

# CALORTROPÍA, AUTOORGANIZACIÓN Y EVOLUCIÓN

por

Daniel Barragán<sup>1</sup> & Alfredo Gómez<sup>2</sup>

## Resumen

**Barragán, Daniel & Gómez, Alfredo:** Calortropía, autoorganización y evolución. Rev. Acad. Colomb. Cienc. **28** (108): 349–361, 2004. ISSN 0370-3908.

Para el estudio de los niveles de disipación de materia y energía (*producción global de calortropía*) que acompañan la aparición de estructuras espacio-temporales estacionarias (*autoorganización*) hemos desarrollado una teoría termodinámica de los procesos irreversibles. Las estructuras emergen de un arreglo bidimensional de reactores químicos acoplados, que se encuentran en un estado estacionario oscilatorio homogéneo, después de haber propagado un estímulo químico. Estas estructuras permanecen en el tiempo y en el espacio a expensas de una continua disipación de materia y energía (*estructuras disipativas*). En el marco de la teoría termodinámica de los procesos irreversibles se investigan los niveles de disipación que acompañan la aparición de las estructuras a medida que el sistema evoluciona en función de parámetros dinámicos (*bifurcación*), de acople (*difusión*) y de la magnitud de la perturbación. La teoría termodinámica, los modelos químicos y los resultados obtenidos son generales, y es así como encuentran aplicación directa en cualquier área de las ciencias naturales; destacamos la estrecha conexión con el comportamiento observado en algunos sistemas biológicos.

**Palabras clave:** Calortropía, termodinámica de procesos irreversibles, evolución.

## Abstract

IA irreversible thermodynamics theory is proposed to study the global calortropy production levels accompanying with stationary patterns. The phenomena of stationary

---

<sup>1</sup>Laboratorio de Calorimetría y Dinámica Química No-Lineal. Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. dabarraganra@unal.edu.co

<sup>2</sup>Profesor Honorario de la Universidad Nacional de Colombia.

patterns is reached after a wave propagation through a two-dimensional array of coupled cells in an oscillatory homogeneous state, and they are an example of dissipative structures in terms of a continuous energy-matter dissipation by the system. In this paper we report on a numerical study of the dissipation levels accompanying the patterns in terms of a control parameter, namely: bifurcation parameter, rate of mass exchange and size of a external perturbation.

**Key words:** Calortropy, Entropy, Irreversible thermodynamics, Evolution.

## 1. Introducción

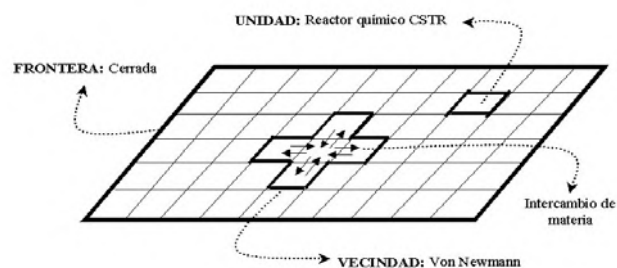
La termodinámica de los procesos irreversibles es una teoría de los procesos macroscópicos de la materia que no hace referencia a constitución molecular alguna. Dado que los procesos son irreversibles ellos suceden a una velocidad finita de manera homogénea o no homogénea en una determinada región del espacio. Con este enfoque los estados de la materia se describen utilizando un relativo pequeño número de variables de estado que caracterizan la materia como un medio continuo. Tales variables de estado pueden evolucionar espaciotemporalmente, sujetas a determinadas condiciones iniciales y de frontera. La actual filosofía natural de la evolución de los procesos macroscópicos acepta que tales procesos evolutivos deben estar completamente gobernados por las leyes de la termodinámica. Es así como, es objetivo de la termodinámica de los procesos macroscópicos irreversibles formular una teoría consistente con las leyes de la termodinámica que nos permita explorar y entender tales procesos evolutivos.

Clausius [12] dedujo el concepto de entropía a partir de una representación matemática de la segunda ley relacionada con procesos reversibles entre estados de equilibrio, mientras que para estados de no-equilibrio la termodinámica clásica postula una desigualdad en conexión con el concepto de entropía. Clausius descubrió que hay dos tipos de calor involucrados en los procesos térmicos: el *calor compensado* y el *calor no compensado*. El *calor compensado* es el calor intercambiado entre el sistema y los alrededores y el *calor no compensado* es un calor inherente a la ocurrencia de procesos irreversibles. Así Clausius define un *proceso termodinámico reversible* como aquel en el que sólo existe un tipo de calor, y es el que el sistema intercambia con los alrededores.

En la termodinámica generalizada [4] se demuestra que si los procesos termodinámicos involucrados en un

sistema son irreversibles, la segunda ley de la termodinámica de Clausius y Kelvin se puede representar matemáticamente en términos de Calortropía<sup>3</sup>; calor compensado y calor no compensado que se combinan en una forma diferencial exacta en un apropiado espacio de las variables macroscópicas, permitiendo postular una teoría de los procesos irreversibles, termodinámica consistente, y que reposa sobre la base del concepto de calortropía como una generalización de la entropía de Clausius [5]. Como punto de partida contamos con una teoría termodinámica generalizada<sup>4</sup> de los procesos irreversibles para el estudio de procesos macroscópicos que tienen lugar en sistemas de tamaño finito [3].

En este trabajo presentamos una extensión de la teoría de la termodinámica generalizada y que ya habíamos desarrollado para el estudio de redes neuronales de reactores químicos [1] y arreglos unidimensionales de reactores acoplados [2].



**Figura 1.** Esquema del sistema bidimensional para el estudio de la generación de patrones estacionarios.

Los sistemas estudiados son ensamblajes discretos de tamaño finito, donde las unidades corresponden a reactores químicos abiertos (CSTR's) en los que se llevan a cabo reacciones químicas oscilantes (véase la Figura 1). Las unidades del ensamblaje interactúan por intercambio de materia a través de la frontera a una velocidad definida. Como resultado de la aplicación de la teoría

<sup>3</sup>Según Eu Calortropía significa *evolución del calor*. Eu prefirió no utilizar el concepto de *entropía del no-equilibrio*, por ser un término que usualmente utilizan otras versiones de teorías termodinámicas de procesos irreversibles.

<sup>4</sup>La teoría de Eu es aplicable para procesos irreversibles que suceden en situaciones identificables como cerca o lejos del equilibrio (linealidad o no-linealidad para la relación entre fuerzas y flujos).

se obtienen los niveles globales de disipación de materia y energía (*estructuras disipativas*) que acompañan la generación de formas estacionarias bidimensionales (*autoorganización*) a medida que el sistema evoluciona en el espacio de los parámetros de control (bifurcación, velocidad de intercambio de materia y estímulo externo). Nuestro estudio se restringe a una limitada combinación de factores que conducen a la aparición de estructuras: vecindad de von Neumann, frontera cerrada, intercambio de materia simétrico entre vecinos, estímulo externo para una sola especie química y en una sola unidad. Las otras posibilidades que constituyen un amplio y posterior trabajo son: vecindad de Moore, vecindad hexagonal, frontera abierta o circular, velocidades asimétricas de intercambio de materia, estímulos en varias especies químicas, estímulos aplicados en varias unidades y distribución aleatoria de magnitudes de estímulos.

La metodología anteriormente descrita para el modelamiento dinámico de sistemas discretos bidimensionales es la misma que se utiliza para el estudio y comprensión del funcionamiento de algunos sistemas biológicos; por ejemplo tejidos neuronales, cardíacos, musculares, entre otros.

