

OSZILAZIO KIMIKOAK

ISSA A. KATIME eta J. A. PEREZ ORTIZ

Makromolekulen Propietate Termodinamikoak Disoluzioan aztertzeke Taldea

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA. P. K. 644 BILBO

SUMMARY: In this paper we show the theoretical background, and some mechanisms of oscillating systems. Specially, the Lotka-Volterra's model has been analyzed.

sarrera

Azken dekadetan oszilazio kimikoen gaiak aurrerapen handia izan du bai sortu duen interesegatik eta baita ere bere ikerkuntzak izan duen garapenagatik. Garai batean, oszilazioen existentzia ere zalantzan jartzen zen eta hauen ondorio ziren fenomenoak hauts-partikula txikiei le-

poratzen zitzaizkien. Orain, oszilazioak azaltzeko eredu matematiko asko daude eta gai honi buruz Nazioarteko Kongresuak biltzen dira.

Gorakada honen kausa, gaiaren interes teorikoan eta bere garrantzi praktikoan datza: "Ordulari biologikoak" edo "Biorritmoak" bezalako kontzeptuak, eguneroko

aztergaiak dira. Beren oinarria, oszilazio kimikoak dira eta (ikusiko dugunez) eredu hauek oreka ekologiko bat erreprenta dezakete behar bada.

Artikulu honetan, erreakzio kimiko bat teorikoki aztertzeko erabidearen oinarriak erakutsi nahi ditugu.

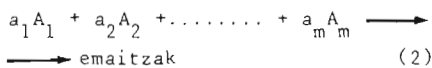
erreakzioaren mekanismoa.

egoera geldikorra

Erreakzio batean, substantzia baten (A_n substantziarena, adibidez) kontzentrazioa, $|A_n|$, denborarekin aldatzen da. Erreakzioaren abiadura, kontzentrazioaren deribatua denborarekiko da:

$$v_{A_n} = \frac{d|A_n|}{dt} \quad (1)$$

Erreakzio bakun batean,



abiadura honela adieraz daiteke:

$$\frac{d|A_n|}{dt} = \pm a_n \cdot k |A_1|^{a_1} \cdot |A_2|^{a_2} \dots \dots \dots |A_m|^{a_m} \quad (3)$$

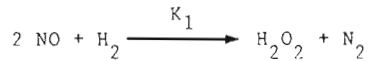
" A_n " erreakzionatzaile bat denean, (-) zeinua ipintzen da, erre

akzionatzaileak desagertu egiten direlako; eta " A_n " emaitza bat denean, (+) zeinua hartzen da, erreakzioan emaitzak agertu egiten direlako. (3) ekuazioan, "K" konstante zinetikoa da, tenperaturarekin aldatzen dena eta $a_1, a_2, \dots, a_m, a_n, A_1, A_2, \dots, A_m, A_n$ substantzien koefiziente estekiometrikoak dira.

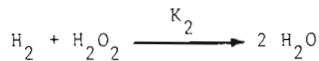
Erreakzio gutxi dira bakunak. Adibidez,



Erreakzio hau etapa bitan iragan daiteke:



eta gero,



Honela, erreakzio konplexua, etapa bakun batzutan zati dezakegu. Etapa horiek, erreakzioaren mekanismoa dira. Erreakzio honetan, adibidez:

$$v_{\text{H}_2} = \frac{d|H_2|}{dt} = -K_1 |NO|^2 |H_2| - K_2 |H_2| |H_2O_2|$$

Hau, denborarekiko balantze bat da

Mekanismoetan, substantzia asko agertzen dira. Batzuk ez dira ez erreakzio orokorreko erreakzionatzaileak ezta emaitzak ere; hauei tarteko produktuak esaten zaie. Erreakzio honetan, H_2O_2 tarteko bat da. Tartekoentzat ere denborarekiko balantzeak egin daitezke; adibidez, H_2O_2 -arentzat:

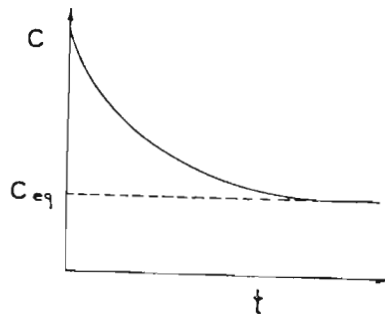
$$\frac{d|H_2O_2|}{dt} = K_1|NO|^2|H_2| - K_2|H_2||H_2O_2|$$

