



Universidad de Oviedo

Facultad de Química

Grado en Química

Trabajo Fin de Grado

Reacciones Químicas Oscilantes

Yohana López Aparicio

Junio, 2021

Resumen

Las reacciones químicas oscilantes, fenómenos que, generalmente, implican una variación cíclica de intermedios de reacción, son las responsables de una gran diversidad de fenómenos químicos y biológicos. La reacción más famosa, y que será estudiada en este trabajo, es la reacción de Belousov-Zhabotinsky. El mecanismo de esta reacción se puede reducir a un modelo cinético muy simple denominado Oregonator, que proporciona una estimación de los periodos de oscilación experimentales. A partir de un análisis de estabilidad del modelo y de un conjunto de experimentos, se determinará si el modelo se adecúa o no a la realidad. Para la determinación de los periodos experimentales se empleará un método de análisis RGB.

Palabras clave

Cinética química, reacción oscilante, mecanismo FKN, modelo del Oregonator, análisis de estabilidad.

Contenido

1	Introducción	3
2	Fundamento teórico	4
2.1	Mecanismo FKN	5
2.2	Modelo del Oregonator	8
3	Metodología experimental	11
3.1	Instrumentación y procedimiento experimental	12
3.2	Análisis RGB	14
4	Resultados y discusión	17
5	Conclusiones	23
	Bibliografía	25
A	Análisis de estabilidad lineal del Oregonator	27
B	Códigos de MATLAB	31

1. Introducción

Uno de los enunciados más importantes y conocidos, incluso en el ámbito divulgativo, es el segundo principio de la termodinámica, el cual enuncia, en su formulación clásica, que la entropía de un sistema termodinámico siempre tiende a incrementarse. A un nivel práctico, este principio permite explicar fenómenos tan cotidianos como que el calor no puede pasar, espontáneamente, de un foco frío a uno caliente o la expansión de un gas en el vacío. En el campo de la reactividad química, el principio implica que las reacciones avancen hasta que se consuma, por completo, alguno de los reactivos o, por el contrario, que se detengan antes.

Este principio, referido al carácter unidireccional de las reacciones químicas, fue establecido a mediados del siglo XIX y adquirió un amplio reconocimiento y aceptación. En efecto, en una sociedad movida por la revolución industrial, se observó cómo el carbón utilizado en las máquinas de vapor reaccionaba con el oxígeno del aire para dar lugar a CO_2 y H_2O resultando imposible su retroceso o bien como la mezcla de un ácido con una base, para dar la correspondiente sal mas agua, en ningún momento tornaba a su estado inicial.

No obstante a principios del siglo XX empezaron a observarse fenómenos que aparentemente contradecían este principio, es decir, que parecían desobedecer el supuesto de la direccionalidad de las reacciones, alternando la predominancia entre las concentraciones de los compuestos. Estos fenómenos son conocidos como **reacciones químicas oscilantes (RQO)**, y se definen como una serie de procesos químicos en los que, lejos de alcanzarse un estado de equilibrio químico, las concentraciones de los intermedios de reacción sufren variaciones periódicas en el tiempo. Durante esa época las RQO se asociaban a procesos no reproducibles, atribuibles a procesos extraños como la corrosión o la formación de películas durante el curso de la reacción.

El ejemplo paradigmático de las RQO es la reacción de **Belousov-Zhabotinsky (BZ)**, descubierta por el bioquímico soviético Borís Pávlovich Beloúsov en 1951 [1] mientras estudiaba el ciclo de Krebs in vitro y retomada, años después, por el químico, también ruso, Anatol Zhabotinsky. A lo largo de la reacción se observaban cambios periódicos en el color de la disolución, desde una tonalidad amarilla relacionada con los iones Ce(IV) , hasta otra incolora, asociada a la reducción a Ce(III) . Este trabajo fue largamente desestimado ya que se creía que este tipo de reacciones iban en contra del segundo principio de la termodinámica.

No fue hasta el siglo XX, cuando Ilya Prigogine desarrolló la termodinámica de los procesos

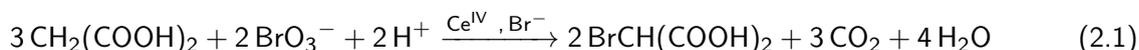
irreversibles, estableciendo que las RQO no desobedecían al segundo principio, que estas fueron aceptadas por la comunidad científica. Es más, podría considerarse que la reacción BZ representa el primer sistema químico cuyo comportamiento oscilatorio fue suficientemente explicado tanto experimental, como teóricamente. En retrospectiva, podemos decir que la reacción BZ jugó un papel fundamental en el desarrollo y consolidación de la termodinámica del no-equilibrio desarrollada por Ilya Prigogine y los miembros de las Escuelas de Bruselas durante finales de la década de 1960 y principios de la de 1970. De hecho, Prigogine y sus colegas declararon posteriormente en varias ocasiones que la reacción BZ fue la primera pieza de evidencia empírica para sus hipótesis termodinámicas [2].

Lejos de la importancia en el campo de las matemáticas o de la química, el estudio de estas reacciones ha tenido una gran relevancia en biología y bioquímica, dando respuestas a cuestiones como de qué depende el tamaño y/o la forma de las especies e incluso del funcionamiento del ritmo circadiano [3, 4].

En este Trabajo Fin de Grado se llevará a cabo un estudio teórico y práctico de la cinética química de la reacción de Belousov-Zhabotinsky, estudiando el mecanismo más aceptado que describe los procesos que tiene lugar durante la reacción y su reducción al modelo cinético del Oregonator. El objetivo será determinar si el modelo del Oregonator predice de forma acertada la existencia de oscilaciones químicas y la variación del periodo de oscilación de la reacción BZ respecto a cambios en las concentraciones iniciales de los reactivos.

2. Fundamento teórico

La **reacción de Belousov-Zhabotinsky** consiste en la oxidación de ácido malónico por iones bromato en medio ácido empleándose como catalizador cationes cerio (IV) y, como precursor, iones bromuro.

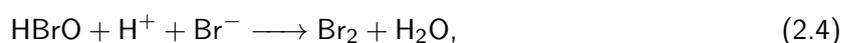
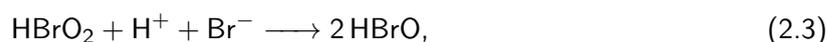
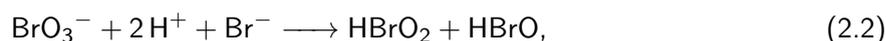


Experimentalmente se observaba que, a una temperatura dada, y para unas concentraciones iniciales de los reactivos, aparecían durante el transcurso de la reacción, cambios periódicos en el color de la disolución que alternaba entre incoloro y amarillo. Posteriormente, además de los cambios en el color de la disolución, también se apreciaron variaciones en el potencial redox y la temperatura.

2.1 Mecanismo FKN

Un posible mecanismo de la reacción BZ, cuyo balance global se describe en la ecuación (2.1), fue propuesto por los investigadores de la Universidad de Oregón Richard J. Field, Endre Körös y Richard M. Noyes en un artículo seminal de 1972 [5]. El citado mecanismo consta de 10 reacciones químicas y es comúnmente conocido como **mecanismo FKN**, de acuerdo a sus iniciales. Con el fin de clarificar el estudio de los procesos que tienen lugar durante la reacción, dividiremos el mecanismo FKN en tres bloques diferenciados siguiendo el esquema que proponen R.J. Field y F.W. Schneider en [6].

El bloque A, constituido por cuatro reacciones, se caracteriza por el consumo de iones bromuro, Br^- , y la producción de ácido bromomalónico, $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$:



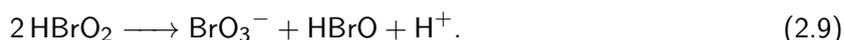
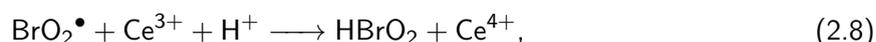
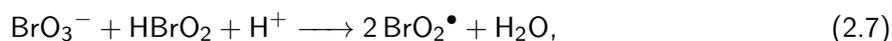
Como podemos observar, en la reacción (2.2) los iones BrO_3^- se reducen a especies químicas de menor estado de oxidación, en particular, los ácidos HBrO_2 y HBrO . Ambos ácidos son inestables, pero el HBrO_2 ¹ lo es en mayor medida, y es por ello que, en presencia de iones Br^- , este ácido se reduce rápidamente a HBrO vía la reacción (2.3). De este modo, el aumento en la concentración de HBrO resultado de este proceso pone en marcha la reacción (2.4), donde la comproporción entre HBrO y Br^- da lugar a la obtención de Br_2 . Por último, en la ecuación (2.5) el Br_2 reacciona con $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ generando como producto $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$.

Adicionando las reacciones (2.2) y (2.3), junto con tres veces la reacción (2.4) y tres veces la reacción (2.5), el balance global del bloque A se puede escribir como:



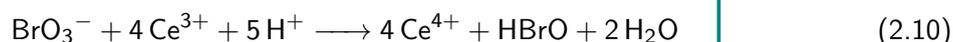
¹El ácido bromoso es tan inestable que solo aparece como compuesto intermedio en la oxidación de hipobromitos y en la reacción de Belousov-Zhabotinsky, y por ello no aparece representado en el diagrama de Frost.

Como consecuencia del transcurso del bloque A, la concentración de iones Br^- disminuye hasta llegar a un nivel crítico. Una vez alcanzado dicho valor crítico, las siguientes etapas del mecanismo FKN se ponen en marcha. Las reacciones englobadas en el bloque B se caracterizan, no solo por la presencia de especies radicalarias, sino también por la oxidación del cerio (catalizador) y la producción de HBrO . Las tres reacciones constituyentes del bloque B son las siguientes:

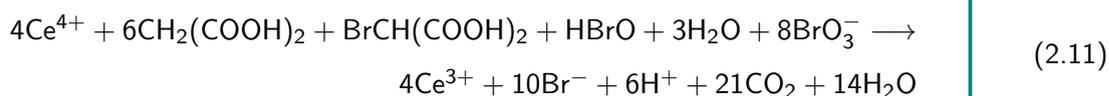


Con la concentración de Br^- en un valor mínimo, la reducción de iones BrO_3^- pasa a efectuarse principalmente por el HBrO_2 que, a pesar de ser una especie altamente inestable, es un oxidante lo suficientemente fuerte como para reducir estos iones dando como resultado una especie radicalaria de bromo (IV) en la reacción (2.7). Este radical es el responsable de la oxidación de Ce^{3+} (incolore) a Ce^{4+} (amarillo) en la reacción (2.8). En última instancia, la reacción (2.9) regenera los iones BrO_3^- y el HBrO consumidos en esta etapa.

