REACCIÓN DE BELOUSOV - ZHABOTINSKY Y SU ESTABILIDAD

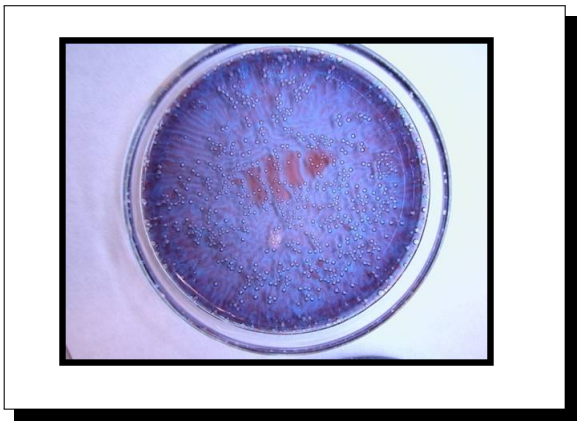
Fabián Ramírez Díaz
201610010-5

3 de diciembre de 2018

Capítulo 1

Introducción

Entre los fenómenos químicos complejos más representativos desde el punto de vista teórico y experimental se encuentra la reacción de Belousov-Zhabotinsky (BZ) que en su forma más difundida consiste en la oxidación de ácido malónico por iones bromato catalizada por iones de cerio en medio ácido. Se considera que esta reacción se lleva a cabo a través de dos conjuntos de procesos inorgánicos monótonos alternados gracias a un tercer conjunto de reacciones orgánicas, lo que a escala macroscópica significa la variación en la concentración de determinadas especies químicas en forma de oscilaciones en medio homogéneo o formando patrones en medio heterogéneo.



Reacción B-z

Field, Körös y Noyes llevaron a cabo el análisis cinético que condujo al mecanismo FKN (En honor a sus apellidos), donde propusieron un modelo simplificado irreversible de cinco etapas y tres variables conocido como Oregonator, que conserva la no linealidad de la reacción BZ en grado tal que es capaz de reproducir oscilaciones periódicas y estados estacionarios.

Estudiaremos el modelo en sus dos versiones y efectuaremos un estudio analítico y numérico obteniendo una curva de bifurcación y, respecto a esta, la clasificación de los

puntos fijos en el espacio de parámetros. Discutiremos tanto los resultados analíticos, numéricos y experimentales; haciendo énfasis en la pertinencia de cada uno de ellos y la relación entre estos. Luego daremos unas conclusiones al respecto.

Capítulo 2

Modelo y su análisis

2.1. Oregonator

$$\mathrm{X} = [\mathrm{HBrO_2}]\,, \quad \mathrm{Y} = \left[\mathrm{Br^-}\right], \quad \mathrm{Z} = [\mathrm{Ce(IV)}]$$

que intervienen en cinco etapas irreversibles:

$$\textbf{PROCESO A} \begin{cases} \mathrm{A} + \mathrm{Y} \xrightarrow{k_3} \mathrm{X} + \mathrm{P} & (\mathrm{O1}) \\ \mathrm{X} + \mathrm{Y} \xrightarrow{k_2} 2\mathrm{P} & (\mathrm{O2}) \end{cases}$$

$$\textbf{PROCESO B} \begin{cases} A + X \xrightarrow{k_5} 2X + 2Z(O3) \\ 2\mathrm{X} \xrightarrow{k_4} \mathrm{A} + \mathrm{P}(O4) \end{cases}$$

$$\textbf{PROCESO C} \quad \mathrm{B} + \mathrm{Z} \xrightarrow{k_0} f\mathrm{Y} \quad (\mathrm{O5})$$

donde $A = \left[BrO_3^-\right], B = [CH_2(COOH)_2]\,, k_i$ es la constante cinética asociada a la etapa i y k_0 corresponde a una etapa global; notemos que (O3) constituye una etapa autocatalítica en X. Las ecuaciones cinéticas rescaladas resultantes constituyen un sistema de ecuaciones diferenciales no lineales autónomo:

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} = \mathbf{F}(\mathbf{r}; q, \epsilon, \delta, f) = \begin{pmatrix} \epsilon^{-1}[qy - xy + x(1-x)] \\ \delta^{-1}(-qy - xy + fz) \\ x - z \end{pmatrix}$$

