Fecha de volumen ó fascículo. 1997

Se estudia las sincronizaciones de los regimenes oscilatorios de la reacción BZ en un arreglo circular de tres CSTR conectados entre sí vía masa de transferencia por difusión/convección. Se examinó la estabilidad del cambio de fase simétrico y asimétrico de los regimenes oscilatorios. Se encontró que el régimen de la fase completa solo era estable sobre el rango entero de los valores más altos de los tres CSTR. El régimen oscilatorio del cambio de fase es estable solo dentro de un intervalo estrecho de los valores más bajos de los tres CSTR. Utilizando simulaciones numéricas con las cuatro variables del modelo básico del Oregonador de la reacción de BZ, se confirmó los hallazgos experimentales.

• 3.1.5. Año 1998.

Autor del artículo. **Gauri P. Misra, Randy P. Washington, John A. Pojman.**

Título del artículo. "Nuevos resultados experimentales y computacionales del radical controlado en la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinsky"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 102

Numero del fascículo. 3

Paginas inicial y final del artículo. 612-619

Fecha de volumen ó fascículo. 1998

Se reportan nuevos resultados para la dinámica oscilatoria de la reacción BZ en un reactor batch. El sistema muestra oscilaciones sin periodo de inducción. En presencia de acetyl acetona un periodo de inducción es observado antes de que las oscilaciones comiencen, el cual se incrementa cuando se incrementa la concentración de acetyl acetona. Hay una concentración crítica de acetyl acetona en la cual no ocurren oscilaciones. Oscilaciones amortiguadas son también observadas a bajas y altas concentraciones de ácido mañónico así como a bajas concentraciones de ácido sulfúrico.

Autor del artículo. **Julia Oslovitch y Horst-Dieter Försterling, et al.**

Título del artículo. "Estudios de Cromatografía en base orgánica de la reacción oscilatoria BZ"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 102

Numero del fascículo. 6

Paginas inicial y final del artículo. 922-927

Fecha de volumen ó fascículo. 1998

Usando técnicas de cromatografía, se encontraron dos diferentes caminos para la oxidación de Ácido Bromo Malónico. Los productos finales de la ruta de esta reacción son ácido bromo etanotricarboxílico, Dióxido de Carbono y Ión Bromo. Para esta ruta dos mecanismos ligeramente diferentes (ambos basados en la recombinación radical-radical de reacciones) son propuestos, los cuales pueden explicar la formación del Ácido Bromo etanotricarboxílico. En el otro camino domina Ce^{4+} en exceso. Esta ruta sigue una oxidación completa de Ácido Bromo Malónico con Dióxido de Carbono, sin embargo, no se encontraron intermediarios en esta ruta.

Autor del artículo. **Peter Sevcík, y L'ubica Adamčíková**
Título del artículo. "Efecto del burbujeo de gas y agitación de la reacción oscilante de Bray-Liebhfasky"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 102
Numero del fascículo. 8
Paginas inicial y final del artículo. 1288-1291
Fecha de volumen ó fascículo. 1998

Una corriente suficiente de nitrógeno o oxígeno burbujeado dentro del sistema Bray-Liebhfasky puede suprimir las oscilaciones a presión ambiental. Un efecto de agitación significativo es observado y se confirma que la agitación rápida puede causar que el estado oscilatorio sea inhibido. Se muestra que la razón de cambio en la interfase de I_2 puede ser grandemente influenciado por los cambios en el burbujeo y la agitación.

Autor del artículo. **Dragomir Stanislavljev, Nebojsa Begovic, y Vladana Vukojevic.**
Título del artículo. "Influencia del agua pesada en la reacción oscilante de Bray-Liebhfasky"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 102
Numero del fascículo. 35
Paginas inicial y final del artículo. 6867-6891
Fecha de volumen ó fascículo. 1998

La influencia de agua pesada en la reacción oscilante de Bray-Liebhfasky se investigo para varias cantidades de D_2O , a tres diferentes temperaturas. La evolución del sistema se monitoreo potenciométricamente. Lecturas simultaneas de oxígeno gaseoso sobre la solución de la reacción fueron también revisadas. Por separado experimentos de la concentración del Yodato fueron monitoreados espectrofotométricamente. Reemplazando H_2O por D_2O progresivamente intensificando la reacción de oxidación de las especies de Yodo, comparadas con las reacciones de sus reducciones.

