

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS

“ANÁLISIS CINÉTICO DE REACCIONES COMPLEJAS
MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA”

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
ISIS ADRIANA MUÑOZ MIRANDA



ASESOR DE TESIS EXTERNO
DRA. MARÍA GUADALUPE RUIZ VEGA

ASESOR DE TESIS INTERNO
DR. RICARDO RANGEL SEGURA

MORELIA MICHOACÁN, AGOSTO DEL 2007.

Contenido

Relación de Tablas.	3
Relación de Figuras.	4
Título y Resumen versión en Español.	5
Título y Resumen versión en Inglés.	7
Capítulo 1. Introducción.	8
1.1 Reacciones Químicas.	11
Capítulo 2. Fundamentos del Trabajo.	12
2.1 Antecedentes.	13
2.2 Justificación.	14
2.3 Objetivos.	15
2.4 Hipótesis.	16
Capítulo 3. ¿Reacciones Complejas?	17
3.1 Orden a partir del Orden y Orden a partir del Desorden.	18
3.2 Cinética Química y Termodinámica.	21
3.3 Extensión de Reacción y No-linealidad.	23

3.4 Reacciones Complejas: Dos casos típicos.	30
3.4.1 Reacción de Landolt.	30
3.4.2 Reacción Belousov-Zhabotinsky.	31
Capítulo 4. Materiales y Método.	34
4.1 Técnica Experimental: Reacción de Landolt.	36
4.2 Técnica Experimental: Reacción de Belousov-Zhabotinsky.	41
Capítulo 5. Resultados y Análisis Matemático.	46
5.1 Reacción de Landolt.	47
5.2 Reacción Belousov-Zhabotinsky.	54
Discusión.	65
Conclusiones.	68
Recomendaciones.	69
Sugerencias para trabajos futuros.	70
Glosario.	71
Bibliografía.	74
Anexo I.	75

Relación de Tablas

Antecedentes

Tabla 2.4 Algunos Trabajo importantes en el estudio de sistemas
no-lineales. 13

Capítulo 3.

Tabla 3.3.1 Ejemplos de retro-alimentación y consecuencias. 26

Capítulo 4.

Tabla 4.1.1 Preparación de Soluciones Patrón. 38

Tabla 4.1.2 Preparación de soluciones diluidas. 39

Capítulo 5.

Tabla 5.1.1 Tiempos de inducción Vs. Concentración inicial. 48

Tabla 5.1.2 Tiempo de inducción Vs. Inverso de la concentración inicial de
reactivos. 54

Relación de Figuras

Capítulo 3.

Figura 3.3.1 Extensión de reacción vs. Velocidad de reacción/Velocidad máxima de reacción.	24
Figura 3.3.2 Extensión de reacción vs. Velocidad de reacción/velocidad máxima de reacción (reacciones no-lineales).	27

Capítulo 4.

Figura 4.1 Foto Espectrofotómetro Cary 5000.	35
--	----

Capítulo 5.

Experimentación reacción de Landolt:

Figura 5.1.1. Grafico de barrido.	47
Figura 5.1.2 – 5.1.3 Grafico de la Cinética de reacción.	49
Figura 5.1.4 – 5.1.6 Grafico de la Cinética de reacción.	50
Figura 5.1.7. Velocidad de reacción/velocidad de reacción máxima vs. Extensión de la reacción.	53
Figura 5.1.8 Tiempo de inducción Vs. Inverso del producto de las concentraciones iniciales.	54

Experimentación Reacción BZ:

Figura 6.2.1 Barrido o Scan.	55
Figura 6.2.2 Absorbancia vs. Tiempo.	56
Figura 6.2.3 Absorbancia vs. Tiempo.	56
Figura 6.2.4 Espectro de potencia.	59
Figura 6.2.5 Espectro de potencia.	59
Figura 6.2.6 Espectro de potencia.	60
Figura 6.2.7 Espectro de potencia.	60
Figura 6.2.8 Espectro de potencia.	61
Figura 6.2.9 Espectro de potencia.	61
Figura 6.2.10 Espectro de potencia.	62
Figura 6.2.11 Espectro de potencia.	63

“Análisis Cinético De Reacciones Complejas Mediante Espectrofotometría”

Resumen

El estudio de sistemas no-lineales y el fenómeno del caos en particular se han convertido en un tema de gran interés en varias disciplinas científicas en los años recientes. En particular, la cinética química es una de las áreas que presenta varios de los casos más importantes en este campo.

Las reacciones auto-catalizadas (feedback) y las reacciones oscilatorias presentan comportamientos cinéticos que no evolucionan de acuerdo a las leyes de decaimiento convencional y ofrecen un amplio campo de análisis experimental. El monitoreo de reactivos y/o productos a altas velocidades y su sincronización en el tiempo permite la detección de estados transientes de corta duración.

Para este estudio se analizaron los siguientes casos:

1. En la reacción de Landolt (Landolt clock) se evidencia la presencia de un tiempo de inducción, un mecanismo auto-catalizador y su decaimiento al estado de equilibrio.
2. La reacción de Belousov-Zhabotinsky, ofrece la posibilidad de apreciar las oscilaciones y su decaimiento al estado de equilibrio.

Para el análisis cinético se empleó una técnica espectrofotométrica, realizando en cada caso un barrido o scan y determinando el pico de absorbancia máxima (A_{max}); de ésta manera se seleccionó la longitud de onda, λ , a la cual se realizaron las mediciones correspondientes.

Evaluándose, en el primer caso los tiempos de inducción y extensión de la reacción; la frecuencia de las oscilaciones en el segundo. Así mismo, la precisión del equipo utilizado permite ubicar una longitud de onda lo suficientemente exacta para evaluar las oscilaciones del sistema.

La relevancia de este estudio reside:

Para el primer caso en la determinación de una técnica experimental que permite visualizar en forma objetiva el concepto de tiempo de inducción y auto-catálisis (feedback) al relacionar una magnitud experimental (Absorbancia) con los cambios asociados al sistema reactivo; para el segundo, en la aplicación de una herramienta fotométrica en la evaluación de las oscilaciones donde convencionalmente se utilizan mediciones potenciométricas.

La reacción de Belousov-Zhabotinsky se refiere a la oxidación de especies orgánicas tales como el ácido malónico por una solución ácida de bromato en presencia de un Ion de metal como catalizador. El mecanismo comprende 10 etapas elementales (modelo de Skeleton FKN) las cuales se encuentran ampliamente estudiadas.

Este tipo de comportamiento cinético esta presente en sistemas de gran importancia en la industria; la reacción en fase gaseosa entre el hidrógeno y el oxígeno y la reacción entre el CO y el O₂ (exotérmicas) poseen un comportamiento auto-catalítico exhibiendo un comportamiento cinético no-lineal.. Ambas reacciones son de considerable importancia técnica. Con cualquier hidrocarburo como combustible, las reacciones iniciales implican la degradación de la estructura molecular inicial y la formación del CO. La oxidación subsecuente del CO representa la fuente principal de la evolución del calor y de la producción final de CO₂. El producto final esta íntimamente relacionado con el efecto del invernadero que contribuye al posible efecto del calentamiento global.

“Kinetic Analysis Of Complex Reaction By Means Of Espectrofotometria”

Abstract.

The study of nonlinear systems, specifically the phenomenon of chaos have become a subject of great interest in several scientific disciplines in the recent years. Chemical kinetics, in particular, is one of the areas with the most spectacular cases in this field.

An experimental technique that frequently is used in kinetic studies is spectrometric UV-Vis analysis. Reagents, products and intermediate states with a short life can be tracked by means of a high rate of scanning, which also allows a total synchronization in time. The autocatalytic reactions (feedback) and oscillating reactions exhibit kinetic behaviors that do not evolve according to the conventional kinetics laws with a monotone decay; such behavior offer a wide field of experimental analysis.

In the present work, the following cases were analyzed:

1. The Landolt clock reaction, which show an induction period and autocatalysis
2. The Belousov-Zhabotinsky reaction, which exhibits oscillations decaying to equilibrium.

The kinetic analysis was carried out by means of a spectrometer UV-Vis, scanning in each case, to determine the maximum of absorbance (A_{max}); this way the wavelength, λ , was evaluated to make corresponding measurements. The induction period, t_{ind} , and the extent of reaction, were evaluated for the first case; and the frequency of the oscillations for the second one. In both reactions the decaying to equilibrium was detected. The relevance of this study resides in the determination of an experimental technique which allows to show objectively the concept of induction period and autocatalysis (feedback) as an experimental magnitude (Absorbance) related with the kinetic changes of the reactive system. Thanks to the high precision of the spectrometer, it was possible to carry out a photometric evaluation of an oscillatory system where conventionally potentiometer techniques are used.

Capítulo 1

Introducción

Physicists, mathematicians, biologists,
chemists and astronomers
have created an alternative set of ideas.
Simple systems give rise to complex behavior.
Complex systems give rise to simple behavior.
And most important, the laws of complexity hold
universally, caring not at all for the details of a
system's constituent atoms.

James Gleick

Lo único que conserva la naturaleza es su constante cambio.

Todo a nuestro alrededor es dinámico, se mueve, se rompe y se vuelve a juntar. Basta mirar cualquier cosa que nos rodee para darnos cuenta que nada se escapa al cambio nada permanece intacto, o al menos no por mucho tiempo. Muchos de los cambios que se dan a nuestro alrededor, incluso en nuestro propio organismo, involucran transformaciones en la constitución de la materia; son cambios químicos. Estos cambios químicos implican el rompimiento y reordenamiento de los enlaces entre las moléculas que conforman la materia, de tal manera que se vuelvan a unir pero de forma diferente para dar paso a la integración de una nueva molécula. A esta transición se le conoce como reacciones químicas. [1]

A mediados del siglo XIX surge la teoría sobre la evolución de los sistemas naturales en el tiempo. La termodinámica, que en ese momento era refinada por Boltzmann, contemplaba una naturaleza que se encontraba en constante degradación y que estaba encaminada hacia una muerte en forma de “desorden aleatorio”.

En la actualidad, la fenomenología de muchos sistemas naturales demuestra que buena parte del mundo está habitada por estructuras que se encuentran fuera del equilibrio termodinámico, como son las celdas de convección, las reacciones químicas auto-catalíticas y la vida misma.

Las reacciones químicas que se estudian aquí presentan un tipo de proceder “desordenado”, es decir, presentan hasta el más complejo comportamiento.

La no-linealidad y el fenómeno del caos que se presenta en este tipo de reacciones complejas así como sus patrones y mecanismos químicos se han vuelto de gran interés en la actualidad ya que a base de investigación se ha comprobado que varias de las reacciones que son de relevante importancia a nivel industrial presentan este tipo de comportamiento. Ejemplo de esto son:

- La síntesis de proteínas,
- Reacciones auto-catalíticas de fosforilación,
- Reacciones de polimerización e hidrólisis (auto-catalíticas).

Aunque hubo un tiempo en que se creyó que éste tipo de reacciones violaban las leyes de la naturaleza, al día de hoy, estas reacciones en que las concentraciones suben y bajan periódicamente (reacciones oscilatorias), aquellas que pueden catalizarse a sí mismas (o sea ser auto-catalíticas) o que pueden enlazarse con otras reacciones de alguna forma, tal como en una dependencia de las concentraciones o por una inhibición o activación, están renovando la química y la biología.

Entonces, ¿Cómo se podría definir un comportamiento complejo?

- No-lineal

- Periódico
- Sensible a pequeños cambios o disturbios

Mediante este trabajo, se podrá observar el efecto que tienen variables como la concentración y el tiempo en el desarrollo de estas reacciones y las consecuencias que provocan.

Para la mejor interpretación es fundamental distinguir las principales diferencias y relaciones entre cinética y termodinámica; entender el concepto de velocidad de reacción, cómo analizar datos experimentales para obtener parámetros cinéticos y expresiones de velocidad, y cómo analizar los cambios que pueden esperarse para condiciones transientes y flujo no ideales.

Por lo que se presentarán algunos conceptos básicos muy específicos con la intención de una mejor comprensión.

Capítulo 2

Fundamentos del Trabajo

Somehow the wondrous promise of the earth
is that there are things beautiful in it,
things wondrous and alluring,
and by virtue of your trade
you want to understand them.

Mitchell J. Feigenbaum

2.1 Antecedentes

Algunos Trabajo importantes en el estudio de sistemas no-lineales.

