

Cadenas de Markov para seguimiento de reacciones químicas

A. L. Flores Robles^a, L. Peralta^b, and V. M. Trejos^a

^a*Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Col. Carboneras, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.*

**e-mail: victor_trejos@uaeh.edu.mx*

^b*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, C.U., 04510 CDMX, Mexico.*

Received 20 April 2023; accepted 30 May 2023

La cinética química estudia las reacciones químicas y sus mecanismos de reacción. Estos mecanismos se entienden como una secuencia de pasos elementales para llevar a cabo la reacción química. En el presente trabajo se utiliza un modelo de cadenas de Markov aplicado al modelado de reacciones químicas tales como: reacciones de primer y segundo orden, reacciones competitivas-paralelas, reacciones consecutivas o en serie y reacciones competitivas-consecutivas. Adicionalmente, se incluye una comparación de las soluciones analíticas y numéricas de cada una de las reacciones de interés. En todos los casos se observa una buena concordancia entre los resultados empleando cadenas de Markov, la solución numérica y la solución analítica.

Descriptor: Reacciones químicas; cadenas de Markov.

Chemical kinetics studies chemical reactions and their mechanisms. These kind of mechanisms are understood as a sequence of elementary steps to carry out the chemical reaction. In the present work, a Markov chain model is applied to the modeling of chemical reactions such as 1st- and 2nd-order reactions, competitive-parallel reactions, consecutive or serial reactions, and competitive-consecutive reactions. Additionally, a comparison of the Markov chain model with analytical and numerical solutions is included. In all cases, a good agreement is observed between the results.

Keywords: Chemical reactions; Markov chain.

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFisE.20.020210>

1. Introducción

A principios del siglo pasado el matemático Ruso Andrey Markov creó una nueva rama de la teoría de la probabilidad conocida en nuestros días como cadenas de Markov. La afición de este brillante matemático por la poesía lo llevó a dedicar horas de su vida a analizar los patrones de vocales y consonantes en el poema de Alexander Pushkin titulado “Eugene Onegin”. El análisis que Markov desarrolló no llevó a una mejor apreciación del poema de Pushkin, pero sí permitió que en la teoría de probabilidad se pasara de estudiar eventos aleatorios que son independientes entre sí a cadenas de eventos vinculados entre ellos, donde las predicciones del futuro solo dependen del estado presente de estas cadenas. Este nuevo enfoque permitió el desarrollo de modelos más acertados para distintos fenómenos presentes en muchas áreas de la ciencia tales como biología, física, astronomía, astrofísica, química, investigación de operaciones, economía, comunicaciones, redes informáticas, etc. En ingeniería química, es posible usar cadenas de Markov para modelar reacciones químicas. Una reacción química es producida por colisiones entre especies de igual o distinta naturaleza. Estos procesos que involucran la colisión de muchas partículas requieren la unión de moléculas, lo cual, generalmente se produce de forma impredecible. Por lo tanto, las reacciones químicas pueden ser vistas como un proceso estocástico que, como veremos en el

resto de este trabajo, se comportan como cadenas de Markov (vea, por ejemplo, [1-4]).

En el presente trabajo se relaciona la cinética química con el área estocástica por medio del modelo de cadenas de Markov basado en los modelos propuestos en la literatura [5,6]. Se predice el comportamiento dinámico de las reacciones químicas y se ilustra la validez y versatilidad de los modelos propuestos. Se analizan diferentes sistemas de reacciones químicas y se comparan los resultados con las soluciones analíticas y numéricas del sistema.

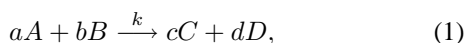
Este manuscrito se encuentra organizado de la siguiente manera. En la Sec. 2. se presentan las definiciones básicas de cinética química como: ecuación estequiométrica, velocidad de reacción, ley de velocidades, y ley de la conservación de la materia. En la Sec. 3 se realiza una breve introducción a las cadenas de Markov a tiempo discreto y se realiza la formulación del modelo. En la Sec. 4, se muestran los resultados para el seguimiento de reacciones químicas tales como: reacciones de primer y segundo orden, reacciones competitivas-paralelas, reacciones consecutivas o en serie y reacciones competitivas-consecutivas. En todos los casos, los resultados obtenidos empleando cadenas de Markov se comparan con las soluciones analíticas y las soluciones numéricas de las ecuaciones diferenciales que describen las reacciones de interés. Finalmente, en la Sec. 5 se presentan algunas conclusiones y perspectivas de este trabajo.

2. Reacciones químicas

La química es el estudio de la materia y los cambios que ocurren en ella. Estos cambios se producen de forma compleja e involucran muchos más fenómenos que sólo la descripción mecánica de partículas químicas que se atraen o repelen en un determinado ambiente. La forma en la que interactúan las partículas químicas y cómo modifican su comportamiento o estructura, se conoce como interacción química. La interacción química es una de los principales objetivos en el área de la química ya que proporciona información acerca de la constitución y estructura de la materia [7,8]. Sin embargo, las teorías propuestas para analizar estas interacciones se basan ampliamente en resultados experimentales que recurren a la teoría cinética química y la termodinámica para brindar una descripción detallada del fenómeno experimental.

La cinética química se encarga de estudiar las velocidades a las que ocurre una reacción química y el mecanismo por el cual los reactivos se convierten en productos. Las reacciones químicas pueden entenderse como un proceso de cambio o evolución de un reactivo para transformarse en una o varias sustancias mediante el reacomodo o redistribución de los átomos y así dar paso a la formación de nuevas moléculas. La representación de una reacción química mediante símbolos químicos que muestra la forma en la que esta sucede se denomina ecuación estequiométrica o ecuación química.

Definición 1. (Ecuación estequiométrica) La ecuación estequiométrica es la forma convencional en la que se representa una reacción química. En general dicha ecuación es de la forma,



donde k es la constante de velocidad, A y B son los reactivos, C y D son los productos y a , b , c , d son los coeficientes estequiométricos.

La ecuación estequiométrica proporciona información acerca de las sustancias químicas que participan en una reacción, sin embargo, por sí sola no muestra suficiente información para entender el mecanismo de la reacción química, es decir, los pasos por los que se concluye. Por lo tanto, existen otras formas de representarlas de tal forma que se pueda entender cuáles son sus componentes. De la cinética química, se define la velocidad de reacción, que corresponde con la velocidad de descomposición o desaparición de un reactivo o la velocidad de formación de un producto.

Definición 2. (Velocidad de reacción) Se define la velocidad de reacción, para cada reactivo y producto en la Ec. (1), como,

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}. \quad (2)$$

La cadena de igualdades (2) representa la velocidad con la que desaparecen los reactivos A , B y la velocidad de formación para los productos C y D . Observe que las velocidades de reacción para los reactivos se encuentran con signo negativo. El signo menos se refiere a que la concentración

irá disminuyendo con el tiempo al ir transformándose en producto. La relación entre velocidad y concentración de reactivos (reactantes) y productos se conoce como ley de velocidad o ecuación de velocidad.

Definición 3. (Ley de velocidades) Para una reacción química en donde se involucran N reactivos, A_1, A_2, \dots, A_N , se define la ecuación de velocidad como,

$$v = k(N) \prod_{i=1}^N C_{A_i}^{n_i},$$

donde $k(N)$ corresponde a la constante de velocidad asociada a la reacción del reactivo para el cual se está considerando la ecuación de velocidad, C_{A_i} es la concentración del i -ésimo reactivo y n_i es el orden de cada reactivo A_i en la reacción.

Las concentraciones de los reactivos desaparecen durante una reacción química o las concentraciones de los productos aparecen, sin embargo, en toda reacción química la masa total en el sistema permanece constante, es decir, la masa consumida de los reactivos es igual a la masa de los productos al final de la reacción química. Este principio se conoce como ley de conservación de la materia.

