

PRODUCCIÓN DE ENTROPÍA EN UN MODELO AUTOCATALÍTICO NO-ISOTÉRMICO PERTURBADO CON PULSOS DE ANALITO^a

ENTROPY PRODUCTION IN A NON-ISOTHERMAL ANALYTE PERTURBED AUTOCATALYTIC MODEL

JEAN PIERO MONTOYA ^b, DANIEL BARRAGÁN ^c *

Recibido 2-12-2019, aceptado 11-05-2021, versión final 21-05-2021.

Artículo Investigación

RESUMEN: En este artículo se presenta el análisis termodinámico de un oscilador químico no-isotérmico tipo Lotka-Volterra perturbado con pulsos de analito. Partiendo de un mecanismo de reacción simple de tres etapas elementales, con dos inestabilidades, más una cuarta etapa que representa el efecto perturbativo, se construye un modelo matemático basado en la ley de acción de masas y en el balance de energía en recipiente cerrado y pseudo-adiabático que considera la variación de las constantes cinéticas con la temperatura según el modelo cinético de Arrhenius. La solución numérica del modelo permite estudiar la dinámica y la termodinámica basada en la segunda ley. El sistema responde a la perturbación evolucionando a una nueva trayectoria estable de ciclo límite, de modo que la concentración inicial del pulso de analito se correlaciona con valores definidos de producción de entropía y eficiencia energética. Adicionalmente se observa para ciertos valores de los parámetros de control, magnitud de la perturbación y del coeficiente global de transferencia de calor, que la perturbación lleva al sistema a un período de fase muerta, el cual igualmente se correlaciona con la magnitud de dicha perturbación y con la de la producción de entropía durante este período. Finalmente, todos los resultados se analizan y comparan contra el modelo isotérmico para establecer la contribución de la exotermicidad de las reacciones a la producción de entropía.

PALABRAS CLAVE: Oscilador químico no-isotérmico; Lotka-Volterra; perturbación con pulso de analito; generación de entropía.

ABSTRACT: In this article, the thermodynamic analysis of a non-isothermic Lotka-Volterra type chemical oscillator perturbed with analyte pulses is presented. Starting from a simple reaction mechanism of three elementary steps, with two instabilities, plus a fourth step that represents the perturbative effect, a mathematical model based on the law of mass action and in the balance of energy, in closed container and pseudo-adiabatic, is constructed. In this case the variation of the kinetic constants with the temperature according to the Arrhenius model is considered. The numerical solution of the model allows to study the dynamics and thermodynamics based on the second law. The system responds to the perturbation by evolving into a new stable limit cycle path, so that the initial concentration of the analyte pulse correlates with defined values of entropy production and energy efficiency. Additionally, it is observed for certain values of the control parameters, magnitude of the perturbation and the global heat transfer coefficient, that

^aMontoya, J. P. & Barragán, D. (2021). Producción de entropía en un modelo autocatalítico no-isotérmico perturbado con pulsos de analito. *Rev. Fac. Cienc.*, 10(2), 9–27. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v10n2.83839>

^bEscuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín. Bloque 16, Núcleo El Volador.

^cEscuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia-Sede Medellín. Bloque 16, Núcleo El Volador.

* Autor para la correspondencia: dalbarraganr@unal.edu.co

the perturbation leads the system to a death phase period, which also correlates with the magnitude of such perturbation and with the entropy production during this period. Finally, all the results are analyzed and compared against the isothermal model to establish the contribution of the exothermicity of the reactions to the entropy production.

KEYWORDS: Non-isothermal chemical oscillator; Lotka-Volterra; analyte pulse perturbation; entropy generation.

1. INTRODUCCIÓN

La perturbación de un oscilador químico, ya sea mediante un pulso químico, eléctrico o térmico, es una importante técnica que permite elucidar algunas características propias del sistema de interés tales como aspectos cinéticos (Hanggi *et al.*, 1990), mecanismos de reacción (Schneider, 1985), efectos termodinámicos (Barragán *et al.*, 2015), entre otros (Field *et al.*, 1972; Vanag *et al.*, 2016). Desde la década de los años 80's se han desarrollado numerosos trabajos que muestran como los efectos perturbativos sobre osciladores químicos pueden emplearse con fines prácticos (Ren *et al.*, 2013). En este sentido, Jimenez-Prieto *et al.* (1995) estudiaron la perturbación de un sistema químico oscilante mediante la adición de un microvolumen de analito y desarrollaron así una prometedora técnica analítica en la cual es posible relacionar cuantitativamente los cambios en los parámetros dinámicos del sistema (amplitud, periodo, tiempo de inducción, entre otros) con la concentración inicial del analito. En la misma línea, el trabajo de Zhang *et al.* (2018) presenta una técnica de análisis cualitativo que permite identificar y diferenciar cuatro isómeros del dihidroxinaftaleno con base en los diferentes efectos perturbativos que cada isómero tiene sobre el oscilador químico de Briggs-Rauscher (DeKepper & Epstein, 1982).

Por otro lado, el modelo de Lotka-Volterra es ampliamente usado en modelamiento y estudio de sistemas dinámicos no lineales tan diversos como la población de especies animales y vegetales, el agotamiento de recursos en los ecosistemas, la producción de sustancias de interés bioquímico en cultivos bacterianos, y algunos tipos de osciladores químicos, entre otros (Fort, 2018; Noszticzius *et al.*, 1983; Guerra, 2014; Skvorstov *et al.*, 2018; Xu & Gan, 2019). En este trabajo se hace uso del modelo de Lotka-Volterra como representación matemática conveniente de un sistema de reacción con inestabilidades químicas; con tres etapas elementales de reacción, dos de ellas autocatalíticas (Berryman, 1992). Aquí se considera que el modelo de Lotka-Volterra describe un proceso químico que tiene lugar en un reactor abierto y bien agitado, para el cual es necesario incluir el balance de energía debido a la exotermicidad de las etapas de reacción. Del balance de energía se obtiene la temperatura como variable adicional para estudiar la dinámica, termoquímica y termodinámica del proceso, que en la práctica es equivalente a realizar un estudio termométrico y calorimétrico. La calorimetría presenta algunas ventajas sobre otras técnicas analíticas, como la potenciometría o la espectrofotometría, en la medida en que es un procedimiento no invasivo y no selectivo (Fujieda & Ogata, 1996). La calorimetría tiene la desventaja de ser menos sensible, en precisión de escala de señales, sin embargo, se puede considerar una alternativa viable para estudiar la respuesta de un sistema químico ante una perturbación con un analito (Sgarlata *et al.*, 2013; Murgatroyd *et al.*, 1993).

Hay que tener presente que el estudio de sistemas dinámicos no-lineales, como son las reacciones químicas oscilantes, a través de funciones y variables termodinámicas, tales como: la temperatura, la función de Gibbs y la producción de entropía; permite obtener información adicional a la dinámica del sistema como lo es la eficiencia energética (Barragán, 2015; Barragán *et al.*, 2015; Roelofs, 1988; Villanueva-Marroquín & Barragán, 2009). Así, en este trabajo se muestra el estudio de un proceso fisicoquímico modelado con las ecuaciones de Lotka-Volterra, donde el sistema exhibe una dinámica oscilatoria la cual es perturbada con un analito (pulso instantáneo de concentración con una variable adicional), y cuya respuesta es evaluada a través de la cuantificación de la producción de entropía (disipación termodinámica).