Periodo	Estudio
Finales de 1600s	Boyle: Sistema oscilatorio de la ignición del fósforo.
Principios de 1800	La disolución oscilatoria por Fechner.
1886-1905	Landolt, Dustman: sistema reloj de yodo.
1920-30s	Bray: sistema oscilatorio yodo-peróxido.
Principios de 1950	Sistema oscilatorio del monóxido de carbono es sistemas Batch.
Finales de 1950	Reacción oscilatoria BZ en sistema Batch por Belousov y Zhabotinsky.
1972 - 1974	Mecanismo para la reacción BZ propuesto por Field Körös y Noyes.
Finales de 1980	Formación de patrones en sistemas oscilatorios.
1990	Caos en reacciones de combustión.

2.2 Justificación

La relevancia de éste trabajo, reside en estudiar el comportamiento de sistemas no-lineales y de reacciones auto-catalíticas. Este tipo de comportamiento cinético es trascendental ya que está presente en sistemas de gran importancia en la industria; la reacción en fase gaseosa entre el hidrógeno y el oxígeno, la reacción entre el oxígeno y el monóxido de carbono (ambas exotérmicas), poseen un comportamiento auto-catalítico así como también han probado ser sistemas cinéticos no-lineales.

Ambas reacciones son de considerable importancia técnica. Con cualquier hidrocarburo como combustible, las reacciones iniciales implican la degradación de la estructura molecular inicial y la formación de CO (monóxido de carbono). La oxidación subsecuente del CO representa la fuente principal de la evolución del calor y de la producción final de CO₂. El producto final está íntimamente relacionado con el efecto invernadero que contribuye al posible efecto del calentamiento global.

Por tal motivo y teniendo en cuenta los diferentes tipos de conocimientos que se necesitan, el alcance de este trabajo es muy amplio ya que su contenido puede ser aplicado en diferentes campos: interpretación y formulación de un mecanismo de reacción, fenómenos catalíticos, y cabe señalar que el estudio de como se aproxima al estado de equilibrio en un sistema químico es de crucial importancia para el diseño de reactores.

2.3 Objetivo

El **objetivo principal** de esta investigación es, el de establecer un vínculo entre los aspectos teóricos y experimentales que se dan en el análisis cinético de reacciones complejas, mediante la representación gráfica de la evolución del sistema hacia el estado de equilibrio.

Como objetivos particulares:

1. Representar e identificar de forma matemática algunos conceptos que son de peculiar importancia para las reacciones de estudio tales como:

- Tiempo de reacción
- Extensión de reacción
- Tiempos de inducción

2. Observar algunos de los factores que influyen de manera importante en el desarrollo de la reacción de Landolt.

3. Observar algunos de los factores que influyen en el desarrollo de la reacción Belousov-Zhabotinsky y de que manera.

2.4 Hipótesis

Las reacciones de Landolt y Belousov-Zhabotinsky, han sido ampliamente estudiadas a través de los tiempos, y en su mayoría se han encaminado hacia aspectos técnicos ó como pruebas de laboratorio. Pero más allá del impresionante margen de formas y colores que desencadenan, se encuentra algunos aspectos muy interesantes por comprender:

- ¿Su comportamiento no-lineal se presenta al azar o tiende a generar un patrón de respuesta?,
- ¿Que factores intervienen en dicho comportamiento y cómo afectan en su desarrollo?

Este estudio, trata de probar y explicar que el comportamiento de cada una de estas reacciones no es azaroso y que ambas generan patrones de respuesta muy organizados. Esto, a base de técnicas y procedimientos matemáticos con los que se podrá exponer la conducta de este tipo de reacciones y así los analizar datos y señales mediante la realización de gráficas y relaciones matemáticas.

Capítulo 3

Reacciones Complejas

The disorderly behavior of simple systems . . .
Generated complexity:
Richly organized patterns,
Sometimes stable and sometimes unstable,
Sometimes finite and sometimes infinite,
But always with the fascination of living
Things.

James Gleick

3.1 Orden a partir del orden y Orden a partir del desorden.

En 1944 Schrödinger hizo notar que la vida comprendía dos procesos fundamentales: el orden a partir del orden y el orden a partir del desorden, observó que un gen generaba orden a partir del orden dentro de una especie, esto es, “la progenie heredaba los rasgos de los progenitores”.

La otra observación sin embargo, el orden a partir del desorden, aunque igualmente importante, fue mal comprendida.

Esta premisa era un intento de ligar la biología y la química con los teoremas fundamentales de la termodinámica (Schneider, 1987). Schrödinger hizo notar que los sistemas vivos parecen desafiar la segunda ley de la termodinámica.

Resolvió este dilema apelando a la termodinámica del no equilibrio. Reconoció que los sistemas vivos existen en un mundo de flujos energéticos y de materia. Un organismo se mantiene vivo en su estado altamente organizado tomando energía del exterior y procesándola para producir un estado interno más organizado. La vida es un sistema lejos del equilibrio que mantiene su nivel local de organización a expensas de una reserva de entropía global.

Por lo cual, propuso que el estudio de los sistemas vivos desde la perspectiva del no equilibrio reconciliaría la auto-organización biológica y química con la termodinámica.

Es más, esperaba que dicho estudio reportase nuevos principios físicos.

...“Si un sistema es desplazado del equilibrio utilizará todas las vías disponibles para contrarrestar los gradientes aplicados. Conforme se incrementan estos gradientes, se incrementa también la capacidad del sistema para oponerse a un alejamiento ulterior del equilibrio”.

Nos referiremos a este enunciado como la «segunda ley reformulada».

Los sistemas termodinámicos que exhiben equilibrio térmico, barométrico y químico se resisten a abandonar estos estados de equilibrio. Cuando son desplazados de su estado de equilibrio se sitúan en un estado estacionario que se opone a la fuerza que generó el cambio e intenta que el sistema regrese a su atractor de equilibrio. Cuanto mayor es el gradiente aplicado mayor es el efecto del atractor de equilibrio sobre el sistema. Por lo tanto, cuanto más se desplaza un sistema del equilibrio, más sofisticados son sus mecanismos para resistir un desplazamiento futuro.

Si las condiciones dinámicas y/o cinéticas lo permiten, surgirán procesos de autoorganización que contribuyen a la disipación de gradientes. Este comportamiento es ilógico desde el punto de vista clásico, pero es lo que cabe esperar de acuerdo con la segunda ley reformulada.

La emergencia de estructuras coherentes auto-organizadas deja de ser una sorpresa para convertirse en la respuesta esperable de un sistema

que intenta resistir y disipar gradientes aplicados externamente que alejarían al sistema del equilibrio. En la formación de estructuras disipativas tenemos, por lo tanto, orden que emerge del desorden.

Las reacciones químicas auto-catalíticas y sistemas vivos son ejemplos de estructuras disipativas lejos del equilibrio que exhiben un comportamiento coherente.

Hasta aquí nos damos cuenta de que no sólo existen los sistemas físicos simples en los que los gradientes termodinámicos impulsan la autoorganización. Los gradientes químicos también dan lugar a reacciones auto-catalíticas disipativas, de las que son ejemplos algunos sistemas químicos inorgánicos simples, la polimerización e hidrólisis.

Los sistemas de reacciones auto-catalíticas son un tipo de autorregulación positiva donde la actividad del sistema o reacción se amplifica en la forma de reacciones auto-sostenidas.

La auto-catálisis estimula la actividad de agregación de un ciclo entero. Dicha actividad auto-catalítica auto-sostenida es también auto-organizadora, y contribuye de manera importante a incrementar la capacidad disipativa del sistema.

3.2 Cinética y Termodinámica

Para el estudio del comportamiento de las reacciones químicas se tienen dos herramientas básicas:

- La termodinámica
- La Cinética Química

Las reacciones químicas, se llevan a cabo dependiendo de los factores termodinámicos, y por medio de la termodinámica se puede determinar si una reacción se llevará a cabo o no.

La termodinámica química suministra dos fuentes importantes de información: el calor desprendido o absorbido durante una reacción y la extensión máxima posible de la misma.

Podemos considerar que la termodinámica aborda el comportamiento de los sistemas mediante tres situaciones distintas: (1) equilibrio (termodinámica clásica) como, por ejemplo, la acción de grandes números de moléculas en un sistema cerrado; (2) sistemas que están a cierta distancia del equilibrio y tienden a volver a él, como dos frascos conectados por una llave de paso, uno de los cuales contiene más moléculas de gas que el otro; pero al abrir la llave de paso el sistema entra en su estado de equilibrio con igual número de moléculas en ambos frascos, y (3) sistemas que se mantienen a cierta distancia del equilibrio por causa de algún gradiente, como sería el caso de dos recipientes que se encuentran conectados con un gradiente de presión y éste obliga a que haya más moléculas en un frasco que en el otro. [2]

Por otro lado, tenemos a la cinética química, que trata principalmente del estudio de la velocidad y los mecanismos con que ocurre una reacción química, considerando los factores que influyen sobre ella y explicando la causa de la magnitud de esa velocidad de reacción.

Este estudio es de primordial importancia pues una reacción puede ser termodinámicamente favorable pero su velocidad tan baja que para efectos prácticos no ocurre. En el otro extremo, una reacción puede tener una velocidad tan elevada que entra en la categoría de las reacciones explosivas.

Como no en todos los casos se dan las reacciones a la misma velocidad, ya que algunas pueden tardar segundos mientras otras pueden durar años, se definen lo que son las velocidades de reacción. Pero como sabemos que la definición de una velocidad global de reacción, es una descripción muy pobre de lo que ocurre, se define la velocidad instantánea de una reacción.

En todos los casos si la reacción global consta de varias etapas en serie, la etapa más lenta de la serie es la que ejerce más influencia y se le designa como la etapa determinante.

Para encontrar la velocidad instantánea de una reacción se debe tener en cuenta la ley de velocidad (ley de acción de masas) de dicha reacción. En esta ley se asume que la velocidad de una reacción es proporcional al producto de la concentración de cada sustancia participante en la reacción, elevada en la potencia de su coeficiente estequiométrico.

Sabemos que la velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición. En los sistemas heterogéneos hay que tener en cuenta además la transferencia de materia de una fase a otra y la transferencia del calor generado por la reacción.

3.3 Extensión de Reacción y la No-linealidad

El significado de no-linealidad es particularmente fácil de visualizar si graficáramos la variación de la velocidad de una reacción contra la extensión de reacción (ξ). Ésta última está relacionada con la concentración instantánea de los reactantes de tal forma que ξ (extensión de reacción) varía de 0 (al principio de la reacción) a 1 (correspondiente a la completa conversión de los productos).

Si tenemos como ejemplo la siguiente reacción: $A + BC \rightarrow AB + C$, y tomando en cuenta que $[BC] \gg [A]$ (donde $[]$ denota concentración), obtenemos las siguientes velocidades de reacción: $-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[BC]}{dt} = \frac{d[AB]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A][BC]$, y por lo tanto obtendremos la siguiente expresión para la extensión de reacción: $\xi = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0}$, en donde $[A]_0$: concentración inicial de la especie A.

Por lo que la velocidad de reacción puede ser explícitamente definida como: $\frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{[A]_0} \frac{d[A]}{dt}$. La siguiente figura nos muestra la velocidad de reacción ($d\xi/dt$) como función de la extensión de reacción (ξ) a diferentes ordenes de reacción. [3]

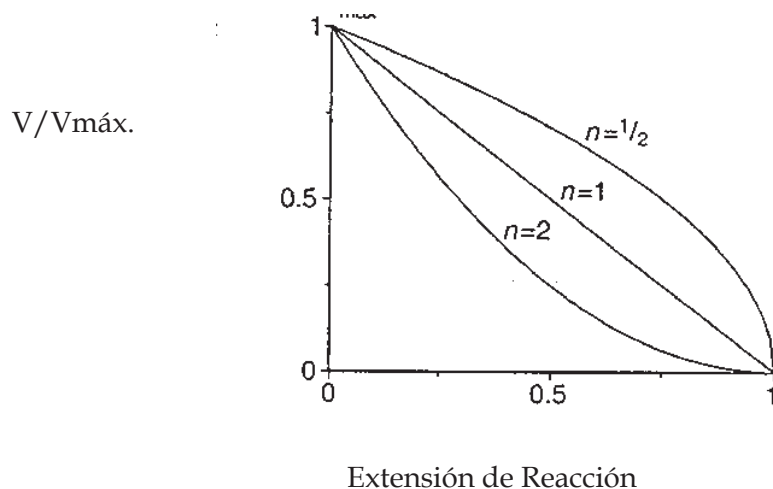


Figura 3.3.1 Dependencia de la velocidad de reacción ($R = - \frac{d\xi}{dt}$), sobre la extensión de conversión ξ para reacciones de orden n : ($n=1/2$ reacción de medio orden, $n=1$ reacción de primer orden y $n=2$ reacción de segundo orden). El término de velocidad está normalizado por la velocidad máxima de reacción la cual para sistemas des-aceleratorios corresponde al valor de velocidad inicial una extensión de reacción igual con cero ($\xi=0$).

