

Una aproximación del criterio evolutivo de prigogine a sistemas químicos

J.M. Nieto-Villar*, E. Izquierdo-Kulich, R. Quintana y J. Rieumont
 Departamento de Química-Física, Cátedra Química M.V. Lomonosov,
 Facultad de Química y Grupo de Sistemas Complejos H. Poincaré,
 Facultad de Física, Universidad de La Habana, La Habana 10400 Cuba,
 *e-mail: nieto@fq.uh.cu

Received 30 April 2013; accepted 20 June 2013

Se ilustra el criterio evolutivo de Prigogine para estados de no-equilibrio en sistemas de reacción química. Se muestra como para modelos no-lineales de reacciones químicas, la producción de entropía por unidad de tiempo, en función de los parámetros de control, es de hecho una función de Lyapunov, lo cual constituye un criterio evolutivo en la región no-lineal, y a su vez asegura la estabilidad global. Finalmente, se mostró que para valores fijos de los parámetros de control, el estado dinámico correspondiente del sistema exhibe un valor mayor de producción de entropía por unidad de tiempo, lo cual puede considerarse de hecho una extensión del principio no variacional de máxima entropía.

Descriptores: Termodinámica de procesos irreversibles; termodinámica entropía; evolución.

Prigogine's evolution criterion is illustrated non-linear state nonlinear state in chemical reaction systems. It was proved that how at least in chemical reactions; the entropy production per unit time accords to the control parameters is in fact a Lyapunov function. This is indeed an evolution criterion in the nonlinear region and also the global stability is properly assured. Finally, it was shown that for fixed values of the control parameters, the system corresponding dynamical state exhibits a higher value of the entropy production per unit time, which can be considered in fact, an extension of the non-variational principle of maximum entropy.

Keywords: Irreversible thermodynamics; entropy thermodynamics; evolution.

PACS: 05.70.Ln; 05.70.-a; 87.23.-n

La termodinámica, en particular la segunda ley, ya en su formulación clásica, es la única teoría física que proporciona un criterio evolutivo y único de la irreversibilidad para los procesos macroscópicos de los sistemas naturales [1]. Una extensión fuera del equilibrio del criterio evolutivo fue elaborada por Prigogine, inicialmente en la llamada región lineal y posteriormente en la no-lineal de los procesos irreversibles [2], conocido como “criterio general de evolución”.

A pesar de que dicho criterio la práctica ha demostrado que es extensible para diversos tipos de sistemas, formalmente adolece de limitaciones, por una parte, de no ser estrictamente un potencial [2], y por otra, de no tener generalidad como principio extremal.

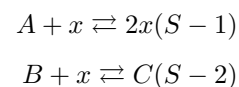
No obstante de los numerosos esfuerzos, muchos de ellos usando las reacciones químicas como modelos, hechos en dicha dirección [3-10] sigue siendo en la actualidad un problema no resuelto y objeto aún de interpretaciones incorrectas y de especulaciones sobre su verdadero alcance. Un debate crítico en la literatura puede verse por ejemplo en [11].

El objetivo de esta comunicación es ilustrar el criterio evolutivo [2], por una parte como un principio extremal y por otra, como criterio del llamado de “principio de máxima entropía” [12], en sistemas químicos.

Las reacciones químicas constituyen un caso ideal para exponer estas ideas, ya que las mismas pueden ocurrir cerca o lejos del equilibrio termodinámico y no existen relaciones lineales entre el flujo generalizado, la velocidad de reacción $d\xi/dt \equiv \dot{\xi}$, y la fuerza generalizada la afinidad $(1/T)A$.

Además, las reacciones químicas exhiben una amplia gama de complejidad [13].

De cara a mostrar el empleo de la velocidad de producción de entropía como criterio evolutivo y a su vez como un principio extremal, se toma como ejemplo una red no-lineal de reacciones químicas, modelo propuesto por Schlögl [14], tal que,