2. MODELO DE LOTKA-VOLTERRA

2.1. Aspectos cinéticos

La dinámica poblacional con proceso global $A \rightleftharpoons B$, por ejemplo entre sustrato biológico activo y desechos biológicos o entre reactivos y productos, con dos ciclos de retroalimentación positiva en las especies intermediarias del proceso X y Y , se describe mediante la siguiente secuencia de etapas:



donde k_i y k_{-i} representan las constantes cinéticas de la etapa directa e inversa respectivamente. Estas constantes cinéticas tienen significado de tasas de natalidad o muerte de especies en dinámica poblacional o velocidades específicas en dinámica de reacciones químicas. Al sistema de ecuaciones de reacción (R1) a (R3) se le conoce en dinámica poblacional como modelo de Lotka-Volterra. Hay diferentes formas de interactuar con el modelo de Lotka-Volterra, por ejemplo, haciendo que las constantes cinéticas dependan de variables poblacionales o introduciendo límites de saturación poblacional, sin embargo, para hacer esto, se introduce una etapa adicional que altera la dinámica de una de las variables poblacionales, a esta etapa se le denomina perturbación, (R4), mediada por la variable P :



En particular, se considera en este trabajo que el modelo de Lotka-Volterra describe un hipotético proceso químico que tiene lugar en sistema abierto en un reactor bien agitado y con continuo intercambio de energía con el entorno, que actúa como termostato. Así, las concentraciones de las sustancias A y B se consideran constantes y la cinética de cada etapa descrita por la ley de acción de masas. De esta manera del sistema (R1) a (R3) se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales, (sin incluir la etapa (R4)):

$$\frac{dX}{dt} = k_1AX - k_{-1}X^2 - k_2XY + k_{-2}Y^2 \quad (1)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2XY - k_{-2}Y^2 - k_3Y + k_{-3}B \quad (2)$$

El balance de energía involucra la diferencia entre la energía liberada por las reacciones químicas y el calor transferido a los alrededores. Por simplicidad se considera que únicamente las etapas (R1) y (R4) son exotérmicas, entonces la expresión del balance de energía, antes de la perturbación se escribe como:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_1k_1AX - A_sC_T(T - T_\infty)}{mC_p\mathcal{E}} \quad (3)$$

donde T es la temperatura del sistema, T_∞ es la temperatura de los alrededores (termostato), Q_1 es la entalpía de la reacción (R1), A_s es el área de transferencia de calor, C_T es el coeficiente global de transferencia de calor, m es la masa del sistema reaccionante, C_p es el calor específico y \mathcal{E} es un parámetro de escalado adimensional.

El modelo cambia en el instante de tiempo, t_{per} , en el que se introduce la perturbación (R4), de modo que las ecuaciones (4) y (5) que se presentan a continuación hacen parte del modelo:

$$\frac{dP}{dt} = k_{-4}B - k_4XP \quad (4)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q_1k_1AX + Q_4k_4XP - A_sC_T(T - T_\infty)}{mC_p\mathcal{E}} \quad (5)$$

La ecuación (1) también debe modificarse adicionando al balance los términos de la ecuación (R4), $k_{-4}B - k_4XP$. También por simplicidad se considera que únicamente las constantes cinéticas de las reacciones directas dependen de la temperatura del sistema según la ecuación (4), ecuación de Arrhenius:

$$k = k_r \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{\alpha R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\infty} \right) \right] \quad (6)$$

donde, k_r es el valor de referencia de la constante cinética, la temperatura de los alrededores es $T_\infty = 298.15 \text{ K}$, la energía de activación es E_a , R es la constante de los gases, la temperatura del sistema es T , y α es un parámetro adimensional de escalado. Ver datos en la Tabla 1.

2.2. Aspectos termodinámicos

La segunda ley de la termodinámica da cuenta de las irreversibilidades o disipaciones que tienen lugar en el sistema durante los procesos y que disminuyen la eficiencia energética de los mismos. Procesos difusivos de masa y calor, mezclado de sustancias, reacción química, transporte de carga eléctrica, entre otros, son fenómenos termodinámicamente irreversibles (Kondepudi, 2008). La entropía es una función aditiva y de la segunda ley de la termodinámica se propone que el balance de los cambios de entropía en el sistema durante un proceso puede expresarse de la siguiente forma (Prigogine, 1961):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} \quad (7)$$

La cual expresa que el cambio infinitesimal de entropía del sistema por unidad de tiempo (dS/dt) corresponde a la suma de un término relacionado con el intercambio de entropía con los alrededores debido a los flujos de materia o energía ($d_e S/dt$) y otro término relacionado con la generación de entropía al interior del sistema debido a las irreversibilidades ($d_i S/dt$). Este último término de generación de entropía, que se representa como σ , es definido positivo.

La termodinámica química estudia las reacciones químicas, bajo restricciones de temperatura y presión, haciendo uso de la función afinidad y la variable de estado grado de avance, de las cuales es posible demostrar que la velocidad de producción de entropía, $\sigma = \frac{d_i S}{dt}$, se puede calcular a partir de velocidad de reacción, v , de la siguiente manera (Kondepudi, 2008):

$$\sigma = VR \sum_i (v_i - v_{-i}) \ln \frac{v_i}{v_{-i}} + J_q \left(\nabla \frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

donde R es la constante de los gases y la sumatoria se realiza sobre cada una de las etapas de reacción. El subíndice i hace referencia a la reacción directa mientras que el subíndice $-i$ se refiere a la reacción inversa. El segundo término a la derecha de la ecuación (8) es la producción de entropía por flujo de calor, donde J_q es el flux térmico desde el medio de reacción hacia el exterior o termostato debido al gradiente de temperatura $\nabla(\frac{1}{T})$.

Para sistemas de reacción que exhiben dinámica oscilatoria se ha propuesto evaluar la ecuación (6) como el promedio por ciclo oscilatorio ($\hat{\sigma}$), mediante la siguiente expresión (Barragán *et al.*, 2015):

$$\hat{\sigma} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sigma d\tau \quad (9)$$

donde τ representa el periodo de la oscilación. A partir de la disipación termodinámica ($\hat{\sigma}$) se puede evaluar la eficiencia energética η , en el marco de la segunda ley, así:

$$\eta = \frac{\hat{\sigma}}{\Delta_R G^0} \quad (10)$$

En la cual $\Delta_R G^0$ corresponde al cambio en la energía libre de Gibbs del proceso global de reacción y se determina mediante la siguiente expresión que involucra las energías libres de formación estándar (ΔG_f^0) de las sustancias (Klotz & Rosenberg, 2008):

$$\Delta_R G^0 = \sum (\Delta G_f^0)_{\text{productos}} - \sum (\Delta G_f^0)_{\text{reactivos}} \quad (11)$$

Tabla 1: Constantes y parámetros cinéticos para las etapas de reacción del modelo Lotka-Volterra.

Etapas elemental	k_r ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_a (kJ/mol)	Parámetro de escalado α	Constante cinética inversa
R1	$4.25 \cdot 10^{-2}$	80	11	$k_{-1} = 4 \cdot 10^{-5}$
R2	$6.71 \cdot 10^{-1}$	100	101	$k_{-2} = 3 \cdot 10^{-6}$
R3	$9.96 \cdot 10^{-2}$	90	10000	$k_{-3} = 3 \cdot 10^{-7}$
R4	7.10	85	100	$k_{-4} = 3 \cdot 10^{-5}$

3. METODOLOGÍA

El modelo matemático descrito por las ecuaciones diferenciales (1) a (3), sin perturbación, se resuelve en el intervalo temporal $[0, t_{per})$. En $t_{per} = 2000 \text{ s}$ el sistema de ecuaciones se modifica introduciendo perturbación a través de la cuarta etapa de reacción R4 y de ahí en adelante las ecuaciones (4) a (5) entran a hacer parte del modelo. La solución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se hizo con el software @Matlab R2019a haciendo uso de la suite *ode15s*, con una tolerancia de $1 \cdot 10^{-10}$. El análisis de estabilidad de las soluciones de estado estacionario se hizo con el optimizador *fsolve*. Los valores de las constantes y otros parámetros relacionados con la cinética de cada etapa de reacción se muestran en la Tabla 1.

