

MODELOS DE OSCILADORES QUÍMICOS EN REACCIONES DE POLIMERIZACIÓN

Juan A. Pérez Ortiz e Issa Katime

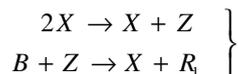
Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Departamento de Química Física. Facultad de Ciencia y Tecnología. Campus de Lejona. Vizcaya. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Apartado 644. Bilbao. España. Correo electrónico: issa.katime@ehu.es

Recibido: Mayo de 2007; Aceptado Diciembre de 2007

A la Memoria del Prof. Agustín Campos Muñoz

RESUMEN

En este trabajo se introducen tres tipos de procesos colaterales a un núcleo básico de polimerización: la ausencia de tales procesos ($H = 0$), un flujo de entrada de monómero X ($H = C$), y una producción autocatalítica del monómero ($H = CX$). En cuanto al núcleo básico, además de una iniciación clásica de orden uno respecto al monómero, se postulan otras dos alternativas: el monómero cataliza la iniciación, directamente ($A + X \rightarrow R_1 + X$), o bien indirectamente a través de otra sustancia Z :



la propagación se supone, como es habitual, por adición de monómero paso a paso; y la terminación se supone, ya por transferencia al monómero, ya por transferencia al disolvente, pero –y esta es una característica original de los mecanismos propuestos en este artículo–, a partir de R_1 se obtendrá de nuevo el monómero X .

Se estudian diferentes posibilidades y combinaciones de los bloques cinéticos elementales citados, de modo que en ellos se obtengan estados estacionarios con carácter de foco inestable. Las ecuaciones cinéticas generalizadas de los modelos aceptables son de la forma

$$\dot{X} = -ek_1X - k_2XY + \frac{k_1k_3X^2}{k_5X + k_6} + H = k_2X[f(X) - Y]$$

$$\dot{Y} = k_1X^{2-d} - dk_3XY - k_6Y$$

En la serie de modelos G , $d = 0$, 0 ; en la serie de modelos M , $d = 1$. Dentro de cada serie hay tres modelos: 1, con $H = 0$; 2, con $H = C$; 3, con $H = CX$.

Una vez mostrada la posibilidad de tener estado estacionario foco inestable, las citadas ecuaciones cinéticas generalizadas permiten una construcción general simple de la frontera de un recinto de no-retorno para las trayectorias de fase, y por aplicación del teorema de *Poincaré-Bendixson*, se asegura la existencia de ciclo límite en los seis modelos elegidos.

El tratamiento se hace en dos dimensiones (técnicas de plano de fase, puramente analíticas, sin recurrir a integración numérica aproximada por ordenador), usando como variables $X = \text{monómero}$, $Y = \sum_{j=1}^{\infty} R_j$. En todos los casos se admitirá $\dot{R}_1 = 0$: se alcanza rápidamente un estado quasi-estacionario para el primer propagador.

Palabras claves: Osciladores químicos, reacciones de polimerización, teorema de *Poincaré-Bendixson*, estado estacionario

I. INTRODUCCIÓN

Las reacciones oscilantes [1] fueron primero estudiadas empíricamente –sus ejemplos

prácticos son en general complicados sistemas redox [2-5], y más tarde se las encuadró en mecanismos teóricos [6-9]. En el campo de las reacciones de polimerización no se han hallado oscilaciones experimentales, pero pueden desarrollarse algunos modelos teóricos de osciladores [10].

Un enfoque nuevo [10] para diseñar estos modelos de polimerizaciones oscilantes [11], parte de la consideración de que la terminación de los radicales de grado de polimerización 1 debe producir de nuevo el monómero. Esto crea cierta realimentación [12-15] en los mecanismos, la cual puede traducirse en términos matemáticos tales que se obtenga un comportamiento de tipo ciclo límite (CL). La sección II de este trabajo presenta las hipótesis básicas a efectuar. La sección III repasa brevemente los fundamentos teóricos utilizados [13]. En la sección IV se hace una discusión previa a la selección de osciladores. La sección V describe una prueba generalizada, basada en el teorema de *Poincaré* y *Bendixson* (PB) [16-19], de la existencia de un ciclo límite en los modelos seleccionados. Estos se concretan con algo más detalle en la sección VI.

II. HIPÓTESIS BÁSICAS

Para la iniciación se usará uno de los siguientes bloques cinéticos [10,11]:



donde X es el monómero.

bloque $\varepsilon = 1$, $n = 1$:



bloque $\varepsilon = 0$, $n = 1$ (el monómero cataliza la iniciación):



bloque $\varepsilon = 0$, $n = 2$, que se emplea con eliminación adiabática de Z [20].

La iniciación contribuye con $-\varepsilon k_1 X^n$ a \dot{X} y con $k_1 X^n$ a \dot{R}_1 (donde el símbolo \bullet significa d/dt).

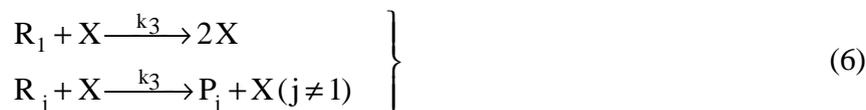
La propagación ocurre por adición de monómero [21], "paso a paso"



Para la terminación se propone, o bien la transferencia, por ejemplo, al disolvente [11]



ó bien la transferencia al monómero:



Con vistas a la prueba de *Poincaré y Bendixson* (Sección V) las combinaciones (5) + (6) y (6) + (3) quedan excluidas. Si se utiliza (6), además, se ha de agregar el bloque (7) de eliminación de los propagadores mediante un flujo selectivo F:



El monómero X está implicado en otros procesos que contribuyen con H(X) a \dot{X} . Para H(X) se proponen tres funciones:

H = 0 (ningún proceso colateral); H = C que corresponde a



o bien H = CX que corresponde a la autocatálisis:



Se admite que $\dot{R}_1 = 0$ (eliminación adiabática de R_1). Las variables oscilantes son las concentraciones (monómero) X e $Y = \sum R_j$.

III. TEORÍA GENERAL

Las ecuaciones cinéticas, del tipo [22],

$$\left. \begin{array}{l} \dot{X} = S(X, Y) \\ \dot{Y} = N(X, Y) \end{array} \right\} \quad (10)$$

se estudian en el plano de fases {X, Y}. Un punto (X_0, Y_0) que haga $S(X_0, Y_0) = 0$ y $N(X_0, Y_0) = 0$ es un estado estacionario (SS) de (10). La estabilidad del estado estacionario se evalúa por el primer método de *Lyapunov* [23-25], calculando la matriz

$$M = \begin{pmatrix} c = \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_0 & g = \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_0 \\ a = \left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_0 & b = \left(\frac{\partial S}{\partial Y} \right)_0 \end{pmatrix} \quad (11)$$

cuya traza vale

$$T = b + c \quad (12)$$

cuyo determinante es

$$D = bc - ay \quad (13)$$

y cuyo discriminante es

$$\Delta = T^2 - 4D \quad (14)$$

Se buscan condiciones en que $T > 0$, $D > 0$ y $\Delta < 0$, donde el estado estacionario es foco inestable [19,22-23]. Se buscará además (sección V) una curva cerrada Γ , que encierre cierto recinto del plano de fases. Sea \vec{n} un vector normal a Γ , hacia fuera de dicho recinto. Se desea que el flujo o producto escalar $P_{es} = \vec{n} \cdot (\dot{X}, \dot{Y})$ (15) sea $P_{es} \leq 0$ a lo largo de todo Γ ($P_{es} = 0$ sólo en un número finito de puntos de Γ). Si Γ encierra un sólo estado estacionario foco inestable, por el teorema de *Poincaré y Bendixson* existe [16-19], dentro de Γ y rodeando al estado estacionario, al menos un ciclo límite de (10).

IV. SELECCIONANDO OSCILADORES

Teniendo en cuenta las restricciones citadas acerca de la simultaneidad de ciertos bloques cinéticos [10], se hacen dos grupos de modelos: los de “tipo G” y los de “tipo M”.

TIPO G: Ensamblan, en principio, una de las iniciaciones, con la propagación (4) y la terminación (5); se les añaden diversas funciones $H(x)$. Las ecuaciones cinéticas son:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= -\epsilon k_1 X^n - k_2 X R_1 - k_2 X R_2 - \dots + k_3 R_1 + H \\ \dot{R}_1 &= k_1 X^n - k_2 X R_1 - k_3 R_1 \\ \dot{R}_2 &= k_2 X R_1 - k_2 X R_2 - k_3 R_2 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Sumando las \dot{R}_j , denotando $Y = \sum R_j$, admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resulta:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= -\epsilon k_1 X^n - k_2 X Y + \frac{k_1 k_3 X^n}{k_2 X + k_3} + H \\ \dot{Y} &= k_1 X^n - k_3 Y \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

La existencia del estado estacionario en (X_0, Y_0) requiere,

$$\left. \begin{aligned} 0 &= -\varepsilon k_1 X_0^n - \frac{k_2 X_0^{n+1} k_1}{k_3} + \frac{k_1 k_3 X_0^n}{k_2 X_0 + k_3} + H_0 \\ \dot{Y}_c &= \frac{k_1 X_0^n}{k_3} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Los elementos de la matriz (11) son

$$c = -nk_1 \varepsilon X_0^{n-1} - \frac{k_2 k_1 X_0^n}{k_3} + \frac{k_3 [(k_2 X_0 + k_3) nk_1 X_0^{n-1} - k_2 k_1 X_0^n]}{(k_2 X_0 + k_3)^2} + H'_0 \quad (19)$$

$$g = -k_2 X_0, \quad a = nk_1 X_0^{n-1}, \quad b = -k_3$$

Dado que $b < 0$, para $T > 0$ es preciso que $c > 0$. Pero si $b < 0$ y $c > 0$, al ser $g < 0$, para $D > 0$ es preciso que $a > 0$. Esto excluye $n = 0$, iniciaciones de orden cero [11] (ni siquiera han sido propuestas en las hipótesis básicas).