Autor del artículo. **Ivan Valent, Peter Sevcík, y L'ubica Adamčíková**
Título del artículo. "Simulaciones del efecto de transporte en la interfase de Yodo en la reacción oscilante de Bray-Liebhfasky"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 102
Numero del fascículo. 39
Paginas inicial y final del artículo. 7576-7579
Fecha de volumen ó fascículo. 1998

El efecto del transporte en la interfase de Yodo originado de un proceso físico, como el decremento de la presión, agitación vigorosa y/o el burbujeo de un gas inerte, en la reacción oscilante de Bray-Liebhfasky es

estudiado. Algunos experimentos nuevos fueron hechos a 60°C que confirmaron la posibilidad de suprimir las oscilaciones por medio de la remoción de vapor de Yodo de la solución de la reacción. Se ha probado que la vaporización del Yodo esta gobernada por una cinética de primer orden con respecto a la concentración del Yodo acuoso y la velocidad constante crítica para el escape de Yodo causando la inhibición de la oscilación.

• 3.1.6. Año 1999.

Autor del artículo. **Malgorzata Rachwalska, Andrzej L. Kawczynski.**

Título del artículo. "Nuevos tipos de oscilaciones periódicas del modo mezclado en la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinsky en reactores de tanque continuamente agitados"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 103

Numero del fascículo. 3

Paginas inicial y final del artículo. 3455-3457

Fecha de volumen ó fascículo. 1999

Oscilaciones periódicas complejas con oscilaciones de amplitud pequeña terminando en el valor máximo de una oscilación de amplitud grande seguida por otra oscilación de amplitud pequeña terminando en el mínimo valor de la siguiente oscilación más amplia son encontradas en la reacción de Belousov-Zhabotinsky (Bromato-Ácido Malónico-Ferroina) en un reactor CSTR. Las oscilaciones muestran patrones idénticos a los obtenidos en un modelo simple propuesto recientemente para una descripción cuantitativa de la transición de oscilaciones asintóticas observadas en el sistema B-Z

Autor del artículo. **Vladimir K. Vanag, y Dmitrii P. Melikhov.**

Título del artículo. "Concentración de fluctuaciones asimétricas en la reacción autocatalizada Bromato-Bromuro-Catalizador y la reacción oscilatoria de Belousov-Zhabotinsky en un reactor cerrado: Efectos de la agitación"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 99

Numero del fascículo. 48

Paginas inicial y final del artículo. 17372-17379

Fecha de volumen ó fascículo. 1999

El efecto de la agitación en una reacción autocatalizada de Bromato-Bromuro-Catalizador ha sido estudiado a diferentes concentraciones de Bromato, Bromuro y Catalizador en un reactor batch cerrado. Se uso Ferroina y Cerio como catalizador. Se utilizo una velocidad de agitación que mantuviera un periodo de inducción para auto catalizar la reacción. La hipótesis ha sido sostenida en que la magnitud del efecto de la agitación es determinada por la razón de producción de Bromuro acercándose a la concentración crítica del mismo y por la amplitud de fluctuaciones asimétricas no equilibradas. Cuando esta razón decrece en respuesta a mayor Bromuro o menor Bromato tan bien como cuando la amplitud de la fluctuación crece en respuesta a mas catalizador, la magnitud del efecto de agitación se incrementa. El efecto de la agitación en la reacción BZ y de la autocatálisis en la reacción Bromato-Bromuro-Catalizador mostraron tener el mismo origen.

