

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN QUÍMICA
TRABAJO FIN DE GRADO
CURSO ACADÉMICO 2015-2016

TÍTULO:

MODELOS MATEMÁTICOS PARA REACCIONES OSCILANTES

AUTOR:

JORGE BENAVENTE-GARCÍA ALEXANDRE

Resumen

La construcción de modelos y su posterior validación empírica son aspectos centrales del método científico. Si algo caracteriza la ciencia moderna es el uso extensivo de modelos matemáticos, cuya precisión y capacidad predictiva son enormes. Se trata de estudiar los modelos matemáticos para reacciones oscilantes.

En este trabajo desarrollaremos la idea de modelado matemático y su respectiva utilidad, revisaremos los conocimientos teóricos para la construcción de modelos y realizaremos un viaje en la historia de las reacciones químicas oscilantes. Finalmente aplicaremos todo lo desarrollado previamente a un caso particular de reacción oscilante, la reacción de Belousov-Zhabotinski, para así construir un modelo que nos permita describir dicha reacción.

Summary

Developing of mathematical models and their proper validation are a core aspect of the scientific method. Currently this kind of models are used very frequently by modern sciences, due to the high accuracy and predictive skills they can achieve.

The aim of this paper is the development of the concept of mathematical modelling ,properties and utility, and all the mathematical knowledge needed for modeling. Following this, we will use all mentioned above to develop a model of the Belousov-Zhabotinski reaction, an oscillating reaction, wich outcome could help us understand the singular behavior of such reactions.

Palabras clave

Modelado matemático.

Ecuación diferencial.

Autovalor.

Reacción oscilante.

Estado estacionario.

Índice

1. INTRODUCCIÓN A LAS ECUACIONES DIFERENCIALES Y MODELADO MATEMÁTICO.....	1
1.1 Modelado matemático.....	1
1.2 Ecuaciones diferenciales.....	2
1.3 Ecuaciones diferenciales de primer orden.....	4
1.4 Ecuaciones diferenciales de orden superior.....	6
1.5 Sistemas de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden.....	15
1.6 Sistemas de ecuaciones diferenciales no lineales.....	22
2. INTRODUCCIÓN A LAS REACCIONES OSCILANTES.....	29
2.1 Definición.....	29
2.2 Historia de las reacciones oscilantes.....	29
2.3 Propiedades.....	32
3. LA REACCIÓN DE BELOUSOV-ZHABOTINSKI.....	33
3.1 Definición.....	33
3.2 Historia.....	33
3.3 Propiedades.....	33
3.4 Tratamiento cinético de la reacción BZ.....	34
3.5 Análisis del modelo de FKN y obtención de soluciones de ciclo límite.....	36
3.6 Estabilidad no-local del modelo de FKN.....	41
3.7 Oscilador de relajación en la reacción BZ.....	43
3.8 Análisis de un oscilador de relajación para oscilaciones de ciclo límite en la reacción BZ.....	46
3.9 Resultados del tratamiento de la reacción BZ.....	49
4. CONCLUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.....	50
APÉNDICE.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	53

1. INTRODUCCIÓN A LAS ECUACIONES DIFERENCIALES Y MODELADO MATEMÁTICO

1.1 Modelado matemático.

Definición.

En la actualidad, poder predecir el comportamiento de un fenómeno puede ser una ventaja crucial a la hora de realizar cualquier tipo de estudio sobre dicho fenómeno. Aunque no con plena exactitud, las matemáticas proporcionan una herramienta para conocer el comportamiento de dicho fenómeno mediante el modelado matemático.

¿Qué es un modelo matemático?

Un modelo matemático es una descripción o representación desde el punto de vista de las matemáticas de un hecho o fenómeno que tiene lugar en el mundo real.

Según el método científico, podemos distinguir entre un **mundo real** y un **mundo conceptual**. El mundo real representa la realidad donde podemos observar distintos fenómenos y comportamientos, ya sean de origen natural o hayan sido desarrollados artificialmente. El mundo conceptual representa ese espacio mental en donde intentamos entender y predecir el comportamiento de la realidad que nos rodea. Esta idea es destacada en [4], donde podemos observar una descripción simple del método científico.

Así pues un modelo puede ser la representación en el mundo conceptual de un fenómeno que tiene lugar en el *mundo real*, el cual nos permite poder entender y predecir el comportamiento de dicho fenómeno.

Construcción de un modelo matemático.

De acuerdo con [4], a la hora de llevar a cabo la construcción de un modelo matemático de un fenómeno debemos realizarnos las siguientes cuestiones:

- ¿Cual es la necesidad del modelo? ¿Cual es el problema? ¿Qué esperamos obtener?
- ¿Qué información sabemos sobre dicho fenómeno? ¿Qué podemos asumir?

Una vez respondidas estas cuestiones podemos comenzar a formular nuestro modelo. Para ello lo ideal es poner en común distintos equipos multidisciplinares, que ponen en común su conocimiento sobre el fenómeno a tratar.

Formulado ya un modelo, es necesario comprobar si los resultados de dicho modelo se acercan al comportamiento real, siendo necesario en muchas ocasiones la mejora y

reajuste del modelo. El éxito de un modelo reside en la precisión de su construcción y en obtener resultados que se aproximen a los datos experimentales.

Tipos de modelos.

Podemos clasificar los modelos matemáticos en base a distintos criterios:

En base al origen de la información en la que se basa un modelo, podemos distinguir entre *modelo heurístico*, que se fundamenta en las causas o mecanismos naturales que originan el fenómeno; y *modelo empírico*, cuyo objetivo es el estudio de los resultados experimentales.

Con respecto al resultado pretendido podemos diferenciar entre *modelo cualitativo*, el cual busca representar un comportamiento o tendencia sin un resultado específico; y *modelo cuantitativo*, cuyo objetivo es un resultado numérico preciso.

Según el resultado del modelo podemos distinguir entre los siguientes tipos:

Modelo de simulación, el cual intenta adelantarse a un resultado en una determinada situación.

Modelo de optimización, que alterna variables y condiciones para obtener la solución más satisfactoria.

Modelo de control, que nos permite conocer los ajustes necesarios para obtener un resultado particular. Posteriormente utilizaremos este tipo de modelo en el desarrollo de nuestro caso de trabajo.

En conclusión, los modelos matemáticos son una herramienta muy útil que pone en común profesionales de sectores muy diversos y que nos permite poder hallar soluciones a problemas que de otra manera nos sería imposible afrontar.

En apartados posteriores comentaremos la aplicación de distintos tipos de ecuaciones diferenciales al modelado matemático y cómo estas nos permiten afrontar problemas del día a día.

1.2 Ecuaciones diferenciales.

Definición de ecuación diferencial.

Acorde con la definición en [3], se entiende como ecuación diferencial cualquier ecuación en la que interviene una variable dependiente y sus derivadas con respecto a una o más variables independientes.

Una ecuación que contiene las derivadas de una o más variables dependientes con respecto a una o más variables independientes es una ecuación diferencial [5].

Clasificación de las ecuaciones diferenciales.

Las ecuaciones diferenciales pueden clasificarse según su *tipo*, *orden*, y *linealidad*.

Clasificación según el tipo. Si una ecuación sólo contiene derivadas ordinarias de una o más variables dependientes con respecto a una sola variable independiente, se dice que es una *ecuación diferencial ordinaria*. La ecuación diferencial ordinaria general de orden n es:

$$F\left(x, y, \frac{dy}{dx}, \frac{d^2y}{dx^2}, \dots, \frac{d^n y}{dx^n}\right) = 0 \quad ,$$

y un ejemplo particular podría ser:

$$\frac{dy}{dx} + 5y = e^x \quad .$$

Una ecuación que contiene las derivadas parciales de una o más variables dependientes, respecto de al menos dos variables independientes, se denomina *ecuación diferencial en derivadas parciales*. Por ejemplo:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0 \quad , \quad \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial v}{\partial x} \quad .$$

Clasificación según el orden. Se reconoce como *orden de una ecuación diferencial* al que presenta la derivada de mayor orden de la ecuación. Ejemplos:

Ecuación diferencial de primer orden: $f(x) = \frac{dy}{dx} + y(x) \quad .$

Ecuación diferencial de segundo orden: $\frac{d^2y}{dx^2} + 2y = 0 \quad .$

Clasificación según la linealidad. Se dice que una ecuación diferencial de la forma

$$F\left(x, y, \frac{dy}{dx}, \frac{d^2y}{dx^2}, \dots, \frac{d^n y}{dx^n}\right) = 0 \quad \text{es lineal si } F \text{ es lineal en } y, \frac{dy}{dx}, \dots, \frac{d^{n-1}y}{dx^{n-1}} \quad . \text{ Para}$$

ello dicha ecuación tiene que cumplir:

$$a_n(x) \frac{d^n y}{dx^n} + a_{n-1}(x) \frac{d^{n-1} y}{dx^{n-1}} + \dots + a_1(x) \frac{dy}{dx} + a_0(x) y = g(x) \quad .$$

De esta ecuación podemos destacar dos propiedades características de las ecuaciones diferenciales lineales:

- i. La variable independiente y y todas sus derivadas son de primer grado, ya que su exponente siempre es 1.
- ii. Cada coeficiente sólo depende de la variable independiente x .

1.3 Ecuaciones diferenciales de primer orden.

Por lo general, podemos encontrar gran dificultad a la hora de resolver ecuaciones generales de primer orden, ya que en muchos casos no existen fórmulas para obtener una solución. No obstante y de acuerdo a [3], existen cierto tipo de ecuaciones de primer orden para las cuales se dispone de métodos rutinarios de resolución.

La ecuación diferencial de primer orden más fácil de resolver es aquella en la que las *variables son separables*:

$$\frac{dy}{dx} = g(x)h(y) .$$

Para resolver esta ecuación basta con separar las variables e integrar:

$$\int \frac{dy}{h(y)} = \int g(x) dx + cte .$$

El siguiente nivel de dificultad lo ocupan las *ecuaciones homogéneas*. Se dice que una función $f(x, y)$ es homogénea de grado n si

$$f(tx, ty) = t^n f(x, y) ,$$

para todo x, y, t que satisfagan las condiciones de la ecuación. Se dice que la ecuación diferencial

$$M(x, y) dx + N(x, y) dy = 0$$

es homogénea si M y N son funciones homogéneas del mismo grado. Si escribimos la ecuación de forma

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \text{ donde } f(x, y) = -M(x, y)/N(x, y) ,$$

podemos observar que la ecuación es homogénea de grado 0. El método para resolver la ecuación consiste en realizar un cambio de variable $z = y/x$, transformándola así en una ecuación de variables separables.

Prosiguiendo con el tipo de ecuaciones diferenciales de primer orden, nos encontramos ahora con las llamadas *ecuaciones lineales*. En este tipo de ecuaciones, la derivada de orden más alto es una función lineal de las derivadas de órdenes inferiores. Este tipo de ecuaciones es el más importante dentro de las ecuaciones de primer orden. La ecuación diferencial lineal general de primer orden es:

$$\frac{dy}{dx} = p(x) + q(x) ,$$

o escrita en la forma canónica

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x) .$$

Para resolver este tipo de ecuaciones debemos multiplicar la ecuación anterior por $e^{\int P(x)dx}$. Esto sucede debido a que

$$\frac{d}{dx}(e^{\int P(x)dx} y) = e^{\int P(x)dx} \frac{dy}{dx} + yP(x)e^{\int P(x)dx} = e^{\int P(x)dx} \left(\frac{dy}{dx} + P(x)y \right) .$$

Por tanto, si multiplicamos la ecuación $\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$ por $e^{\int P(x)dx}$ obtenemos

$$\frac{d}{dx}(e^{\int P(x)dx} y) = Qe^{\int P(x)dx} .$$

Integrando ahora obtenemos

$$e^{\int P(x)dx} y = \int Qe^{\int P(x)dx} dx + c ,$$

por lo que la solución general que obtenemos es

$$y = e^{-\int P(x)dx} \left(\int Qe^{\int P(x)dx} dx + c \right) .$$

Ejemplo de ecuación diferencial de primer orden. La ecuación de Bernoulli.

Se conoce a la ecuación diferencial

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = f(x)y^n$$

como ecuación de Bernoulli, donde n es cualquier número real. Cuando $n=0$ y $n=1$, la ecuación es lineal. Cuando $n \neq 0$ y $n \neq 1$, debemos realizar la sustitución $u = y^{1-n}$ para reducirla a una ecuación lineal.

Modelado con ecuaciones diferenciales de primer orden.

Las ecuaciones diferenciales de primer orden proporcionan una herramienta muy útil a la hora de elaborar y construir modelos matemáticos de fenómenos de la realidad.

En [5], podemos observar algunos ejemplos importantes de modelado con ecuaciones diferenciales de primer orden:

- Método del C-14 para medir la edad de un fósil, cuya ecuación es $A(t) = A_0 e^{kt}$.
- Ecuación del calor, Ley del Enfriamiento de Newton, de la forma

$$\frac{dT}{dt} = k(T - T_m) \quad \text{donde } T_m \text{ es la temperatura ambiente.}$$

1.4 Ecuaciones diferenciales de orden superior.

En esta sección discutiremos los distintos métodos que existen para resolver ecuaciones diferenciales lineales de segundo orden o superior. Estos métodos están basados en aspectos teóricos y principios elementales.

La ecuación diferencial lineal de segundo orden escrita de manera general es

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + P(x) \frac{dy}{dx} + Q(x)y = R(x) \quad ,$$

o escrito en nomenclatura *prima*,

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x) \quad .$$

Este tipo de ecuaciones en general no pueden resolverse de forma explícita, si no que suele ser necesario recurrir a procesos infinitos. Este tipo de ecuaciones han sido objeto de análisis de manera exhaustiva y cobran vital importancia en campos como la física, destacando entre algunos ejemplos las ecuaciones que describen movimientos vibratorios y las aplicadas a circuitos eléctricos.

Para el desarrollo de los métodos de resolución de este tipo de ecuación, restringiremos los coeficientes $P(x)$ y $Q(x)$ a valores constantes, simplificando así lo máximo posible las ecuaciones sin distorsionar las propiedades de este tipo de ecuaciones y manteniendo la generalidad necesaria para tratar las ecuaciones más importantes.