Denotando $p = k_3/k_2$, $\alpha = k_1/k_2$, y $h = H/k_2$, la primeras de las ecuaciones (18) se puede expresar como

$$0 = -\varepsilon \alpha X_0^n - \frac{\alpha X_0^{n+1}}{p} + \frac{\alpha p X_0^n}{X_0 + p} + h_0 \quad (20)$$

y la ecuación (19) puede escribirse de la forma:

$$\frac{c}{k_2 X_0} = -n \varepsilon \alpha X_0^{n-2} - \frac{a X_0^{n-1}}{p} + \frac{p [(X_0 + p) n \alpha X_0^{n-2} - a X_0^{n-1}]}{(X_0 + p)^2} + \frac{h'_0}{X_0} \quad (21)$$

$$g/k_2 X_0 = -1, \quad \frac{a}{k_2 X_0} = n \alpha X_0^{n-2} \quad \text{y} \quad b/k_2 X_0 = -p/X_0.$$

Se empezó por estudiar el caso más simple, $H = 0$, con $H_0 = 0$, $H'_0 = 0$ ($h_0 = 0$, $h'_0 = 0$). Así, la ecuación (20) queda de la forma,

$$\frac{p}{X_0 + p} = \frac{X_0}{p} + \varepsilon \quad (22)$$

Si $\varepsilon = 1$, debe ser $p/(X_0 + p) = (X_0 + p)/p$, pero no es posible, ya que $(X_0 + p)/p > 1 > p/(X_0 + p)$. Se descarta $\varepsilon = 1$ y la iniciación (1). Si $\varepsilon = 0$, será $p/(X_0 + p) = X_0/p$, lo cual sólo se cumple si $p = X_0 \Phi$, con $\Phi = (1 + \sqrt{5})/2 = 1,618$ (el "número áureo"). Por otra parte, si $\varepsilon = 0$, por la ecuación (21) la condición $c > 0$ se expresa

$$\frac{p[(X_0 + p)n - X_0]}{(X_0 + p)^2} > \frac{X_0}{p} \quad (23)$$

Si $n = 1$, $p = X_0\Phi$, debe ser $\Phi^2 / (1 + \Phi)^2 > 1 / \Phi$, pero esto no se cumple con $\Phi = 1,618$. Para $n = 2$, $p = X_0\Phi$, debe ser $[\Phi(2\Phi + 1) / (1 + \Phi)^2] > 1 / \Phi$, que sí es cierto con $\Phi = 1,618$. Resumiendo, si $\varepsilon = 0$, $n = 2$, $p = X_0\Phi$, la matriz (11) resulta:

$$M = \begin{pmatrix} 0,3822k_2X_0\alpha & -k_2X_0 \\ 2k_2X_0\alpha & -1,618k_2X_0 \end{pmatrix} \quad (24)$$

La traza será siempre $T = k_2X_0(0,3822\alpha - 1,618) > 0$ si $\alpha > 4,234$ y $D = (k_2)^2(X_0)^2\alpha(2 - (1,618 \cdot 0,3822)) > 0$.

Un modelo G1, acorde a estas consideraciones, se desarrollará en la Sección VI.

A continuación se estudió el caso $H = C$. En él, $H_0 = C$ y $H'_0 = 0$. Denotando $\gamma = C / k_2\alpha X_0^n$, la expresión (20) queda de la forma,

$$\gamma = \frac{X_0}{p} + \varepsilon - \frac{p}{X_0 + p} \quad (25)$$

y como $\gamma > 0$, se debe cumplir que $(X_0 / p) + \varepsilon > p / (X_0 + p)$. Si $\varepsilon = 1$, $(X_0 + p) / p > p / (X_0 + p)$ será cierto para todo p . Pero con $\varepsilon = 1$, la condición $c > 0$ se expresa, por la ecuación (21),

$$\frac{p(n(X_0 + p) - X_0)}{(X_0 + p)^2} > \frac{X_0}{p} + n \quad (26)$$

Para $n = 1$ se tiene $p^3 > (X_0 + p)^3$, imposible de cumplirse. Para $n = 2$ se tiene $p^2 > (X_0 + p)^2$, también imposible. Se descartan $\varepsilon = 1$ y la iniciación (1).

Si $\varepsilon = 0$, $\gamma > 0$ implica $(X_0/p) > [p / (X_0 + p)]$, lo cual sólo sucede si $p < X_0\Phi = 1,618 X_0$. La condición $c > 0$ exige que: $[p(n(X_0 + p) - X_0) / (X_0 + p)^2] > X_0/p$; si $n = 1$, se traduce en $p^3 > X_0(X_0 + p)^2$. Un tanteo permite notar que esta desigualdad sólo es válida si $p > 2,14 X_0$, lo que contradice a $p < 1,618X_0$ (necesario para $\gamma > 0$). Si $n = 2$, $c > 0$ se traduce en $p^2(2p + X_0) > X_0(X_0 + p)^2$, lo cual se da, por ejemplo, para $p = 1,5X_0$, sin contradecir $p < X_0\Phi$. Para $n = 2$, $\varepsilon = 0$, $p = 1,5X_0$, la matriz (11) resulta:

$$M = \begin{pmatrix} 0,2933k_2X_0\alpha & -k_2X_0 \\ 2k_2X_0\alpha & -1,5k_2X_0 \end{pmatrix} \quad (27)$$

La traza será siempre $T = k_2X_0(0,2933\alpha - 1,5) > 0$ si $\alpha > 5,114$, y $D = (k_2)^2(X_0)^2\alpha(2(1,5 \cdot 0,2933)) > 0$.

Un modelo G2 acorde a estas consideraciones se desarrollará en la Sección VI.

Por último se estudió el caso $H = CX$, en el cual $H_0 = CX_0$, $H'_0 = C$. Denotando $\gamma = C/k_2\alpha X_0^{n-1}$, la ecuación (20) resulta

$$\gamma = \frac{X_0}{p} + \varepsilon - \frac{p}{X_0 + p} \quad (28)$$

Como $\gamma > 0$, $[(X_0/p) + \varepsilon] > [p/(X_0 + p)]$. Si $\varepsilon = 1$, esto se cumple para todo p . Con $\varepsilon = 1$, la condición $c > 0$, por la ecuación (21), es

$$\frac{p(n(X_0 + p) - X_0)}{(X_0 + p)^2} > n - \frac{X_0}{X_0 + p} \quad (29)$$

Esto, si $n = 1$, implica $p > X_0 + p$, lo cual no es cierto. Si $n = 2$, la expresión (29) también conduce a $p > X_0 + p$; se descarta pues $\varepsilon = 1$ y la iniciación (1).

Para $\varepsilon = 0$, $\gamma > 0$ requiere $p^2 < X_0^2 + pX_0$, sólo válido para $p < X_0\Phi = 1,618 X_0$. La condición $c > 0$, con $\varepsilon = 0$, se expresa

$$n(X_0 + p) > (2X_0 + p) \quad (30)$$

Esto no se cumple si $n = 1$, pero sí cuando $n = 2$. Así, para $\varepsilon = 0$, $n = 2$, y por ejemplo, $p = 1X_0 < X_0\Phi$, la matriz (11) resulta

$$M = \begin{pmatrix} 0,25k_2X_0\alpha & -k_2X_0 \\ 2k_2X_0\alpha & -k_2X_0 \end{pmatrix} \quad (31)$$

La traza siempre es $T = k_2X_0(0,25\alpha - 1) > 0$ si $\alpha > 4$; y $D = k_2^2X_0^2\alpha(2 - (1/4)) > 0$. Un modelo, G3, acorde con estas consideraciones, será desarrollado en la Sección VI.

TIPO M. Ensamblan, en principio, la iniciación (1) ó la (2) (la (3) se descarta para facilitar la prueba de *Poincaré* y *Bendixson* generalizada [26]) con la propagación (4) y la terminación (6). A ésta se debe acoplar entonces el flujo (7). Las funciones $H(x)$ se van añadiendo luego. Las ecuaciones cinéticas son:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= -\epsilon k_1 X - k_2 X R_1 - k_2 X R_2 - \dots + k_3 R_1 X + H \\ \dot{R}_1 &= k_1 X - k_2 X R_1 - k_3 X R_1 - F R_1 \\ \dot{R}_2 &= k_2 X R_1 - k_2 X R_2 - k_3 X R_1 - F R_2 \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Sumando las \dot{R}_j , denotando $Y = \sum R_j$ y admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resulta

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= -\epsilon k_1 X - k_2 X Y + \frac{k_1 k_3 X^2}{k_4 X + F} + H \\ \dot{Y} &= k_1 X - k_3 X Y - F Y \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

siendo $k_4 = k_2 + k_3$.

La existencia del estado estacionario en (X_0, Y_0) requiere

$$\begin{aligned} 0 &= -\epsilon k_1 X_0 - \frac{k_2 k_1 X_0^2}{k_3 X_0 + F} + \frac{k_1 k_3 X_0^2}{k_4 X_0 + F} + H_0 \\ Y_0 &= \frac{k_1 X_0}{k_3 X_0 + F} \end{aligned} \quad (34)$$

Los elementos de la matriz (11) son

$$\left. \begin{aligned} c &= -\epsilon k_1 - \frac{k_2 k_1 X_0}{k_3 X_0 + F} + \frac{k_1 k_3 X_0 (k_4 X_0 + 2F)}{(k_4 X_0 + F)^2} + H_0 \\ g &= -k_2 X_0 \\ a &= \frac{F k_1}{k_3 X_0 + F} \\ b &= -(k_3 X_0 + F) \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Dado que $b < 0$, para $T > 0$ es preciso que $c > 0$. Pero si $b < 0$ y $c > 0$, al ser $g < 0$, para $D > 0$ es preciso que $a > 0$.

