

SIMULACIÓN DE MECANISMOS COMPLEJOS DE REACCIÓN. DINÁMICA DISCRETA DE LA REACCIÓN DE BELOUSOV-ZHABOTINSKY

*Daniel A. Barraquán R.**, *Jesús A. Agreda B.*

Recibido: Febrero 16/98 - Aprobado: Octubre 7/98

Keywords: Oscillating Chemical Reactions, Kinetic Mass Action Law, Elementary Steps.

RESUMEN

Se propone un método para la interpretación de mecanismos complejos de reacción, el cual es aplicado a la simulación del mecanismo de Györgyi-Field, (GF) desarrollado para la reacción química oscilante de Belousov-Zhabotinsky (BZ). El método basado en la ley de acción de masas y en el principio de independencia y coexistencia de los pasos elementales, reproduce el comportamiento oscilatorio en la concentración de los intermediarios de reacción.

ABSTRACT

A new method for the interpretation of complex mechanisms is proposed. This method is used in the simulation of the Györgyi-Field (GF) mechanism of the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction. The method is based on the mass action law and on the independence and coexistence of the elemental steps principle. It reproduces the oscillatory behavior of the intermediaries of reaction.

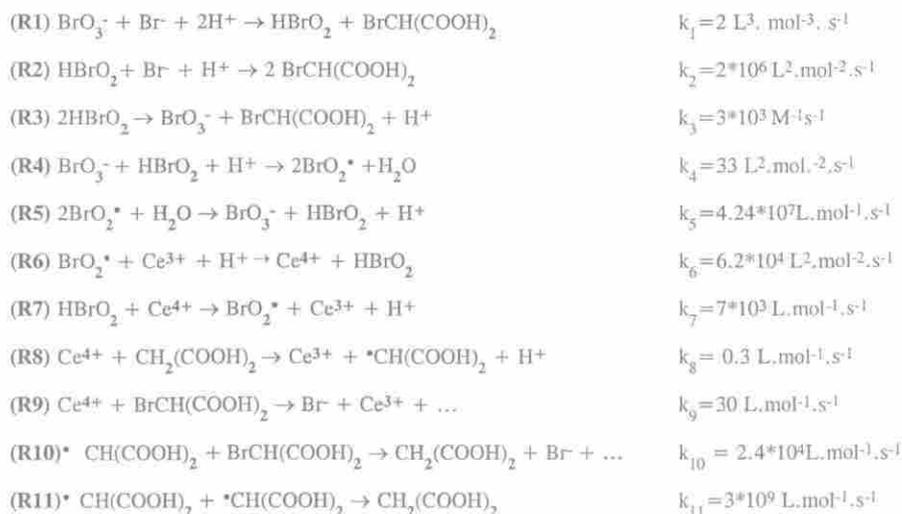
INTRODUCCIÓN

Las reacciones químicas oscilantes muestran aumentos y disminuciones sucesivas en la concentración de algunos de sus intermediarios. La reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ), es la reacción química oscilante más estudiada y la que despertó el interés mundial en esta clase de sistemas (1). La reacción BZ, una mezcla de ácido sulfúrico, bromato de potasio, ácido malónico y nitrato de cerio (III), muestra, luego de un corto período de inducción, un régimen oscilatorio. El color de la solución, se alterna entre incoloro (Ce(III)) y amarillo (Ce(IV)), de aquí las correspondientes oscilaciones en el potencial de un electrodo de platino. Si la reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado, el comportamiento oscilatorio puede durar unos pocos minutos o varias horas, dependiendo de las concentraciones iniciales de los reactivos principales, bromato de potasio y ácido malónico; el consumo gradual de estos reactivos, termina por llevar el sistema al estado de equilibrio químico, lo que hace que las oscilaciones observadas, sean un comportamiento transitorio. Por el contrario, si el sistema es abierto, se llega rápidamente a un estado de ciclo límite, caracterizado por oscilaciones sostenidas en el tiempo.

* Laboratorio de Termodinámica y Calorimetría, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia.