Erreakzio batean erreakzionatzaile baten denborarekiko kontzentrazioa (C) bada, C_{eq} balio baterantz doala ikusiko duqu, eta balio hori lortuz gero erreakzioak ez duela jarraitzen; orekara heldu da (1. irudia). Orduan erreakzionatzailearen denborarekiko balantzea zero da: erreakzio zuzenaren abiadura eta alderantzizkoarena, berdinak dira

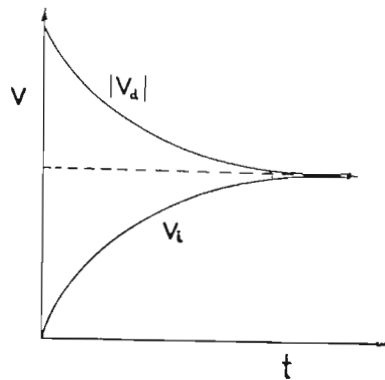
$$|v_d| = v_i = v (\neq 0)$$

$|v_d|$ eta v_i abiadurak, orekan, v balio batera heltzen dira. Orokorki, $v \neq 0$, denean "oreka dinamiko bat" dela esaten da. (2. irud)

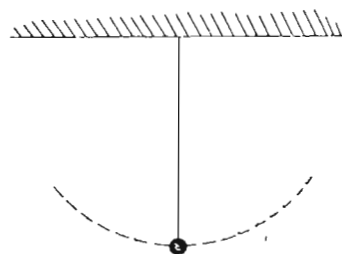
Sistema fisiko batzutan ere badaude oreka-baldintzak. Adibidez, pendulu bat orekan dago bere bideko punturik baxuenean da



1. Irudia



2. Irudia



3. Irudia

goenean.

Posizio honetatik aldentzen badugu, pendulua igon egingo da eta gero, orekarantz itzuliko da berriro jaitsiz. Baina berriro orekan dagoenean, inertziagatik igoten jarraituko du beste alderantz; honela oszilazio bat eduki dugu. (3. irudia)

Honelako oszilazioak ezin dira eman sistema kimiko batean sistemak ez bait du gaindituko oreka-posizioa, orekara itzultzean. Oreka kimiko baten perturbazioa orekara itzuliko da monotonoki oreka inguruan ezin bait da oszilaziorik izan.

Horregatik, orekatik kanpo gaudela suposatu beharko dugu. Oszilazio kimikoak emateko gai diren mekanismoek ez dute alderantzizko erreakziorik ematen: etapak, erreakzio osoak dira gutxi gora behera.

Orekaren inguruan ezin da oszilaziorik izan: baina "egoera geldikor" baten inguruan izan daitezke.

Egoera geldikorra, tarteko produktuen oreka bat da. Tartekoen balantze-ekuazioak zeroarekin berdintzen baditugu, ekuazio-sistema

bat aterako dugu; eta sistema horretatik, tartekoen "egoera geldikor" kontzentrazioak lortuko ditugu.

Oszilazio kimikoen mekanismoen teoriek, normalki bi aldagai erabiltzen dituzte: bi tartekoren kontzentrazioak. X eta Y tartekoen balantze-ekuazioak, $|X|$ eta $|Y|$ -ren funtzioak izango dira

$$\left. \begin{aligned} \frac{d|X|}{dt} &= f_x(|X|, |Y|) \\ \frac{d|Y|}{dt} &= f_y(|X|, |Y|) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$|X|_0$ eta $|Y|_0$, "egoera geldikor" kontzentrazioak lortzeko, sistema hau askatu behar dugu:

$$\left. \begin{aligned} f_x(|X|_0, |Y|_0) &= 0 \\ f_y(|X|_0, |Y|_0) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Beraz, $|X|$ eta $|Y|$ honela idatzi ditzakegu:

$$\left. \begin{aligned} |X| &= |X|_0 + x(t) \\ |Y| &= |Y|_0 + y(t) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

non $x(t)$ eta $y(t)$ egoera geldikorreko perturbazioak bait dira. Orduan, balio hauek (4) sistemara eramango ditugu. (5) ekuazioan, $x(t)$ edo $y(t)$ ez daukaten terminoek

elkar ezabatzen dute. Gainera, perturbazioetan bigarren ordeneko (edo bigarren ordena baino altuagoko) terminoak (adibidez, xy , edo x^2y , etab.... dauzkaten terminoak) -arbuia ditzakegu, bigarren edo bigarrena baino orden handiagoko infinitesimoak direlako. Ondorioz, honela idatziko dugu sistema:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= cx + gy \\ \frac{dy}{dt} &= ax + by \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

non a, b, c eta g konstanteak bait dira. Orain bi ekuazio diferentzial ditugu. (7) sistema askatzen badugu, $x(t)$ eta $y(t)$ lortuko ditugu.