Para las energías de activación se tomaron valores típicos reportados en otros estudios (Barragán *et al.*, 2015; Sen *et al.*, 2008), mientras que el valor del factor de escalamiento α utilizado en la ecuación de Arrhenius, ecuación (6), fue ajustado de manera que se observaran temperaturas por debajo de punto normal de ebullición del agua. Teniendo en cuenta que las concentraciones iniciales típicas utilizadas en algunos estudios sobre osciladores químicos, tanto en el caso de modelos matemáticos como en mediciones experimentales, oscilan en el intervalo de $[0.001 - 0.3] \text{ M}$ (Biswas *et al.*, 2001; Schuth *et al.*, 1990; Wang *et al.*, 2007) se escogieron como condiciones iniciales para las variables X y Y los siguientes valores: $X=0.05 \text{ M}$ y $Y=0.05 \text{ M}$. Dichas concentraciones iniciales garantizan además que el sistema muestre comportamiento oscilatorio bajo las condiciones del estudio. Finalmente, para los parámetros A y B se deja un valor constante de 1 M . El valor inicial de la variable P varía según las condiciones del estudio. Los valores de los parámetros necesarios para el balance de energía se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades termodinámicas y otros parámetros del sistema. Las energías libres de formación y las entalpías de reacción aquí presentadas corresponden a valores típicos para osciladores químicos que involucren la oxidación de compuestos orgánicos por acción de aniones inorgánicos, Fuente Bala *et al.*, 2020; Barragán *et al.* 2015.

Propiedad o parámetro	Valor	Propiedad o parámetro	Valor
Masa del sistema (m)	0.05 kg	Entalpía de reacción (Q_1)	-150 kJ · mol ⁻¹
Temperatura de los alrededores (T_∞)	298.15 K	Entalpía de reacción (Q_4)	-500 kJ · mol ⁻¹
Calor específico (C_P)	4.184 kJ · mol ⁻¹	Energía libre de formación de A (ΔG_0^f)	-300 kJ · mol ⁻¹
Área de transferencia (A_s)	0.005605 m ²	Energía libre de formación de B (ΔG_0^f)	-800 kJ · mol ⁻¹
Parámetro de escalado (ϵ)	100	Coefficiente global de transferencia de calor (C_T)	5000 W · m ⁻² · K ⁻¹

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. Análisis de estabilidad lineal

El análisis de estabilidad del sistema de ecuaciones (1) y (2), asumiendo temperatura implícita de 298.15 K para los valores de las constantes cinéticas, se hizo con el optimizador fsolve de ®Matlab. Así, con los datos de la Tabla 1 se obtiene una única solución de estado estacionario, diferente a la trivial, con $X = 0.1487M$ y $Y = 0.0635M$. La matriz jacobiana del sistema lineal evaluada en el estado estacionario tiene traza igual cero, $Tr = 0$, determinante mayor que cero, $\Delta = 0.042$, y discriminante menor que cero, $Tr^2 - 4\Delta = -0.168$. De lo anterior, y de acuerdo con Epstein & Pojman (1998), los valores propios que determinan la trayectoria de perturbaciones infinitesimales en el estado estacionario son números imaginarios puros y por tanto el sistema pasa a través de una bifurcación de Hopf hacia un ciclo límite alrededor del valor de estado estacionario, trayectoria que es estable, pero no asintóticamente estable, lo cual implica que la trayectoria periódica depende de las condiciones iniciales (Boyce *et al.*, 2017). En la Figura 1a y 1c se observa la trayectoria periódica en el tiempo y el plano de fases $X - Y$ del modelo de Lotka-Volterra.

4.2. Producción de entropía del modelo isotérmico sin perturbación

En la Figura 1 se muestra el resultado de la integración numérica de las ecuaciones (1) y (2) y de las ecuaciones (8) y (9). Estos resultados corresponden al modelo de Lotka-Volterra isotérmico, sin incluir

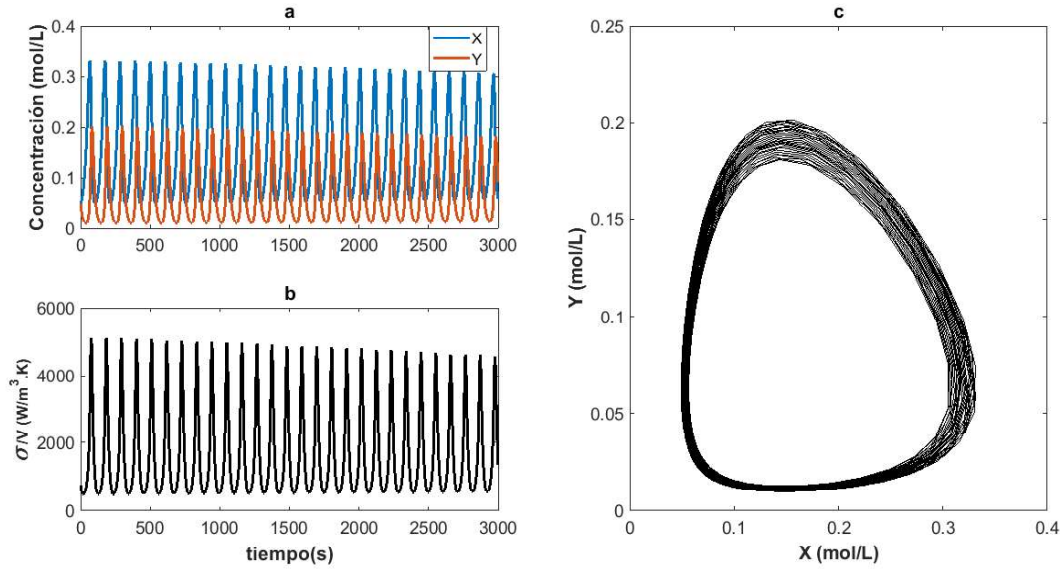


Figura 1: Comportamiento dinámico de las variables en un modelo isotérmico y sin perturbación. Condiciones iniciales $X_0 = Y_0 = 0.05 M$. a) Perfil de concentración de las especies X y Y. b) Generación de entropía del sistema. La disipación, o entropía generada por ciclo $\bar{\sigma}$, fue de $4611.5 Wm^{-3}K^{-1}$. c) Representación en el espacio de fase de las variables X y Y. Fuente: elaboración propia.

el balance de energía y sin la perturbación (R4). En la Figura 1a se observa que desde el inicio el sistema alcanza una dinámica temporal periódica en las variables X y Y, evolucionando hacia una trayectoria de ciclo límite como se observa en el plano de fase de la Figura 1c. En la Figura 1b se observa que la producción de entropía exhibe dinámica oscilatoria debido a que esta se calcula a partir de las velocidades de reacción de cada una de las etapas del modelo. A partir de los datos de la Figura 1c se calcula la producción de entropía o disipación termodinámica promedio por ciclo de oscilación, ecuación (9), obteniéndose un valor característico de 4611.5 en unidades de $Wm^{-3}K^{-1}$.

4.3. Dinámica y producción de entropía del modelo no-isotérmico sin perturbación

La Figura 2 muestra el resultado de integrar numéricamente, usando los datos de las tablas 1 y 2, el sistema de ecuaciones (1) a (3), el cual incluye ahora el balance de energía para el reactor en el que consideramos tiene lugar un proceso modelado con Lotka-Volterra. Al igual que en el modelo isotérmico, el no-isotérmico exhibe desde el inicio dinámica temporal oscilatoria evolucionando a una trayectoria de ciclo límite, Figuras 2a y 2b. Se observa un incremento en la frecuencia de oscilación debido al aumento de la temperatura, Figura 2d. Si bien la dinámica de las variables X – Y es similar a la del modelo isotérmico, al evaluar la producción promedio de entropía por ciclo de oscilación a partir de los datos de la Figura 2c se obtiene un valor de 7120.6 en unidades de $Wm^{-3}K^{-1}$, el cual difiere en más de un 54 % del modelo isotérmico.