En 1972 se presenta el primer mecanismo que explica los comportamientos experimentales observados para la reacción BZ, y que se conoce como mecanismo FKN (2,3), en honor de sus autores Field-Körös-Noyes. Este mecanismo, es tan elaborado, que aun hoy, después de múltiples modificaciones y ampliaciones, se usa como base para el entendimiento y la explicación de las oscilaciones en la reacción BZ. Una de las modificaciones más recientes, basada en un mayor conocimiento cinético, propone el mecanismo GF (4), como el mejor modelo para explicar los comportamientos de la reacción BZ cuando esta se realiza en un reactor sin flujo.

A continuación presentamos, lo que hoy se conoce como mecanismo GF para la reacción BZ.



Una breve explicación del mecanismo anterior, es la siguiente: en la solución ácida que contiene ión bromuro, bromato, cerio(III) y ácido malónico, el bromato es reducido a bromo molecular por transferencias sucesivas de átomos de

oxígeno (procesos redox de 2 equivalentes) y consecuentemente el ácido malónico es bromado mediante un mecanismo de enolización. En la segunda parte del mecanismo las reacciones conducidas por radicales libres generan en el medio la producción autocatalítica del ácido bromoso, cuyo aumento de concentración es controlado por la reacción de dismutación del mismo. Durante esta secuencia de reacciones, el ácido malónico es bromado y el ión cerio(III) es oxidado a cerio(IV). Cuando en el medio de reacción se ha acumulado suficiente cantidad de ácido bromomalónico y de cerio(IV), se inicia una serie de complejas reacciones de oxidación de compuestos orgánicos, siendo el principal producto de reacción el ión bromuro.

La reacción BZ es mucho más compleja que lo anterior, por eso, como mencionamos anteriormente, se ha realizado un gran número de trabajos alrededor del mecanismo FKN, para mejorarlo ampliarlo, quitar o poner pasos de reacción,

etc. El mecanismo GTF (5), Gyorgy-Turanyi-Field, 80 reacciones elementales y 26 especies de concentración variable, muestran la real complejidad de este sistema químico. Obtener el comportamiento dinámico, que este mecanismo genera, implica trabajar con 26 ecuaciones diferenciales no lineales acopladas, sin lugar a duda, un gran trabajo de cómputo. Para disminuir los problemas de cálculo, se busca proponer mecanismos que involucren menos especies de concentración variable, y por consiguiente menor número de ecuaciones diferenciales acopladas. Mediante el uso de un proceso cinético de análisis de sensibilidad, en el cual se estudia el efecto que tiene sobre el comportamiento global la eliminación de cada uno de los pasos del mecanismo propuesto, se llega a un modelo que incluye 40 reacciones elementales y 20 variables (6). La mayor simplificación del mecanismo GTF se logró con criterios termodinámicos (7). El cálculo de la producción de entropía para cada una de las reacciones elementales, demostró ser un procedimiento más sensible para eliminar aquellos pasos del mecanismo que no intervienen de manera significativa en la dinámica de la reacción, llegando así a un modelo de 26 reacciones elementales y 16 variables.

Sin embargo, la simulación de la dinámica de la reacción con cualquiera de los modelos antes mencionados, implica resolver un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales acopladas. Adicional a esto, la gran diferencia en magnitud, que se presenta en la concentración de algunas especies respecto a otras, vuelve el sistema de ecuaciones diferenciales "rígido"; esto quiere decir que mientras unas derivadas cambian rápidamente, otras lo

hacen de manera lenta. Por esto, los algoritmos tradicionales como Runge-Kutta, Newton o Euler, no pueden resolver este tipo de sistemas de ecuaciones (8). Entonces, es necesario usar el algoritmo de Gear, diseñado especialmente para trabajar con sistemas "rígidos" (9).

Es claro, que si disponemos de un potente equipo de cómputo y de los algoritmos apropiados, podremos simular la dinámica de la reacción haciendo uso de cualquiera de los mecanismos antes mencionados. Lo que presentamos aquí es un método alternativo, basado en conceptos elementales de cinética, que permite ver, no solamente la dinámica de la reacción, sino el sofisticado engranaje que conduce la reacción a un comportamiento oscilatorio.

