

## UNA NUEVA GAMA DE OSCILADORES POLIMÉRICOS MÍNIMOS

Issa Katime<sup>1</sup>, Juan A. Pérez-Ortiz<sup>1</sup>, Amaia Butrón<sup>2</sup>

1) Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopia Supramolecular. Getxo, Vizcaya, España

2) Tecnalia, Basque Research & Technologie Alliance, Azpetia Gipuzcoa. España

Recibido: Noviembre de 2020; Aceptado: Enero de 2021

### INTRODUCCIÓN

En un artículo previo se intentó obtener mecanismos de polimerización, de tal modo modificados, que presenten oscilaciones de ciclo límites (CL) [1–6]; se usaban dos variables [7–10] con el fin de probar la existencia de dicho CL empleando el teorema de *Poincaré–Bendixson* (PB) [11–20].

Este trabajo propone una ampliación del contenido del anterior, extendiéndose a otra nueva gama de osciladores. Las hipótesis mecanísticas básicas se resumen en la sección II. La Sección III repasa la teoría general que se usará y la aplica a las hipótesis planteadas. Una casuística de los modelos se discute en la Sección IV, y la Sección V analiza en concreto los mecanismos seleccionados.

**II. Hipótesis básicas.** La polimerización se propaga “paso a paso” por adición del monómero X (cuya concentración es una de las variables que oscilan) a las cadenas activas  $R_j$



la curva de concentraciones  $Y = \sum R_j$  es la otra variable que oscila.

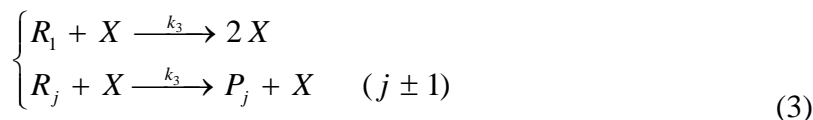
La especie  $R_1$  es producción en la iniciación:



etapa que contribuye con  $V(X)$  a  $\dot{R}_1$  ( $\dot{\phantom{x}} = d/dt$ ), y con  $-\varepsilon \cdot V(x)$  a  $\dot{X}$ . El parámetro  $\varepsilon$  puede valer 0 ó

1. Diferentes funciones  $V(X)$  se postularán más adelante.

La terminación ocurre por transferencia al monómero [21]:



Las especies  $R_j$  son eliminadas por



$\delta$  puede valer 0 (en la mayoría de los casos estudiados) o bien 1 (entonces 4 puede interpretarse como una terminación alternativa, por ejemplo por transferencia a disolvente).

Además X está involucrado en otros procesos [2], que contribuyen a  $\dot{X}$  con H(X). Diferentes funciones H(X), las más sencillas posibles, se postularán más adelante.

**III. Teoría general.** Para unas ecuaciones cinéticas de la forma [3]

$$\begin{cases} \dot{X} = S(X, Y) \\ \dot{Y} = N(X, Y) \end{cases} \quad (5)$$

los estados estacionarios (X<sub>0</sub>, Y<sub>0</sub>) (SS = *steady state*) se hallan de

$$\begin{cases} \dot{X} = 0 \\ \dot{Y} = 0 \end{cases} \quad (6)$$

Según el primer teorema de *Lyapunov* [22–25], dada la matriz

$$\begin{pmatrix} c = \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right)_0 & y = \left( \frac{\partial S}{\partial Y} \right)_0 \\ a = \left( \frac{\partial N}{\partial X} \right)_0 & b = \left( \frac{\partial N}{\partial Y} \right)_0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

cuya traza es

$$T = b + c \quad (8)$$

cuyo determinante es

$$D = b \cdot c - a \cdot y \quad (9)$$

y cuyo discriminante es

$$\Delta = T^2 - 4D \quad (10)$$

Si  $D > 0$  el SS es nodo ( $\Delta > 0$ ) o foco ( $\Delta < 0$ ); entonces si  $T > 0$ , el SS es inestable.

Según el teorema *Poincaré–Bendixson* [11–17], si se puede tener una región del plano de fases {X,Y}, encerrado por una frontera cerrada tal que

$$p = \vec{n} \cdot \begin{pmatrix} \dot{X} \\ \dot{Y} \end{pmatrix} \leq 0 \quad (11)$$

a lo largo de toda ella [13,18]. Donde  $\vec{n}$  es normal a la frontera, en sentido saliente del recinto que encierra), y en dicha región sólo hay un SS del tipo nudo o foco, y ese SS es inestable, dentro de tal región y rodeando al SS, existe al menos un CL de (5).

En los mecanismos que se estudiarán, y de acuerdo con las hipótesis enunciadas, las ecuaciones cinéticas serán de la forma [26]

$$\begin{cases} \dot{X} = -\varepsilon \cdot V - k_2 R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - \dots + k_3 \cdot R_1 \cdot X + \delta \cdot F \cdot R_1 + H(X) \\ \dot{R}_1 = V - k_2 R_1 \cdot X - k_3 \cdot R_1 \cdot X - F \cdot R_1 = V - k_4 \cdot R_1 \cdot X - F \cdot R_1 \\ \dot{R}_2 = k_2 R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_3 \cdot R_1 \cdot X - F \cdot R_1 = V - k_4 \cdot R_2 \cdot X - F \cdot R_1 \\ \dots \end{cases} \quad (12)$$

con  $k_4 = k_2 + k_3$ . Se añade la hipótesis  $\dot{R}_1 = 0$  siempre, con lo cual (tras sumar las  $R_j$  y denotar  $Y = \sum R_j$ ), resulta

$$\begin{cases} \dot{X} = -\varepsilon \cdot V - k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{V(k_3 \cdot X + \delta \cdot F)}{k_4 \cdot X + F} + H(X) = S(X, Y) \\ \dot{Y} = V - k_3 \cdot X \cdot Y - F \cdot Y = N(X, Y) \end{cases} \quad (13)$$

la existencia del estado estacionario (SS) exige el cumplimiento de

$$\begin{cases} H_0 = \varepsilon \cdot V + k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{V_0(k_3 \cdot X_0 + \delta \cdot F)}{k_4 \cdot X_0 + F} \\ Y_0 = \frac{V_0}{k_3 \cdot X_0 + F} \end{cases} \quad (14)$$

Los elementos de la matriz (7) se expresan [27]

$$\begin{aligned} c &= -\varepsilon \cdot V_0' - k_2 \cdot Y_0 + \frac{(k_4 \cdot X_0 + F) [V_0 \cdot k_3 + (k_3 \cdot X_0 + \delta \cdot F) \cdot V_0'] - V_0 \cdot (k_3 \cdot X_0 + \delta \cdot F) \cdot k_4}{(k_4 \cdot X_0 + F)^2} + H_0' \\ g &= -k_2 \cdot X_0 \\ a &= V_0' - k_3 \cdot Y_0 \quad b = -k_3 \cdot X_0 - F \end{aligned} \quad (15)$$

La condición  $T > 0$  exige

$$H_0' - \varepsilon \cdot V_0' - \frac{k_2 \cdot V_0}{k_3 \cdot X_0 + F} + \frac{(k_4 \cdot X_0 + F) [k_3 \cdot V_0 + V_0' (k_3 \cdot X_0 + \delta \cdot F)] - V_0 (k_3 \cdot X_0 + \delta \cdot F) k_4}{(k_4 \cdot X_0 + F)^2} > k_3 \cdot X_0 + F \quad (16)$$

por supuesto, al ser  $b < 0$ , es necesario que  $c > 0$ . La condición  $D > 0$  se plantea:

$$-(k_3 \cdot V_0 + F) \left[ H_0' - \varepsilon \cdot V_0' - \frac{k_2 \cdot V_0}{k_3 \cdot V_0 + F} + \frac{(k_4 \cdot V_0 + F) (k_3 \cdot V_0 + V_0' (k_3 \cdot X_0 + \delta \cdot F) k_4)}{(k_4 \cdot X_0 + F)^2} \right] + k_2 \cdot X_0 \left( V_0' - \frac{k_3 \cdot V_0}{k_3 \cdot X_0 + F} \right) > 0 \quad (17)$$

Por supuesto, al ser  $g < 0$ ,  $b < 0$ , para que cuando  $T > 0$  sea  $D > 0$  se requiere como condición necesaria que  $a > 0$ .

A continuación se examinarán algunas posibilidades, en busca del cumplimiento de las ecuaciones (14), (16) y (17).

**IV. Seleccionando osciladores.** Para comenzar, se observa que una iniciación de orden cero, con  $V = A$ ,  $V_0' = 0$ , conducía a valores de  $a < 0$  que violaban la condición necesaria antes mencionada; se excluyen, pues, estas iniciaciones.

La mayoría de los casos estudiados, lo han sido para  $\delta = 0$ , con lo que las etapas (4) serían simplemente un flujo selectivo que elimina las especies  $R_j$ . Para las velocidades de iniciación se supusieron funciones de la forma [28]

$$V = k_1 \cdot X^n \quad (18)$$

con  $n = 1$  ó  $2$  ya que  $n = 0$  está excluida.