Denotando $p = k_3/k_2$, $l = k_1/(k_2 X_0)$, $\beta = F/(k_2 X_0)$, $h = H/(k_2 X_0)$, la expresión (34) se escribe

$$0 = -\epsilon l - \frac{l^2}{p + \beta} + \frac{l p}{1 + p + \beta} + \frac{h}{X_0} \quad (36)$$

y las ecuaciones (35) se escriben

$$\frac{c}{k_2 X_0} = -e - \frac{?}{p + \beta} + \frac{?p(1+p+2\beta)}{(1+p+\beta)^2} + h_0'$$

$$\frac{a}{k_2 X_0} = \frac{?\beta}{p + \beta}, \quad \frac{g}{k_2 X_0} = -1 \quad (37)$$

$$\frac{b}{k_2 X_0} = -(p + \beta)$$

Se empezó por estudiar el caso $H = 0$, en el que $H_0 = 0$, $H'_0 = 0$, y (36) resulta

$$0 = -\varepsilon - [1/(p + \beta)] + [p/(1 + p + \beta)] \quad (38)$$

Si $\varepsilon = 1$, se requiere $[p/(1 + p + \beta)] = [(1 + p + \beta)/(p + \beta)]$, imposible ya que $[p/(1+p+\beta)] > 1 > [(1+p+\beta)/(p+\beta)]$. Se descartan $\varepsilon = 1$ y la iniciación (1).

Si $\varepsilon = 0$, se requiere $p = p_c = [(1 - \beta + \sqrt{\beta^2 + 2\beta + 5})/2]$. La condición $c > 0$ necesita, por (37) y (38), y también teniendo en cuenta el citado valor crítico de $p = p_c$, que

$$\frac{c}{k_2 X_0} = \frac{?pb}{(1 + p + \beta)} > 0 \quad (39)$$

la cual se cumple siempre.

La condición $T > 0$ exige $[\lambda p \beta / (1 + p + \beta)^2] > (p + \beta)$. Por ejemplo, si $\varepsilon = 0$, $\beta = 1$, $p = p_c = \sqrt{2}$, la matriz (1) se expresa

$$M = \begin{pmatrix} \frac{k_2 X_0 \lambda \sqrt{2}}{(2 + \sqrt{2})^2} & -k_2 X_0 \\ \frac{k_2 X_0 \lambda}{1 + \sqrt{2}} & -k_2 X_0 (1 + \sqrt{2}) \end{pmatrix} \quad (40)$$

La traza será $T = k_2 X_0 \left(\frac{1\sqrt{2}}{(2 + \sqrt{2})^2} - (1 + \sqrt{2}) \right) > 0$ si $\lambda > 19,9$ y

$$D = k_2^2 X_0^2 \lambda \left(\frac{1}{1 + \sqrt{2}} - \frac{(1 + \sqrt{2})^2}{(2 + \sqrt{2})^2} \right) > 0 \text{ siempre.}$$

Un modelo, M1, acorde con estas consideraciones, será desarrollado en la Sección VI. Posteriormente, se estudió el caso $H = C$. En él, $H_0 = C$, $H'_0 = 0$. Denotando $? = C/k_2 X_0^2$ (34) se expresa,

$$0 = -\varepsilon\lambda - \frac{\lambda}{p + \beta} + \frac{\lambda p}{1 + p + \beta} + \gamma \quad (41)$$

Para $\varepsilon = 1$, será $g = I \left(\frac{1 + p + b}{p + b} - \frac{p}{1 + p + b} \right)$. Es posible $\gamma > 0$, pues $[(1 + p + \beta)/(p + \beta)] > 1 > [p/(1 + p + \beta)]$.

La condición $c > 0$ necesita, por (37) y (38) resulta:

$$\frac{c}{k_2 X_0} = -I - \frac{I}{p + b} + \frac{Ip(1 + g + 2b)}{(1 + g + b)^2} > 0 \quad (42)$$

es decir $[p(1 + p + 2\beta)/(1 + p + \beta)^2] > [(1 + p + b)/(p + \beta)]$; pero esto es imposible, ya que $1 + \beta^2 + p + 2\beta > 0$, $[(p(1 + p + 2\beta))/(1 + p + \beta)^2] < 1$ y, sin embargo, $[(1 + p + \beta)/(p + \beta)] > 1$:

$$\frac{1 + p + b}{p + b} > 1 > \frac{p(1 + p + 2b)}{(1 + p + b)^2}$$

Se descartan $\varepsilon = 1$ y la iniciación (1). Para $\varepsilon = 0$, la (41) pasa ser $g = I \left(\frac{1}{p + b} - \frac{p}{1 + p + b} \right)$; la condición $g > 0$ exige $p < p_c = \frac{1 - b + \sqrt{b^2 + 2b + 5}}{2}$, y la condición $c > 0$ necesita, por (37) y (38),

$$\frac{c}{k_2 X_0} = -\frac{I}{p + b} + \frac{Ip(1 + p + 2b)}{(1 + p + b)^2} > 0 \quad (43)$$

es decir, $p(p + b)(1 + p + 2b) > (1 + p + b)^2$. Así, por ejemplo, con $\varepsilon = 0$, $p = 1$, $\beta = 2$, la (41) requiere $\gamma = \lambda/12$, y la matriz (11) resulta

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\lambda}{24} k_2 X_0 & -k_2 X_0 \\ \frac{2\lambda}{3} k_2 X_0 & -3k_2 X_0 \end{pmatrix} \quad (44)$$

la traza será $T = k_2 X_0 \left(\frac{\lambda}{24} - 3 \right) > 0$ si $\lambda > 72$ y $D = k_2^2 X_0^2 \lambda \left(\frac{2}{3} - \frac{1}{8} \right) > 0$ siempre.

Un modelo, M2, acorde con estas consideraciones, será desarrollado en la Sección VI.

Por último, se estudió el caso $H = CX$. En él, $H_0 = CX_0$, $H_0' = C$. Denotando $\gamma = C/(k_2 X_0^2)$, (34) se expresa,

$$0 = -\varepsilon\lambda - \frac{\lambda}{p + \beta} + \frac{\lambda p}{1 + p + \beta} + \gamma \quad (45)$$

Si $\varepsilon = 1$, será $c = \lambda \left[\frac{1 + p + \beta}{p + \beta} - \frac{p}{1 + p + \beta} \right] > 0$ siempre, pues $\left(\frac{1 + p + \beta}{p + \beta} \right) > 1 > \left(\frac{p}{1 + p + \beta} \right)$. La condición $c > 0$ se expresa por (37) y (38), y siempre se cumple que

$$\frac{c}{k_2 X_0} = \frac{\lambda p \beta}{(1 + p + \beta)^2} > 0 \quad (46)$$

De hecho, tomando $\varepsilon = 1$, $p = 1$, $\beta = 2$, $\gamma = 13\lambda/12$, la matriz (11) resulta

$$M = \begin{pmatrix} \frac{\lambda}{8} k_2 X_0 & -k_2 X_0 \\ \frac{2\lambda}{3} k_2 X_0 & -3k_2 X_0 \end{pmatrix} \quad (47)$$

La traza $T = k_2 X_0 \left[\frac{\lambda}{8} - 3 \right] > 0$ si $\lambda > 24$, y siempre se cumple que $D = k_2^2 X_0^2 \left(\frac{7}{24} \right) > 0$. Un modelo, M3, acorde con estas consideraciones, se desarrollará en la Sección VI.

V. RECINTO DE POINCARÉ-BENDIXSON

Los seis modelos seleccionados lo han sido en base a poseer un estado estacionario foco inestable [23] ($T > 0$, $D > 0$, $\Delta < 0$). Esta es sólo una de las condiciones del teorema de *Poincaré y Bendixson*. En esta sección se completa la prueba proponiendo una línea cerrada Γ que confine las trayectorias de fase. Para una generalización de dicha construcción [27], se examinaron las ecuaciones de los modelos aceptables (17) para el tipo G, con $\varepsilon = 0$, $n = 2$; [33] para el tipo M), y las restricciones impuestas tanto en las hipótesis básicas como en el proceso de selección, y se escribieron a modo de ecuaciones unificadas para los modelos aceptables de uno u otro tipo:

$$\dot{X} = -\varepsilon k_1 X - k_2 XY + \frac{k_1 k_3 X^2}{k_5 X + k_6} + H = k_2 X [f(X) - Y] \quad (48)$$

$$\dot{Y} = k_1 X^{2-d} - dk_3 X Y - k_6 Y$$

donde $\varepsilon = 0$ y $\delta = 0$ en los modelos G; $\delta = 1$ en los modelos M. El significado de k_5 y k_6 puede ser también diverso en ambos tipos. En los modelos 1, $H = 0$, en los modelos 2, $H = C$ y en los modelos 3, $H = CX$.

Concretamente, es de interés [10], la forma de las nuliclinas $\dot{X} = 0$ e $\dot{Y} = 0$, en el

plano de fases $\{X, Y\}$. La nuliclina característica [10,28] $\dot{X} = 0$ de (48) es

$$Y = \frac{1}{k_2} \left(-\epsilon k_1 + \frac{k_1 k_3 X}{k_5 X + k_6} + \frac{H}{X} \right) = f(X) \quad (49)$$

Para $X \rightarrow 0$, $Y \rightarrow \frac{1}{k_2} \left(-\epsilon k_1 + \lim_{x \rightarrow 0} \frac{H}{X} \right)$. En los casos 1, $\lim_{x \rightarrow 0} (H/X) = 0$, y como quiera que en ellos (G1, M1) es $\epsilon = 0$, $Y \rightarrow 0$, la curva (49) pasa por el origen. Es más, en los casos 1 y en los casos 3, es $\dot{X} = 0$ para $X = 0$ (eje de las Y): se dicen modelos “degenerados” [10]. En los casos 2, “no degenerados”, es $\lim_{x \rightarrow 0} (H/X) = \infty$, y la curva (49) tiene el eje Y por asíntota vertical. En los casos degenerados 3, $\lim_{x \rightarrow 0} (H/X) = C$. En G3 (con $\epsilon = 0$), (49) pasa por el punto $(0, C)$. En M3, pasa por $(0, [C - k_1]/k_2)$; con los datos propuestos, $(C - k_1)/k_2 > 0$.