Todas las velocidades de flujo mostradas en la Figura 3.3.1, incluso las no-lineales muestran velocidades decrecientes conforme aumenta el valor de la extensión de reacción.

Estos sistemas tienen su velocidad máxima al inicio de la reacción y conforme los reactivos se consumen la velocidad va decayendo y son por lo tanto clasificados como reacciones des-aceleratorias.

Feedback o retro-alimentación: la no-linealidad resulta de gran interés, aún cuando ahora vemos que no es más que un “viejo amigo” entre los sistemas químicos. Pero la verdadera diversión comienza cuando la química nos abre las puertas a la retro-alimentación.

Este fenómeno surge cuando los productos de etapas sub-secuentes en un mecanismo de reacción influyen la velocidad de algunas de las reacciones o etapas anteriores, y por lo tanto la velocidad de su propia producción.

Esto puede llevarnos a:

1. Tener una retro-alimentación positiva, que resulta en una auto-aceleración ó,
2. Una retro-alimentación negativa, que resulta en una auto-inhibición.

Existen varios ejemplos de retro-alimentación en sistemas químicos y las consecuencias que esto puede tener sobre el sistema y se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3.3.1 Ejemplos de retro-alimentación y sus consecuencias en sistemas químicos.

En Fase Gaseosa: procesos de combustión, isomerizaciones.	
Producción en cadena Auto-inhibición Retro-alimentación térmica Retro-alimentación térmica en cadena	Limites de ignición Oscilaciones y caos Fugas térmicas Traqueteo
En solución: Reacciones BZ, reacciones de oxidación-reducción.	
Auto-catálisis Auto-inhibición Oscilación y caos	Patrones de distribución espacial Reacciones de Reloj
En fase Sólida: Pirotecnia	
Retro-alimentación térmica Velocidad no estable	Fugas térmicas
Gas-Líquido: Procesos parciales de oxidación.	
Cambio de fase Oscilaciones y caos	
Gas-Sólido: Catálisis heterogénea, convertidores catalíticos.	
Adsorción competitiva Adsorción dependiente de la concentración Cambios de Fase	Multi-estabilidad Oscilaciones y caos

El fenómeno de retro-alimentación, por otro lado, genera que los sistemas sean auto-aceleratorios.

Estos sistemas se caracterizan por curvas de velocidad-extensión que también al ser no-lineales muestran un incremento en la velocidad conforme se da el incremento en la extensión de reacción.

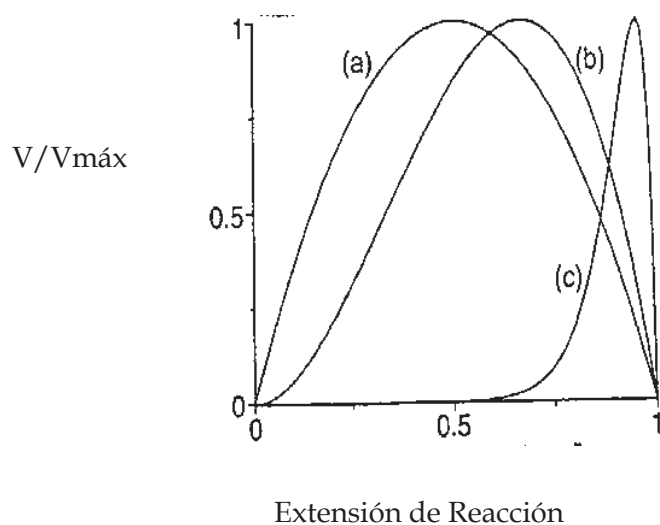


Figura 3.3.2 Dependencia de la velocidad de Reacción con la Extensión de Conversión para sistemas aceleratorios con retro-alimentación. (a) Auto-catálisis cuadrática; (b) auto-catálisis cúbica; (c) reacción exotérmica.

La velocidad máxima ocurre ahora cuando la extensión de reacción tiene un valor distinto a cero y, que ha conseguido a la vez seguir por sí misma. Pero al último la velocidad decrece y tiende a cero al completarse la reacción.

Las curvas (a) y (b) de la figura 3.3.2, muestran las dos formas básicas de este tipo de reacciones, que son aproximaciones de parábolas: (a), nos muestra un incremento de velocidad relativamente rápido en la fase inicial de la reacción y un máximo alrededor del 50% de conversión; por otro lado, (b) presenta un comportamiento cúbico y tiene un incremento más lento en la etapa inicial de reacción y alcanza su velocidad máxima cerca del final de la reacción; y (c) tiene un comportamiento de reacción exotérmica para una reacción de primer orden.

El sistema con curva parabólica (a), puede ser definido por medio de la siguiente ley de velocidad: $\frac{d\xi}{dt} = k\xi(1-\xi)$, y la curva del sistema (b) por la expresión: $\frac{d\xi}{dt} = k\xi^2(1-\xi)$.

Varios sistemas químicos pueden ser modelados por alguno de los comportamientos anteriores o por una combinación de ellos.

Más adelante trataremos el sistema auto-catalítico de yodato-bisulfito (reacción del reloj de yodo o reacción de Landolt) el cual presenta una mezcla de ambos comportamientos; cuadrático, sistema (a) y cúbico, sistema (b).

Esta reacción es utilizada desde hace algunos años para demostrar la forma en que afectan las concentraciones iniciales de los reactivos al desarrollo del sistema, así como los cambios de temperatura, y tiene lugar al reaccionar un ión yodato o yoduro con una disolución acuosa de sal y

almidón, el cual funciona como un indicador para cuando la reacción ha concluido ya que reacciona con cada I₂ que se produce para formar el complejo yodo-almidón, que finalmente le da un color azul a la disolución.

Un ejemplo particular muy conocido (y que también será el tema de estudio) es la reacción de Belousov-Zhabotinsky. En ésta se usa un indicador coloreado para hacer visibles los productos de la reacción de reducción-oxidación (redox) acoplada. Normalmente asumen el patrón de círculos concéntricos que se extienden hacia fuera.

En términos matemáticos, las reacciones oscilantes pueden describirse como "sistemas de reacción-difusión". Esto significa que no son sólo reacciones químicas lo que influye sobre la cantidad de materia en un cierto punto del espacio. La difusión también ejerce un papel, el del intercambio de materia con el área circundante. De tal forma se consiguen los círculos concéntricos típicos en la reacción de Belousov-Zhabotinsky.

Algunos investigadores han demostrado que estas reacciones oscilantes también pueden ocurrir en los sistemas de fase múltiple, e incluso en los procesos de auto-organización de nano-partículas.

Lo que es fundamental es que en un sistema de reacción multifase sea posible la producción de un paso de reacción auto-catalítico o uno auto-inhibitorio. Esto lleva a que se forme un sistema oscilante y que finalmente se produzca un patrón.

3.4 Reacciones Complejas: Dos casos típicos.

3.4.1 Reacción de Landolt

La reacción de Landolt, descubierta en 1886, envuelve el sistema auto-catalítico de yodato-Bisulfito. Los reactantes en solución acuosa y con almidón como indicador, es incolora; pero después de un “periodo de inducción”, durante el cual, la concentración del ión de yodo se incrementa lentamente seguido de un rápido aumento en la velocidad, lleva a un instantáneo cambio de color. Si el reactivo reductor se encuentra en exceso estequiométrico, el color desaparece nuevamente.

El periodo de inducción, depende de las concentraciones iniciales de los reactantes (yodato y el agente reductor): $t_{ind} = k[IO_3^-]_o[HSO_3^-]_o$, con un valor de $k = 4 \times 10^{-3} M^2 s$.

Variando las concentraciones iniciales, el tiempo de inducción puede ser ajustado sobre un amplio margen.

La reacción Clock de Landolt, trabaja de manera similar con arsénico como agente reductor. El sistema yodato-agente reductor, puede ser representado de igual forma, usando las ecuaciones de velocidad presentadas en el capítulo 3.3.

Este tipo de comportamiento no se observa únicamente en reacciones en fase acuosa, en reacciones en fase gaseosa que envuelven la oxidación de un simple hidrocarburo como el n-butano, se dan largos periodos de inducción (tal vez del orden de días), incluso periodos más

largos de tiempos de inducción se presentan en las reacciones del reloj asociadas con comportamientos exotérmicos.

El ejemplo más conocido de tales explosiones térmicas es la ignición al parecer repentina de los apilados de heno. De hecho, esto es un fenómeno relativamente común, presentándose dondequiera que hay material celulósico, el carbón o muchos otros “combustibles oxidables” que se almacenan por períodos extendidos en aire.

Este tipo de comportamiento se observa también en la reacción que se da entre el clorito y los iones de tiosulfato. En este caso si embargo, el tiempo de inducción del reloj parece no ser repetible de experimento a experimento. En lugar, los tiempos reloj observados están distribuidos estadísticamente sobre un valor medio. El origen de este fenómeno no está totalmente claro, sino se le ha llamado “super-catálisis” para indicar un grado especialmente alto de regeneración química con la especie auto-catalítica H^+ .

3.4.2 Reacción de Belousov-Zhabotinsky

B. P Belousov nació en Rusia a Finales del siglo XIX y fue uno de cinco hijos. Probablemente, el primer interés hacia la química que surgiría en la mente de Boris Belousov fue cuando él y uno de sus hermanos hacían el intento de componer bombas, ya que en esos entonces Rusia se encontraba en problemas políticos y de guerrillas. [4]

En 1905 Rusia era un sitio revolucionario, y tras varios disturbios civiles, la familia de Boris fue arrestada, fueron puestos en libertad con la

condición de salir de Rusia; y así la familia entera se dirigió hacia Suiza. Tiempo después se trasladaría hacia Alemania en donde estudió Química.

Con el inicio de la Primera Guerra Mundial, inspirado por el deseo de ayudar a su tierra natal regresó a Rusia con la intención de enlistarse en el ejército, pero fue rechazado por condiciones de salud, por lo que entro en lo que en ese entonces llamaban Laboratorio Militar. Poco se sabe de las actividades de este hombre en la milicia, pero fue cuando se retiró de ahí que empezó el gran descubrimiento.

Es difícil de decir con exactitud como es que Belousov llegó al descubrimiento de las Reacciones Oscilatorias. A principios de los 50s escribió un manuscrito en donde detallaba este tipo de reacciones, el cual fue enviado a una revista de investigación y rechazado debido al siguiente comentario “Es imposible”. ¿Por qué era imposible? Obviamente porque las reacciones químicas deben de ir hacia un equilibrio termodinámico.

Esta era la opinión convencional en esos tiempos. Y debido a esta “tragedia” decidió alejarse de la ciencia para siempre. Probablemente el seguimiento de la no-linealidad habría sido rezagado por varias décadas o simplemente por algunos años si nadie hubiera estado al tanto del descubrimiento de Belousov.

Sin embargo, la historia tomó otro camino: a mediados de los 50s el joven bioquímico llamado S.E. Shnoll profesor del Instituto de BioFísica Teórica y Experimental (Puschino), estaba interesado en procesos periódicos en bioquímica, así que decidió encontrarse con Belousov y

persuadirlo de que continuara con su trabajo, pero en vano ya que éste había decidido apartarse de la ciencia.

Por lo que de ahí en adelante el avance y desarrollo acerca de las reacciones oscilatorias quedó en manos de Shnoll y de su aún más joven colega A. M. Zhabotinsky quien investigó el mecanismo de la reacción a detalle y fue el primero en usar esta reacción para estudiar patrones de distribución espacial (spatially distributed patterns).