Se hizo un primer estudio de posibilidades para el conjunto concreto de parámetros (en unidades apropiadas):  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_4 = 2$ ,  $F = 2$ , y  $X_0 = 1$  (19), para el cual, según (14), con  $\delta = 0$ , y con (18):

$$H_0 = \varepsilon \cdot k_1 + \frac{k_1}{12} > 0 \quad Y_0 = \frac{k_1}{3} \quad (20)$$

y según (14)

$$c = -nk_1\varepsilon - \frac{k_1}{3} + \frac{(2n+1)k_1}{8} + n_0'; g = -1; a = k_1 \left( n - \frac{1}{3} \right); b = -3 \quad (21)$$

En aquellas variantes en que se encontraron posibilidades de osciladores, éstas eran aceptadas para un posterior desarrollo en la Sección IV. Allí donde se apreciaran imposibilidades, se intentó generalizarlas para conjuntos de parámetros distintos de (14).

Por ejemplo esta primera aproximación a la selección de modelos:

**Caso  $\varepsilon = 1$ .** Entonces, por (20),  $H_0 = (k_1 \cdot 13)/12 > 0$ , lo que excluiría  $H = 0$ . La variante  $H = A$  implica, por (20),  $H_0 = A = 13k_1/12$ , siendo  $H_0' = 0$ , por (21) se ve que la condición necesaria  $c > 0$  se expresa  $n < 19/18$ . El valor  $n = 1$  puede cumplir esto, y el modelo correspondiente se detallará en la Sección V; no vale, sin embargo,  $n = 2$ .

Más posibilidades parecieron ofrecer los casos  $\varepsilon = 0$ .

**Caso  $\varepsilon = 0$ .** Aquí, por (20),  $H_0 = k_1/12 > 0$  y con los datos (19) la variante  $H = 0$  no es posible. La variante  $H = A$  implica, por (20)  $H_0 = A = k_1/12$ , siendo  $H_0' = 0$ , por (21) se ve que la condición necesaria  $c > 0$  se expresa  $n > 5/6$ ; el valor  $n = 1$  la satisface, y el modelo correspondiente se

detallará en la Sección V; el valor  $n = 2$  también vale, y el modelo correspondiente se detallará en la Sección V (para éste último, se ve que también es imposible con  $F = 0$ ).

Seguidamente se trata de generalizar [2] los resultados sobre imposibilidades encontradas en el párrafo anterior. Para ello, se reescribe la ecuación (13) correspondiente a  $\dot{X}$ , teniendo en cuenta (18), como

$$\dot{X} = H(X) - X(k_2 Y - f) \quad (21)$$

con (22)

$$f(X) = k_2 \cdot X^{n-1} \left( -\varepsilon + \frac{k_3 X + \delta F}{k_4 X + F} \right) \quad (22)$$

Asimismo, se tendrá

$$H_0 = X_0 (k_2 Y_0 - f_0) \quad (23)$$

y

$$c = H'_0 - \frac{H_0}{X_0} + X_0 f'_0 \quad (24)$$

Para  $\varepsilon = 1$ ,  $n = 2$ , resulta que

$$f'_0 = -k_1 \left( \frac{k_2 X + F}{k_4 X + F} - \frac{F k_3 X}{(k_4 X + F)^2} \right) < 0$$

ya que  $(k_2 X + F) > F > (F k_3 X)/(k_4 X + F)$ . Con un foco  $f'_0 < 0$ , al ser  $c > 0$  necesita, por (24), que sea  $H'_0 > H_0/X_0$ . Esto no se cumple ni con  $H = 0$ , ni con  $H = A$  o  $H = AX$ , confirmando las exclusiones arriba obtenidas para los datos (14).

Para  $\varepsilon = 1$ ,  $n = 1$ , resulta ya

$$f'_0 = \frac{F k_1 k_3}{(k_4 X_0 + F)^2} > 0$$

Por (23), es

$$H_0 = k_2 X_0 Y_0 + k_1 X_0 \left( 1 - \frac{k_3 X_0}{k_4 X_0 + F} \right) > 0$$

luego no sirve la variante  $H = 0$ , como se vió arriba para los datos (19). Con  $H = A$ ,  $H'_0 = 0$ , la condición  $c > 0$  en (24) será  $X_0 \cdot f'_0 > H_0/X_0$ , lo que rinde

$$\frac{F \cdot k_3 \cdot X_0}{(k_4 \cdot X_0 + F)^2} + \frac{k_3 X_0}{k_4 X_0 + F} > 1 + \frac{k_2 X_0}{k_3 X_0 + F}$$

El cumplimiento de esta desigualdad exige el de

$$\frac{Fk_3X_0}{(k_4X_0 + F)^2} + \frac{k_2X_0}{(K_4X_0 + F)} > 1$$

Denotando

$$p = k_3/k_2 \quad \text{y} \quad \varphi = \frac{F}{(k_2X_0)} \quad (25)$$

se reformula como  $p(1 + p + \varphi) + p \cdot \varphi > (1 + p + \varphi)^2$ , esto es,  $\varphi^2 + 2\varphi + (1 + p) < 0$ . Pero esto es imposible ya que todos los coeficientes del término son positivos; luego si  $\varepsilon = 1$ ,  $n = 2$ , la variante  $H = A$  queda excluida en general.

Sin embargo, se descubrió que no podían generalizarse las exclusiones de  $H = 0$  para los casos  $\varepsilon = 0$ . Para  $\varepsilon = 0$ , la variante  $H = 0$  requiere

$$\frac{k_2}{k_3X_0 + F} = \frac{k_3}{k_4X_0 + F} \quad (26)$$

lo cual no se cumple con (19), pero sí puede ser cierto con otros datos. Usando las notaciones (25) y (26) resulta

$$\varphi = \frac{1 + p - p^2}{p - 1} \quad (27)$$

Para  $p < 1$  es imposible lograr  $\varphi > 0$ , pero si se puede si  $1 < p < (1 + \sqrt{5})/2$ .

Si  $n = 1$ , los elementos de (7) en la variante  $H = 0$  son

$$c = \frac{k_1k_3FX_0}{(k_4X_0 + F)^2} \quad g = -k_2 \cdot X_0 \quad a = \frac{F \cdot k_1}{(k_3X_0 + F)} \quad b = -(k_3X_0 + F) \quad (28)$$

Luego puede tenerse  $T > 0$  si  $k_1 > [k_3 \cdot X_0 + F] \cdot (k_4 \cdot X_0 + F)^2 / (Fk_3 \cdot X_0)$  y para  $D > 0$  se precisa  $k_2 / (k_3X_0 + F)^2 > k_3 / (k_4X_0 + F)^2$ , lo cual, teniendo en cuenta (26), conduce a  $(k_4 \cdot X_0 + F) > (k_3 \cdot X_0 + F)$ , que es verdadero siempre. Con los datos (unidades apropiadas)

$$k_2 = 1, \quad k_3 = \sqrt{2}, \quad F = 1, \quad X_0 = 1, \quad (p = \sqrt{2}, \varphi = 1) \quad (29)$$

se desarrolla un modelo en la Sección V.

Si  $n = 2$ , los elementos de (7) en la variante  $H = 0$  son

$$c = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot X_0^2 (k_4 X_0 + 2F)}{(k_4 \cdot X_0 + F)^2}; \quad g = -k_2 \cdot X_0; \quad a = \frac{k_1 \cdot X_0 (k_3)_0 + 2F}{k_3 \cdot X_0 + F}; \quad b = -(k_3 \cdot X_0 + F) \quad (30)$$

Puede tomarse  $T > 0$  si

$$k_1 > \frac{(k_4 \cdot X_0 + F)^2 (k_3 \cdot X_0 + F)}{k_3 \cdot X_0^2 \cdot (k_4 X_0 + 2F)}$$

y para  $D > 0$  se precisa, teniendo en cuenta (26)

$$\frac{k_3 \cdot X_0 + 2F}{k_3 \cdot X_0 + F} > \frac{k_4 X_0 + 2F}{k_4 X_0 + F}$$

$$1 + \frac{F}{k_3 \cdot X_0 + F} > \frac{F}{k_4 X_0 + F} + 1$$

lo cual es siempre cierto. Un modelo, basado en los datos (29), se desarrolló en la Sección V.

Por último, se investigó el campo  $\delta = 1$  (terminaciones competitivas, utilizando los parámetros (19). Con  $\delta = 1$  según (14)

$$H_0 = k_1 \left( \varepsilon - \frac{5}{12} \right) \quad (31)$$

y según (15)

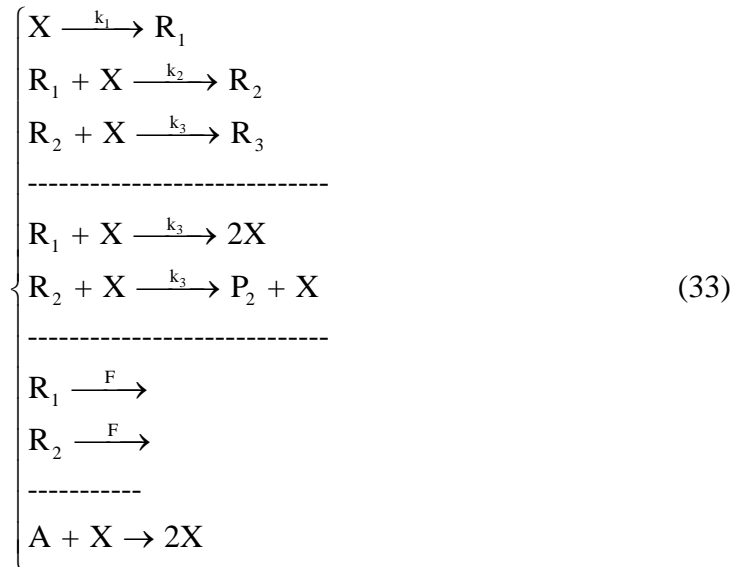
$$c = -\varepsilon \cdot n \cdot k_1 - \frac{k_1}{3} + \frac{k_1(6n-1)}{8} + H_0' \quad g = -1; \quad a = k_1 \left( n - \frac{1}{3} \right); \quad b = -3 \quad (32)$$

Para los casos  $\varepsilon = 1$ , por (31),  $H_0 = 7k_1/12 > 0$  lo que excluye la variante  $H = 0$ . En la variante  $H = A$ , con  $H_0'$ , la condición necesaria  $c > 0$  es, por (32),  $(-11 - 6n)/24 > 0$ , imposible si  $n > 0$ . La variante  $H = A$  se excluye. Si la variante  $H = A \cdot X$ ,  $H_0 = A$ ,  $H_0' = A$ ,  $= (7k_1/12)$  y la condición ( $c > 0$ , por (32),  $(-6n + 3)/24 > 0$  y la condición  $c > 0$  por (32),  $(-6n + 3)/23 > 0$  si  $n \leq 1/2$ , la cual tampoco se da, dicha variante  $H = A \cdot X$  es imposible.