Definición 4. (Ley de conservación de la materia) Este principio establece que la masa no se crea ni se destruye y, que la masa total de las sustancias involucradas en un cambio físico o químico permanece constante.

3. Cadenas de Markov

Desde que en 1906 el matemático ruso Andrey Markov introdujo el concepto de *Cadenas de Markov* estas se han convertido en una herramienta matemática bastante útil para modelar distintos fenómenos físicos. Esta clase de procesos estocásticos permiten modelar eventos en los que se puede suponer que para predecir el futuro sólo es necesario conocer el presente. La definición formal es la siguiente.

Definición 5. Una cadena de Markov a tiempo discreto es una familia de variables aleatorias $Y_0, Y_1, Y_2, \dots, Y_m, \dots$, definidas en un mismo espacio de probabilidad, que satisfacen la Propiedad de Markov, es decir,

$$\begin{aligned} P(Y_{m+1} = j \mid Y_0 = i_0, Y_1 = i_1, \dots, Y_m = i) \\ = P(Y_{m+1} = j \mid Y_m = i), \end{aligned} \quad (3)$$

para todo $i, j, i_0, i_1, \dots \in \mathcal{S}$, donde \mathcal{S} se denomina el espacio de estados de la cadena.

A la probabilidad $P(Y_{m+1} = j \mid Y_m = i) = P_{ij}$ se le conoce como la probabilidad de transición a un solo paso de que la cadena pase del estado i al estado j . La igualdad (3) significa que la probabilidad de que el sistema o cadena al tiempo $m + 1$ se encuentre en el estado j no depende de toda la historia del proceso, sino únicamente de en donde se encuentre ésta en el tiempo inmediato anterior. Veamos el siguiente ejemplo tomado de la Ref. [9].

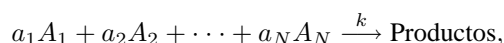
Ejemplo 1. Tres niñas A , B y C se lanzan entre ellas una pelota. A siempre le lanza la pelota a B , B siempre le lanza

la pelota a C y C lanza la pelota a B con probabilidad $1/2$. Si Y_m es la niña que tiene la pelota en el m -ésimo lanzamiento, entonces es claro que Y es una cadena de Markov ya que quien lanza la pelota no está influenciada por quien previamente la tenía. Aquí $S = \{A, B, C\}$

Las reacciones químicas son producidas por la transformación estructural y termodinámica de dos o más especies químicas (denominadas reactivos), en otras sustancias llamadas productos. Dichas reacciones químicas se producen por el encuentro aleatorio de distintas moléculas de la naturaleza. En consecuencia, es posible modelar dichas reacciones a través de cadenas de Markov. En la siguiente sección explicaremos este modelo el cual está basado en las Refs. [1,10].

3.1. Formulación del modelo

Supongamos que en una reacción química se involucran N especies químicas distintas, que se denotan por A_j , con $j = 1, 2, \dots, N$, entonces la ecuación estequiométrica del sistema es la siguiente,



donde, k representa la constante de velocidad, a_i son los coeficientes estequiométricos y A_i es la i -ésima sustancia química. Es decir, la molécula A_i se encuentra en el nivel i , de un total de d niveles, pero al ser involucrada mediante reacciones elementales esta puede cambiar a un nivel distinto, por ejemplo al j . Por tanto, supondremos que la colección de todas las transiciones que la involucran forman una cadena de Markov cuyo espacio de estados es $S = \{1, 2, \dots, d\}$. Es importante identificar cada posible especie química involucrada en la reacción que servirá como los niveles $1, 2, \dots, d$, o estados de la cadena, y de tal manera que el sistema pueda ocupar un sólo estado después de cada transición.

Dado que las probabilidades de transición sólo dependen de i y j , estas pueden ser arregladas en una matriz P , cuya ij -ésima entrada es la probabilidad de transición P_{ij} . Esta matriz es conocida como matriz de probabilidades de transición o matriz de Markov. Para el sistema que reacciona químicamente, la matriz queda determinada de la siguiente forma,

$$P = \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1l} & P_{1d} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2l} & P_{2d} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ P_{l1} & P_{l2} & \dots & P_{ll} & P_{ld} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Notemos que esta matriz satisface dos propiedades, la primera es que cada elemento de la matriz (4) es un número del intervalo $[0, 1]$ y que los elementos de cada fila suman la unidad, esto es,

$$\sum_{j=1}^l P_{ij} + P_{id} = 1, \quad i = 1, 2, \dots, l.$$

Observe que estamos denotando con $l \leq N$ al número de niveles que conforman al espacio de estados hasta llegar al nivel absorbente d . Una vez que una cadena de Markov alcanza un estado y se queda en éste por siempre, decimos que este estado es absorbente, es decir, $P_{dd} = 1$. Desde el punto de vista químico se traduce como que la molécula A_j se ha transformado en un producto y, a menos que la reacción química sea reversible, no hay razón para cambiar a otro nivel, por tal motivo $P_{di} = 0$ para todo $i = 1, 2, \dots, l$.

El objetivo principal es modelar una reacción química analizando las concentraciones de las sustancias químicas involucradas, y en consecuencia, de las transiciones que ocurren en la reacción. Entonces consideraremos una distribución de probabilidad inicial $\phi(0) = [\phi_j(0)]$, donde $\phi_j(0) = P(Y_0 = j)$ con $j \in S$, además note que $\phi_d(0) = 0$. La primera transición en el sistema se identifica con la distribución de la variable Y_1 y se calcula como sigue

$$\phi_j(1) = \sum_{i=1}^d P_{ij}(0, 1)\phi_i(0), \quad j = 1, 2, \dots, l, d.$$

De igual manera obtenemos la $m + 1$ -ésima transición del sistema, $\phi(m + 1)$ y cada entrada del vector se escribe por,

$$\phi_j(m + 1) = \sum_{i=1}^d P_{ij}\phi_i(m), \quad j = 1, 2, \dots, l, d. \quad (5)$$

Lo anterior es una consecuencia de la ecuación de Chapman-Kolmogorov, la cual establece que para cualesquiera enteros $m, n \geq 0$

$$P^{m+n} = P^m P^n,$$

donde la potencia n de la matriz de transición, es decir, P^n indica las probabilidades de transición de la cadena a n pasos. El lector interesado en la teoría relacionada con las cadenas de Markov puede consultar las Refs. [11-13], entre otros. Este modelo de cadenas de Markov se aplica a las reacciones químicas en donde las sustancias involucradas representan los estados de la cadena. Se puede suponer que las reacciones químicas satisfacen las propiedades para ajustarse a un modelo de cadenas de Markov simple considerando que las concentraciones de las sustancias son funciones aleatorias del tiempo. Además, dado que la reacción se encuentra en una determinada sustancia intermedia, la probabilidad de que pase a otra sustancia intermedia únicamente dependerá del estado actual de la reacción y no de todas las sustancias por las que ha pasado.

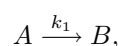
4. Resultados

En esta sección aplicaremos el modelo presentado en la Sec. 3.1. Para este fin, analizaremos los siguientes tipos de reacciones químicas: reacciones de primer y segundo orden, reacciones competitivas-paralelas, reacciones consecutivas o en serie y reacciones competitivas-consecutivas. Ilustraremos

el cambio en las concentraciones de reactivos y productos con respecto al tiempo en una reacción química estableciendo una solución analítica de las ecuaciones diferenciales ordinarias que resultan de las ecuaciones de velocidad. Cuando no sea posible resolver explícitamente estas ecuaciones recurriremos a su resolución numérica. Utilizaremos las cadenas de Markov para modelar el comportamiento de productos y reactivos en la reacción química. Finalmente, en todos los casos las soluciones analíticas y numéricas para cada uno de las reacciones estudiadas son presentadas en el Apéndice A.