Tal y como hicimos anteriormente, si adicionamos dos veces la reacción (2.7) y cuatro veces la reacción (2.8) con la reacción (2.9), el balance global del bloque B queda de la siguiente forma:



Por último, el bloque C se encarga de cerrar el ciclo recuperando las concentraciones iniciales de Br^- consumido en el bloque A y regenerar la forma oxidada del catalizador que se pierde en el bloque B. La relevancia de este bloque para el mecanismo y la existencia de oscilaciones químicas es crucial ya que devuelve el sistema a las condiciones iniciales permitiendo que otro ciclo vuelva a comenzar. El mecanismo característico de este bloque no se conoce con exactitud y es por ello que en la literatura se tiende a mostrar únicamente su balance global:



Como podemos observar, en la reacción (2.11) se consumen los productos obtenidos en los bloques previos, es decir, el $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ producto del bloque A y el HBrO , consecuencia del bloque B, dando lugar a la oxidación completa del $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ produciendo Br^- y el $\text{Ce}(\text{III})$ junto a otros subproductos. La Figura 1 muestra en un esquema de las tres etapas del mecanismo FKN.

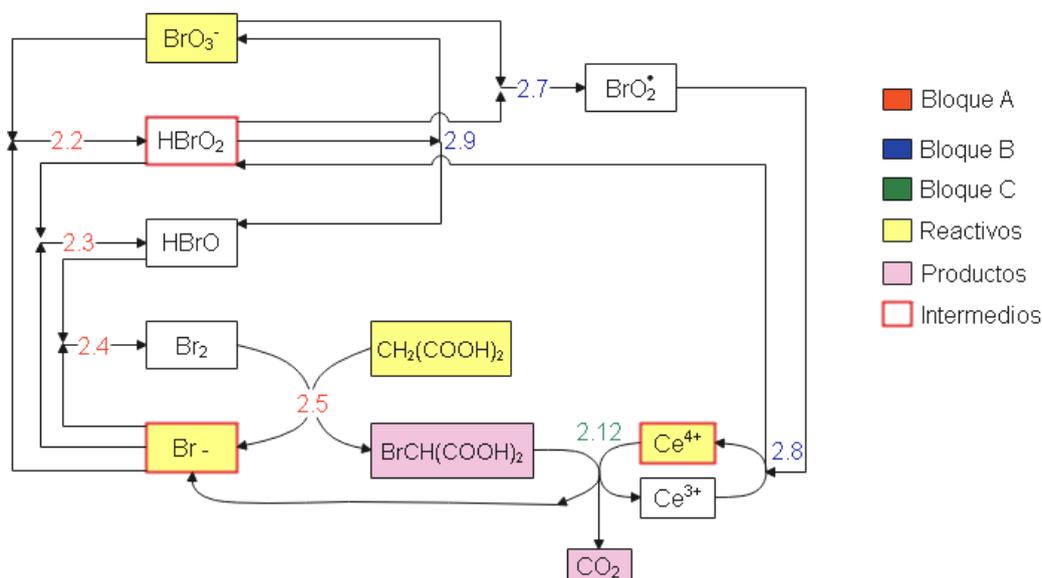


Figura 1: Esquema de las tres etapas del mecanismo FKN.

A pesar de existir diversos intentos de mejora posteriores al trabajo de Field, Körös y Noyes, como puede ser el mecanismo de 80 reacciones y 26 intermedios propuesto por Gyorgyi *et al.* en [7], el mecanismo FKN sigue siendo, a día de hoy, el más aceptado por la comunidad científica para la descripción de la reacción BZ. No obstante, a pesar de este amplio reconocimiento, las diez reacciones del mecanismo FKN conducen, tras la aplicación de la ley de acción de las masas, a un complejo modelo cinético con 10 ecuaciones diferenciales que únicamente puede ser resuelto de forma computacional y que, por lo tanto, hace muy dificultoso el análisis teórico del problema. Para solventar este problema, R.J. Field, y R.M. Noyes propusieron en [8] un mecanismo simplificado para la reacción BZ, en el que se reduce el mecanismo FKN a tan sólo cinco reacciones químicas y tres especies intermedias manteniendo la esencia del mismo, aunque haciendo su análisis más tratable.

En último lugar, cabe destacar un aspecto relevante a la hora de entender como se suceden los bloques en el tiempo. En principio, utilizando los reactivos propuestos por FKN en [5], es decir, empleando como catalizador una sal del $\text{Ce}(\text{III})$ los bloques siguen el orden clásico donde la reacción comienza con el bloque A y termina con el bloque C. Sin embargo, si se altera el catalizador, por ejemplo empleando una sal de $\text{Ce}(\text{IV})$, el orden se perturba. De emplearse la sal de $\text{Ce}(\text{IV})$, un posible

esquema de la secuencia de estos bloques en el tiempo se representa en la Figura 2.

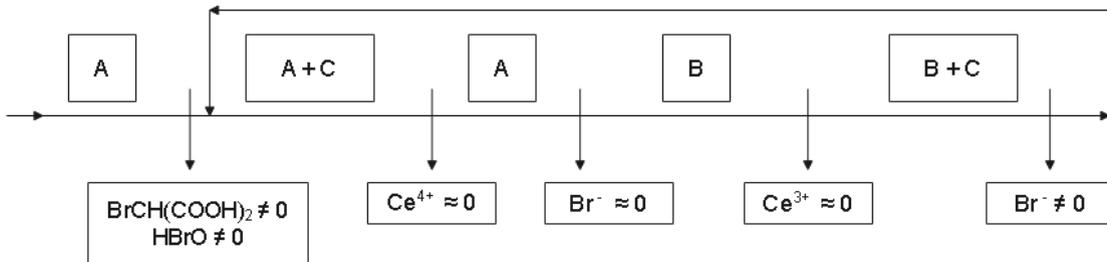
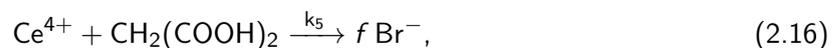
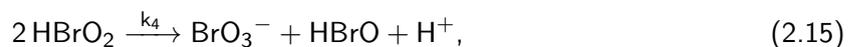
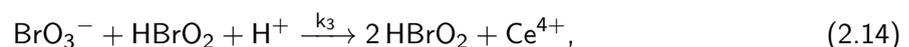
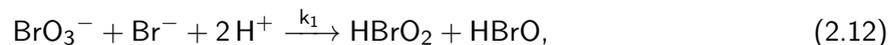


Figura 2: Secuencia de bloques para catalizadores de Ce(IV), [9].

En esta nueva configuración, el bloque A ocurrirá en primer lugar y continuará su actividad en solitario hasta que exista una concentración significativa de $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ y HBrO . En este momento se pondrán en marchas las reacciones del bloque C. Ambos bloques transcurren simultáneamente hasta que el Ce(IV) se agote provocando el cese del bloque C. Sin embargo, el bloque A continuará nuevamente en solitario hasta que la concentración de Br^- alcanza un valor límite que da pie al comienzo del bloque B y el cese del bloque A. Este bloque restaurará la concentración de la forma oxidada del catalizador Ce(IV) facilitando que el bloque C recupere su actividad. Los bloques B y C transcurren sincronamente hasta el consumo total de iones Br^- , momento en el que ambos bloques se detienen y comienza un nuevo ciclo activándose de nuevo el bloque A.

2.2 Modelo del Oregonator

Como se mencionó al final de la sección anterior, R.J Field y R.N. Noyes propusieron, en un trabajo de 1974 [8], una reducción del mecanismo FKN que permite extraer un modelo cinético de tan solo tres ecuaciones diferenciales. Este mecanismo reducido, que recibe el nombre de **Oregonator** (en., *Oregon Oscillator*), consta de las siguientes cinco reacciones:



donde f es un factor estequiométrico ajustable que representa la proporción entre iones bromuro producidos y cationes Ce(IV) consumidos en la oxidación de ácido malónico. El valor de f dependerá de la temperatura y debe ser ajustado de forma empírica para garantizar que el modelo reproduzca fehacientemente las características del experimento.

A pesar de constituir una gran simplificación técnica con respecto al mecanismo FKN, el modelo del Oregonator captura de manera adecuada la esencia del mismo. En efecto, las reacciones (2.12) y (2.13) llevan a cabo procesos correspondientes al bloque A del mecanismo FKN (reacciones (2.2)-(2.4)). Por su parte, las reacciones (2.14) y (2.15) implican la producción autocatalítica del HBrO_2 y la oxidación del cerio que tiene lugar durante el bloque B (reacciones (2.7) y (2.8)). En último lugar, la reacción (2.16) cierra el ciclo restaurando los iones Br^- consumidos tal y como sucedía en el bloque C anteriormente explicado (reacción (2.11)).

En el paso de las ecuaciones químicas (2.12)-(2.16) a un sistema de ecuaciones cinéticas, de las cuales podamos extraer el comportamiento dinámico del modelo a lo largo del tiempo, debemos tener en cuenta la coexistencia de dos escalas de tiempo muy diferenciadas. En efecto, BrO_3^- , HBrO , $\text{CH}(\text{COOH})_2$ y H^+ son las especies químicas de lento consumo cuya concentración puede considerarse constante para la escala de tiempo en la que suceden los cambios en las concentración de los intermedios de reacción HBrO_2 , Br^- y Ce^{4+} . Justificaciones experimentales de esta asunción pueden encontrarse en [10, 11], donde los autores reportan variaciones nunca superiores al 1 – 2 % en las concentraciones iniciales de estas especies en cada ciclo de oscilación. De esta forma, aplicando la ley de acción de las masas a las reacciones (2.12)-(2.16) se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones cinéticas para los tres intermedios de reacción en el Oregonator:

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = k_1 A Y - k_2 X Y + k_3 A X - 2k_4 X^2, \\ \frac{dY}{dt} = k_1 A Y - k_2 X Y + f k_5 B Z, \\ \frac{dZ}{dt} = k_3 A X - k_5 B Z, \end{cases} \quad (2.17)$$

donde $A = [\text{BrO}_3^-]$, $B = [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$, $P = [\text{HBrO}]$, $X = [\text{HBrO}_2]$, $Y = [\text{Br}^-]$, $Z = [\text{Ce}^{4+}]$ y, sin pérdida de generalidad, las constantes k_i pasan a representar al producto de las constantes cinéticas originales por la concentración de protones elevada al correspondiente coeficiente estequiométrico.

Dadas las concentraciones de los reactivos (A y B), un valor del parámetro estequiométrico f y

un conjunto de constantes cinéticas para la temperatura de trabajo, se pueden resolver las ecuaciones cinéticas del modelo. Para el sistema (2.17) existen dos tipos de soluciones que se corresponden con los hechos observados experimentalmente, es decir, que haya o no oscilaciones químicas. El análisis de existencia y estabilidad dinámica de este tipo de soluciones en las ecuaciones (2.17) se detalla de manera pormenorizada en el Apéndice A, donde se ha reducido la dimensión del problema hasta las dos dimensiones. De acuerdo con este estudio, el Oregonator posee un único punto de equilibrio químicamente factible cuya estabilidad dependerá del valor relativo de la concentración inicial de ácido malónico, B , respecto a la concentración inicial de bromato de potasio, A . Así, si definimos el cociente $R = B/A$, este punto de equilibrio será estable siempre que,

$$R > R_c(f) = \frac{k_3}{k_5} \left(1 - 2x_1(q, f) \left(1 + \frac{fq}{(x_1(q, f) + q)^2} \right) \right), \quad (2.18)$$

donde la constante $q = 2_1k_4/k_2k_3$ y $x_1(q, f) > 0$ viene dada por la expresión (A.10) del Apéndice A.