Autor del artículo. **Zeljko Cupic, y Ljiljana Kolar -Anic**
 Título del artículo. "Contracción del modelo para la reacción oscilante de Bray-Liebhafsky por eliminación del intermediario I_2O "
 Título de la publicación periódica. Journal of Chemical Physics
 Lugar de publicación. USA
 Número del volumen o año. 110
 Numero del fascículo. 8
 Paginas inicial y final del artículo. 3951-3954
 Fecha de volumen ó fascículo. 1999
 El modelo existente para la reacción de Bray-Liebhafsky dirigido con el mayor número posible de fenómenos observados experimentalmente, es reducida con el propósito de quitar el intermediario I_2O preservando la mayor parte de las características del modelo padre. El análisis estequiométrico es aplicado.

Autor del artículo. **G. Schmitz**
 Título del artículo. "Mecanismo y cinética de la reacción de iodato-iodo y otras reacciones relacionadas"
 Título de la publicación periódica. Phys. Chem. Chem. Phys
 Lugar de publicación. Bruselas
 Número del volumen o año. 1
 Numero del fascículo.
 Paginas inicial y final del artículo. 1909-1914
 Fecha de volumen ó fascículo. 1999

La reducción del iodato por ioduro, como es bien sabido la reacción de Dushman es uno de los componentes para la reacción oscilante de Bray- Liebhafsky. El trabajo cinético de la reacción de Dushman da resultados contradictorios, es por ello que este trabajo trato de analizar y resumir todos trabajos y demostrar que estos, son casos especiales por su cinética compleja . el mecanismo propuesto puede ser generalizado a todas las reacciones $XO_3^- + Y^-$ (X, Y = I, Br o Cl), todos están involucrados en un intermediario asimétrico YXO_2 .

• 3.1.7. Año 2000.

Autor del artículo. **Peter Sevcík, Katarína Kissimonová, y L'ubica Adamčíková**
 Título del artículo. "Producción de oxígeno en la reacción oscilante de Bray-Liebhafsky"
 Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
 Lugar de publicación. USA
 Número del volumen o año. 104
 Numero del fascículo. 17
 Paginas inicial y final del artículo. 3958-3963
 Fecha de volumen ó fascículo. 2000

El volumen de oxígeno gaseoso producido durante la reacción oscilante de Bray-Liebhafsky fue medido. La evolución del flujo de oxígeno en la oscilación fue calculada y los efectos geométricos en la superficie del electrodo de Platino, velocidad de agitación, y la adición de el surfactante en el comportamiento oscilatorio fueron estudiados. Los resultados obtenidos en la evolución del oxígeno son satisfactoriamente acordes con el comportamiento oscilatorio de la reacción BL monitoreado por potenciometría.

• 3.1.8. Año 2001.

Autor del artículo.	S. Biswas, K. Mukherjee, D.C. Mukherjee, y S.P. Moulik.
Título del artículo.	"Oscilaciones BZ en el sistema Bromato-Ácido Oxálico-MnSO ₄ -H ₂ SO ₄ -Acetona en un medio surfactante no iónico. Un estudio Calorimétrico"
Título de la publicación periódica.	<u>Journal of Physical Chemistry</u>
Lugar de publicación.	USA
Número del volumen o año.	105
Numero del fascículo.	39
Paginas inicial y final del artículo.	8857-8863
Fecha de volumen ó fascículo.	2001

Oscilaciones térmicas en el sistema Bromato-Ácido Oxálico-MnSO₄-H₂SO₄-Acetona han sido estudiadas en una solución acuosa de surfactantes no iónicos, TX-100. Se ha observado que concentraciones significativamente bajas de los surfactantes pueden inhibir la reacción oscilante. En general, estos tienen efectos inhibidores en la frecuencia y entalpía de las oscilaciones. Se ha encontrado que la inhibición tiene una dependencia directa en la longitud de la cola no polar de la molécula surfactante. Existe una concentración crítica para el surfactante en la que las oscilaciones paran, y esta concentración crítica decrece o incrementa de acuerdo con la longitud de la cadena del surfactante.