Desde 1966, los científicos que eran devotos a este tipo de reacciones, organizaban juntas, congresos y reuniones alrededor del mundo hasta que la teoría fue bien conocida. Belousov no participaría en nada relacionado con el seguimiento de su descubrimiento; lo único fue que su artículo fue republicado en 1957. ¿Esperaba él que su trabajo se tornara tan importante y cobrara tanto valor entre físicos, químicos, biólogos y matemáticos?, nunca lo sabremos, pero fue él el químico que descubrió las reacciones oscilatorias.

Capítulo 4

Metodología y Parte Experimental

One of the great surprises
to emerge from studies of nonlinear dynamics
has been the discovery that stable steady states
are the exception rather than the rule.

Siegfried Grossman and
Gottfried Mayer-Kress

Equipo

Un espectrofotómetro es un instrumento utilizado para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra, en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética.

Las mediciones se realizaron en el Espectrofotómetro Cary 5000. Equipo Uv-Vis. Marca: Varian. Calibrado.

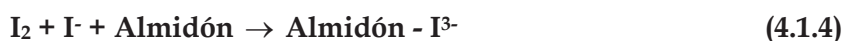
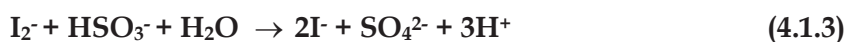
El equipo utilizado tiene un Certificado de Calibración avalado por la Entidad Mexicana de Acreditación EMA. Aún así, para verificar que las lecturas que arroja el equipo sean correctas o veraces se realizan pruebas con materiales de referencia ya estandarizados que no cambian o modifican sus resultados ni con el tiempo o medio ambiente. Para este caso se utiliza el Filtro de Oxido de Didimio.



Figura 4.1 Espectro Cary 5000

4.1 Diseño Experimental: Reacción de Landolt

Esta reacción se desarrolla en varias etapas elementales que se presentan a continuación:



Los reactantes en solución acuosa y con almidón como indicador no presentan color, después de un periodo de inducción (clock time, del cual se deriva su nombre) durante el cual la concentración del ión yoduro I^- aumenta lentamente, la velocidad de reacción se incrementa bruscamente dando lugar a un súbito cambio en la coloración.

Con la finalidad de determinar el efecto que tiene la concentración de los reactivos en la velocidad de reacción, se realizan pruebas modificando la concentración de uno de los reactivos mientras la concentración del otro reactivo se mantiene constante.

El experimento se realiza a temperatura constante (25°C), ya que ésta también es un factor que influencia la velocidad de reacción de éste sistema. De la bibliografía se sabe que a mayor temperatura, se da una mayor velocidad de reacción, y si la temperatura decrece la velocidad de reacción también disminuye.

En este caso, la solución de yodato de potasio es la fuente de una de las especies reactivas, el ion yodato (IO_3^-), mientras que la solución de bisulfito de sodio, provee la otra especie reactiva, el ion sulfito de hidrógeno (HSO_3^-).

Para este experimento, se vario la concentración de la solución de yodato de potasio, ya que es la fuente de los iones yodato (IO_3^-) que son la parte que provee al final el yodo molecular. Éste, al juntarse con el almidón da el cambio de coloración en el sistema. Por lo que, a mayor cantidad de iones (IO_3^-) mayor cantidad de yodo molecular resultando así, más evidente el aumento o la disminución en el tiempo de inducción.

En orden de poder observar esto, las otras variables tienen que permanecer constantes.

Para la realización de ésta reacción se utilizan los siguientes materiales y reactivos:

Materiales

Vaso de precipitados 100 mL	Caja de Petri 25 mL
Matraz volumétrico de 100 mL	Celdas rectangulares de cuarzo Varian
Matraz volumétrico 500 mL	
Pipetas graduadas 10 mL	Micropipeta (20 - 200 μL) High Tech Lab®
Perilla succionadora	Agitador magnético

Reactivos

- Solución de NaHSO_3 [0.02] molar (Bisulfito de Sodio) Fermont ®
- Solución de KIO_3 [0.02] molar (Yodato de Potasio) Fermont ®
- Solución de almidón Sigma-Aldrich® al 1.0%
- Agua destilada

Como los reactivos vienen en fase sólida, antes que nada se necesita la preparación de las soluciones que nos servirán de base (soluciones patrón). Se preparan las soluciones a la concentración determinada siguiendo la definición de molaridad (ver Anexo 1 pg. 75).

Tabla 4.1.1 Preparación de Soluciones Patrón. Se colocan las cantidades en un matraz volumétrico y se afora a 100 mL con agua destilada.

NaHSO_3 [0.02]M	0.208 g	100 mL
KIO_3 [0.02]M	0.0428 g	100 mL
Almidón 1 %	1 g	100 mL

Método

Para poder realizar las mediciones, se tiene que determinar el pico de absorbancia máximo (A_{max}) al cual absorbe nuestra muestra, por lo cual, se realiza un barrido o scan colocando en una celda nuestros reactivos en cantidades iguales y midiendo la absorbancia en el transcurso de la reacción.

Teniendo éste valor de longitud de onda, se empieza la batería de pruebas modificando la concentración de uno de los reactivos mientras la concentración del otro reactivo se mantiene constante. Como ya se mencionó con anterioridad, para éste propósito se varió la concentración de la solución de yodato de potasio; (iones IO_3^-).

Tabla 4.1.2 Preparación de soluciones diluidas a partir de las soluciones patrón. Se diluye en agua destilada. Para preparar las soluciones diluidas se sigue la secuencia del Anexo I (pg. 76)

Vol. En μL NaHSO_3	Vol. μL KIO_3	Vol. En mL H_2O
200	100	2.1
200	200	2.0
200	400	1.8
200	800	1.4
200	1600	0.6

Se adiciona la misma cantidad del indicador (almidón) a cada dilución para mantener un volumen final constante igual a 2.5 mL y se evalúan las muestras a una temperatura igual a 25° C.

Se realiza el experimento de determinación de la cinética química para cada ensayo.

Protocolo de reacción:

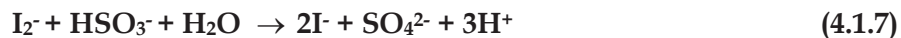
El ion yoduro es generado por la siguiente reacción (lenta) entre el yodato de potasio y el bisulfito de sodio:



Esta es la etapa con velocidad determinante. El yodato en exceso oxidará el ion yoduro generado para formar yodo:



sin embargo, el yodo generado se reduce de manera inmediata a ion yoduro por acción del bisulfito:



Una vez que el bisulfito es totalmente consumido, el yodo sobrevivirá para así formar el complejo azul oscuro con el almidón:



Si los reactivos se encuentran en proporción estequiométrica, el color desaparecerá de nuevo. Por lo cual el sistema habrá llegado al equilibrio.

Tips para la preparación de soluciones .

Es aconsejable que se preparen las soluciones patrón al momento de usarse, ya que el bisulfito de sodio oxida al cabo de unas horas y el yodato de potasio en varios días.

Por otro lado, al momento de hacer la experimentación se recomienda que se adicione la solución de yodato a la celda que contiene ya la solución de bisulfito y almidón.

Se empieza a tomar el tiempo en el momento en el que las soluciones se mezclan.

Precauciones

El yodato de potasio es un agente oxidante. Es moderadamente tóxico por ingestión y en la piel resulta irritante. El bisulfito de sodio puede causar irritación en la piel y en agua genera gases que resultan dañinos para los ojos.

Las determinaciones se realizaron con el software KINETICS® de Varian, asignando los siguientes parámetros

- Velocidad: 30 muestras por segundo
- Longitud de onda: 287.1 nm
- Tiempo: Depende de la prueba
- Temperatura: 25°C

4.2 Diseño Experimental: Reacción Belousov-Zhabotinsky

La reacción de Belousov-Zhabotinsky es el ejemplo más conocido de reacciones oscilatorias, su mecanismo comprende 10 etapas elementales (modelo de Skeleton FKN) las cuales encuentran ampliamente estudiadas.

Reacciones Globales:



Estequiometría Global:



En donde, Mred y Mox, son la representación de los procesos de reducción y oxidación respectivamente del ión metálico reductor.

En sistemas cerrados, la reacción exhibe un periodo de inducción corto, seguido de una fase oscilatoria (cf. secuencia fotográfica pg. 55 - 59) hasta alcanzar el equilibrio. El color alterna entre el rojo y el azul con un periodo de aproximadamente un minuto permaneciendo durante varias horas. Finalmente las oscilaciones declinan y el sistema cae lentamente a un estado de equilibrio.

Debe insistirse sobre la periodicidad de esta reacción oscilante (que es un tiempo definido), que la convierte en un verdadero reloj químico. Se tomará el tiempo de cada ciclo azul-rojo, para verificar la constancia del periodo.

La reacción de BZ consiste en 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 del cerio [el cerio(III) y el cerio(IV)], que se encuentran oscilando entre éstos dos estados de oxidación, es decir, transita periódicamente de su estado cerio(III) a cerio(IV) y viceversa; sin perder de vista que la suma de cerio(III) y cerio(IV) es una cantidad constante.

El problema químico es, entonces, ¿cómo ver al cerio(III) y al cerio(IV)? Este problema se resuelve utilizando un indicador redox (conocido como ferroína), que tiene la capacidad de asociarse con el cerio(III) y el cerio(IV) y tener con cada uno de ellos colores diferentes.

Podemos representar la reacción de oxidación y reducción del cerio en presencia de la ferroína mediante las siguientes ecuaciones:

Reacción de Oxidación (azul)



Reacción de Reducción (roja)



Conforme el transcurso de la reacción podremos observar que el color pasará progresivamente de rojo a azul y viceversa.

Para ésta reacción se utilizan los siguientes materiales y reactivos.

Material

Matraz volumétrico 100 mL	Caja de Petri 25 mL
Vaso de precipitados 100 mL	Celdas rectangulares de cuarzo Varian
Pipetas graduadas 10 mL	
Perilla succionadora	Micropipeta 20 - 200 μ L High Tech Lab

Reactivos

- Ácido sulfúrico Fermont®
- Ácido malónico Sigma®
- Bromato de potasio Fermont®
- Amonio cerio (IV) nitrato Sigma-Aldrich®
- Indicador de ferroin Riedel-deHaën® 0.025M

Tips para la preparación de las soluciones

Se aconseja preparar la solución de ácido sulfúrico al 1.0 M por dilución justo antes de la prueba, ya que la mezcla templada oscila a un ritmo más homogéneo.

Método

Se añaden 10 mL de ácido sulfúrico 1M en una caja de petri y se adicionan las siguientes cantidades de reactivos:

- 1.4300 g de ácido malónico,
- 0.0548 g de amonio Cerio (IV) nitrato y finalmente,
- 0.5220 g de bromato de potasio.

A la solución anterior, se adicionan 40 μ L de indicador de ferroína y se mezcla. De preferencia la mezcla se realiza en el orden anterior.

Después de esto, se coloca la mezcla reactiva en una celda de cuarzo y se realiza un barrido o scan para determinar el pico de absorbancia máximo, se selecciona la longitud de onda correspondiente al valor de máxima absorbancia y se asigna dicho valor en la valoración de las reacciones.

Se prosigue a determinar la cinética del sistema. Midiendo la absorbancia durante un determinado lapso de tiempo, durante el cual la solución oscilara entre azul y rojo según la formación y el desvanecimiento del Ce (IV) hasta llegar a un estado de equilibrio.

Las determinaciones se realizaron con el software KINETICS[®] de Varian, seleccionando los siguientes parámetros

- Velocidad: 10 muestras por segundo.
- Longitud de onda: 511 nm.
- Tiempo: 4 horas 47 minutos

Capítulo 5

Resultados y Análisis

Of all the possible pathways of disorder,
nature favors just a few.

James Gleick

5.1 Reacción de Landolt

La secuencia de resultados experimentales inicia con la identificación de la longitud de onda de máxima (figura 5.1.1) para proseguir con la evaluación del tiempo de inducción (figuras 5.1.2 - y tabla 5.1.1). Finalmente se determina el progreso de la extensión de reacción (figura 5.1.3).

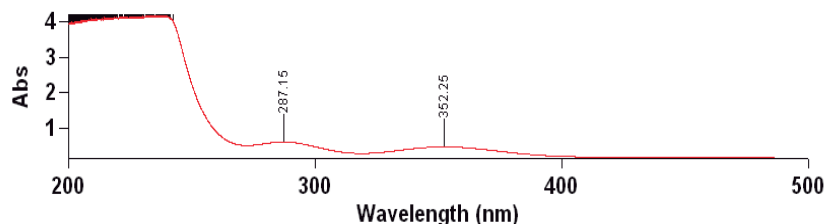


Figura 5.1.1 Scan. Absorbancia (A), vs. Longitud de onda (λ). El pico de máxima absorbancia máximo se ubica a 287.1 nm. Se emplea este valor en las determinaciones posteriores.