4.1. Reacciones de primer orden

En las reacciones de primer orden se da un proceso mediante el cual una molécula A se transforma en una molécula B donde su ecuación estequiométrica viene dada como,



donde k_1 es la constante de velocidad de la reacción. En el contexto de cadenas de Markov la reacción de primer orden se resuelve como: *i*) denotamos a P_{AB} como la probabilidad de que la molécula A se convierta en la molécula B , *ii*) denotamos las transiciones de la cadena de Markov como $\phi(n) = [\phi_j(n)]$, la cual representa el estado de la reacción después de n transiciones, con $j \in S$ y $\phi_j(n) = P(X_n = j)$. Para $t = 1$ consideramos la constante de velocidad $k_1 < 1$, entonces,

$$C_{A_0} - C_A = k_1,$$

donde suponemos que la constante de velocidad k_1 representa la probabilidad con la que decae la concentración de la molécula A durante una unidad de tiempo y el término $(1 - k_1)$ representa la probabilidad con la que la concentración de la molécula A permanece sin cambios. Ahora consideremos que la reacción química es una cadena que puede tomar solo dos estados, es decir, $S = \{A, B\}$ y cuya matriz de probabilidades de transición, P , es la siguiente,

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1 \Delta t & k_1 \Delta t \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Para el caso particular en que $\Delta t = 1$, la molécula A se convierte en la molécula B con una probabilidad k_1 , la molécula A no reacciona con probabilidad $1 - k_1$ y la molécula B se convierte en la molécula A con probabilidad cero o la concentración de la molécula B permanece sin cambios con probabilidad uno. Considerando $k_1 = 0.2$ y las concentraciones moleculares iniciales como la distribución inicial para la cadena de Markov, de la forma,

$$\phi(0) = [1 \quad 0],$$

esto indica que la reacción se encuentra en la molécula A y es posible conocer la concentración de cada molécula involucrada en la reacción, es decir, el estado del sistema después de cada transición. Para la primera transición basta con multiplicar la distribución inicial por la matriz P , tal que,

$$\phi(1) = [1 \quad 0] \times \begin{bmatrix} 0.8 & 0.2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = [0.8 \quad 0.2],$$

para la segunda transición de la reacción,

$$\phi(2) = [0.8 \quad 0.2] \times \begin{bmatrix} 0.8 & 0.2 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = [0.64 \quad 0.36],$$

de manera recursiva se pueden obtener las concentraciones para las moléculas A y B con respecto a cada transición. A lo largo de las iteraciones se puede observar una disminución de la concentración de la molécula A y un aumento de la concentración de la molécula B . La reacción concluye cuando la molécula A se ha consumido por completo. En los casos en que el sistema de ecuaciones diferenciales tiene solución analítica el porcentaje de error se puede calcular como,

$$\%error = \frac{1}{np} \sum_{k=1}^{np} |x_k^{cal} - x_k^{real}| \times 100,$$

donde np son el número de datos, x_k^{cal} y x_k^{real} son las concentraciones del componente k calculado empleando cadenas de Markov y la expresión analítica, respectivamente. El porcentaje de error de la cadena Markov con respecto a la solución analítica dependerá del tamaño de paso de la integración, Δt , y de la magnitud de las constantes de velocidad de la reacción.

En la Fig. 1 se muestra la concentración de A como función del tiempo, t . Se presenta la solución analítica, la solución numérica y la solución empleando cadenas de Markov. En esta figura se observa que para un tamaño de paso en el tiempo de $\Delta t = 1$ y una constante de reacción de $k_1 = 0.1$ el

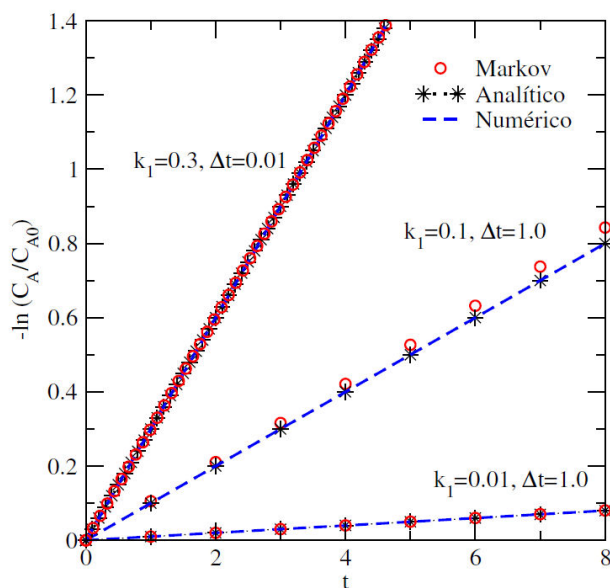


FIGURE 1. Concentración de la especie A como función del tiempo, t , para la reacción $A \rightarrow B$ partiendo de una concentración inicial $C_{A_0} = 1.0$. Los parámetros para los tres casos de estudio fueron: *i*) $k_1 = 0.3$, $\Delta t = 0.01$, *ii*) $k_1 = 0.1$, $\Delta t = 1.0$ y *iii*) $k_1 = 0.01$, $\Delta t = 1.0$.

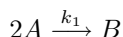
porcentaje de error es de 1.22 % cuando se alcanza un tiempo de reacción de $t = 8$. Si disminuimos el valor de la constante de reacción a $k_1 = 0.01$ manteniendo Δt constante, el error disminuye a 0.019 % al alcanzar el mismo tiempo de reacción. Lo que nos indica que al fijar una escala de tiempo, Δt , constante, el porcentaje de error disminuye a medida que disminuimos el valor de la constante de reacción fijo. De la figura también podemos observar que cuando aumentamos el valor de $k_1 = 0.3$ y disminuimos el tamaño de paso Δt la concordancia con respecto a la solución analítica es muy buena reportando un error menor 0.04 %. Como se puede observar en la Fig. 1 y en cada una de las figuras del manuscrito, nosotros no hemos indicado la unidades de las constantes de reacción, k_i 's debido a que éstas son independientes de las unidades que se escojan para un intervalo de tiempo de la reacción química. Por ejemplo, para una reacción de primer orden la constante de velocidad de la reacción es de 10^8 s^{-1} en un intervalo de tiempo de 1 ns (10^{-9} s) lo cual es equivalente a $k = 0.1$, pero en un intervalo de tiempo de 0.05 ns entonces $k = 0.05$.

4.2. Reacciones de segundo orden

Las reacciones de segundo orden se caracterizan por ser un sistema reaccionante de dos moléculas que pueden ser iguales o diferentes y se combinan para producir una o varias moléculas.