Si el punto de equilibrio es estable, es decir, si $R > R_c$, éste atraerá la dinámica del sistema de forma que, independientemente de las concentraciones iniciales que empleemos, la reacción tenderá hacia el equilibrio químico. Por el contrario, si el punto de equilibrio no es estable, es decir, si $R < R_c$, éste ya no será capaz de atraer la dinámica del sistema observándose oscilaciones químicas. Las oscilaciones químicas se corresponderían con las posibles órbitas periódicas del sistema (2.17), para las cuales la concentración de los tres intermedios de reacción (X , Y e Z) variaría de forma cíclica en el tiempo. La existencia de estas órbitas periódicas está posibilitada, pero no garantizada, por la existencia de términos no lineales en las ecuaciones (2.17), en particular, el término competitivo XY y el término autocatalítico X^2 en la primera ecuación. Los diferentes regímenes y sus regiones de validez sobre el plano paramétrico f vs. R se muestran en la Figura 3. Como se aprecia en la ecuación 2.18 la forma de la gráfica de la R_c depende de las constantes cinéticas, de modo que la elección de otro conjunto de constantes cinéticas provocará que la forma de la curva que define las regiones de equilibrio y oscilación química se modifique, es decir, la Figura 3 depende, de forma genérica, de la temperatura de trabajo [12].

Además del análisis en función de los parámetros R y f que se desarrollan en este trabajo o en [13], existen otros artículos recogidos en la literatura que, como parámetros de estudio del modelo escogen f y T [12], f y la constante cinética k_5 [6] o f en función del $\log(\text{HBrO})$ [14].

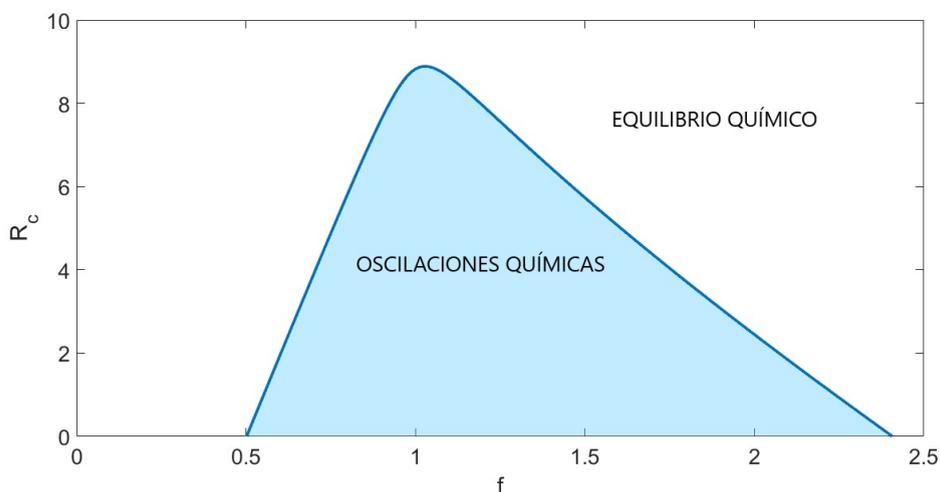


Figura 3: Regiones estable (equilibrio) e inestable (oscilación) sobre el plano paramétrico.

3. Metodología experimental

En esta sección se detallará el procedimiento seguido para llevar a cabo los experimentos asociados a este trabajo, así como los reactivos e instrumentación necesarios. El esquema básico del procedimiento experimental es el siguiente. En primer lugar, se realizarán una serie de reacciones BZ para diferentes valores del parámetro R siempre a la misma temperatura ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) registrando en vídeo el matraz de reacción, y, posteriormente, un análisis RGB del vídeo permitirá obtener los periodos de oscilación experimentales.

De la información obtenida para estos ensayos, se puede estimar un valor empírico del valor crítico, R_c , en función del primer valor de R que no da lugar a oscilaciones. Dado dicho R_c , podemos despejar de la ecuación (2.18) el valor del coeficiente estequiométrico f correspondiente a las condiciones de trabajo de nuestros experimentos. Con esta f , para la que cabe esperar un buen ajuste del Oregonator a las características de nuestro experimento, se resuelven las ecuaciones (2.17) utilizando un método de integración numérica y, por último, se compara el periodo teórico obtenido para dicha simulación con los periodos empíricos del experimento. Del ajuste entre los valores experimentales y teóricos se determinará el objetivo del trabajo: deducir si el modelo del Oregonator predice de forma correcta o no la variación del periodo de oscilación de la reacción Belousov-Zhabotinsky respecto a cambios de las concentraciones iniciales de los reactivos.

3.1 Instrumentación y procedimiento experimental

Reactivos

Los reactivos empleados son los siguientes:

- Bromato de potasio, KBrO_3 .
- Sulfato de Cerio (IV), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.
- Ácido malónico, $\text{CH}_3(\text{COOH})_2$.
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 .
- Bromuro de potasio, KBr .
- Agua desionizada.

Instrumentación

Los instrumentos de laboratorio empleados, además del material de vidrio común son:

- Balanza analítica (METTLER-TOLEDO, MS204S).
- Baño de agua termostatzado (SELECTA, DIGITERM 100).
- Cámara 16 Mpx., 2030 px. \times 1080 px. (HUAWEI PSmart+).

Disoluciones

Los reactivos empleados se agrupan en tres disoluciones acuosas diferentes. La disolución 1 está compuesta de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ y KBr cuyas concentraciones se especifican en la Tabla 1. La disolución 2 se compone de $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ y H_2SO_4 estando las concentraciones correspondientes indicadas también en la Tabla 1. Las concentraciones de los reactivos anteriormente indicados en ambas disoluciones permanecen constantes a lo largo de toda la serie de experimentos.

Disolución 1		Disolución 2	
$[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2]/(\text{mol L}^{-1})$	$[\text{KBr}]/(\text{mol L}^{-1})$	$[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]/(\text{mol L}^{-1})$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]/(\text{mol L}^{-1})$
0.0045	0.0045	0.300	2.400

Tabla 1: Disoluciones comunes a todos los experimentos.

Por último, la disolución 3 corresponde a una solución acuosa de KBrO_3 cuya concentración iremos cambiando en cada experimento de manera que varíe el valor del parámetro R según los

datos recogidos en la Tabla 2.

Disolución 3	
$[\text{KBrO}_3]/(\text{mol L}^{-1})$	R
0.3750	0.80
0.3600	0.83
0.3333	0.90
0.3157	0.95
0.3000	1.00
0.2000	1.50
0.1800	1.67
0.1200	2.50
0.1000	3.00
0.0857	3.50
0.0750	4.00
0.0666	4.50
0.0601	5.00
0.0540	5.50
0.0498	6.00
0.0424	7.00
0.0333	9.00

Tabla 2: Disoluciones particulares para cada experimento.

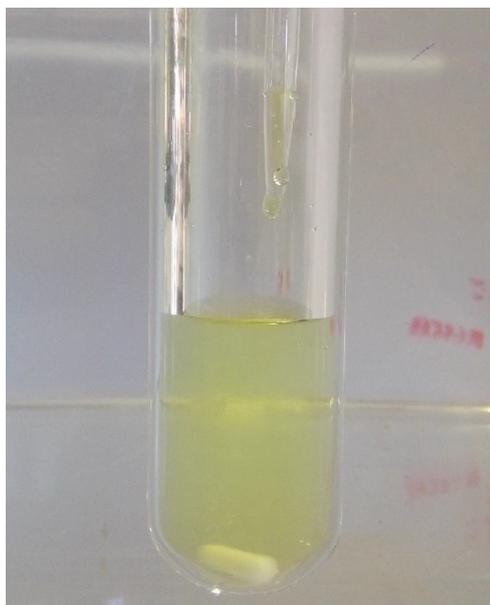
Procedimiento experimental

En primer lugar, se preparan 500 mL de las disoluciones descritas en la Tabla 1 y 50 mL de las recogidas en la Tabla 2. A continuación, se sumergen en el baño termostatzado a 25 °C. Dado que el valor de los parámetros cinéticos depende de la temperatura, es necesario asegurarse de que las disoluciones están a la temperatura de trabajo antes de proceder a su mezcla e iniciar la reacción.

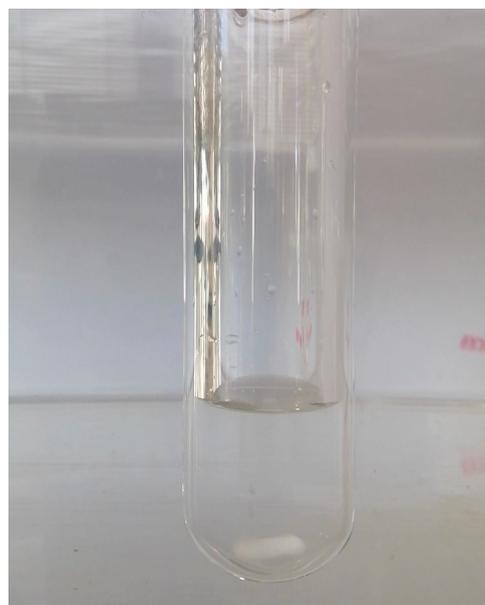
Una vez atemperadas, se mezclan volúmenes iguales (10 mL) de cada una de las tres disoluciones descritas en el apartado anterior en un recipiente de vidrio sumergido en el baño, manteniendo la agitación constante para asegurar la homogeneidad de la mezcla de reacción. Observaremos que el comienzo de las oscilaciones químicas se demora unos instantes. Este lapso de tiempo se denomina **periodo de inducción**. Una vez superada esta fase, se observarán cambios periódicos de color entre amarillo, Figura 4a, e incoloro, Figura 4b.

Para el análisis de las oscilaciones se puso a punto un método de **análisis RGB**, logrando así un procedimiento no invasivo para la determinación del periodo de oscilación. Procedimientos alternativos para la determinación de estos periodos serían la medida del potencial utilizando un electrodo

redox o bien un electrodo selectivo de iones O_2 , aprovechando el color de la disolución, emplear la espectroscopia VIS-UV.



(a) Disolución amarilla, Ce(IV) .



(b) Disolución incolora, Ce(III) .

Figura 4: Cambios de color asociados a los procesos redox en disolución.