## 2. Segunda ley de la termodinámica

Del teorema de Carnot<sup>5</sup> y de considerar una serie de ciclos de Carnot infinitesimales<sup>6</sup> se llega a la expresión:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1)$$

Aquí es importante hacer notar que la desigualdad en la expresión anterior surge como consecuencia de considerar la irreversibilidad en uno de los ciclos. Clausius llamó al término  $\delta Q$  como calor compensado, haciendo referencia a que es el calor que el sistema intercambia con los alrededores durante el proceso, y además interpretó que la desigualdad muestra que existe una cantidad asociada a la naturaleza irreversible del proceso, que es positiva, que disminuye el trabajo disponible y que se desvanece cuando el proceso es reversible. Clausius denominó esta cantidad como *calor no-compensado*<sup>7</sup> ( $\mathbf{N}$ ):

$$\mathbf{N} = - \oint \frac{\delta Q}{T}. \quad (2)$$

Clausius analizó los procesos para los cuales  $\mathbf{N} = 0$ , es decir procesos reversibles, más específicamente procesos cíclicos cuasi-estáticos para los cuales  $\mathbf{N} = 0$ . Para este tipo de procesos la ecuación 1 satisface la igualdad

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (3)$$

la ecuación anterior implica, enfatizamos, para procesos reversibles, la existencia de una función de estado a la que Clausius llamó **entropía** ( $S_{eq}$ ):

$$dS_{eq} = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{rev} \quad (4)$$

satisfaciendo que  $dS_{eq}$  es una diferencial exacta en el espacio termodinámico característico de los procesos reversibles:

$$\oint dS_{eq} = 0. \quad (5)$$

En las ecuaciones anteriores hemos empleado los subíndices *eq* y *rev* para destacar el carácter *reversible* del proceso y los estados de *equilibrio* del sistema.

Combinando la ecuación 4 con la primera ley de la termodinámica obtenemos la ecuación de Gibbs la cual es la base de la termodinámica clásica o de los estados de equilibrio:

$$dS_{eq} = T^{-1}(dE - \delta W). \quad (6)$$

## 3. Calotropía para procesos irreversibles

Si reescribimos la ecuación 2 de la siguiente manera:

$$\mathbf{N} + \oint \frac{\delta Q}{T} = 0, \quad (7)$$

observamos que esta es válida para un proceso irreversible, por consiguiente ninguno de los dos términos que la componen hacen referencia a cantidades exactas. Resulta natural pensar que  $\mathbf{N}$  es una cantidad que se obtiene al evaluar el proceso cíclico completo, así escribimos:

$$\mathbf{N} = \oint \delta \mathbf{N} \quad (8)$$

y

$$\oint \left( \delta \mathbf{N} + \frac{\delta Q}{T} \right) = 0. \quad (9)$$

<sup>5</sup>El teorema de Carnot, se puede escribir de la siguiente manera:  $W_{rev} \geq W$ . Ecuación que podemos interpretar diciendo que durante la operación de un ciclo de Carnot irreversible existe una cantidad de trabajo que no se encuentra disponible ( $W'$ ) y que es semidefinida positiva, de modo que:  $W_{rev} = W + W'$

<sup>6</sup>Un ciclo de Carnot infinitesimal es un ciclo que opera entre dos depósitos térmicos con diferencias infinitesimales de temperatura entre sí. La palabra infinitesimal no hace referencia al tamaño físico de la máquina térmica sino a las diferencias en temperatura.

<sup>7</sup>El *calor no-compensado* es una cantidad matemática y físicamente diferente del calor compensado, y no puede derivarse a partir de éste. El proceso no-compensado es intrínseco al proceso natural y no puede derivarse de cantidades de procesos reversibles.

La expresión anterior hace que el trabajo de Clausius adquiera una forma nunca antes vista, la cual muestra que sobre todo el espacio termodinámico existe una cantidad que se conserva ( $\Psi$ ) [4]. Esta cantidad da lugar a una diferencial exacta que proviene de la suma de dos diferenciales inexactas, al igual que en la primera ley de la termodinámica, donde la *energía interna* es una cantidad que se conserva sobre el ciclo, dando lugar a una diferencial exacta que proviene de la suma de dos diferenciales inexactas, las de calor y trabajo. Byung Chan Eu denomina a esta cantidad como *calortropía*, cuya diferencial se define como:

$$d\Psi = \delta\mathbf{N} + \frac{\delta Q}{T}, \quad (10)$$

satisfaciendo

$$\oint d\Psi = 0. \quad (11)$$

Notemos que la diferencial 10 y la integral cíclica 11 permanecen válidas ya sea que los procesos termodinámicos sean reversibles o irreversibles. La función  $\Psi$  es una variable fundamental de la termodinámica la cual es claramente diferente de la función  $S_{eq}$  definida por Clausius. En esencia, podríamos resumir que la función  $\Psi$  en la termodinámica generalizada, es una extensión de la función  $S_{eq}$  de Clausius para estados de no-equilibrio.

Con los resultados anteriores, se postula como una nueva ecuación fundamental en la teoría termodinámica la siguiente expresión extendida de Gibbs:

$$\begin{aligned} dE &= \delta Q - \delta W \\ d\Psi &= \frac{\delta Q}{T} + \delta\mathbf{N} \\ T(d\Psi - \delta\mathbf{N}) &= dE + \delta W \\ d\Psi &= T^{-1}(dE + \delta W) + \delta\mathbf{N} \end{aligned} \quad (12)$$

Las expresiones anteriores nos dicen que la teoría *termodinámica generalizada de los procesos irreversibles* está centrada en el concepto de *calortropía*, y que un significado preciso de este término depende de la claridad con la que se entiendan los conceptos de *calor compensado* y *calor no-compensado*. Esto último es el objetivo de las aplicaciones realizadas en el marco de la presente investigación.

La teoría *termodinámica lineal de los procesos irreversibles* desarrollada por de Donder [7], Meixner [8], Prigogine [9], de Groot y Mazur [11], y muchos otros

bajo la hipótesis del equilibrio local, asume la validez de una relación local de la ecuación de Gibbs 6, para lo cual se postula que se satisface una ecuación de balance local. La hipótesis central en esta teoría es que la función  $S_{eq}$  de Clausius permanece válida aún si los procesos que tienen lugar en el sistema son irreversibles. Dado que la función  $S_{eq}$  es definida para estados de equilibrio y procesos reversibles, parece entonces natural considerar que la ecuación de Gibbs 6 es inadecuada para el estudio de procesos irreversibles; por esto en la termodinámica generalizada [4, 5, 6] se lleva a cabo un cuidadoso análisis de la segunda ley de la termodinámica para poder expresarla en una forma adecuada al estudio de procesos irreversibles. La diferencial de la función calortropía,  $d\Psi$ , evaluada en forma local, también da lugar a una ecuación de balance local para la densidad de calortropía, donde la densidad local de  $\delta\mathbf{N}/dt$  aparece como una cantidad semidefinida positiva, la cual desvanece cuando el sistema alcanza el estado de equilibrio termodinámico. Así nosotros concluimos que el término  $\delta\mathbf{N}/dt$  debe ser semidefinido positivo para que los procesos irreversibles objeto del estudio sean consistentes con la segunda ley de la termodinámica. Este término será llamado *producción de calortropía*.

#### 4. Termodinámica de los procesos irreversibles para un sistema bidimensional de unidades acopladas.

El formalismo termodinámico desarrollado para procesos irreversibles [1, 2, 3] se extiende para ser aplicado a un sistema compuesto de subsistemas finitos (p.ej., celdas o unidades) que interactúan entre sí intercambiando materia y energía.