Autor del artículo.	Malgorzata Rachwalska, Andrzej L. Kawczynski.
Título del artículo.	"Periodo de bifurcación en el modo mezclado de la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinsky a diferentes tiempos de residencia en reactores continuamente agitados"
Título de la publicación periódica.	<u>Journal of Physical Chemistry</u>
Lugar de publicación.	USA
Número del volumen o año.	105
Numero del fascículo.	33
Paginas inicial y final del artículo.	7885-7888
Fecha de volumen ó fascículo.	2001

Patrones periódicos de oscilaciones con numerosas sucesiones de oscilaciones de amplitud pequeña seguidas por una oscilación de amplitud grande han sido observadas en un régimen asintótico de la reacción de Belousov-Zhabotinsky (Bromato-Ácido Malónico-Ferriina) en un reactor CSTR en tiempos de residencia decrecientes. Cada periodo ha sido descrito por un modelo simple propuesto recientemente para la descripción cualitativa de la transición de oscilaciones asintóticas observadas en el sistema B-Z. Los patrones obtenidos en este modelo corresponden cuantitativamente a unos experimentales.

Autor del artículo.	Jungwirth, P.
Título del artículo.	"Oscilaciones químicas basadas en la fotoautocatálisis del Ozono"
Título de la publicación periódica.	<u>Chemical Physics Letters</u>
Lugar de publicación.	USA
Número del volumen o año.	342
Numero del fascículo.	3,4
Paginas inicial y final del artículo.	287-292
Fecha de volumen ó fascículo.	2001

Se propone un nuevo sistema oscilatorio que posee una singular autocatálisis fotoquímica mediante un ciclo retroalimentado por fotólisis V-UV de Ozono. Esta fase gaseosa oscilante es extremadamente simple, involucra solo Ozono, el radical triple Oxígeno y Oxígeno molecular. El diagrama de fase para el sistema

sugerido es construido y explicado con valores reales para flujos consistentes y con la adecuada intensidad ligera de luz un régimen oscilatorio es encontrado.

Autor del artículo. **Kenji Suzuki, Tatsuo Yoshinobu, y Hiroshi Iwasaki.**
Título del artículo. "Inducción de ondas químicas y simulación mecánica en un medio elástico de la reacción de Belousov-Zhabotinsky"
Título de la publicación periódica. Chemical Physical Letters
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 349
Numero del fascículo. 5,6
Paginas inicial y final del artículo. 437-441
Fecha de volumen ó fascículo. 2001

Se reporta una inducción mecánica de ondas químicas en un medio elástico de la reacción de Belousov-Zhabotinsky donde la ferroina es cargada en una membrana de intercambio catiónico (Nafión). Cuando la membrana fue presionada con una cinta contra el vidrio una onda circular química es inducida en el área presionada. El mecanismo de la inducción de ondas químicas cambia paso a paso dependiendo la fuerza aplicada.

Autor del artículo. **Katarína Kissimonová, Ivan valent, Peter Sevcik, y L'ubica Adamčíková**
Título del artículo. "Simulaciones numéricas de la producción de oxígeno en la reacción oscilante de Bray-Liebafsky"
Título de la publicación periódica. Chemical Physical Letters
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 341
Numero del fascículo. 3,4
Paginas inicial y final del artículo. 345-350
Fecha de volumen ó fascículo. 2001

Simulaciones numéricas de la producción de oxígeno en proceso Batch de la reacción oscilante de Bray-Liebafsky fueron desarrolladas. El comportamiento dinámico de la reacción BL fue modelada por un esquema sugerido por Schmitz y Kolar-Anic, complementadas por el proceso físico del transporte de la interfase entre Yodo y Oxígeno. Los números calculados y periodos de oscilaciones del flujo de Oxígeno gaseoso son acordes a los experimentales. Oscilaciones en concentración de Yodato han sido encontradas si se permite escapar algo de Yodo del reactor.

• 3.1.9. Año 2002.