4.2.1. Reactivos iguales

Para las reacciones de segundo orden considerando ambos reactivos iguales, se tiene,



donde k_1 es la constante de velocidad de la reacción. La velocidad con la que desaparece una sustancia química se asemeja con la probabilidad con la que dicha sustancia se transforma durante la reacción. Veamos que para el caso de reacciones químicas de segundo orden con reactivos iguales, la probabilidad de formación para la molécula B , P_{AB} , esta dada por $P_{AB} = k_1 C_A$. Es decir, la molécula B se forma con probabilidad distinta de cero de ambas moléculas de A ; una parte de la molécula B se forma de una cantidad transformada de la molécula A y la otra mitad se forma con la cantidad de sustancia transformada de la restante molécula A . La probabilidad de que la molécula A permanezca sin cambios es $P_{AA} = 1 - k_1 C_A$, que se obtiene de considerar el evento donde ninguna de las dos moléculas de A se transformen en B . Por otra parte, la probabilidad de que la molécula B permanezca sin cambios es 1, ya que químicamente B se reconoce como el producto de la reacción y no necesitamos que cambie a otro estado, en consecuencia, la probabilidad de que B se convierta en la molécula A es nula. Como ya se mencionó en la Sec. 3.1 el estado B de esta cadena de Markov es absorbente. La matriz de probabilidades de transición viene dada como,

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1 C_A \Delta t & k_1 C_A \Delta t \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Nuevamente, para el caso particular de un tamaño de paso, $\Delta t = 1$, dos moléculas de A se convierten en la molécula B con una probabilidad k_1 , la molécula A no reacciona con probabilidad, $1 - k_1$, y la molécula B se convierte en la molécula A con probabilidad cero, es decir, la concentración de la molécula B permanece sin cambios. Considerando $k_1 = 0.1$ y la de la molécula $C_A = 1.0$, tenemos

$$\phi(0) = [1 \quad 0],$$

lo cual indica que la reacción se encuentra en la molécula A y es posible conocer la concentración de A y B después de cada transición. Para la primera transición se tiene que

$$\phi(1) = [1 \quad 0] \times \begin{bmatrix} 0.9 & 0.1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = [0.9 \quad 0.1],$$

para la segunda transición de la reacción

$$\phi(2) = [0.9 \quad 0.1] \times \begin{bmatrix} 0.91 & 0.09 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = [0.819 \quad 0.181],$$

de manera recursiva se pueden obtener las concentraciones para las moléculas A y B con respecto a cada transición. A lo largo de las iteraciones se puede observar como la concentración A disminuye con el tiempo, t .

En la Fig. 2 se muestran los resultados de la solución analítica, solución numérica y el método de cadenas de Markov para la concentración de A como función del tiempo. En esta figura se observa que para valores altos de la constante

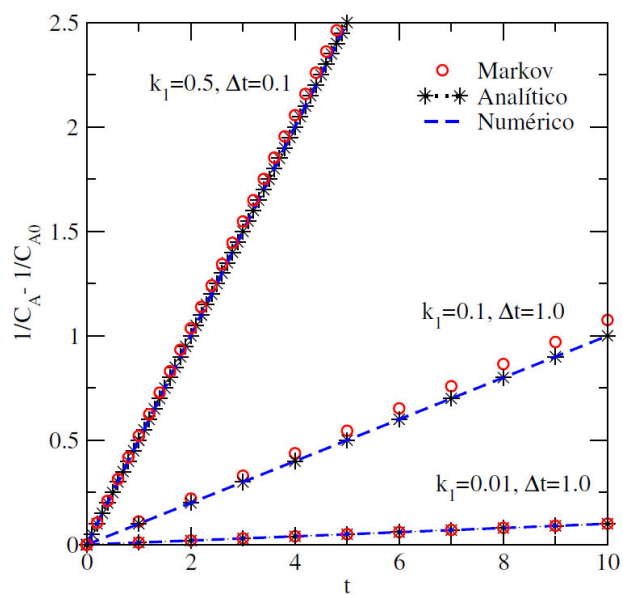
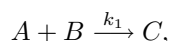


FIGURE 2. Concentración de la especie A como función del tiempo t para la reacción $2A \xrightarrow{k_1} B$ partiendo de una concentración inicial $C_{A0} = 1.0$. Los parámetros para los tres casos de estudio fueron: i) $k_1 = 0.5$, $\Delta = 0.1$, ii) $k_1 = 0.1$, $\Delta = 1.0$ y iii) $k_1 = 0.01$, $\Delta = 1.0$.

de reacción $k_1 = 0.5$ el disminuir el tamaño de paso $\Delta t = 0.1$ mejora la concordancia de la solución con cadenas de Markov con respecto a la solución analítica con un error menor 0.54 %. Adicionalmente, se observa que para un tamaño de paso en el tiempo de $\Delta t = 1$ y una constante de reacción de $k_1 = 0.1$ el porcentaje de error es de 1.59 % cuando se alcanza un tiempo de reacción de $t = 10$. Si disminuimos el valor de la constante de reacción a $k_1 = 0.01$ manteniendo Δt constante el error disminuye a 0.042 % al alcanzar el mismo tiempo de reacción. Para un tamaño de paso, Δt , constante, el porcentaje de error disminuye a medida que disminuimos el valor de la constante de reacción. La solución analítica para esta reacción se presenta en el Apéndice A.

4.2.2. Reactivos diferentes

Para las reacciones de segundo orden en donde los reactivos son distintos la ecuación estequiométrica es de la forma,



donde k_1 es la constante de velocidad de la reacción. Para el caso de reacciones químicas de segundo orden, el modelo de cadenas de Markov será un proceso a tiempo discreto con tres estados, es decir, $S = \{A, B, C\}$. La probabilidad de que la molécula A se transforme en la molécula C es la velocidad con la que desaparece la molécula A , esto es $k_1 C_B$, de donde $P_{AC} = k_1 C_B$. Por otro lado, la formación de la molécula C se lleva a cabo con probabilidad distinta de cero tanto de la molécula A como de B , es decir, que C necesariamente se forma de las dos moléculas, por tanto, $P_{AA} = 1 - k_1 C_B$. La probabilidad de que la molécula A se convierta en la molécula B es nula pues químicamente los dos son reactivos y no es de interés este caso, por tanto, $P_{AB} = 0$. Análogamente, la probabilidad de que la molécula B se transforme es la velocidad con la que desaparece, esto es $k_1 C_A$ por lo que la probabilidad de que se mantenga sin cambios es $P_{BB} = 1 - k_1 C_A$. La probabilidad de que la molécula B se transforme en la molécula A es nula, es decir, $P_{BA} = 0$. La probabilidad de que la molécula B se transforme en la molécula C es $P_{BC} = k_1 C_A$. Finalmente, $P_{CA} = 0$, $P_{CB} = 0$, $P_{CC} = 1$. La matriz de probabilidades de transición es,

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1 C_B \Delta t & 0 & k_1 C_B \Delta t \\ 0 & 1 - k_1 C_A \Delta t & k_1 C_A \Delta t \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (6)$$

Las concentraciones de cada especie con respecto al tiempo se obtienen de iterar la matriz (6).

En la Fig. 3 se muestran los resultados de la solución analítica, solución numérica y el método de cadenas de Markov para la concentración de A como función del tiempo. Como se puede observar en esta figura se analizaron dos casos para la constante de reacción: i.) $k_1 = 0.2$ y ii.) $k_1 = 0.4$ para un tamaño de paso $\Delta t = 0.01$ y concentraciones iniciales $C_{A0} = 1/3$ y $C_{B0} = 2/3$. En ambos casos el porcentaje

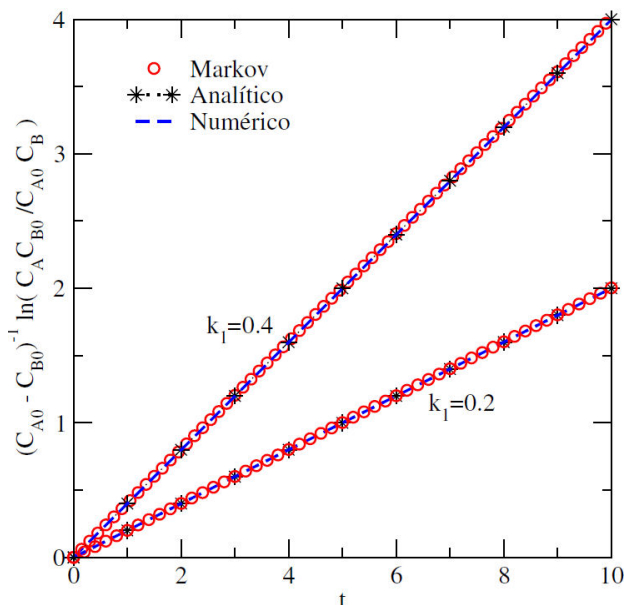
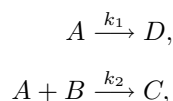