B. C. Eu por conveniencia en el actual desarrollo de una teoría termodinámica generalizada recomienda<sup>8</sup> expresar el término de calor no compensado de la siguiente manera:

$$\delta N = T^{-1} \delta \Xi \quad (13)$$

de modo que la cantidad  $\delta\Xi$  quede expresada en términos de variables termodinámicas globales. Así la ecuación extendida de Gibbs 12 se reescribe de la siguiente manera:

$$\frac{d\Psi}{dt} = T^{-1} \left( \frac{\delta Q}{dt} + \frac{\delta \Xi}{dt} \right) \quad (14)$$

La expresión anterior se puede escribir en términos de las velocidades de cambio de las variables macroscópicas que siguen ecuaciones evolutivas en el marco de la teoría

<sup>8</sup>Comunicación personal.

termodinámica de los procesos irreversibles, siendo la integral de la diferencial de calortropía, en el espacio de las variables macroscópicas, una superficie sobre la cual evoluciona el estado macroscópico del sistema. Para el presente sistema los procesos termodinámicos irreversibles evolucionan sobre la superficie de calortropía en función de las concentraciones de las especies químicas, la temperatura y la presión. La superficie de calortropía puede entenderse como una realización matemática de las leyes de la termodinámica, de modo que los procesos que allí se describen serán consistentes con estas leyes, demandando que la producción de calortropía sea semi-definida positiva. Entonces resulta de interés práctico entender cuales serán las consecuencias de los procesos en la producción de calortropía en el sistema global, lo cual también indicará una medida de la disipación de materia y energía; particularmente veremos las consecuencias de la materia transformándose de una forma útil a una menos útil, a medida que los procesos químicos ocurren llevando a la generación de nuevas estructuras en el sistema.

Para calcular la producción de calortropía asumiremos que las soluciones de las especies químicas que reaccionan son termodinámicamente ideales.

La producción de calortropía para el sistema bidimensional (plano)  $(d\Xi/dt)_{plano}$  donde los únicos procesos irreversibles que ocurren en cada una de las unidades son las reacciones químicas, se obtiene mediante la siguiente expresión: [1, 4]

$$(d\Xi/dt)_{plano} = -VT^{-1} \sum_{s=1}^{\nu+w} \sum_{l=1}^m A_l^{(s)} R_l^{(s)} \quad (15)$$

donde  $V$  es el volumen,  $T$  es la temperatura,  $A_l^{(s)}$  son las afinidades de las reacciones,  $R_l^{(s)}$  son las velocidades de reacción. En la anterior expresión la contribución de cada una de las unidades  $s$  a la producción de calortropía se suma sobre el total de unidades en el sistema bidimensional  $\nu$ . El subíndice  $l$  es para las  $m$  reacciones que suceden en cada una de las unidades.

Como los únicos procesos irreversibles presentes en cada una de las unidades son las reacciones químicas, la expresión presentada para la producción de calortropía es idéntica a la expresión para la producción de entropía que aparece en la teoría termodinámica lineal de los procesos irreversibles deducida bajo la hipótesis del equilibrio local, pero como la producción de calortropía en la teoría termodinámica generalizada es estrictamente

hablando, un concepto diferente al de producción de entropía y que es válido en el amplio espectro (todo tipo de procesos irreversibles y para cualquier condición de cerca o lejos al estado de equilibrio) de los procesos irreversibles, presentaremos todos los resultados en el marco de la teoría termodinámica generalizada.

Para cada una de las unidades del sistema bidimensional que posee las mismas reacciones (reacción de Belousov-Zhabotinskii [13]), podemos generalizar la siguiente notación: la velocidad de reacción  $R_l^{(s)}$  de la reacción  $l$  en una unidad (subsistema) se puede expresar en términos de las velocidades directas  $\Lambda_l^+$  y contrarias  $\Lambda_l^-$ :

$$R_l^{(s)} = \Lambda_l^+ - \Lambda_l^-, \quad (16)$$

siguiendo la ley de acción de masas. Además, si denotamos con  $x_{a,s}$  las concentraciones de exceso de las especies  $a$  en cada unidad, las cuales están en el mismo estado termodinámico inicial cuando no hay intercambio de materia y energía entre las unidades, y si además asumimos que los potenciales químicos son los correspondientes a soluciones ideales, entonces para las especies  $a$  estos se pueden expresar como

$$\hat{\mu}_a^{(s)} = \hat{\mu}_a^{0(s)} + k_B T \ln x_{a,s} \quad (17)$$

donde  $\hat{\mu}_a^{0(s)}$  es el potencial químico correspondiente al estado homogéneo (p. ej., el estado estándar) con referencia a la especie  $a$  a través del sistema. En otras palabras, lo que estamos diciendo es que las unidades (subsistemas) se encuentran en estado de equilibrio con respecto a las especies  $a$  en tales condiciones. En tal estado

$$\hat{\mu}_a^{0(s-1)} = \hat{\mu}_a^{0(s)} = \hat{\mu}_a^{0(s+1)} \quad \text{para todo } s. \quad (18)$$

Así, la producción de calortropía para el sistema bidimensional (plano) compuesto de un número finito de unidades (subsistemas) se escribe de la siguiente manera:

$$(d\Xi/dt)_{plano} = V\mathcal{R} \sum_{s=1}^{\nu+w} \left[ \sum_{l=1}^m (\Lambda_l^+ - \Lambda_l^-) \ln \left( \frac{\Lambda_l^+}{\Lambda_l^-} \right) \right]_s \quad (19)$$

donde  $\mathcal{R}$  representa la constante universal de los gases.

Como las unidades del sistema están acopladas por intercambio de materia entre ellas, también hay contribución de este proceso irreversible a la producción global de calortropía 14. Esta contribución global debido al flujo de materia en las fronteras de las unidades se

obtiene mediante la siguiente expresión [1, 3]

$$\left(\frac{\delta Q_c}{dt}\right)_{plano} = -T^{-1} \sum_{s=1}^{\nu+w} \sum_{a=1}^r \widehat{\mu}_a^{(s)} \frac{d_e M_a^{(s)}}{dt} \quad (20)$$

donde  $M_a^{(s)}$  hace referencia a la masa de las especies químicas en la unidad  $s$  y el símbolo  $d_e/dt$  lo utilizamos para representar derivadas de tiempo por transferencia por velocidad de cambio; por ejemplo en  $M_a^{(s)}$ , que surge del intercambio de materia entre la celda  $s$  y sus vecinos (p. ej., vecindad en cruz de von Neumann)<sup>9</sup>. Ya que por el principio de conservación de la masa en el sistema se tiene que:

$$\sum_{s=1}^{\nu+w} \sum_{a=1}^r \widehat{\mu}_a^{0(s)} \frac{d_e M_a^{(s)}}{dt} = 0, \quad (21)$$

la velocidad de cambio de calortropía asociada al intercambio de materia de la especie  $a$  entre unidades con sus alrededores se obtiene de la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\delta Q_c}{dt}\right)_{plano} = -\mathcal{R} \sum_{p=1}^w \sum_{s=1}^{\nu} [W]_s \quad (22)$$

$$W = \sum_{a=1}^r \beta(x_{a,s-1,p} + x_{a,s+1,p} + x_{a,s,p-1} + x_{a,s,p+1} - 4x_{a,s,p}) \ln x_{a,s,p}$$

En la expresión anterior los subíndices  $p$  y  $s$  se utilizan para denotar el recorrido matricial a través del sistema bidimensional. La ecuación anterior aplica para una unidad con vecinos en cruz.