3.2 Análisis RGB

La reacción BZ implica procesos redox que generalmente son empleados para la obtención de los periodos de la reacción. Sin embargo, a día de hoy, existe una nueva predisposición que tiende a reducir el contacto entre el sistema y el instrumento de medida. A raíz de la actual tendencia, se ha desarrollado un método en el que no se interfiere con el sistema oscilante, basado en el registro en vídeo de los cambios de color del sistema y el posterior tratamiento de esos datos. Cuando se hace el registro en vídeo, la información se almacena en forma de matrices, en concreto tres, una por cada color (rojo, verde y azul). Cada elemento de dichas matrices es un píxel, y contiene un valor de intensidad para cada uno de los colores RGB. Partiendo de esta base, se puede crear en MATLAB un código que permita leer esa información.

En la Figura 5 se muestra un primer análisis RGB, donde se indican las variaciones de las intensidades de los colores primarios, rojo, verde y azul, además de representarse, a través de la línea morada, la combinación de los colores primarios con la que se obtiene, de manera teórica, el color amarillo (rojo + verde - azul). A la vista de la figura se observa claramente que el cambio más

acusado en cuanto a la intensidad de color, se da en el color azul, manteniéndose el rojo y verde prácticamente constantes, por lo que se seleccionó la variación de intensidad correspondiente al color azul como referencia para el estudio las oscilaciones químicas del sistema.

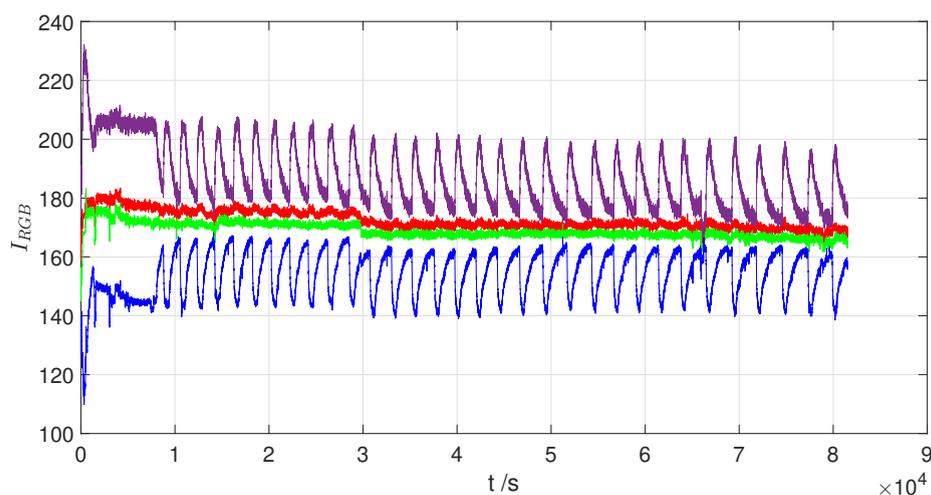


Figura 5: Detección de los cambios de color RGB.

Para obtener la información de la variación de intensidad del color azul con el tiempo, se crea en MATLAB un código que separe la matriz azul de las otras dos evitando que interfieran en los cálculos posteriores tal y como se esquematiza en la Figura 6.

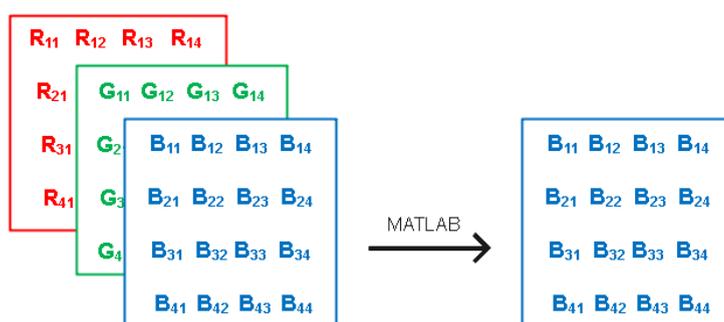


Figura 6: Esquema de la extracción de la información de los píxeles de un vídeo.

El código, recogido en el Apéndice B, utiliza una ventana de píxeles de dimensión $np \times np$ y toma el valor medio de las entradas de dicha matriz de forma que la información sea representativa. De esta forma, por cada unidad de tiempo obtendremos una intensidad que si se representa, da lugar a gráficas similares a la Figura 7.

El siguiente paso, después de obtener la variación de la intensidad con el tiempo, es poner a

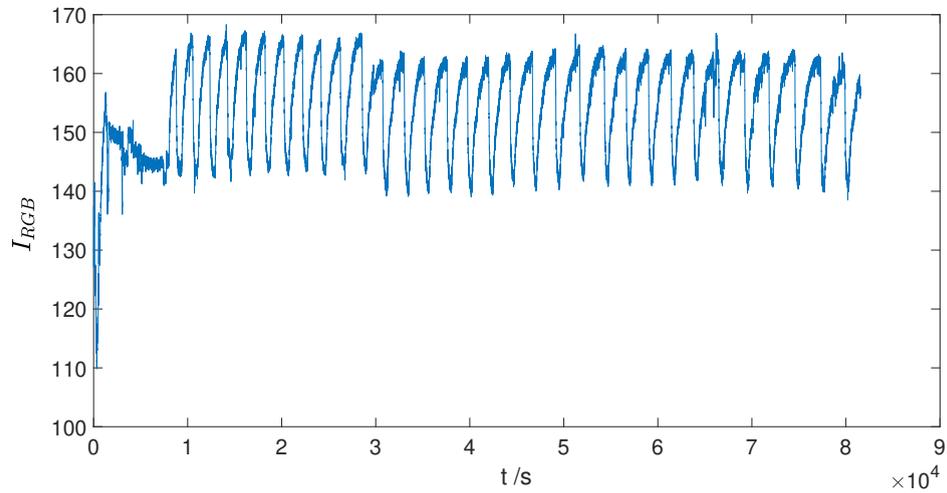


Figura 7: Oscilaciones químicas para $[\text{BrO}_3^-] = 0.3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$.

punto un método que permita calcular el periodo de las oscilaciones registradas. Puesto que, en las gráficas no se distinguen bien los valores de los máximos y mínimos relativos para cada oscilación debido al ruido, la estrategia de restar picos consecutivos es desaconsejable, y, en su lugar el código de MATLAB construido, recogido en el Apéndice B, opta por hacer la media entre el valor de intensidad del máximo y mínimo globales de las oscilaciones para encontrar un valor de referencia para cada experimento. Conocido este valor se puede trazar una línea horizontal (línea discontinua) de manera que el código sea capaz de detectar cada vez que los valores de intensidad pasen de un lado a otro de dicha línea, generando una señal. Es decir, el código es capaz de convertir la señal continua a una discreta, como se aprecia en la Figura 8. Finalmente, restando los valores de los puntos contiguos y haciendo la media, se obtiene el valor del periodo experimental.

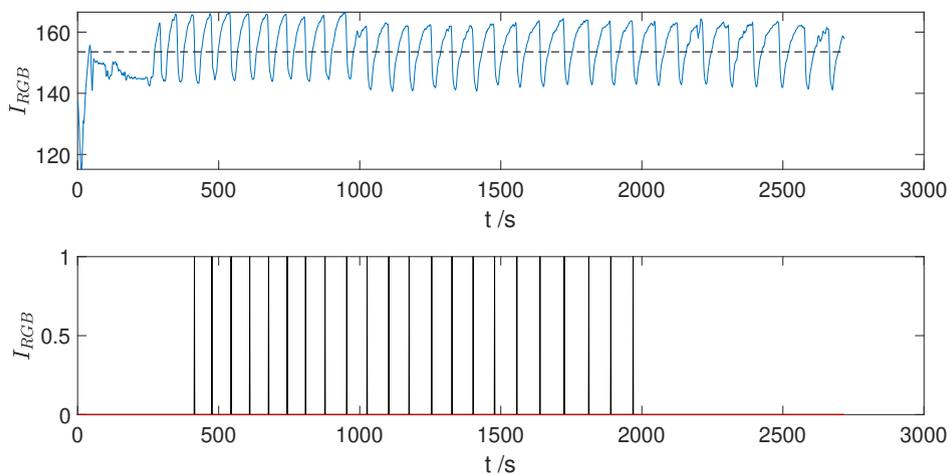


Figura 8: Cálculo del periodo para $[\text{BrO}_3^-] = 0.3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$.

4. Resultados y discusión

Como se había mencionado en secciones anteriores, el principal objetivo del trabajo es determinar si el modelo del Oregonator, una aproximación sencilla al conjunto de reacciones que tiene lugar durante la reacción BZ, es capaz de predecir de forma correcta los resultados experimentales; en concreto, las regiones de estabilidad y los periodos de oscilación experimentales. De este modo, se han realizado una serie de experimentos que hemos utilizado para determinar en primer lugar, el parámetro estequiométrico f , a partir del cual resolver las ecuaciones cinéticas del modelo (2.17) y obtener los periodos teóricos y , en segundo lugar, para ajustar los datos experimentales a los teóricos y comprobar si Oregonator es un modelo adecuado para el estudio de la reacción BZ.

Todos los experimentos realizados tienen en común la temperatura (25 °C) y las concentraciones iniciales de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, KBr , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ y H_2SO_4 difiriendo, únicamente, en la concentración inicial de KBrO_3 . Esta diferencia asegura un valor de R para cada experimento. Evidentemente, para cada valor de R existen muchas concentraciones de A y B compatibles. Sin embargo, el mantener constante la concentración de ácido malónico durante el proceso experimental se basa fundamentalmente en dos razones. Por un lado, cuando se lleva a cabo el desarrollo del análisis de estabilidad lineal en el Apéndice A, se introduce un cambio de variable que genera una nueva escala de tiempo dependiente de la concentración de ácido malónico. Al tener el tiempo esa dependencia con la concentración inicial de B , se aprecia que el Oregonator predice distintos periodos para un mismo valor de R ya que, aunque la solución del sistema sea la misma, es decir, la misma órbita periódica, la velocidad de oscilación de los intermedios en el tiempo es diferente, en otras palabras, vemos cambios de color más rápidos o más lentos. Por otro lado, generalmente se asocia el agotamiento de las oscilaciones químicas con el consumo de los reactivos iniciales, pero Oregonator, para valores altos de la concentración de B , predice que el sistema se encontrará en la región del equilibrio químico, por lo que, en este aspecto, el modelo no reporta sentido físico, [13].

A la vista de los resultados, observamos que todos los experimentos con $R \leq 5$ presentan un comportamiento oscilatorio, siendo el valor crítico $R_c = 5.5$, es decir, el valor de R para el que hemos atravesado la curva crítica dibujada en la Figura 3 pasando de la región inestable, donde existen las oscilaciones químicas, a una región estable donde el sistema tiende al equilibrio químico. Dado que, el parámetro estequiométrico f es un valor totalmente empírico, dependiente de la temperatura, este no varía a lo largo del proceso experimental, de manera que, a partir del valor de R_c somos

$[\text{KBrO}_3]/(\text{mol L}^{-1})$	R	T / s
0.3750	0.80	82 ± 5
0.3333	0.90	65 ± 4
0.3157	0.95	83 ± 8
0.3000	1.00	65 ± 3
0.2000	1.50	105 ± 6
0.1800	1.67	93 ± 3
0.1200	2.50	130 ± 6
0.1000	3.00	144 ± 6
0.0857	3.50	147 ± 7
0.0750	4.00	149 ± 8
0.0666	4.50	161 ± 7
0.0601	5.00	180 ± 10
0.0545	5.50	*

Tabla 3: Recopilación de datos experimentales. *No existen oscilaciones visibles para valores de R superiores a 5.5.

capaces de determinar su valor real. Si representamos el valor más alto de R que presenta un comportamiento oscilatorio ($R = 5.0$, línea verde), podremos encontrar, como se representa en la Figura 9, un intervalo de posibles valores del parámetro f .