El paso (S-1) es un paso auto-catalítico y típicamente no-lineal. La afinidad de cada uno de los pasos del modelo de Schlögl (S) en función del grado de avance de la reacción ξ [1] se expresa como

$$A_1 = A_{0(1)} - RT \ln \frac{\xi^2}{A(1 - \xi)},$$

$$A_2 = A_{0(2)} - RT \ln \frac{1}{(B - B\xi)} \quad (1)$$

De forma análoga, se procede con la velocidad de reacción de cada uno de los pasos y tomando por simplicidad todas las constantes de velocidad del modelo igual a la unidad, tal que,

$$\dot{\xi}_1 = A(1 - \xi) - \xi^2,$$

$$\dot{\xi}_2 = B(1 - \xi) - 1; \quad (2)$$

Donde A, B se toman constantes y representan los parámetros de control del sistema [15]. La velocidad de producción de entropía viene dada por,

$$\dot{S}_i = \sum_k \frac{1}{T} A_k \dot{\xi}_k \tag{3}$$

Sustituyendo las formulas (1) y (2) en (3), y tomando por simplicidad y sin pérdida de generalidad: $R = 1, A_{0(1)} = A_{0(2)} = 1$; se tiene,

$$\begin{aligned} \dot{S}_i &= \left(1 - \ln \frac{\xi^2}{A(1-\xi)} \right) (-\xi^2 - A\xi + A) \\ &+ \left(1 - \ln \frac{1}{(B - B\xi)} \right) (B - B\xi - 1) > 0 \end{aligned} \tag{4}$$

La fórmula (4) es definida positivamente en virtud de la Segunda Ley; al tomar la derivada Euleriana de (4) se observa que:

$$\frac{d\dot{S}_i}{dt} = \sum_k \frac{\partial \dot{S}_i}{\partial \xi} \dot{\xi}_k \leq 0; \tag{5}$$

Si se escribe la fórmula (4) en función de los parámetros de control del sistema, se puede demostrar que la velocidad de producción de entropía es de hecho una función de Lyapunov [16] lo que asegura a su vez la estabilidad global del sistema, así tenemos que:

$$\dot{S}_i = f(\Omega) > 0 \tag{6}$$

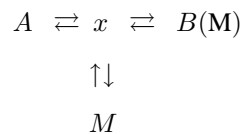
Donde Ω representa el vector de los parámetros de control del sistema (en nuestro caso A, B). Al tomar la derivada Euleriana de (6) se tiene que:

$$\begin{aligned} \frac{d\dot{S}_i}{dt} &= \frac{\partial \dot{S}_i}{\partial \Omega} \frac{d\Omega}{dt} \leq 0, \\ \frac{d\dot{S}_i}{dt} &= \left(\frac{\partial \dot{S}_i}{\partial A} \right)_{B\xi} \frac{dA}{dt} + \left(\frac{\partial \dot{S}_i}{\partial B} \right)_{A\xi} \frac{dB}{dt} \leq 0; \end{aligned} \tag{7}$$

Los coeficientes $\left(\frac{\partial \dot{S}_i}{\partial A} \right)_{B\xi}$, $\left(\frac{\partial \dot{S}_i}{\partial B} \right)_{A\xi}$ de la fórmula (7) son ambos positivos (ver relación (4)), mientras que tanto dA/dt como dB/dt son negativos ya que representan las tasas de disminución de los reaccionantes. De esta forma vemos como la velocidad de producción de entropía (fórmula (3)), en los sistemas químicos es una función de Lyapunov [17], asegurando por una parte la existencia de un criterio evolutivo en la región no-lineal de los procesos irreversibles, y por otra, la estabilidad global.

Finalmente, para ilustrar el empleo de la velocidad de producción de entropía, como una forma del llamado “principio de máxima entropía”, se toma una red de reacciones químicas, donde se introduce una sustancia M (auto-catálisis), tomada como parámetro de control, que en el proceso

de conversión de la especie A incrementa el rendimiento de B [2], tal que



La velocidad de producción de entropía viene dada por

$$\begin{aligned} \dot{S}_i &= A \ln \frac{A}{x} - B \ln \frac{1}{B} x - M \ln \frac{1}{M} x \\ &- x \ln \frac{A}{x} + x \ln \frac{1}{B} x + x \ln \frac{1}{M} x; \end{aligned} \tag{8}$$

Reescribiendo (8) en función del grado de avance se tiene que

$$\dot{S}_i = \left(\ln \left(-\frac{1}{M} (\xi - 2M) \right) + \ln \frac{M}{\xi} \right) (M - \xi) \tag{9}$$

En la Fig. 1 se muestra la dependencia de \dot{S}_i vs. ξ (fórmula (9)) para diferentes valores de concentraciones fijas de M . Según se aprecia, \dot{S}_i es mayor a mayor concentración de M .

De esta forma, podemos resumir diciendo, por una parte, que la velocidad de producción de entropía, constituye un criterio general evolutivo, que como principio extremal, es una función de Lyapunov, al menos en reacciones químicas.

Por otra, se mostró que para valores fijos de los parámetros de control M (sistema M) el estado dinámico correspondiente del sistema exhibe un valor mayor de producción de entropía por unidad de tiempo, lo cual puede considerarse de hecho una extensión del principio no variacional de máxima entropía.