Finalmente, la velocidad global de cambio de calortropía en el sistema bidimensional se obtiene de la siguiente fórmula

$$\left(\frac{d\Psi}{dt}\right)_{plano} = \sigma_{net} + \phi_{net} \quad (23)$$

Los términos a la derecha de la expresión anterior abrevian para

$$\phi_{net} = -\mathcal{R} \sum_{p=1}^w \sum_{s=1}^{\nu} [W]_s \quad (24)$$

$$W = \sum_{a=1}^r \beta(x_{a,s-1,p} + x_{a,s+1,p} + x_{a,s,p-1} + x_{a,s,p+1} - 4x_{a,s,p}) \ln x_{a,s,p}$$

$$\sigma_{net} = V\mathcal{R} \sum_{s=1}^{\nu+w} \left[ \sum_{l=1}^m (\Lambda_l^+ - \Lambda_l^-) \ln \left( \frac{\Lambda_l^+}{\Lambda_l^-} \right) \right]_s \quad (25)$$

Hacemos notar que,  $\sigma_{net}$  es la integral de volumen de las producción de calortropía en las unidades sobre el sistema bidimensional, mientras que  $(d\Psi/dt)_{plano}$  es la integral de volumen de la ecuación de balance de calortropía sobre el sistema bidimensional.

Para el caso de oscilaciones químicas en la concentración de las especies, resulta conveniente definir el valor medio de la función  $\sigma_{net}$  por promedio de tiempo para oscilaciones con período  $\tau_p$

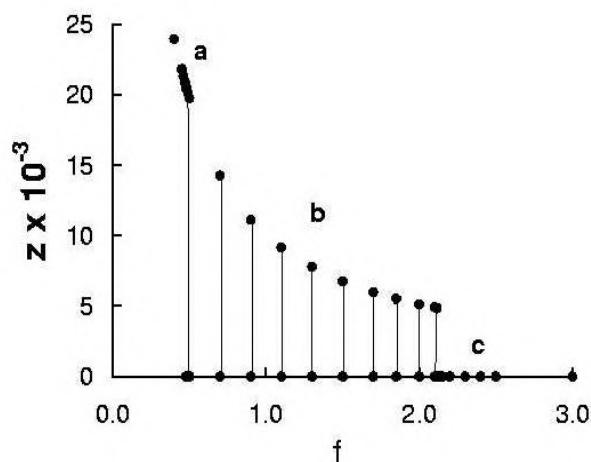
$$\sigma_{osc} = \frac{1}{\tau_p} \int_0^{\tau_p} d\tau \sigma_{net}(\tau). \quad (26)$$

Para cerrar esta sección queremos hacer notar la diferencia que existe en trabajar con un sistema unitario y un sistema de tamaño finito compuesto por varias unidades. Para una celda unitaria la función  $\sigma_{net}$  hace referencia a la producción de calortropía debida únicamente a los procesos irreversibles que suceden en su interior, mientras que la función  $\phi_{net}$  significa el flujo de calortropía por interacción entre sistema y alrededores. Para un sistema de tamaño finito (unidades acopladas intercambiando materia y energía), la producción de calortropía tiene contribuciones de los procesos irreversibles que suceden al interior del sistema y de los que suceden por interacciones con los vecinos. Esta es la principal diferencia en el tratamiento termodinámico de sistemas de tamaño finito.

## 5. La reacción química oscilante de Belousov-Zhabotinskii: Modelamiento matemático utilizando el esquema conocido como el oregonador

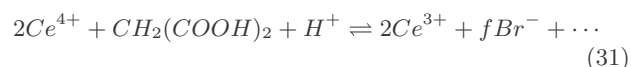
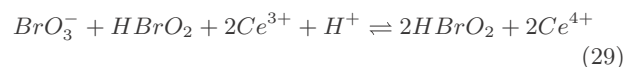
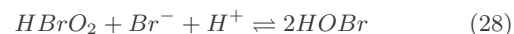
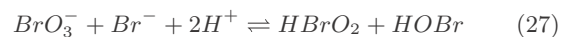
<sup>9</sup>Notemos que  $Q_c$  en esta expresión no implica calor, sino que  $(\delta Q_c/dt)$  plano denota la velocidad de cambio de calortropía que proviene del intercambio de materia entre unidades.

El sistema de reacciones químicas que utilizamos en este trabajo corresponde a la reacción de Belousov-Zhabotinskii (BZ), la cual se esquematiza con el modelo matemático conocido como el Oregonador [13], el cual se basa en el mecanismo de reacción química propuesto por Field-Körös-Noyes (FKN) [14] para explicar el comportamiento oscilatorio observado en la reacción BZ. Los valores de las constantes cinéticas se tomaron del artículo de Gyorgyi et al. [15]. El modelo del Oregonador (véase abajo reacciones CR1-CR6 y Tabla) describe la oxidación del ion  $Ce^{3+}$  por los iones bromato en medio de ácido sulfúrico y la bromación oxidativa del ácido malónico. El sistema de reacciones, cuando se lleva a cabo en un CSTR exhibe histéresis entre dos estados estacionarios y así biestabilidad y oscilaciones en un intervalo de valores para el parámetro de bifurcación  $f$ . En nuestra versión adimensional del modelo matemático el comportamiento oscilatorio emerge para valores del parámetro de bifurcación entre 0.4769 y 2.1166, véase la Figura 2. Si el valor de  $f$  es menor que 0.4769 emerge un estado estacionario estable caracterizado por altas concentraciones del ion  $Ce^{4+}$  (estado oxidado), mientras que si el valor de  $f$  es mayor que 2.1166 emerge un estado estacionario caracterizado por bajas concentraciones del ion  $Ce^{4+}$  (estado reducido).



**Figura 2.** Diagrama de bifurcación para el Oregonador. Los puntos del conjunto *a* representan la rama de estados estacionarios de alta concentración en la especie  $z$  ( $Ce^{4+}$ ) (estado oxidado), los puntos del conjunto *b* representan los estados en la región de comportamiento oscilatorio ( $0.4769 \leq f \leq 2.1166$ ), las líneas indican la amplitud de la oscilación, los puntos en el conjunto *c* representan la rama de estados estacionarios de baja concentración en la especie  $z$  ( $Ce^{4+}$ ) (estado reducido).

Las reacciones químicas del mecanismo FKN que correspondientes al modelo del Oregonador son las siguientes:



La evolución temporal de cada una de las especies en una unidad aislada del sistema bidimensional se describe con la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dx_i^{(s)}}{dt} = k_{fi}(x_i^{(s-1)} + x_i^{(s+1)} - 2x_i^{(s)}) + R_i^{(s)} \quad (32)$$

$(i = 1, 2, 3, s = 1, 2, \dots, N)$

asumiendo un intercambio uniforme de materia a través de las fronteras, es decir que las velocidades  $k_{fi}$  son independientes de los límites de la unidad. Es posible hacer que la velocidad de intercambio dependa de los límites de la unidad pero por simplicidad en el manejo del problema no consideraremos en este trabajo esta opción. Además, también por simplicidad tendremos en cuenta que sólo una especie química se intercambia a través de la frontera de la unidad,  $k_{f3} \neq 0$  para  $x_3$ .

Estas ecuaciones evolutivas se resuelven numéricamente hasta lograr que todo el sistema bidimensional alcance un estado oscilatorio uniforme después de cierto tiempo  $\tau_0$ . Las condiciones iniciales son las siguientes:

$$x_s(0) = 0, \quad y_s(0) = 0, \quad z_s(0) = 0 \quad (33)$$

$s = 1, 2, \dots, N = v + w.$

Entonces al instante de tiempo  $\tau = \tau_0$  una unidad  $s_0$  (generalmente decidimos trabajar con la celda del centro del plano) recibe un estímulo externo (a modo de perturbación en la concentración) en la concentración de la especie  $x_3$  ( $Ce^{3+}$ ) mediante una función de paso con una amplitud  $\varepsilon_0$ . Las concentraciones a  $\tau_0$  entonces se pueden resumir como sigue:

$$x_s(\tau_0) = x_{\tau_0}, \quad y_s(\tau_0) = y_{\tau_0}, \quad (34)$$

$$z_s(\tau_0) = z_{\tau_0} + \varepsilon_0 \delta(\tau - \tau_0) \delta_{ss_0}.$$

El estímulo recibido por  $s_0$  da inicio a una onda que se propaga a través del plano.