Casos  $\varepsilon = 0$ . Por (31)  $H_0 = -5k_1/12 < 0$ , esto excluye automáticamente funciones como  $H = 0$ ,  $H = A$ ,  $H = A \cdot X$  ... Se probó entonces la degradación de primer orden  $H = -k_5 X$ , con  $H_0 = -k_5 = -5k_1/12 \rightarrow H_5 = 5k_1/12$ , y  $H_0' = -k_5 = -5k_1/12$ . Con ello, por (32), resultan  $c = (18n - 21)/24 \cdot k_1$ ,  $g = -1$ ,  $a = k_1(n - (1/3))$ ,  $b = -3$ . La condición necesaria  $c > 0$  equivale a  $n = 21/18$ ;  $n = 1$  no la satisface, pero sí  $n = 2$ . No obstante, esta opción, con  $c = 5k_1/8$ ,  $g = -1$ ,  $a = (5/3)k_1$ ,  $b = -3$ , da  $D = -5^{1/4}/24 < 0$ . Se probó seguidamente la degradación de segundo orden,  $H = -k_5 \cdot X^2$ , con  $H_0 = -k_5 = 5k_1/12 \rightarrow k_5 = 5k_1/12$ , y  $H_0' = 2k_5 = -5k_1/6$ . Con ello, por (32) resulta  $C = [k_1 \cdot (18n - 31)]/24$ ,  $g = -1$ ,  $a = k_1(n - 1/3)$ ,  $b = -3$ . La condición necesaria  $c > 0$  equivale a  $n = 31/18$ ;  $n = 1$  no la satisface, pero sí  $n = 2$ . En esta opción, se tienen  $c = 5k_1/24$ ,  $g = -1$ ,  $a = 5k_1/3$ ,  $b = -3$ , originando  $T = 5k_1/24 - 3 > 0$  si  $k_1 > 72/5$  y  $D = 25k_1/24 > 0$ . Este modelo se desarrolló en la Sección V. No se hizo aquí ningún intento de generalizar las imposibilidades obtenidas.

**V. Mecanismos de reacción.** Esta sección plantea ya esquemas cinéticos de reacciones, cuyos análisis [21] se ajustan a los modelos de osciladores seleccionados en la sección anterior. Puede diseñarse un simbolismo [2]  $\{\delta, \varepsilon, n, H\}$  para denotar los diferentes modelos.

**MI (0, 1, 1, AX).** Sean las reacciones



Regidas por las ecuaciones [21,29]

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = -k_1 \cdot X - k_2 \cdot X \cdot R_1 - k_2 \cdot X \cdot R_2 \dots k_3 \cdot X \cdot R_1 + AX \\ \dot{R}_1 = k_1 \cdot X - k_2 \cdot X \cdot R_1 - k_3 \cdot X \cdot R_1 - F \cdot R_1 \\ \dot{R}_2 = k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 R_2 \cdot X - k_3 \cdot X \cdot R_2 - F \cdot R_2 \\ \text{-----} \end{array} \right. \quad (34)$$

Suponiendo  $\dot{R}_1 = 0$ , sumando las  $R_j$  y denotando  $\sum \dot{R}_j = Y$ , resultan

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = -k_1 \cdot X - k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot X^2}{k_4 \cdot X + F} + A \cdot X \\ \dot{Y} = k_1 \cdot X - k_3 \cdot X \cdot Y - F \cdot Y \end{array} \right. \quad (35)$$

En el caso concreto (unidades apropiadas)  $k_2 = 1, k_3 = 1, F = 2, k_1 = 25, A = 325/12$ , se tienen  $X_0 = 1, Y_0 = 25/3$ , la matriz es

$$\begin{pmatrix} \frac{25}{8} & -1 \\ \frac{30}{3} & -3 \end{pmatrix}$$

con  $T = 1/3 > c, D = 175/24 > 0, \Delta = 0$ , el SS es foco inestable.

Para construir la frontera abcdefa [2] de un recinto *Poincaré–Bendixson* [9, 13, 18], se parte de



a (1,0) (Figura 1). La curva [ab[ es  $Y = 2 \cdot \ln X$ , en ella  $\vec{n}(2x,1)$ , y el flujo (11) vale

$$p = (25/6) + (25X/(X + 1)) - 25X + XY$$

pero en [ab[ es  $Y < [(25/12) + 25X/2(X + 1)]$  (curva  $\dot{X} = 0$ ), luego se cumple

$$p < \frac{25}{6} - \frac{25X^2}{2(X + 1)} + \frac{25X}{12}$$

Dado que en [ab[ es además  $X \geq 1$  (= en a), la cantidad  $(5X^2 - 3X + 2) \leq 0$ , luego  $\gamma < 0$  en [ab[.

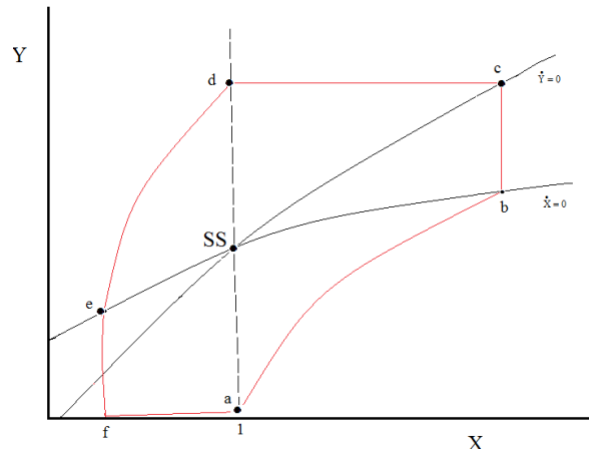


Figura 1. Plano de fases de (35).

Tras cortar en b a  $\dot{X} = 0$ , se sigue en la vertical [bc[ hasta  $\dot{Y} = 0$ . En [b,c[,  $\vec{n}(1,0)$ ,  $\dot{X} \leq 0$  (= en b), luego  $p = \dot{X} \leq 0$  (= en b).

El tramo [c,d[ llega hasta la vertical  $X = 1$ . En [c,d[,  $\vec{n} = (0,1)$ ,  $\dot{Y} \leq 0$  (= enc), y  $p = \dot{Y} \leq 0$  (= enc).

La curva [de[, hasta llegar de nuevo a  $\dot{X} = 0$ , es del tipo  $Y = 2 \cdot \ln X + C$ , con  $\vec{n}(-2/X, 1)$ , donde

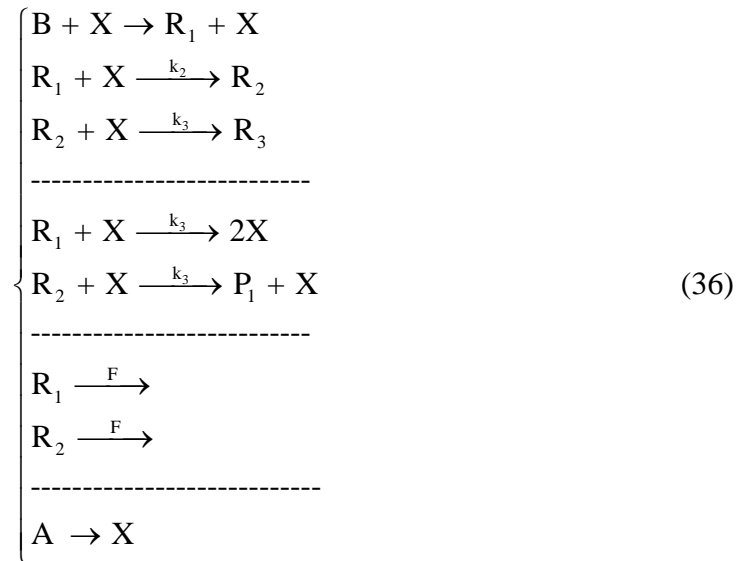
$$p = -\frac{25}{6} + \frac{25X}{X + 1} - XY$$

Pero en [de[ es  $Y > (25/12) + 25X^2/2(X + 1)$  (curva  $\dot{X} = 0$ ), luego

$$p < -\frac{25}{6} + \frac{25X^2}{2(X + 1)} - \frac{25X}{12}$$

ahora bien,  $-(25/6) + 25X^2/2(X + 1) - 25X/12 \leq 0$  en  $[de[$ ; esta última desigualdad equivale a  $5X^2 - 3X + 2 \leq 0$ , lo cual es cierto en  $[de[$ , para  $X \leq 1$ . Luego en  $[de[$ ,  $p < 0$ . Por la vertical  $[ef [$  se llega al eje X; en ella  $\vec{n}(-1,0)$ ,  $\dot{X} \geq 0$  (= en e), y  $p = -\dot{X} \leq 0$  (= en e). Cierra el recinto el tramo  $[fa[$  del eje X, donde  $\vec{n}(0,-1)$ ,  $\dot{Y} > 0$ , luego  $p = -\dot{Y} < 0$ . en virtud del teorema de *Poincaré-Bendixson*, existe, dentro de este recorrido, al menos un CL de (35), en torno al SS inestable.