Para $X \rightarrow \infty$, en todos los modelos aceptables existe asíntota horizontal [23], ya que $Y \rightarrow \frac{1}{k_2} \left(-\epsilon k_1 + \frac{k_1 k_3}{k_5} + \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{H}{X} \right)$. Esta existencia de asíntota horizontal es de gran importancia para la construcción del recinto de *Poincaré* y *Bendixson*. Los casos 1 y los casos 2 tienen por asíntota $Y = k_1 k_3 / k_2 k_5$; G3 tiende a $Y = [C + (k_1 k_3 / k_5)] / k_2$. La asíntota de M3 es $Y = (C - k_1 + \frac{k_1 k_3}{k_5}) / k_2$. Por otra parte, de (49) se obtiene $Y' = \frac{1}{k_2} \left(\frac{k_1 k_3 k_6}{(k_5 X + k_6)^2} + \frac{XH' - H}{X^2} \right)$, y excepto los casos 2 en que $XH' - H = -H < 0$, en los demás es $Y' > 0$: las curvas (49), salvo los casos 2 en los que puede ocurrir un mínimo, son monótonas crecientes; y en todos los modelos, las referidas asíntotas horizontales se alcanzan “desde abajo”. Calculando Y'' se confirma que sólo en los casos 2 existe un punto de inflexión de (49), siendo negativa la curvatura en los casos 1 y 3.

La nuliclina $\dot{Y} = 0$ de (48) es

$$Y = \frac{k_1 X^{2-\delta}}{\delta k_3 X + k_6} \quad (50)$$

En todos los casos, para $X = 0$, $Y = 0$, y la curva (50) pasa por el origen. Tanto los modelos G ($\delta = 0$) con $Y' = (2k_2 X) / k_6$, como en los modelos M ($\delta = 1$), cuya $Y' = [k_1 k_6 / (k_3 X + k_6)^2]$, es $Y' > 0$, y la función es creciente, con $Y'' > 0$ en los casos G, e $Y'' < 0$ en los casos M. Si $\delta = 0$, para $X \rightarrow \infty$, $Y \rightarrow \infty$ en los casos G. En los casos M ($\delta = 1$), para

$$X \rightarrow \infty, Y = k_1/k_3.$$

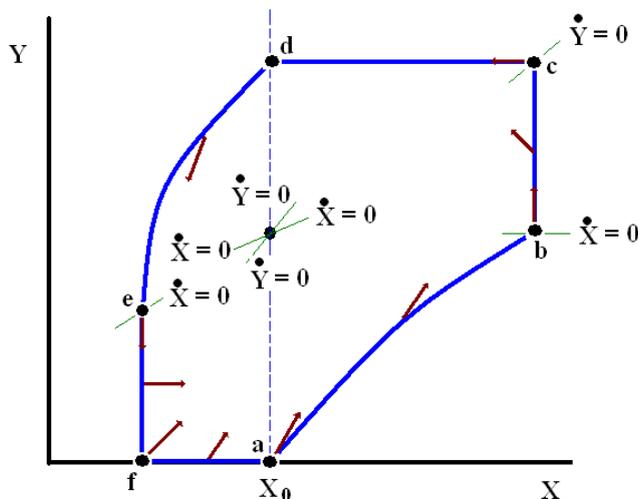


Figura 1. Recinto de Poincaré-Bendixson.

El método de *Lyapunov* [23-25] afirma que la pendiente de (49) en el estado estacionario se puede aproximar por $m_9 = c/-g$, y la de (50) en el estado estacionario por $m_{50} = (a/-b)$; ahora bien, al ser $D > 0$, $(a/-b) > (c/-g)$, $D = bc - ag > 0$. Luego para $X < X_0$, (49) está por encima de (50), y para $X > X_0$, es (50) la que está por encima de (49). Esta topología se tiene en cuenta al diseñar la curva Γ y el recinto de *Poincaré y Bendixson*.

La curva $\Gamma = abcdefa$ (véase la Figura 1) comienza en el punto $a(X_0, 0)$. El tramo $[ab[$ es la gráfica de ab :

$$Y = \frac{\delta k_3 X}{k_2} + \frac{k_6}{k_2} \ln X + b_1 \quad (51)$$

habiéndose ajustado el valor de la constante b_1 de modo que la ecuación (51) pase por el punto $a(X_0, 0)$. A lo largo de $[ab[$, curva (51), el vector normal es $\vec{n} = \left(\left[\frac{dk_3 X + k_6}{k_2 X} \right], -1 \right)$, y el flujo P_{esc} , por (15),

$$P_{esc} = (dk_3 X + k_6) \left[-\frac{ek_1}{k_2} + \frac{k_1 k_3 X}{k_2 (k_5 X + k_6)} + \frac{H}{k_2 X} - \frac{k_1 X^{2-d}}{dk_3 X + k_6} \right] \leq 0 \quad (52)$$

(= en a), ya que en $[ab[$, con $X \geq X_0$, (50) está por encima de (49) (cortando, en a):

$$\frac{1}{k_2} \left(-\epsilon k_1 + \frac{k_1 k_3 X}{k_5 X + k_6} + \frac{H}{X} \right) \leq \frac{k_1 X^{2-d}}{\delta k_3 X + k_6} \quad (= \text{en } a)$$

El punto b de intersección de (51) con $\dot{X} = 0$, necesariamente existirá, por cuanto (51) es función indefinidamente creciente (para $X \rightarrow \infty, Y \rightarrow \infty$) mientras que (49) posee asíntota horizontal.

Desde b , corte de (51) con (49) se prosigue por la vertical $[bc[$, ($X = X_b$), hasta cortar a

$\dot{Y} = 0$, curva (50), en c. A lo largo de [bc[, $\vec{n} = (1,0)$, y por (15) $P_{esc} = \dot{X} \leq 0$, en [bc[(= en b). Se continúa en horizontal, [cd[, ($Y = Y_C$), hasta cortar en d a la recta vertical $X = X_0$ (en los casos no degenerados , casos 2, es posible una variante en la situación del punto d).

A lo largo de [cd[, $\vec{n} = (0,1)$, y por (15), $P_{esc} = \dot{Y} \leq 0$ en [cd[(= en c). El tramo [de[es, análogamente al [ab[, una curva del tipo (52) de :

$$Y = \frac{\delta k_3 X}{k_2} + \frac{k_6}{k_2} \ln X + b_2 \quad (52)$$

y el valor de la constante b_2 se ajusta de modo que (52) pase por el punto d(X_0, Y_0).

A lo largo de [de[, curva (52), el vector normal exterior es, $\vec{n} = (\{-(dk_3 X + k_6) / k_2 X\}, 1)$, y el flujo P_{esc} , por (15), y con (48), resulta,

$$P_{esc} = (dk_3 X + k_6) \left[\frac{k_1 X^{2-d}}{dk_3 X + k_6} + \frac{ek_1}{k_2} - \frac{k_1 k_3 X}{k_2 (k_5 X + k_6)} - \frac{H}{k_2 X} \right] \leq 0 \quad (= \text{en d}) \quad (53)$$

ya que en [de[, con $X \leq X_0$, (49) está por encima de (50) (cortando en

d): $\frac{1}{k_2} \left(-ek_1 + \frac{k_1 k_3 X}{(k_5 X + k_6)} + \frac{H}{X} \right) \geq \frac{k_1 X^{2-d}}{\delta k_3 X + k_6}$ (= en d). Se prosigue por la vertical [ef[, ($X =$

X_e), hasta alcanzar en f($X_e, 0$) el eje de las X. A lo largo de [ef[, $\vec{n} = (-1,0)$, y por (15), $P_{esc} = -$

$\dot{X} \leq 0$ (= en e). El tramo del eje X [fa[completa la frontera Γ . En [fa[, $\vec{n} = (0,-1)$, y P_{esc} , por (15), vale $P_{esc} = -\dot{Y} < 0$.

Así pues, en virtud del teorema de *Poincaré y Bendixson*, si el estado estacionario de un modelo representable por (48) es foco inestable, existe al menos un ciclo límite del modelo, dentro del recinto delimitado por $\Gamma = abcdefa$.

Dado que (52) tiene el eje X por asíntota vertical (para $X \rightarrow 0, Y \rightarrow -\infty$), y el comportamiento topológico [29], ya deducido, de (49) para $X \rightarrow 0$, el punto de intersección de (52) con (49) existirá necesariamente; pero en los casos no degenerados, casos 2, es posible no usar (52) para la frontera: basta prolongar [cd[hasta cortar en d al eje Y. Los tramos [d Origen[y [Origen a [, cierran el recinto. En [dO[, $\vec{n} = (-1,0)$, y $P = -\dot{X} < 0$; en [Oa[, sería $\vec{n} = (0,-1)$, y $P = -\dot{Y} \leq 0$ (= en 0). Esta alternativa permite prescindir del cálculo, por tanteo, de la intersección e.