Liapunov-ek frogatu zuenez, hauxe da diskriminantea:

$$\Delta = (b - c)^2 + 4ag < 0 \quad (8)$$

Diskriminantea negatiboa denean, $x(t)$ eta $y(t)$ aldizkako funtzioak dira denborarekiko; sistema kimikoan, aldizkako perturbazioak izan daitezke: oszilazio mantenduak (anplitudea konstantea da); $(b+c) < 0$ negatiboa denean, oszilazioak libreak dira (beren anplitudea txikituz doa):

$$A = A^0 \cdot \exp\left(-\frac{b+c}{t}\right) \quad (9)$$

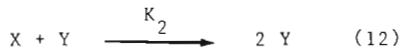
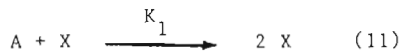
Oszilazioaren periodoa hauxe da:

$$\tau = \frac{4\pi}{\sqrt{-\Delta}} \quad (10)$$

Periodoa berdina da $x(t)$ eta $y(t)$ -rentzat. Orain, analisi honen aplikazioaren adibide bat azalduko dugu.

lotka-volterra-ren mekanismoa

Lotka-k 1920an eta Gero 1931an Volterra-k, mekanismoa hau proposatu zuten:



guztiak baturik $A \longrightarrow P$ erreakzio orokorra ematen dute. X tartekoaren denborarekiko balantzea, hauxe izango da:

$$\begin{aligned} \frac{d|X|}{dt} &= 2K_1|A||X| - K_1|A||X| - K_2|X||Y| = \\ &= K_1|A||X| - K_2|X||Y| \end{aligned} \quad (14)$$

Y tartekoaren denborarekiko ba-

lantzea hauxe da:

$$\begin{aligned} \frac{d|Y|}{dt} &= 2K_2 |X| |Y| - K_2 |X| |Y| - K_3 |Y| = \\ &= K_2 |X| |Y| - K_3 |Y| \end{aligned} \quad (15)$$

egoera geldikorreko baldintzak hauek dira,

$$\left. \begin{aligned} K_1 |A| |X|_0 - K_2 |X|_0 |Y|_0 \\ K_2 |X|_0 |Y|_0 - K_3 |Y|_0 = 0 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

emaitza hauek lortu ditugu:

$$\begin{aligned} |X|_0 &= \frac{K_3}{K_2} \\ |Y|_0 &= \frac{K_1}{K_2} |A| \end{aligned} \quad (17)$$

Erreakzio orokorraren abiadura

$$\frac{d|P|}{dt} = K_3 |Y| \quad (18)$$

izango da, eta egoera geldikorreko abiadura, $K_3 |Y|_0 = K_1 K_3 |A| / K_2$ izango da.

Orain $|X| = |X|_0 + x(t)$, $|Y| = |Y|_0 + y(t)$ berdintzak, denbora rekiko balantzeetara eramango ditugu:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (|X|_0 + x) \left[K_1 |A| - K_2 (|Y|_0 + y) \right] = \\ &= (|X|_0 + x) \left[K_1 |A| - K_2 |Y|_0 - K_2 y \right] = \\ &= (|X|_0 + x) (-K_2 y) \end{aligned}$$

-170-

(17) ekuazioak dioenez $K_1 |A| = K_2 |Y|_0$ eta beraz:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (|X|_0 + x) (-K_2 y) = \\ &= -K_2 |X|_0 y - K_2 x y = -K_2 |X|_0 y \end{aligned}$$

xy bigarren ordeneko infinitesimoa delako.