Teorema 1. Sean $P(x)$, $Q(x)$ y $R(x)$ funciones continuas en un intervalo cerrado $[a, b]$. Si x_0 es cualquier punto en $[a, b]$ y si y_0, y'_0 son números arbitrarios, la ecuación $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$ tiene una y sólo una solución $y(x)$ sobre el intervalo completo tal que $y(x_0) = y_0$ e $y'(x_0) = y'_0$.

Bajo esta hipótesis que nos proporciona [3], nuestra ecuación tiene una única solución en $[a, b]$ que pasa por un punto especificado (x_0, y_0) con pendiente prefijada y'_0 . A partir de ahora daremos por supuesto en el resto de la discusión que se cumple la hipótesis del Teorema 1.

Como podemos observar en nuestra ecuación, el término $R(x)$ no contiene a la variable independiente ni a ninguna de sus derivadas. Si el término $R(x)=0$, la ecuación pasa a ser

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$$

este tipo de ecuación se conoce como *ecuación homogénea*. Si $R(x)$ no es idénticamente cero, se dice que la ecuación es *no homogénea*. Durante el estudio de la ecuación no homogénea es necesario considerar al mismo tiempo la ecuación homogénea que obtenemos al sustituir $R(x)$ por 0. En esta situación podemos distinguir las ecuaciones como *ecuación completa* y *ecuación reducida* asociada a ella.

Teorema 2. Si y_g es la solución general a la ecuación reducida $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$ y si y_p es una solución particular de la ecuación completa $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$, entonces $y_g + y_p$ es la solución general de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$.

Este teorema nos permite por tanto, conociendo y_g , utilizar un procedimiento formal para hallar y_p . Por tanto, seguiremos el procedimiento habitual que se lleva a cabo en [3], resolver la ecuación homogénea.

La primera propiedad de la ecuación homogénea $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$ es que la función $y(x)=0$ siempre es una solución. Esta solución se conoce como *solución trivial*, y no suele presentar interés alguno. El siguiente teorema enuncia el hecho fundamental sobre la estructura de las soluciones de la ecuación homogénea.

Teorema 3. Si $y_1(x)$ e $y_2(x)$ son dos soluciones de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$, entonces $c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$ también es una solución para todo par de constantes c_1 y c_2 .

Estos teoremas nos permiten ya resolver algunos problemas sencillos y ecuaciones simples.

Dependencia o independencia lineal.

Se dice que un conjunto de funciones, $f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)$ es linealmente dependiente en un intervalo $[a, b]$ si existen constantes c_1, c_2, \dots, c_n no todas cero, tales que $c_1 f_1(x) + c_2 f_2(x) + \dots + c_n f_n(x) = 0$ para todo x en el intervalo $[a, b]$. Si el

conjunto de funciones no es linealmente dependiente, se considera que es linealmente independiente.

Wronskiano.

Suponga que cada una de las funciones $f_1(x), f_2(x), \dots, f_n(x)$ posee al menos $n-1$ derivadas. El determinante

$$W(f_1, f_2, \dots, f_n) = \begin{vmatrix} f_1 & f_2 & \dots & f_n \\ f_1' & f_2' & \dots & f_n' \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ f_1^{(n-1)} & f_2^{(n-1)} & \dots & f_n^{(n-1)} \end{vmatrix},$$

en donde las primas representas las derivadas, se llama *wronskiano* de las funciones.

Teorema 4. Sean y_1, y_2, \dots, y_n , n soluciones de la ecuación $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$ en un intervalo $[a, b]$. Entonces, el conjunto de soluciones es linealmente independiente en $[a, b]$ si y sólo si $W(y_1, y_2, \dots, y_n) \neq 0$ para todo x en el intervalo.

Conjunto fundamental de soluciones.

Todo conjunto y_1, y_2, \dots, y_n de n soluciones linealmente independientes de la ecuación diferencial lineal homogénea de orden n , en un intervalo $[a, b]$, es un conjunto fundamental de soluciones en el intervalo.

Así, toda solución de una ecuación diferencial lineal homogénea de orden n , en un intervalo n , se puede expresar como una combinación lineal de n soluciones linealmente independientes en el intervalo $[a, b]$.

Solución general de la ecuación homogénea.

Teorema 5. Sean $y_1(x)$ e $y_2(x)$ soluciones linealmente independientes de la ecuación homogénea $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$ en un intervalo $[a, b]$. Entonces

$$c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$$

es la solución general de la ecuación $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$ en $[a, b]$, en el sentido de que toda solución de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$ sobre ese intervalo se puede obtener de la ecuación homogénea eligiendo las constantes c_1 y c_2 de manera apropiada.

Método de los coeficientes indeterminados.

Vistos varios métodos en [3] para hallar la solución de la ecuación homogénea, pasamos ahora la resolución de la ecuación no homogénea

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x) \quad ,$$

en los casos en que conocemos la solución general a la su correspondiente ecuación homogénea o ecuación reducida. Según el teorema 2, siendo $y_p(x)$ una solución particular de nuestra ecuación no homogénea, entonces

$$y(x) = y_g(x) + y_p(x)$$

es la solución general. El problema a abordar ahora por tanto es cómo hallar $y_p(x)$.

El método de los coeficientes indeterminados nos permite hallar $y_p(x)$ cuando la ecuación no homogénea tiene la forma

$$y'' + py' + qy = R(x) \quad ,$$

siendo p y q constantes y $R(x)$ una exponencial, coseno, polinomio o combinación de ellas. Utilicemos como ejemplo la ecuación

$$y'' + py' + qy = e^{ax} \quad .$$

Debido a las propiedades de la exponencial, una solución particular de esta ecuación puede ser

$$y_p = Ae^{ax} \quad .$$

De esta manera, sustituyendo en la ecuación general, obtenemos

$$A(a^2 + pa + q)e^{ax} = e^{ax} \quad , \quad A = \frac{1}{a^2 + pa + q} \quad .$$

Este valor de A hace que $y_p = Ae^{ax}$ sea solución particular de $y'' + py' + qy = e^{ax}$ siempre y cuando el denominador en A sea distinto de cero. En el caso de que el denominador sea cero, debemos construir una solución particular para que el coeficiente A satisfaga a la ecuación general. Esto en la práctica se lleva a cabo realizando distintas combinaciones de posibles soluciones particulares. La más simple sería multiplicar la solución $y_p = Ae^{ax}$ por x obteniendo $y_p = Axe^{ax}$. Este proceso se continúa hasta obtener una solución válida.

Método de variación de los parámetros.

Mientras que el método anterior presenta numerosas limitaciones, el método desarrollado a continuación funciona para todos los casos, con la única condición de conocer la solución general de la ecuación homogénea.

Sea pues $y(x)$ la solución general de la ecuación homogénea

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \quad ,$$

$$y(x) = c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x) \quad ,$$

sustituimos las constantes c_1 y c_2 por funciones desconocidas $v_1(x)$ y $v_2(x)$ e intentamos hallarlas de manera que $y = v_1 y_1 + v_2 y_2$ sea solución de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$. Debemos pues hallar dos ecuaciones que relacionen estas dos funciones desconocidas. Para ello [3] comienza haciendo que $y = v_1 y_1 + v_2 y_2$ sea solución de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$. Así la primera derivada tiene la forma

$$y' = (v_1 y_1' + v_2 y_2') + (v_1' y_1 + v_2' y_2) \quad .$$

Si exigimos ahora que se anule el término del segundo paréntesis, evitamos nuevas incógnitas a la hora de hacer la segunda derivada. Por tanto

$$v_1' y_1 + v_2' y_2 = 0 \quad ,$$

$$y' = v_1 y_1' + v_2 y_2' \quad ,$$

y la segunda derivada es

$$y'' = v_1 y_1'' + v_1' y_1' + v_2 y_2'' + v_2' y_2' \quad .$$

Sustituyendo todo en la ecuación general y reordenando se obtiene

$$v_1 (y_1'' + P y_1' + Q y_1) + v_2 (y_2'' + P y_2' + Q y_2) + v_1' y_1' + v_2' y_2' = R(x) \quad .$$

Como y_1 e y_2 son soluciones de la ecuación homogénea $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$, el valor de las dos expresiones entre paréntesis es 0, simplificándose la ecuación a

$$v_1' y_1' + v_2' y_2' = R(x) \quad .$$

Así pues se nos presenta un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, formado por

$$v'_1 y'_1 + v'_2 y'_2 = 0 \quad ,$$

$$v'_1 y'_1 + v'_2 y'_2 = R(x) \quad .$$

Las soluciones a este sistema son

$$v'_1 = \frac{-y_2 R(x)}{W(y_1, y_2)} \quad y \quad v'_2 = \frac{y_1 R(x)}{W(y_1, y_2)} \quad .$$

Nótese, tal y como se destaca en [3], que el denominador no puede ser cero ya que y_1 e y_2 son linealmente independientes, por lo que el valor del determinante es siempre distinto de cero. El paso final es integrar esta solución para hallar las funciones $v_1(x)$ y $v_2(x)$.

$$v_1 = \int \frac{-y_2 R(x)}{W(y_1, y_2)} dx \quad y \quad v_2 = \int \frac{y_1 R(x)}{W(y_1, y_2)} dx \quad .$$

Así pues, la solución particular a la ecuación $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$ es

$$y = y_1 \int \frac{-y_2 R(x)}{W(y_1, y_2)} dx + y_2 \int \frac{y_1 R(x)}{W(y_1, y_2)} dx \quad .$$

Modelado con ecuaciones diferenciales de orden superior.

En este apartado ilustraremos algunos sistemas de gran importancia para la física y otros campos cuyos modelos están basados en ecuaciones diferenciales de segundo orden con coeficientes constantes.

Sistema masa-resorte. Movimiento libre no amortiguado.

Supongamos una masa m unida a un resorte flexible que cuelga de un soporte rígido. Según la ley de Hooke, el resorte ejerce una fuerza de restitución en la dirección y sentido opuesto al alargamiento s de la forma

$$F = ks \quad , \text{ donde } k \text{ es una constante de proporcionalidad propia del resorte.}$$

Al unir la masa al resorte, esta lo estira una longitud s , alcanzando una posición de equilibrio donde el peso, $W = mg$, está equilibrado con la fuerza de restitución, por lo que $W = mg = ks$. Si la masa se desplaza una distancia x respecto a la posición de equilibrio, la fuerza que ejerce el resorte es ahora $k(x+s)$. Suponiendo que el sistema se trata de un movimiento libre, es decir, libre de fuerzas externas y rozamiento, si aplicamos la segunda ley de Newton obtenemos

$$\Sigma F = ma = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -k(s+x) + mg = -kx + mg - ks = -kx \quad .$$

El signo negativo indica que la fuerza de restitución actúa en sentido opuesto al movimiento.

Si dividimos ahora la ecuación anterior entre la masa $m \neq 0$, tal y como se indica en [5], obtenemos una ecuación diferencial de segundo orden de la forma

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -\frac{k}{m} x \quad \text{ó} \quad \frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0 \quad , \text{donde} \quad \omega^2 = k/m \quad .$$

Este tipo de ecuación describe el *movimiento armónico simple* o *movimiento libre no amortiguado* y presenta dos condiciones iniciales, $x(0) = x_0$, desplazamiento inicial, y $x'(0) = x_1$, velocidad inicial de la masa.

Para resolver este tipo de ecuación nos valdremos de la ecuación auxiliar $m^2 + \omega^2 = 0$. Las soluciones de esta ecuación son soluciones de números complejos, más concretamente $m_1 = \omega i$ y $m_2 = -\omega i$. Las soluciones a este tipo de ecuaciones pueden ser escritas en forma de senos y cosenos aplicando la fórmula de Euler

$e^{i\theta} = \cos \theta + i \operatorname{sen} \theta$. Así la solución general a nuestra ecuación $\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = 0$ es de acuerdo a [5]

$$x(t) = c_1 \cos(\omega t) + c_2 \operatorname{sen}(\omega t) \quad .$$

El período de las vibraciones que describe esta ecuación es $T = 2\pi/\omega$, y su frecuencia es $f = 1/T = \omega/2\pi$. Para finalizar, podemos utilizar las condiciones iniciales del problema para hallar el valor de las constantes c_1 y c_2 .

Movimiento forzado amortiguado.

En este sistema, una fuerza externa $f(t)$ actúa sobre una masa oscilatoria unida a un resorte. Al incluir esta fuerza en la formulación de la segunda ley de Newton obtenemos la ecuación diferencial

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx - \beta \frac{dx}{dt} + f(t) \quad .$$

Esta ecuación se conoce como *ecuación diferencial del movimiento forzado*.

Al dividir esta ecuación entre la masa m obtenemos

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\lambda \frac{dx}{dt} + \omega^2 x = F(t) \quad , \text{ donde } F(t) = f(t)/m \quad , \quad 2\lambda = \beta/m \quad \text{ y } \quad \omega^2 = k/m \quad .$$

Según nos indica [5], debemos utilizar el método de variación de parámetros o el método de coeficientes indeterminados para resolver este tipo de ecuación no homogénea.

Movimiento forzado no amortiguado. El fenómeno de resonancia pura.

Si se ejerce periódicamente una fuerza sobre un sistema masa-resorte y no existe ningún tipo de amortiguamiento, no hay parte transitoria en la solución de un problema. Si esta fuerza periódica tiene una frecuencia igual o casi igual a la frecuencia de las vibraciones libres no amortiguadas, se produce el fenómeno de resonancia, pudiendo ocasionar graves problemas al sistema.