Una vez que se ha demostrado que los modelos seleccionados en la Sección IV presentan oscilaciones del tipo ciclo límite, en la sección siguiente se procede a describirlos

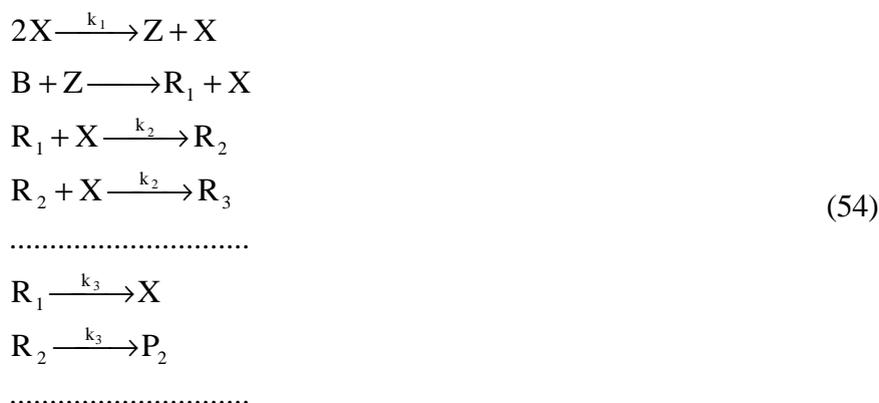
en detalle.

VI. OSCILADORES CONCRETOS

En esta sección, para cada uno de los seis modelos seleccionados, se concretan su mecanismo [11], sus ecuaciones cinéticas, la matriz (11) y los puntos definatorios de los diversos tramos del recinto Γ de confinamiento de sus trayectorias.

Para etiquetar los modelos puede definirse un simbolismo [10] alusivo a los bloques cinéticos utilizados, y/o del tipo $\{\epsilon, n, \text{term.}, H\}$ (empleando en la clave “terminación” la nomenclatura “1” para la (5), y la nomenclatura “X + F” para la (6) + (7)).

G1: (345); $\{0,2,1,0\}$. Sean las reacciones,



regidas por las ecuaciones,

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_1 X^2 + BZ - k_2 R_1 X - k_2 R_2 X - \dots + k_3 R_1 \\
 \dot{Z} &= k_1 X^2 - BZ \\
 \dot{R}_1 &= BZ - k_2 R_1 X - k_3 R_1 \\
 \dot{R}_2 &= k_2 R_1 X - k_2 R_2 X - k_3 R_2 \\
 &\text{-----} \\
 &\text{-----} \\
 &\text{-----}
 \end{aligned}
 \tag{55}$$

Haciendo $\dot{Z} = 0$, sumando las R_j , denotando $Y = \sum R_j$, admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resultan:

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_2 XY + \frac{k_3 k_1 X^2}{k_2 X + k_3} \\
 \dot{Y} &= k_1 X^2 - k_3 Y
 \end{aligned}
 \tag{56}$$

con los parámetros (en unidades adecuadas) $k_2 = 1$, $k_3 = \Phi = 1,618$, $k_1 = 3\Phi = 4,854$; (56) se escribe:

$$\begin{aligned}\dot{X} &= -XY + \frac{7,854X^2}{X + 1,618} \\ \dot{Y} &= 4,854X^2 - 1,618Y\end{aligned}\tag{57}$$

el estado estacionario es $X_0 = 1, Y_0 = 3$.

La característica $\dot{X} = 0$ es $Y = 7,854X/(X + 1,618)$, con asíntota en $Y = 7,854$. La curva $\dot{Y} = 0$ es $Y = 3X^2$. La matriz (11) vale:

$$M = \begin{pmatrix} 1,8541 & -1 \\ 9,708 & -1,618 \end{pmatrix}\tag{58}$$

con traza $T = 0,2361 > 0$, $D = 6,708 > 0$, $\Delta = -26,776 < 0$: el estado estacionario es foco inestable [22].

La construcción de Γ parte de $a(1,0)$: para $[ab]$, se toma $Y = 1,618 \ln X$. Por tanteo se calcula que b es aproximadamente el punto $b(120,2, 7,75)$. El punto c es $c(120,2, 43344,1)$. El punto d es $d(1, 43344,1)$. Para $[de]$ se toma $Y = 1,618 \ln X + 43344,1$. Aproximadamente, el punto e es $e(\sim 0, \sim 0)$. El punto f es $f(\sim 0, 0)$ (véase la Figura 2).

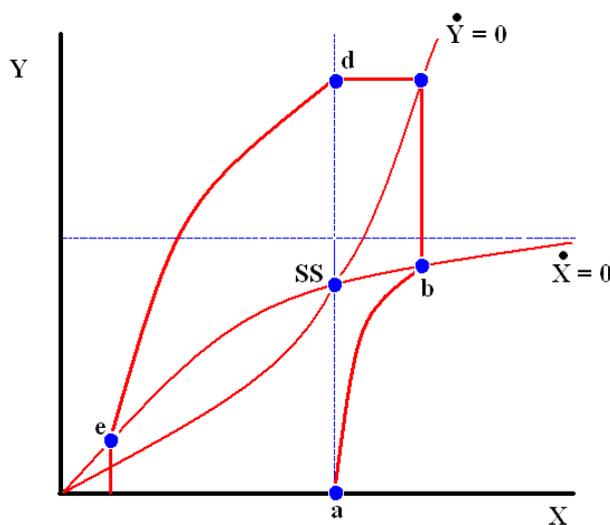
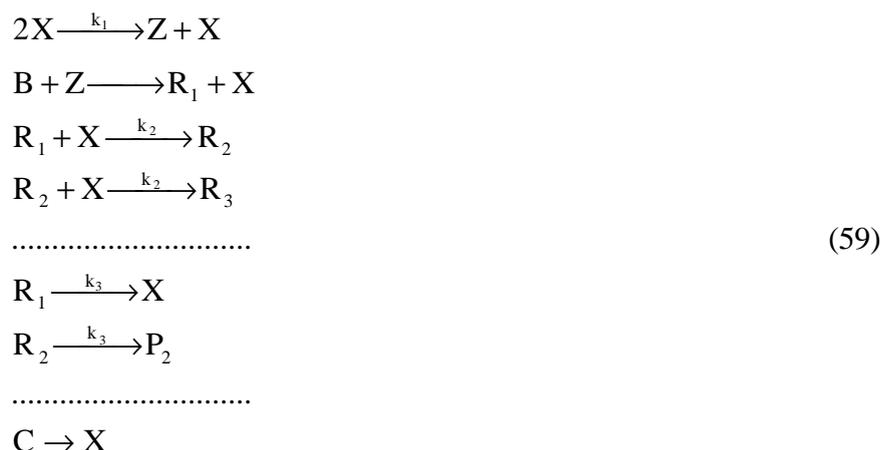


Figura 2. Plano de fases de (57).

G2: (3458); {0,2,1,C}

Sean las reacciones,



regidas por las ecuaciones,

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_1X^2 + BZ - k_2R_1X - k_3R_2X - \dots + k_3R_1 + C \\
 \dot{Z} &= k_1X^2 - BZ \\
 \dot{R}_1 &= BZ - k_2R_1X - k_3R_1 \\
 \dot{R}_2 &= k_2R_1X - k_2R_2X - k_3R_2 \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned}
 \tag{60}$$

Haciendo $\dot{Z} = 0$, sumando las \dot{R}_j , denotando $Y = \sum R_j$, admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resultan:

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_2XY + \frac{k_1k_3X^2}{k_2X + k_3} + C \\
 \dot{Y} &= k_1X^2 - k_3Y
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

con los parámetros (en unidades adecuadas) $k_2 = 1$, $k_3 = 1,5$, $k_1 = 6$, $C = 0,4$; (61) se escribe:

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -XY + \frac{9X^2}{X + 1,5} + 0,4 \\
 \dot{Y} &= 6X^2 - 1,5Y
 \end{aligned}
 \tag{62}$$

el sistema estacionario es $X_0 = 1$, $Y_0 = 4$.

La característica $\dot{X} = 0$ es $Y = [9X/(X + 1,5)] + (0,4/X)$, con asíntota en $Y = 9$, y con un mínimo para $X = 0,314$. La curva $\dot{Y} = 0$ es $Y = 4X^2$. La matriz (11) vale:

$$M = \begin{pmatrix} 1,76 & -1 \\ 12 & -1,5 \end{pmatrix}
 \tag{63}$$

con $T = 0,26$; con $D = 9,36$; y $\Delta = -37,3724 < 0$; el estado estacionario es foco inestable [22].

La construcción de Γ parte de a (1,0): para [ab], se toma $Y = 1,5 \ln X$. Por tanteo se calcula [30] que b es aproximadamente b(394,5, 8,966). El punto c es c(394,5, 622.521). Se continuó con la construcción alternativa, para los casos 2, mencionada al final de la Sección V: el punto d es d(0, 622.521). Por supuesto, el punto 0(0, 0) (origen) (véase la Figura 3).

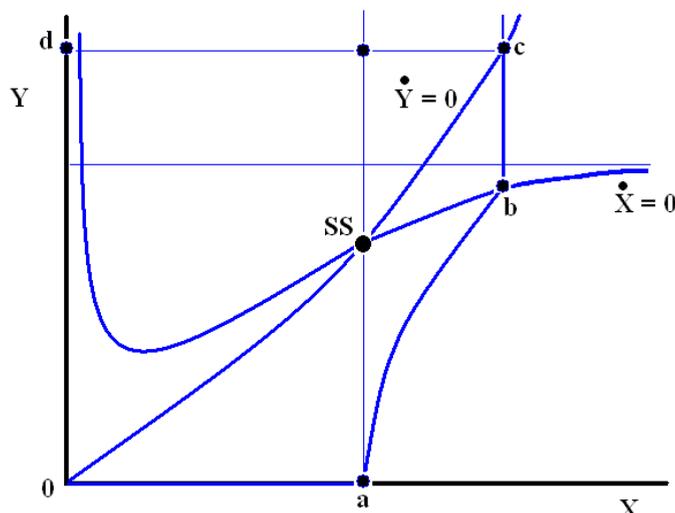
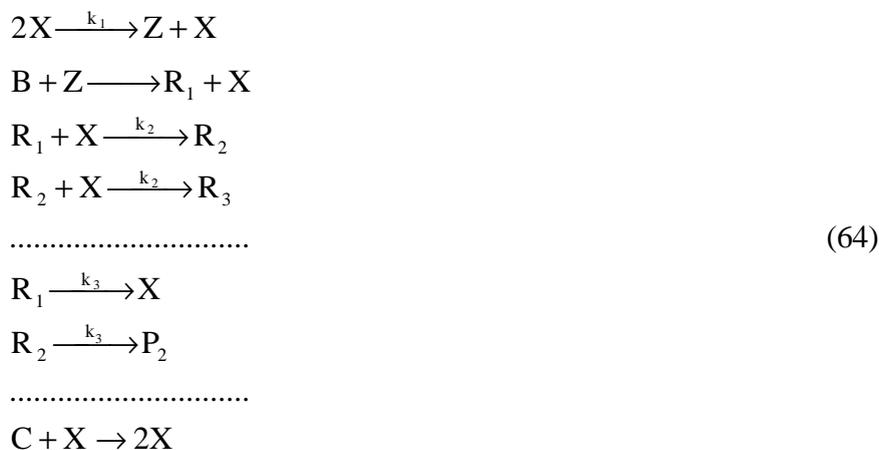


Figura 3. Plano de fases de (62).