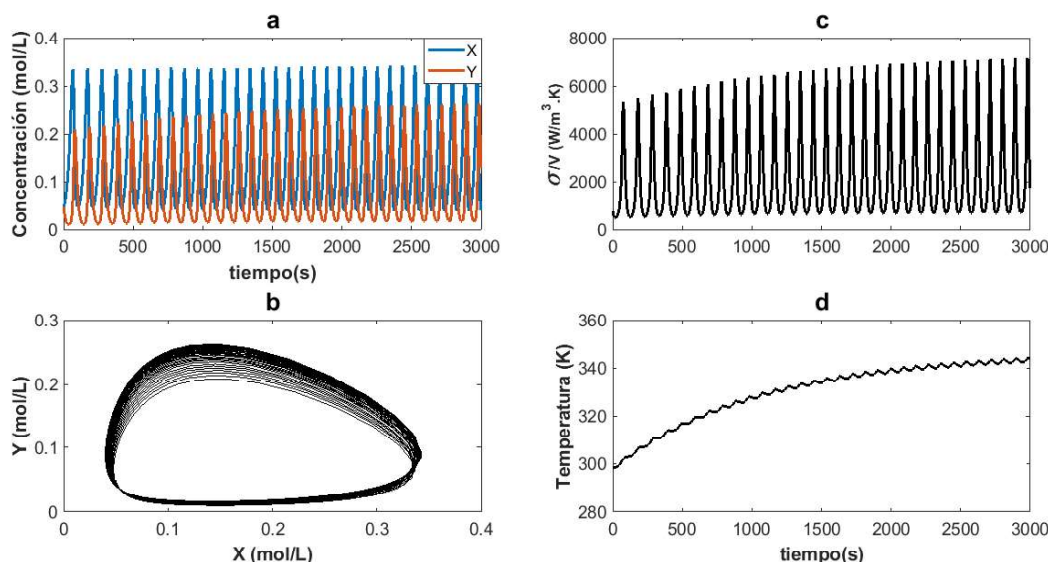


Figura 2: Comportamiento dinámico de las variables en un modelo no-isotérmico y sin perturbación. Condiciones iniciales: $X_0 = Y_0 = 0.05 M$, $T_0 = 298.15 K$. a) Perfil de concentración de las especies X y Y. b) Representación en el espacio de fase de las variables X y Y. c) Generación de entropía del sistema. La disipación, o entropía generada por ciclo $\hat{\sigma}$, fue de $7120.6 Wm^{-3}K^{-1}$. d) Perfil de temperatura del sistema. Fuente: Elaboración propia.

4.4. Efecto de la perturbación

4.4.1. Sin inhibición de la dinámica oscilatoria

El modelamiento matemático del modelo químico de las ecuaciones (R1) a (R4), en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas, se muestra en las Figuras 3 y 4. La etapa de reacción (R4) hace parte de la solución numérica del sistema de ecuaciones a partir del tiempo $t = 2000$ s, que es el tiempo que identificamos para la incorporación de la perturbación.

Al comparar las Figuras 3a y 4a se observa que la respuesta del modelo a la perturbación es diferente, mientras en el caso isotérmico el sistema hace transición a una dinámica oscilatoria de menor amplitud, en el no-isotérmico lo hace a una de mayor amplitud. Este resultado es consistente con lo previamente mostrado en las Figuras 1 y 2, ya que como se observa en la Figura 4b, en condiciones no-isotérmicas la temperatura aumenta continuamente en el sistema, esto debido a que hay mayor acumulación que disipación de energía en el reactor. Los planos de fase de las Figuras 3b y 4c confirman que el sistema evoluciona de manera no-asintótica al estado estacionario de oscilaciones (ciclo límite), dependiendo de las condiciones iniciales. Es interesante hacer notar que los parámetros seleccionados para el modelo dan sentido físico a los resultados, ya que el sistema alcanza el estado oscilatorio alrededor de $345 K$ ($\sim 72^\circ C$), valor inferior a la temperatura de ebullición del sistema ($\sim 100^\circ C$), que aún se considera seguro si se pensara en llevar a cabo experimentalmente una reacción de este tipo a nivel de laboratorio o en un reactor de mayor tamaño (Zeyer *et al.*, 2001). La generación de entropía se evalúa en el estado estacionario que alcanza el sistema después

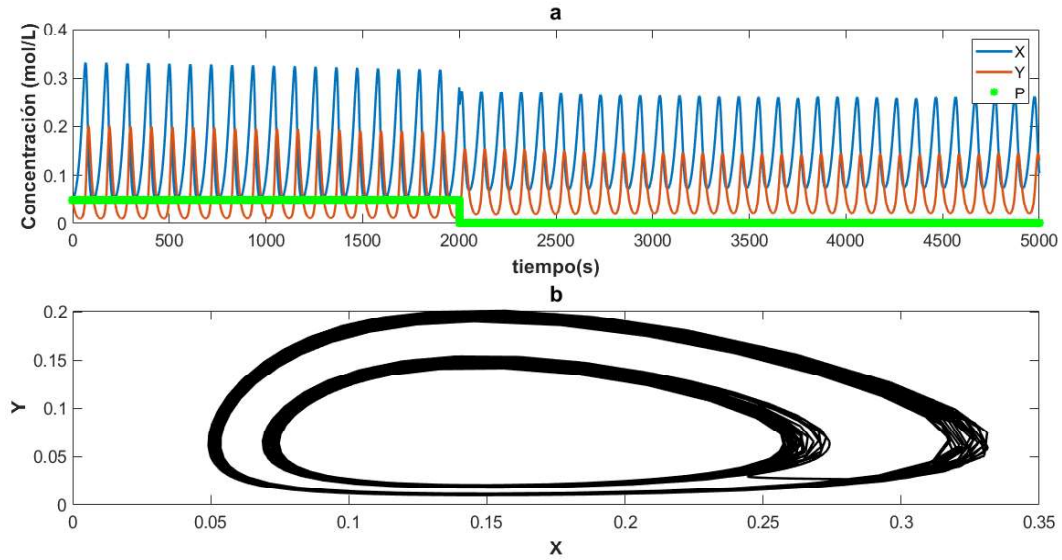


Figura 3: Comportamiento dinámico de las variables en el modelo isotérmico con una perturbación $P = 0.05 \text{ M}$ en $t = 2000 \text{ s}$. Condiciones iniciales: $X_0 = Y_0 = 0.05 \text{ M}$ a) Perfil de concentración de las especies X, Y y P. b) Representación en el espacio de fase de las variables X y Y. La disipación, o entropía generada por ciclo $\hat{\sigma}$, fue de $3735.8 \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$. Fuente: Elaboración propia.