Ejemplo:

Resolver el problema de valor inicial

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \omega^2 x = F_0 \text{sen } \gamma t \quad , \quad x(0) = 0 \quad , \quad x'(0) = 0 \quad , F_0 \text{ es constante y } \gamma \neq \omega \quad .$$

La función complementaria es $x_c(t) = c_1 \cos(\omega t) + c_2 \text{sen}(\omega t)$. Suponemos $x_p(t) = A \cos(\gamma t) + B \text{sen}(\gamma t)$, por lo que obtenemos

$$x_p'' + \omega_p^2 = A(\omega^2 - \gamma^2) \cos(\gamma t) + B(\omega^2 - \gamma^2) \text{sen}(\gamma t) = F_0 \text{sen}(\gamma t) \quad .$$

Al igualar los coeficientes obtenemos $A = 0$ y $B = F_0 / (\omega^2 - \gamma^2)$; y por tanto

$$x_p(t) = \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \text{sen}(\gamma t) \quad ,$$

la solución general es

$$x(t) = c_1 \cos(\omega t) + c_2 \text{sen}(\omega t) + \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \text{sen}(\gamma t) \quad .$$

Aplicando las condiciones iniciales a esta ecuación obtenemos el valor de las constantes c_1 y c_2

$$x(0) = c_1 \cos 0 + c_2 \operatorname{sen} 0 + \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \operatorname{sen} 0 = c_1 = 0 \quad ,$$

$$x'(t) = -\omega c_1 \operatorname{sen}(\omega t) + \omega c_2 \cos(\omega t) + \gamma \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \cos(\gamma t) \quad ,$$

$$x'(0) = -\omega c_1 \operatorname{sen} 0 + \omega c_2 \cos 0 + \gamma \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \cos 0 = 0 \quad , \quad c_2 = -\frac{\gamma}{\omega} \frac{F_0}{\omega^2 - \gamma^2} \quad .$$

La solución final es

$$x(t) = \frac{F_0}{\omega(\omega^2 - \gamma^2)} (-\gamma \operatorname{sen}(\omega t) + \omega \operatorname{sen}(\gamma t)) \quad , \quad \text{para } \omega \neq \gamma \quad .$$

¿Qué ocurriría en el caso de que $\omega = \gamma$? Para saberlo debemos observar el valor límite cuando $\gamma \rightarrow \omega$. Como podemos observar en [5], aplicamos la regla de L'Hôpital para hallar la solución.

La solución a nuestra ecuación cuando $\gamma = \omega$ es

$$\begin{aligned} x(t) &= \lim_{\gamma \rightarrow \omega} \frac{F_0}{\omega(\omega^2 - \gamma^2)} (-\gamma \operatorname{sen}(\omega t) + \omega \operatorname{sen}(\gamma t)) \quad , \\ x(t) &= F_0 \lim_{\gamma \rightarrow \omega} \frac{\frac{d}{d\gamma} (-\gamma \operatorname{sen}(\omega t) + \omega \operatorname{sen}(\gamma t))}{\frac{d}{d\gamma} (\omega^3 - \omega \gamma^2)} \quad , \\ &= F_0 \lim_{\gamma \rightarrow \omega} \frac{-\operatorname{sen}(\omega t) + \omega t \cos(\gamma t)}{-2\omega \gamma} \quad , \\ &= F_0 \frac{-\operatorname{sen}(\omega t) + \omega t \cos(\omega t)}{-2\omega^2} \quad , \\ &= \frac{F_0}{2\omega^2} \operatorname{sen}(\omega t) - \frac{F_0}{2\omega} t \cos(\omega t) \quad . \end{aligned}$$

Podemos observar que los desplazamientos en las oscilaciones aumentan cuando $t \rightarrow \infty$. De hecho $|x(t_n)| \rightarrow \infty$ cuando $t_n = n\pi/\omega$, $n=1,2,\dots$. Este fenómeno se conoce como resonancia pura. Si los desplazamientos en un sistema masa-resorte sufrieran este tipo de fenómeno, el sistema se destruiría, ya que forzarían al resorte a superar su límite elástico. Este fenómeno ha sido la causa de grandes accidentes, siendo el ejemplo más famoso el caso del *ponte de Tacoma Narrows*.

1.5 Sistemas de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden.

En esta sección nos centraremos en como resolver sistemas de ecuaciones diferenciales lineales de primer orden. Si $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ son funciones desconocidas de una sola variable independiente x , el sistema general de mayor interés es aquel cuyas derivadas $y_1'(x), y_2'(x), \dots, y_n'(x)$ vienen dadas como funciones explícitas de x e y_1, y_2, \dots, y_n :

$$\begin{aligned}y_1' &= f_1(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\y_2' &= f_2(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\&\dots \\y_n' &= f_n(x, y_1, y_2, \dots, y_n)\end{aligned}$$

Una única ecuación de orden n

$$y^n = f(x, y, y', \dots, y^{(n-1)}) ,$$

puede ser considerada como caso especial del sistema. De hecho si

$$y_1 = y , \quad y_2 = y' , \quad \dots , \quad y_n = y^{(n-1)}$$

la ecuación es equivalente al sistema

$$\begin{aligned}y_1' &= y_2 \\y_2' &= y_3 \\&\dots \\y_n' &= f(x, y_1, y_2, \dots, y_n)\end{aligned}$$

La afirmación de que esta ecuación sea equivalente al anterior sistema implica: si $y(x)$ es solución de $y^n = f(x, y, y', \dots, y^{(n-1)})$, entonces las funciones $y_1(x), y_2(x), \dots, y_n(x)$ anteriormente definidas satisfacen al sistema anterior, y de forma recíproca. De esta manera hemos reducido una ecuación de orden n a un sistema de n ecuaciones.

Sistemas lineales

Podemos escribir un sistema lineal de ecuaciones diferenciales de la forma

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_1(t)x + b_1(t)y + f_1(t) \\ \frac{dy}{dt} = a_2(t)x + b_2(t)y + f_2(t) \end{cases} .$$

Supondremos que las funciones $a_i(t), b_i(t), f_i(t)$, $i=1,2$ son continuas en un intervalo cerrado $[a, b]$ del eje x . En el caso de que $f_1(t)$ y $f_2(t)$ sean idénticamente cero, el sistema se llama *homogéneo*. En caso contrario lo llamaremos *no homogéneo*. Un par de funciones $x(t)$, $y(t)$ que satisfagan las ecuaciones del sistema en el intervalo $[a, b]$ serán solución del sistema. Podemos escribir esta solución como

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \end{cases} .$$

Pasamos ahora a exponer aspectos de la teoría general de los sistemas lineales, muy similar a la de las ecuaciones lineales de segundo orden ya analizada.

Teorema 6. Si t_0 es cualquier punto del intervalo $[a, b]$ y x_0, y_0 son números arbitrarios, el sistema

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_1(t)x + b_1(t)y + f_1(t) \\ \frac{dy}{dt} = a_2(t)x + b_2(t)y + f_2(t) \end{cases}$$

tiene una y sólo una solución

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \end{cases} ,$$

válida en $[a, b]$ tal que $x(t_0) = x_0$ e $y(t_0) = y_0$.

El próximo paso que sigue [3] es estudiar las soluciones del sistema homogéneo, tal y como hicimos con las ecuaciones diferenciales de segundo orden. Recordamos que este tipo de sistemas siempre admite la solución trivial. Podemos escribir el sistema de forma

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_1(t)x + b_1(t)y \\ \frac{dy}{dt} = a_2(t)x + b_2(t)y \end{cases} .$$

Teorema 7. Si el sistema homogéneo tiene dos soluciones

$$\begin{cases} x = x_1(t) \\ y = y_1(t) \end{cases} \text{ y } \begin{cases} x = x_2(t) \\ y = y_2(t) \end{cases}$$

en el intervalo $[a, b]$, entonces

$$\begin{cases} x = c_1 x_1(t) + c_2 x_2(t) \\ y = c_1 y_1(t) + c_2 y_2(t) \end{cases}$$

es también solución en $[a, b]$ para todo par de constantes c_1 y c_2 .

Este teorema implica que cualquier combinación lineal de dos soluciones de un sistema homogéneo es también solución del sistema.

Teorema 8. Si el wronskiano $W(t)$ de las soluciones del sistema homogéneo no se anula en $[a, b]$,

$$\begin{cases} x = c_1 x_1(t) + c_2 x_2(t) \\ y = c_1 y_1(t) + c_2 y_2(t) \end{cases}$$

es la solución general del sistema homogéneo sobre ese intervalo.

Este teorema nos permite verificar si una solución dada es solución general del sistema homogéneo.

Como vimos anteriormente, el hecho de que el wronskiano de dos ecuaciones sea distinto de cero implica que tales ecuaciones son linealmente independientes. Por tanto de este teorema podemos también concluir que si dos soluciones del sistema homogéneo son linealmente independientes, su combinación lineal es la solución general del sistema.

Teorema D. Si el sistema homogéneo tiene dos soluciones

$$\begin{cases} x = x_1(t) \\ y = y_1(t) \end{cases} \text{ y } \begin{cases} x = x_2(t) \\ y = y_2(t) \end{cases}$$

linealmente independientes sobre $[a, b]$ y si

$$\begin{cases} x = x_p(t) \\ y = y_p(t) \end{cases}$$

es una solución particular en ese intervalo del sistema no homogéneo

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_1(t)x + b_1(t)y + f_1(t) \\ \frac{dy}{dt} = a_2(t)x + b_2(t)y + f_2(t) \end{cases},$$

entonces

$$\begin{cases} x = c_1 x_1(t) + c_2 x_2(t) + x_p(t) \\ y = c_1 y_1(t) + c_2 y_2(t) + y_p(t) \end{cases}$$

es la solución general del sistema no homogéneo en $[a, b]$.

Solución de sistemas lineales homogéneos con coeficientes constantes.

Una vez vista la teoría a aplicar a este tipo de sistemas, podemos proceder a su resolución. El método que se describe a continuación se basa en construir un par de soluciones linealmente independientes a partir del sistema dado.

Sea el sistema homogéneo

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_1(t)x + b_1(t)y \\ \frac{dy}{dt} = a_2(t)x + b_2(t)y \end{cases},$$

podemos construir soluciones del tipo

$$\begin{cases} x = Ae^{mt} \\ y = Be^{mt} \end{cases}.$$

Si sustituimos esta solución en el sistema obtenemos

$$Ame^{mt} = a_1 Ae^{mt} + b_1 Be^{mt}$$

$$Bme^{mt} = a_2 Ae^{mt} + b_2 Be^{mt},$$

y dividiendo entre e^{mt} obtenemos el sistema lineal algebraico

$$(a_1 - m)A + b_1 B = 0$$

$$a_2 A + (b_2 - m)B = 0.$$

Este sistema presenta soluciones no triviales siempre que el determinante de los coeficientes se anula

$$\begin{vmatrix} a_1 - m & b_1 \\ a_2 & b_2 - m \end{vmatrix} = 0 \quad ,$$

$$m^2 - (a_1 + b_2)m + (a_1 b_2 - a_2 b_1) = 0 \quad ,$$

obtenemos así una ecuación cuadrática en m . Llamaremos a este tipo de ecuación la *ecuación auxiliar* del sistema, de acuerdo a [3]. Por tanto, siendo m_1 y m_2 las raíces de la ecuación, dos soluciones no triviales del sistema son

$$\begin{cases} x = A_1 e^{m_1 t} \\ y = B_1 e^{m_1 t} \end{cases} \quad \text{y} \quad \begin{cases} x = A_2 e^{m_2 t} \\ y = B_2 e^{m_2 t} \end{cases} .$$

Para comprobar que las dos soluciones son linealmente independientes, es necesario examinar tres posibilidades para m_1 y m_2 :

Raíces reales distintas. Si m_1 y m_2 son números reales distintos, las ecuaciones obtenidas son linealmente independientes y

$$\begin{cases} x = c_1 A_1 e^{m_1 t} + c_2 A_2 e^{m_2 t} \\ y = c_1 B_1 e^{m_1 t} + c_2 B_2 e^{m_2 t} \end{cases}$$

es la solución general del sistema.

Raíces complejas distintas. Si m_1 y m_2 son números complejos distintos, se pueden escribir de la forma $a \pm ib$, siendo a y b reales y $b \neq 0$. En tal caso, si A y B son números complejos, tenemos dos soluciones linealmente independientes

$$\begin{cases} x = \dot{A}_1 e^{(a+ib)t} \\ y = \dot{B}_1 e^{(a+ib)t} \end{cases} \quad \text{y} \quad \begin{cases} x = \dot{A}_2 e^{(a+ib)t} \\ y = \dot{B}_2 e^{(a+ib)t} \end{cases} .$$

Este tipo de soluciones son complejas, mientras que nuestro objetivo es obtener soluciones reales. Para ello expresando

$$\dot{A}_1 = A_1 + iA_2 \quad \text{y} \quad \dot{B}_1 = B_1 + iB_2$$

y utilizando la fórmula de Euler, obtenemos

$$\begin{cases} x = e^{at} (A_1 \cos bt - A_2 \operatorname{sen} bt) \\ y = e^{at} (B_1 \cos bt - B_2 \operatorname{sen} bt) \end{cases} \quad \text{y} \quad \begin{cases} x = e^{at} (A_1 \operatorname{sen} bt + A_2 \cos bt) \\ y = e^{at} (B_1 \operatorname{sen} bt + B_2 \cos bt) \end{cases} .$$

Siendo ya estas soluciones linealmente independientes, la solución general es

$$\begin{cases} x = e^{at} [c_1 (A_1 \cos bt - A_2 \sin bt) + c_2 (A_1 \sin bt + A_2 \cos bt)] \\ y = e^{at} [c_1 (B_1 \cos bt - B_2 \sin bt) + c_2 (B_1 \sin bt + B_2 \cos bt)] \end{cases} .$$

Raíces reales iguales. En el caso de que m_1 y m_2 tengan el mismo valor, las soluciones no serán linealmente independientes y obtendremos solo una solución

$$\begin{cases} x = A e^{mt} \\ y = B e^{mt} \end{cases} .$$

Como en el caso de las ecuaciones diferenciales de segundo orden, tendremos que construir soluciones de combinaciones polinómicas y exponenciales. En este caso la segunda solución tiene la forma

$$\begin{cases} x = (A_1 + A_2 t) e^{mt} \\ y = (B_1 + B_2 t) e^{mt} \end{cases} ,$$

y por tanto la solución general es

$$\begin{cases} x = c_1 A e^{mt} + c_2 (A_1 + A_2 t) e^{mt} \\ y = c_1 B e^{mt} + c_2 (B_1 + B_2 t) e^{mt} \end{cases} .$$

Autovalores y autovectores.

Como hemos visto anteriormente, podemos transformar una ecuación diferencial de orden n en un sistema de n ecuaciones diferenciales de primer orden. Ahora avanzaremos otro paso y explicaremos como expresar ese sistema lineal de forma matricial, así como todas las ventajas que este uso implica.