G3: (3459); {0,2,1,CX}. Sean las reacciones,



regidas por las ecuaciones,

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_1 X^2 + BZ - k_2 R_1 X - k_3 R_2 X - \dots + k_3 R_1 + CX \\
 \dot{Z} &= k_1 X^2 - BZ \\
 \dot{R}_1 &= BZ - k_2 R_1 X - k_3 R_1 \\
 \dot{R}_2 &= k_2 R_1 X - k_2 R_2 X - k_3 R_2 \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned}
 \tag{65}$$

Haciendo $\dot{Z} = 0$, sumando las \dot{R}_j , denotando $Y = \sum R_j$, admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resultan:

$$\dot{X} = -k_2XY + \frac{k_1k_3X^2}{k_2X + k_3} + CX \quad (66)$$

$$\dot{Y} = k_1X^2 - k_3Y$$

con los parámetros (en unidades adecuadas) $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $k_1 = 5$, $C = 2,5$; (66) se escribe:

$$\dot{X} = -XY + \frac{5X^2}{X+1} + 2,5X \quad (67)$$

$$\dot{Y} = 5X^2 - Y$$

el sistema estacionario es $X_0 = 1$, $Y_0 = 5$.

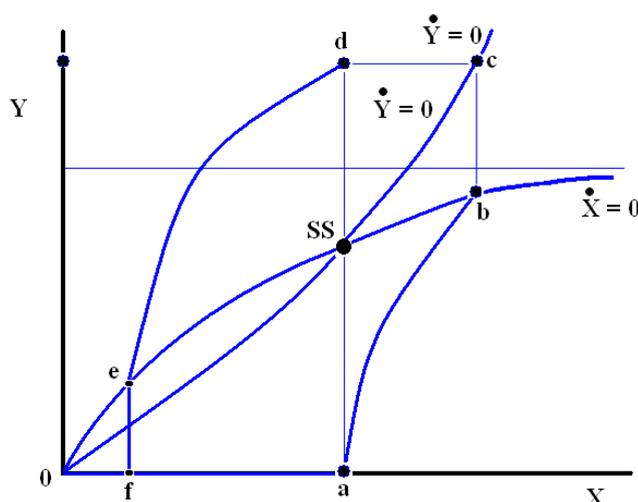


Figura 4. Plano de fases de (67).

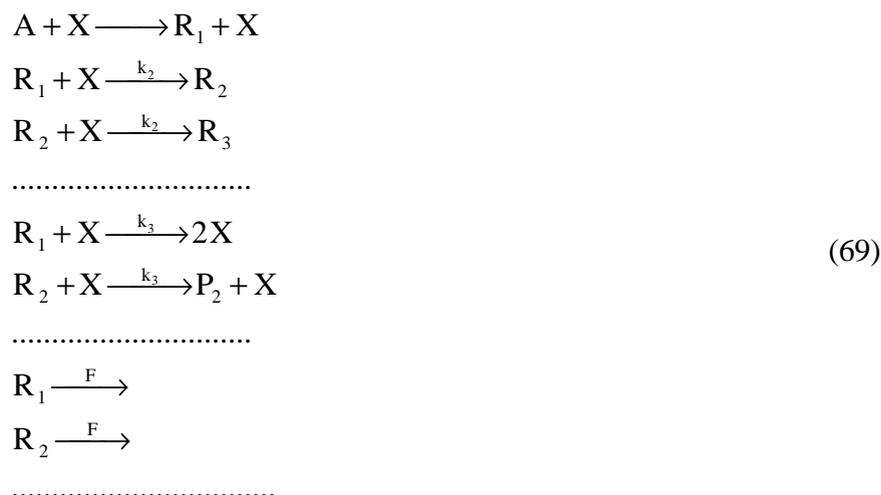
La característica $\dot{X} = 0$ es $Y = [5X/(X+1)] + 2,5$, con asíntota en $Y = 7,5$. La curva $\dot{Y} = 0$ es $Y = 5X^2$. La matriz (11) vale:

$$M = \begin{pmatrix} 1,25 & -1 \\ 10 & -1 \end{pmatrix} \quad (68)$$

con traza $T = 0,25 > 0$; con $D = 8,75 > 0$; y $\Delta = -34,9375 < 0$; el estado estacionario es foco inestable [22].

La construcción de Γ parte de $a(1,0)$: para $[ab[$, se toma $Y = \ln X$. Por tanteo [30] se calcula que aproximadamente el punto b es $b(1.863, 7,4972)$. El punto c es $c(1.803, 16.254.045)$. El punto d es $d(1, 16.254.045)$. Para el tramo $[de[$ se toma $Y = \ln X + 16.254.045$; aproximadamente, el punto e es $e(\sim 0, \sim 2,5)$. El punto f es $f(\sim 0, 0)$ (véase la Figura 4).

M1: (2467); $\{0,1, X+F\}$. Sean las reacciones,



regidas por las ecuaciones,

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_2XR_1 - k_2XR_2 - \dots + k_3R_1X \\
 \dot{R}_1 &= AX - k_2XR_1 - k_3XR_1 - FR_1 \\
 \dot{R}_2 &= k_2XR_1 - k_2XR_2 - k_3XR_2 - FR_2 \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned} \tag{70}$$

Sumando las \dot{R}_j , denotando $Y = \sum R_j$, admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resultan ($k_4 = k_2 + k_3$):

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_2XY + \frac{k_3AX^2}{k_4X + F} \\
 \dot{Y} &= AX - k_3XY - FY
 \end{aligned} \tag{71}$$

con los parámetros (en unidades adecuadas) $k_2 = 1$, $k_3 = \sqrt{2}$, $F = 1$, $A = k_1 = 20$, resulta:

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -XY + \frac{20\sqrt{2}X^2}{(1+\sqrt{2})X + 1} \\
 \dot{Y} &= 20X - \sqrt{2}XY - Y
 \end{aligned} \tag{72}$$

el estado estacionario es $X_0 = 1$, $Y_0 = 20/(1+\sqrt{2}) = 8,2843$.

La característica $\dot{X} = 0$ es $Y = (20\sqrt{2}X/[(1+\sqrt{2})X+1])$, con asíntota en $Y = 20\sqrt{2}/(1+\sqrt{2}) = 11,716$. La curva $\dot{Y} = 0$ es $Y = Y = 20X/(\sqrt{2}X + 1)$ con asíntota en $Y = (20/\sqrt{2}) = 14,142$. La matriz (11) vale:

$$M = \begin{pmatrix} 2,4264 & -1 \\ 8,2843 & -2,4142 \end{pmatrix} \tag{73}$$

con traza $T = 0,0122 > 0$; con $D = 2,4265 > 0$; y $\Delta = -9,7058 < 0$; el estado estacionario es foco inestable [22].

La construcción de Γ se inicia en $a(1,0)$: para $[ab]$, se toma $Y = \sqrt{2}X + \ln X - \sqrt{2}$. Por tanteo [30] se calcula que el punto b es aproximadamente $b(7,43, 11,098)$. El punto c es $c(7,43, 12,91)$. El punto d es $d(1, 12,91)$. Para el tramo $[de]$ se toma $Y = \sqrt{2}X + \ln X + 11,996$. Por tanteo se calcula aproximadamente el punto $e(-1,02 \cdot 10^{-5}, -2,89 \cdot 10^{-4})$. El punto f sería $(-8,02 \cdot 10^{-5}, 0)$ (véase la Figura 5).