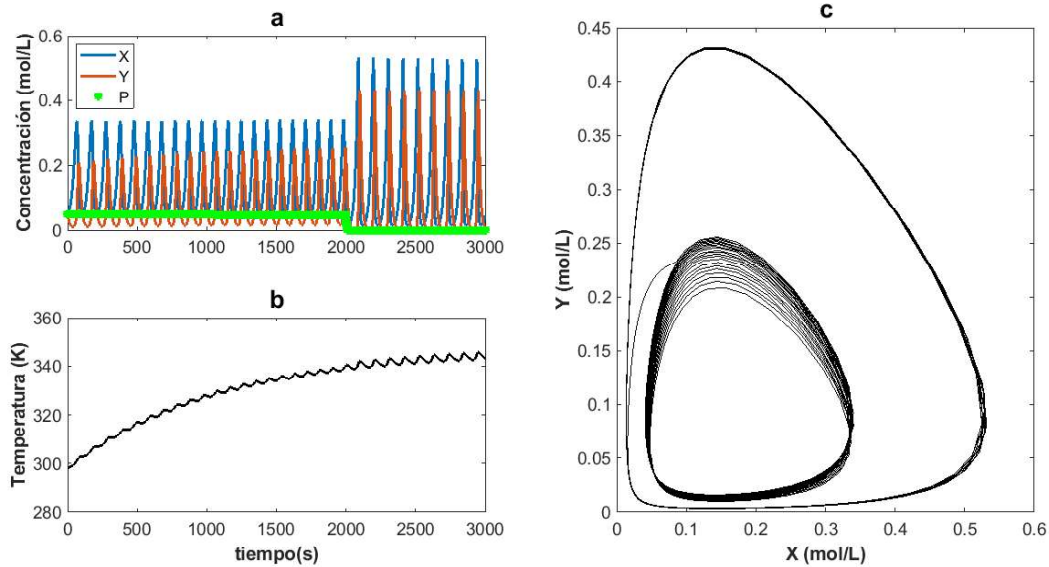


Figura 4: Comportamiento dinámico de las variables en el modelo no-isotérmico con una perturbación $P = 0.05 \text{ M}$ en $t = 2000 \text{ s}$. Condiciones iniciales: $X_0 = Y_0 = 0.05 \text{ M}$, $T_0 = 298.15 \text{ K}$. a) Perfil de concentración de las especies X, Y y P. b) Perfil de temperatura del sistema. c) Representación en el espacio de fase de las variables X y Y. La disipación, o entropía generada por ciclo $\hat{\sigma}$, fue de $12947.6 \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$. Fuente: Elaboración propia.

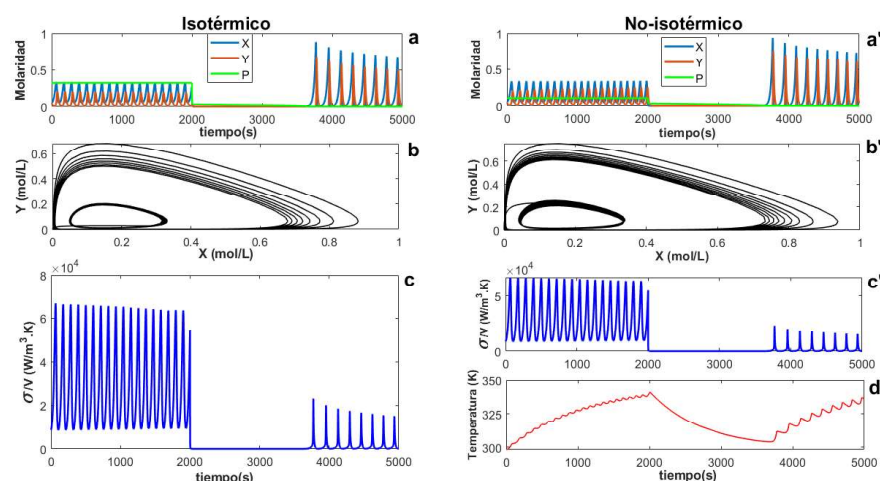


Figura 5: Comparación del fenómeno de fase muerta en los modelos isotérmico y no-isotérmico. Condiciones iniciales para el modelo isotérmico (subgráficas a-c): $X_0 = Y_0 = 0.05 \text{ M}$, $P = 0.32 \text{ M}$. Condiciones iniciales para el modelo No-isotérmico (subgráficas a'-d'): $X_0 = Y_0 = 0.05 \text{ M}$, $T_0 = 298.15 \text{ K}$, $P = 0.105 \text{ M}$. a) y a') Perfil de concentración de las especies X, Y y P. b) y b') Representación en el espacio de fase de las variables X y Y. c) y c') Generación de entropía. d') Perfil de temperatura del sistema. La magnitud de la disipación, durante la fase muerta y al mismo valor de perturbación de 0.35 M , es $41598 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ para el modelo isotérmico y $22817 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ para el no-isotérmico. Fuente: Elaboración propia.

de la perturbación. Para el caso isotérmico la disipación fue de $3735.8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, mientras que en el no-isotérmico fue de $12947.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, bajo las mismas condiciones. Estos resultados muestran que el sistema en condiciones no-isotérmicas responde a la perturbación con un alto costo de disipación energética que corresponde a un incremento de más del 240% con respecto al caso isotérmico.

4.4.2. Con inhibición de la dinámica oscilatoria - fase muerta

La perturbación al sistema a través de la variable P , se hace a modo de pulso instantáneo de modo que sigue una cinética de relajación de orden 2, de acuerdo a (R4). El tiempo de relajación de la perturbación es directamente proporcional al valor inicial de P . En las las Figuras 3a y 4a se observa que para $P=0.05 \text{ M}$ el decaimiento de la perturbación es casi instantáneo en la escala de tiempo. Sin embargo, al incrementar el valor de P se encuentra un valor crítico donde el tiempo de relajación de la perturbación es tan grande que inhibe la dinámica oscilatoria, provocando que el sistema transite por un periodo de fase muerta, antes de alcanzar el nuevo estado estacionario de oscilaciones sostenidas. En la Figura 5 se muestra este comportamiento, observado en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas, pero necesariamente a diferentes valores de la perturbación P para poder hacer la comparación en la misma escala de tiempo de simulación.

Al comparar las Figuras 3a y 5a se aprecia que hay una diferencia en la respuesta del modelo isotérmico a la perturbación, mientras que en ausencia de inhibición de la dinámica oscilatoria el sistema evoluciona a un ciclo límite de menor amplitud, en presencia de la inhibición de oscilaciones se alcanza un ciclo límite con

oscilaciones de mayor amplitud. También hay que anotar que la inhibición de las oscilaciones se da a partir de valores determinados de la perturbación, según sea el caso isotérmico o no-isotérmico. En el modelo isotérmico se presenta a partir de una concentración de P de 0.32 M mientras que en el no-isotérmico ocurre a partir de 0.09 M, sin embargo en este último caso la magnitud de la perturbación que lleva al sistema al estado de fase muerta está fuertemente relacionada con el valor del coeficiente de transferencia de calor C_T , tal como se discute posteriormente.

Si bien, al comparar las Figuras 5a y 5b con 5a' y 5b', se observan resultados muy similares pero con cambio en la frecuencia de oscilación (Dutt & Mueller, 1993), la Figura 5d' muestra claramente el periodo transiente de inhibición de las oscilaciones. Durante el periodo de inhibición de las oscilaciones la disipación de calor hacia los alrededores es mayor que la producción de calor en el reactor debido a que el control cinético del modelo lo tiene la etapa (R4), por esto la temperatura disminuye. Por otro lado, las Figuras 5c y 5c' muestran que la forma del perfil de producción de entropía es similar en ambos casos, pero hay que notar durante la fase muerta la magnitud decae a niveles muy bajos, esto debido a la inhibición de las oscilaciones y a que el control cinético está sólo en la etapa (R4) y a que la principal disipación energética es el flujo de calor en el no-isotérmico. Sin embargo, y para poder comparar más objetivamente, se evaluó la producción de entropía durante el periodo de fase muerta para el mismo valor inicial de la perturbación, 0.35 M, tanto para el caso isotérmico como el no-isotérmico, obteniéndose un valor de $41598 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ para el caso isotérmico y de $22817 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ para el no-isotérmico. Este resultado muestra que durante el periodo de fase muerta el modelo isotérmico tiene una disipación termodinámica un 82 % mayor que el no-isotérmico, a diferencia de lo que ocurre en el régimen oscilatorio para el cual el modelo isotérmico presenta menor disipación.