Era berdinean:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= (|Y|_0 + y) K_2 (|X|_0 + x) - K_3 = \\ &= (|Y|_0 + y) (K_2 |X|_0 - K_3 + K_2 x) \end{aligned}$$

(17) ekuazioak esaten duenez $K_2 |X|_0 = K_3$, beraz:

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= (|Y|_0 + y) K_2 x = K_2 |Y|_0 x + \\ &+ K_2 x y = K_2 |Y|_0 x \end{aligned}$$

(xy berriro arbuaiatu dugu, bigarren ordeneko infinitesimoa delako). Beraz, zera lortu dugu:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -K_2 |X|_0 y = -K_2 y \\ \frac{dy}{dt} &= K_2 |Y|_0 x = K_1 |A| x \end{aligned} \quad (19)$$

Sistema hau, (7) bezalakoa da; $a = K_1 |A|$, $b = 0$, $c = 0$, $g = -K_3$. Diskriminantea $\Delta = -4K_1 K_3 |A| < 0$ da; beti, negatiboa da, eta horregatik, mekanismo honekin, beti izan

go dira oszilazio kimikoak, eta oszilazio horiek, $b+c = 0$ denez gero, mantenduak izango dira. Periodoa $\tau = 2\pi / \sqrt{K_1 K_3 |A|}$ izango da:

Lotka eta Volterra-k eredu hau proposatu zuten egoera ekologiko bat errepresentatzeko. "A", barazkiak dira "X", espezie belarjale bat, eta "Y" espezie haragijale bat. (12) etapan, abere belarjalearen masaren gehitzea ikus dezakegu; eta (14) etapan, abere haragijalearen hiltzea zahartzarogatik adierazten da. Oszilazioek, bi espezieen populazioak, egoera egonkorraren inguruan oszilatzen ari direla adierazten dute. Hau, oreka ekologiko bat da.

Kanpoko faktoreek, adibidez Gizonak (belarjaleak eta haragijaleak hil eta janez), oreka hori apur dezakete.

beste adibide batzuk

Lotka-Volterra-ren ereduak, mekanismo oso erraz bat da. Hau baino mekanismo konplikatuagoak ere badaude. Lotka-Volterra-ren mekanismoan beti agertzen dira oszilazioak; beste mekanismo batzutan aldiz, erreakzionatzailearen kon-

tzentrazioak balio kritiko bat baino gutxiago duenean bakarrik agertzen dira oszilazioak: honegatik, "indukzio-denbora" bat dago, kontzentrazioa balio horretaraino txikitu arte.

Oszilazioa duen erreakzio aztertutena, Belousov-en erreakzioa da; Zhabotinskiy-k, eta beranduago Field-ek eta Noyes-ek (Oregoneko Unibertsitatean) erreakzio hau aztertutute. Erreakzio honetan azido bromomalonikoak eta bromatoak, Ce^{3+} -arekin, erreakzionatzen dute. Field-ek, Koros-ek eta Noyes-ek mekanismo bat proposatu dute, Belousov-en erreakzioa azaltzeko; "Oregonator" mekanismoa deitzen da, eta konplikatu samarra da, hiru aldagai erabiltzen dituelako.

Agitazioz gertatzen den erreakzioan (adibidez, erreakzionatzaileak eraginez nahasten direnean denboraren koordinatu zinetikoa, espazioaren koordinatua izatera pasatzen da. Adibidez: automobilaren lantegian, automobilaren piezak leku berdinean baina une desberdinetan muntatuzakegu; edo "muntai kate" batetan, leku desberdinetan baina une berdinean muntatuzakegu. Lehen kasuan, automobilaren muntaketa denborarekiko ikusiko dugu; bigarrean, muntai katearen espazioarekiko aurrera-

tzea.

Honela, sistema dinamikoetan oszilazio kimikoak ez dira denboran zehar gertatzen, espazioan zehar baizik: "kontzentrazioaren uhinak" nahastean hedatzen dira.

Belousov-en erreakzioaren moldaketa bat, sistema dinamiko batean, kolore aldaketa ikusgarriak sortaraztea da. Horregatik "semaforo kimikoa" esaten zaio erreakzio horri.

Organismo bizietan espazio-uhinak ere badaude organismo leku batetik beste leku batera "komunikatzaile kimiko" baten transferentziaren bidez, zelularteko komunikazioa gertatzen da.

Bray-ren erreakzioa (I_2 -ak eragindako H_2O_2 -aren desoreka) ere aztertuta da. Nicolise-k eta Lefevre-k Belgikan bi aldagaiko eredu bat landu dute, "Bruselator" izendatzen dena.

Aztertutako beste erreakzio batzuk hauek dira: $S_2O_4Na_2$ -aren desoreka termikoa (Depoy-k eta Mason-ek mekanismo bat eman dute), eta baita ere "oszilazio termozinetikoak" oszilazio termozinetikoentzako ereduetan, bi aldagai erabiltzen dira:

tarteko baten kontzentrazioa eta tenperatura; tenperaturaren denborarekiko balantzea bero-balantze baten bidez egiten da. Gray-k eta Aaron-ek hidrokarburoen garretan gertatzen diren erreakzio konplikatuak aztertute dituzte, eta garhorietan oszilazio termozinetikoak aurkitu dituzte.