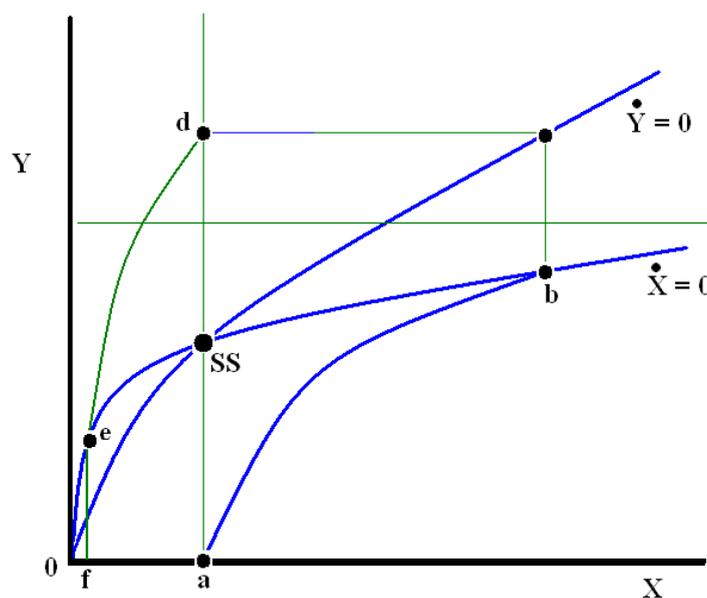
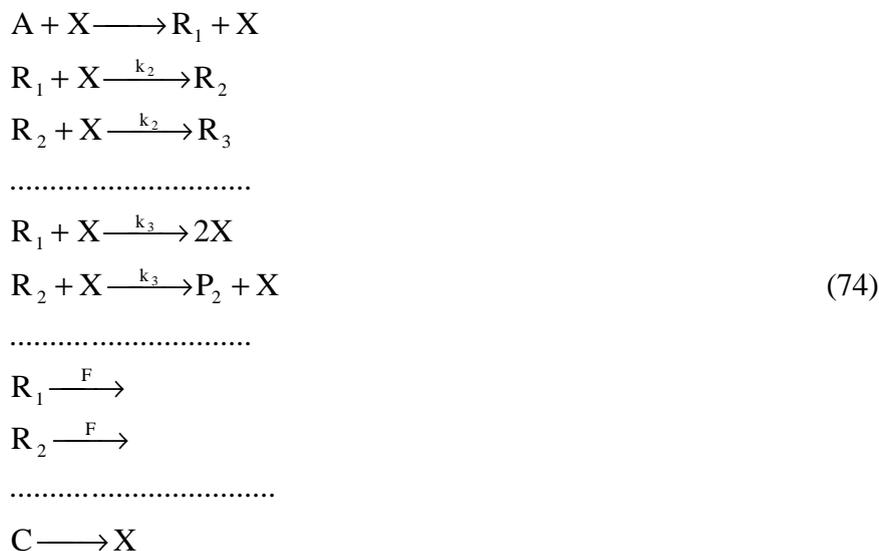


Figura 5. Plano de fases de (72).

M2: (24678); $\{0,1,X+F,C\}$. Sean las reacciones,



regidas por las ecuaciones,

$$\begin{aligned} \dot{X} &= -k_2XR_1 - k_2XR_2 - \dots + k_3R_1X + C \\ \dot{R}_1 &= AX - k_2XR_1 - k_3XR_1 - FR_1 \\ \dot{R}_2 &= k_2XR_1 - k_2XR_2 - k_3XR_2 - FR_2 \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \tag{75}$$

Sumando las \dot{R}_j , denotando $Y = \sum R_j$, admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resultan ($k_4 = k_2 + k_3$):

$$\begin{aligned} \dot{X} &= -k_2XY + \frac{k_3AX^2}{k_4X + F} + C \\ \dot{Y} &= AX - k_3XY - FY \end{aligned} \tag{76}$$

con los parámetros (en unidades adecuadas) $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $F = 2$, $C = \frac{25}{4} = 6,25$, $A=75$, (76) se escribe:

$$\begin{aligned} \dot{X} &= -XY + \frac{75X^2}{2(X+1)} + \frac{25}{4} \\ \dot{Y} &= 75X - XY - 2Y \end{aligned} \tag{77}$$

el estado estacionario es $X_0 = 1$, $Y_0 = 25$.

La característica $\dot{X} = 0$ es $Y = \frac{75X}{2(X+1)} + \frac{25}{12X}$, con asíntota en $Y = (75/2) = 37,5$ y mínimo para $X = \frac{1}{\sqrt{18}-1} = 0,3084$. La curva $\dot{Y} = 0$ es $Y = \frac{75X}{X+2}$, con asíntota en $Y = 75$.

La matriz (11) vale:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{25}{8} & -1 \\ 50 & -3 \end{pmatrix} \tag{78}$$

con traza $T = (1/8) > 0$; con $D = 50 - (75/8) = 325/8 > 0$; y $\Delta = -162,484 < 0$; el estado estacionario foco inestable [22].

La construcción de Γ se inicia en a(1,0): para [ab], se toma $Y = X + 2 \ln X - 1$. Por tanteo [30] se calcula que el punto b es b(30,5, 36,35). El punto c es c(30,5, 70,39). Se continuó con la construcción alternativa, para los casos 2, mencionada al final de la Sección V: el punto d es d(0, 70,39). Por supuesto, el punto 0(0,0) (véase la Figura 6).

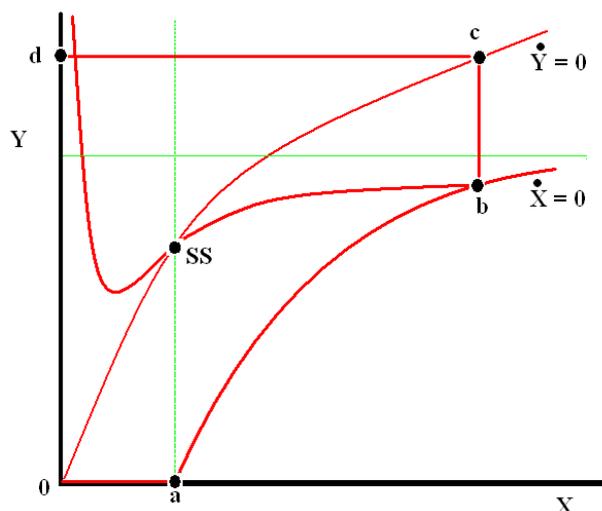
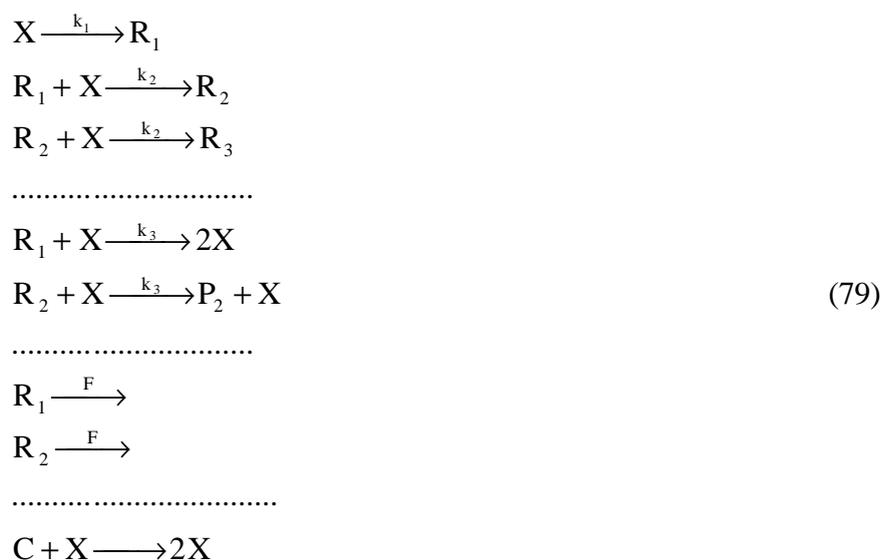


Figura 6. Plano de fases de (77).

M3: (14679); {1,1,X+F,CX}. Sean las reacciones,



regidas por las ecuaciones,

$$\begin{aligned}
 \dot{X} &= -k_1X - k_2XR_1 - k_2XR_2 - \dots + k_3R_1X + CX \\
 \dot{R}_1 &= k_1X - k_2XR_1 - k_3XR_1 - FR_1 \\
 \dot{R}_2 &= k_2XR_1 - k_2XR_2 - k_3XR_2 - FR_2 \\
 &\dots\dots\dots
 \end{aligned}
 \tag{80}$$

Sumando las \dot{R}_j , denotando $Y = \sum R_j$, admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, resultan ($k_4 = k_2 + k_3$):

$$\dot{X} = -k_1X - k_2XY + \frac{k_1k_3X^2}{k_4X + F} + CX \quad (81)$$

$$\dot{Y} = k_1X - k_3XY - FY$$

con los parámetros (en unidades adecuadas) $k_2 = 1$, $k_3 = 1$, $F = 2$, $k_1 = 25$, $C = (325/12) = 27,0833$, (81) se escribe:

$$\dot{X} = -25X - XY + \frac{25X^2}{2(X+1)} + \frac{325}{12}X \quad (82)$$

$$\dot{Y} = 25X - XY - 2Y$$

el estado estacionario es $X_0 = 1$, $Y_0 = (25/3) = 8,33$.

La característica $\dot{X} = 0$ es $Y = \frac{25}{12} + \frac{25X}{2(X+1)}$, con asíntota en $Y = (175/12) = 14,5833$.

La curva $\dot{Y} = 0$ es $Y = 25X/(X+2)$, con asíntota en $Y = 25$. La matriz (11) vale:

$$M = \begin{pmatrix} \frac{75}{24} & -1 \\ \frac{50}{3} & -3 \end{pmatrix} \quad (83)$$

con traza $T = (1/8) > 0$; con $D = (175/24) > 0$; y $\Delta = -29,151 < 0$; el estado estacionario es foco inestable [22].

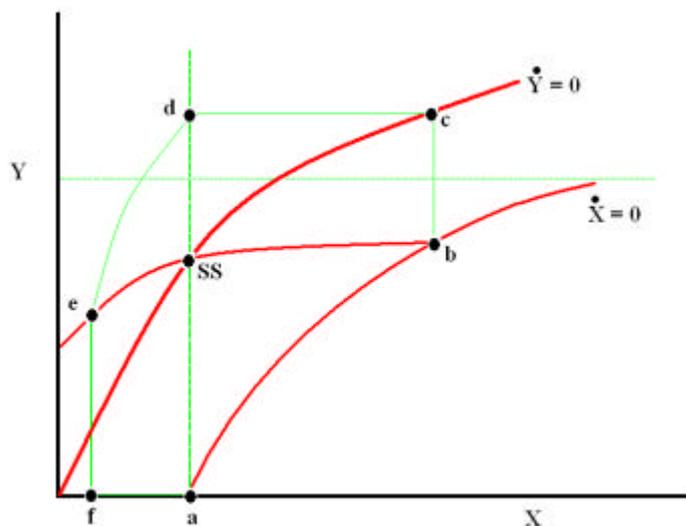


Figura 7. Plano de fases de (82).