4.5. Producción de entropía en función de la perturbación

En las secciones anteriores se estudió la dinámica del modelo de Lotka-Volterra, en condiciones isotérmicas y no-isotérmicas, y su respuesta a una perturbación. Estos resultados previos mostraron claramente que la producción de entropía tiene valores característicos y bien diferenciados para cada uno de los casos estudiados. A continuación se muestra la producción de entropía para diferentes valores iniciales de la perturbación, para establecer una posible correlación. Primero hay que anotar que en todos los casos estudiados se fijó el valor del coeficiente global de transferencia de calor (C_T) en $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Al ser este coeficiente un parámetro de control de la dinámica del sistema, construimos el diagrama de fase que se muestra en la Figura 6. Este diagrama se construye en función del coeficiente de transferencia C_T y de la magnitud de la perturbación $[P]$. El diagrama de fases se divide en dos regiones, una donde la perturbación no induce un estado transitorio de inhibición de las oscilaciones (N.I) y otra donde se observa este estado transitorio (I).

Como puede apreciarse en la Figura 6, se explora la concentración de la perturbación en el intervalo (0 M - 1 M), mientras que el coeficiente de transferencia de calor varió en el intervalo $[100-15000] \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, que corresponde a valores típicos de convección forzada en agua (Incropera, 1999). Es necesario resaltar que

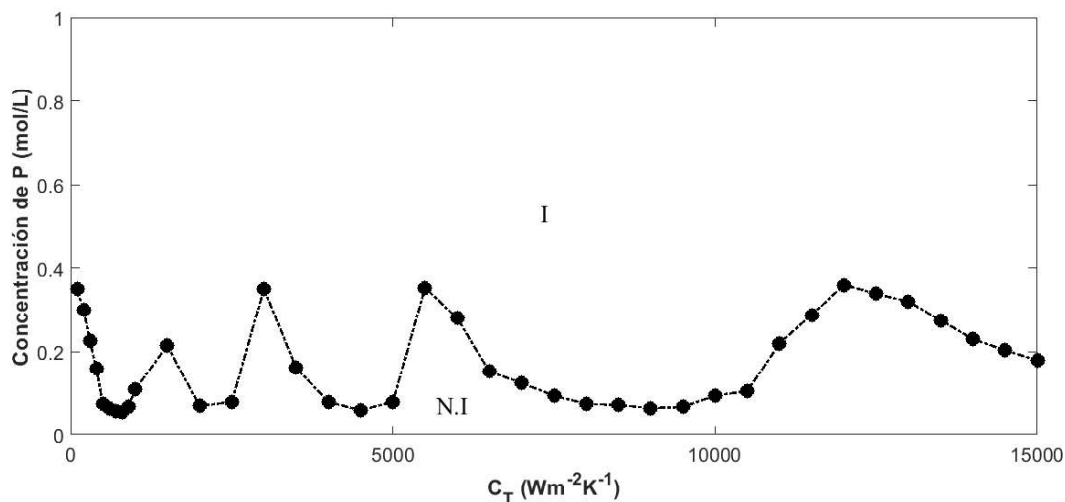


Figura 6: Efecto de la magnitud de la perturbación $[P]$ y del coeficiente de transferencia de calor C_T sobre el fenómeno de extinción de las oscilaciones. Condiciones iniciales: $X_0 = Y_0 = 0.05 M$, $T_0 = 298.15 K$. La región (I) que está por encima de la curva corresponde a la presencia del efecto inhibitorio mientras que en la región inferior (N.I) no se observa dicho efecto. Fuente: Elaboración propia.

no hay una relación simple entre estos dos parámetros de control, perturbación y coeficiente de transferencia de calor, si no que esta se asemeja a una relación periódica para la transición de una región a la otra. El fenómeno de inhibición de las oscilaciones ya había sido estudiado en otros trabajos, en los cuales se observó que al poner en contacto dos sistemas oscilantes, mediante diferentes tipos de acople, (p.ej., acople térmico, acople másico, acople electroquímico, entre otros) se aprecia, para ciertos valores de los parámetros del modelo y del acople, una transición del régimen oscilatorio al estado estacionario de extinción de las oscilaciones (Dolnik & Marek, 1988; Reddy *et al.*, 1998; Zeyer *et al.*, 2001).

Si bien en el caso bajo estudio se tiene sólo un oscilador, sí hay un acople cinético y térmico, en el cual es posible que se de una relación de retroalimentación entre la reacción química (cinética) y la temperatura del sistema (inestabilidad termocinética). Al respecto Gray (1980) y Vidal & Noyau (1980) han propuesto que el acople termocinético se presenta cuando hay una competencia entre dos fenómenos: por un lado, la velocidad a la cual la reacción química libera entalpía que aumenta la temperatura del sistema y, por otro lado, la velocidad a la cual el sistema puede transferir calor a sus alrededores, lo cual tiende a disminuir la temperatura. Es decir, que la temperatura y la cinética química de la reacción se relacionan no solo a través de la ecuación de Arrhenius (6) sino también mediante los flujos térmicos haciendo que el balance de energía tenga un efecto importante en el comportamiento dinámico oscilatorio del sistema.

A continuación se fija el coeficiente de transferencia de calor en $3000 W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ y se varía la perturbación entre 0 M y 0.08 M para cuantificar la producción de entropía que acompaña el efecto de la perturbación en la dinámica oscilatoria del modelo, como puede observarse en la Figura 7. Los datos de

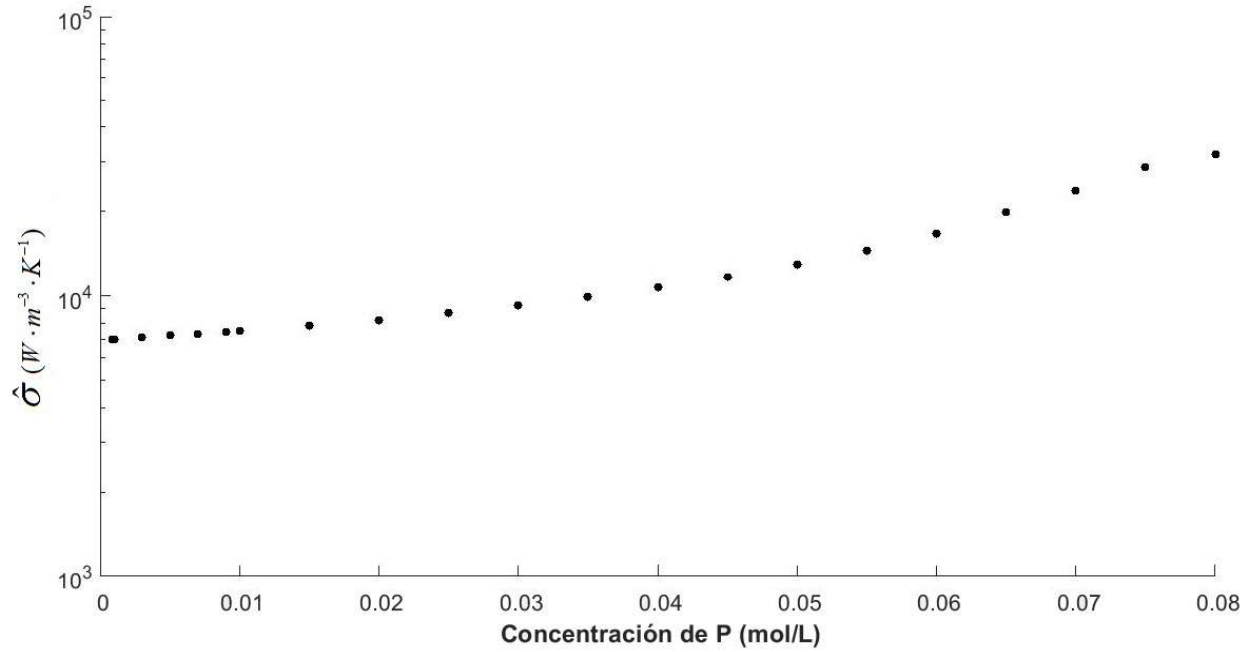


Figura 7: Disipación termodinámica del modelo no-isotérmico, ($\hat{\sigma}$), en función de la magnitud de la perturbación P. Fuente: Elaboración propia.

la Figura 7 se obtuvieron a partir de cuantificar la disipación promedio de las primeras cinco oscilaciones posteriores a la aplicación de la perturbación.