## 6. Resultados

El sistema bidimensional trabajado es de  $31 \times 31$  unidades, es decir con 961 unidades acopladas que representan un total de 2883 ecuaciones diferenciales ordinarias rígidas no-lineales acopladas. Las ecuaciones 23 y 32 dan lugar al sistema de ecuaciones de trabajo (S-EDO). El sistema S-EDO se resolvió numéricamente utilizando la subrutina LSODE [16] basada en el método de Gear [17] para ecuaciones diferenciales ordinarias rígidas. Para el trabajo numérico usamos una matriz jacobiana estimada numéricamente y una tolerancia de  $10^{-3}$  asegurándonos de no generar datos ficticios. Los requerimientos en tiempo computacional varían según los parámetros que se modifiquen, pero generalmente todos los cálculos requieren de 4 a 10 horas en procesadores de 1.0GHz en equipos PC.

Los patrones estacionarios que se generan después de que el estímulo se ha propagado a través del sistema, se estudiaron en función de tres variaciones: 1) modificando la amplitud del estímulo externo, 2) incrementado la velocidad de intercambio de materia de una unidad con sus vecinos, 3) modificando el parámetro de bifurcación a través de la región oscilatoria para la situación en la que el estímulo lo recibe la unidad ubicada en la posición de la mitad y 4) la variación anterior para la situación en que tres estímulos se aplican simultáneamente en las unidades ubicadas en las posiciones inicial, media y final.

**6.1. Autoorganización: Patrones estacionarios en función de la amplitud del estímulo.** Se ensambló un sistema bidimensional de  $31 \times 31$  unidades acopladas por vecindad de von Neumann, véase la Figura 1. La frontera del plano es cerrada. En cada una de las unidades tiene lugar la reacción de Belousov-Zhabotinskii, representada por el modelo del Oregonador, cuyo correspondiente diagrama de bifurcaciones se muestra en la Figura 2. El sistema bidimensional de Oregonadores acoplados evoluciona de acuerdo a las ecuaciones evolutivas 32 desde un estado inicial correspondiente a un estado oscilatorio sostenido que se ubica en la región  $b$  del diagrama de bifurcación ( $f = 0.48$ ).

Cuando el tiempo reducido durante la evolución alcanza un valor de  $\tau_0 = 1466$  el sistema se perturba en la celda de la mitad con un estímulo de determinada amplitud. El tiempo al cual se aplica el estímulo se escogió como el correspondiente al punto más bajo del comportamiento oscilatorio<sup>10</sup>. El estímulo entonces se propaga a través del medio produciendo durante su recorrido la *muerte de la fase oscilatoria (death phase)* y dejando la unidad en un determinado estado estacionario. El número de estados estacionarios que puede alcanzar cada unidad, como producto de la intrincada interacción de las reacciones químicas con los procesos de transporte de materia, depende del valor de la fase oscilatoria al momento de recibir la onda que se propaga. Cuando el estímulo se ha propagado a través de todo el sistema, éste queda en un estado estacionario heterogéneo altamente complejo que en su conjunto denominamos como *patrón estacionario* (escogimos representar en el patrón únicamente los estados estacionarios correspondientes a la especie química que recibe el estímulo,  $Ce^{4+}$ ). Este *patrón estacionario* se mantiene en el tiempo y espacio a expensas de la continua transformación y transporte de materia. La Figura 3 muestra los *patrones estacionarios* que emergen dependiendo de la amplitud del estímulo externo aplicado<sup>11</sup>. Por observación cualitativa de las formas podríamos decir que los patrones 3.A y 3.B son similares entre sí, mientras que los 3.C-3.F lo son entre ellos. La similitud a la que nos referimos se basa en que parece que al aumentar la amplitud del estímulo lo que observamos es una ampliación del interior del patrón.

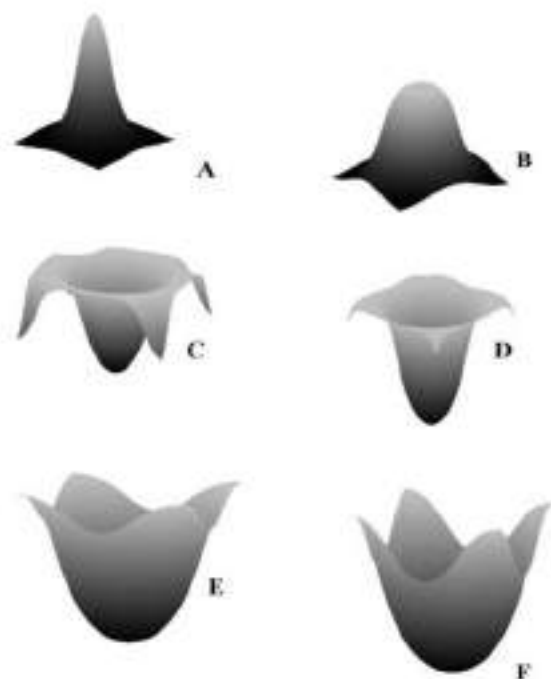
En la Figura 4 mostramos los niveles de producción global de calortropía ( $\sigma_{net}$ ) inherentes a las reacciones químicas en las unidades y los niveles de flujo global de calortropía<sup>12</sup> ( $\phi_{net}$ ) producto del intercambio de materia entre unidades. La primera información valiosa que muestra esta figura se relaciona con el hecho de que mientras los *patrones estacionarios* se generan mediante un incremento sistemático de la amplitud del estímulo, los niveles de producción de calortropía no siguen un comportamiento suave; esto muestra la compleja relación entre estas dos cantidades.

<sup>10</sup>Nosotros encontramos que la amplitud del estímulo necesaria para generar una onda que se propague a través del medio depende de la fase de la oscilación. Así, cuando la fase es cero (punto más bajo del comportamiento oscilatorio),  $\phi = 0$ , se requiere que la amplitud del estímulo sea pequeña. A medida que la fase aumenta, aumenta significativamente la amplitud del estímulo necesario para generar la propagación de la onda, hasta que para ciertos valores ningún estímulo es capaz de generar una propagación.

<sup>11</sup>El código de colores que escogimos para representar el valor de concentración que le corresponde a cada estado estacionario va desde el azul intenso para el valor más pequeño, hasta el rojo para el valor más alto. Los otros colores corresponden a valores intermedios entre estos dos colores. Además para resolver la definición y diferencias entre valores muy próximos se utilizó un algoritmo para gráficos denominado interpolación bilineal, el cual asigna la intensidad del color dependiendo de los vecinos de las esquinas.

<sup>12</sup>Estrictamente hablando son contribuciones a la producción global de entropía debida a los procesos de transporte de materia entre unidades.