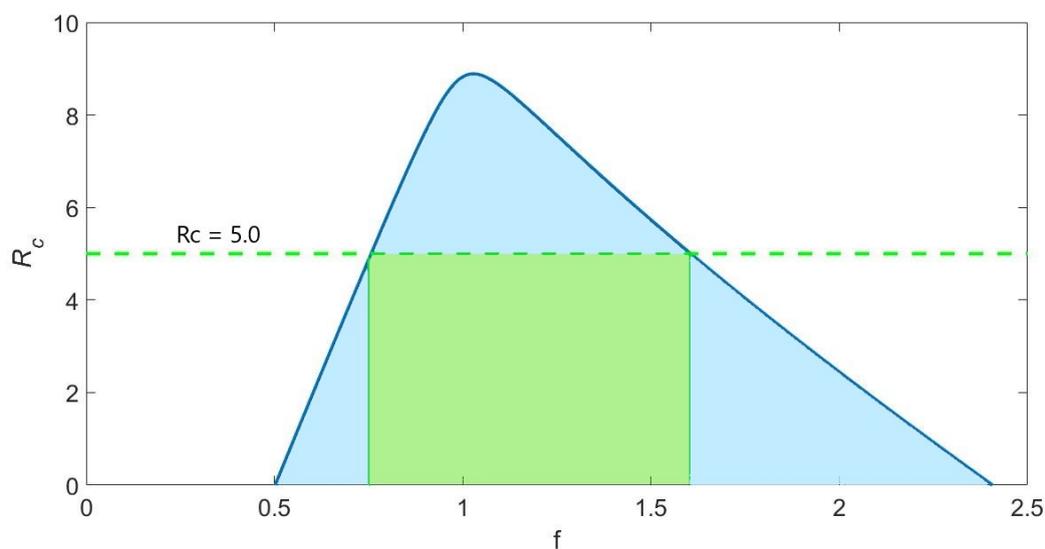


Figura 9: Representación del intervalo de posibles valores de f .

Con el fin de disminuir el tamaño del intervalo de los valores que puede tomar f , se representa en esa misma figura el primer experimento cuyo valor R no dio lugar comportamiento oscilatorio, es decir, R_c (línea roja), encontrando, por la forma de la curva, dos intervalos mucho más reducidos para los posibles valores de f . Como se observa en la Figura 10 los dos posibles intervalos son

$f = [0.7573, 0.7834]$ y $f = [1.5325, 1.6050]$ respectivamente.

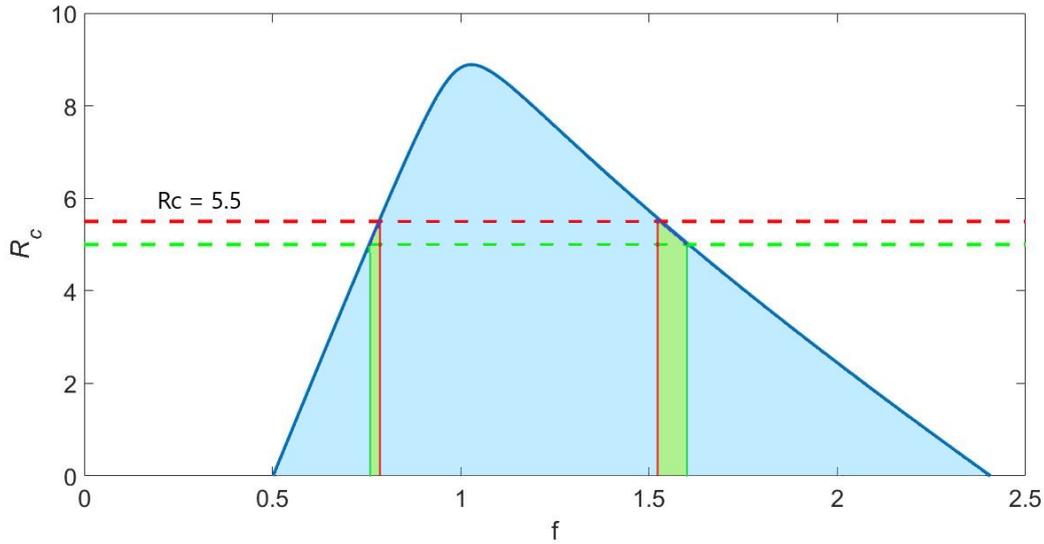


Figura 10: Reducción del intervalo de los valores de f .

Llegados a este punto realizaremos una simplificación. Por cada intervalo obtenido escogeremos un único valor de f , concretamente el valor medio del intervalo, y le asignaremos un error igual a la mitad de la longitud del intervalo. Así, los posibles valores de f son:

$$f_1 = 0.77 \pm 0.01 \quad f_2 = 1.57 \pm 0.03 \quad (4.1)$$

Utilizando el conjunto de constantes cinéticas propuesto por S.P. Pullela et al. en [12] y las f de la ecuación (4.1) se resuelven, para un amplio abanico de valores de R , las ecuaciones cinéticas del modelo del Oregonator (2.17). La resolución de dichas ecuaciones se realiza haciendo uso de un *solver* de MATLAB que emplea una fórmula explícita de Runge-Kutta (4,5) para resolver ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE) no rígidas. De este modo, se obtienen dos gráficas, una para cada f , que se compararán con los resultados empíricos de la Tabla 3 conociendo así qué valor presenta una mejor aproximación entre teoría y realidad. Para determinar el valor de f que reproduce de una forma más exacta las características del modelo, se ha elegido como parámetro de bondad de ajuste entre datos experimentales y obtenidos numéricamente, el error cuadrático medio, ECM, cuya expresión es:

$$ECM = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (T_{teo,i}(f, R_i) - T_{exp,i}(R_i))^2} \quad (4.2)$$

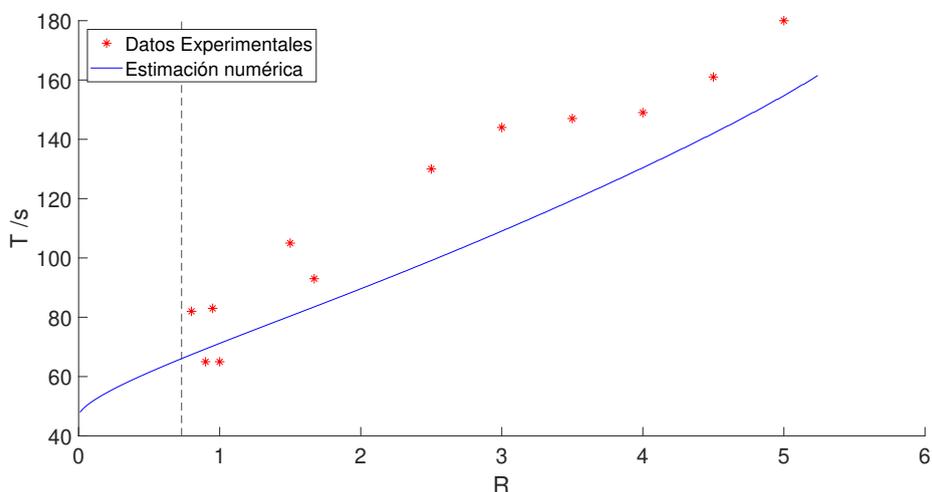


Figura 11: Ajuste de los datos experimentales y teóricos para $f = 0.77$.

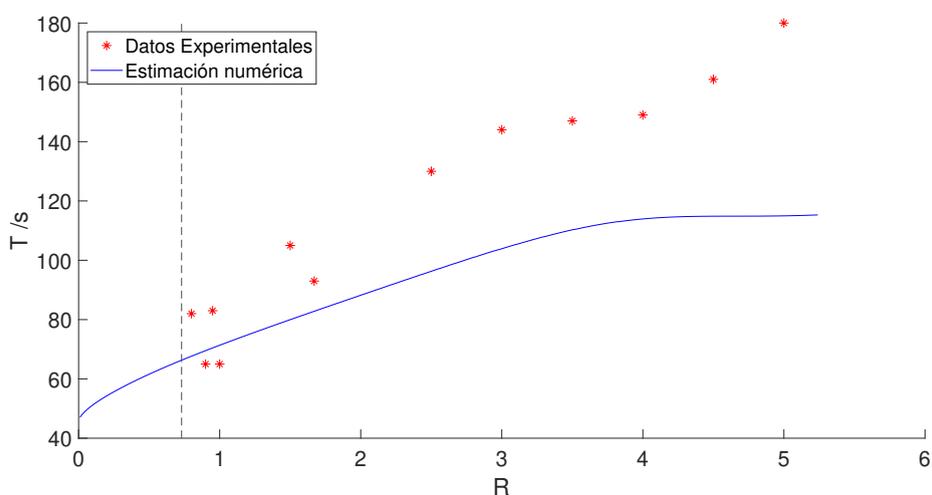


Figura 12: Ajuste de los datos experimentales y teóricos para $f = 1.57$.

Las gráficas obtenidas tras la resolución del sistema (2.17) y la superposición de los datos experimentales se muestran en las Figuras 11 y 12. Representada por una línea azul observamos la estimación numérica de los periodos en función de R , y, por asteriscos de color rojo se representan los periodos experimentales².

A simple vista destaca que, el ajuste de los datos será superior cuando $f = 0.77$ respecto al valor de $f = 1.57$. Efectivamente, el ECM para $f = 0.77$ es de 21 mientras que el ECM para $f = 1.57$ asciende hasta un valor de 45. En la línea de este razonamiento, se toma como **valor real del parámetro estequiométrico del modelo del Oregonator** $f = 0.77$. La estimación realizada del

²La línea discontinua que aparece en ambas gráficas representa el límite de solubilidad del bromato de potasio, por debajo de ese valor no es posible constatar resultados experimentales y teóricos

valor de f es coherente con los recogidos en la literatura puesto que, normalmente, los valores de f empleados no son superiores a la unidad.