De la Figura 7 se observa, en la escala logarítmica de la producción de entropía, que hay una correlación suave, continua y creciente con la magnitud de la perturbación. Además, estos resultados reafirman el enunciado de la segunda ley que se planteó en la ecuación (7), en cuanto al signo positivo de la producción de entropía.

Finalmente, se explora la correlación entre la magnitud de la perturbación, la duración del periodo inhibitorio o fase muerta y la producción de entropía en este régimen transitorio, tanto para el modelo de Lotka-Volterra isotérmico como el no-isotérmico. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8. Se observa una correlación continua, suave y creciente de la producción de entropía con la magnitud de la perturbación y la duración del periodo de fase muerta, comprobando los resultados anteriores en que la producción de entropía es mayor bajo condiciones isotérmicas que no-isotérmicas.

Los resultados de las Figuras 7 y 8 muestran por primera vez, hasta donde se sabe, que la evaluación termodinámica de no-equilibrio de un sistema dinámico que exhibe dinámica oscilatoria es una herramienta valiosa tanto para caracterizar su evolución dinámica como cuantificar la respuesta a perturbaciones externas.

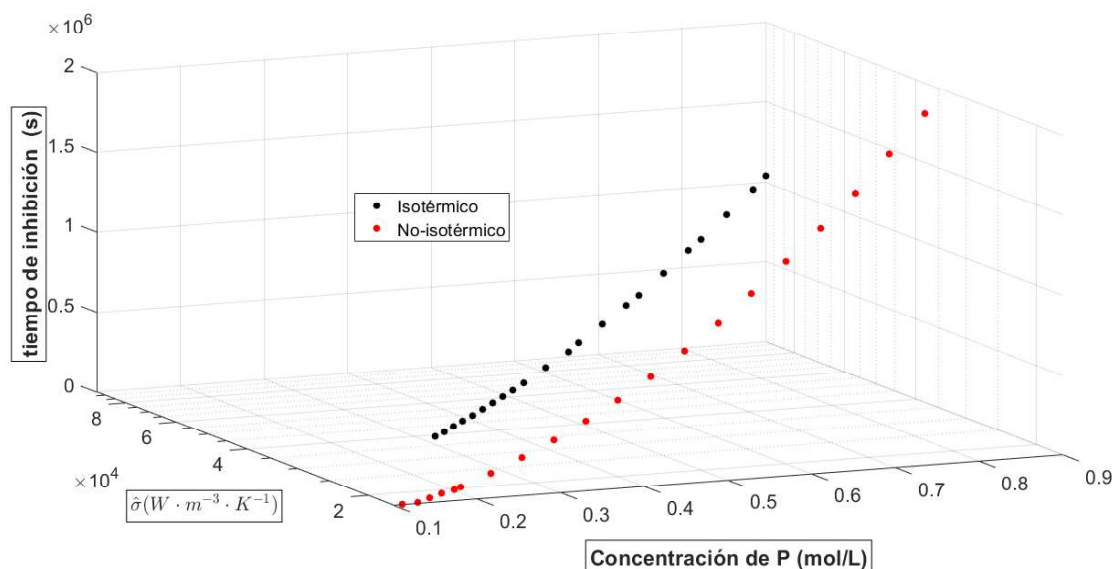


Figura 8: Correlación entre la magnitud de la perturbación P , la disipación termodinámica $\dot{\sigma}$ y el tiempo de inhibición para los modelos isotérmico y No-isotérmico con fase muerta. Fuente: Elaboración propia.

Adicionalmente, a partir de todos los resultados anteriores es posible hacer un análisis de la eficiencia basada en la segunda ley de la termodinámica (η) mediante la ecuación (10) y utilizando los valores de disipación de la Figura 7. Previamente se utilizó la ecuación (11) y los valores reportados en la tabla 2 con el fin de determinar la energía libre de reacción estándar ΔG_R^0 que arrojó un valor final de $-500\,000\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$. La eficiencia termodinámica de segunda ley, η , que se establece en la ecuación (10) es una medida de la cantidad de energía libre de Gibbs del sistema que se disipa debido a la naturaleza irreversible de la reacción química que está ocurriendo, respecto al cambio de energía libre estándar de dicha reacción. Dicho cálculo arrojó resultados negativos para la eficiencia debido al hecho de que el cambio de energía libre estándar de la reacción es negativo mientras que la producción de entropía es siempre positiva. En tal sentido, valores más cercanos a cero (pequeños y negativos) son deseables, indicando una mayor eficiencia mientras que valores más alejados de cero (grandes y negativos) corresponden a menores eficiencias. Además, tal como se observa en la Figura 8 al aumentar la magnitud de la perturbación también aumenta la entropía generada por ciclo o disipación, indicando esto que una mayor concentración de P induce una mayor destrucción de energía útil del sistema en favor de la producción de entropía y ello significa una eficiencia energética cada vez menor.

5. CONCLUSIONES

Del análisis del modelo de Lotka-Volterra sin perturbación, comparando condiciones isotérmicas y no-isotérmicas, se concluye que a temperatura constante el sistema evoluciona a un ciclo límite de menor

amplitud y frecuencia y, que bajo las restricciones impuestas, la disipación termodinámica aumenta en un 54 % cuando la temperatura es variable. Así se pone en evidencia que la variación en la temperatura favorece la destrucción de energía útil del sistema durante el proceso.

Por otro lado, el efecto de la perturbación aplicada al modelo de Lotka-Volterra, sin inhibición de las oscilaciones, muestra que ésta genera una reducción de la amplitud de oscilación en el modelo isotérmico y un aumento en el modelo no-isotérmico. Así mismo se verifica el efecto disipativo de la temperatura, potenciado por la perturbación pues en este caso el modelo no-isotérmico presenta una entropía generada por ciclo un 240 % mayor que el isotérmico, bajo las restricciones impuestas.

En cuanto al estudio el efecto perturbativo con inhibición de la dinámica oscilatoria, tanto en condiciones isotérmicas como no-isotérmicas, se encuentra que cuando la dinámica oscilatoria reinicia después de la fase muerta, su amplitud es mayor. Ocurre algo similar con la generación de entropía, pero en este caso la amplitud de las oscilaciones después de la fase muerta es menor que al principio, y la magnitud de la disipación termodinámica durante la fase muerta es un 82 % mayor en condiciones de temperatura constante. Se concluye que el tránsito del sistema por el periodo de fase muerta modifica sustancialmente la disipación energética del sistema.

Es importante señalar que la magnitud de la perturbación es factor determinante para que se pueda obtener una respuesta observable y medible, es decir, a partir de ciertos valores el sistema responde a la perturbación de manera cuantificable. Hay que aclarar que este orden de magnitud difiere significativamente de datos experimentales. En algunos experimentos con la reacción BZ la perturbación puede ser del orden de magnitud micromolar a nanomolar (Barragán *et al.*, 2015; Uddin *et al.*, 2017), sin embargo, en este estudio fue necesario utilizar magnitudes del orden decimolar, debido a lo simplificado del modelo.