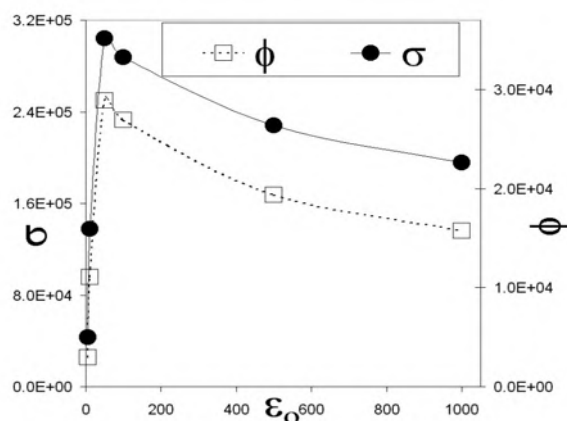




**Figura 3.** Autoorganización. Las coordenadas espaciales de las figuras corresponden a: coordenada Z a la magnitud de la variable  $z$  ( $Ca^{4+}$ ) y coordenadas X - Y a la longitud del plano bidimensional (Esto aplica para las figuras 5, 7, 9). La secuencia de figuras ilustra los *Patrones Estacionarios* que emergen de un espacio simétrico caracterizado por un estado oscilatorio homogéneo dado por el parámetro de bifurcación  $f = 0,48$ . Todas las celdas están intercambiando materia a una velocidad constante de  $\beta = 22,5$ , con su vecindad de von Neumann. La ruptura de la simetría espacial sucede cuando al tiempo 1466 (variable reducida y adimensional) se aplica instantáneamente en la celda de la mitad un estímulo que genera una onda que se propaga a través del medio. La secuencia de imágenes corresponden a patrones generados por estímulos de diferente amplitud. **A)**  $\varepsilon_0 = 5$ , **B)**  $\varepsilon_0 = 10$ , **C)**  $\varepsilon_0 = 50$ , **D)**  $\varepsilon_0 = 100$ , **E)**  $\varepsilon_0 = 500$ , **F)**  $\varepsilon_0 = 1000$ .

La Figura 4 muestra dos tendencias, aumento y disminución de los niveles de producción global de calortropía; la transición poco suave de un comportamiento al otro coincide con los cambios observados de los patrones 3A - 3B a los patrones 3C - 3F. Al analizar las implicaciones sobre la autoorganización y la evolución, se observa que para diferentes puntos en la escala evolutiva dada por el parametro de amplitud de la perturbación, se pueden encontrar diferentes estructuras autoorganizadas que emergen presentando el mismo nivel de disipación, pero siempre a cada una de ellas está asociado un único nivel de disipación. Otra información

valiosa está relacionada con las magnitudes de producción global de calortropía; en este tipo de estructuras estamos mostrando que los niveles de producción de calortropía son comparables en magnitud a los niveles de flujo global de calortropía, situación muy diferente a la que se da en los sistemas de reacción-difusión en medios continuos [18] [19], haciendo de esto una característica termodinámica de estas estructuras estacionarias.



**Figura 4.** Calortropía. La figura muestra los niveles de producción de calortropía para los sistemas bidimensionales de la Fig. 3, a medida que se modifica la amplitud del estímulo aplicado (perturbation  $\varepsilon_0$ ) a la celda ubicada en posición de la mitad. La producción global de calortropía debida a los procesos químicos se calculó utilizando la siguiente expresión:  $\sigma^* = \sigma_{net}/\mathcal{R}$ . Mientras que para calcular la contribución del intercambio de materia a la producción global de calortropía se utilizó la siguiente expresión:  $\phi^* = \phi_{net}/\mathcal{R}$ . Ver ecuaciones 23.

**6.2. Evolución en función de la velocidad de intercambio de materia.** El sistema bidimensional presentado en la sección anterior se estudia ahora para el caso en el cual al sistema en estado global oscilatorio homogéneo ( $f = 0.48$ ) se le aplica una perturbación de amplitud  $\varepsilon = 500$  en la celda de la mitad cuando el tiempo reducido es de  $\tau_0 = 1466$ . La Figura 5 muestra el cambio de la estructura en función del incremento de la velocidad de transferencia de materia de los patrones estacionarios que emergen para un estímulo específico. Cualitativamente no se observan diferencias notorias si no un cambio paulatino en la forma de las estructuras. En la Figura 6 observamos los niveles de producción y flujo global de calortropía asociados a cada estructura; de esta figura notamos nuevamente que las magnitudes son comparables entre los niveles de producción y flujo global de calortropía. Es interesante observar que para

este estudio en particular la producción global de calortropía aumenta de manera continua al incrementar la magnitud de la velocidad de transferencia de masa entre unidades. Caso contrario sucede con los niveles de flujo global de calortropía en los que inicialmente hay un aumento y luego una disminución. Surge como conclusión valiosa de esta sección el que a cada patrón le corresponde un definido nivel de producción global de calortropía, lo que no se puede afirmar para el caso del flujo global de calortropía, donde diferentes patrones pueden llegar a tener niveles similares o iguales en esta cantidad termodinámica.

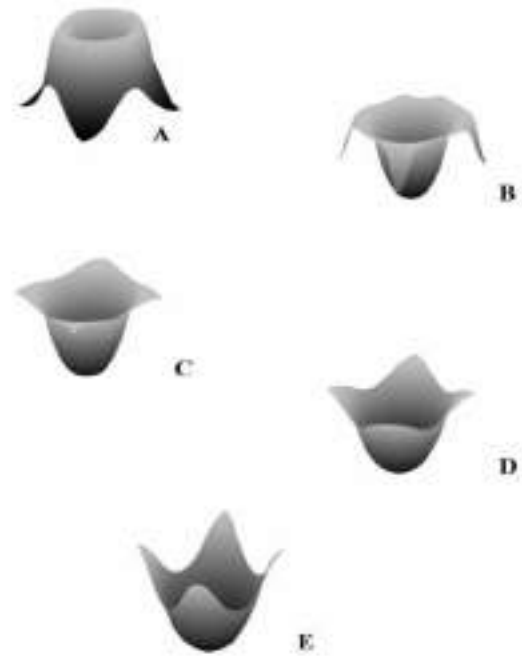
Estos resultados muestran que para este caso existe una relación directa entre la velocidad de producción global de calortropía y el parámetro evolutivo velocidad de intercambio de materia, mientras que, la relación entre el flujo global de calortropía y este parámetro es compleja. En cuanto a la autoorganización y la evolución queremos destacar que en esta escala evolutiva podemos encontrar diferentes estructuras con igual nivel de flujo global de calortropía.

### 6.3. Evolución en función del parámetro dinámico de bifurcación

El sistema bidimensional de Oregonadores acoplados se estudia para el caso en el cual los patrones emergen a partir de una perturbación de amplitud  $\varepsilon = 1$  aplicada en la celda de la mitad cuando el tiempo reducido es igual a  $\tau_0 = 1380$  y la velocidad de transferencia de materia entre unidades es de  $\beta = 22.5$ . La Figura 7 muestra la evolución del patrón generado a medida que se incrementa el parámetro de bifurcación. Es interesante observar que la estructura que evoluciona se encuentra en el centro del *patrón estacionario*, mientras que en su entorno no se observan cambios apreciables. En la Figura 8 observamos el cambio de la producción y flujo global de calortropía. En este caso apreciamos que las magnitudes son comparables aunque menores para el caso del flujo global de calortropía.

También se observa que ambas cantidades termodinámicas se comportan similarmente y con una relación compleja respecto al parámetro de bifurcación.

La Figura 9 muestra los patrones que emergen cuando se aplican de manera simultánea perturbaciones en tres unidades diferentes, la inicial, la de la mitad y la final. Aquí claramente se aprecia que las estructuras que emergen son más ricas en formas. En la Figura 10 apreciamos los niveles de producción y flujo global de calortropía.