El tiempo de inducción para esta reacción representa el tiempo que tarda en consumirse los iones sulfito de hidrógeno (HSO_3^-), lo que provoca que los iones de yoduro producto de la primera reacción, reaccionen con los iones yodato (IO_3^-) remanentes para formar el yodo molecular que al reaccionar con el almidón formará el complejo yodo-amilosa el cual es el responsable de cambio en la coloración.

Se realizó la experimentación monitoreando el comportamiento de la absorbancia durante el transcurso de cada reacción.

Tabla 5.1.1. Tiempos de Inducción vs. Concentración inicial. Se reportan los valores del tiempo para cada valor de concentración inicial de (IO₃⁻).

[NaHSO ₃] M	[KIO ₃] M	Tiempo (min.)	Temperatura (°C.)
0.00167	0.00083	77.5	25
0.00167	0.00167	30.39	25
0.00167	0.00333	13.41	25
0.00167	0.00667	6.26	25
0.00167	0.01333	3.01	25
0.02	0.02	1.1	25

En los gráficos de la cinética de reacción (Absorbancia vs. Tiempo) para cada prueba, se podrá observar que al inicio de la reacción el valor de la velocidad de reacción es aproximadamente igual a cero, debido a la baja concentración de ión yoduro, el cual es un intermediario que auto-cataliza la reacción. Después de un tiempo de inducción (que varía de acuerdo a las concentraciones iniciales), la velocidad de reacción se incrementa dramáticamente para posteriormente decaer por el agotamiento del ión yoduro.

En la siguiente secuencia de figuras se puede observar claramente el aumento en el tiempo de inducción (tiempo en que tardó el sistema en desarrollar la coloración), lo cual se asocia a la disminución en concentración de los iones de yodato, por lo cual los iones yoduro que son los intermediarios tardaron más tiempo en aparecer y auto-catalizar la reacción.

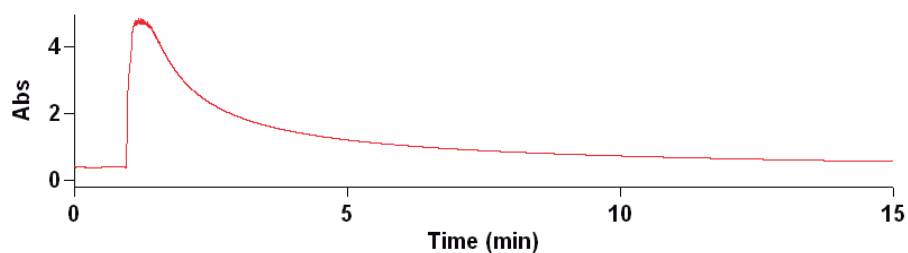


Figura 5.1.2 Cinética de Reacción. Absorbancia Vs. Tiempo. Concentraciones iniciales: $[\text{NaHSO}_3] = 0.02 \text{ M}$, $[\text{KIO}_3] = 0.02 \text{ M}$. Presentando un tiempo de inducción de 1 minuto.

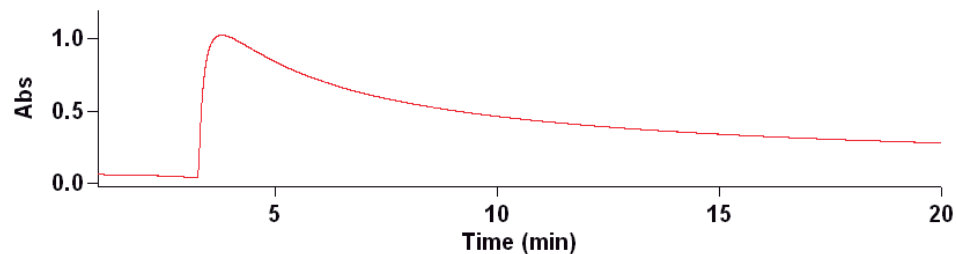


Figura 5.1.3 Absorbancia Vs. Tiempo. Ejemplo a 1600 μL de Yodato de Potasio. $[\text{NaHSO}_3] = 0.00167 \text{ M}$, $[\text{KIO}_3] = 0.0133 \text{ M}$. Presentando un tiempo de inducción de 3.01 minutos.

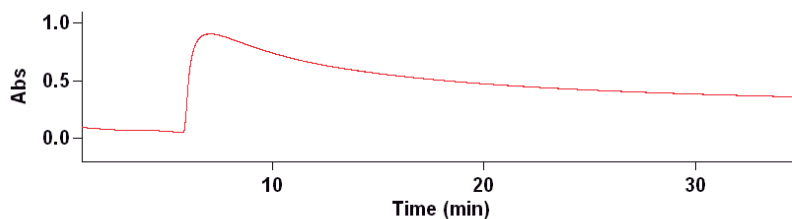


Figura 5.1.4 Absorbancia Vs. Tiempo. Ejemplo a 800 μL de Yodato de Potasio. $[\text{NaHSO}_3] = 0.00167$, $[\text{KIO}_3] = 0.00667$ M. Tiempo en que tardó el sistema en desarrollar la coloración = 6.26 minutos.

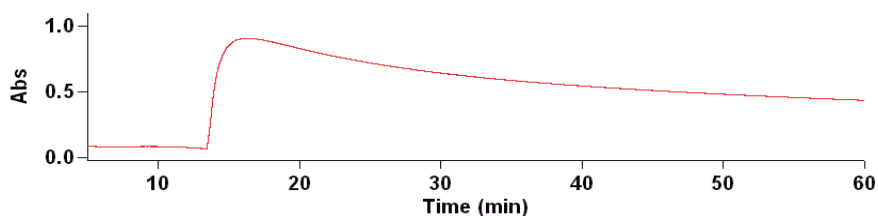


Figura 5.1.5 Absorbancia Vs. Tiempo. Ejemplo a 400 μL de Yodato de Potasio. $[\text{NaHSO}_3] = 0.00167$ M, $[\text{KIO}_3] = 0.00333$ M. Tiempo en que tardó el sistema en desarrollar la coloración = 13.41 minutos.

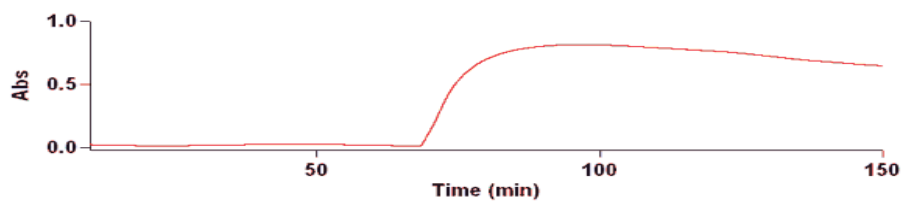


Figura 5.1.6 Absorbancia Vs. Tiempo. Ejemplo a 100 μL de Yodato de Potasio. $[\text{NaHSO}_3] = 0.00167$ M, $[\text{KIO}_3] = 0.00167$ M. $T_{\text{ind}} = 68.32$ minutos.

Análisis Cinético

Se parte de la siguiente consideración:

- De acuerdo a la ley de Lambert y Beer, la concentración de la especie activa es proporcional a la Absorbancia, por lo que se emplean directamente los valores de Absorbancia.
- La concentración inicial, C_{A0} , corresponde al valor de Absorbancia máxima, A_{max} , esto es, cuando concluye el tiempo de inducción e inicia la reacción propiamente dicha. Dicho valor depende de las concentraciones iniciales de reactivos.

$$C_{A0} = (C_A)_{m\acute{a}x} \quad (5.1.1)$$

Con éste valor, se calcula la extensión de reacción para cada valor de concentración:

$$\xi = (C_{A0} - C_A) / C_{A0} \quad (5.1.2)$$

Para poder así obtener la velocidad de reacción:

$$\text{Velocidad de reacción} = (\xi)^2 (1-\xi) \quad (5.1.3)$$

El sistema de yodato-bisulfito, presenta una autocatálisis tipo cúbico que puede ser representado por la curva parabólica (b) exhibida en el Capítulo 3, figura 3.3.2 pag. 27, por el siguiente modelo:



Con una expresión de velocidad:

$$\text{Velocidad} = K_c a b^2 \quad (5.1.5)$$

$$\text{Para una reacción del tipo: } A + 2B \rightarrow 3B \quad (5.1.6)$$

Con los valores de velocidad se obtiene el cociente Velocidad/Velocidad máx., utilizando el valor máximo obtenido en los datos del cálculo. Finalmente se realiza una gráfica de Velocidad/Velocidad máx. Vs. Extensión de Reacción.

A partir de los datos experimentales es posible comprobar lo siguiente:

1. La velocidad de reacción se incrementa al incrementarse la concentración inicial del yodato de potasio y disminuye al disminuir ésta.
2. El tiempo de inducción varía considerablemente para las reacciones con baja concentración de iones $[\text{IO}_3^-]$ con agitación constante o sin agitación después de la mezcla de reactivos.

El cambio en la coloración desaparece en caliente y reaparece al enfriar la solución. El complejo yodo amilosa es inestable por encima de los 50°C . Los mejores resultados se obtienen cuando las disoluciones a una temperatura ambiente o hasta 35°C . [5]

Para el siguiente análisis se tomaron los datos del experimento a concentraciones iniciales iguales $[\text{NaHSO}_3] = 0.02 \text{ M}$, $[\text{KIO}_3] = 0.02 \text{ M}$. con el tiempo de inducción = 1 minuto.

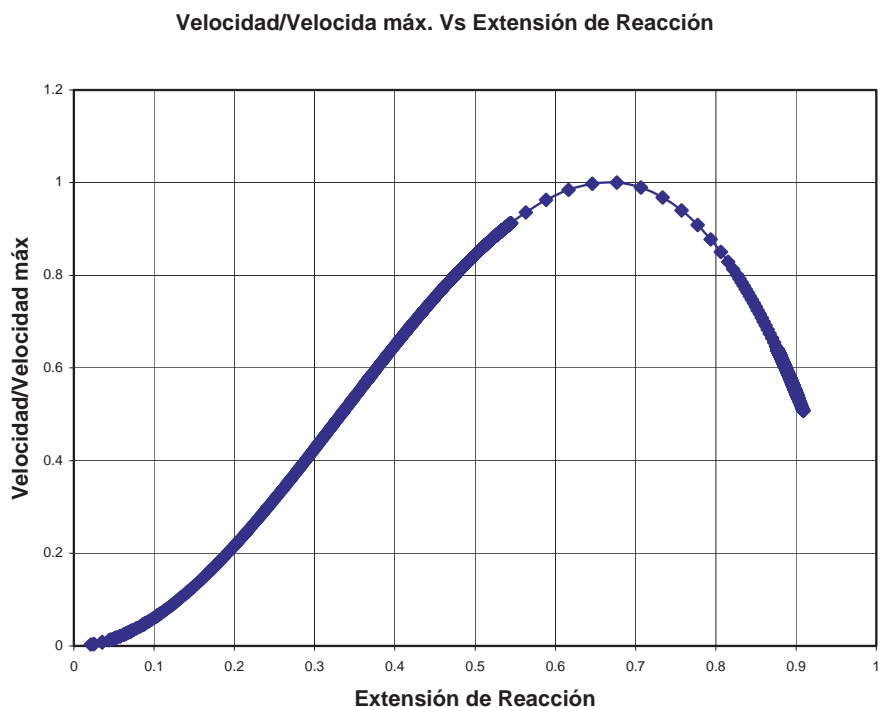


Figura 5.1.7 Velocidad de reacción/Velocidad de reacción máxima vs. Extensión de la reacción. Los datos se tomaron del experimento con tiempo de inducción de 1 minuto. Velocidad máx. = 0.1481, $C_{A0} = 4.9257$. Como podremos observar, a diferencia de las leyes convencionales, la velocidad máxima no se tiene al inicio de la reacción sino que se alcanza una vez que se ha producido el agente auto-catalizante, en este caso el ión yoduro.