Baina, dudarik gabe, oszilazio kimikoen interes handiena biorritmo edo "erritmo circadiano"-aren (circadiano = eguneroko) azterketan datza. Honen azalpen simple bat, egunero erreproduzitzen den "Beila-Lo" erritmo baten bidez egin daiteke. Erreakzio biokimiko baten emaitza, lasaigarri bat da eta lasaigarriaren metatzeagatik pertsonak lo egiten du. Erreakzio hori oszilakorra bada, lasaigarriaren maila txikitzen joango da eia orduan pertsona esnatu egiteko da.

Erreakzio biokimikoak, oso konplikatuak dira: etapa asko, tartek asko eta baita ere entzima asko (entzimak, biokatalizatzaileak dira) dauzkatelako. Gainera, zelulak, agitaziozko sistema dinamikoak dira. Ordularien lotura eta deslotura azaltzeko eredu batzuk daude (adibidez: "Oregonator" indukzio-denborak dituzten ereduak, etab. ..)

Beste eredu biologiko batzuk, zera azaltzen dute:elektrizitate-transferentzia mintzetan zehar; adibidez, Teorell-en osziladoreak transferentzia hori presioarekin erlazionatzen du. Bronkio-albeo-luetako arnasketa honela errequ-latzen dela uste da. Interesgarriena beharbada glikolisi prozesuan ere oszilazioak daudela aurkitzea izan da. Glikolisi-oszilazioetan, K^+ ioiak eta valinomicina-k (antibiotiko bat) eragin dezakete.

Amaitzeko, gai honi buruz gaur daqoen interesa itzelezkoa dela esango dugu.

Ikerkuntza teorikoan eskolarik nabarmenenak, Oregonekoa (hemen Fiel-ek eta Noyes-ek lan egi ten dute) eta Belgikan, Bruselakoa (hemen, Lefevere-k, Nicolis-ek eta bereziki Prigogine teoriko handiak lan egiten dute) dira.

Ezagutza: Egileek, M. Olazar Aurrekoetxeak egindako artikulua ren hizkuntzaren zuzenketa eskertzen dute.

BIBLIOGRAFIA

- I. KATIME eta J. A. PEREZ ORTIZ "Reacciones oscilantes". 1982
- I. KATIME eta J. A. PEREZ ORTIZ "Oscilaciones químicas. Esquema cinético de la descomposición térmica de la ditonita sódica", Anales Química (Madrid).
- I. KATIME eta J. A. PEREZ ORTIZ "Oscilaciones químicas en la descomposición térmica de la ditonita sódica", 5º Encuentro anual de Química, Oporto (Portugal), 1982.
- P. GLANSDORFF eta I. PRIGOGINE "Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley-Interscience, New York, 1971
- R. J. FIELD eta R. M. NOYES, J. Chem. Phys., 60, 1877 (1974)
- T. TEORELL, Disc. Faraday Soc., 21, 9 (1971)
- P. E. DEPOY eta D. M. MASON "Combustion and Flame", 20, 127 (1973)
- W. C. BRAY eta H. A. LIEBHAFSKY, J. Amer. Chem. Soc., 53, 38 (1931)

HIZTEGIA

Artikulu hau hobeki ulertzeko, hemen ematen dugu zein den hitz tekniko batzuren gaztelaniazko itzulpena.

alderantzizko erreakzio = reacción inversa

belarjale = herbivoro

biokatalisatzaile = biocatalizador

denborarekiko balantze = balance temporal (con respecto al tiempo)

diskriminante = discriminante

egoera geldikor = estado estacionario ("Steady-state")

emaitza = producto

erreakzioaren abiadura = velocidad de reacción

erreakzio bakun = reacción elemental o sencilla

erreakzio konplexu = reacción compleja

erreakzionatzaile = reactivo

erreakzio orokor = reacción global

erritmo circadiano = biorritmo circadiano (ia egun bat irauten duena)

haragijale = carnívoro

indukzio-denbora = período de inducción

lasaigarri = sedante

ordulari biologiko = reloj biológico

oreka = equilibrio

oszilazio libreak = oscilaciones amortiguadas

oszilazio mantenduak = oscilaciones entretenidas

oszilazio termozinetikoak = oscilaciones termocinéticas

periodo = período

tarteko = intermediario

zelularteko komunikazio = comunicación intercelular