Podemos escribir un sistema de n ecuaciones diferenciales de primer orden de la forma

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= g_1(t, x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \frac{dx_2}{dt} &= g_2(t, x_1, x_2, \dots, x_n) \\ &\dots \\ \frac{dx_n}{dt} &= g_n(t, x_1, x_2, \dots, x_n) \end{aligned} .$$

Si cada una de las funciones g_1, g_2, \dots, g_n es lineal en las variables dependientes x_1, x_2, \dots, x_n , podemos obtener la forma normal del sistema:

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= a_{11}(t)x_1 + a_{12}(t)x_2 + \dots + a_{1n}(t)x_n + f_1(t) \\ \frac{dx_2}{dt} &= a_{21}(t)x_1 + a_{22}(t)x_2 + \dots + a_{2n}(t)x_n + f_2(t) \quad . \\ &\dots \\ \frac{dx_n}{dt} &= a_{n1}(t)x_1 + a_{n2}(t)x_2 + \dots + a_{nn}(t)x_n + f_n(t)\end{aligned}$$

Este tipo de sistema se llama *sistema lineal*. Tanto los coeficientes a_{ij} como las funciones f_i se consideran continuos en un intervalo común.

Siendo ahora X , A y F las matrices descriptivas correspondientes

$$X = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{pmatrix}, \quad A(t) = \begin{pmatrix} a_{11}(t) & a_{12}(t) & \dots & a_{1n}(t) \\ a_{21}(t) & a_{22}(t) & \dots & a_{2n}(t) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}(t) & a_{n2}(t) & \dots & a_{nn}(t) \end{pmatrix}, \quad F(t) = \begin{pmatrix} f_1(t) \\ f_2(t) \\ \vdots \\ f_n(t) \end{pmatrix},$$

podemos escribir el sistema lineal en forma matricial de manera

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}(t) & a_{12}(t) & \dots & a_{1n}(t) \\ a_{21}(t) & a_{22}(t) & \dots & a_{2n}(t) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1}(t) & a_{n2}(t) & \dots & a_{nn}(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} f_1(t) \\ f_2(t) \\ \vdots \\ f_n(t) \end{pmatrix},$$

lo que es lo mismo, $X' = AX + F$.

En caso de que el sistema sea homogéneo, la forma queda reducida a $X' = AX$.

Llamaremos *vector solución* en el intervalo I a cualquier matriz columna

$$X = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{pmatrix}$$

cuyos elementos son funciones diferenciables que satisfagan el sistema anterior en dicho intervalo.

Supongamos ahora un vector solución de la forma

$$X = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_2(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{pmatrix} e^{\lambda t} = K e^{\lambda t}$$

del sistema general homogéneo lineal de primer orden $X' = AX$.

En este caso tenemos que $X' = K \lambda e^{\lambda t}$, de modo que el sistema pasa a ser $K \lambda e^{\lambda t} = A K e^{\lambda t}$. Si dividimos todo entre $e^{\lambda t}$ y reordenamos, obtenemos $AK - \lambda K = 0$. Siendo I la matriz identidad, esta última ecuación podemos sobreescrirla como

$$(A - \lambda I) K = 0 \text{ .}$$

Esta ecuación, escrita de forma algebraica, equivale al sistema

$$\begin{aligned} (a_{11} - \lambda)k_1 + a_{12}k_2 + \dots + a_{1n}k_n &= 0 \\ a_{21}k_1 + (a_{22} - \lambda)k_2 + \dots + a_{2n}k_n &= 0 \\ &\vdots \\ a_{n1}k_1 + a_{n2}k_2 + \dots + (a_{nn} - \lambda)k_n &= 0 \end{aligned} \text{ .}$$

De esta manera, para determinar una solución X no trivial del sistema homogéneo, debemos calcular un vector K que cumpla $(A - \lambda I) K = 0$. Para que este sistema tenga soluciones no triviales, debe cumplirse

$$\det(A - \lambda I) = 0 \text{ , también expresado como } |A - \lambda I| = 0 \text{ .}$$

A esta ecuación polinomial en λ se le llama *ecuación característica* de la matriz A . Las soluciones a esta ecuación se conocen como *autovalores* o *valores propios*. Una solución no trivial K , a la cual corresponde un valor propio λ , se llama *autovector* o *vector propio* de A .

De esta manera, podemos escribir la solución general del sistema homogéneo como

$$X = c_1 K_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 K_2 e^{\lambda_2 t} + \dots + c_n K_n e^{\lambda_n t} \text{ .}$$

1.6 Sistemas de ecuaciones diferenciales no lineales.

En muchas ocasiones, y más concretamente, en situaciones donde tratamos con problemas químicos, los modelos matemáticos que obtenemos presentan sistemas de ecuaciones diferenciales no lineales. Estos sistemas, aunque difíciles de solucionar,

presentan gran utilidad a la hora de describir el comportamiento de los fenómenos a los cuales describe, y por lo tanto, el tratamiento de dichos sistemas es de gran importancia.

Observemos el siguiente sistema

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = F(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = G(x, y) \end{cases} .$$

Ambas funciones desconocidas, F y G , son función de las variables x e y , consideradas continuas y con primeras derivadas parciales continuas en todo el plano xy . Este tipo de sistema, en el que la variable independiente t no aparece en las funciones F y G se llama sistema *autónomo*.

Aplicando el teorema 6, tenemos que si t_0 es cualquier número y (x_0, y_0) es cualquier punto del plano, existe una única solución

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \end{cases} , \text{ siendo } x(t_0) = x_0 \text{ e } y(t_0) = y_0 .$$

Si las funciones $x(t)$ e $y(t)$ no son constantes, la solución única define una curva en el plano xy llamada *trayectoria* del sistema. De igual manera, para cualquier constante c

$$\begin{cases} x = x(t) + c \\ y = y(t) + c \end{cases}$$

es también solución del sistema. Cada trayectoria es representada por numerosas soluciones cuya diferencia será una translación del parámetro.

En general, las trayectorias de este tipo cubren todo el plano de fase, motivo por el cual no despiertan mayor interés. La única excepción que encontramos ocurre en los puntos (x_0, y_0) , donde se da

$$F(x_0, y_0) = 0 \text{ y } G(x_0, y_0) = 0 .$$

A este tipo de puntos se les da el nombre de *puntos críticos*, y en ellos la solución única garantizada es la solución constante $x = x_0, y = y_0$. Como una solución constante no define una trayectoria, se concluye en [3] que por un punto crítico no pasa ninguna trayectoria. Como suposición consideraremos todo punto crítico como *aislado*, imaginando que existe un círculo centrado en dicho punto que no contiene ningún otro

punto crítico.

Tipos de puntos críticos. Estabilidad.

Sea el sistema autónomo

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = F(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = G(x, y) \end{cases},$$

con ambas funciones F y G continuas y con primeras derivadas parciales en el plano xy . Podemos calcular, en principio, los puntos críticos del sistema resolviendo de manera simultánea las ecuaciones

$$F(x, y) = 0 \quad \text{y} \quad G(x, y) = 0 .$$

Existen cuatro tipos de frecuentes puntos críticos, los cuales describiremos en términos de las configuraciones de las trayectorias cercanas a ellos. Para ello comenzaremos con dos definiciones.

Sea (x_0, y_0) un punto crítico aislado del sistema autónomo. Si $C = [x(t), y(t)]$ es una trayectoria del sistema, diremos que C tiende a (x_0, y_0) cuando $t \rightarrow \infty$ si

$$\lim_{t \rightarrow \infty} x(t) = x_0 \quad \text{y} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} y(t) = y_0 .$$

De forma geométrica, esto significa que siendo $P = (x, y)$ un punto por el cual pasa C de acuerdo a las ecuaciones

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \end{cases}, \text{ entonces}$$

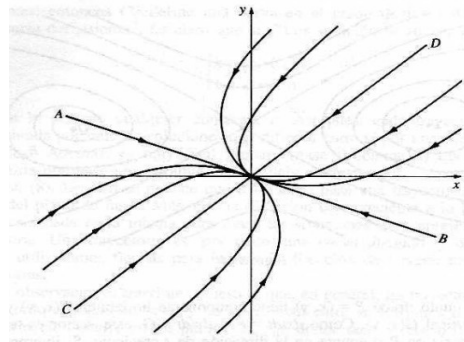
$$P \rightarrow (x_0, y_0) \quad \text{cuando} \quad t \rightarrow \infty .$$

Si además existe el límite

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{y(t) - y_0}{x(t) - x_0},$$

o si el cociente de este límite se hace positiva o negativamente infinito para $t \rightarrow \infty$, entonces se dice que C entra al punto crítico (x_0, y_0) cuando $t \rightarrow \infty$. Ese cociente es la pendiente de la recta que une el punto crítico (x_0, y_0) con el punto P , por lo que es

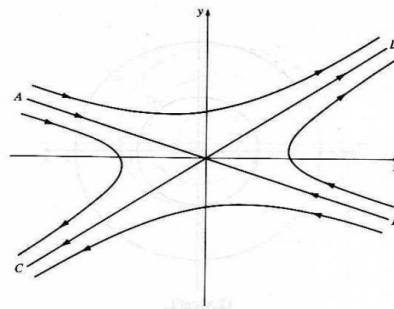
requisito adicional que dicha recta tiende a una dirección determinada cuando $t \rightarrow \infty$.



Punto crítico. Nodo.[3]

Nodos. Un nodo es un punto crítico al cual tiende y entra toda trayectoria cuando $t \rightarrow \infty$.

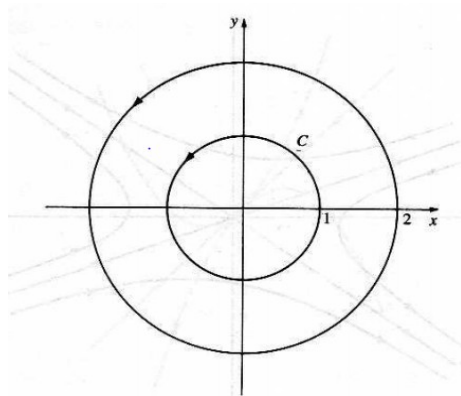
Para el nodo de esta figura de [3] existen cuatro trayectorias en forma de semirrecta AO , BO , CO y DO , las cuales, forman con el origen las rectas AB y CD . El resto de trayectorias tienen forma parabólica, y cuando tienden al origen O sus pendientes tienden a la de la recta AB .



Punto crítico. Punto de silla.[3]

Puntos de silla. Un punto de silla es un tipo de punto crítico hacia el cual tienden y entran dos semirrectas AO y BO cuando $t \rightarrow \infty$, trayectorias situadas sobre una recta AB . Ocurre lo mismo para las semirrectas CO y DO cuando $t \rightarrow -\infty$, estando en este caso las trayectorias sobre la recta CD . Las trayectorias contenidas en las regiones formadas tienen forma hiperbólica, siendo asintóticas al punto O cuando $t \rightarrow \infty$ y $t \rightarrow -\infty$.

Centros. Se llama centro al punto crítico que está rodeado por una familia de trayectorias cerradas. Ninguna trayectoria tiende a él cuando $t \rightarrow \infty$ ni tampoco cuando $t \rightarrow -\infty$.



Punto crítico. Centro.[3]

Focos. Se denomina foco al punto crítico al que tienden las trayectorias de una familia en forma de espiral que gira un número infinito de veces cuando $t \rightarrow \infty$. Estas trayectorias no entran a él.

Criterio para distinguir los puntos críticos.

Consideremos el sistema

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_1x + b_1y \\ \frac{dy}{dt} = a_2x + b_2y \end{cases},$$

cuyo origen es un punto crítico y del cual supondremos que es el único punto crítico.

El sistema presenta una solución no trivial de la forma

$$\begin{cases} x = Ae^{mt} \\ y = Be^{mt} \end{cases},$$

siempre que m sea raíz de la ecuación auxiliar del sistema

$$m^2 - (a_1 + b_2)m + (a_1b_2 - a_2b_1) = 0.$$

Sean m_1 y m_2 las raíces de esta ecuación, distinguimos el tipo de punto crítico en los siguientes casos.

Caso A. Si las raíces m_1 y m_2 son reales, distintas y del mismo signo, el punto crítico es un nodo.

Caso B. Si las raíces m_1 y m_2 son reales, distintas y de signos opuestos, tenemos un

punto de silla.

Caso C. Si las raíces m_1 y m_2 son complejas conjugadas pero no imaginarias puras, el sistema presenta un foco.

Caso D. Las raíces m_1 y m_2 son reales e iguales. El punto crítico es un nodo.

Caso E. Las raíces m_1 y m_2 son imaginarias puras. El punto crítico es un centro.

Teorema de Poincaré-Bendixson.

En esta sección hablaremos de algunos aspectos teóricos que nos ayudarán más adelante. Dado el sistema autónomo no lineal

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = F(x, y) \\ \frac{dy}{dt} = G(x, y) \end{cases}, \text{ donde las funciones } F \text{ y } G, \text{ así como sus primeras derivadas}$$

parciales, son continuas en el plano de fases. Se cumple:

Teorema A. *Una trayectoria cerrada del sistema rodea necesariamente al menos un punto crítico del sistema.*

Teorema B. *Si $\partial F/\partial x + \partial G/\partial y$ es siempre positiva o siempre negativa en una cierta región del plano de fases, el sistema no tiene trayectorias cerradas en esa región.*

Teorema C. *Sea R una región acotada del plano de fases junto con su contorno, y supongamos que R no contiene puntos críticos del sistema. Si $C = [x(t), y(t)]$ es una trayectoria del sistema que está en R para cierto t_0 y permanece en R para todo $t \geq t_0$, entonces C es una trayectoria cerrada o tiende en forma espiral hacia una trayectoria cerrada cuando $t \rightarrow \infty$. En cualquier caso el sistema tiene en R una trayectoria cerrada.*

Teorema D. (Teorema de Liénard). *Sean dos funciones $f(x)$ y $g(x)$ en la ecuación $\frac{d^2x}{dt^2} + f(x)\frac{dx}{dt} + g(x) = 0$, que satisfacen las siguientes condiciones: (i) ambas son continuas, al igual que sus derivadas, en todo x ; (ii) $g(x)$ es impar y tal que $g(x) > 0$ para $x > 0$, y $f(x)$ es par; (iii) la función impar $F(x) = \int_0^x f(x) dx$*

tiene exactamente un cero positivo en $x=a$, es negativa para $0 < x < a$, es positiva y no decreciente para $x > a$, y $F(x) \rightarrow \infty$ cuando $x \rightarrow \infty$. Entonces la ecuación tiene una única trayectoria cerrada que rodea al origen en el plano de fases, y a ella tienden en forma de espirales las demás trayectorias cuando $t \rightarrow \infty$.