Para observar la variación del tiempo de inducción con el cambio de las concentraciones iniciales, y obtener la constante de velocidad para esta reacción, se grafica el tiempo de inducción de cada prueba Vs. El inverso del producto de las concentraciones en cada caso.

Tabla 5.1.2 Valores de tiempos de inducción e inverso del producto de las concentraciones.

Tinducción (seg)	[NaHSO3]	[KIO3]	[NaHSO3] * [KIO3]	([NaHSO3] * [KIO3]) ⁻¹
4650	0.00167	0.00083	1.3861E-06	721448.67
1823.4	0.00167	0.00167	2.7889E-06	358564.31
804.6	0.00167	0.00333	5.5611E-06	179820.54
375.6	0.00167	0.00667	1.11389E-05	89775.47
180.6	0.00167	0.01333	2.22611E-05	44921.41
66	0.02	0.02	0.0004	2500

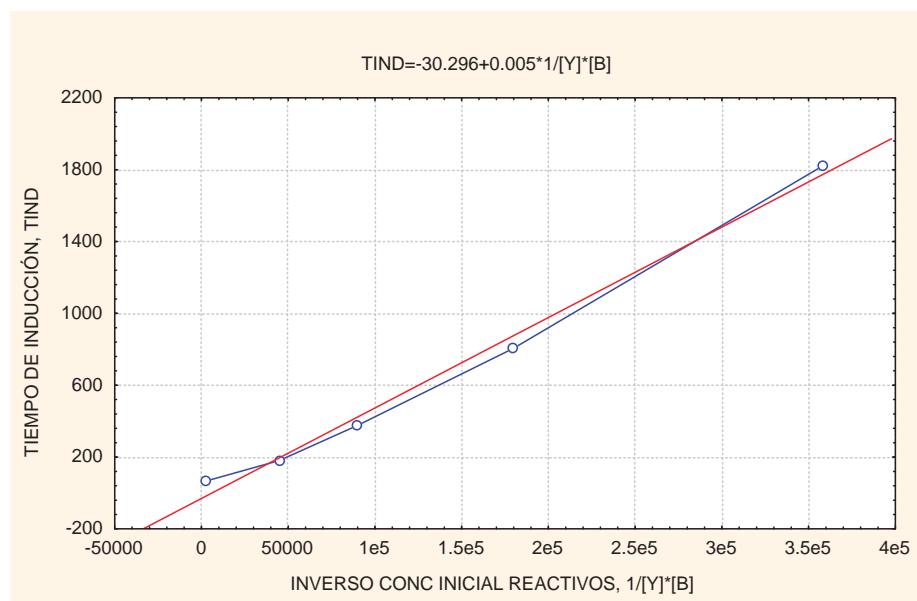


Fig. 5.1.8 Tiempo de inducción, Segundos, vs. Inverso del producto de la concentración inicial de bisulfito [B] y yodato [Y]. El tiempo de inducción depende de las concentraciones iniciales del yodato y del agente reductor, $t_{IND} = k / [KIO3] * [NaHSO3]$, con $k = 0.005$.

5.2 Reacción de Belousov-Zhabotinsky

La secuencia de resultados experimentales inicia con la identificación de la longitud de onda de máxima (figura 5.2.1) para proseguir con la evaluación de la cinética de la reacción (figuras 5.2.2 y figura 5.2.3) y finalmente, se determina mediante un análisis de Fourier sobre los datos, el decaimiento de las oscilaciones del sistema hacia el estado de equilibrio (figuras 6.2.4 - 6.2.).

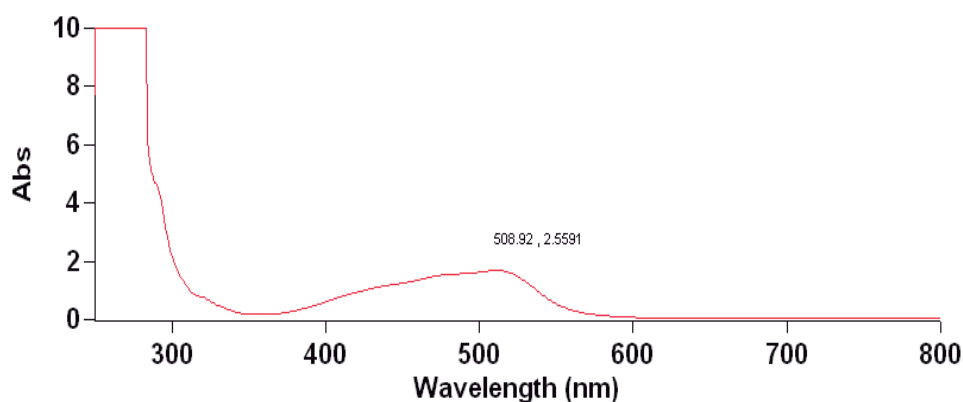


Figura 6.2.1 Gráfico de barrido. Absorbancia (A), vs. Longitud de onda (λ). El pico de máxima absorbancia se ubica a 508 nm. Se emplea este valor en las determinaciones posteriores.

En la siguiente figura, gráfico de la cinética de la reacción, se puede observar que el comportamiento oscilatorio del sistema se mantiene durante un periodo de tiempo, pero luego decae para así encontrar un estado de equilibrio. El efecto del consumo de los reactantes es lo que causa la disminución de las oscilaciones, lo que equivale a la disminución en la concentración de los intermediarios que mantienen la reacción.

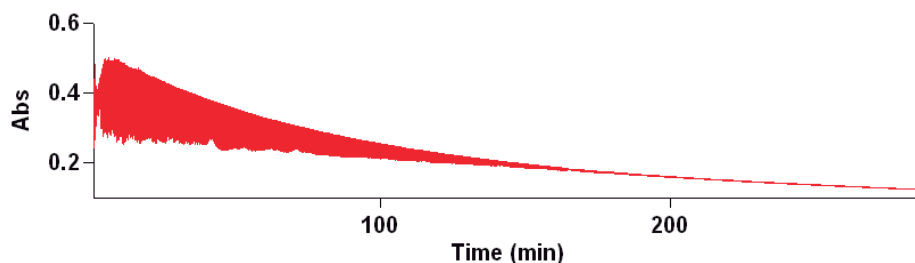


Figura 6.2.2 Grafico de la Cinética de Reacción. Absorbancia (A) Vs. Tiempo. Registro de las oscilaciones del sistema Belousov-Zhabotinsky a una longitud de onda $\lambda = 508$ nm. Durante un tiempo de 287 minutos.

Este comportamiento del sistema, se traduce como una disminución en la frecuencia y periodicidad de las oscilaciones. Esta reacción exhibe por otro lado oscilaciones de gran amplitud. Cada oscilación muestra esencialmente la misma amplitud que su predecesora.

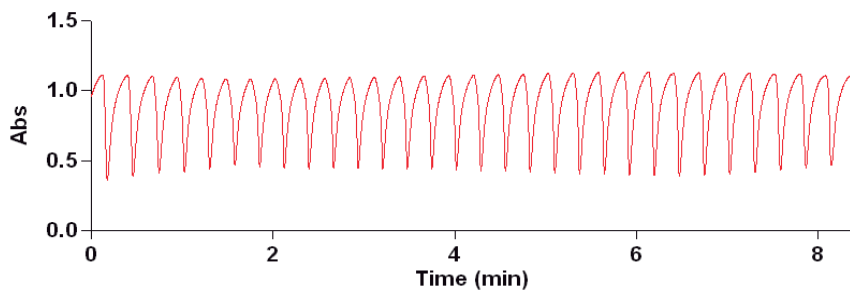


Figura 6.2.3 Grafico de la Cinética de Reacción. Absorbancia (A) Vs. Tiempo. Registro de las oscilaciones del sistema Belousov-Zhabotinsky a una longitud de onda $\lambda = 508$ nm. Durante un tiempo de 8 minutos.

Este tipo de reacción, muestra típicamente un tiempo de inducción previo al inicio de las oscilaciones en el sistema, debido al tiempo en que tarda en formarse las especies intermediaras que son las causantes de las oscilaciones, incluyendo: ion bromuro(Br^-) , HBrO_2 , y el catalizador oxido-reductor.

Análisis Matemático

Se realiza el análisis de Fourier:

La transformada de Fourier tiene una multitud de aplicaciones en muchas áreas de la ciencia y la ingeniería, aquí nos enfocamos en lo que concierne al procesamiento de señales. Para este caso, suele considerarse como la descomposición de una señal en componentes de frecuencias diferentes.

El análisis de Fourier muestra el comportamiento del sistema como una combinación de oscilaciones lentas y rápidas con diferente amplitud. Si tenemos una frecuencia dominante lenta implica que existe una alta correlación entre los fragmentos a gran escala y el tiempo; mientras que una frecuencia dominante rápida implica una correlación a micro-escala.

El estudio de la composición espectral, en el dominio de la frecuencia de las oscilaciones, se realiza mediante el cálculo de la densidad espectral o espectro de potencia, aprovechando el resultado del teorema de Fourier.

En pocas palabras la transformada de Fourier se utiliza para pasar del “dominio del tiempo” al “dominio de la frecuencia”. Para obtener información que de otro caso no es evidente.

La reacción se monitoreo durante 4 horas con 47 minutos. El análisis de los datos se realizó hora por hora y de forma consecutiva: 1^a hora, 1^a-2^a hora, 3^a hora, 3^a -4^a hora, 4^a hora.

Esto con la finalidad de observar para cada lapso de tiempo la frecuencia dominante y al analizar los resultados en su conjunto (los 287 minutos) para observar la periodicidad del sistema. Durante los 287 minutos el sistema mostró 140 oscilaciones aproximadamente.

A continuación se presenta el análisis gráfico de los datos. Cada gráfico ejemplifica la frecuencia dominante en cada lapso de tiempo seleccionado, y secuencialmente se puede observar el decaimiento del sistema hacia el estado de equilibrio mientras éste cursa oscilaciones periódicas y caos.

También se advierte la presencia de armónicos en el sistema, lo cual se describe como el “cambio” en las frecuencias dominantes, esto debido a la naturaleza no-sinusoidal de la señal.

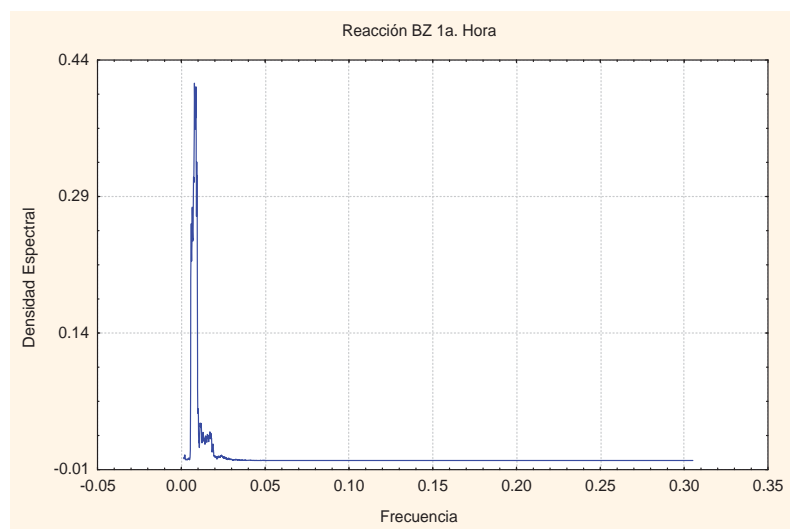


Figura 6.2.4 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia.
Frecuencia dominante = 0.0081 Hz., Densidad espectral = 0.405.

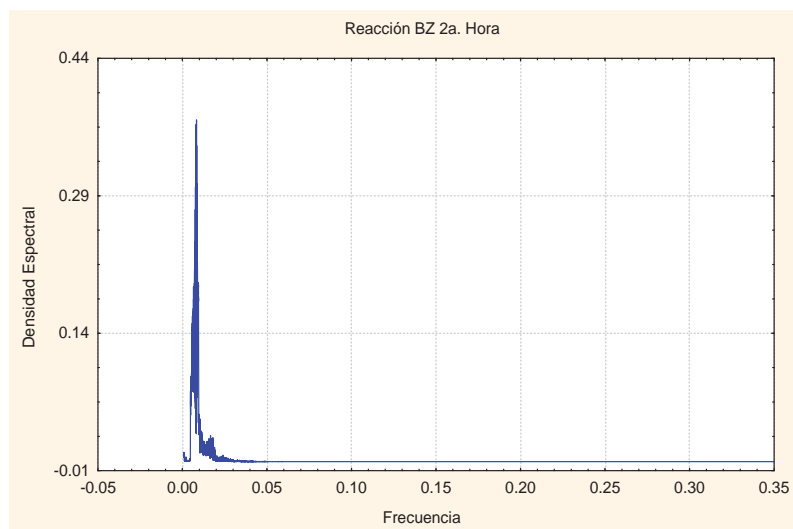


Figura 5.2.5 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia.
Frecuencia dominante = 0.0081 Hz., Densidad espectral = 0.375.