Donde $\mathbf{r}(\tau) = (x(\tau), y(\tau), z(\tau))^\top$ es un punto del espacio de fase Γ equivalente al espacio físico subtendido por X, Y y Z; además del coeficiente estequiométrico f, los parámetros de control son q, ε y δ definidos respecto a constantes cinéticas y/o concentraciones químicas:

$$q = \frac{2k_3k_4}{k_2k_5} > 0, \quad \epsilon = \frac{k_0\mathrm{B}}{k_5\mathrm{A}} > 0, \quad \delta = \frac{2k_4\epsilon}{k_2} > 0$$

Si la reacción B-Z se lleva a cabo a $pH = 0{,}097([H_+] = 0{,}8M)$, el valor de las constantes de velocidad de las etapas de los procesos inorgánicos del mecanismo $(k_2, k_3, k_4 y k_5)$ toman los siguientes valores según *Gray P. y Scott K. (1994), Chemical oscillations and instabilities*:

- $k_2 = 8 \times 10^5 \mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
- $k_3 = 1{,}28 \mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
- $k_4 = 2 \times 10^3 \mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$
- $k_5 = 8{,}0 \mathrm{M}^{-1}\mathrm{s}^{-1}$

De donde se obtiene que $q = 0{,}0008$ y:

- $\epsilon = \dfrac{k_0}{8}\dfrac{B}{A}$
- $\delta = \dfrac{\epsilon}{200}$

Por conveniencia se asigna el valor de $1 = M^{-1}s^{-1}$, por lo que el número de parámetros en las ecuaciones diferenciales del modelo se reducen a dos: ε y f.

Ahora buscando los puntos de equilibrio del sistema tenemos que:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}_s; \epsilon, f) = 0 \Longrightarrow \begin{array}{l} \mathbf{r}_0 = (0,0,0)^{\mathrm{T}} \\ \mathbf{r}_s = (x_s, y_s, z_s)^{\mathrm{T}} \end{array}$$

Donde:

- $x_s = \dfrac{1}{2}\left[1 - f - q + \sqrt{(1-f-q)^2 + 4q(f+1)}\right]$
- $y_s = \dfrac{f x_s}{q + x_s}$
- $z_s = \dfrac{1}{2}\left[1 - f - q + \sqrt{(1-f-q)^2 + 4q(f+1)}\right]$

Definamos (ϵ, f) la matriz jacobiana de $\mathbf{F}(\mathbf{r}_s; \epsilon, f)$, nuestro objetivo es ver el comportamiento de los puntos de equilibrio, por tanto buscamos los valores propios de (ϵ, f) los cuales vienen dados por resolver:

$$\det[\mathcal{L}(\epsilon, f) - \omega\mathcal{I}] = \omega^3 + a_2\omega^2 + a_1\omega + a_0 = 0$$

Para determinar la naturaleza de los valores propios respecto a la estructura del polinomio característico, utilizaremos los siguiente criterio:

Crietio de Routh-Hurwitz: La condición necesaria y suficiente para que las tres raíces de $\omega^3 + a_2\omega^2 + a_1\omega + a_0$ tengan parte real negativa es

$$a_2 > 0, \quad a_0 > 0, \quad a_2 a_1 - a_0 > 0$$

Criterio de Descartes: Si N es el número de cambios de signo en la secuencia de los coeficientes de $\omega^3 + a_2\omega^2 + a_1\omega + a_0$ entonces habrá N o $N-2$ raíces reales y positivas.

Estudio del punto de equilibrio $\mathbf{r}_0 = (0,0,0)^{\mathrm{T}}$

Notemos que la matriz jacobiana de $\mathbf{F}(\mathbf{r}_s;\epsilon,f)$ evaluada en $\mathbf{r}_0$ es:

$$\mathcal{L}(f,\epsilon) = \begin{pmatrix} \dfrac{1}{\epsilon} & \dfrac{q}{\epsilon} & 0 \\ 0 & \dfrac{-260q}{\epsilon} & \dfrac{200f}{\epsilon} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Donde los coeficientes de su ecuación características vienen dados por:

- $a_2 = 1 + \dfrac{200q-1}{\epsilon}$
- $a_1 = \dfrac{200q-1}{\epsilon} - \dfrac{200q}{\epsilon^2} < 0$
- $a_0 = -\dfrac{200q(1+f)}{\epsilon^2} < 0$

Por la regla de descartes cualquiera sea el signo de a_2 sólo habrá un cambio en la secuencia de los signos de los coeficientes del polinomio característico y, por tanto, el número de **valores propios con parte real positiva será igual a uno**, en consecuencia este punto fijo es siempre **inestable**.