**M2 (0, 0, 1, A)**. Sean las reacciones,



regidas por las ecuaciones [21,29]

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = -k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot X \cdot R_2 \dots + k_3 \cdot X \cdot R_1 + A \\ \dot{R}_1 = k \cdot B \cdot X - k_2 \cdot X \cdot R_1 - k_3 \cdot X \cdot R_1 - F \cdot R_1 \\ \dot{R}_2 = k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - k_3 \cdot X \cdot R_2 - F \cdot R_2 \\ \hline \end{array} \right. \quad (37)$$

Suponiendo  $\dot{R}_1 = 0$ , sumando las  $\dot{R}_j$  y denotando  $\sum \dot{R}_j = Y \cdot (k_4 = k_2 + k_3)$  resultan

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = -k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{k_3 \cdot B \cdot X^2}{k_4 \cdot X + F} + A \cdot \\ \dot{Y} = B \cdot X - k_3 \cdot X \cdot Y - F \cdot Y \end{array} \right. \quad (38)$$

en el caso concreto (unidades apropiadas)  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $F = 2$ ,  $B = k_1 = 84$ ,  $A = 7$ , se tienen  $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = 28$ ; la matriz es

$$\begin{pmatrix} \frac{7}{2} & -1 \\ 56 & -3 \end{pmatrix}$$

con  $T = (1/2) > 0$ ,  $D = 91/2 > 0$ ,  $< 0$ : el SS es foco inestable.

Para construir la frontera abcdea [2,9,15,18] de un recinto *Poincaré–Bendixson*, se parte de  $a(1,0)$  (véase la Figura 2). La curva [ab[ es  $Y = 2 \cdot \ln X$ , en ella  $\vec{n}(2/X, -1)$  y el flujo (11) vale

$$p = \left( \frac{14}{X} \right) - \frac{84X^2}{(X+1)} + X \cdot Y$$

pero en [ab[ es

$$Y < \frac{7}{X} + \frac{42X}{X+1} \quad (\text{curva } \dot{X} = 0)$$

luego

$$p < 7 + \frac{14}{X} - \frac{42X^2}{(X+1)}$$

por ser en [ab[  $X \geq 1$  (= en a),

$$\frac{14}{X} \leq 14, \rightarrow \frac{14}{X} + 7 \leq 21 \rightarrow \frac{14}{X} + 7 - \frac{42X^2}{X+1} \leq 21 - \frac{42X^2}{X+1}$$

Ahora bien, en [ab[,  $21 - [(42X^2)/(X+1)] \leq 0$ , ya que  $2X^2 - X - 1 \geq 0$ , para  $X \geq 1$ ; luego

$$p < 7 + \frac{14}{X} - \frac{42X^2}{X+1} \leq 21 - \frac{42X^2}{X+1} \leq 0$$

luego  $p < 0$  en [ab[.

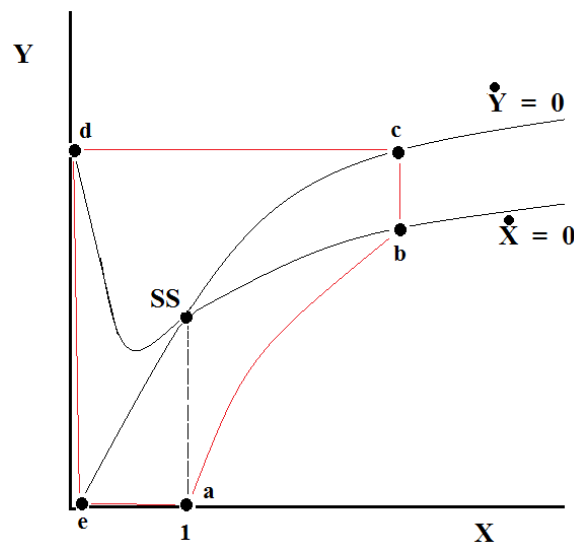
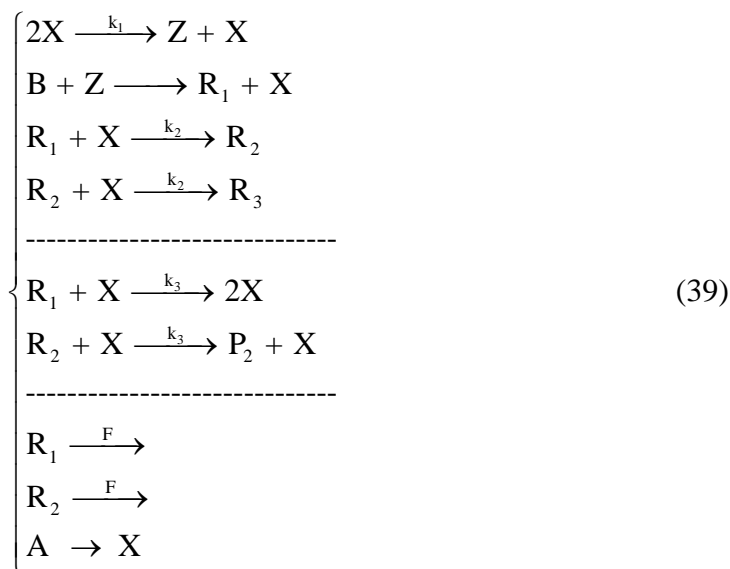


Figura 2. Plano de fases de (38).

Tras entrar en b a  $X = 0$ , se sigue en la vertical [bc] hasta  $\dot{Y} = 0$ . En [bc[,  $\vec{n}(1,0)$ ,  $\dot{X} \leq 0$  (= en b), luego p =  $\dot{X} \leq 0$  (= en b). El tramo [cd[ llega hasta  $\dot{X} = 0$ ; en él,  $\vec{n}(0,1)$ ,  $\dot{Y} \leq 0$  (= en c), y p =  $\dot{Y} \leq 0$  (= en c). Se vuelve al eje X por la vertical [de[, en ella  $\vec{n}(-1,0)$ ,  $\dot{X} \geq 0$  (= en d), y p =  $-\dot{X} \leq 0$  (= en d). Cierra el recinto el tramo [ea[ (del eje X, donde  $\vec{n}(0,-1)$ ,  $\dot{Y} > 0$ , luego p =  $-\dot{Y} > 0$ . En virtud del teorema de *Poincaré–Bendixson*, existe, dentro de ese recinto, al menos un CL de (38), en torno al SS inestable.

**M3 (0, 0, 2, A)**. Sean las reacciones



regidas por las ecuaciones [21,29]

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = -k_1 \cdot X^2 + B \cdot Z + k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X \dots + k_3 \cdot R_1 \cdot X + A \\ \dot{Z} = k_1 \cdot X^2 - B \cdot Z \\ \dot{R}_1 = B \cdot Z - k_1 \cdot R_1 \cdot X - k_3 \cdot R_1 \cdot X - F \cdot R_1 \\ \dot{R}_2 = k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - k_3 \cdot R_2 \cdot X - F \cdot R_2 \end{array} \right. \quad (40)$$

resultan

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{X} = -k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot X^3}{k_4 \cdot X + F} + A \\ \dot{Y} = k_1 \cdot X_2 - k_3 \cdot X \cdot Y - F \cdot Y \end{array} \right. \quad (41)$$

En el caso concreto (con las unidades apropiadas)  $A = 1$ ,  $k_1 = 12$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $F = 2$ , se tiene  $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = 4$ ; la matriz es

$$\begin{pmatrix} 3,5 & -1 \\ 20 & -3 \end{pmatrix}$$

con  $T = 0,5 > 0$ ,  $D = 9,5 > 0$ ,  $\Delta < 0$ : el SS es foco inestable.

Para construir un recinto *Poincaré-Bendixson* (véase la Figura 3), se parte del punto  $a(1,0)$  [9,13,18]. La curva  $[ab[$  llega hasta  $\dot{X} = 0$ , y es  $Y = 2 \cdot \ln X$ ; en ella,  $\vec{n}(2/X, -1)$ , y el flujo (11) vale

$$p = \frac{2}{X} - \frac{12X^3}{(X+1)} + XY$$

En  $[ab[$ ,  $Y < (1/X) + (6X^2)/(X+1)$  (Curva  $\dot{X} = 0$ ), luego

$$p < \frac{2}{X} + 1 - \frac{6X^3}{(X+1)} < 3 - \frac{6X^3}{(X+1)}$$

como en  $[ab[$  es  $X \geq 1$ ,  $(2/X) + 1 \leq 3$ ,

$$p < \left(\frac{2}{X}\right) + 1 - \left(\frac{6X^3}{X+1}\right) < 3 - \left(\frac{6X^3}{X+1}\right)$$

Dado que la curva  $u = 2X^3 - X - 1 \geq 0$  para  $X \geq 1$  (para  $X \geq 1$  (para  $X = 1$ ,  $u = 0$ , para  $X \geq 1$ ,  $u' = 6X^2 - 1 > 0$ ), se cumple  $(3 - 6X^3)/(X + 1) \leq 0$  es  $[a,b[$ , luego  $p < 0$  en  $[a,b[$ .