FIGURE 3. Concentración de la especie A como función del tiempo t para la reacción $A + B \xrightarrow{k_2} B$ partiendo de una concentración inicial $C_{A0} = 1/3$ y $C_{B0} = 2/3$. Los parámetros para los dos casos de estudio empleando un $\Delta t = 0.01$, fueron: i) $k_1 = 0.2$ y ii) $k_1 = 0.4$.

de error es inferior al 0.001 % cuando se emplea un tamaño de paso de $\Delta t = 0.01$. Cuando se tienen constantes de reacción con valores altos como es el caso de la Fig. 3 la forma de disminuir el porcentaje de error es emplear tamaños de paso pequeños aunque eso implique un aumento en segundos del tiempo de cómputo. El desarrollo para obtener la solución analítica de las reacciones de segundo orden con reactivos diferentes se muestra en el Apéndice A. Para el caso particular de $C_{A0} = 1/3$, $C_{B0} = 2/3$ y $k_1 = 0.1$ se tiene que la solución analítica es de la forma, $3 \ln(C_B/2C_A) = 0.1t$. En una representación de las concentraciones de A , B y C como función del tiempo, t , se puede observar que las concentraciones de A y B tienen que disminuir a medida que la concentración de C incrementa progresivamente.

4.3. Reacciones competitivas-paralelas

Las reacciones competitivas-paralelas son aquellas en donde los reactivos reaccionan de manera paralela y además las concentraciones de los productos compiten. La reacción química viene dada como



donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de la reacción. Para el caso de reacciones químicas competitivas-paralelas, el espacio de estados del modelo de cadenas de Markov viene dado como: $S = \{A, B, C, D\}$. Por tanto, las probabilidades de transición se obtienen de la siguiente forma. Sabemos que la velocidad con la que decae la concentración de

la molécula A es la probabilidad de que la esta se convierta en el producto D . Para el caso de reacciones químicas paralelas, en la cinética química se sabe que la velocidad con la que desaparece una molécula de la reacción global es la suma de la velocidad con la que desaparece en cada reacción, es decir, para las reacciones competitivas-paralelas la velocidad con la que desaparece la concentración de la molécula A es $k_1 = P_{AD}$ y de la reacción la velocidad con la que desaparece es $k_2 C_B = P_{AC}$, entonces la molécula A desaparece con probabilidad $k_1 + k_2 C_B$ en consecuencia, la probabilidad de que A permanezca sin cambios es, $P_{AA} = 1 - (k_1 + k_2 C_B)$. Por otro lado, la probabilidad de que la molécula B se transforme en el producto C es la velocidad con la que desaparece su concentración, es decir, $P_{BC} = k_2 C_A$ y por tanto la probabilidad de que permanezca sin cambios es, $P_{BB} = 1 - k_2 C_A$. Entonces la matriz de probabilidades de transición se escribe como,

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1 \Delta t - k_2 C_B \Delta t & 0 & k_2 C_B \Delta t & k_1 \Delta t \\ 0 & 1 - k_2 C_A \Delta t & k_2 C_A \Delta t & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Podemos observar que los estados C y D son estados absorbentes por ser químicamente los productos de la reacción global. Las probabilidades de transición P_{AB} , P_{BA} son cero porque químicamente los reactivos no se transforman en los otros reactivos involucrados, además la probabilidad P_{BD} es cero ya que la molécula B no reacciona para producir a la molécula D .

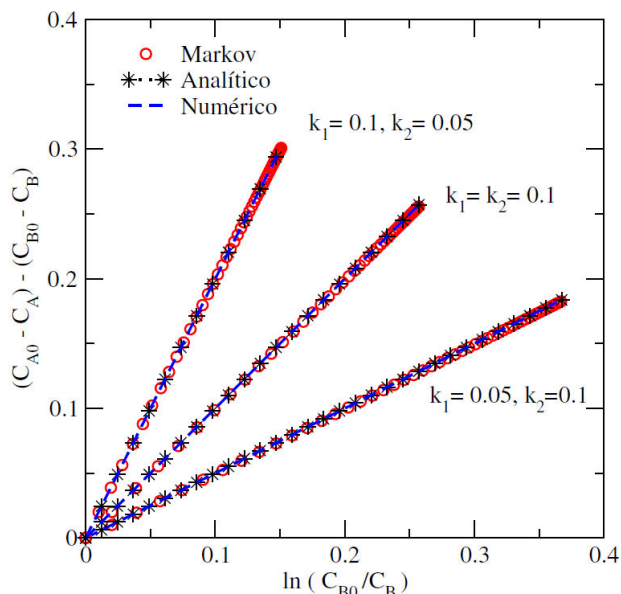
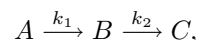


FIGURE 4. Concentración de las especies A y B como función del logaritmo de la concentración de B para las reacciones competitivas-paralelas partiendo de una concentración inicial $C_{A0} = 0.4$ y $C_{B0} = 0.6$. Los parámetros para los tres casos de estudio empleando un $\Delta t = 0.5$, fueron: *i*) $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.05$, *ii*) $k_1 = 0.1$, $k_2 = 0.1$ y *iii*) $k_1 = 0.05$, $k_2 = 0.1$.

En la Fig. 4 se muestran los resultados de la solución analítica, solución numérica y el método de cadenas de Markov para la relación de concentraciones $(C_{A0} - C_A) - (C_{B0} - C_B)$ como función de la relación de concentraciones $\ln(C_{B0}/C_B)$. En esta figura se analizaron tres conjuntos de parámetros para las constantes de reacción k_1 y k_2 empleando un $\Delta t = 0.5$. En los tres casos se observa una excelente concordancia entre los resultados provenientes de las tres metodologías. A diferencia de los casos estudiados anteriormente el aumentar una de las constantes de reacción, no aumenta el porcentaje de error del método de Cadenas de Markov con respecto a la solución analítica. Este efecto se puede entender fácilmente de la matriz de probabilidad (ver Ec. (4.3)) donde al aumentar el valor de una de las constantes de reacción se ve compensado con la disminución de la otra constante de reacción. Es decir, para que el porcentaje de error en las cadenas de Markov aumente ambas constantes tendrían que aumentar lo que también conlleva a un aumento en el tiempo de cómputo. La forma de garantizar porcentajes de error menores al 0.1 % es emplear tamaños de paso, tal que, $k_i^{\max} \Delta t \leq 0.1$, siendo k_i^{\max} el valor más alto de alguna de las dos constantes de reacción. En este caso particular de la Fig. 4 empleamos un tamaño de paso de $\Delta t = 0.5$ lo que nos proporciona en todos los casos porcentajes de error menor al 0.5 % para las constantes de reacción empleadas.

4.4. Reacciones consecutivas o en serie

Las reacciones consecutivas o en serie se describen por su ecuación estequiométrica,



donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de la reacción. El espacio de estados viene dado por $\mathcal{S} = \{A, B, C\}$ donde las probabilidades de transición están dadas por la velocidad con la que decae o desaparece una molécula, entonces para el caso de la molécula A tenemos que la probabilidad de que se transforme en la molécula B es $P_{AB} = k_1$. Observemos que la probabilidad de que molécula A se transforme en la molécula C es posible, sin embargo, esto sólo sucede cuando la molécula A se transforma en B que a su vez produce C , es decir, la velocidad de formación de la molécula C depende de la cantidad de concentración que se ha formado de la molécula B , por tanto $P_{AC} = k_2 C_B$ y la probabilidad de que la molécula A permanezca sin cambios esta dada por $P_{AA} = 1 - k_1 - k_2 C_B$. De igual modo, la probabilidad de que la molécula B se transforme en la molécula C esta dada por $P_{BC} = k_2$ y, en consecuencia, la probabilidad de que la concentración de la molécula B permanezca sin cambios es $P_{BB} = 1 - k_2$.