Estudio del punto de equilibrio $\mathbf{r}_s = (x_s, y_s, z_s)^{\mathrm{T}}$

Notemos que la matriz jacobiana de $\mathbf{F}(\mathbf{r}_s;\epsilon,f)$ evaluada en $\mathbf{r}_s$ es:

$$\mathcal{L}(f,\epsilon) = \begin{pmatrix} \dfrac{1-2x_s-y_s}{\epsilon} & \dfrac{q-x_s}{\epsilon} & 0 \\ \dfrac{-200y_s}{\epsilon} & \dfrac{-200(q+x_s)}{\epsilon} & \dfrac{200f}{\epsilon} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Donde los coeficientes de la ecuación característica dada por $\omega^3 + a_2\omega^2 + a_1\omega + a_0$ tiene los siguientes valores:

- $a_2 = 1 + \dfrac{1}{\epsilon}\left[200\left(q+x_s\right) + \mathrm{E}\right] > 0$

- $a_1 = \dfrac{1}{\epsilon}\left[200\left(q+x_s\right)+\mathrm{E}\right]+\dfrac{200}{\epsilon^2}\left[\mathrm{E}\left(q+x_s\right)+y_s\left(q-x_s\right)\right]$
- $a_0 = \dfrac{200}{\epsilon^2}\left[x_s^2+q(1+f)\right]>0$

donde $\mathrm{E}=-1+2x_s+y_s=\dfrac{x_s^2+q\left(f+x_s\right)}{q+x_s}>0$ El signo de a_1 no está definido de modo que este determina la estabilidad de $\mathbf{r}_s$.

Si $a_2a_1-a_0>0$ entonces, de acuerdo al criterio de Routh-Hurwitz, la parte real de los valores propios será negativa y el punto fijo correspondiente será estable. Lo anterior implica que $a_2a_1>a_0>0 \Longleftrightarrow a_1>0$ y en consecuencia no hay cambio en los signos de los coeficientes del polinomio característico, por lo que, de acuerdo a la regla de Descartes, el número de valores propios con parte real positiva es nulo. La regla de Descarte nos permite decir puntos de equilibrio serán inestables si y solo si $a_1<0$, pues en tal caso hay dos cambios en el signo de los coeficientes del polinomio característico y, por tanto, el número de valores propios con parte real positiva será también dos. En este caso se verifica estrictamente que $a_2a_1-a_0<0$.

Los casos anteriores están separados por una bifurcación de Hopf donde la parte real de sus valores propios imaginarios son nulos, es decir, $\omega_{2,3}=\pm i\Omega_C$ siendo $\Omega_C=\mathrm{Im}\left(\omega_i\right)\neq 0$. Una vez reemplazadas las soluciones imaginarias en $\det[\mathcal{L}(\epsilon,f)-\omega\mathcal{I}]=\omega^3+a_2\omega^2+a_1\omega+a_0=0$ se muestra que la condición de bifurcación de Hopf para un sistema de tres variables es:

$$a_2a_1-a_0=0$$

De acuerdo a lo anterior, los puntos fijos $\mathbf{r}_s$ cumplen que:

$$a_{\mathrm{s}2}a_{\mathrm{s}1}-a_{\mathrm{s}0}\begin{cases} >0 & \text{estable} \\ =0 & \text{bifurcación de Hopf} \\ <0 & \text{inestable}\end{cases}$$

Dado que $\omega_i=\omega_i(q,f,\epsilon)$, la estabilidad del punto de equiibrio se puede representar mediante ϵ y f, y solo hay que reemplazar en la condición de la bifurcación de Hopf. Sustituyendo a_2,a_1 y a_0 en $a_2a_1-a_0=0$ se obtiene:

$$a_{\mathrm{s}2}a_{\mathrm{sl}}-a_{\mathrm{s}0}=\epsilon_c^2\mathrm{P}+\epsilon_c\mathrm{Q}+\mathrm{R}=0$$

donde ϵ_c indica un valor crítico de ese parámetro y:

- $\mathrm{P}=200\left(q+x_s\right)+\mathrm{E}>0$
- $Q=\mathrm{P}^2+200f\left(q-x_s\right)$
- $\mathrm{R}=200\mathrm{P}\left[x_s^2+q(f+1)+f\left(q-x_s\right)\right]$

Y como ϵ_c es mayor que 0, entonces de la ecuación $\epsilon_c^2\mathrm{P} + \epsilon_c\mathrm{Q} + \mathrm{R} = 0$ solo se puede obtener que:

$$\epsilon_c = \frac{-\mathrm{Q} + \sqrt{\mathrm{Q}^2 - 4\mathrm{PR}}}{2\mathrm{P}}$$

resta determinar el intervalo de variación de f para la función ϵ_c. Para esto consideremos el caso límite $\epsilon_c = 0$, eso implica que:

$$0 = \frac{-\mathrm{Q} + \sqrt{\mathrm{Q}^2 - 4\mathrm{PR}}}{2\mathrm{P}} \Longrightarrow \frac{R}{P} = 0 \Longrightarrow R = 0$$

Donde las raíces de R es la cota inferior y superior del dominio de ϵ_c.