Asimismo, si analizamos con detalle la Figura 11 se observa que, para valores de R cercanos a la unidad, que son normalmente los utilizados en la gran mayoría de publicaciones asociadas a la reacción BZ, el modelo predice de forma esperada los periodos, habiendo una distribución uniforme de los errores entorno al cero. No obstante, a medida que aumenta el valor de R el periodo teórico y el experimental se alejan considerablemente, siendo el experimental siempre mayor que el previsto, es decir, existe un sesgo. Esta tendencia puede tener un origen diverso debido a la sencillez del modelo. Para empezar, el Oregonator no permite recoger diversos factores que afectan al transcurso de la reacción, como el periodo de inducción previo a las primeras oscilaciones, es decir, el modelo no tiene en cuenta la posibilidad de que se formen otras especies bromadas del ácido malónico. Otra razón que justifica este sesgo es que, durante el desarrollo teórico, se haya considerado que ciertas concentraciones se mantienen constantes con el tiempo aunque trabajamos con un sistema abierto, donde se liberan, continuamente, los subproductos generados en cada ciclo de reacción (CO_2), sufriendo estas concentraciones una variación de mayor magnitud que la vaticinada por D. Elderson y R.J. Noyes en [10, 11]. En definitiva, el Oregonator solo proporciona una estimación correcta del periodo para valores bajos del parámetro R . Es más, si comparamos el registro de las oscilaciones para un valor de $R = 1$, representado en la Figura 7, y un valor superior como $R = 5$, mostrado en la Figura 13, se aprecia claramente que el número de oscilaciones y la calidad de las mismas decrece en función del aumento de R , puesto que la realidad para $R = 5.0$ es mucho más compleja que para $R = 1.0$ y un modelo simple, como es el Oregonator, no proporciona resultados de acuerdo con esta.

A pesar de todo, Oregonator es un modelo ampliamente utilizado, puesto que en la mayoría de los casos se proponen un conjunto de concentraciones iniciales que hacen que la relación entre el ácido malónico y el bromato se potasio sea cercana a uno, evitando, de esta forma, todos los problemas anteriormente indicados [9, 12, 15]. Efectivamente, si reducimos nuestros datos experimentales a los cercanos a un valor de R igual a la unidad, es decir, los datos recogidos en la Tabla 3 desde $R = 0.8$ hasta $R = 1.67$, comprobamos que el ECM desciende hasta un valor de 13.

De hecho, se podría obtener un ajuste aún mejor si sacrificamos la condición de que el modelo prediga bien el cambio de dinámica del sistema a cambio de obtener el valor de f que minimizar el ECM, es decir, si sobreajustamos los valores numéricos a los datos experimentales. Dados los valores

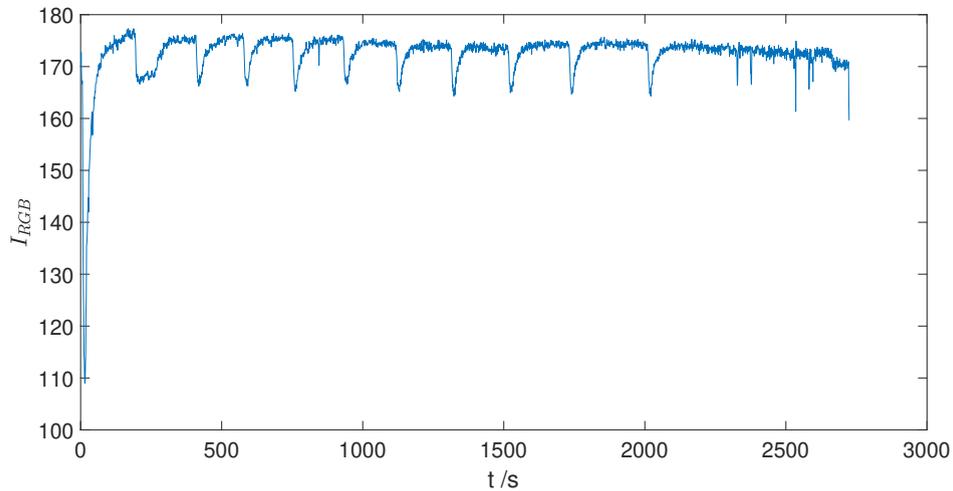


Figura 13: Registro de oscilaciones para $R = 5.0$.

de R cercanos a la unidad, para conocer el nuevo intervalo de posibles f que minimicen el ECM necesitaremos recurrir a la metodología anteriormente explicada, es decir, establecer una R_c , en este caso $R = 1.67$, y encontrar los dos valores de f a partir de la extrapolación en la Figura 3. Siguiendo este esquema el intervalo de f que se obtiene para minimizar ECM será $f = [0.5868, 2.1255]$. La

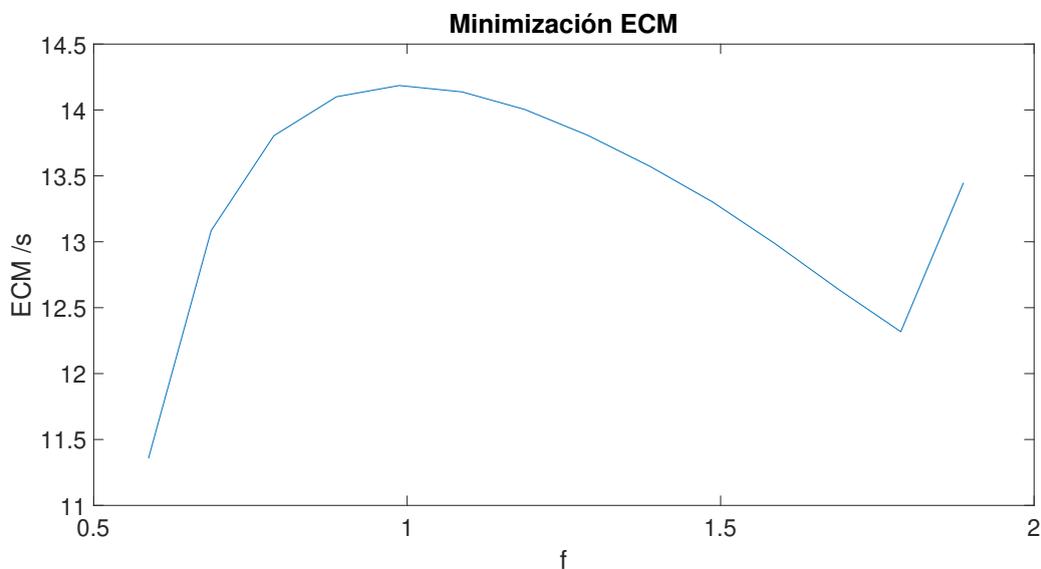


Figura 14: Minimización del ECM para el intervalo $f = [0.5868, 2.1255]$.

representación de ECM frente al valor de f recogida en la Figura 14 muestra claramente que el valor que minimiza el error, y por tanto, obtiene un mejor ajuste entre los datos experimentales y teóricos es el situado en el extremo inferior del intervalo, $f = 0.5868 \approx 0.6$. Si examinamos la forma de la curva del ECM, se aprecia un mínimo local en torno a $f \approx 1.7$ que puede estar relacionado con

un cambio de diferenciabilidad. Para valores de $f > 1$ existe un cambio brusco en la dinámica del sistema que indica que existe una bifurcación que el modelo de tres ecuaciones 2.17 sí predice pero no lo hace el de dos, A.6, es decir, el empleado para obtener el plano paramétrico f vs. R_c . La aparición de este tipo de irregularidades para $f > 1$ explica la extendida tendencia en la literatura del empleo de valores del factor estequiométrico del modelo del Oregonator rara vez superiores a la unidad. La mejora inmediata de este problema consistiría en hacer el análisis de estabilidad al sistema de tres ecuaciones como desarrolla J.D. Murray en [16], utilizando otros desarrollos matemáticos más avanzados.

5. Conclusiones

A lo largo de este Trabajo Fin de Grado se ha estudiado la cinética de una de las reacción químicas oscilantes más importantes, la reacción de Belousov-Zhabotinsky, que presentan cambios periódicos de color debido a la oxidación-reducción de las sales de cerio que se utilizan como catalizador.

Para llevar a cabo el estudio cinético de este sistema se ha considerado el mecanismo de 10 ecuaciones químicas planteado por R.J. Field, E. Körös y R.M. Noyes en 1972 [8] que, a pesar de no ser exacto, es el que presenta mayor reconocimiento de la comunidad científica internacional. A partir del mecanismo es posible extraer un modelo cinético más simple, pero que recoge la esencia del mecanismo, conocido como Oregonator. El modelo, que se reduce a 5 ecuaciones químicas y 3 ecuaciones cinéticas, se utiliza para conocer la variación de las concentraciones con el tiempo. De acuerdo con el análisis de estabilidad lineal bidimensional de las soluciones del Oregonator, se pudo predecir una condición para conocer la presencia o ausencia de oscilaciones químicas en función del cociente de las concentraciones iniciales relativas $R = B/A$, dónde B es la concentración de ácido malónico y A la concentración de bromato de potasio.

Sin embargo, a pesar del correcto ajuste del modelo Oregonator en la predicción de la dinámica del sistema hacia una región oscilante o de equilibrio químico, los experimentos llevados a cabo muestran que no vaticina de manera adecuada la variación del periodo de oscilación respecto a cambios en las concentraciones iniciales de A . En concreto, cuando el cociente $B/A \gg 1$, los resultados experimentales y numéricos presentan un sesgo que induce a pensar en la necesidad de un modelo más avanzado o que tenga en cuenta un mayor número de características de esta reacción. No obstante, para cocientes $B/A \approx 1$, el Oregonator proporciona un menor error entre resultados

experimentales y teóricos que además se minimiza para un valor del parámetro estequiométrico ajustable $f = 0.6$ por lo que este modelo sí que sirve, hasta cierto punto, como predictor en ese intervalo de concentraciones.

Finalmente cabe destacar que para la detección de las oscilaciones durante el proceso experimental se puso a punto un método de análisis no invasivo que deriva del tratamiento RGB del vídeo en que se registran las oscilaciones. A pesar de existir otras técnicas más extendidas, la tendencia actual a crear mecanismos de análisis sin interacción entre sistema y muestra ha sido el principal motivo del desarrollo de este tipo de metodología durante este trabajo, reportando resultados que se asemejan en gran medida a los obtenidos en la literatura.