DINÁMICA DISCRETA DEL MECANISMO GF

El estudio de reacciones complejas (10,11), es decir, el conjunto de reacciones que es imposible reducir a un solo paso para estudiar su comportamiento cinético, se basa en el principio de independencia o coexistencia de las reacciones elementales (12), el cual plantea que si en un sistema ocurren simultáneamente varias reacciones, cada una es independiente de las demás y su velocidad de reacción está expresada en función de la concentración de sus propios reactivos. Dentro de este grupo de reacciones, se destacan las reacciones paralelas y consecutivas. En las reacciones paralelas, los mismos reactivos son capaces de producir diferentes productos a distintas velocidades de reacción. En las reacciones consecutivas el producto de la primera reacción es el reactivo de la segunda reacción y así

sucesivamente. Al revisar el mecanismo GF, observamos que la mayoría de las especies químicas involucradas participan como reactivos y como productos en varios de los pasos, es decir que mientras que en unas de las reacciones su concentración disminuye a una velocidad de reacción definida, en otras su concentración aumenta a otra velocidad. Tenemos así, en el mecanismo GF una serie de reacciones que consumen paralelamente varias de las especies químicas y otras reacciones que aumentan secuencialmente su velocidad de reacción, a medida que sus especies de reacción son formadas en otro paso. Entonces, considerando los aspectos cinéticos mencionados anteriormente, hacemos las siguientes consideraciones, para definir las bases sobre las cuales se realiza la simulación:

- 1) Como para todas las reacciones químicas estudiadas la velocidad de reacción depende de la concentración de uno o más reactivos, ecuación (1),

$$v_R = f([r_1], [r_2], \dots),$$

donde r_i = reactivo i (1)

establecemos esa dependencia funcional como proporcional a un producto de potencias de las concentraciones de los reactivos, ecuación (2),

$$v_R \propto [r_1]^{a_1} [r_2]^{a_2} \dots$$

donde a_i = coeficiente estequiométrico i (2)

La expresión anterior se puede generalizar involucrando la constante específica de velocidad como constante de proporcionalidad, para llegar finalmente a la expresión cinética de la Ley de Acción de Masas (13,14),

$$v_R = k_R \prod_i [r_i]^{a_i}$$

donde k_R = constante específica de velocidad para la R-ésima reacción (3)

La ecuación (3), es la expresión de velocidad que usamos para todas los pasos de reacción durante el transcurso de la simulación dinámica.

- 2) Como el principio de independencia y coexistencia de los pasos elementales postula que, todas las reacciones se dan simultáneamente y la una independiente de la otra, consideramos para cada instante de la simulación, la velocidad de reacción de los 11 pasos del mecanismo GF, asignando a cada una de ellas un peso estadístico de acuerdo a su magnitud relativa en el instante. De esta manera, para cada instante, cada una de las reacciones se dará un cierto número de veces, antes de que se dé otra de menor magnitud relativa de velocidad.

Así, en un instante t , la velocidad de reacción para cada uno de los pasos se puede mostrar como en la expresión (4).

$$\text{velocidad de reacción} \equiv v_{k,R}^{w_R}, \quad (4)$$

donde w_R , indica el número de veces que se lleva a cabo la reacción R , siempre y cuando en ningún momento la velocidad de reacción sea cero, y se calcula en el instante t de la siguiente manera, $w_R = v_R/v_{\text{mínimo}}$, y k , el orden descendente en el cual se dará inicio a la reacción R .

- 3) Para hacer el seguimiento discreto a cada una de las especies durante la simulación, las concentraciones iniciales de los reactivos principales bromato de potasio, ácido malónico, cerio(III), bromuro de potasio y

ácido malónico, se dan como número de moléculas de cada una de estas especies, las cuales multiplicadas por una constante apropiada indican la concentración que se debe utilizar en el cálculo de la respectiva velocidad de reacción.

Los tres puntos anteriores, permiten seguir una prueba de escritorio (papel y lápiz) para realizar la simulación, o implementar un sencillo algoritmo computacional.

RESULTADOS

Las gráficas 1a hasta 1f muestran el resultado para la simulación dinámica discreta del mecanismo GF, dadas las siguientes condiciones iniciales: 1000 moléculas de bromato de potasio, 50 moléculas de bromuro de potasio, 2000 moléculas de ácido malónico, 2500 moléculas de ácido sulfúrico, 40 moléculas de ión cerio (III) y 5 moléculas de ión cerio (IV).