Se sigue por la vertical  $[bc[$  hasta  $\dot{Y} = 0$ ; en  $[bc[$  es  $\vec{n}(1,0)$ , y  $\dot{X} \leq 0$  (= en b), luego  $p = \dot{X} \leq 0$  (= en b). Desde c se va en horizontal hasta cortar de nuevo a  $\dot{X} = 0$  en d; es  $[cd[$ ,  $\vec{n}(0,1)$ ,  $\dot{Y} \leq 0$  (= en c). y  $p = -\dot{Y} \leq 0$  (= en d). Cierra el recinto el tramo  $[ea[$  del eje X desde  $\vec{n}(0,-1)$ ,  $\dot{Y} > 0$ ,  $p = -\dot{Y} < 0$ .

En virtud del teorema de *Poincaré-Bendixson*, existe, dentro del recinto cuya frontera es abcdea, al menos con CL de (41) en torno al SS inestable.

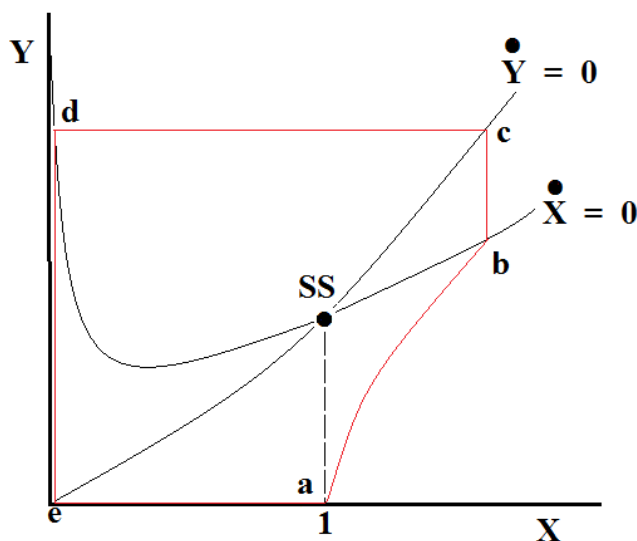
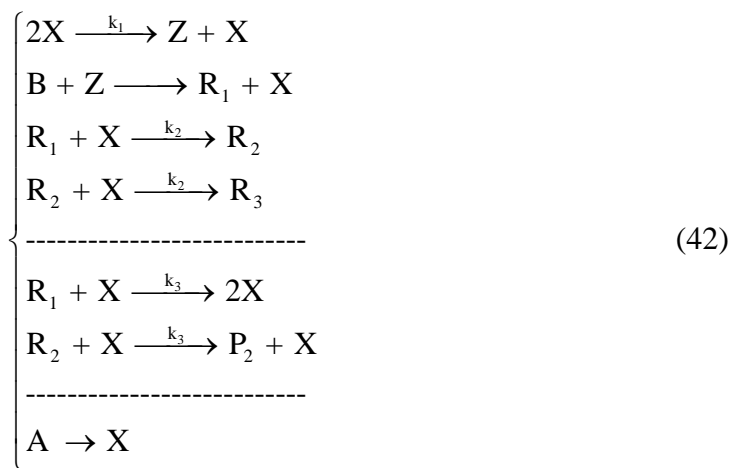


Figura 3. Plano de Fases de (41).

El siguiente modelo es simplemente una variante de este para  $F = 0$ .

**M4 (0, 0, 2, A; F = 0).** Sean las reacciones



regidas por las ecuaciones [21]

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \dot{X} = -k_1 \cdot X^2 + B \cdot Z - k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X \dots + k_3 \cdot R_1 \cdot X + A \\
 \dot{Z} = k_1 \cdot X^2 - B \cdot Z \\
 \dot{R}_1 = B \cdot Z - k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_3 R_1 \cdot X \\
 \dot{R}_2 = k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - k_3 R_2 \cdot X
 \end{array} \right. \quad (43)$$

Suponiendo  $\dot{Z} = 0, \dot{R}_1 = 0$ , sumando las  $\dot{R}_j$  y demostrando  $(Y = \sum R_j, (k_4 = k_2 + k_3))$ ,

resultan

$$\begin{cases} \dot{X} = -k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot X^2}{k_4} + A \\ \dot{Y} = k_1 \cdot X_2 - k_3 \cdot X \cdot Y \end{cases} \quad (44)$$

En el caso concreto  $k_1 = 3$ ,  $A = 0,2$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 1,5$  (se parte, desde luego de los datos (19)), el SS es  $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = 2$ , la matriz es

$$\begin{pmatrix} 1,6 & -2 \\ 3 & -1,5 \end{pmatrix}$$

con  $T = 0,1 > 0$ ,  $D = 3,8 > 0$ ,  $\Delta < 0$ : el SS es foro inestable.

Para construir la Figura 4 [2] la frontera abcdea es un recinto *Poincaré–Bendixson* [9,13,18], se parte del punto a. La línea [a,b[ es simplemente una recta  $Y = (3/2)(X - 1)$ , con  $[ab[, p = 3/10(1 - X^2) \leq 0$  al ser  $X \geq 1$  (= en a). Se prosigue por la vertical [bc[ hasta llegar a  $\dot{Y} = 0$ ; en [bc[,  $\vec{n}(1,0)$ ,  $\dot{X} \leq 0$  (= en b),  $p = \dot{X} \leq 0$  (= en b). Por la horizontal [cd[ se va hasta  $\dot{X} = 0$ ; en [cd[,  $\vec{n}(0,1)$ ,  $\dot{Y} \leq 0$ ,  $p = \dot{Y} \leq 0$  (= en c). Se desciende por [de[ hasta el eje X; en [de[,  $\vec{n}(-1,0)$ ,  $\dot{X} \geq 0$  (= en d),  $p = -\dot{X} \leq 0$  (= en d). Cierra el recinto el tramo [ea[ del eje X, donde  $\vec{n}(0,-1)$ ,  $\dot{Y} > 0$ ,  $p = -\dot{Y} < 0$ .

En virtud del teorema de *Poincaré–Bendixson*, existe, dentro del recinto delimitado por abcdea, al menos un CL de (44), en torno al SS inestable.

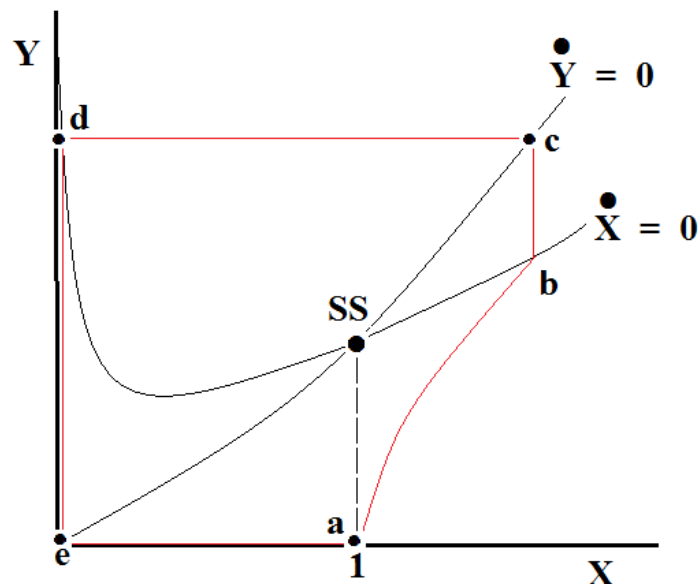
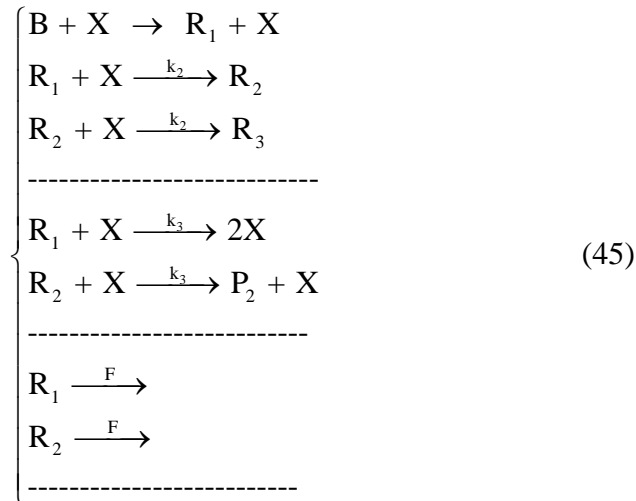


Figura 4. Plano de fases de (44)

M5(0, 0, 1, 0). Sean las reacciones



regidas por las ecuaciones [21,29]

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \dot{X} = -k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot X \cdot R_2 \dots + k_3 \cdot X \cdot R_1 \\
 \dot{R}_1 = B \cdot X - k_2 \cdot X \cdot R_1 - k_3 \cdot X \cdot R_1 - F \cdot R_1 \\
 \dot{R}_2 = k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 R_2 \cdot X - k_3 \cdot X \cdot R_2 - F \cdot R_2 \\
 \hline
 \end{array} \right. \quad (46)$$

Suponiendo  $\dot{R}_1 = 0$ , sumando las  $\dot{R}_j$  y denotando  $Y = \sum \dot{R}_j$  ( $k_4 = k_2 + k_3$ ), resulta

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \dot{X} = -k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{k_3 \cdot B \cdot X^2}{k_4 \cdot X + F} \\
 \dot{Y} = B \cdot X - k_3 \cdot X \cdot Y - F \cdot Y \\
 \hline
 \end{array} \right. \quad (47)$$

que es el caso concreto (29):  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = \sqrt{2}$ ,  $F = 1$ ,  $k_1 = B = 20$ , presenta SS en el origen y en  $X_0$ ,  $Y_0 = 8,284$  da una matriz

$$\begin{pmatrix} 3,482 & -1 \\ 8,284 & -2,414 \end{pmatrix}$$

con  $T = 0,063 > 0$ ,  $D = 2,292 > 0$  y  $\Delta < 0$ : ese SS es foco inestable.