Ciclo límite. Si existe una trayectoria cerrada C , y las trayectorias cercanas giran en forma espiral hacia dentro o hacia afuera de C , no siendo estas trayectorias curvas cerradas, se dice que la trayectoria C es un *ciclo límite*. Este puede ser *estable*, *inestable*, o *semi-inestable* según el giro espiral de las curvas cercana sea hacia C , alejándose de C , o ambas, respectivamente.

Teoría del estado estacionario, linealización de un sistema y estabilidad lineal.

Se considera que un sistema se encuentra en estado estacionario cuando las características de dicho sistema no varían con el tiempo. Para hallar un determinado estado estacionario debemos obtener los autovalores de la matriz.

Para un sistema:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \begin{pmatrix} dx/dt \\ dy/dt \\ dz/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(x, y, z) \\ g(x, y, z) \\ h(x, y, z) \end{pmatrix},$$

tenemos que la forma del sistema matricial homogéneo es

$$\begin{pmatrix} dx/dt \\ dy/dt \\ dz/dt \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}.$$

Podemos por lo tanto hallar la matriz A de la siguiente manera:

$$A = \begin{pmatrix} df/dx & df/dy & df/dz \\ dg/dx & dg/dy & dg/dz \\ dh/dx & dh/dy & dh/dz \end{pmatrix}.$$

Una vez hallada la matriz característica del sistema, podemos obtener los distintos autovalores λ resolviendo la ecuación polinomial resultante del determinante

$$|A - \lambda I| = 0.$$

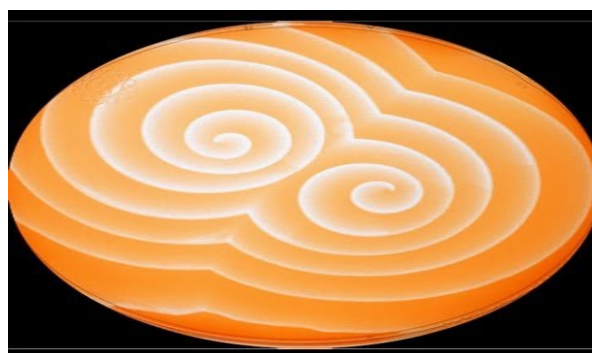
Si alguno de los autovalores obtenidos mediante esta forma presenta parte real positiva, se dice que el sistema es linealmente inestable. Por el contrario, si todos los autovalores del sistema presentan parte real negativa, se dice que el sistema es linealmente estable.

2. INTRODUCCIÓN A LAS REACCIONES OSCILANTES

2.1 Definición.

Se llama reacción oscilante a la mezcla de componentes químicos en la cual la concentración de alguno de sus reactantes y/o productos varía de manera periódica o cuasiperiódica con el tiempo. Este tipo de reacciones presentan por tanto una termodinámica de no equilibrio.

Si las oscilaciones ocurren de manera periódica el régimen de la reacción oscilante se denomina regular. En caso contrario, es decir, que las oscilaciones no se produzcan necesariamente en un período de tiempo constante, se dice que el régimen de la reacción es de tipo caótico.



Perfil visual de una reacción oscilante.

2.2 Historia de las reacciones oscilantes.

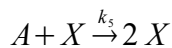
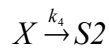
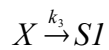
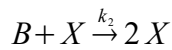
Se cree que los primeros indicios de oscilación química fueron hallados por Robert Boyle a finales del siglo XVII. Durante un experimento, Boyle observaba llamaradas intermitentes en un frasco parcialmente destapado que se debían a la ignición de fósforo. Durante la reacción del fósforo con el oxígeno, este último se consume, dejando lugar así un espacio que el aire tiende a llenar entrando de nuevo oxígeno al frasco. Este fenómeno puede explicarse mediante la interacción de la cinética del proceso y la difusión. La intermitencia se producía debido a que la reacción requería de un cierto nivel de oxígeno, el cual podríamos calificar de nivel crítico, para su reactivación, ocurriendo sucesivamente mientras ambos reactantes estuvieran presentes.

El experimento llevado a cabo por Gustav Theodor Fechner en 1828 constituye el primer reporte escrito sobre una oscilación química. Fechner describió una celda electroquímica en la que se producía una corriente oscilatoria, debida a la disolución de un metal de forma oscilante.

A principios del siglo XIX, Humphry Davy llevó a cabo un estudio sobre las denominadas llamas frías, que según nos indica [1], son llamadas así debido a que el reactor en el que estas llamas se generan alcanza temperaturas notablemente inferiores a la temperatura de una llama común. Uno de los ejemplos más característicos de este tipo de reacción es la oxidación de acetaldehído. En este proceso, las variables son el propio acetaldehído, que se comporta como el combustible de la reacción y cuya concentración depende de las condiciones iniciales; y la temperatura, que afecta a la constante de velocidad del proceso mediante una relación tipo Arrhenius:

$$k_i = A e^{\frac{-E_a}{RT}} .$$

Un posible esquema de reacción para definir el proceso podría ser:



cuyo tratamiento cinético da origen al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_5[A][X] ,$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] + k_2[B][X] - k_3[X] - k_4[X] + k_5[A][X] ,$$

$$C \frac{dT}{dt} = q_1 k_1[A] + q_2 k_2[B][X] - q_3 k_3[X] - q_4 k_4[X] + q_5 k_5[A][X] - \chi(T - T_a) .$$

donde q_i es la entalpía molar de reacción, C es la capacidad calorífica efectiva, χ es el coeficiente de transferencia de calor y T_a es la temperatura de trabajo.

Para obtener una ecuación explícita a partir de este sistema sería necesario adimensionar las constantes de velocidad k_i mediante expresiones tipo Arrhenius.

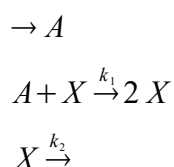
Siguiendo el recorrido histórico de [1], en 1886 el oftalmólogo Edmund Landolt describió una reacción química en la que sucedía el fenómeno de autocatálisis, uno de los rasgos característicos de las reacciones oscilantes. Dicha reacción es la del yodato con bisulfito en disolución acuosa utilizando almidón como indicador. Durante un espacio de tiempo inicial, la solución permanece incolora. A este tiempo se le conoce como *período de inducción*, durante el cual se produce un aumento paulatino de la

concentración de yoduro. A continuación se produce un aumento de la velocidad de reacción que finaliza en un repentino cambio de color. Este tipo de reacciones son conocidas como *reacciones reloj* y pueden servir como precursores de reacciones oscilantes mediante la adición de los reactantes adecuados.

En 1896 el químico alemán Raphael E. Liesegang publicaba un artículo sobre un fenómeno de precipitación en forma de anillos distribuidos con un espaciado simétrico, que posteriormente sería conocido como *anillos de Liesegang*. En este fenómeno la difusión juega de nuevo un papel muy importante.

En 1899, Friedrich W. Ostwald encontró oscilaciones en la velocidad de disolución de cromo en soluciones ácidas. Este sistema oscilador y el presente en reacciones electroquímicas se convirtieron en los únicos modelos a la hora de establecer reacciones oscilantes, ya que por un largo tiempo se pensó que cualquier reacción que pudiera presentar oscilación debía cumplir los gradientes de concentración que dichos modelos presentan, imposibilitando así la existencia de reacciones oscilantes en sistemas homogéneos.

Rompiendo esa idea que se había alcanzado sobre reacciones oscilantes, en 1910 Alfred Lotka publicó en un artículo un modelo hipotético de una reacción con carácter oscilatorio en condiciones homogéneas. Dicho modelo se caracterizaba por presentar una generación continua de un componente A , el cual a su vez reaccionaba para dar el correspondiente producto:

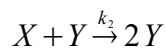
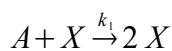


modelo que da lugar al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\frac{d[A]}{dt} = H - k_1[A][X] \quad , \quad \frac{d[X]}{dt} = -k_1[A][X] - k_2[X] \quad ,$$

donde H representa la generación constante de A . Analizando el sistema de ecuaciones se obtiene que la variación de los reactantes con el tiempo presenta un comportamiento oscilatorio amortiguado, el cual se asemeja al modelo de oscilador armónico con rozamiento. Este tipo de sistemas presentan soluciones compuestas por combinaciones de senos y cosenos, dando lugar a la armonicidad; así como un término amortiguador de la forma $e^{-1/2t}$.

Este artículo cimentó las bases para la elaboración de posteriores modelos de reacciones oscilantes, incluido el modelo que publicado por Lotka diez años después (1920):



En las décadas de los años 30 y 40, ingenieros químicos realizaron destacables trabajos sobre reactores no isotérmicos. En las reacciones que se producían, los ingenieros destacaron oscilaciones en la temperatura del reactor, similares a las que sucedían en los experimentos de llama fría previamente mencionados. Este tipo de oscilaciones se conocen como *termocinéticas*. Frank-Kamenetskii postuló que este comportamiento se debía a reacciones oscilantes e intentó describir las reacciones mediante el modelo de Lotka de 1920.

En 1952, Alan Turing publicó su obra llamada *The chemical basis of morphogenesis*, en la que sugería que la evolución de un huevo fecundado era debida a la intervención conjunta de reacciones químicas más difusión, actuando como fuente generadora del proceso evolutivo. Su trabajo no obtuvo mayor valoración que el hecho de ser catalogado como una posibilidad teórica, sin peso experimental alguno, ya que hasta esa época los experimentos que presentaban oscilaciones químicas no tenían mayor trascendencia.

Finalizamos nuestro recorrido histórico con uno de los descubrimientos más importantes sobre reacciones oscilantes según podemos entender en [1], y que es clave en la reacción que estudiaremos posteriormente. Se trata del hallazgo realizado por Boris Belousov en 1950, quien observó oscilaciones químicas en determinadas reacciones cuando estudiaba el ciclo de Krebs. Como mencionaremos más adelante, los intentos de publicar artículos sobre este hecho fueron desestimados en un primer momento y no sería hasta posteriormente, sobre 1961, cuando Zhabotinsky continuaría las investigaciones de Belousov y pondría de manifiesto la importancia de la existencia de sistemas oscilantes de reacciones químicas.

2.3 Propiedades.

Debido a que la concentración de algunos reactantes y productos cambia con el tiempo, no se alcanza equilibrio termodinámico.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \neq 0 \quad .$$

En condiciones de presión y temperatura constantes:

$$dG = \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \neq 0 \quad .$$

Ejemplos.

Reacción BZ.

Reacción de Briggs-Rauscher.

Reacción de Bray–Liebhafsky.

3. LA REACCIÓN DE BELOUSOV-ZHABOTINSKI

3.1 Definición.

La reacción de Belousov-Zhabotinsky, conocida como reacción BZ, es un tipo de reacción oscilante que fue descubierta por el bioquímico ruso Boris Belousov en la década de los 50. La reacción BZ es una de las reacciones oscilantes más importante y es comúnmente usada para describir este tipo de sistemas.

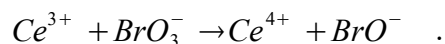
3.2 Historia.

La reacción BZ fue descubierta por el ruso Boris Pavlovich Belousov en 1951, quien describe la reacción en un documento no publicado ya que fué rechazado debido a la creencia de que la existencia de reacciones oscilantes no era posible. Zhabotinski continuó con el estudio de la reacción, y finalmente llegó a oídos del mundo occidental en la década de los 70, causando un amplio interés y numerosas investigaciones.

3.3 Propiedades.

La reacción BZ consta de una mezcla de KBrO_3 , sulfato de cerio (IV) $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, ácido malónico y ácido cítrico. La oscilación se produce en el estado de oxidación del cerio, durante la cual los iones $\text{Ce}(\text{IV})$ son reducidos por el ácido malónico a $\text{Ce}(\text{III})$, el cual es oxidado de nuevo a $\text{Ce}(\text{IV})$ por los iones bromato.

Las reacciones redox es la siguiente:



El régimen de la reacción es de tipo caótico.

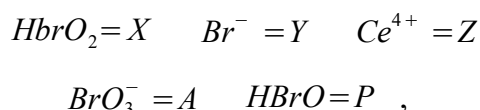
Debido a que los iones de cerio presentan color en disolución al encontrarse

solvatados por moléculas de agua, el cambio de estado de oxidación que se produce en la reacción provoca un cambio de color en la disolución, permitiendo así un seguimiento visual de la oscilación en la concentración de reactantes. Esta es una de las propiedades más curiosas y llamativas de algunas reacciones oscilantes.

3.4 Tratamiento cinético de la reacción BZ.

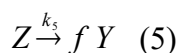
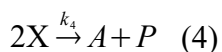
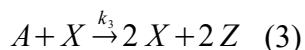
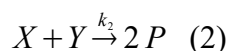
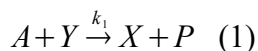
El tratamiento cinético del proceso oscilante en la reacción BZ es llevado a cabo en [2] aplicando el modelo de Field-Körös-Noyes (1972), también conocido como modelo FKN, mediante el cual el número de reacciones a tratar en el proceso es reducido a cinco reacciones clave, a las cuales se les puede atribuir un valor estimado de constante cinética de reacción con un nivel de confianza razonable. Un posterior desarrollo del proceso químico así como de la estimación de las constantes de las reacciones es llevado a cabo por Tyson en 1994.

Los reactantes y productos que intervienen en las cinco reacciones clave del proceso son los siguientes:



representados por sus correspondientes letras en mayúscula.

Así pues las reacciones cinéticas que ocurren en el proceso son



donde las constantes cinéticas $k_1 \dots k_5$ son conocidas y f es un factor estequiométrico cuyo valor se suele tomar como 0.5.