La construcción de Γ se inicia en $a(1,0)$: para $[ab]$, se toma $Y = X + 2 \ln X - 1$. Por

tanteo [30] se calcula que el punto b es aproximadamente $b(4,86, 13,43)$. El punto c es $c(9,86, 20,78)$, el punto d es $d(1, 20,78)$. Para [de] se toma $Y = X + 2 \cdot \ln X + 19,78$. Por tanteo se calcula aproximadamente el punto e $(1,4 \cdot 10^{-4}, 2,03)$. El punto f es $(1,4 \cdot 10^{-4}, 0)$ (véase la Figura 7).

VII. RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se han explorado dos nuevas gamas de osciladores químicos, en el aspecto de modelos teóricos [10], para reacciones de polimerización [11].

Se ha tratado de manejar funciones $H(X)$ lo más simples posibles. La función más sencilla, $H = 0$, y la función $H = C$ (flujo de entrada del monómero, realizable en un sistema abierto [31, 32], como son, por ejemplo, los bioquímicos [33]), pueden producir oscilaciones, al combinarse con iniciaciones de la forma (1) y (2), las cuales poseen $\varepsilon = 0$, valor que introduce cierta dicotomía en la contribución de la iniciación a \dot{X} y a \dot{R}_1 . Se ha intentado formular la extrañeza de dicha dicotomía de la forma más aceptable posible: el monómero cataliza su propia iniciación (tal vez realizable en algún contexto bioquímico [33]) o la iniciación ocurre por activación de dos pasos [11], con una especie intermedia (Z). El tipo de iniciación (3) es no-dicotómico ($\varepsilon = 1$), pero solamente conduce a un oscilador (M3) cuando además el monómero se produce por una vía autocatalítica alternativa [34, 35].

La reacción de propagación (4) es la habitualmente utilizada en mecanismos de polimerización por adición [21]. Las terminaciones pueden ser también perfectamente viables. Si bien en muchos casos prácticos probablemente coexisten [11], es habitual en los modelos la simplificación de no mezclar un tipo de terminación con otro.

Es característica irrenunciable de estas nuevas gamas de osciladores el que la terminación de R_1 rinda monómero, lo cual parece muy lógico y plausible. Esto, si se une a algunas otras etapas, y admitiendo $\dot{R}_1 = 0$, puede crear un término de forma *Michaelis-Menten* [36] $k_1 k_3 X / (k_5 X + k_6)$ en las curvas características. Con esta finalidad, se dejaron sin estudiar los casos M con $n = 2$ (combinarían (3) con (6)), y asimismo se introdujo el flujo (7) asociado inevitablemente con (6) en los modelos M. Sin embargo, esta reacción no es suficiente por sí misma en los casos $\varepsilon = 1$, y en M3 ha de complementarse con la autocatálisis (9).

El flujo (7) es realizable en un sistema abierto [31, 37], y podría modificarse el modelo M2 usando $H = C - FX$, es decir, extendiendo el flujo de salida también al monómero (para el

cual ya hay en M2 un flujo de entrada), obteniéndose un oscilador válido; pero no se ha explicitado esta extensión por mantener la simetría entre los casos G y casos M, usando para ambos las mismas tres funciones $H = 0$, $H = C$, $H = CX$.

Otras funciones $H(X)$ pueden también añadirse, en la búsqueda de osciladores [38] (en particular combinando la polimerización con degradación enzimática de X) [36]. Las restricciones aplicadas, a través de las hipótesis básicas de este trabajo, permiten una elegante prueba de *Poincaré* y *Bendixson* unificada para los seis modelos aquí presentados.

Otra característica de estas nuevas gamas de osciladores es la eliminación adiabática de R_1 , admitiendo $\dot{R}_1 = 0$ siempre. Puede ser discutible la posibilidad de realizarse tal cosa en la práctica. Debe notarse, no obstante, que en todos los casos aceptables descritos es $P \geq 1$, es decir, la terminación es más rápida (o igualmente rápida en algún modelo) que la propagación, y en todos los modelos ($\alpha \gg 1$ o $\lambda \gg 1$): la iniciación es la fase más rápida, más aún que la terminación. Esto convierte a la propagación en la fase más lenta, “cuello de botella” [30] determinante de la velocidad global de la polimerización (en cuanto a desaparición de monómero), de acuerdo con lo que habitualmente se acepta [11]; pero desde luego, al ser la iniciación la fase más rápida, parece apuntar a que los propagadores (y en particular R_1) alcancen un estado cuasi-estacionario rápidamente.

Cuatro de los seis modelos propuestos son “degenerados”, es decir, $\dot{X} = 0$ para $X = 0$. Esta circunstancia, que provoca la existencia de otro sistema estacionario en $X = 0$, $Y = 0$ (cuya estabilidad no se ha intentado investigar, toda vez que el recinto de *Poincaré* y *Bendixson* propuesto deja fuera dicho sistema estacionario), aumenta en cierto modo la plausibilidad, ya que evidentemente, si no hay monómero no hay polimerización, y no entorpece la prueba de *Poincaré* y *Bendixson* que se detalla.

Se ha tratado de ser general en el estudio de la influencia de los parámetros, sobre todo en lo referente a la prueba de ciertas imposibilidades, pero no se ha explorado el espacio completo de parámetros [39], ni las bifurcaciones, ni la aproximación a las trayectorias de fase por medio del empleo de un parámetro pequeño [40].

Las técnicas de plano de fases para analizar las ecuaciones diferenciales de los modelos, en concreto el método de *Lyapunov* y el teorema de *Poincaré–Bendixson*, continúan mostrando su utilidad.

En todo caso, la línea emprendida de diseño sistemático de osciladores por medio de subdivisión en bloques cinéticos formales que contribuyen a los diferentes términos de las

ecuaciones diferenciales [10], parece ser un camino muy fructífero e interesante.

BIBLIOGRAFÍA

1. Katime I, Pérez JA, Terrón A "Introducción a la termodinámica de procesos irreversibles. Reacciones oscilantes". Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1984
2. Belousov BP, *Sb. Ref. Rad. Med.* 1959, Medgiz, Moscú 1958
3. Bray WC, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, 1262 (1921)
4. Ghosh AK, Chance B, Pye CK, *Arch. Biochem. Biophys.*, **145**, 319 (1971)
5. Avnir D, *J. Chem. Educ.*, **66(3)**, 211 (1989).
6. Field RJ, Noyes RM, *J. Chem. Phys.*, **60(5)**, 1877 (1974)
7. Balslev I, Degn M, *Far. Symp. Chem. Soc.*, **9**, 233 (1974)
8. Goldbeter A, Nicolis C, *Proc. Theor. Biol.*, **4**, 65 (1976)
9. Keizer J, Rock PA, Lin JW, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 5367 (1979).
10. Pérez Ortiz JA, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, Bilbao, 1991
11. Katime I "Química Física Macromolecular", Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994
12. Andronow AA, Witt AA, Chaikin SE "Theory of Oscillators", Pergamon Press, Oxford 1966
13. Minorskiy N "Non linear oscillators", van Nostrand, Princeton (1962).
14. Gmekenheimer J, Holmes P "Non linear oscillators", Springer Verlag, Nueva York 1986
15. Fife P, *J. Diff. Eq.*, **15**, 77 (1974)
16. Poincaré H, *Acta Math.*, **7**, 259 (1885)
17. Bendixon I, *Acta Math*, **24**, 1 (1901)
18. Lasalle J, *Quart. Applied Math.*, **7(1)**, 1 (1949)
19. Imaz C, Vorel Z "Ecuaciones diferenciales ordinarias", Limusa-Wiley, México 1968
20. Montero F, Morán F "Biofísica", Endema, Madrid, 1992
21. Laidler KJ "Cinética de reacciones", Alambra, Madrid, 1971
22. Pontryagin LF "Ecuaciones diferenciales ordinarias", Aguilar, Madrid (1973).
23. Piskonov N "Cálculo diferencial e integral", Montaner y Simón, Barcelona (1970).
24. Zubov VI "Methods of A.M.Lyapurov and their applications", Nordhoff, Groningen 1964
25. Aris R "Elementary chemical reactor analysis", Prentice Hall, Englewood Hills, N.J. 1969
26. Tyson JJ, *J. Chem. Phys.*, **62(3)**, 1010 (1973)
27. Texter J, *Far. Symp. Chem. Soc.*, **9**, 254 (1974)
28. Franck UF, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 137 (1974)
29. Clarke BL, *J. Chem. Phys.*, **62**, 3726 (1985)
30. Moore W "Química Física", Urmo, Bilbao, 1977
31. Levenspiel O "Ingeniería de las reacciones químicas", Editorial Reverté, Barcelona, 1974
32. Volkenstein B "Biofísica", MIR, Moscú, 1985
33. Jou D, Llebot JJ "Introducción a la termodinámica de procesos biológicos", Labor, Madrid 1989

34. Higgins J, *Ind. Eng. Chem.*, **59(5)**, 19 (1967)
35. Uppal A, Ray WM, Poore AB, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 967 (1974)
36. Dixon M, Webb EC “*Enzymes*”, Longmans, London (1967)
37. Orbán M, De Kepper P, Epstein IR, *J. Am. Chem. Soc.*, **104(9)**, 2657 (1982)
38. Gray BF “*Kinetics of Oscillatory Reactions*”, The Chemical Society, Londres 1974
39. Nicolis G, Portnow J, *Chem. Rev.*, **73(4)**, 365 (1973)
40. Gray BF, Aarons LJ, *Faraday Symp. Chem. Soc.*, **9**, 129 (1974)