Para construir la frontera abcdefa de un recinto *Poincaré–Bendixson*, se parte de  $a(1,0)$ . La curva [ab] es  $Y = \ln X$ , con  $\vec{n}(1/X, -1)$ , dando para el flujo (11)

$$p = \frac{X(20\sqrt{2})}{X(1 + \sqrt{2}) + 1} - 20 + \sqrt{2} \cdot Y$$

Como [ab] es



$$Y < \frac{20 \cdot \sqrt{2} \cdot X}{X \cdot (1 + \sqrt{2}) + 1} \quad (\text{curva } \dot{X} = 0)$$

será

$$p < X \cdot \left( \frac{20\sqrt{2}}{\{1 + \sqrt{2}\} \cdot X + 1} - 20 + \frac{X}{(1 + \sqrt{2}) \cdot X + 1} \right)$$

Ahora bien, en [ab[ es  $X \geq 1$  (= en a), luego la cantidad

$$X \cdot (\sqrt{2} - 1) > \sqrt{2} - 1$$

lo cual implica que

$$\frac{20\sqrt{2} + 40X - 20(1 + \sqrt{2}) \cdot X - 20}{(1 + \sqrt{2})X + 1} \leq 0$$

Así pues,  $p < 0$  en [ab[. Se sigue por la vertical [bc[, desde  $\dot{X} = 0$  a  $\dot{Y} = 0$ . Se sigue por la vertical [bc[, desde  $\dot{X} = 0$  a  $\dot{Y} = 0$ . Allí,  $\vec{n}(1,0)$ ,  $\dot{X} \leq 0$  (= en b),  $p = \dot{X} \leq 0$  (= en b). La horizontal [cd[ llega hasta la recta  $X = 1$ ; en [cd[,  $\vec{n}(0,1)$ ,  $\dot{Y} \leq 0$  (= en c),  $p = \dot{Y} \leq 0$  (= en c).

La línea [de[ es de la forma  $Y = \ln X + C$ , en ella  $\vec{n}(-1/X, 1)$ , y se tiene

$$p = X \cdot \left( \frac{-20\sqrt{2}}{(1 + \sqrt{2})X + 1} + 20 - \sqrt{2} \cdot Y \right)$$

Pero en [de[ es

$$Y > \frac{20\sqrt{2} \cdot X}{(1 + \sqrt{2}) \cdot X + 1} \quad (\text{curva } \dot{X} = 0)$$

luego

$$p < X \cdot \left( \frac{-20\sqrt{2}}{(1 + \sqrt{2}) \cdot X + 1} + 20 + \frac{40 \cdot X}{(1 + \sqrt{2})X + 1} \right)$$

Ahora bien, en [de[ es  $X \leq 1$  (= en d), luego  $X(\sqrt{2} - 1) < \sqrt{2} - 1$ , y la cantidad

$$\frac{-20\sqrt{2} - 40X + 20(1 + X\sqrt{2}) + 20}{(1 + \sqrt{2})X + 1} \leq 0$$

de modo que  $p < 0$  en [de[. Se desciende por [ef[ hasta el eje X; en [ef[,  $\vec{n}(-1,0)$ ,  $\dot{X} \geq 0$  (= en e),  $p = -\dot{X} \leq 0$  (= en e). Cierra el recinto el tramo [fa[ del eje X, donde  $\vec{n}(0,-1)$ ,  $\dot{Y} > 0$ , con lo que

$$p = -\dot{Y} < 0.$$

En virtud del teorema de *Poincaré–Bendixson*, existe, dentro del recinto determinado por abcdefa, al menos un CL de (47), en torno al SS  $X_0 = 1, Y_0 = 8,284$ .

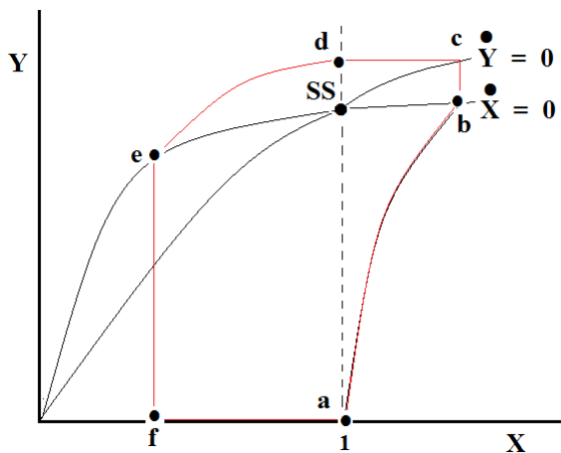
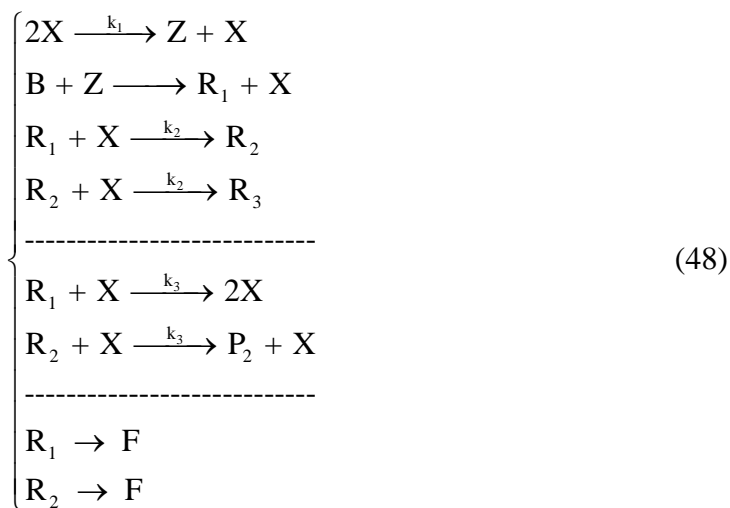


Figura 5. Plano de fases de (47).

**M6 (0, 0, 2, 0).** Sean las reacciones



regidas por las ecuaciones [21]

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \dot{X} = -k_1 \cdot X^2 + B \cdot Z - k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - \dots + k_3 \cdot R_1 \cdot X \\
 \dot{Z} = k_1 \cdot X^2 - B \cdot Z \\
 \dot{R}_1 = B \cdot Z - k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_3 R_1 \cdot X - FR_1 \\
 \dot{R}_2 = k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - k_3 R_2 \cdot X - FR_2
 \end{array} \right. \quad (49)$$

Suponiendo  $\dot{Z} = 0, \dot{R}_1 = 0$ , sumando las  $\dot{R}_j$  y denotando  $Y = \sum \dot{R}_j$  ( $k_4 = k_2 + k_3$ ), resulta

$$\begin{cases} \dot{X} = -k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{k_3 \cdot k_1 \cdot X^3}{k_4 X + F} \\ \dot{Y} = k_1 \cdot X^2 - k_3 \cdot X \cdot Y - FY \end{cases} \quad (50)$$

En el caso concreto  $k_1 = 15$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $F = 2$  (cf. 29) posee un SS en el origen y en  $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = 2,071$ . Este último conduce a una matriz

$$\begin{pmatrix} 2,677 & -1 \\ 7,071 & -2,414 \end{pmatrix}$$

con  $T = 0,263 > 0$ ,  $D = 0,609$ ,  $\Delta < 0$  ese SS es foco inestable.

Para construir un recinto *Poincaré–Bendixson* [2], se parte del punto a (1,0) [9,13,18] (véase la Figura 6). La línea [ab], que llega hasta  $\dot{X} = 0$ , es  $Y = \ln X$ , con  $\vec{n}(-1/X, 1)$ , y el flujo (11) es por ella

$$p = X \cdot \left[ \frac{5\sqrt{2} \cdot X}{(1 + \sqrt{2}) \cdot X + 1} - 5X + \sqrt{2} \cdot Y \right]$$

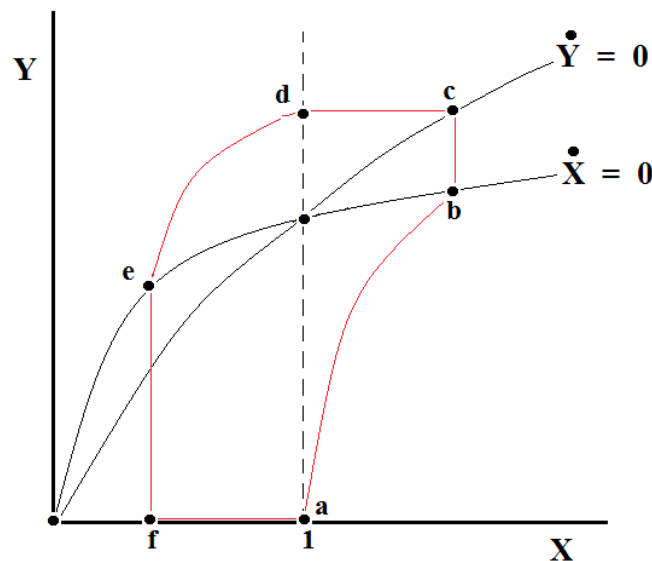


Figura 6. Plano de fases de (50).