Autor del artículo. **Mads Kaern y Michael Menzinger.**
Título del artículo. "Experimentos en oscilaciones de flujo distribuido en la reacción de Belousov-Zhabotinsky"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 106
Numero del fascículo. 19
Paginas inicial y final del artículo. 4897-4903
Fecha de volumen ó fascículo. 2002

Ondas y patrones se forman cuando el medio oscilatorio BZ fluye a través de un reactor de lecho empacado. A una velocidad de flujo suficientemente alta, la oscilación de flujo distribuida (FDO) da un incremento a las ondas estacionarias con una fuerza constante hacia el flujo interno y las ondas viajan con forma periódica hacia el interior. La longitud de onda de la FDO en las ondas estacionarias depende de la velocidad del flujo y del coeficiente efectivo de difusión. Se demuestra que se rompe la onda estacionaria de la oscilación de flujo distribuido (FDO) a una velocidad de flujo baja en la cual la estructura periódica es remplazada por ondas irregulares. A velocidades de flujo altas la periodicidad encontrada nos da ondas FDO propagándose de forma constante.

Autor del artículo. **Takashi Amemiya, Tetsuya Yamamoto, y Takao Ohmori.**

Título del artículo. "Estudios experimentales y modelo de oscilaciones en transiciones fotoinducidas y estados estacionarios en el Rutenio catalizado en la reacción de Belousov-Zhabotinsky bajo diferentes composiciones de soluto"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 106

Numero del fascículo. 4

Paginas inicial y final del artículo. 612-620

Fecha de volumen ó fascículo. 2002

Experimentos del Rutenio catalizado en la reacción de Belousov-Zhabotinsky muestran diferentes tipos de oscilaciones, transiciones fotoinducidas y estados estacionarios en un sistema de flujo constante en un reactor de agitación constante (CSTR) bajo un amplio rango de soluciones oxidantes y reductoras. Un modelo de Oregonador desarrollado en la reacción B-Z fotosensitiva ha reproducido cuantitativamente el comportamiento experimental tan bien como otros comportamientos fotoinducidos reportados hasta ahora.

Autor del artículo. **Barbora Láňová, y Jan Vrst'ál.**

Título del artículo. "Estudio de la reacción de Bray-Liebafsky por medio de Espectrometría de masas en línea"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 106

Numero del fascículo. 7

Paginas inicial y final del artículo. 1228-1232

Fecha de volumen ó fascículo. 2002

El estudio experimental del Iodato catalizado en Peroxido de Hidrógeno acuoso, llamado reacción oscilante de Bray-Liebafsky, fue desarrollado mediante el uso de una membrana introducida a un espectrómetro de masas. La secuencia de las especies O_2 , HI_2 , HIO y I_2 , los cuales aparecen durante la reacción, fueron observadas por primera vez. La influencia de la atmósfera ambiental, la velocidad de agitación y la temperatura en la reacción de Bray-Liebafsky fueron investigadas.

Autor del artículo. **Vladana Vukojevic, Slobodan Anic, y Ljiljana Kolar-Anic.**

Título del artículo. "Investigación del comportamiento dinámico de la reacción oscilante de Bray-Liebafsky en CSTR. Propiedades del sistema examinadas por perturbaciones con I^- "

Título de la publicación periódica. Physical Chemistry Chemical Physics

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 4

Numero del fascículo. 8

Paginas inicial y final del artículo. 1276-1283

Fecha de volumen ó fascículo. 2002

Para investigar las propiedades de los estados dinámicos en la reacción oscilante de Bray-Liebafsky, perturbaciones pulsadas con Yodo son aplicadas. En particular, la excitabilidad de varios estados estacionarios correspondientes a los mismos estados estacionarios en desequilibrio fueron investigados y caracterizados cuantitativamente. En el estado oscilatorio, la respuesta en el comportamiento de la fase corresponde a perturbaciones de diferentes magnitudes y se determinan y caracterizan para cada fase curvas de respuesta. Finalmente, todos los valores obtenidos experimentalmente son también calculados usando una variante del modelo de la reacción de Bray-Liebafsky