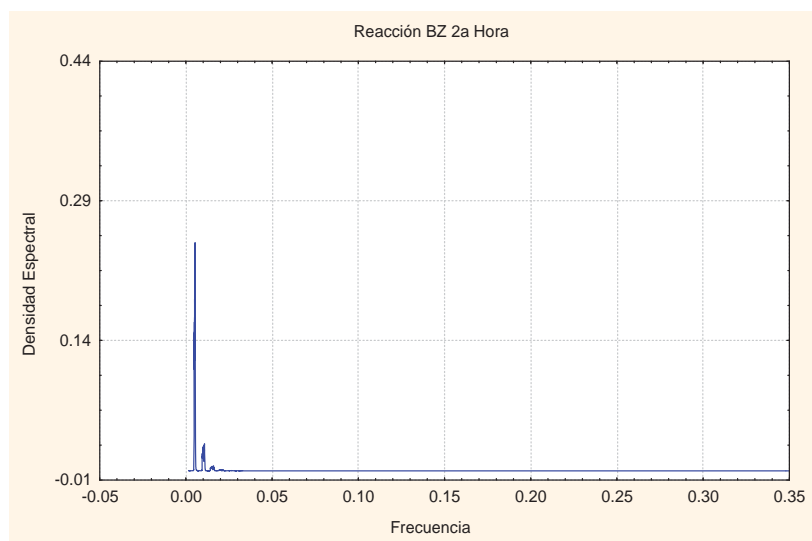


Figura 5.2.6 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia.
Frecuencia dominante = 0.0052 Hz., Densidad espectral = 0.225.

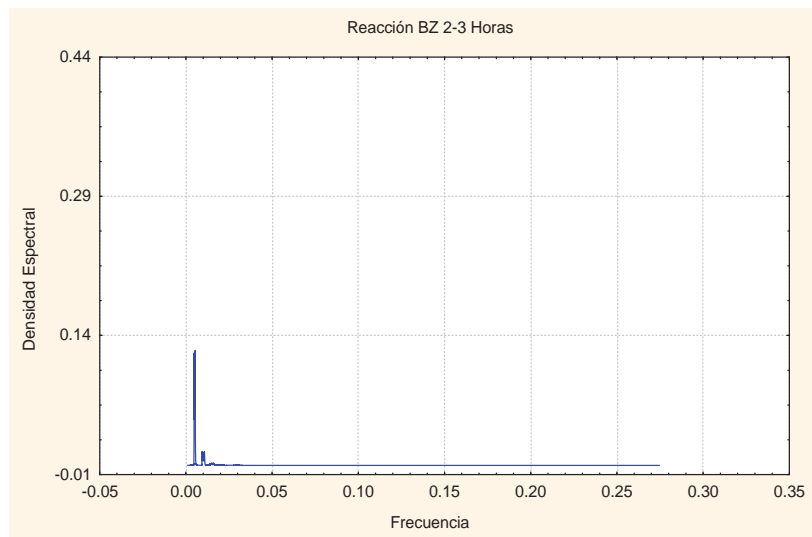


Figura 5.2.7 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia.
Frecuencia dominante = 0.004 Hz., Densidad espectral = 0.121.

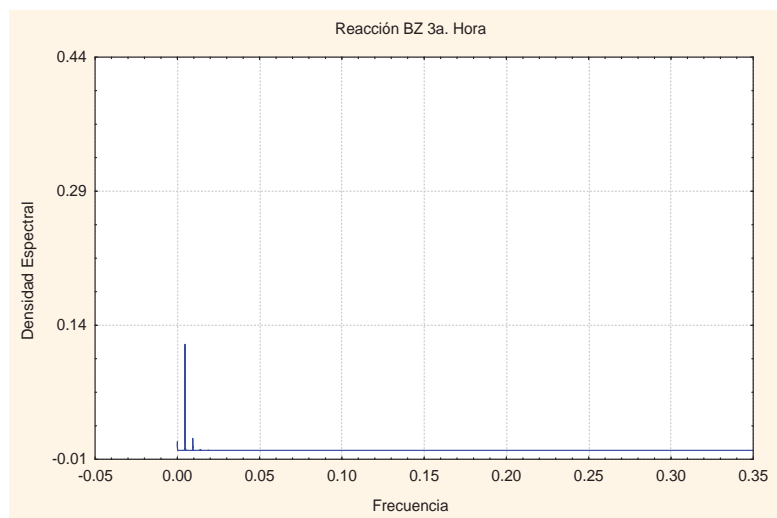


Figura 5.2.8 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia.
Frecuencia dominante = 0.004 Hz., Densidad espectral = 0.107.

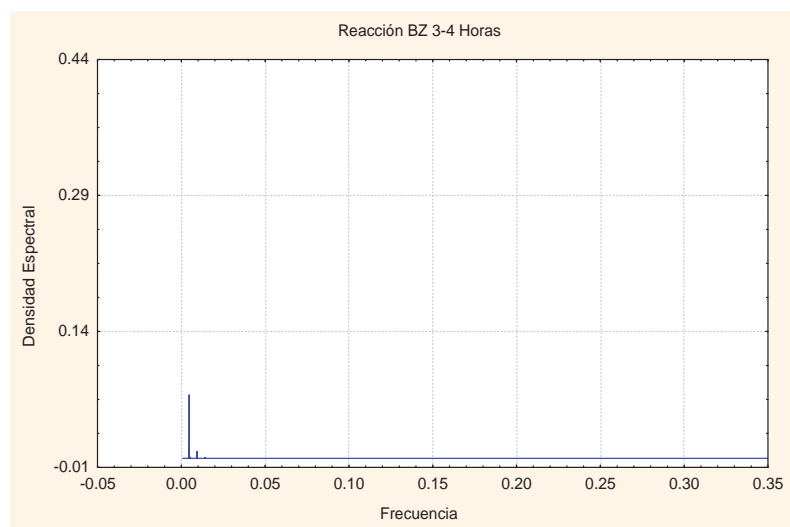


Figura 5.2.9 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia.
Frecuencia dominante = 0.004 Hz., Densidad espectral = 0.07.

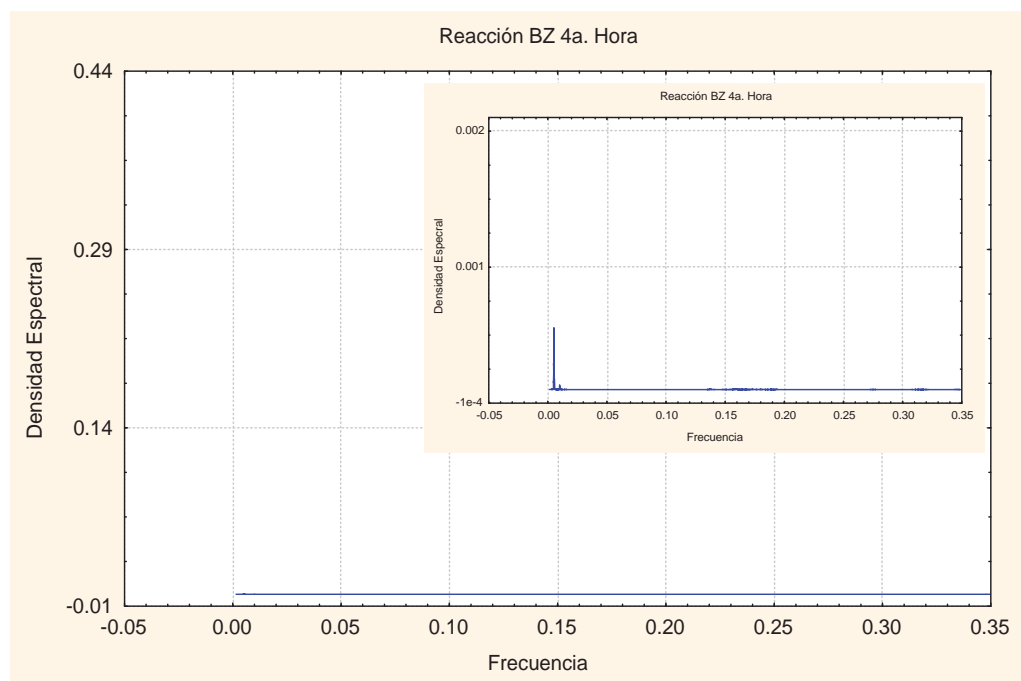


Figura 5.2.10 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia. Frecuencia dominante = 0.004 Hz., Densidad espectral = 0.000447.

Como se puede observar, la frecuencia dominante a perdido claridad, debido a la existencia de otras frecuencias generadas por las reacciones secundarias del sistema.

La gráfica en miniatura, es la misma representación de la frecuencia pero a diferente escala, con lo que se obtiene una mejor visibilidad hacia la frecuencia alterna que aparece durante este lapso de tiempo del sistema.

Por otro lado, esto significa que al no tener una frecuencia dominante el sistema esta próximo a su estado de equilibrio y se acercara a el con frecuencias de la misma índole.

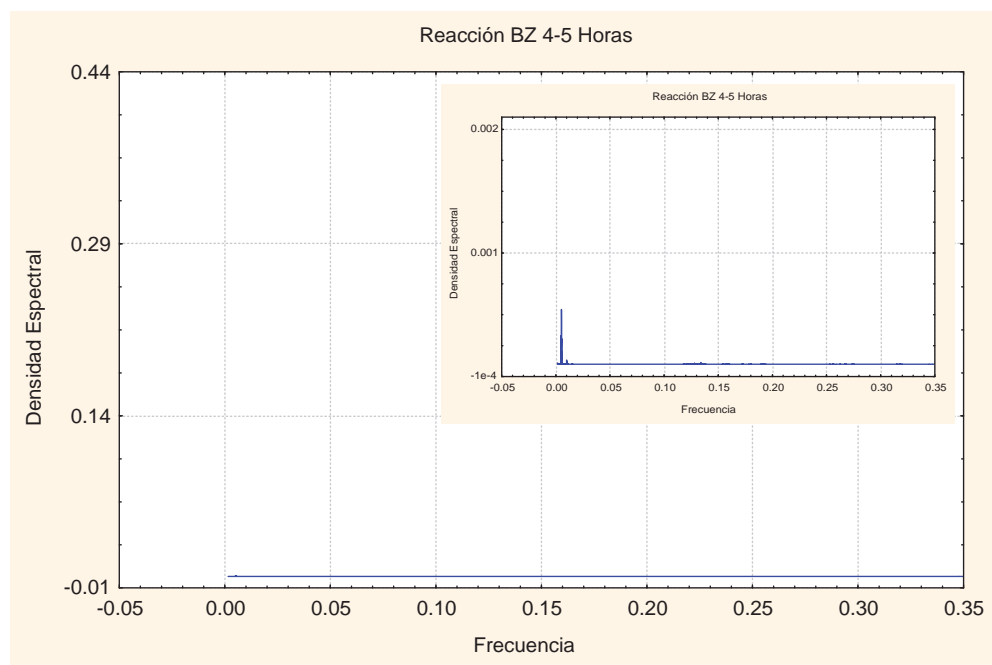


Figura 5.2.11 Espectro de Potencia. Densidad espectral Vs. Frecuencia. Frecuencia dominante = 0.0051 Hz., Densidad espectral = 3×10^{-5} . Valores registrados en la quinta hora.

Finalmente, se tiene el sistema en un estado monótono, próximo al estado de equilibrio. Esto debido a que los reactivos principales han terminado de consumirse y por lo consiguiente paró la producción de los reactantes intermedios, lo cual generó que las oscilaciones fueran decreciendo y el cambio de color fuera menguando hasta finalmente parar.

Esto se puede observar en la siguiente secuencia fotográfica del sistema.