Las gráficas 1a y 1b muestran el consumo de los reactivos principales, bromato y ácido malónico. Este comportamiento que no se ha verificado experimentalmente, dada la dificultad para cuantificar estas dos especies en un medio tan complejo de reacción y, tampoco se muestra en las simulaciones con sistemas de ecuaciones diferenciales, ya que en estos sistemas de ecuaciones la concentración de estas especies se considera constante. Este comportamiento monotónico se considera obvio, ya que a partir de la segunda ley de la termodinámica, el criterio de espontaneidad en los cambios de los sistemas físicoquímicos cerrados está dado por el decrecimiento en la energía libre de Gibbs.

La gráfica 1c ilustra la acumulación oscilante en el medio de reacción del ácido bromomalónico, debido a que la proporción, ácido bromomalónico producido:ácido bromomalónico oxidado, es mayor que uno.

La gráfica 1d muestra las oscilaciones esperadas en la concentración del ácido bromoso, especie que se caracteriza por la producción autocatalítica, el máximo observado se puede asociar con este proceso cuando la reacción se lleva a cabo sin alimentación de reactivos. Las gráficas 1e y 1f, presentan el comportamiento oscilatorio en las concentraciones del ión bromuro y del ión cerio, el cual ha sido ampliamente seguido con técnicas experimentales (15). El estudio de la variación en la concentración de estas especies, y sus implicaciones, ocupa la mayor parte del trabajo experimental y de simulación, en cuanto a reacciones químicas oscilantes tipo Belousov-Zhabotinsky hace referencia.

CONCLUSIONES

La simulación dinámica discreta de mecanismos complejos de reacción, presentada en este trabajo, es un buen método para el entendimiento y esclarecimiento del intrincado mecanismo de la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinsky. Dado su carácter cualitativo al describir el mecanismo y dado que trabaja en un medio discreto de unas pocas moléculas, la simulación no permite comparaciones cuantitativas con resultados experimentales.