Autor del artículo. **Annette F. Taylor, Jonathan R. Bamforth and Peter Bardsley.**
Título del artículo. "Desarrollo de patrones complejos en un reactor de flujo tapón"
Título de la publicación periódica. Phys. Chem. Chem. Phys
Lugar de publicación. Ucrania
Número del volumen o año. 4
Numero del fascículo.
Paginas inicial y final del artículo. 5640-5643
Fecha de volumen ó fascículo. 2002

Se examinó el comportamiento de una reacción química oscilante en un reactor. Cada sistema fue captado con patrones de concentraciones estacionarias. Fue demostrado que experimentalmente un pequeño cambio en la rapidez de flujo puede provocar cambios considerables en el sistema. Se observó un nuevo tipo de patrón complejo cuando la rapidez de flujo se acercaba a la velocidad crítica. Se descubrieron patrones estacionarios después de un periodo de transición, cuyo tamaño dependió de la sensibilidad en la rapidez de flujo. Se propone un mecanismo que pueda explicar la estabilidad de los patrones estacionarios.

• 3.1.10. Año 2003.

Autor del artículo. **J. Ágreda, D. Barragán and A. Gómez**
Título del artículo. "Estudio calorimétrico de cada componente en reacciones químicas oscilantes"
Título de la publicación periódica. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
Lugar de publicación. Colombia, Bogotá
Número del volumen o año. 74
Numero del fascículo.
Paginas inicial y final del artículo. 875-881
Fecha de volumen ó fascículo. 2003

La complejidad de las reacciones químicas oscilantes hace difícil el estudio directo de calorimetría. Es más fructífero analizar cada componente que tratar de estudiarlo todo junto. Aquí se utilizó la entalpía de reacción para el estudio de la reacción de BZ y de Dushman.

Autor del artículo. **A. Karantonis, M. Pagitsas, Y. Miyakita and S. Nakabayashi.**
Título del artículo. "Conexiones en red desde sistemas exitables o inibidos de osciladores químicos discretos"
Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry
Lugar de publicación. USA
Número del volumen o año. 107
Numero del fascículo.
Paginas inicial y final del artículo. 14622-1463

Fecha de volumen ó fascículo. 2003

Este trabajo es una investigación teórico-experimental, muestra que si la red potencioestática es controlada teniendo un electrodo de referencia, la evolución de el sistema depende de ambos en las resistencias no compensadas y de solución. Como resultado la acción de las conexiones entre los dos osciladores pueden ser sintonizados para estar ambos excitados o inhibidos por el cambio de posición relativo , por conteo, y por el electrodo de referencia. El cambio de conexiones induce a diferentes estados de sincronización dentro o fuera de fase. Se realizó una predicción numérica que permite reproducir cualitativamente la parte experimental

Autor del artículo. **Maria Liria Turco Liveri, Renato Lombardo, Marco Masia, Giuseppe Calvaruso, y Mauro Rustici.**

Título del artículo. "El papel de la geometría del reactor en la transición del caos en un sistema Belousov-Zhabotinsky no agitado"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 107

Numero del fascículo. 24

Paginas inicial y final del artículo. 4834-4837

Fecha de volumen ó fascículo. 2003

La dinámica del Cerio catalizado en el sistema Belousov-Zhabotinsky ha sido espectrofotométricamente monitoreado a 20 °C en condiciones batch sin agitación usando micro tubos de diferentes geometrías. La longitud de los micro tubos ha sido cambiada desde 1 hasta 0.02 cm. Los resultados experimentales mostraron que cuando el largo del micro tubo esta en el rango de 1 a 0.05 cm el sistema BZ presenta un comportamiento caótico mientras que debajo de el valor crítico de 0.05 cm la dinámica del sistema BZ es periódica.

• 3.1.11. Año 2004.