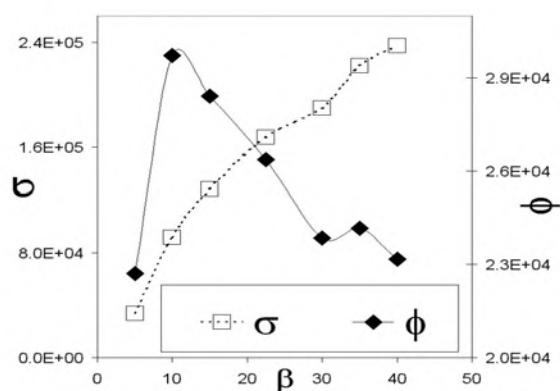


**Figura 5.** Evolución en función del intercambio de materia. La secuencia de imágenes corresponde a la evolución de *Patrones Estacionarios* en función de la velocidad de intercambio de materia  $\beta$ . Las condiciones bajo las cuales se produjo la ruptura de la simetría espacial son las siguientes: Parámetro de bifurcación  $f = 0.48$ , Estímulo aplicado al tiempo 1466 con amplitud  $\varepsilon_0 = 500$ . **A)**  $\beta = 5$ , **B)**  $\beta = 10$ , **C)**  $\beta = 15$ , **D)**  $\beta = 22.5$ , **E)**  $\beta = 40$ .

Aquí lo más notorio es el sustancial incremento en la magnitud de producción global de calortropía respecto a la del flujo global de calortropía. Es evidente que para el caso en el que los patrones evolucionan en función del parámetro dinámico de bifurcación se presenta una relación bastante compleja con las cantidades termodinámicas en estudio. En lo referente a la autoorganización y la evolución, nuevamente observamos que a cada estructura autoorganizada le corresponde un específico nivel de disipación, mientras que es posible encontrar diferentes estructuras con un mismo nivel de disipación.

**6.4. Discusión final y conclusiones.** En este trabajo presentamos una extensión de las investigaciones que hemos desarrollado en el estudio termodinámico de sistemas que exhiben algún tipo de comportamiento complejo [1] [2]. Para esto presentamos una teoría termodinámica de los procesos irreversibles, que nos permite

explorar como se dan los niveles de disipación de materia y energía asociados a estados complejos o autoorganizados. De particular interés resultó trabajar con ensambles discretos que llevan a la formación de estructuras o patrones estacionarios, los cuales resultan ser de relevancia en muchas investigaciones con sistemas biológicos. El tema de la autoorganización, estados de no-equilibrio, orden a través de las fluctuaciones y estructuras disipativas, ha sido ampliamente tratado por Prigogine y colaboradores de la llamada Escuela de Bruselas [10], en el marco de la teoría termodinámica lineal de los procesos irreversibles que se basa en la hipótesis del equilibrio local y de relaciones lineales entre fuerzas y flujos, pero en el caso de las reacciones químicas las ecuaciones constitutivas son no lineales por la ley de acción de masas.



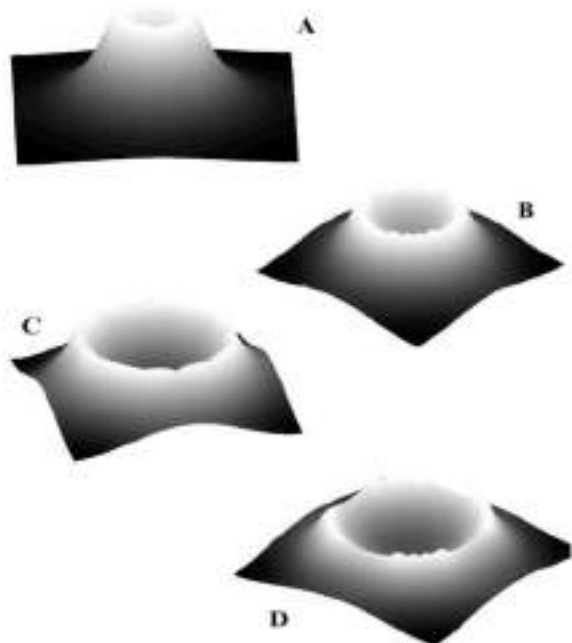
**Figura 6.** Calortropía. La figura muestra los niveles de producción de calortropía para los sistemas bidimensionales de la Fig. 5, a medida que se modifica la velocidad de intercambio de materia ( $\beta$ ). La producción global de calortropía debida a los procesos químicos se calculó utilizando la siguiente expresión:  $\sigma^* = \sigma_{net}/\mathcal{R}$ . Mientras que para calcular la contribución del intercambio de materia a la producción global de calortropía se utilizó la siguiente expresión:  $\phi^* = \phi_{net}/\mathcal{R}$ . Ver ecuaciones 23.

En un trabajo previo en esta dirección B. C. Eu y M. Alghoul [18] analizaron las producciones globales de calortropía, bajo una hipótesis de relación lineal entre fuerzas y flujos, que acompañan la evolución temporal de patrones y cambios de formas, y mostraron que para estas condiciones siempre se viola el criterio evolutivo de la termodinámica lineal de los procesos irreversibles, *teorema de la mínima producción de entropía*. Ahora, con la teoría termodinámica generalizada, se elimina toda aproximación e idealización, con lo cual esperamos aportar a la mejor comprensión de una posible conexión

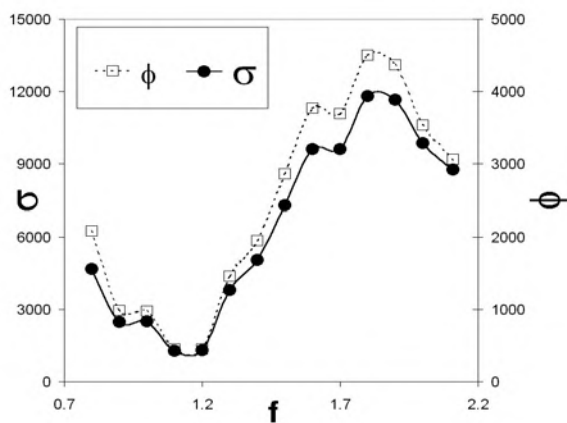
entre la termodinámica y la formación de patrones y su evolución.

Los resultados de esta investigación arrojan las siguientes conclusiones:

1. A partir de estados oscilatorios globalmente homogéneos se pueden obtener *patrones espaciales estacionarios*, los cuales son típicas *estructuras de no-equilibrio*.
2. La forma de los patrones estacionarios depende del parámetro de bifurcación que gobierna la dinámica no-lineal, de la velocidad de transferencia de masa, de la magnitud del estímulo y del número de unidades que lo reciban.
3. Para las estructuras estacionarias formadas, los niveles de producción y flujo global de calortropía son comparables, a diferencia de los sistemas de reacción-difusión en medios continuos. Esto muestra el “costo energético” que tiene que pagar el sistema por mantener dichas estructuras.
4. La relación entre producción y flujo global de calortropía con el parámetro de bifurcación y la magnitud del estímulo resulta compleja, a diferencia de la clara tendencia que se aprecia entre producción global de calortropía y velocidad de transferencia de masa. Esto parece ser por la forma en la que el parámetro  $\beta$  aparece en las ecuaciones evolutivas; de todos modos se requiere un análisis matemático posterior de esta situación.
5. Todos los resultados son consistentes con la segunda ley de la termodinámica en el sentido en que las cantidades obtenidas para producción y flujo global de calortropía son positivas, como esta ley lo demanda.
6. Finalmente hemos dado evidencias de respuesta para la pregunta abierta desde hace tiempo entre la comunidad científica respecto a la posible conexión entre la termodinámica y este tipo de estructuras. Lo primero claramente demostrado es que su evolución esta gobernada por la segunda ley de la termodinámica, como se concluyó anteriormente aunque nuestros resultados muestran que la segunda ley de la termodinámica no tiene un control definido sobre la aparición de las formas y su evolución, evolución entendida en el amplio sentido termodinámico y fisicoquímico.