En este tipo de reacciones no se permite que la molécula B se transforme en la molécula A , por lo tanto $P_{BA} = 0$. Con respecto a las probabilidades de formación de los productos tenemos que la probabilidad de que la molécula C se convierta en alguna de las moléculas A o B es nula, mientras que C es el estado absorbente de la cadena esto es, $P_{CC} = 1$.

La matriz de probabilidades de transición para la Cadena de Markov viene dada como,

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1 \Delta t - k_2 C_A C_B \Delta t & k_1 \Delta t & k_2 C_A C_B \Delta t \\ 0 & 1 - k_2 \Delta t & k_2 \Delta t \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

La matriz (7) nos proporciona la cantidad de concentración de los componentes A , B y C con respecto al tiempo.

En la Fig. 5 se muestran los resultados de la solución analítica, solución numérica y el método de cadenas de Markov para las concentraciones de los componentes A , B y C como función del tiempo t . En esta figura se presentan los perfiles de concentración para el caso de reacciones consecutivas o en serie partiendo de concentraciones iniciales: $C_{A0} = 1.0$, $C_{B0} = 0.0$ y constantes de velocidad $k_1 = 0.4$, $k_2 = 0.05$ para un tamaño de paso de $\Delta t = 0.1$. Este tipo de reacciones es uno de los casos de estudio más interesantes en el campo de la cinética química porque empleando el método del factor integrante se puede encontrar una solución analítica para las concentraciones de los componentes A , B y C como función del tiempo. Como se puede observar en la Fig. 5 la concordancia entre el método de cadenas de Markov y la solución analítica es muy buena con porcentajes de error de 0.39 % para C_A , 0.90 % para C_B y 1.18 % para C_C para un tiempo total de reacción de $t = 24$. Estos resultados en los porcentajes de error se pueden explicar desde la matriz de probabilidades la cual puede arrojar resultados más precisos en la medida en que la descripción de aparición o desaparición de un reactivo o producto sea más acertada.

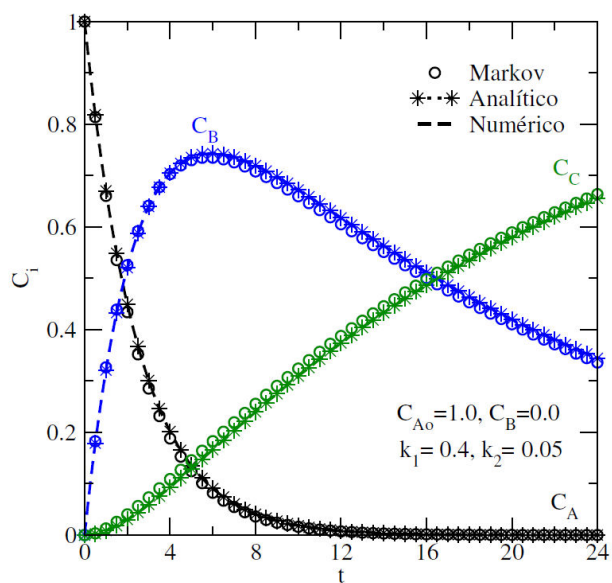
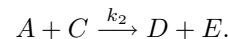
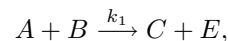


FIGURE 5. Concentración de las especies A , B y C como función del tiempo, t , para las reacciones consecutivas o en serie partiendo de una concentración inicial $C_{A0} = 1.0$ y $C_{B0} = 0.0$. Los parámetros empleados fueron: $\Delta t = 0.1$, $k_1 = 0.4$ y $k_2 = 0.05$.

4.5. Reacciones competitivas-consecutivas

Las reacciones competitivas-consecutivas se describen por la ecuación estequiométrica de la forma



En este tipo de reacciones químicas el modelo con cadenas de Markov a tiempo discreto toma el conjunto de estados $\mathcal{S} = \{A, B, C, D, E\}$. Entonces podemos obtener, las probabilidades de transición de la siguiente manera. Las moléculas C y E se forman de la desintegración de A y B , entonces la probabilidad con la que A se transforma en C es $P_{AC} = (1/2)k_1 C_B$. La molécula A reacciona químicamente con la molécula C para producir las moléculas D y E , entonces la probabilidad de que A se transforme en D es $P_{AD} = (1/2)k_2 C_C$. La formación de la molécula E se lleva a cabo en ambas reacciones, en consecuencia, tenemos que $P_{AE} = (1/2)(k_1 C_B + k_2 C_C)$. Además, sabemos que los reactivos A y B químicamente no se pueden transformar en sí mismos, entonces $P_{AB} = 0$. Por otro lado, la molécula B en conjunto con la molécula A reaccionan químicamente para producir C y E , entonces la probabilidad de que B se convierta en C es $P_{BC} = (1/2)k_1 C_A$ y como químicamente B no produce D entonces $P_{BD} = 0$. La concentración de B produce E , pero la probabilidad de que E se forme depende tanto de A como de B entonces $P_{BE} = (1/2)k_1 C_A$. La probabilidad de que la molécula B permanezca sin cambios es $P_{BB} = 1 - k_1 C_A$. La especie C reacciona químicamente para producir D y E pero estos se producen de la descomposición de ambos reactivos de modo que $P_{CD} = (1/2)k_2 C_A$ y $P_{CE} = (1/2)k_2 C_A$. Además $P_{CA} = P_{CB} = 0$ pues químicamente la probabilidad de que C como un reactivo se transforme en otro de los reactivos involucrados en la reacción competitiva-consecutiva es nula y la probabilidad de que la molécula C permanezca sin cambios es $P_{CC} = 1 - k_2 C_A$. Finalmente, la matriz de probabilidades de transición se puede escribir como,

$$P = \begin{bmatrix} A & B \\ O & I \end{bmatrix},$$

donde

$$A = \begin{bmatrix} 1 - k_1 C_B \Delta t - k_2 C_C \Delta t & 0 & k_1 C_B \Delta t / 2 \\ 0 & 1 - k_1 C_A \Delta t & k_1 C_A \Delta t / 2 \\ 0 & 0 & 1 - k_2 C_A \Delta t \end{bmatrix},$$

$$B = \begin{bmatrix} k_2 C_C \Delta t / 2 & (k_1 C_B \Delta t + k_2 C_C \Delta t) / 2 \\ 0 & k_1 C_A \Delta t / 2 \\ k_2 C_A \Delta t / 2 & k_2 C_A \Delta t / 2 \end{bmatrix},$$

O es la matriz de ceros de tamaño 2×3 y I es la matriz identidad de tamaño 2×2 .