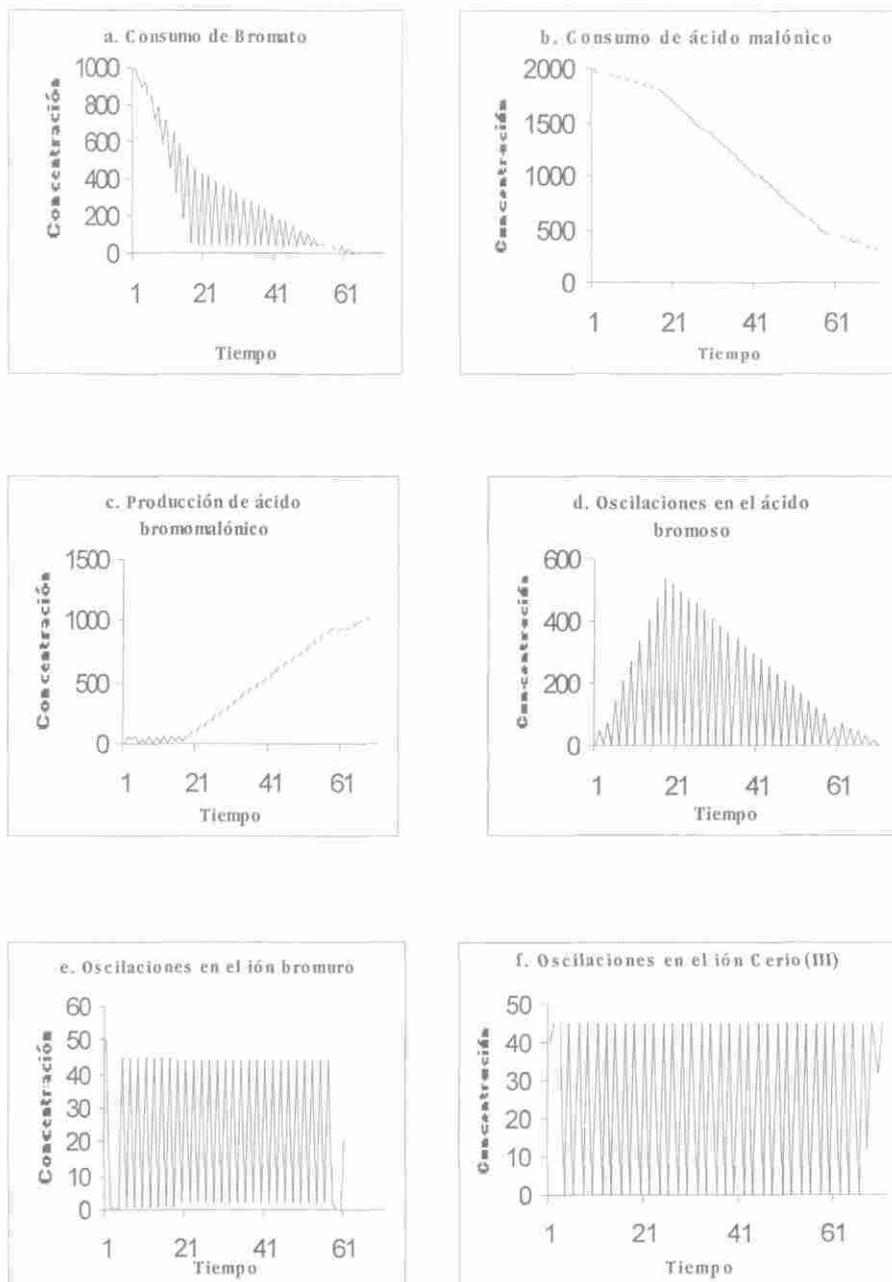


Figura 1. Simulación discreta de la dinámica de la reacción oscilante BZ. Tiempo y concentración en unidades arbitrarias.

AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores, J.A. Agreda B., agradece a Colciencias por la financiación parcial recibida para el presente trabajo.

Nota: Para obtener una copia del programa que realiza esta simulación, escribir al profesor: Daniel Alberto Barragán Ramírez. e-mail: dbarrag@ciencias.ciencias.unal.edu.co.

BIBLIOGRAFÍA

- Field, R.J.; Burger, M. *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*. John Wiley & sons. New York, 1985.
- Noyes, R.M.; Field, R.J.; Koros, E. Oscillations in Chemical Systems I. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 1394.
- Field, R.J.; Koros, E.; Noyes, R.M. Oscillations in chemical Systems II. Thorough Analysis of Temporal Oscillations in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 8649-8664.
- Johnson, B.R.; Scott, S.K.; Thompson, B.W. Modelling complex transient oscillations for the BZ reaction in a batch reactor. *Chaos*. 1997, 7(2), 350-358.
- Gyorgi, L.; Turanyi, T.; Field, R.J. Mechanistic Details of the Oscillatory Belousov-Zhabotinsky Reaction. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 7162-7170.
- Turanyi, T.; Gyorgy, L.; Field, R.J. Analysis and Simplification of the GTF model the Belousov-Zhabotinsky Reaction. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 1931-1941.
- Nieto Villar, J. M.; García, J.M.; Rieumont Briones, J. The rate of entropy production as a mean to determine the most important reaction steps in Belousov-Zhabotinsky reaction. *Anales de Química Int. De.* 1997, 93, 3-6
- Tabbut, F.D., *Survey of progress in chemistry: The Belousov-Zhabotinsky Reaction: Dynamical Surfaces as Models for an Oscillating System*, V 10. Academic Press. Washington, D.C., 1983
- Gear, C.W. *Numerical Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice Hall Series in Automatic Computation. Englewood Cliffs, New Jersey. 1971.
- Steinfeld, J.I.; Francisco, J.S.; Hase, W.L. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey. 1989.
- Espenson, J.H. *Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms*. Mc Graw Hill, Inc. 1995.
- Lines A., Y.; Nieto A., O.M.; López P., Reynaldo.; Henriques R., R.D. *Cinética y Electroquímica*. Editorial Pueblo y Educación. La Habana - Cuba. 1987.
- Latham, J.L. *Elementary Reaction Kinetics*. Butterworth & Co. England. 1976.

14. Hargreaves, G; Socrates, G. *Elementary Chemical Thermodynamics*. Butterworth & Co. England. **1973**.
15. Barragán Ramírez, Daniel Alberto. *Estudio teórico experimental en sistema abierto de una reacción química oscilante tipo Belousov-Zhabotinsky*. Tesis. Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. Santafé de Bogotá. **1996**.