Como es [ab] es  $Y < [5\sqrt{2} \cdot X^2 / (1 + \sqrt{2}) \cdot (X + 1)]$  (curva  $\dot{X} = 0$ ) será

$$p < 5X^2 \left( \frac{2X + \sqrt{2}}{(1 + \sqrt{2}) \cdot X + 1} - 1 \right)$$

Pero en [ab] es  $X \geq 1$ , luego  $X \cdot (\sqrt{2} - 1) \geq \sqrt{2} - 1$ , lo cual implica

$$\frac{2X + \sqrt{2}}{(1 + \sqrt{2}) \cdot X + 1} - 1 \leq 0$$

así  $p < 0$  en [ab].

Se sigue por la vertical [bc] hasta  $\dot{Y} = 0$ ; en [bc],  $\vec{n}(1,0)$ ,  $\dot{X} \leq 0$  (= en b),  $p = \dot{X} \leq 0$  (= en b). Luego se sigue por la horizontal [cd] hasta la recta  $X = 1$ ; en [cd],  $\vec{n}(0,1)$ ,  $\dot{Y} \leq 0$  (= en c),  $p = \dot{Y} \leq 0$  (= en c). La línea [de], que llega hasta cortar de nuevo a  $\dot{X} = 0$ , es de la forma  $Y = \ln X + C$ ; su vector  $\vec{n}(-1/X, 1)$ , y da p

$$p = X \cdot \left( \frac{-5\sqrt{2} \cdot X}{(1 + \sqrt{2})X + 1} + 5X - \sqrt{2} \cdot Y \right)$$

Como en [de] es  $Y > 5\sqrt{2} \cdot X^2 / [(1 + \sqrt{2}) \cdot X + 1]$  (curva  $\dot{X} = 0$ )

será

$$p < 5X^2 \cdot \left( 1 - \frac{2X + \sqrt{2}}{(1 + \sqrt{2})X + 1} \right)$$

pero en [de] es  $X \leq 1$ , luego  $X(\sqrt{2} - 1) \leq (\sqrt{2} - 1)$ , lo cual implica

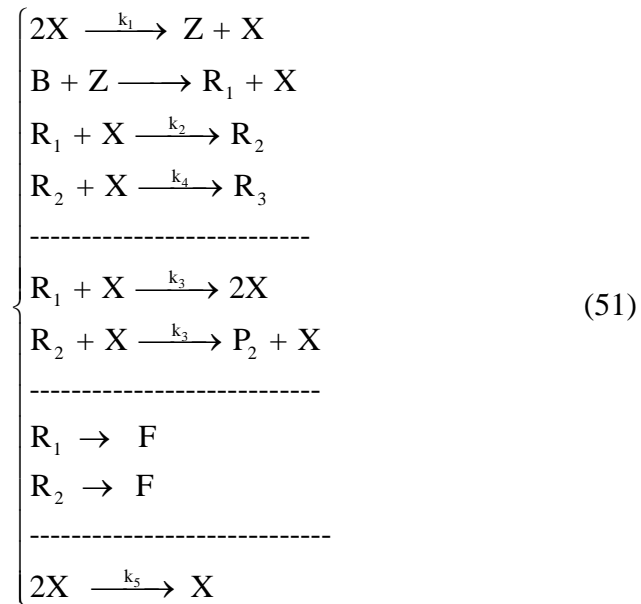
$$1 - \frac{2X + \sqrt{2}}{(1 + \sqrt{2})X + 1} \leq 0$$

así  $p < 0$  en [de].

Se desciende por la vertical [ef] hasta el eje X; en [ef],  $\vec{n}(-1,0)$ ,  $\dot{X} \geq 0$  (= en e),  $p = -\dot{X} \leq 0$  (= en e). Cierra el recinto el tramo [fa] del eje X, donde  $\vec{n}(0, -1)$ ,  $\dot{Y} > 0$ ,  $p = -\dot{Y} < 0$ .

En virtud del teorema de *Poincaré-Bendixson* [11], existe dentro del recinto creado por abcdefa, al menos con CL de (50), en torno al SS foco inestable  $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = 2,071$ . Por último, se estimó conveniente analizar algún caso con  $\delta = 1$  [1].

**M7** (1, 0, 2,  $-k_5X^2$ ). Sean las reacciones



regidas por las ecuaciones [21]

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \dot{X} = -k_1 \cdot X^2 + B \cdot Z - k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - \dots + k_3 \cdot R_1 \cdot X + FR_1 - k_5 X^2 \\
 \dot{Z} = k_1 \cdot X^2 - B \cdot Z \\
 \dot{R}_1 = B \cdot Z - k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_3 R_1 \cdot X - FR_1 \\
 \dot{R}_2 = k_2 \cdot R_1 \cdot X - k_2 \cdot R_2 \cdot X - k_3 R_2 \cdot X - FR_2
 \end{array} \right. \quad (52)$$

Suponiendo  $\dot{Z} = 0$ ,  $\dot{R}_1 = 0$ , sumando las  $\dot{R}_1 = 0$ , sumando las  $\dot{R}_j$  y denotando

$Y = \sum \dot{R}_j (k_4 + k_2 + k_3)$ , resulta

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \dot{X} = -k_2 \cdot X \cdot Y + \frac{(k_3 \cdot X + F) \cdot k_1 \cdot X^2}{k_4 X + F} \\
 \dot{Y} = k_1 \cdot X^2 - k_3 \cdot X \cdot Y - FY
 \end{array} \right.$$

En el caso concreto  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_1 = 15$ ,  $k_5 = 12$ ,  $F = 2$ , existe un SS en  $X_0 = 1$ ,  $Y_0 = 5$ ; la matriz es

$$\begin{pmatrix} \frac{25}{8} & -1 \\ 25 & -3 \end{pmatrix}$$

cuya  $T = 1/8 > 0$ , y  $D = 125/8 > 0$ ,  $T^2 - 4D < 0$ , de modo que dicho SS es foco inestable.

Para construir un recinto *Poincaré-Bendixson* [2], con recinto *Poincaré-Bendixson*, se parte de  $a(1,0)$  (véase la Figura 7). La curva  $[ab[$  es  $Y = 2 \cdot \ln X$  con  $\vec{n}(2/X, -1)$ , y el flujo (11) queda:

$$p = X \cdot \left( \frac{15(X+2)}{X+1} - \frac{25}{2} - 15X + Y \right)$$

pero en [ab[,  $Y < [15 \cdot X \cdot (X+2) / 2(X+1)] - (25X/4)$  (curva  $\dot{X} = 0$ ), luego

$$p < \left( \frac{5(X+2)}{X+1} - \frac{25}{2} - 15X + \frac{15X(X+2)}{2(X+1)} - \frac{25X}{4} \right) \cdot X$$

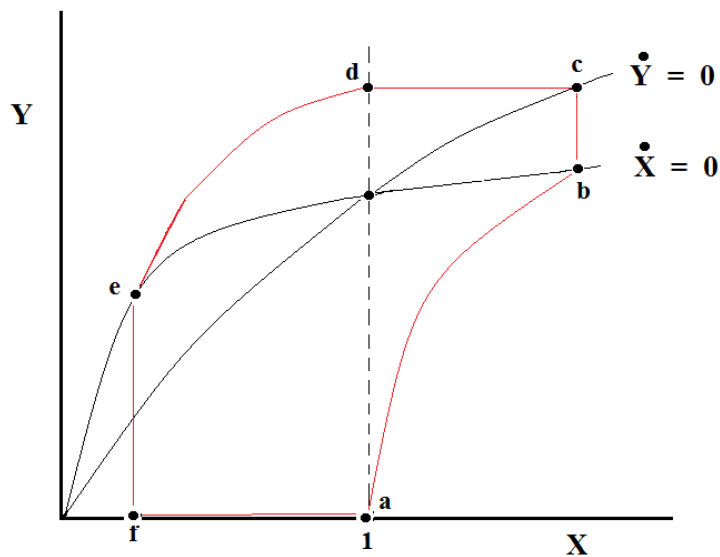


Figura 7. Plano de fases de (53).

Ahora bien, al ser en [ab[,  $X \geq 1$ , también es  $X^2 + 3X - 14 \geq 0$ , lo que equivale a decir que la cantidad

$$\left( \frac{15(X+2)}{X+1} - \frac{25}{2} - 15X + \frac{15X(X+2)}{2(X+1)} - \frac{25X}{4} \right) \leq 0$$

luego  $p \leq 0$  en [ab[.