Este resultado, puede ser de hecho una manifestación del “principio de máxima entropía”, el cual lo hemos empleado como postulado:

Para seleccionar en un mecanismo de una red compleja de reacciones químicas, como la reacción de Belousov-Zhabotinsky [7,12] los pasos fundamentales del mismo.

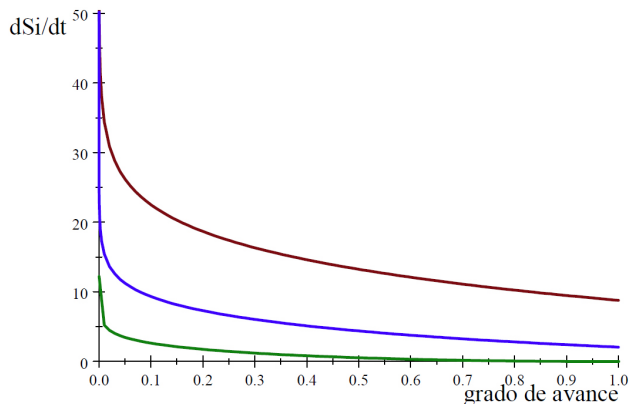


FIGURA 1. Dependencia de \dot{S}_i vs. ξ para diferentes valores de concentraciones del catalizador M : $M=5$ (marrón), $M=2.5$ (azul); $M=1$ (verde).

Como un indicador (hallmark) de la robustez del cáncer [19] asociado con la capacidad de pronóstico, como un factor clave de cara a perfeccionar las terapias del cáncer.

Agradecimientos

Prof. Dr. A. Alzola *in memoriam*, al Dr. C. Rodríguez de la Facultad de Física de La Universidad de La Habana y al Dr.

Karo Michealian del Instituto de Física de la UNAM, México, por los fructíferos intercambios. El trabajo fue parcialmente financiado por el MICS y Geo Estratos S.A. de México. A los árbitros anónimos por sus valiosas críticas y recomendaciones.

-
1. I. Prigogine, “*Etude Thermodynamique des Phenomènes irreversibles*”, Thèses d’agregation de l’Enseignement supérieur de l’Université Libre de Bruxelles, Dunod, (Editeurs Paris y Editions Desoer Liège, 1947).
 2. I. Prigogine, *Introducción a la termodinámica de los procesos irreversibles* (Selecciones Científicas, 1974).
 3. P. Glansdorff e I. Prigogine, *Structure, Stabilité et Fluctuacions*, (Masson et C.^{ie}, Paris, 1971).
 4. G. Nicolis, and I. Prigogine, *Self-Organization in nonequilibrium systems*, (Wiley, New York, 1977).
 5. K.L.C. Hunt, P.M. Hunt, J. Ross, *Phys. A.* **147** 48 (1987).
 6. K.L.C. Hunt, P.M. Hunt, J. Ross, *Phys. A.* **154** (1988) 207.
 7. J. Ross and L. S.Garcia-Colin, *J. Phys. Chem.*, **93** (1989) 2091.
 8. A. K. Dutt, *J. Phys. Chem. A* **106** (2002).
 9. J. Ross, “*Thermodynamics and Fluctuations far from Equilibrium*”, (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008).
 10. E.N. Miranda, *Eur. J. Phys.* **31** (2010) 267.
 11. S. Bruers, *Classification and Discussion of Macroscopic Entropy Production Principles*, arxiv.org/abs/cond-mat/0604483v3 (2007).
 12. L.M. Martyushev & V.D. Seleznev, *Phys. Rep.* **426** (2006) 1-45 (doi:10.1016/j.physrep.2005.12.001)
 13. J.M. Nieto-Villar & M.G. Velarde, *J. Non-Equilib. Thermodyn* **25** (2000) 269.
 14. F. Schlögl, *Z. Physik* **253** (1972) 147.
 15. S.H. Strogatz, *Nonlinear dynamics and chaos* (Westview, 2000).
 16. J.M. Nieto-Villar, R. Quintana y J. Rieumont, *Physica Scripta* **68** (2003) 163.
 17. A. Andronov, A. Vit, and C. Chaitin, “*Theory of Oscillators*”, (Pergamon Press, Oxford, 1966).
 18. J. Rieumont, J.M. Nieto-Villar, J.M. García, *Anales de Química* **93** (1997) 147.
 19. E. Izquierdo-Kulich, E. Alonso-Becerra & J.M. Nieto-Villar, *J. Modern Physics* **2** (2011) 615.