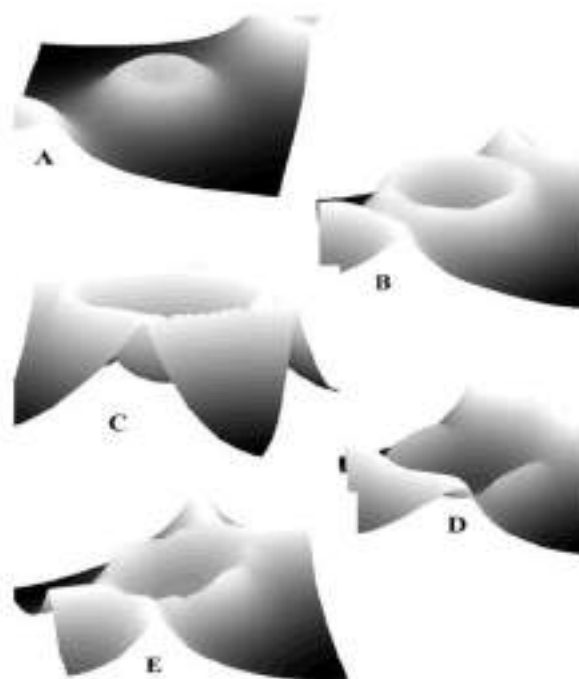


**Figura 7.** Evolución en función del parámetro de bifurcación. Bajo determinadas condiciones físicas se rompe la simetría espacial para dar lugar a un *Patron Estacionario*: velocidad de intercambio de materia  $\beta = 22.5$ , amplitud del estímulo  $Pert(\epsilon_0) = 1.0$  aplicado al tiempo 1380 en la celda ubicada en la posición de la mitad. La secuencia de imágenes muestra como evolucina el patrón a medida que la dinámica del sistema se barre a lo largo del parámetro de bifurcación para valores en la region oscilatoria (véase la fig. 2). **A)**  $f = 1.0$ , **B)**  $f = 1.2$ , **C)**  $f = 1.4$ , **D)**  $f = 1.6$ , **E)**  $f = 1.8$ , **F)**  $f = 2.11$



**Figura 8.** Calortropía. La figura muestra los niveles de producción de calortropía para los sistemas bidimensionales de la Fig.

7, a medida que se modifica que el sistema evoluciona en función del parámetro de bifurcación ( $f$ ). La producción global de calortropía debida a los procesos químicos se calculó utilizando la siguiente expresión:  $\sigma^* = \sigma_{net}/\mathcal{R}$ . Mientras que para calcular la contribución del intercambio de materia a la producción global de calortropía se utilizó la siguiente expresión:  $\phi^* = \phi_{net}/\mathcal{R}$ . Ver ecuaciones 23.

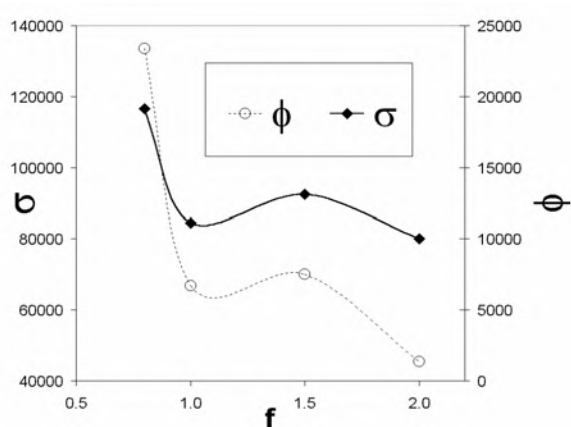


**Figura 9.** Evolución en función del parámetro de bifurcación. Bajo determinadas condiciones físicas se rompe la simetría espacial para dar lugar a un *Patron Estacionario*: velocidad de intercambio de materia  $\beta = 30$ , amplitud del estímulo  $\epsilon_0 = 10.0$  aplicado al tiempo 1380 de manera simultánea en tres celdas ubicadas en la posiciones inicial, mitad y final. La secuencia de imágenes muestra como evolucina el patrón a medida que la dinámica del sistema se barre a lo largo del parámetro de bifurcación para valores en la region oscilatoria (véase la Fig. 2). **A)**  $f = 0.8$ , **B)**  $f = 1.0$ , **C)**  $f = 1.5$ , **D)**  $f = 2.0$ .

### Agradecimientos

Este trabajo se inició durante las visitas que D.B ha realizado al grupo de investigación del profesor B. C. Eu en el Chemistry Department, McGill University. Las visitas a McGill University contaron con el apoyo parcial de la DIB-UN sede Bogotá dentro de su programa *Apoyo a estudios doctorales en el exterior*, año 2000. Agradecemos a M. E. Ossa las discusiones mantenidas sobre las

posibles implicaciones en sistemas biológicos y su valiosa colaboración en el proceso de edición de este documento.



**Figura 10.** La figura muestra los niveles de producción de calortropía para los sistemas bidimensionales de la Fig. 9, a medida que el sistema evoluciona en función del parámetro de bifurcación ( $f$ ). La producción global de calortropía debida a los procesos químicos se calculó utilizando la siguiente expresión:  $\sigma^* = \sigma_{net}/\mathcal{R}$ . Mientras que para calcular la contribución del intercambio de materia a la producción global de calortropía se utilizó la siguiente expresión:  $\phi^* = \phi_{net}/\mathcal{R}$ . Ver ecuaciones 23.

#### BIBLIOGRAFÍA

[1] Barragan, D., Eu, B. C., J. Phys. Chem. B, 2001, **105**, 7104.

- [2] Barragán, D., Eu, B.C., J. Phys. Chem. A, 2002, **106**(6), 988.
- [3] Eu, B. C., J. Phys. Chem., 1999, **103**, 8583.
- [4] Eu, B. C., *Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics*, Wiley, New York, 1992.
- [5] Eu, B. C., Phys. Rev. E, 1995, **51**, 768.
- [6] Eu, B. C., *Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Kluwer, Dordrecht, 1998.
- [7] De Donder, Th., *L’Affinité*, Gauthier-Villars: Paris, 1928.
- [8] Meixner, J. & Reik, H. G., *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse in Handbuch der Physik*, S. Flügge, ed., Springer: Berlin, 1959, Vol. 3.
- [9] Prigogine, I., *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience: New York, 1967, third ed.
- [10] Prigogine, I., Nicolis, G., *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley-Interscience, New York, 1977.
- [11] de Groot, S. R. & Mazur, P., *Nonequilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- [12] Clausius, R., Ann. Phys. (Leipzig) 1865, **125**, 355.
- [13] R. J. Field, R. M. Noyes, J. Chem. Phys., 1974, **60**, 1877.
- [14] R. J. Field, E. Köros, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 1972, **94**, 8649.
- [15] Georgyi, L., Turanyi, T., Field, R. J., J. Phys. Chem. 1990, **94**, 7162.
- [16] Hindmarsh, A. C., *Livermore Solver for Ordinary Differential Equations*, Technical Report No. UCID-3001, Lawrence Laboratory, Livermore, CA, 1972.
- [17] Gear, C. W., *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1971.
- [18] Al-Ghoul, M., Eu, B. C., Physica D, 1996, **90**, 119.
- [19] Al-Ghoul, M., Eu, B. C., Physica D, 1996, **97**, 531.

Recibido el 23 de enero de 2004

Aceptado para su publicación el 29 de marzo de 2004