2.2. Oregonator en dos variables

Para fines de comparación se obtiene el límite de bifurcación en la versión de dos variables del Oregonator, a la que en adelante se denominara Oregonator 2D. La suposición fundamental es que, dado que el parámetro $\delta = \dfrac{\epsilon}{200}$ es pequeño, y la velocidad de variación $\dfrac{dy}{dt}$ se ajusta rápidamente a la composición instantánea de la mezcla por tanto se puede suponer que $\dfrac{dy}{dt} = 0$ con lo que se obtiene:

$$y = \frac{fz}{q + x}$$

De esta forma ahora $\mathbf{r} = (x, z)^{\mathrm{T}}$ y el sistema de EDO's se convierte en:

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} = \mathbf{F}(\mathbf{r}; \epsilon, f) = \begin{pmatrix} \epsilon^{-1}\left[x(1-x) + (q-x)\dfrac{fz}{q+x}\right] \\ x - z \end{pmatrix}$$

Donde los puntos de equilibrio son:

- $\mathbf{r}_0 = (0, 0)^{\mathrm{T}}$
- $\mathbf{r}_s = (x_s, x_s)^{\mathrm{T}}$

Con x_s definido igual que antes. Notemos además como la linealización del sistema es de 2x2 se tiene que el polinomio caracteriztico viene dado por

$$\omega_m^2 - \mathrm{T}\omega_m + \Delta = 0, \quad m = 1, 2$$

Donde T es la traza de la linealización y Δ es el determinante de la linealización. Por tanto los valores propios vienen dados por:

$$\omega_{12} = \frac{\mathrm{T} \pm (\mathrm{T}^2 - 4\Delta)^{1/2}}{2} = \frac{\mathrm{T} \pm \mathrm{D}^{1/2}}{2}$$

De modo que el discriminante D decide si hay osilaciones o no. Ahora estudiaremos el comportamiento de cada punto de equilibrio.

Estudio del punto de equilibrio $\mathbf{r}_0 = (0,0)^{\mathrm{T}}$

Para este punto, la linealización del sistema viene dada por:

$$\mathcal{L}(f,\epsilon) = \begin{pmatrix} \dfrac{1}{\epsilon} & \dfrac{f}{\epsilon} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Donde la traza y el determinante son:

- $\mathrm{T} = \dfrac{1}{\epsilon} - 1$
- $\Delta = -\dfrac{1+f}{\epsilon} < 0$

Donde T siempre tendrá un cambio de signos y por la regla de Descartes, el numero de raíces con parte real positiva sera también uno. En consecuencia el equilibrio $(0,0)^T$ es inestable.

Estudio del punto de equilibrio $\mathbf{r}_s = (x_s, x_s)^{\mathrm{T}}$

Notemos que la matriz del sistema linealizado viene dada por:

$$\mathcal{L}(f,\epsilon) = \begin{pmatrix} a & b \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Donde:

- $a = \dfrac{1}{\epsilon}\left[1 - 2x_s - \dfrac{2fqx_s}{(q+x_s)^2}\right]$
- $b = \dfrac{f\,(q-x_s)}{\epsilon\,(q+x_s)}$

Donde la traza y el determinante son:

- $\mathrm{T} = a - 1$
- $\Delta = -(a+b) = \dfrac{x_s^2 + 2qy_s + qx_s}{\epsilon\,(q+x_s)} > 0$

Como el determinante es mayor que 0 entonces la condición para que ocurra una Bifurcación de Hopf es $T = 0$ desde lo cual se obtiene que:

$$\epsilon_c = 1 - 2x_s\left[1 + \frac{fq}{(q+x_s)^2}\right]$$

La cual es la que define la región de bifurcación entre focos estables e inestables para el Oregonator 2D.