Se continúa en la vertical [bc[ hasta llegar a  $\dot{Y} = 0$ ; en [bc[,  $\vec{n}(1,0)$ ,  $\dot{X} \leq 0$  (= en b),  $p = \dot{X} \leq 0$  (= en b). La horizontal [cd[ llega hasta la recta  $X = 1$ ; en [cd[,  $\vec{n}(0,1)$ ,  $\dot{Y} \leq 0$  (= en c),  $p = \dot{Y} \leq 0$  (= en c).

La curva [de[, hasta volver a  $\dot{X} = 0$ , es de la forma  $Y = 2 \cdot \ln X + C$ , con  $\vec{n}(2/X, -1)$ ; se obtiene para el flujo

$$p = X \cdot \left( \frac{-15(X+2)}{X+1} + \frac{25}{2} + 15X - Y \right)$$

pero es  $[de[, Y > [15 X(X + 2)/2(X + 1)] - 25X/4$  (curva  $\dot{X} = 0$ ), por lo tanto será

$$p < X \left( \frac{-15(X+2)}{X+1} + \frac{25}{2} + 15X - \frac{15X(X+2)}{2(X+1)} + \frac{25X}{4} \right)$$

Ahora bien al ser en  $[de[, X \leq 1$ , también es  $11Y^2 + 3Y - 14 \leq 0$ , lo que significa que la cantidad

$$\frac{-15(X+2)}{X+1} + \frac{25}{2} + 15X - \frac{15X(X+2)}{2(X+1)} + \frac{25X}{4} \leq 0$$

luego  $p < 0$  es  $[de[$ . Se desciende en vertical  $[ef[$  hasta el eje X: en  $[e f[, \vec{n}(-1,0)$ ,  $\dot{X} \geq 0$  (= en e),  $p = -\dot{X} \leq 0$  (= en e),  $p = -\dot{X} \leq 0$  (= en e). Cierra el recinto el tramo  $[f a[$  del eje X, donde  $\vec{n}(0,-1)$ ,  $\dot{Y} > 0$ ,  $p = -\dot{Y} < 0$ .

En virtud, pues, del teorema de *Poincaré–Bendixson*, existe, dentro del recinto delimitado por la frontera abcdefa, al menos un CL de (53), que rodea al SS foco inestable  $X_0 = 1, Y_0 = 5$ .

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

Se ha estudiado una nueva gama de osciladores químicos para reacciones de polimerización [2]. Ella tiene en común con la  $p$  presentada en el artículo anterior, la irreversible característica [1] de que la terminación de  $R_1$  debe originar polímeros de longitud de cadena 1, esto es, monómero X.

También comparten ambas familias de osciladores la hipótesis de hacer  $\dot{R}_1 = 0$ , lo cual puede considerarse algo más arbitrario y discutible, pero que guarda relación con la designación [2] de variables X y  $\sum \dot{R}_j = Y$ , en el concepto propuesto de “polimerización oscilante”. Esta hipótesis, combinada con la anterior idea común, conduce a términos de la forma  $X/(k_4X + F)$ , (afin por cierto a la de *Michaelis–Menten*<sup>1</sup> en cinética enzimática [30]), cuya importancia es fundamental en la consecución de comportamiento de ciclo límite (CL).

La principal característica propia de los mecanismos propuestos en este artículo se refiere a la forma de la terminación, por transferencia al monómero [1]. Ciertamente este tipo de terminación presta carácter de autocatálisis [29] a la irreversible etapa  $R_1 + X \rightarrow 2X$ .

<sup>1</sup> Michaelis-Menten no era una persona sino dos: *Leonor Michaelis* y *Maud Leonora Menten*. En la época en la que se desarrolla esta historia, finales del siglo XIX y principios del siglo XX, no era nada propicia para que una mujer y un hombre de raza negra le fueran reconocidos sus méritos. La ecuación de *Michaelis-Menten* es capaz de describir el cambio sufrido por la velocidad de una reacción catalizada por una enzima al variar la concentración del sustrato.

En general dicha terminación ha de ir combinada con eliminación por flujo [29],  $R_j \xrightarrow{F}$ , si bien, en algún modelo (M4), ha sido posible hacer  $F = 0$ , prescindiendo de dichos términos, y en otro modelo (M7) dichas etapas se han podido reconvertir a una terminación alternativa [1, 26] en competición con la otra ( $R_1 \xrightarrow{F} X$ ,  $R_j \xrightarrow{F} P_j$  ( $j+1$ )).

Es posible obtener osciladores para  $\varepsilon = 1$ , pero requieren (M1) añadir autocatálisis adicional [2,29] en el historial  $H(X)$ . El resto de los osciladores obtenido lo han sido para  $\varepsilon = 0$ , lo cual introduce una dicotomía de contribuciones de la iniciación a  $\dot{X}$  y a  $\dot{Y}$ , cuya discutibilidad se ha tratado de atenuar formulándola de la manera más simple y plausible que se ha podido ( $X$  cataliza la producción de  $R_1$  a partir del precursor  $B$ , en los casos  $n = 1$ ; en los casos  $n = 2$ , la activación se da en dos pasos, a través de una especie intermedia  $Z$ ).

En estos casos  $\varepsilon = 0$  se obtienen osciladores para historiales enormemente  $H(X)$  enormemente sencillos, incluyendo el  $H = 0$ ; o en todo caso el flujo de entrada de monómero ( $H = A$ ) [29], hipótesis muy plausible para una biopolimerización en una célula viva, sistema abierto [17,30].

Cuatro de los siete modelos obtenidos son “degenerados” (es decir, para  $X = 0$ ,  $\dot{X} = 0$ ). Esta circunstancia puede incluso aumentar su plausibilidad (si no hay monómero, no hay polimerización), y no es óbice para efectuar la prueba *Poincaré–Bendixson*.

No se ha explorado, en los casos posibles hallados, el espacio completo de los parámetros [5], aunque si se ofrecen generalizaciones de algunas imposibilidades (por ejemplo, las iniciaciones de orden cero, algunas exclusiones en los casos  $n = 1, \dots$ ), confinándose desde luego el interés del diseño sistemático de modelos por medio de la técnica aquí usada de bloques cinético–formales [2] constituyentes a términos de las ecuaciones diferenciales.

Para el análisis de éstas últimas, se continúan empleando las técnicas de plano de fases [17], centrados sobre todo en los teoremas de *Lyapunov* [22] y de *Poincaré–Bendixson* [12].

## BIBLIOGRAFÍA

1. Katime I “Química Física Macromolecular”. Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994.
2. Pérez–Ortiz JA. “Oscilaciones químicas en reacciones de polimerización”. Tesis Doctoral Universidad del País Vasco, Bilbao 1991
3. Pontryagin LS “Ecuaciones diferenciales ordinarias”. Editorial Aguilar 1973
4. Sanson O, Conti R “Non linear differential equations”. Pergamon Press, Oxford 1969
5. Texter J, Far. Symp. Chem. Soc., **9**, 259 (1974)
6. Gavalis K “Non Linear Differential Equations of Chemically Reacting Systems”. Springer Verlag, Berlin 1963
7. Gray BF “Kinetics of oscillatory reactions”. The Chemical Society, London 1979
8. Benhoeffter H, Z. *Electrochem.*, **51**, 24 (1948)



- 9, Tyson J, J. Chem. Phys., **62(3)**, 1010 (1975)
10. Higgins J, *Ind. Eng. Chem.*, **59(5)**, 19 (1967)
11. Poincaré M, *Acta Math.*, **7**, 259 (1885)
12. Bendikson I, *Acta Math.*, **24**, 1 (1901)
13. Lasalle J, *Quart. Appl. Math.*, **7(1)**, 1 (1949)
14. Fife P, *J. Deff. Eq.*, **15**, 77 (1974)
15. Andronov AA, Witt BA, Chaikin SE “*Theory of Oscillators*”. Pergamon Press, Oxford 1966
16. Minorskiy N “*Non linear oscillators*”. Van Nostrand, Pricenton 1962
17. Montero F, Mckan F “*Biofísica*”. Editorial Eudema, Madrid 1992
18. Imaz C, Vokel Z “*Ecuaciones diferenciales ordinarias*”. Editorial Limusa-Wiley, México 1968
19. Volkenstein B “*Biofísica*”. Editorial MIR, Moscú 1985
20. Guckenheimer J, Holmes Ph “*Non linear oscillations*”. Springer-Verlag, New York 1986
21. Laidler KJ “*Cinética de reacciones*”. Editorial Alhambra, Madrid 1971
22. Piskunov N “*Cálculo diferencial e integral*”. Editorial Untaner y Simón. Barcelona 1970
23. Zubov VI “*Methods of A.M. Lyapunov and their applications*”. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2006
24. Uppal LA, Kay WM, Poore AB, *Chem. Eng. Sci.*, **29**, 967 (1970)
25. Clarke BL, *J. Chem. Phys.*, **62**, 3726 (1985)
26. Moore WJ “*Química Física*”, Editorial URMO, Bilbao 1977
27. Katime I, Pérez-Ortiz JÁ, Terrón A, Goñi FJ “*Termodinámica de procesos irreversibles. Reacciones oscilantes*”. Editorial Universidad del País Vasco, Bilbao 1989.
28. Aris R “*Elementary chemical reactor analysis*”. Butterworths Series in Chemical Engineering, 1989
29. Levenspiel “*Ingeniería de las reacciones química*”. Editorial Reverté, Barcelona 1974
30. Dixon M, Webb EC “*Enzymes*”. Longmans, 1967