Discusión

El estudio de ambos sistemas probó que contando con el equipo adecuado, es posible la implementación exitosa de una técnica alterna de monitoreo. En el caso de la reacción de Belousov-Zhabotinsky donde el análisis usualmente se suele realizar por métodos potenciométricos. Se pudo observar que utilizando el espectrofotómetro fue más fácil y práctico dar seguimiento a las reacciones midiendo su desarrollo desde el comienzo hasta su estado de equilibrio; además de que este tipo de monitoreo nos reporta datos de absorbancia instantáneos, circunstancia que en el caso de la reacción de Landolt, donde se hace uso de técnicas de valoración o titulación no es posible.

El buen funcionamiento de la técnica espectrofotométrica se pudo comprobar gracias al análisis matemático (en el caso del sistema BZ) y al análisis cinético (caso de reacción de Landolt) de los datos, ya que el comportamiento de ambos sistemas está bien establecido.

Viendo el trabajo desde otra perspectiva, es importante poder abarcar el conocimiento de una manera más simple y divertida. Estas reacciones poseen la cualidad de englobar una gran cantidad de conceptos muy importantes y que son de gran utilidad durante el

transcurso de esta carrera (Ingeniería Química) y a su vez, tienen la ventaja de ser muy representativas con sus cambios de coloración instantáneos ó periódicos que logran asombrar y consiguen la atención incluso de las personas más escépticas y distraídas, lo cual se traduce en una manera entretenida y agradable de aprender.

Por otro lado, el simple estudio de este tipo de comportamiento es de gran ayuda, ya que comprenderlo nos sirve de base para el análisis de reacciones más complejas y de gran importancia en la actualidad como la reacción de formación y oxidación del monóxido de carbono (CO), debido a que su producto primario es el principal causante de lo que hoy en día conocemos como el calentamiento global.

Por el comportamiento de estos sistemas podemos decir que muestran un período de auto-organización, el cual comprende tres etapas básicas del sistema: la etapa de formación del activo, radical o intermediario; la etapa de propagación, donde se forma el producto y por lo consiguiente se regenera el activo; la etapa de terminación ya que la velocidad de la reacción esta limitada por el consumo del intermediario activo. Lo cual nos hace pensar que incluso en estructuras donde

visiblemente prospera lo “no ideal” y que existen fuera de un equilibrio termodinámico se encuentra orden a partir del desorden.

Para la reacción de Landolt o de reloj de yodo, se vio que el factor de agitación es relevante y que a menores concentraciones iniciales de reactivo se vuelve de vital importancia ya que modifica el tiempo de inducción por varios minutos.

Se observó que en esta reacción el orden de los factores no altera el producto, pues el orden de mezcla es indiferente. Por otro lado, la preparación de los reactivos es otro factor influyente ya, se deben preparar al momento de hacer el análisis ya que al paso del tiempo oxidan o se asientan modificando el tiempo de inducción.

La reacción BZ muestra cambios recurrentes y periódicos, ambos repentinos y graduales visibles al ojo humano: Cambios lentos en la intensidad del color, interrumpidos por cambios rápidos en el tono. Esto nos demuestra, que existe y se da una compleja combinación de reacciones rápidas y lentas que toman lugar de manera simultánea.

Conclusiones

- Se consiguió relacionar y visualizar en forma objetiva el concepto de auto-catálisis (feedback), al relacionar la magnitud experimental (Absorbancia) con la extensión de reacción y su comportamiento cinético.
- Se probó en el caso del sistema de Landolt que la concentración es un factor relevante para el desarrollo de esta reacción ya que influencia el tiempo de inducción de acuerdo al aumento o disminución en la concentración inicial de los reactivos.
- Es interesante notar que de las tres docenas de reacciones oscilatorias que se han descubierto hasta el día de hoy, la mayoría envuelven la oxidación de halógenos. Su amplio rango de estados de oxidación así como su habilidad para participar en reacciones en forma de radicales libres y no radicales parecen ser razones críticas para la aparición de oscilaciones.

Recomendaciones

Ambos sistemas sufren cambios y modificaciones si las soluciones iniciales no se encuentran en las condiciones adecuadas de temperatura y concentración.

Por otro lado la preparación de las soluciones iniciales debe ser en el momento de realizar la experimentación ya que se oxidan conforme pasa el tiempo.

Se manejan sustancias que son tóxicas para la piel, ojos e incluso deterioran la ropa por lo que se recomienda usar todo el equipo de protección necesario.

Sugerencias para trabajos futuros.

1. Que se estudiara a fondo los sistemas modificando las condiciones ambientales como la temperatura en un amplio rango de Temperaturas altas y bajas.
2. El análisis de la reacción de Belousov-Zhabotinsky modificando el sustrato orgánico ya que el ácido malónico genera gases que crean un disturbio.
3. El sistema de la reacción de Belousov-Zhabotinsky, crea varias señales de respuesta según las condiciones de operación. Ya que cuando la reacción se lleva a cabo en sistemas cerrados sólo se puede apreciar el fenómeno de las oscilaciones por un corto tiempo. Por lo que el estudio de esta reacción en sistemas abiertos (alimentando reactivos de forma continua mientras los productos son extraídos de la misma manera después de que se producen) es más representativo, y pudiera presentar oscilaciones durante un extenso periodo de tiempo.

Glosario

A

Ácido: Una sustancia que produce iones de hidrógeno en una solución acuosa.

Agente oxidante: Una sustancia que tiende a ganar electrones.

Agente reductor: Una sustancia que tiende a donar electrones.

Almidón: Un polímero biológico de la glucosa.

Amplitud: El desplazamiento máximo de una onda desde su posición promedio.

B

Balanza: Instrumento que se utiliza para medir la masa.

C

Cambio químico: Proceso mediante el cual se forma una o más sustancias con diferentes propiedades.

Catalizador: Sustancia que acelera una reacción sin que ella sufra cambio permanente.

Catalizar: La aceleración de una reacción química por la presencia

de una sustancia que se recobra inalterada al final de la reacción.

Combustión: La combustión de un compuesto orgánico para dar bióxido de carbono y agua.

Compuestos: Dos o más elementos combinados por enlaces químicos.

Concentración: La proporción entre la cantidad de soluto y la cantidad de disolvente o solución en la cual se encuentra disuelto.

Condiciones óptimas: Las condiciones que provocan que el desplazamiento del equilibrio en una dirección dada sea el máximo.

Constante de equilibrio: Una expresión matemática que da la razón del producto de las concentraciones de las sustancias producidas al producto de las concentraciones de los reactivos para una reacción.

Corrosión: La destrucción electroquímica gradual de un metal por sustancias externas en el ambiente.

Cualitativo: Relativo a las clases de materia presentes.

Cuantitativo: Relativo a las cantidades de materia presentes.

D

Difusión: El esparcimiento de moléculas gaseosas a través de un volumen dado.

Disolvente: La sustancia de mayor cantidad en una solución.

E

Ecuación: Una representación abreviada de un cambio químico utilizando símbolos y formas.

Entropía: El grado de desorden en un sistema.

Equilibrio: Estado en el cual no ocurre ningún cambio neto en el sistema.

Espectro: El conjunto de longitudes de ondas absorbidas o emitidas por una sustancia.

Espectroscopia de Ultravioleta: Una técnica espectroscópica que utiliza luz de longitud de onda un poco más pequeña que la visible y que da información acerca de la estructura electrónica de los átomos y las moléculas.

Espectroscopia visible: Método espectroscópico de utilidad en la

investigación del comportamiento de los electrones en los átomos y moléculas.

F

Frecuencia: Número de ciclos de onda completas por unidad de tiempo.

I

Indicador: Un ácido orgánico débil cuya base conjugada difiere en color.

Ion: Partícula cargada eléctricamente.

L

Ley de conservación de masa: La masa se conserva en todos los cambios, excepto en las reacciones nucleares.

Ley de conservación de la materia: La energía no puede ser creada ni destruida en cambios que no sean nucleares.

Longitud de onda: Distancia entre dos crestas consecutivas en una onda.

M

Media reacción: La reacción de oxidación o la de reducción en una reacción química.

Molaridad: Una unidad de concentración igual al número de moles de soluto en 1dm³ de solución.

Q

Química: Estudio e investigación de la estructura y propiedades de la materia.

R

Reacción de oxidación-reducción: Reacción química en la cual se transfieren electrones de una especie a otra.

Reactante: Sustancia que sufre en un cambio químico.

Reactivo en exceso: Reactivo que se queda cuando los demás se han consumido.

Reactivo limitante: Reactivo que se consume totalmente en una reacción.

S

Sal: Compuesto formado por un ion positivo y un ion negativo que no sea hidrógeno.

Solución concentrada: Solución que tiene una proporción grande de soluto a disolvente.

Solución diluida: Una solución con una baja proporción de soluto a disolvente.

T

Termodinámica: Estudio de la interacción de la materia y la energía.

Tiempo: El intervalo entre dos sucesos.

Bibliografía

- (1) Compte Vilar R. Catálisis la magia de la química. (2000) ,1ª Edición mayo, Dirección General de Divulgación de la Ciencia UNAM.
- (2) Smith J. M., Ingeniería de la Cinética Química. (2001), 3ª Edición, Compañía Editorial Continental CECSA.
- (3) Scott S, Oscillations Waves and Chaos in Chemical Kinetic. (1994), Oxford University Press Inc., New York.
- (4) Casey R. Gray, An Analysys of the Belousov-Zhabotinsky Reaction. (2001), Journal of Sience Direct.
- (5) Verdú Vivo, P. Reacción de Reloj: Retraso en la Reacción de Yodo con Almidón. (2002) Journal of Sience Direct.
- (6) Bourk Paul, Discrete Fourier Transform and Fast Fourier Transform, (june 1993).
- (7) Oppenheimer, A. V. and Shaffer, R. W. , Digital Signal Processing, (1975), Prentice-Hall, Englewood Clifts.
- Greg Shinsky F, The Stable, The Unstable, The Uncontrollable. (2004). Journal of Chemical Engineering.
- Scott S, Chemical Chaos. (1991), Oxford University Press Inc., New York
- Nicholas Chohey P. The latest wish list for chemical engineering. (2003). Journal of Chemical Engineering.
- Roger W. Cusack, Reaction Engineering Optimize Design and Operation. (2000), Edited by Nicholas P. Chohey. Journal of Chemical Engineering.
- César Monroy Olivares, Teoría del Caos.(1997). Libro del Fondo Computec.

ANEXO I

Preparación de soluciones patrón.

Una dilución consiste en agregar agua (solvente) a la solución patrón con tal de tener una concentración menor de sólido. Las diluciones de la solución de yodado se hacen de tal forma que la concentración cambia al medio.

Molaridad:

$$M = \text{moles/litro de solución} \quad \text{Ec. 1}$$

De donde tenemos que el término de moles es igual a:

$$\text{moles} = \text{peso/peso molecular} \quad \text{Ec. 2}$$

Sustituimos la ecuación 2 en la ecuación 1 y despejamos el término de peso, para poder saber que cantidad en gramos tenemos que diluir con el fin de obtener la concentración deseada tenemos que:

$$\text{peso} = \text{peso molecular (g/mol)} * M [\text{mol/L}] * \text{Litro de solución} \quad \text{Ec. 3}$$

Sustituyendo los datos:

1. Solución de Bisulfito de Sodio: P.M. = 104 g/mol, Volumen = 100 mL (V= 0.1 L), M = 0.02, por lo que: $W_{\text{Bisulfito}} = 0.208 \text{ g}$
2. Solución de Yodato de potasio: P.M. = 214 g/mol, Volumen = 100 mL (V= 0.1 L), M = 0.02, por lo que: $W_{\text{Bisulfito}} = 0.428 \text{ g}$
3. Solución de almidón al 1% en peso: se disuelve 1g en 100 mL de agua destilada de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\% \text{ peso} = W \text{ soluto} / W \text{ solución}$$

Preparación de las soluciones diluidas.

De acuerdo con la siguiente expresión:

$$C_i V_i = C_f V_f$$

Donde:

C_i = concentración inicial = 0.02 M

V_i = volumen inicial = ¿?

C_f = concentración final = X

V_f = volumen final = 2.4 mL (para ajustar a la celda de cuarzo)

Tenemos:

$C_f = X$	V_f mL	C_i	V_i μ L
0.01333	2.4	0.02	1600
0.00667	2.4	0.02	800
0.00333	2.4	0.02	400
0.00167	2.4	0.02	200
0.00083	2.4	0.02	100