Autor del artículo. **Matthew L. Davies, Igor Schreiber, Stephen K. Scott.**

Título del artículo. "Comportamiento dinámico de la reacción Belousov-Zhabotinsky en un reactor de alimentación batch"

Título de la publicación periódica. Chemical Engineering Science

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 59

Numero del fascículo. 1

Paginas inicial y final del artículo. 139-148

Fecha de volumen ó fascículo. 2004

Se reporta la investigación experimental y numérica del comportamiento de la reacción espontánea oscilatoria en un reactor de alimentación batch (FBR). Se utiliza el modelo de Cerio catalizado con un mecanismo modificado del Oregonador. Observan respuestas de periodo dobles y casi periódicas, dependiendo de la amplitud y del periodo del ciclo. Una serie de experimentos con pulsos individuales es usada para construir las curvas de transición de fase, de las cuales el punto limite y la bifurcación de periodo doble pueden ser construidas. Resultados experimentales son comparadas con los determinadas numéricamente usando este modelo.

Autor del artículo. **Brent T. Ginn, Betina Steinbock, Murat Kahveci, y Oliver Steinbock.**

Título del artículo. "Sistemas microfluidizados de la reacción de Belousov-Zhabotinsky"

Título de la publicación periódica. Journal of Physical Chemistry

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 108

Numero del fascículo. 8

Paginas inicial y final del artículo. 1325-1332

Fecha de volumen ó fascículo. 2004

Se describe una metodología experimental para el estudio de sistemas químicos auto-organizados con micropatrones en la reacción. El experimento esta basado en el uso de papel ligero de impresión litográfica que permite la fabricación de una escala de centímetros desarrollada con unidades de reactor tan pequeñas como 50 μm . El aparato esta hecho de un material polielastómero y es llenado con una solución de Belousov-Zhabotinsky modificada. Este medio de reacción emplea 1,4-ciclohexano como un substrato orgánico libre y Fe(II) como catalizador/indicador absorbente redox. Ondas químicas de propagación son afectadas por la perdida de Bromo de la fase acuosa dentro de la matriz de elastómero.

Autor del artículo. **J. Miyazaki, S. Yoshioka, y S. Kinoshita.**

Título del artículo. "Oscilaciones sincronizadas e intermitentes observadas en un sub reactor Belousov-Zhabotinsky bajo flujo continuo de masa de un reactor"

Título de la publicación periódica. Chemical Physical Letters

Lugar de publicación. USA

Número del volumen o año. 387

Numero del fascículo. 4,6

Paginas inicial y final del artículo. 471-475

Fecha de volumen ó fascículo. 2004

Se construyo un pequeño reactor de ferroina-catalizada de Belousov-Zhabotinsky conectada con un reactor que tiene una corriente continua de masa. Cuando cada reactor esta en un estado independiente de oscilación, la energía de activación de la frecuencia oscilatoria difiere considerablemente de uno a otro lo cual permite investigar el estado de oscilación bajo un control preciso antes y a través del acoplamiento y la diferencia de frecuencias entre ellos.

Bibliográfia.

1. R. M. Noyes and R.J. Field; *J. Phys. Chem.*; 99:3514-3520 (1995)
2. T. S. Briggs and W. C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* 50:496 (1973).
3. W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* 43:1262 (1921).
4. H. A. Liebhafsky, W. C. McGavock, R. J. Reyes, G. M. Roe, and L. S. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*; 100: 87 (1978).
5. A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature (London)* 225 :535 (1970).
6. Guy Schmitz ; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 : 4605-4608 (1999).
7. R.J. Field and R.M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 60, 1877 (1974).
8. R.J. Field, E. Köros, R.M. Noyes; *J. Am. Chem. Soc.* 94:25:8649-8664 (1972).
9. Ruoff, P.; Noyes, R. M. *J. Phys. Chem.*, 93: 7394. (1989).
10. Zhabotinsky, A. M.; Müller, S. C.; Hess, B. *Chem. Phys. Lett.* 172: 445 (1990).
11. Zhabotinsky, A. M.; Györgyi, L.; Dolnik, M.; Epstein, I. R. *J. Phys.Chem.*, 98:7981. (1994).