El proceso de reacción puede diferenciarse en dos partes, donde la concentración $[\text{Br}^-]$ determina que parte domina el proceso. La primera parte (I), correspondiente a las reacciones (1) Y (2), sucede a altas concentraciones de Br^- . Durante esta parte se consume Br^- y el cerio se encuentra principalmente en forma de Ce(III) , como puede observarse claramente en [2].

La concentración de Br^- desciende hasta llegar a un nivel crítico, a partir del cual cae

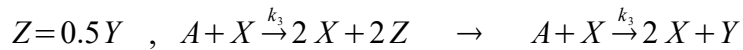
rápidamente alcanzando un mínimo de concentración. A partir de este momento comienza la segunda parte (II), en la que suceden las reacciones (3), (4) y (5); donde el Ce(III) se oxida a Ce(IV), generando Br⁻ y revirtiendo a Ce(III). Así al aumentar de nuevo los niveles de concentración de Br⁻ la parte I vuelve a dominar la reacción. Esta secuencia se repite continuamente dando lugar a las oscilaciones.

Si realizamos ahora el tratamiento cinético de las reacciones mencionadas anteriormente:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1 ay - k_2 xy + k_3 ax - k_4 x^2 \\ \frac{dy}{dt} = -k_1 ay - k_2 xy + f k_5 z \\ \frac{dz}{dt} = 2k_3 ax - k_5 z \end{cases} .$$

Nota: las letras minúsculas hacen referencia a la concentración de la especie representada por la misma letra en mayúscula. Ej: $a = [A] = [BrO_3^-]$.

Este es el sistema de oscilación, cuyo comportamiento depende de los parámetros que lo construyen. Por ejemplo, si $k_5 = 0$, la concentración de ión Br⁻ decaería hasta llegar a 0 según la segunda ecuación., por lo que no se produciría ninguna oscilación. Por otra parte, si $f = 0.5$ y k_5 es muy grande, la reacción $Z \xrightarrow{k_5} f Y$ sería muy rápida y se daría el siguiente caso:



En este caso se trata de un sistema bimolecular que no puede oscilar. Con estos ejemplos citados en [2] se demuestra que existen una serie de valores en los parámetros del sistema, especialmente en el caso de k_5 y f para los que no se produce oscilación.

La única manera de analizar el sistema con el fin de obtener unos resultados de utilidad es de forma adimensional. Para ello utilizaremos la aproximación de Tyson (1985), quien otorga valores estimados a las constantes de velocidad del sistema. De esta manera Tyson introduce las siguientes ecuaciones para $f \approx 0.5$:

$$x^* = \frac{x}{x_0}, \quad y^* = \frac{y}{y_0}, \quad z^* = \frac{z}{z_0}, \quad t^* = \frac{t}{t_0},$$

$$x_0 = \frac{k_3 a}{k_4} \approx 1.2 * 10^{-7} M, \quad y_0 = \frac{k_3 a}{k_2} \approx 6 * 10^{-7} M,$$

$$t_0 = \frac{1}{k_5} \approx 50 \text{ s}$$

$$\varepsilon = \frac{k_5}{k_3 a} \approx 5 * 10^{-5} \quad , \quad \delta = \frac{k_4 k_5}{k_2 k_3 a} \approx 2 * 10^{-4} \quad , \quad q = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \approx 8 * 10^{-4} \quad .$$

Sustituyendo estos valores en nuestro sistema de oscilación y tras las pertinentes operaciones y simplificaciones algebraicas llegamos al siguiente sistema:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{dt} = qy - xy + x(1-x) \\ \delta \frac{dy}{dt} = -qy - xy + 2fz \\ \frac{dz}{dt} = x - z \end{cases} .$$

En forma de vector $r = (x, y, z)^T$ podemos escribirlo como

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}; \varepsilon, \delta, q, f) = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-1}(qy - xy + x - x^2) \\ \delta^{-1}(-qy - xy + 2fz) \\ x - z \end{pmatrix} .$$

3.5 Análisis del modelo de FKN y obtención de soluciones de ciclo límite.

Una vez obtenido el sistema de ecuaciones su correspondiente matriz de representación, seguimos los pasos en [2] y procedemos a realizar un análisis de estabilidad lineal del mismo. Para ello identificaremos los diferentes estados estacionarios en los cual se produce el ciclo, determinaremos los autovalores de la matriz de estabilidad lineal y buscaremos un espacio determinado S , que representa una superficie finita cerrada y engloba el estado estacionario de manera que cualquier solución a t_0 que pertenece a este espacio siempre permanezca en él para cualquier tiempo $t > t_0$. Este procedimiento fué llevado a cabo por Murray en 1974 y es el mismo tipo de análisis que vamos a realizar.

Sea el sistema de ecuaciones

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{dt} = qy - xy + x(1-x) \\ \delta \frac{dy}{dt} = -qy - xy + 2fz \\ \frac{dz}{dt} = x - z \end{cases} ,$$

podemos obtener el sistema estacionario no negativo (x_s, y_s, z_s) haciendo 0 la parte

izquierda del sistema y resolviéndolo algebraicamente, obteniendo así el siguiente resultado:

$$(0,0,0) \rightarrow z_s = x_s, \quad y_s = \frac{2f x_s}{q + x_s},$$

$$x_s = \frac{1}{2} \{ (1 - 2f - q) + [(1 - 2f - q)^2 + 4q(1 + 2f)]^{1/2} \}.$$

El otro estado estacionario distinto de cero es negativo. Procedemos a linealizar el sistema para $(0, 0, 0)$ y obtener la matriz A y los distintos autovalores:

$$\begin{pmatrix} dx/dt \\ dy/dt \\ dz/dt \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-1}(qy - xy + x - x^2) \\ \delta^{-1}(-qy - xy + 2fz) \\ x - z \end{pmatrix}, \quad (x, y, z) = (0, 0, 0),$$

$$A = \begin{pmatrix} dj/dx & dj/dy & dj/dz \\ dk/dx & dk/dy & dk/dz \\ dl/dx & dl/dy & dl/dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-1} & q\varepsilon^{-1} & 0 \\ 0 & -q\delta^{-1} & 2f\delta^{-1} \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} \varepsilon^{-1} - \lambda & q\varepsilon^{-1} & 0 \\ 0 & -q\delta^{-1} - \lambda & 2f\delta^{-1} \\ 1 & 0 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

$$\rightarrow \lambda^3 + \lambda^2(1 + q\delta^{-1} - \varepsilon^{-1}) - \lambda[\varepsilon^{-1}(1 + q\delta^{-1}) - q\delta^{-1}] - \frac{q(1 + 2f)}{\varepsilon\delta} = 0$$

Un esbozo de esta función cúbica como función de λ para $\lambda \geq 0$ nos indica que existe al menos una raíz positiva. También podemos observar en [2] que el producto de las tres raíces para que se cumpla la ecuación es: $q(1 + 2f)/\varepsilon\delta > 0$, lo que implica al menos una raíz positiva. Por tanto podemos afirmar que el estado estacionario $(0, 0, 0)$ es siempre linealmente inestable.

Si linealizamos ahora para el sistema estacionario positivo (x_s, y_s, z_s) , tras el necesario procedimiento algebraico, obtenemos los autovalores de la matriz de linealización:

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} \frac{1 - 2x_s - y_s}{\varepsilon} - \lambda & \frac{q - x_s}{\varepsilon} & 0 \\ \frac{-y_s}{\delta} & -\frac{x_s + q}{\delta} - \lambda & \frac{2f}{\delta} \\ 1 & 0 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

$\rightarrow \lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0$, obteniendo el siguiente resultado observado en [2]

$$A = 1 + \frac{q + x_s}{\delta} + \frac{E}{\varepsilon},$$

$$E = 2x_s + y_s - 1 = \frac{x_s^2 + q(x_s + 2f)}{q + x_s} > 0 ,$$

$$B = \frac{q + x_s}{\delta} + \frac{E}{\varepsilon} + \frac{(q + x_s)E + y_s(q - x_s)}{\varepsilon \delta} ,$$

$$C = \frac{(q + x_s)E - 2f(q - x_s) + y_s(q - x_s)}{\varepsilon \delta} = \frac{x_s^2 + q(2f + 1)}{\varepsilon \delta} ,$$

donde $E > 0$, $C > 0$ y B puede ser negativo o positivo.

Podemos concluir por tanto que $A > 0$ ya que $E > 0$, $C > 0$ ya que la expresión para x_s

es $x_s = \frac{1}{2} \{ (1 - 2f - q) + [(1 - 2f - q)^2 + 4q(1 + 2f)]^{1/2} \}$ y como hemos indicado B puede ser positivo o negativo. Según la regla de Descartes, explicada en el apéndice, nuestra ecuación tiene al menos una raíz real negativa, es decir, que al menos uno de los autovalores λ es negativo.

Aplicamos ahora las condiciones de Routh-Hurwitz, que implican:

Dada la ecuación $\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0$ cuyas raíces son reales, para que $\lambda < 0$ se deben cumplir las condiciones $A > 0$, $C > 0$ y $AB - C > 0$.

Por tanto, dadas las conclusiones mencionadas anteriormente, la única condición Necesaria y suficiente que queda para que se cumpla $\lambda < 0$ es $AB - C > 0$. Sustituyendo A , B y C a partir de las igualdades que hemos obtenido anteriormente llegamos a una ecuación cuadrática en $1/\delta$ como podemos observar en [2]

$$AB - C = \Phi(\delta, f, \varepsilon) = \frac{N\delta^2 + M\delta + L}{\delta^2} > 0 ,$$

$$L = (q + x_s) \left\{ (q + x_s) + \frac{x_s(1 - q - 4f) + 2q(1 + 3f)}{\varepsilon} \right\} ,$$

$$N = [x_s^2 + q(x_s + 2f)] \frac{1 + E/\varepsilon}{\varepsilon(q + x_s)} > 0 ,$$

$$M = F(x_s, f, q, \varepsilon) .$$

Donde x_s , L , M y N son funciones de f , q y ε . Por tanto, para que el estado estacionario sea linealmente inestable, δ , f y ε deben pertenecer a un espacio (δ, f, ε) donde $\Phi(\delta, f, \varepsilon) = 0$.

Una forma de estudiar los autovalores es mediante el comportamiento asintótico que se produce al hacer el coeficiente B muy grande positiva o negativamente. Si $B \gg 1$ las soluciones asintóticas para $\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0$ son:

$$\lambda \sim -\frac{C}{B}, \quad , \quad -\frac{A}{2} \pm i\sqrt{B} \quad ,$$

mientras que si $B < 0$ y $|B| \gg 1$,

$$\lambda \sim -\frac{C}{|B|} \quad , \quad \pm\sqrt{|B|} \quad .$$

Se cumple que, si B es muy grande y positivo entonces $\lambda < 0$ y el estado estacionario es lineal y estable, mientras que si B es grande y negativo, es inestable.

Podemos resolver la ecuación $\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0$ en una situación de bifurcación en la que $B = C/A$:

$$\lambda = -A, \pm i\sqrt{B} \quad , \quad \text{si } B = \frac{C}{A} \quad .$$

Si $B = C/A - \omega$, donde $0 < \omega \ll 1$, se puede realizar de nuevo un tratamiento asintótico para $\lambda = \pm i(C/A)^{1/2} + O(\omega)$ donde el término $O(\omega)$ tiene parte real positiva. El comportamiento cerca de la superficie de la bifurcación de la región inestable es un comportamiento oscilatorio, más concretamente, de oscilaciones crecientes. Según las condiciones del teorema de bifurcación de Hopf mencionadas anteriormente, podemos observar en [2] que el periodo de oscilación de este comportamiento es

$$T = \frac{2\pi}{\left(\frac{C}{A}\right)^{1/2}} \quad .$$

Nos centramos ahora en la superficie de la bifurcación $\Phi(\delta, f, \varepsilon) = 0$. Hemos obtenido previamente la expresión $N\delta^2 + M\delta + L = 0$, donde $N > 0$, que tiene un comportamiento cuadrático en δ . Para que se cumpla la condición de que el estado estacionario sea inestable, debe cumplirse que las variables δ, f y ε hacen $\Phi < 0$, por lo que δ debe ser:

$$0 < \delta < \frac{1}{2N} \left\{ -M + [M^2 - 4LN]^2 \right\} \quad .$$

Según esta desigualdad, la única manera de que exista un valor positivo de δ es que la parte derecha de la desigualdad sea positiva, lo cual, siendo N un valor positivo, requiere que L adopte valores negativos, y según la expresión vista previamente para L:

$$L = (q + x_s) \left\{ (q + x_s) + \frac{x_s(1 - q - 4f) + 2q(1 + 3f)}{\varepsilon} \right\} < 0 \quad .$$

Teniendo también una expresión para x_s obtenida previamente, conseguimos una

ecuación algebraica que nos relaciona las variables f , q y ε . Según la aproximación de Tyson que hemos utilizado para dar valor a las constantes cinéticas, el valor de ε es pequeño, lo cual hace que la suma $(q+x_s)$ sea despreciable frente al cociente, y sustituyendo la expresión para x_s y multiplicando la desigualdad por 2, el resultado que obtenemos es:

$$x_s = \frac{1}{2} \left\{ (1-2f-q) + [(1-2f-q)^2 + 4q(1+2f)]^{1/2} \right\} ,$$

$$(1-q-4f) \left\{ (1-2f-q) + [(1-2f-q)^2 + 4q(1+2f)]^{1/2} \right\} + 4q(1+3f) < 0 .$$

Si igualamos esta inecuación a 0 y la transformamos en una igualdad, podemos hallar los valores críticos de f . De hecho, encontramos dos valores críticos para los cuales la ecuación es cero, localizándose en el rango:

$${}_1f_c < f < {}_2f_c .$$

Para el valor de la aproximación de Tyson $q = 8 \cdot 10^{-4}$, podemos obtener valores precisos de ${}_1f_c$ y ${}_2f_c$ considerando que q es un valor positivo muy pequeño que podemos aproximar a cero.