Notemos que los diagramas de fase para distintos valores de los parámetros son de la forma:

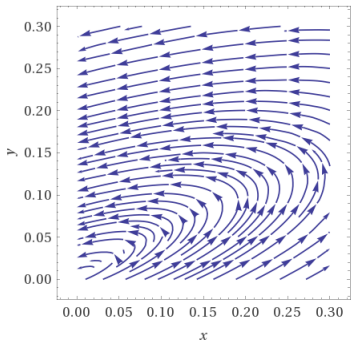
Input interpretation

stream plot $\left(2.5\left((1-x)x+\frac{1.7(0.0008-x)y}{0.0008+x}\right),\ x-y\right)$

$x = 0$ to 0.3

$y = 0$ to 0.3

Plot



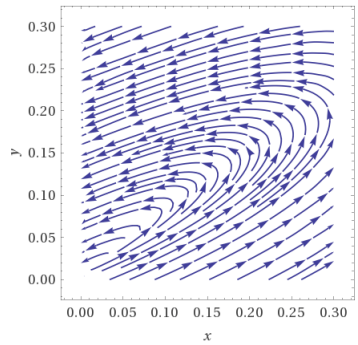
Input interpretation

stream plot $\left(2.5\left((1-x)x+\frac{1.1(0.0008-x)y}{0.0008+x}\right),\ x-y\right)$

$x = 0$ to 0.3

$y = 0$ to 0.3

Plot



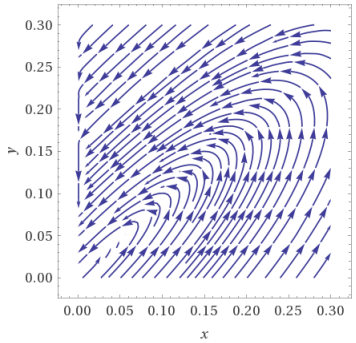
Input interpretation

stream plot $\left((1-x)x+\frac{1.1(0.0008-x)y}{0.0008+x},\ x-y\right)$

$x = 0$ to 0.3

$y = 0$ to 0.3

Plot



Donde para estos valores que estan dentro del dominio de la f se muestra el comportamiento oscilatorio de la reacción BZ.

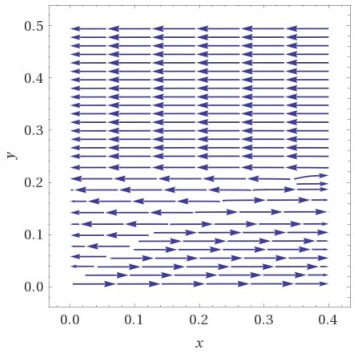
Input interpretation

stream plot $\left(1000\left((1-x)x + \frac{1.1\,(0.0008-x)\,y}{0.0008+x}\right),\ x-y\right)$

$x = 0$ to 0.4

$y = 0$ to 0.5

Plot



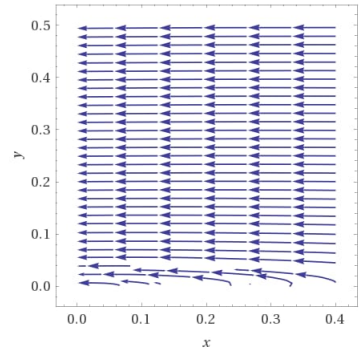
Input interpretation

stream plot $\left(2.5\left((1-x)x + \frac{50\,(0.0008-x)\,y}{0.0008+x}\right),\ x-y\right)$

$x = 0$ to 0.4

$y = 0$ to 0.5

Plot



Donde estos valores son ϵ muy pequeño y f muy grande los cuales son parametros no realistas. Por tanto estos comportamientos no se tendran.

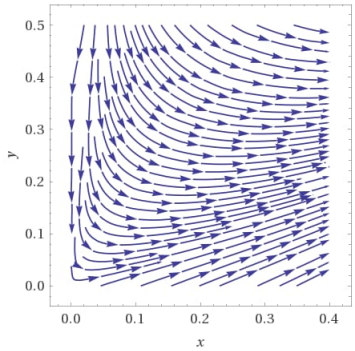
Input interpretation

stream plot $\left(2.5\left((1-x)x + \frac{0.1\,(0.0008-x)\,y}{0.0008+x}\right),\ x-y\right)$

$x = 0$ to 0.4

$y = 0$ to 0.5

Plot



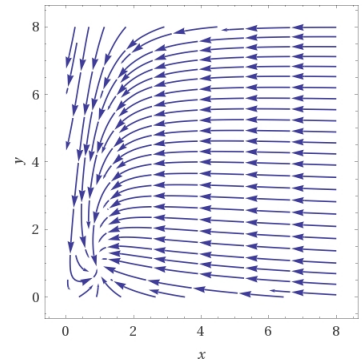
Input interpretation

stream plot $\left(2.5\left((1-x)x + \frac{0.1\,(0.0008-x)\,y}{0.0008+x}\right),\ x-y\right)$