Bibliografía

- [1] BELOUSOV, B.P. (1959). A periodic reaction and its mechanism. *Sborn. referat. radiat. med. Collection of abstracts on radiation medicine*): p. 145.
- [2] PRIGOGINE, I. & STENGERS, I. (1997). *The End of Certainty* (pp. 66-67) Free Press, New York, EEUU.
- [3] MARSHALL, M. (2021). These cellular clocks help explain why elephants are bigger than mice. *Nature* **592**: pp. 682-684.
- [4] DUTCHEN, S. (2020). Cellular clock regulating human spine development: In a first, researchers unveil stem cell models of human spine development. *Sciencedaily*.
- [5] FIELD, R.J.; KÖRÖS, E. & NOYES, R.M. (1972). Oscillations in chemical systems II: Thorough analysis of temporal oscillations in the bromate-cerium-malonic acid system. *Journal of American Chemical society* **94**(25): pp. 8649-8664.
- [6] FIELD, R.J. & SCHNEIDER, F.W. (1989). Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics. *Journal of Chemical Education*, **66**(3): pp. 195-204.
- [7] GYORGYI, L.; TURÁNYI T. & FIELD, F.J.(1990). Mechanistic details of the oscillatory Belousov-Zhabotinskii. *Journal of Physical Chemistry* **94**: pp. 7162-7170.
- [8] FIELD, R.J. & NOYES, M. (1974). Oscillations in chemical systems IV: Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *Journal of Chemical Physics* **60**(5): pp. 1877-1884.
- [9] PELLITERO, M.A.; LAMFUS, C.A & BERGE, J. (2013). The Belousov-Zhabotinskii Reaction: Improving the Oregonator Model with the Arrhenius Equation. *Journal of Chemical Education* **90**: pp. 82-89.
- [10] ELDERSON, D.; FIELD, R.J. & NOYES, R.M. (1995). Mechanistic details of the Belousov-Zhabotinskii oscillations. *International Journal of Chemical Kinetics* **7**: 417.
- [11] NOYES, R.M. (1996). Oscillations in chemical systems XII. Applicability to closed systems of models with two and three variables. *Journal of Chemical Physics* **64**: 1266.

- [12] PULLELA, S.P.; CRISTANCHO, D.; HE, P.; LUO, D.; HALL, K.R. & CHENG, Z. (2009). Temperature dependence of the oregonator model for the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**: pp. 4236-4243.
- [13] MAZZOTTI, M.; SERRAVALLE, G. & MORBIDELLI, M. (1993). Belousov-Zhabotinskii oscillations in a batch reactor. *Chemical Engineering Science* **49**(5): pp. 681-688.
- [14] FIELD, R.J. (1975). Limit cycle oscillations in the reversible Oregonator. *Journal of Chemical Physics* **63**: pp. 2289-2296.
- [15] BARZYKINA, I. (2020). Chemistry and Mathematics of the Belousov-Zhabotinski reaction in a school laboratory. *Journal of Chemical Education* **97**: pp. 1895-1902.
- [16] MURRAY, J.D. (2002). BZ Oscillating Reactions. En J.D. Murray, *Mathematical Biology I: An Introduction*, 3ª edición (pp. 257-276). Springer-Verlag, Nueva York, EEUU.
- [17] TYSON, J.J. (1976). *The Belousov-Zhabotinskii Reaction, Lecture Notes on Biomathematics* **10** Springer-Verlag, New York, EEUU.
- [18] TYSON, J.J. (1982). Scaling and reducing the Field-Körös-Noyes mechanism of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of Physical Chemistry* **86**: pp. 3006-3012.
- [19] LOTKA, A.J. (1910). Contribution to the Theory of Periodic Reactions. *Journal of Physical Chemistry* **14**: pp. 271-274.
- [20] PRIGOGINE, I. & LEFEBVER, R. (1968). Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems II. *Journal of Chemical Physics* **48**(4): pp. 1695-1700.
- [21] ELSGOLTS, L. (2004). *Differential equations and the calculus of variations* University Press of the Pacific, Honolulu, EEUU.

A. Análisis de estabilidad lineal del Oregonator

Para un tratamiento teórico más eficiente del sistema de ecuaciones cinéticas del Oregonator (2.17), es conveniente efectuar una adimensionalización de las variables que reduzca el número de parámetros independientes en las ecuaciones. La adimensionalización más ampliamente aceptada en la literatura especializada es la propuesta por J.J. Tyson en [17, 18],

$$x = \frac{X}{X_0}, \quad y = \frac{Y}{Y_0}, \quad z = \frac{Z}{Z_0} \quad \text{y} \quad \tau = \frac{t}{t^*}, \quad (\text{A.1})$$

siendo

$$X_0 = \frac{k_3 A}{2 k_4}, \quad Y_0 = \frac{k_3 A}{k_2}, \quad Z_0 = \frac{(k_3 A)^2}{k_4 k_5 B} \quad \text{y} \quad t^* = \frac{1}{k_5 B}. \quad (\text{A.2})$$

Una vez efectuado este cambio de variables, el sistema (2.17) adquiere la forma adimensional

$$\begin{cases} \epsilon \frac{dx}{d\tau} = qy - xy + x(1 - x), \\ \delta \frac{dy}{d\tau} = -qy - xy + fz, \\ \frac{dz}{d\tau} = x - z, \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

donde se han definido los nuevos parámetros del sistema como

$$\epsilon = \frac{k_5 B}{k_3 A}, \quad \delta = \frac{2k_4 k_5 B}{k_2 k_3 A}, \quad \text{y} \quad q = \frac{2k_1 k_4}{k_2 k_3}. \quad (\text{A.4})$$

Una vez derivadas las ecuaciones cinéticas (A.3) y antes de comenzar con el análisis cuantitativo del modelo, es importante recalcar que, a diferencia de modelos clásicos como el de Lotka, [19], o el Brusselator, [20], el sistema (A.3) posee la desventaja de involucrar tres, y no solamente dos, intermedios de reacción. En efecto, la existencia de dinámicas caóticas y otras estructuras no lineales, cuya existencia queda excluida en el caso de dos dimensiones, complica el estudio analítico de órbitas periódicas en sistemas tridimensionales. Afortunadamente, para los valores estándar de las constantes cinéticas involucradas en el Oregonator dadas por Pullé et. al en [12] se tiene que $\delta \sim 10^{-4} \ll \epsilon \sim 10^{-2} \ll 1$ y, por lo tanto, es legítimo considerar el término izquierdo de la segunda ecuación de (A.3) igual a 0 de forma que se puede despejar

$$y_{ss}(\tau) = \frac{fz(\tau)}{q + x(\tau)}. \quad (\text{A.5})$$

Este procedimiento estándar se conoce en la literatura como **aproximación de estado quasi-estable** y consiste en asumir que la variable $y(\tau)$, asociada a la concentración de Br^- , sufre una variación tan rápida que su valor instantáneo vendrá en todo momento dado por el valor de las variables $x(\tau)$ y $z(\tau)$. Así, sustituyendo (A.5) en el sistema (A.3) obtenemos una reducción efectiva del Oregonator a un sistema con únicamente dos variables independientes,

$$\begin{cases} \epsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) - fz \frac{x-q}{x+q}, \\ \frac{dz}{d\tau} = x - z. \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Para proceder a su análisis de estabilidad lineal, es conveniente reescribir el sistema (A.6) en notación matricial como

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} = F(\mathbf{r}; \epsilon, q, f), \quad (\text{A.7})$$

donde $\mathbf{r}(\tau) = (x(\tau), z(\tau))^T \in \mathbb{R}^2$ y $F: \mathbb{R}^2 \times \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^2$ viene dada por

$$F(\mathbf{r}; \epsilon, q, f) = \begin{pmatrix} \epsilon^{-1} \left(x(1-x) - zf \frac{x-q}{x+q} \right) \\ x - z \end{pmatrix}. \quad (\text{A.8})$$

Como ya hemos comentado, el primer paso para el análisis del sistema (A.7) es conocer sus **puntos de equilibrio**. Los puntos de equilibrio de un sistema dinámico son, en efecto, las soluciones más sencillas ya que se corresponden con soluciones constantes para las que no existe ningún tipo de variación temporal, es decir, se corresponden con aquellos puntos \mathbf{r} para los que $F(\mathbf{r}; \epsilon, q, f) = 0$. Así, teniendo en cuenta la forma específica de (A.8), los puntos de equilibrio del Oregonator son,

$$\mathbf{r}_0 = (0, 0)^T, \quad \text{y} \quad \mathbf{r}_1 = (x_1, x_1)^T, \quad (\text{A.9})$$

con

$$x_1 = \frac{(1-f-q) + \sqrt{(1-f-q)^2 + 4q(1+f)}}{2} > 0. \quad (\text{A.10})$$

Como podemos observar, el punto de equilibrio \mathbf{r}_0 carece por completo de sentido químico, mientras que \mathbf{r}_1 se corresponde con la intuición clásica de equilibrio químico en el que el sistema tiende a una concentración constante de ambos reactivos. Teniendo esto en cuenta, para garantizar la existencia de soluciones oscilatorias en el sistema debemos exigir que estos dos puntos de equilibrio sean inestables. Para estudiar la estabilidad lineal de estos puntos, consideraremos \mathbf{r}^* un punto de

equilibrio genérico y representaremos $F(\mathbf{r}; \epsilon, q, f)$ en torno a \mathbf{r}^* por medio de su desarrollo de Taylor a primer orden,

$$F(\mathbf{r}; \epsilon, \delta, q) \approx F(\mathbf{r}^*; \epsilon, \delta, q) + \mathcal{J}_F(\mathbf{r}^*; \epsilon, \delta, q) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}^*) = \mathcal{J}_F^* \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}^*), \quad (\text{A.11})$$

donde $\mathcal{J}_F^* = \mathcal{J}_F(\mathbf{r}^*; \epsilon, \delta, q)$ representa la matriz jacobiana de F evaluada en \mathbf{r}^* y el término de orden cero se desvanece de la segunda a la tercera igualdad por ser \mathbf{r}^* ser un punto de equilibrio y entonces $F(\mathbf{r}^*; \epsilon, q, f) = 0$. Dada la aproximación (A.11), que es siempre válida en un entorno suficientemente pequeño del punto \mathbf{r}^* , el sistema (A.7) queda reescrito como

$$\frac{d\mathbf{r}}{d\tau} = \mathcal{J}_F^* \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}^*). \quad (\text{A.12})$$

Ahora bien, es sabido que las soluciones de un sistema lineal como (A.12) serán, siempre que la matriz \mathcal{J}_F^* admita una forma diagonal, de la forma, [21],

$$\mathbf{r}(\tau) = \mathbf{r}^* + C_1 e^{\lambda_1 \tau} \psi_1 + C_2 e^{\lambda_2 \tau} \psi_2, \quad (\text{A.13})$$

donde $\lambda_{1,2}$ son los valores propios de la matriz \mathcal{J}_F^* , $\psi_{1,2}$ son sus vectores propios asociados y C_1, C_2 son constantes reales arbitrarias, si los valores propios de \mathcal{J}_F^* son reales; o de la forma,

$$\mathbf{r}(\tau) = \mathbf{r}^* + e^{\alpha\tau} [C_1 (\text{Re}(\psi) \cos(\beta\tau) - \text{Im}(\psi) \sin(\beta\tau)) + C_2 (\text{Im}(\psi) \cos(\beta\tau) + \text{Re}(\psi) \sin(\beta\tau))], \quad (\text{A.14})$$

donde $\lambda_{\pm} = \alpha \pm i\beta$ son los valores propios de la matriz \mathcal{J}_F^* , ψ es el autovector asociado a uno de ellos y C_1, C_2 son constantes reales arbitrarias, si los valores propios de \mathcal{J}_F^* son complejos. De este modo, es obvio que el punto de equilibrio \mathbf{r}^* será **estable**, y atraerá la dinámica a su alrededor, si la parte real de todos los valores propios de la jacobiana del sistema es negativa, y será **inestable**, y las soluciones a su alrededor no tenderán hacia él, si existe al menos un valor propio con parte real no negativa.