Supongamos el primer caso $(1-2f-q) > 0$. Si consideramos q muy pequeño, llegamos a ${}_2f < 1$, y aproximando nuestra inecuación a cero obtenemos

$$q \rightarrow 0 ,$$

$$(1-4f)(1-2f) \approx 0 \rightarrow {}_1f_c \approx \frac{1}{4} .$$

Consideremos ahora $(1-2f-q) < 0$. Podemos despreciar q teniendo en cuenta su valor, que nos lleva a ${}_2f > 1$. En esta situación el tratamiento límite de q debe hacerse con cuidado, ya que no en todo momento podremos despreciarlo. Así aproximando de nuevo a cero obtenemos:

$$q \rightarrow 0 ,$$

$$(1-4f) \left\{ -(2f+q-1) + (2f+q-1) \left[1 + \frac{2q(1+2f)}{(2f+q-1)^2} \right] \right\} + 4q(1+3f) \approx 0 ,$$

que podemos simplificar a:

$$4f^2 - 4f - 1 \approx 0 \rightarrow {}_2f_c \approx \frac{1+\sqrt{2}}{2} .$$

Por tanto, para valores pequeños de q , el rango de f para que el estado estacionario positivo sea linealmente inestable es:

$$\frac{1}{4} \approx {}_1 f_c < f < {}_2 f_c \approx \frac{1+\sqrt{2}}{2} .$$

Hemos obtenido así el rango de valores de la variable f para los que nuestra reacción se encuentra en un estado estacionario inestable y presenta por tanto un comportamiento oscilatorio.

3.6 Estabilidad no-local del modelo de FKN.

El hecho de que nuestro sistema presente un tipo de solución periódica de amplitudes finitas implica que, según el teorema de Poincaré-Bendixson, la órbita cerrada en la cual se encuentra el sistema para esta solución periódica esta contenida en un espacio cerrado S . Por tanto, siendo \mathbf{n} la normal a la superficie S , tenemos que:

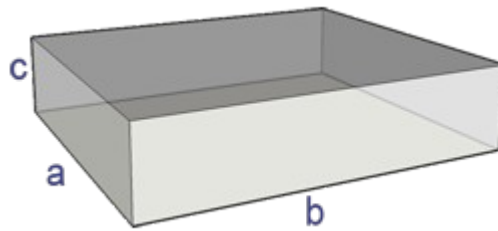
$$\mathbf{n} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} < 0, \mathbf{r} \text{ en } S. \quad \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}; \varepsilon, \delta, q, f) = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-1}(qy - xy + x - x^2) \\ \delta^{-1}(-qy - xy + 2fz) \\ x - z \end{pmatrix} .$$

Aunque la existencia de un espacio cerrado y un estado estacionario inestable no es suficiente para probar la existencia de un ciclo periódico límite, el hecho de que exista es motivo suficiente para profundizar en nuestro análisis. Con tres ecuaciones es posible tener soluciones de tipo caótico, y de hecho, la reacción BZ presenta un comportamiento caótico como ya hemos mencionado en apartados previos.

Tomemos ahora la superficie S , de tipo caja rectangular, definida por las caras:

$$x = x_1, x = x_2 ; \quad y = y_1, y = y_2 ; \quad z = z_1, z = z_2 ,$$

que contienen el estado estacionario (x_s, y_s, z_s) . Determinamos primero los planos $x = x_1$ y $x = x_2$ donde $0 < x_1 < x_s < x_2$. Sean \mathbf{i}, \mathbf{j} y \mathbf{k} los vectores normales en la dirección positiva de x, y y z respectivamente.



Superficie límite S .

En $x = x_1$, $\mathbf{n} = -\mathbf{i}$ y $\mathbf{n} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} < 0$ se cumple:

$$-\mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_1} = - \left. \frac{dx}{dt} \right]_{x=x_1} < 0 \Rightarrow \left. (qy - xy + x - x^2) \right]_{x=x_1} > 0 .$$

Siendo el valor de q : $q = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \approx 8 * 10^{-4} \ll 1$ y asumiendo $x_1 = O(q)$, tenemos

que: $y(q - x_1) + x_1 - x_1^2 \approx y(q - x_1) + x_1 > 0$ para todo $y_1 \leq y \leq y_2$.

Uno de los límites naturales para $x < x_s$ es $x_l = q$, que hemos asumido como primera aproximación. Entonces para $x = x_1 = q$:

$$-\mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_1=q} = -\frac{q(1-q)}{\varepsilon} < 0 \quad \text{si } q < 1.$$

En $x = x_2$, $\mathbf{n} = \mathbf{i}$ y $\mathbf{n} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} < 0$ ahora se cumple:

$$\mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_2} = \left. \frac{dx}{dt} \right]_{x=x_2} < 0 \Rightarrow qy - xy + x - x^2 \Big|_{x=x_2} < 0.$$

Si elegimos como solución $x = 1$ obtenemos:

$$\mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_2} = \frac{y(q-1)}{\varepsilon} < 0 \quad \text{si } q < 1, \text{ para todo } y > 0.$$

Continuamos ahora con los planos $z = z_1$ y $z = z_2$, donde $z_l < z_s < z_2$. En $z = z_1$, $\mathbf{n} = -\mathbf{k}$ se cumple:

$$-\mathbf{k} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{z=z_1} = -\left. \frac{dz}{dt} \right]_{z=z_1} = -(x-z) \Big|_{z=z_1} < 0.$$

En el límite S , $x \geq x_1$ tenemos por tanto un límite natural inferior para z donde $z = z_1 = q$. Ya que antes establecimos la igualdad $x_l = q$, el valor de z_1 debería ser ligeramente inferior al valor q . Ahora para $z = z_2$, $\mathbf{n} = \mathbf{k}$ tenemos:

$$\mathbf{k} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{z=z_2} < 0 \Rightarrow (x-z) \Big|_{z=z_1} < 0.$$

Ya que tenemos el límite $x \leq 1$, el límite superior con respecto a z es $z = z_2 = 1$, donde de nuevo tendríamos que el valor de z_2 sería ligeramente superior a 1.

Consideremos para finalizar los planos $y = y_1$ e $y = y_2$ donde $y_l < y_s < y_2$. Para $y = y_1$, $\mathbf{n} = -\mathbf{j}$ tenemos:

$$-\mathbf{j} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{y=y_1} = -\left. \frac{dy}{dt} \right]_{y=y_1} = [y(q+x) - 2fz]_{y=y_1} < 0.$$

despejando $y = y_1$ de la inecuación:

$$y_1 < \frac{2fz}{q+x} \quad \text{para todo } q \leq x \leq 1 \quad \text{y } q \leq z \leq 1.$$

$$y_1 < \frac{2f q}{q+1} = \frac{2f z_{\min}}{1+x_{\max}} .$$

Por tanto tenemos que el límite inferior para y es:

$$y_1 = \frac{2f q}{q+1} .$$

Para $y = y_2$, $\mathbf{n} = \mathbf{j}$ se requiere:

$$\left. \mathbf{j} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{y=y_2} < 0 \Rightarrow [-y(q+x) + 2fz]_{y=y_2} < 0 .$$

lo que implica:

$$y_2 > \frac{2fz}{q+x} \text{ para todo } q \leq x \leq 1 \text{ y } q \leq z \leq 1 .$$

y por tanto despejamos así el límite superior para y :

$$y_2 = \frac{2f z_{\max}}{q+x_{\min}} = \frac{2f \cdot 1}{q+q} = \frac{f}{q} .$$

Tenemos así finalmente los planos que delimitan la superficie S tal y como podemos observar en [2]:

$$x = q , x = 1 ; y = \frac{2f q}{q+1} , y = \frac{f}{q} ; z = q , z = 1 .$$

Esta es la caja rectangular que delimita el estado estacionario que se cumple siempre que f y q verifiquen las condiciones de las inecuaciones, lo que está perfectamente garantizado debido al valor de los parámetros de la reacción de Belousov-Zhabotinskii.

Posteriormente se podría trabajar con esta superficie límite para establecer límites más precisos para cualquier solución del sistema

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{dt} = qy - xy + x(1-x) \\ \delta \frac{dy}{dt} = -qy - xy + 2fz \\ \frac{dz}{dt} = x - z \end{cases} .$$

Puesto que cualquier solución se debe obtener numéricamente o asintóticamente, todo lo que necesitamos es demostrar que esta superficie límite existe.

3.7 Oscilador de relajación en la reacción BZ.

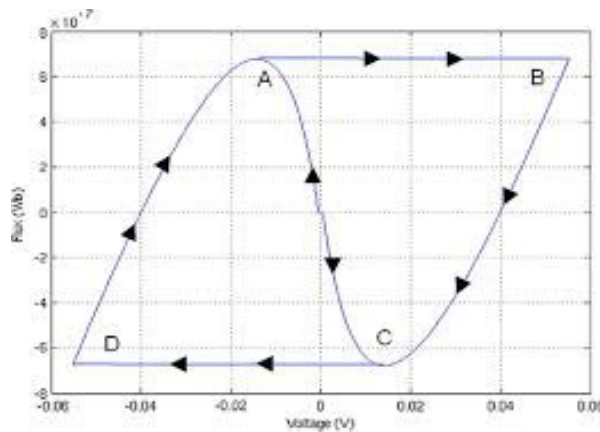
En ocasiones, en una reacción cíclica, se da el caso particular en el que el perfil de reacción cambia de manera mucho más rápida de lo habitual. En el caso de nuestra

reacción esto ocurre en los puntos en los cuales la concentración de Br^- aumenta y disminuye rápidamente. A este fenómeno se le conoce como *oscilador de relajación*, que implica que algún parámetro debe introducirse en la ecuación diferencial en el lugar oportuno para que esta variación tan rápida tenga lugar.

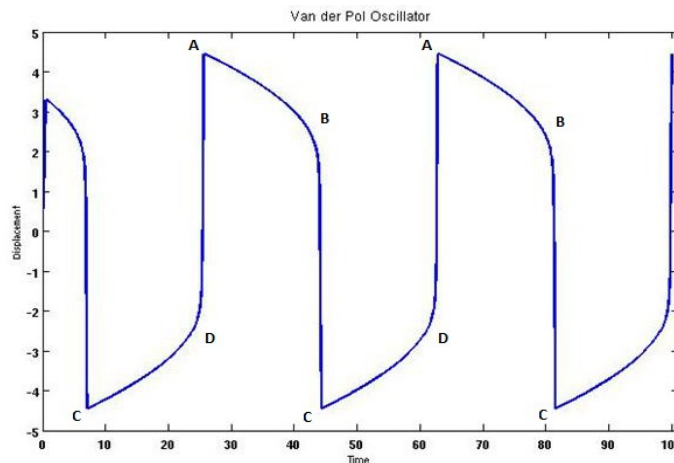
Consideremos el oscilador de relajación:

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = y - f(x) \quad , \quad \frac{dy}{dt} = -x \quad , \quad 0 < \varepsilon \ll 1 \quad ,$$

tomando como ejemplo para la función $f(x)$ la función $f(x) = (1/3)x^3 - x$. Este oscilador es conocido como el oscilador de Van der Pol y es considerado un problema de perturbación típico, cuya solución podemos ver ilustrada en [2] y corresponde a las siguientes imágenes.



Trayectoria ABCD.



Solución al oscilador de Van der Pol.

Desde el comienzo en $\varepsilon \frac{dx}{dt} = y - f(x)$, excepto en la parte donde $y \approx f(x)$, x varía rápidamente de manera $O(1/\varepsilon)$. En los trayectos en los que esto sucede, la variable independiente sería $\tau = t/\varepsilon$ en lugar de simplemente t . Si realizamos este cambio, la segunda parte de nuestro oscilador pasa a ser:

$$\frac{dy}{d\tau} = -\varepsilon x \Rightarrow y \approx \text{constante} \text{ para } \varepsilon \rightarrow 0.$$

En los tramos en los que la velocidad es normal, la función toma la forma $y = f(x)$ y por tanto la otra parte es:

$$f'(x) \frac{dx}{dt} \approx -x,$$

que podemos integrar para obtener una ecuación de x en función de t . Por tanto, siempre que $f(x)$ sea la ecuación cúbica del oscilador de Van der Pol o se pueda aproximar a ella mediante una función lineal a trozos, podremos integrar de manera exacta esta ecuación. Podremos entonces estimar el valor del período de oscilación T , ya que las etapas lentas del oscilador son las que contribuyen en mayor medida al tiempo de oscilación, por lo que podemos desprestigiar la contribución de las etapas rápidas donde el parámetro ε actúa.

Supongamos el oscilador de Van der Pol $f(x) = (1/3)x^3 - x$ y calculemos el período T para el comportamiento límite $O(1)$.

Tomemos como referencia para $t = 0$ el punto $A(2, 2/3)$ y el punto $B(1, -2/3)$ con $t = T/2$. Integrando la ecuación $f'(x) \frac{dx}{dt} \approx -x$ para $f(x) = (1/3)x^3 - x$ en el recorrido $A(2, 2/3) \rightarrow B(1, -2/3)$ tenemos:

$$\int_2^1 \frac{f'(x)}{x} dx = - \int_0^{T/2} dt \Rightarrow \int_2^1 \left(x - \frac{1}{x}\right) dx = - \int_0^{T/2} dt \Rightarrow \left(\frac{x^2}{2} - \ln x\right) \Big|_2^1 = -\frac{T}{2},$$

$$\Rightarrow -\frac{3}{2} + \ln 2 = -\left(\frac{T}{2}\right) \Rightarrow T = 3 - 2 \ln 2.$$

Si comparamos el comportamiento del ión Br^- en la reacción BZ con la forma de este oscilador, es razonable pensar que la reacción BZ presenta un oscilador de relajación. Nuestro siguiente paso será por tanto buscar dicho oscilador de relajación. Tal análisis fue desarrollado por Tyson (1976, 1977) de la siguiente forma:

Consideremos el sistema adimensional del modelo FKN:

$$\begin{cases} \varepsilon \frac{dx}{dt} = qy - xy + x(1-x) \\ \delta \frac{dy}{dt} = -qy - xy + 2fz \\ \frac{dz}{dt} = x - z \end{cases},$$

con los parámetros de Tyson lo convierten en un sistema adimensional:

$$x_0 = \frac{k_3 a}{k_4} \approx 1.2 * 10^{-7} M, \quad y_0 = \frac{k_3 a}{k_2} \approx 6 * 10^{-7} M,$$

$$t_0 = \frac{1}{k_5} \approx 50 s,$$

$$\varepsilon = \frac{k_5}{k_3 a} \approx 5 * 10^{-5}, \quad \delta = \frac{k_4 k_5}{k_2 k_3 a} \approx 2 * 10^{-4}, \quad q = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \approx 8 * 10^{-4}.$$

Si consideramos la aproximación $\varepsilon \ll \delta$ podemos reducir el sistema haciendo $\varepsilon dx/dt \approx 0$, con lo cual obtenemos:

$$0 = qy - xy + x(1-x) \Rightarrow x = x(y) = \frac{1}{2} \left\{ (1-y) + [(1-y)^2 + 4qy]^{1/2} \right\}.$$

De esta manera podemos reducir el sistema a un sistema de ecuaciones diferenciales de segundo orden:

$$\delta \frac{dy}{dt} = 2fz - y[x(y) + q]$$

$$\frac{dz}{dt} = x(y) - z$$

Sobre este sistema podemos realizar ahora un análisis completo para determinar el estado estacionario, analizar la estabilidad lineal del sistema, hallar un espacio confinado y finalmente determinar los parámetros para la existencia de una solución de ciclo límite.