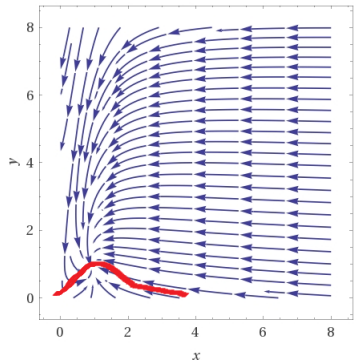
$x = 0$ to 8

$y = 0$ to 8

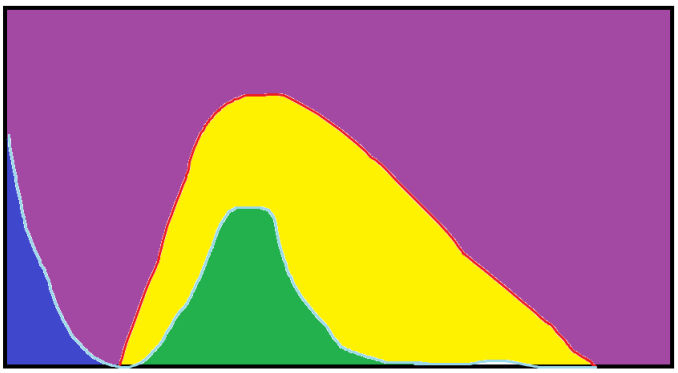
Plot



Aquí se ve claramente la Bifurcación de Hopf que esta ocurriendo. Entonces si la destacamos un poco veremos que:



Donde si graficamos ϵ_c en rojo y $D = 0$ en celeste, podemos tener una clasificación del comportamiento del sistema:



Grafica f contra ϵ

Donde la zona en azul representan los puntos (f, ϵ) donde el equilibrio tiene un comportamiento de nodo estable.(D>0,T<0)

La zona en verde representan los puntos (f, ϵ) donde el equilibrio tiene un comportamiento de nodo inestable.(D>0,T>0)

La zona en amarillo representan los puntos (f, ϵ) donde el equilibrio tiene un comportamiento de foco inestable.(D<0,T>0)

La zona en morado representan los puntos (f, ϵ) donde el equilibrio tiene un comportamiento de foco estable.(D<0,T<0)

Los cuales tienen coherencia con los retratos de face obtenidos.

Capítulo 3

Conclusión

Empleando las EDO's no lineales del Oregonator como modelo de la dinámica de la reacción de Belousov-Zhabotinsky, se clasificaron los puntos de equilibrio con carácter reactivo en el espacio de parámetros, obteniéndose una región de estabilidad respecto a un estado estacionario y otra de inestabilidad respecto a un ciclo límite; además, se obtuvo la curva de bifurcación de Hopf entre ambos regímenes, la cual depende de un parámetro de control asociado a la acidez de la solución.

En reactor cerrado y a pH = 0.097 se obtuvieron las regiones de oscilación y respecto a la bifurcación. Por tanto, se considera al Oregonator como una aproximación cualitativa satisfactoria de la reacción BZ en reactor cerrado puesto que el Oregonator 2D resulta suficiente para el análisis del Oregonator siempre que el valor de sus parámetros de control no signifiquen un punto en la región de discrepancia comprendida entre las curvas de bifurcación de ambos modelos, discrepancia que disminuye a medida que el valor de q aumenta a la vez que la reacción BZ se inhibe a pH elevado. Finalmente, el Oregonator 2D será siempre satisfactorio en la región comprendida en el dominio de f.

Bibliografía

[1] Field R. J. Körös E. & Noyes R. M. (1972) , J. Am. Chem. Soc.94,25, 8649.

[2] Zhabotinsky A. M. (2007), Scholarpedia 2, 9, 1435.

[3] Gray P. & Scott K. (1994), Chemical oscillations and instabilities (Oxford: Oxford University Press).

[4] Oporto Almaraz S. A. & Ramírez Avila G. M. (2004), Revista Boliviana de Física 7, 45.

[5] Goldbeter A. (1994), Biochemical oscillations and cellular rhythms (Cambridge: Camridge University Press).

[6] Murray J. D. (2002), Mathematical biology (Berlin: Springer).