A continuación, dado que \mathcal{J}_F^* es una matriz 2×2 , se puede comprobar que su **polinomio característico**, del cual serán raíces los valores propios de la matriz, puede escribirse como

$$\lambda^2 - \text{tr}(\mathcal{J}_F^*)\lambda + \det(\mathcal{J}_F^*) = 0, \quad (\text{A.15})$$

donde $\text{tr}(\mathcal{J}_F^*)$ corresponde a la traza de la matriz y $\det(\mathcal{J}_F^*)$ a su determinante. Así, empleando

el conocido **criterio de Routh-Hürwitz**, [21], sabremos que las partes reales de todas las raíces de (A.15), es decir, de todos los valores propios de \mathcal{J}_F^* , serán negativas siempre que $\text{tr}(\mathcal{J}_F^*) < 0$ y $\det(\mathcal{J}_F^*) > 0$.

En nuestro caso particular, el sistema (A.7) posee dos puntos de equilibrio positivos: $\mathbf{r}_0 = (0, 0)^T$ y $\mathbf{r}_1 = (x_1, x_1)^T$ con x_1 dado por (A.10). Para \mathbf{r}_0 , la jacobiana del sistema adquiere la forma,

$$\mathcal{J}_F^* = \begin{pmatrix} \epsilon^{-1} & \epsilon^{-1}f \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{A.16})$$

con $\det(\mathcal{J}_F^*) = -\epsilon^{-1}(1 + f) < 0$ y, en consecuencia, este punto será siempre inestable. Esto es importante porque, como ya comentamos anteriormente, el punto de equilibrio \mathbf{r}_0 carece de sentido químico y es crucial que la dinámica del Oregonator no pueda en ningún momento tender hacia él.

Por su parte, la jacobiana del sistema en el punto de equilibrio \mathbf{r}_1 toma la forma,

$$\mathcal{J}_F^* = \begin{pmatrix} \epsilon^{-1} \left(1 - x_1 \left(2 + \frac{2fq}{(x_1+q)^2} \right) \right) & -\frac{\epsilon^{-1}f(x_1-q)}{x_1+q} \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (\text{A.17})$$

Así, podemos comprobar que, para todo valor de los parámetros del modelo,

$$\det(\mathcal{J}_F^*) = \frac{x_1^2 + 2qy_{ss} + qx_1}{\epsilon(q + x_1)} > 0, \quad (\text{A.18})$$

donde el valor de y_{ss} viene dado por (A.5). Por lo tanto, el criterio de Routh-Hürwitz nos asegura que el punto de equilibrio \mathbf{r}_1 será linealmente inestable siempre que la traza,

$$\text{tr}(\mathcal{J}_F^*) = \epsilon^{-1} \left(1 - x_1 \left(2 + \frac{2fq}{(x_1+q)^2} \right) \right) - 1, \quad (\text{A.19})$$

sea de signo positivo. Es decir, siempre que,

$$\epsilon < \epsilon_c(q, f) = 1 - x_1 \left(2 + \frac{2fq}{(x_1+q)^2} \right), \quad (\text{A.20})$$

el punto de equilibrio \mathbf{r}_1 será inestable y, entonces, la presencia de oscilaciones químicas en el Oregonator será posible. Sin embargo, el análisis efectuado hasta el momento no garantiza la existencia de una órbita periódica en el sistema que capture la dinámica repelida por los puntos de equilibrio.

B. Códigos de MATLAB

En este apéndice se presentan todos los códigos de MATLAB utilizados en el transcurso del trabajo en la determinación de los periodos experimentales así como en la resolución numérica de las ecuaciones del Oregonator. Cabe destacar que se han sustituido los nombres de los archivos .txt por nombres genéricos por lo que, tal y como se presentan los códigos, no son funcionales. Los vídeos y datos necesarios para la funcionalización de los siguientes códigos quedan a disposición del lector bajo demanda a la autora³.

```
1 %Programa 1.
2 clear all; close all; format all;
3
4 %Comandos ejecutables.
5 BZ=VideoReader('BZ_5_Ce4_23.03.21.mp4');
6 nframes=BZ.numFrames;
7 i=1; BLUE=[];
8 for ii=1:30:nframes
9     img=read(BZ,ii);
10    subA=img(1200:1250,550:600,:);
11    B=subA(:,:,3);
12    BLUE(1,ii)=i; BLUE(2,ii)=mean2(B);
13    i=i+1;
14 end
15 %Representamos gráficamente la oscilación.
16 plot(BLUE(1,:),BLUE(2,:))
17 %Guardamos los datos de la oscilación en un archivo .txt
18 Archivo = fopen('nombre_archivo.txt','w');
19 fprintf(Archivo, '%4.8g %4.8g \n', BLUE);
20 fclose(Archivo);
```

```
1 %Programa 2.
2 clear all; close all; format all;
3
4 %Lectura de los datos desde el archivo .txt generado en el Programa 1.
5 Archivo=fopen('BZ_1_Ce4_23.03.21.txt','r');
6 BLUE=fscanf(Archivo,'%g',[2,Inf]);
7 fclose(Archivo);
8
9 %Comandos ejecutables.
10 lim=370;
```

³UO259311@uniovi.es

```

11 BLUE(2,:) = smooth(BLUE(1,:),BLUE(2:),'moving');
12 signal = zeros(2,length(BLUE(2,:))-1);
13 k=1;
14 M = (max(BLUE(2,lim:end))+ min(BLUE(2,lim:end)))/2;
15 for i = lim:900
16     if (BLUE(2,i) > M && BLUE(2,i+1)<= M )
17         signal(1,i)=1;
18         Tiempo(k)=BLUE(1,i)
19         k=k+1;
20     end
21 end
22
23 %%Calculamos el periodo y el error del periodo.
24 for i=1:length(Tiempo)-1
25     Periodo(i)=Tiempo(i+1)-Tiempo(i);
26 end
27 T=mean(Periodo)
28 sT=std(Periodo)
29
30 %%Representamos gráficamente tanto la oscilación como el conteo bajadas de intensidad.
31 subplot(2,1,1)
32 plot(BLUE(1,:),BLUE(2,:))
33 hold on
34 plot([0,BLUE(1,end)], [M,M], '--k')
35 hold off
36 subplot(2,1,2)
37 plot(BLUE(1,1:end-1),signal(1,:),'-k')

```

```

1 %%Programa 3.
2 clear all; close all; format all; tic
3
4 %%Comandos ejecutables
5 q=8e-4; x_0=[0.01;0.01;0.01]; f = [1.57];
6 figure(1)
7 hold on
8 for k=1:length(f)
9     for j=1:472;
10         %%Resolvemos numéricamente las ecuaciones para cada R.
11         R(j)=0.01*j;
12         t=[]; y=[]; Z=[];
13         Tiempo=[]; Periodo=[];
14         epsilon=0.1*R(j); delta=(4e-3)*epsilon;
15         F=@(t,x) [(1/epsilon).*(q*x(2)-x(1).*x(2)+x(1).*(1-x(1)));
16                 (1/delta).*(-q.*x(2)-x(1).*x(2)+f(k).*x(3));
17                 x(1)-x(3)];
18         [tau,y]=ode45(F,[0,500],x_0); y=y.'; Z=y(3,:);

```

```

19     t=(1/0.1)*tau;
20
21     %Calculamos el periodo de la oscilación numérica.
22     k=1; M = (max(Z)+ min(Z))/2;
23     signal=zeros(2,length(Z)-1);
24     for i = 1:length(Z)-1
25         if (Z(i) > M && Z(i+1) <= M )
26             signal(1,i)=1;
27             Tiempo(k)=t(i);
28             k=k+1;
29         end
30     end
31
32     for i=2:length(Tiempo)-1
33         Periodo(i)=Tiempo(i+1)-Tiempo(i);
34     end
35     T(j,k)=mean(Periodo);
36 end
37 %Representamos gráficamente los periodos numéricos obtenidos para cada R.
38 plot(R,T)
39 xlabel('R')
40 ylabel('Periodo/s')
41 end
42 hold off
43 toc
44
45 % Guardamos los datos de periodo teórico en un archivo .text.
46 Guardar(:,1)=R;
47 for k=1:length(f)
48     Guardar(:,k+1)=T(:,k);
49 end
50 Guardar=Guardar.';
51 Archivo=fopen('Periodo_Numerico_1.57.txt','w');
52 fprintf(Archivo,'%4.8g %4.8g',Guardar);
53 fclose(Archivo);

```

```

1 % Programa 4
2
3 clear all; close all;
4
5 % Lectura de los datos desde el archivo .txt generado en el Programa 3:
6 % Lectura de Datos
7 Archivo=fopen('Periodo_Numerico.txt', 'r');
8 PerNum=fscanf(Archivo,'%g',[2,Inf]);
9 fclose(Archivo);
10

```

```

11 % Valores del periodo experimental para cada R, con sus correspondientes errores.
12 R = [0.8,0.9,0.95,1,1.5,1.67,2.5,3,3.5,4,4.5,5];
13 T = [82,65,83,65,105,93,130,144,147,149,161,180];
14 errorT = [5,4,8,3,6,3,6,6,7,8,7,10];
15
16 % Cálculo ECM
17 Per=@(RR) interp1(PerNum(1,:),PerNum(2,:),RR,'spline');
18 ECM=0;
19 for i=1:length(R)
20     ECM=ECM+(Per(R(i))-T(i)).^2;
21 end
22 ECM=sqrt(ECM/length(R))
23
24 errorbar(R,T,errorT,'k','MarkerSize',1)
25 hold on
26 p1=plot(R,T,'*r','MarkerSize',8);
27 p2=plot(PerNum(1,:),PerNum(2,:),'b');
28 xline(0.73, '--k')
29 legend([p1,p2], 'Datos Experimentales', 'Estimación numérica', 'location', 'northwest')
30 xlabel('R=[Ac. M]/[BrO_3^-]')
31 ylabel('T /s')
32

```

```

1 % Programa 5 : Apéndice de estabilidad lineal
2
3 clear all; close all; format long
4
5 % Comandos ejecutables
6 q = 8e-4;
7 f = 0.5:0.01:2.4;
8 x_s = @(F) (1/2)*((1-q-F)+ ((1-q-F).^2+4*q*(1+F)).^(1/2));
9 r_c = @(F) 10*(1-x_s(F)).*(2 + ((2*F*q)./(x_s(F)+ q).^(2))));
10
11 % Representamos gráficamente la R_c frente al parámetro f
12 plot(f,r_c(f))
13 axis([0,2.5,0,10])
14 xlabel('f')
15 ylabel('R_c')
16
17 % Cálculo de los puntos de corte de R con el curva R_c
18 R=1.67; semilla = 2.3;
19 fzero(@(F) r_c(F) - R,semilla)

```