3.8 Análisis de un oscilador de relajación para oscilaciones de ciclo límite en la reacción BZ.

En este apartado determinaremos el período aproximado del ciclo límite para el oscilador de relajación mencionado anteriormente, hallaremos los máximos y mínimos que pueden tomar las distintas variables que condicionan el sistema y finalmente compararemos los resultados con valores obtenidos experimentalmente. Para realizar esto, teniendo en cuenta que en los valores de los parámetros definidos se da el hecho de $0 < q \ll 1$, daremos valores aproximados a $x(y)$ a partir de un esbozo para cada

punto crítico.

Definición de punto crítico.

Para un sistema de ecuaciones diferenciales, definimos punto crítico como la forma geométrica para la cual $dx/dt=0$: *x-p.critico*.

Teniendo ahora en cuenta las raíces de $x(y)$ para $q \ll 1$:

$$0 = qy - xy + x(1-x) \Rightarrow x = x(y) = \frac{1}{2} \left[(1-y) + [(1-y)^2 + 4qy]^{1/2} \right] ,$$

sobre el sistema:

$$\delta \frac{dy}{dt} = 2fz - y[x(y) + q]$$

$$\frac{dz}{dt} = x(y) - z$$

El *z-p.critico* $dz/dt=0$ es:

$$0 = x(y) - z \Rightarrow z = x(y) ,$$

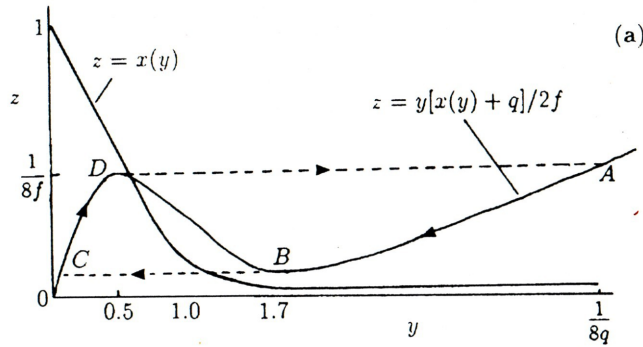
$$z = x(y) \approx \begin{cases} 1-y \\ \frac{qy}{y-1} \end{cases} \text{ para } \begin{cases} q \ll 1-y \leq 1 \\ q \ll y-1 \end{cases} .$$

El *y-p.critico* $dy/dt=0$ es:

$$0 = 2fz - y[x(y) + q] \Rightarrow z = \frac{y[x(y) + q]}{2f} ,$$

$$z = \frac{y[x(y) + q]}{2f} \approx \begin{cases} \frac{y(1-y)}{2f} \\ y \left[\frac{qy}{y-1} + q \right] \\ \frac{qy}{f} \end{cases} \text{ para } \begin{cases} q \ll 1-y \ll 1 \\ q \ll y-1 \\ y \gg 1 \end{cases} .$$

Podemos obtener ahora los máximos y mínimos de cada tramo con la ayuda de la curva esbozada en [2] (a) $1/4 < f < (1 + \sqrt{2})/2$:



$$z_{max} = \frac{1}{8f} \text{ , cuando } y_{max} = \frac{1}{2} \text{ para la primera parte de } z = \frac{y[x(y) + q]}{2f} \text{ ,}$$

en la segunda forma de la curva hallamos un mínimo en z :

$$z = \frac{y \left[\frac{qy}{y-1} + q \right]}{2f} \Rightarrow \frac{dz}{dy} = \left\{ \frac{q}{2f(y-1)^2} \right\} \{2y^2 - 4y + 1\} = 0 \text{ ,}$$

$$\Rightarrow 2y^2 - 4y + 1 = 0 \text{ , } \Rightarrow y_{min} = \frac{2 + \sqrt{2}}{2} \text{ ,}$$

$$\Rightarrow z_{min} = \frac{q(1 + \sqrt{2})^2}{2f} = \frac{q(3 + 2\sqrt{2})}{2f} \text{ .}$$

Finalmente, con los resultados de máximos y mínimos y la ayuda del esbozo, podemos determinar los puntos que representar la trayectoria $ABCD$ de nuestro oscilador de relajación:

$$y_A \approx \frac{1}{8q}, z_A = \frac{1}{8f} \text{ ; } y_B \approx \frac{2 + \sqrt{2}}{2}, z_B \approx \frac{q(3 + 2\sqrt{2})}{2f} \text{ ;}$$

$$y_C \approx q(3 + 2\sqrt{2}), z_C \approx \frac{q(3 + 2\sqrt{2})}{2f} \text{ ; } y_D \approx \frac{1}{2}, z_D \approx \frac{1}{8f} \text{ .}$$

Con el valor f comprendido en $1/4 < f < (1 + \sqrt{2})/2$, y siendo el estado estacionario inestable, el sistema reducido BZ

$$\delta \frac{dy}{dt} = 2fz - y[x(y) + q]$$

$$\frac{dz}{dt} = x(y) - z$$

presenta soluciones de ciclo límite. Si comparamos la curva obtenida con el oscilador

de Van der Pol, obtenemos el periodo de oscilación del sistema para $0 < \delta \ll 1$

$$T \approx \int_{AB} dt + \int_{CD} dt = \left(\int_{z_A}^{z_B} + \int_{z_C}^{z_D} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right)^{-1} dz, \quad \frac{dz}{dt} = x(y) - z,$$

$$T_{AB} = \int_{z_A}^{z_B} [x(y) - z]^{-1} dz.$$

Para obtener una aproximación razonable del periodo cuando $q \ll 1$, utilizamos la ecuación obtenida anteriormente

$$z = x(y) \approx \begin{cases} 1 - y \\ \frac{qy}{y-1} \end{cases} \text{ cuando } \begin{cases} q \ll 1 - y \leq 1 \\ q \ll y - 1 \end{cases}.$$

La conclusión es que a lo largo del tramo AB , la variable x es función de q .

$$x(y) \sim q.$$

Así, sustituyendo en el periodo, obtenemos

$$T_{AB} = \int_{z_A}^{z_B} (q - z)^{-1} dz = \ln \left[\frac{z_A - q}{z_B - q} \right] \sim \ln \left[\frac{\left[\frac{1}{8f} \right]}{\left[\frac{q(3 + 2\sqrt{2})}{2f} - q \right]} \right] \sim -\ln [4(3 - 2f + 2\sqrt{2})q]$$

cuando $q \ll 1$.

Realizando un tratamiento similar en CD obtenemos

$$T_{CD} = \int_{z_C}^{z_D} [x(y) - z]^{-1} dz,$$

y sustituyendo la variable x por y a partir de aproximaciones obtenidas de la curva esbozada, el resultado es

$$T_{CD} \approx - \left[\frac{4f-1}{2f} \right] \ln \left[2^{1/(4f-1)} \frac{4f-1}{4f} \right].$$

3.9 Resultados del tratamiento de la reacción BZ.

Finalmente, procedemos a realizar un cómputo de los resultados obtenidos y de como estos se asemejan más o menos de la realidad. La siguiente tabla muestra una comparación entre valores calculados a partir del oscilador de relajación que hemos desarrollado para la reacción BZ y valores experimentales.

	Valores calculados	Valores experimentales
Periodo	183-228 s	110 s
$[Br^-]_B = [Br^-]_{crit}$	$1.7 \times 10^{-5} [BrO_3^-]$	$2 \times 10^{-5} [BrO_3^-]$
$[Br^-]_C = [Br^-]_{min}$	$0.3 [Br^-]_{crit}$	$0.3 [Br^-]_{crit}$
$[Br^-]_A = [Br^-]_{max}$	$1.6 \times 10^{-3} [BrO_3^-] = 90 [Br^-]_{crit}$	$3 [Br^-]_{crit}$

A primera vista, el sistema describe correctamente el cambio que se produce en la concentración del ión bromo a lo largo de la reacción, por lo que podemos decir en primera instancia que nuestro modelo se asemeja, al menos cualitativamente, a la realidad.

En cuanto a los valores numéricos, teniendo en cuenta el gran número de aproximaciones que hemos realizado para reducir el mecanismo y la complejidad de la reacción, podemos concluir que los resultados son bastante satisfactorios.

Por lo tanto y visto todos los resultados anteriores, podemos afirmar que el modelo matemático construido para la representación de la reacción oscilante de Belousov-Zhabotinski describe fielmente el sistema real.

4. CONCLUSIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Las ecuaciones diferenciales y su tratamiento matemático nos ha permitido construir un modelo de control para describir el comportamiento oscilatorio que se produce en la reacción BZ. Los resultados obtenidos son ampliamente satisfactorios ya que se asemejan a valores experimentales previamente obtenidos. En conclusión, gracias a las matemáticas hemos conseguido transformar un fenómeno caótico y difícil de entender en un modelo descriptivo y de posible comprensión.

APÉNDICE

Regla de L'Hôpital.

Si existe el límite L de f'/g' en c , existe entonces el límite de f/g y este es igual a L .

$$\lim_{x \rightarrow c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x \rightarrow c} \frac{f'(x)}{g'(x)} = L .$$

Regla de Descartes. Si un polinomio tiene raíces reales, el número de raíces positivas es o bien igual al número de cambios de signo en el polinomio en orden decreciente de grado, o menor a este número por una diferencia par.

Teorema 1. Sean $P(x)$, $Q(x)$ y $R(x)$ funciones continuas en un intervalo cerrado $[a, b]$. Si x_0 es cualquier punto en $[a, b]$ y si y_0, y'_0 son números arbitrarios, la ecuación $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$ tiene una y sólo una solución $y(x)$ sobre el intervalo completo tal que $y(x_0) = y_0$ e $y'(x_0) = y'_0$.

Teorema 2. Si y_g es la solución general a la ecuación reducida $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$ y si y_p es una solución particular de la ecuación completa $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$, entonces $y_g + y_p$ es la solución general de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$.

Teorema 3. Si $y_1(x)$ e $y_2(x)$ son dos soluciones de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$, entonces $c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$ también es una solución para todo par de constantes c_1 y c_2 .

Teorema 4. Sean y_1, y_2, \dots, y_n , n soluciones de la ecuación $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$ en un intervalo $[a, b]$. Entonces, el conjunto de soluciones es linealmente independiente en $[a, b]$ si y sólo si $W(y_1, y_2, \dots, y_n) \neq 0$ para todo x en el intervalo.

Teorema 5. Sean $y_1(x)$ e $y_2(x)$ soluciones linealmente independientes de la ecuación homogénea $y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0$ en un intervalo $[a, b]$. Entonces

$$c_1 y_1(x) + c_2 y_2(x)$$

es la solución general de la ecuación $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$ en $[a, b]$, en el sentido de que toda solución de $y'' + P(x)y' + Q(x)y = R(x)$ sobre ese intervalo se puede obtener de la ecuación homogénea eligiendo las constantes c_1 y c_2 de manera

apropiada.

Teorema 6. Si t_0 es cualquier punto del intervalo $[a, b]$ y x_0, y_0 son números arbitrarios, el sistema

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = a_1(t)x + b_1(t)y + f_1(t) \\ \frac{dy}{dt} = a_2(t)x + b_2(t)y + f_2(t) \end{cases}$$

tiene una y sólo una solución

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \end{cases},$$

válida en $[a, b]$ tal que $x(t_0) = x_0$ e $y(t_0) = y_0$.

Teorema 7. Si el sistema homogéneo tiene dos soluciones

$$\begin{cases} x = x_1(t) \\ y = y_1(t) \end{cases} \text{ y } \begin{cases} x = x_2(t) \\ y = y_2(t) \end{cases}$$

en el intervalo $[a, b]$, entonces

$$\begin{cases} x = c_1 x_1(t) + c_2 x_2(t) \\ y = c_1 y_1(t) + c_2 y_2(t) \end{cases}$$

es también solución en $[a, b]$ para todo par de constantes c_1 y c_2 .

Teorema 8. Si el wronskiano $W(t)$ de las soluciones del sistema homogéneo no se anula en $[a, b]$,

$$\begin{cases} x = c_1 x_1(t) + c_2 x_2(t) \\ y = c_1 y_1(t) + c_2 y_2(t) \end{cases}$$

es la solución general del sistema homogéneo sobre ese intervalo.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Agreda B., Jesús A.; Barragán R., Daniel A. Reacciones Químicas Oscilantes: Su Historia. *Rev. Colomb. Quim* **1998**, Vol. 27, 61-70.

[2] Murray, J. D. In *Mathematical Biology, I: An Introduction*, 3rd edition; Antman, S.S., Marsden, J. E., Sirovich, L., Wiggins, S.; Springer: New York, 2002; Volume 17.

[3] Simmons, George F. Ecuaciones diferenciales con aplicaciones y notas históricas, 2a edición; McGraw-Hill: Madrid, 2002.

[4] La web Simon Fraser University: <http://www.sfu.ca/~vdabbagh/Chap1-modeling.pdf> .

[5] Zill, Dennis G. Ecuaciones diferenciales con aplicaciones de modelado, 7a. edición; Math Learning: México, 2005.