En la Fig. 6 se muestran los resultados de la solución analítica, solución numérica y el método de cadenas de Markov para las concentraciones de los componentes A , B , C ,

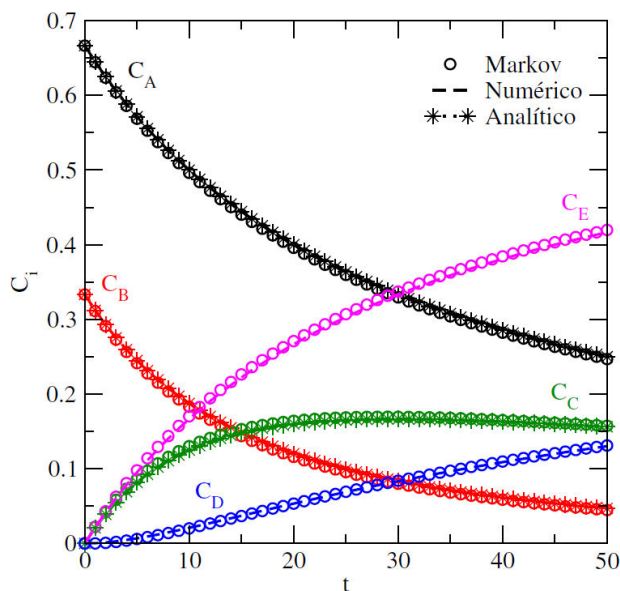


FIGURE 6. Concentración de las especies A , B , C y D como función del tiempo, t , para las reacciones competitivas-consecutivas partiendo de una concentración inicial $C_{A0} = 2/3$ y $C_{B0} = 1/3$. Los parámetros empleados fueron: $\Delta t = 1$, $k_1 = 0.1$ y $k_2 = 0.05$.

D y E como función del tiempo t . En este caso los parámetros empleados para las concentraciones iniciales de A y B , así como las constantes de reacción k_1 y k_2 cumplen con las condiciones que $C_{A0} = 2C_{B0}$ y $k_1/k_2 = 2$. Estas condiciones particulares garantizan que se puedan obtener soluciones analíticas para las concentraciones de los componentes A , B y C . De la Fig. 6 se observa que la concordancia entre el método de cadenas de Markov y la solución analítica es excelente con porcentajes de error de 0.35 % para C_A , 0.33 % para C_B , y 0.31 % para C_C para un tiempo total de reacción de $t = 50$. Aunque el mecanismo de las reacciones competitivas-consecutivas no es tan complejo, la cinética de la reacción es razonablemente compleja porque involucra el seguimiento de la concentración de cinco componentes con respecto al tiempo. En particular este caso de estudio revela las capacidades del método de cadenas de Markov para el estudio del curso de reacciones complejas.

Para el caso de reacciones competitivas-consecutivas, el método de cadenas de Markov es computacionalmente menos costoso que la solución numérica de las ecuaciones diferenciales acopladas que describen la reacción. En una computadora Intel Core i7-8565U CPU 1.80GHzx8, 16 GB RAM, para un tamaño de paso de $\Delta t = 1.0$ el método de cadenas de Markov tarda en 0.0804 segundos en encontrar la solución contra 0.131 segundos que tarda la solución numérica en un intervalo de integración desde $t_0 = 0$ hasta $t = 50$. Para el mismo intervalo de integración y un tamaño de paso de $\Delta t = 0.001$ el método numérico tarda 0.305 segundos y el método de cadenas de Markov tarda 0.070 segundos. Estos tiempos de integración no constituyen una diferencia significativa en el tiempo de cómputo de ambos métodos. En términos generales, se pueden encontrar pequeñas diferencias en

los tiempos de cómputo de ambas metodologías cuando se cambia el tamaño de paso del parámetro de integración y la precisión con respecto a la solución analítica sigue siendo idéntica.

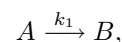
5. Conclusiones

En este trabajo hemos ilustrado como un modelo determinista puede ser trabajado por medio de herramientas extraídas de la teoría de procesos estocásticos. Lo atractivo de este enfoque queda perfectamente ilustrado cuando las ecuaciones diferenciales ordinarias (EDOs) que gobiernan las reacciones químicas no tienen una solución analítica explícita. En efecto, bajo ciertas hipótesis y para determinado tipo de reacciones químicas, el modelo de cadenas de Markov evita el problema de resolver analíticamente EDOs, en vez de esto, se calculan las potencias de una matriz estocástica y por medio de la ecuación definida en Ec. (5) se calcula la concentración de especies químicas como función del tiempo. Además, el producto de matrices de probabilidades de transición es mucho más fácil de implementar que los métodos numéricos tradicionales utilizados para la solución de EDOs. Para el estudio de reacciones más complejas, como las reacciones reversibles, el tamaño de la matriz de probabilidad aumenta considerablemente de acuerdo al número de reacciones consecutivas involucradas en el sistema físico. Adicionalmente, la matriz de probabilidad suele tomar una forma tridiagonal (ver por ejemplo Ref. [14]) que permite que los tiempos de cómputo sean comparables con respecto a la solución numérica del sistema de ecuaciones diferenciales. Este tipo de sistemas son de gran interés en la industria química y serán objeto de estudio en futuros trabajos de nuestro laboratorio. Finalmente, en nuestro grupo de investigación esperamos seguir haciendo avances en este área del conocimiento y abordar el estudio de reacciones múltiples complejas y de sistemas de reacciones múltiples en bioreactores [15,16], empleando cadenas de Markov.

Apéndice A.

A.1 Reacciones de primer orden

Su ecuación estequiométrica viene dada como,



donde k_1 es la constante de velocidad de la reacción. Su ecuación de velocidad es de la forma,

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A, \quad 0 \leq t \leq t_f, \quad C_A(0) = C_{A0}, \quad (\text{A.1})$$

donde C_A es la concentración del componente A , C_{A0} es la concentración inicial de A , t es el tiempo y t_f es el tiempo final de la reacción. La solución analítica de la Ec. (A.1) viene dada como,

$$\ln \left(\frac{C_A}{C_{A0}} \right) = -k_1 t.$$

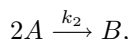
La Eq. (A.1) se puede resolver numéricamente como un problema de valor inicial para una ecuación diferencial ordinaria empleando el método convencional Runge-Kutta.

A.2 Reacciones de segundo orden

Para el caso de reacciones de segundo orden tenemos dos tipos de reacción una en la que partimos de reactivos iguales y otra en la que los reactivos iniciales son diferentes.

A.2.1 Reactivos iguales

Para las reacciones de segundo orden considerando ambos reactivos iguales, se tiene,



donde k_2 es la constante de velocidad de la reacción. Su ecuación de velocidad es de la forma,

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A^2, \quad 0 \leq t \leq t_f, \quad C_A(0) = C_{A_0}, \quad (\text{A.2})$$

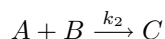
donde C_A es la concentración del componente A , C_{A_0} es la concentración inicial de A para el tiempo $t = 0$. La solución analítica de la Ec.(A.2) viene dada como,

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 t.$$

La solución numérica de la Ec.(A.2) se puede realizar empleando un método Runge-Kutta.

A.2.2 Reactivos diferentes

Para las reacciones de segundo orden donde los reactivos son distintos la ecuación estequiométrica es,



donde las ecuaciones de velocidad para A y B son de la forma,

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_2 C_A C_B, \quad C_A(0) = C_{A_0}, \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2 C_A C_B, \quad C_B(0) = C_{B_0}, \quad (\text{A.4})$$

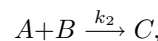
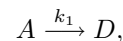
donde C_A y C_B son las concentraciones de los componentes A y B , respectivamente, en un intervalo $0 \leq t \leq t_f$. La solución analítica de las Ecs. (A.3) y (A.4) se realiza empleando el método de separación de variables, tal que,

$$(C_{A_0} - C_{B_0})^{-1} \ln \left(\frac{C_{A_0} C_B}{C_{B_0} C_A} \right) = k_2 t.$$

La solución numérica es un problema de valores iniciales que se puede aproximar empleando el método de Runge-Kutta.