Finalmente, se puede establecer que existe una fuerte correlación de proporcionalidad directa entre la magnitud de la perturbación y la disipación termodinámica en ambos modelos, tanto con fase muerta como sin ella. A partir de lo anterior es posible afirmar que el modelo aquí presentado ofrece, a pesar de su simplicidad, la posibilidad de estudiar un amplio espectro de comportamientos dinámicos del sistema y de desarrollar potenciales aplicaciones analíticas basados en sistemas de reacción que exhiban dinámicas oscilatorias.

Referencias

- Bala, D. & Treindl, L. (2000). Temperature and oxygen effect on oscillations of the Belousova Zhabotinsky reaction with 2-oxopentanedioic acid as substrate. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 65(12), 1839-1847.
- Barragán, D. (2015). Essentials of kinetics and thermodynamics for understanding chemical oscillations. *Foundations of Chemistry*, 17(2), 93-106.

- Barragán, D., Ágreda, J. & Parra, W. (2015). Entropy production in the Oregonator model perturbed in a calorimeter with a chemical pulse. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119(1), 705-713.
- Berryman, A. A. (1992). The origins and evolution of predator-prey theory. *Ecology*, 73(5), 1530-1535.
- Biswas, S., Mukherjee, K., Mukherjee, D. C. & Moulik, S. P. (2001). Belousov - Zhabotinsky Oscillations in Bromate - Oxalic Acid - MnSO₄ - H₂SO₄ - Acetone System in Nonionic Surfactant Medium . A Calorimetric Study. *Journal of Physical Chemistry*, 105(39), 8857-8863.
- Boyce, W. E., DiPrima, R. C., Meade, D. B. (2017). Elementary Differential Equations. 11th Edition. Wiley.
- De Kepper, P. & Epstein, I. R. (1982). Mechanistic study of oscillations and bistability in the Briggs-Rauscher reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 104(1), 49-55.
- Dolnik, M. & Marek, M. (1988). Extinction of oscillations in forced and coupled reaction cells. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(9), 2452-2455.
- Dutt, A. K. & Mueller, S. C. (1993). Effect of stirring and temperature on the Belousov-Zhabotinskii reaction in a CSTR. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(39), 10059-10063.
- Epstein, I. R. & Pojman, J. A. (1998). An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos. Oxford University Press.
- Field, R. J., Koros, E. & Noyes, R. M. (1972). Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. *Journal of the American Chemical Society*, 94(25), 8649-8664.
- Fort, H. (2018). On predicting species yields in multispecies communities: Quantifying the accuracy of the linear Lotka-Volterra generalized model. *Ecological modelling*, 387, 154-162.
- Fujieda, S. & Ogata, H. (1996). Calorimetry and potentiometry of chemical oscillations in Briggs-Rauscher reactions with simultaneous measurements of the produced oxygen volume. *Talanta*, 43(11), 1989-1995.
- Gray, P. (1980). Thermokinetic oscillations in gaseous systems. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 84(4), 309-315.
- Guerra, N. P. (2014). Modeling the batch bacteriocin production system by lactic acid bacteria by using modified three-dimensional Lotka–Volterra equations. *Biochemical engineering journal*, 88, 115-130.
- Hänggi, P.; Talkner, P. & Borkovec, M. (1990). Reaction-rate theory: Fifty years after Kramers. *Reviews of Modern Physics*, 62(2), 251-341.
- Incropera, Frank P. (1999). Fundamentos de transferencia de calor. Cuarta edición. Prentice Hall.

- Jimenez-Prieto, R., Silva, M. & Perez-Bendito, D. (1995). Analyte pulse perturbation technique: a tool for analytical determinations in far-from-equilibrium dynamic systems. *Analytical Chemistry*, 67(4), 729-734.
- Klotz, I. M. & Rosenberg, R. M. (2008). Chemical Thermodynamics: Basic concepts and methods. Seventh Edition. *Wiley-Interscience*.
- Kondepudi, D. (2008). Introduction to modern thermodynamics. Wiley.
- Murgatroyd, P. R., Sonko, B. J., Wittekind, A., Goldberg, G. R., Ceesay, S. M. & Prentice, A. M. (1993). Non-invasive techniques for assessing carbohydrate flux: I. measurement of depletion by indirect calorimetry. *Acta physiologica scandinavica*, 147(1), 91-98.
- Noszticzius, Z., Noszticzius, E. & Schelly, Z. A. (1983). Use of ion-selective electrodes for monitoring oscillating reactions. 2. Potential response of bromide-iodide-selective electrodes in slow corrosive processes. Disproportionation of bromous and iodous acids. A Lotka-Volterra model for the halate driven oscillators. *The Journal of Physical Chemistry*, 87(3), 510-524.
- Prigogine, I. (1961). Introduction to thermodynamics of irreversible processes New York: Interscience Publishers.
- Reddy, D. R., Sen, A. & Johnston, G. L. (1998). Time delay induced death in coupled limit cycle oscillators. *Physical Review Letters*, 80(23), 5109-5112.
- Ren, J., Zhang, X., Gao, J. & Yang, W. (2013). The application of oscillating chemical reactions to analytical determinations. *Open Chemistry*, 11(7), 1023-1031.
- Roelofs, M. G. (1988). Heat production in steady states and oscillations. *The Journal of chemical physics*, 88(9), 5516-5524.
- Schneider, F. W. (1985). Periodic perturbations of chemical oscillators: experiments. *Annual Review of Physical Chemistry*, 36(1), 347-378.
- Schüth, F., Song, X., Schmidt, L. D. & Wicke, E. (1990). Synchrony and the emergence of chaos in oscillations on supported catalysts. *The Journal of chemical physics*, 92(1), 745-756.
- Sen, S., Riaz, S. S. & Ray, D. S. (2008). Temperature dependence and temperature compensation of kinetics of chemical oscillations; Belousov-Zhabotinskii reaction, glycolysis and circadian rhythms. *Journal of theoretical biology*, 250(1), 103-112.
- Sgarlata, C., Zito, V. & Arena, G. (2013). Conditions for calibration of an isothermal titration calorimeter using chemical reactions. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 405(2-3), 1085-1094.
- Skvortsov, A., Ristic, B. & Kamenev, A. (2018). Predicting population extinction from early observations of the Lotka-Volterra system. *Applied Mathematics and Computation*, 320, 371-379.

- Uddin, W., Hu, G., Sun, X., Zhang, H., Wang, Y. & Hu, L. (2017). Identification of two aromatic isomers between 3- and 4-hydroxy benzoic acid by their perturbation on the potential oscillations of a Belousov-Zhabotinsky system. *Arabian Journal of Chemistry*, 3-11.
- Vanag, V. K., Smelov, P. S. & Klinshov, V. V. (2016). Dynamical regimes of four almost identical chemical oscillators coupled via pulse inhibitory coupling with time delay. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(7), 5509-5520.
- Vidal, C. & Noyau, A. (1980). Some differences between thermokinetic and chemical oscillating reactions. *Journal of the American Chemical Society*, 102(22), 6666-6671.
- Villanueva-Marroquín, J. & Barragán, D. (2009). Análisis de la producción de entropía en una máquina térmica operada con un sistema químico no-lineal. *Revista mexicana de ingeniería química*, 8(1), 145-152.
- Wang, H., Fu, Z., Xu, X. & Ouyang, Q. (2007). Pattern formation induced by internal microscopic fluctuations. *The Journal of Physical chemistry A*, 111(7), 1265-1270.
- Xu, F. & Gan, W. (2019). On a Lotka–Volterra type competition model from river ecology. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 47, 373-384.
- Zeyer, K. P., Mangold, M. & Gilles, E. D. (2001). Experimentally coupled thermokinetic oscillators: phase death and rhythmogenesis. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(30), 7216-7224.
- Zhang, W., Uddin, W., Hu, G., Hu, L. & Fang, Z. (2018). Identification of four isomers of Dihydroxy-naphthalene by using a Briggs-Rauscher oscillating system. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 823, 378-387.