12. Tyson, J. J.; Keener, J. P. *Physica D*; 32:327. (1988).
13. T.S. Briggs, W.C. Rauscher. *Journal of Chemical Education*; 50:496 (1973).
14. W. C. Bray, *J. Chem. Soc.* 43: 1262 (1921).
15. T. S. Briggs and W.C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* 50:496 (1973).
16. J.A. Pojman, R. Craven, D.C. Leard, *J. Chem. Ed.*; 71: 84 (1994).
17. A.J. Lotka; *J. Am. Chem. Soc.*; 42: 1595 (1920).
18. R. J. Field R., E. Kőrös, R. M. Noyes; *J. Am. Chem. Soc.* 94: 1394 (1972).
19. E. Kőrös, M. Orbán, Zs. Nagy; *Nature*, 242 : 30 (1973).
20. E. Kőrös, M. Orbán; *Nature*, 273 , 371-372 (1978).
21. Epstein I.R., Kustin K., De Kepper P., Orbán M; *Scientific American*; 112-123; (1983).
22. Orbán M., Epstein I.R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 109 : 101-106 (1987).
23. P. Ruoff, M. Varga, E. Kőrös; *Acc. Chem. Res.* 21: 326; (1988).
24. Gyorgyi L, Turanyi T., Field R.J.; *J. Phys. Chem* 93 (3): 2159-2160 (1990).
25. Gyorgyi L; Field R.J.; *J. Phys. Chem.* 95: 6594. (1991).

26. M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, A.M. Zhabotinsky, I.R. Epstein; Faraday Discuss. 120: 11-19 (2001).

27. Szalai I, De Kepper P.; J. Phys. Chem. A; 108: 5315. (2004).

28. Ault Shaun, Hohngreen Erik; Dynamics of the Brusselator; March 16 2003.

29. R. J. Field R., E. Körös, R. M. Noyes; J. Am. Chem. Soc. 94: (25) 8649-8664.

30. Barragán Daniel, Gómez Alfredo; Rev. Acad. Colomb. Cienc. 28 (108) 349-361 (2004).

31. Sagués Francesc, Epstein Irving R.; Dalton Trans 1201-1217.

- **Páginas de Internet:**

http://physics.nad.ru/Physics/English/pend_txt.htm

<http://pdf.rincondelvago.com/modelo-matematico-de-lotka-volterra.html>

<http://www.stolaf.edu/people/mckelvey/envision.dir/lotka-volt.html>

<http://www.terra.es/personal/acarva/home.htm>

<http://wwwwest.uniandes.edu.co/~infquimi/ANALISIS/potenciometria/index6.html>

<http://www.chm.davidson.edu/ChemistryApplets/Calorimetry/HeatCapacityOfCalorimeter.html>

<http://www-ec.njit.edu/%7Epeterp/Capstone.html> ilustracion de la reacción de BZ

http://genchem.chem.wisc.edu/demonstrations/Gen_Chem_Pages/12kineticpage/briggs-rauscher_reaction.htm

<http://www.chem.elte.hu/departments/anal/nonlin/pub.html>

<http://www.sci.wsu.edu/idea/OscilChem/index.htm>

<http://pdf.rincondelvago.com/modelo-matematico-de-lotka-volterra.html>

<http://www.stolaf.edu/people/mckelvey/envision.dir/lotka-volt.html>

<http://www.terra.es/personal/acarva/home.htm>

<http://wwwest.uniandes.edu.co/~infquimi/ANALISIS/potenciometria/index6.html>

<http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/proyecto/practicas/demostraciones/d6.htm>

<http://www.math.udel.edu/%7Erossi/Math512/br5.pdf>

<http://people.musc.edu/~aliev/BZ/BZexplain.html>

<http://staff.science.nus.edu.sg/~parwani/c1/node65.html>

<http://www.soton.ac.uk/~jgfchem/Teaching/BZ2.html>