A.2.3 Reacciones competitivas-paralelas

Las reacciones competitivas-paralelas vienen dada como,



donde k_1 y k_2 son las constantes de velocidad de la reacción. Las ecuaciones de velocidad se escriben como,

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A - k_2 C_A C_B, \\ \frac{dC_B}{dt} &= -k_2 C_A C_B, \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_2 C_A C_B, \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_1 C_A, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

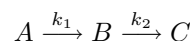
donde C_i es la concentración del componente $i = A, B, C, D$ en el intervalo $0 \leq t \leq t_f$ con condiciones iniciales $C_i(0) = C_{i0}$. Reacomodando las expresiones e integrando tenemos,

$$(C_{A_0} - C_A) - (C_{B_0} - C_B) = \frac{k_1}{k_2} \ln \left(\frac{C_{B_0}}{C_B} \right).$$

La solución numérica de las Ecs. (A.5) se puede obtener empleando un método de Runge-Kutta.

A.2.4 Reacciones consecutivas o en serie

Las reacciones consecutivas se describen por su ecuación estequiométrica,



donde k_1 y k_2 son constantes de velocidad. Las ecuaciones cinéticas para la reacción consecutiva o en serie, vienen dadas como,

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A, & C_A(0) &= C_{A_0}, \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A - k_2 C_B, & C_B(0) &= C_{B_0}, \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_2 C_B, & C_C(0) &= C_{C_0}. \end{aligned}$$

donde C_i es la concentración del componente $i = A, B, C$ en el intervalo $0 \leq t \leq t_f$ con condiciones iniciales $C_i(0) = C_{i0}$. Reacomodando las expresiones e integrando tenemos,

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t}.$$

donde empleando factor integrante se obtiene la concentración de la molécula B , tal que,

$$C_B = k_1 C_{A_0} \left[\frac{1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right].$$

Para conocer la concentración de la molécula C empleamos la estequiometría de la reacción que relaciona las concentraciones de los reactantes,

$$C_{A_0} = C_A + C_B + C_C,$$

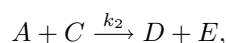
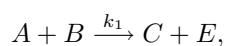
con esta relación y sustituyendo los resultados obtenemos,

$$C_C = C_{A_0} \left[1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right].$$

La solución numérica de una reacción consecutiva puede analizarse por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. Por tanto, la solución numérica de dicho sistema se puede aproximar empleando el método de Runge-Kutta. Entonces, con concentración inicial $C_{A_0} = 1$ para el reactivo A , considere las velocidades de reacción $k_1 = 0.2$, $k_2 = 0.05$ y $0 \leq t \leq 25$.

A.2.5 Reacciones competitivas-consecutivas

Las reacciones competitivas-consecutivas se describen por la ecuación estequiométrica de la forma,



donde k_1 y k_2 son constantes de velocidad. Las ecuaciones cinéticas para la reacciones competitivas-consecutivas vienen dadas como,

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C, & C_A(0) &= C_{A_0}, \\ \frac{dC_B}{dt} &= -k_1 C_A C_B, & C_B(0) &= C_{B_0}, \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C, & C_C(0) &= C_{C_0}, \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_2 C_A C_C, & C_D(0) &= C_{D_0}, \\ \frac{dC_E}{dt} &= k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_C, & C_E(0) &= C_{E_0}, \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

donde C_i es la concentración del componente $i = A, B, C$ en el intervalo $0 \leq t \leq t_f$ con condiciones iniciales $C_i(0) =$

C_{i0} . El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias dada por la Ec. (A.6) se puede resolver analíticamente para el caso particular en que $C_{A_0} = 2C_{B_0}$ y $k_1/k_2 = 2$. Se obtienen las siguientes expresiones,

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + k_2 C_{A_0} t},$$

donde podemos encontrar la concentración de B , como,

$$C_B = \frac{C_{B_0}}{(1 + k_2 C_{A_0} t)^2}.$$

Ahora que conocemos la concentración en el tiempo de los reactivos A y B , obsérvese que de la ley de balance de la materia se tiene la siguiente relación,

$$C_A - 2C_B - C_C = C_{A_0} - 2C_{B_0} - C_{C_0},$$

con condiciones iniciales $C_{C_0} = 0.0$, entonces

$$C_C = \frac{C_{A_0}^2 k_2 t}{(1 + k_2 C_{A_0} t)^2}.$$

La solución numérica de las reacciones competitivas-consecutivas pueden analizarse por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. Por tanto, la solución numérica de dicho sistema se puede aproximar empleando el método de Runge-Kutta.

Agradecimientos

V.M.T. agradece a la Secretaría de Educación Pública de México (SEP) por la financiación y apoyo a través del programa PROMEP (México), UAEH-PTC-831, (“Apoyo a Profesores con Perfil Deseable”). V.M.T. también agradece a la Universidad Complutense de Madrid y a la Asociación Universitaria Iberoamericana de Postgrado (AUIP) por el soporte financiero a través del programa “Becario Movilidad CUMex-AUIP 2023”.

1. A. Tamir, *Applications of Markov Chains in Chemical Engineering*. Elsevier Science, 1998.
2. W. Pippel and G. Philipp, Utilization of markov chains for simulation of dynamics of chemical systems, *Chemical engineering science* **32** (1977) 543, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(77\)87012-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(77)87012-7)
3. W. Pippel *et al.*, An improved approach of simulating chemical reactions by a markov-chain cell model., 1977.
4. F. D. Antia and S. Lee, The effect of stoichiometry on markov chain models for chemical reaction kinetics, *Chemical engineering science*, **40** (1985) 1969, [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(85\)80135-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(85)80135-4)
5. M. G. M. Miguel and S. J. Formosinho, Markov chains for plotting the course of complex reactions, *J. Chem. Educ.* **56** (1982) 582, <https://doi.org/10.1021/ed056p582>
6. S. T. Chou, L. T. Fan, and R. Nassar, Modeling of complex chemical reactions in a continuous-flow reactor: Markov chain approach, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 43, pp. 2807–2815, 1988. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80024-1](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80024-1)
7. B. W. Pfennig, *Principles of Inorganic Chemistry*. (Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015).
8. G. W. Daub and W. S. Seese, *Química*. (Edo. de México: Prentice Hall, 2005).

9. L. Blanco Castañeda, V. Arunachalam, and S. Dharmaraja, *Introduction to probability and stochastic processes with applications*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2012. With a foreword by Alagar Rangan. <https://doi.org/10.1002/9781118344972>
10. M. d. G. M. Miguel and S. J. Formosinho, Markov chains for plotting the course of complex reactions, *Journal of Chemical Education* **56** (1979) 582.
11. J. R. Norris, *Markov chains*, vol. 2 of *Cambridge Series in Statistical and Probabilistic Mathematics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1998. Reprint of 1997 original.
12. R. P. Dobrow, *Introduction to stochastic processes with R*. (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2016). <https://doi.org/10.1002/9781118740712>
13. L. Rincón, *Introducción a los procesos estocásticos*. (Ciudad de México: Facultad de Ciencias, UNAM, 2012).
14. J. A. E. L. Carrillo, J. B. Clempner, and A. S. Poznyak, Optimization problems in chemical reactions using continuous-time Markov chains, *J. Math. Chem.* **54** (2016) 1233 <https://doi.org/10.1007/s10910-016-0620-0>
15. V. M. Trejos, J. F. Alzate, and M. A. Gómez, Descripción matemática y análisis de estabilidad de procesos fermentativos, *Dyna*, **76** (2009) 111.
16. A. M. Alzate-Ibañez, C. Ocampo-Martinez, C. A. C. Alzate, and V. M. Trejos, Risk index to monitor an anaerobic digester using a dynamic model based on dilution rate, temperature, and ph, *Nonlinear Engineering* **9** (2020) 5, <https://doi.org/10.1515/nleng-2018-0055>