

## OSCILACIONES HARMÓNICAS EN UNA POLIMERIZACIÓN

**Issa Katime y Juan A. Pérez Ortiz**

Grupo de Nuevos Materiales y Espectroscopía Supramolecular. Universidad del País Vasco (UPV/EHU). Facultad de Ciencia y Tecnología. Departamento de Química Física. Campus de Lejona. Vizcaya. España. Correo electrónico: [issa.katime@ehu.es](mailto:issa.katime@ehu.es)

*Recibido: Marzo de 2007; Aceptado Junio de 2007*

### 1. INTRODUCCIÓN

En los modelos teóricos para las oscilaciones químicas suelen proponerse dinámicas fuertemente no-lineales, buscando comportamiento de ciclo límite. En este trabajo se adopta un enfoque diferente, en que añadiendo una sencilla retroacción a las etapas de una polimerización, se hace posible la instauración de oscilaciones sostenidas harmónicas en un sistema regido por ecuaciones prácticamente lineales.

### 2. MECANISMO

La iniciación ocurre con una velocidad  $V_o(M)$ , que dependería de la concentración  $M$  del monómero:



Las etapas de propagación de las cadenas pueden describirse mediante:



La terminación ocurriría por transferencia de reactividad a un tercer cuerpo  $S$  (por ejemplo, disolvente):



Al alcanzar cada vez más longitud, las cadenas  $R_j$  se pliegan sobre sí mismas. Precisamente esta estructura secundaria (estereoquímica) está en el fundamento de la actividad catalítica de algunas macromoléculas (enzimas), que así pueden actuar localmente sobre la geometría para un grado de polimerización  $n$ :  $R_n$  actúa sobre el sustrato  $H$ :



Para completar el lazo de retroacción, el producto V desactiva el primer propagador  $R_1$ :



### 3. ANÁLISIS

En este modelo la concentración M del monómero se considerará constante (por exceso, por ejemplo, al inicio de la polimerización). Asimismo se tomarán S y H constantes. Denotando pues:

$$V_o(M) = A = \text{cte}; k_p M = p; k_{ter} \cdot S = k; k_l H = h; p + k = c; Y = \sum_{j=n+1}^{\infty} R_j \quad (2)$$

Las ecuaciones cinéticas para el mecanismo (1) se formularán:

$$\begin{cases} \dot{R}_1 = A - cR_1 - k_2 VR_1 \\ \dot{R}_j = pR_{j-1} - cR_j \quad (j = 2, 3, \dots, n) \\ \dot{Y} = pR_n - kY \\ \dot{V} = hR_n - k_2 VR_1 \end{cases} \quad (3)$$

Si se admite que  $\dot{V} = 0$  siempre, resultan:

$$\begin{cases} \dot{R}_1 = A - cR_1 - hR_n \\ \dot{R}_j = pR_{j-1} - cR_j \quad (j = 2, 3, \dots, n) \\ \dot{Y} = pR_n - kY \end{cases} \quad (3')$$

Resolviendo  $\dot{R}_1 = 0$ ,  $\dot{R}_j = 0$  ( $j = 2, 3, \dots, n$ ),  $\dot{Y} = 0$ , se obtienen los valores de estado estacionario:

$$\begin{cases} (R_n)_o = \frac{p}{c} (R_{n-1})_o = \frac{p^2}{c^2} (R_{n-2})_o = \dots = \left(\frac{p}{c}\right)^{n-1} (R_1)_o \\ (R_1)_o = \frac{A}{c + h \left(\frac{p}{c}\right)^{n-1}} \\ Y_o = \frac{p (R_n)_o}{k} \end{cases} \quad (4)$$

En términos de perturbaciones de estado estacionario, formuladas como:

$$r_j = R_j - (R_j)_0 \quad (j = 1, 2, \dots, n); \quad y = Y - Y_0 \quad (5)$$

Se expresan

$$\begin{cases} \dot{r}_1 = -cr_1 - hr_n \\ \dot{r}_j = pr_{j-1} - cr_j \\ \dot{y} = pr_n - ky \end{cases} \quad (6)$$

Obsérvese que las ecuaciones diferenciales (6), o las (3), son formalmente lineales. No obstante, bajo ciertas condiciones, son posibles soluciones periódicas del tipo:

$$\begin{cases} r_1 = b_1 \operatorname{sen}(\omega t + (n-1)\varphi) \\ r_2 = b_2 \operatorname{sen}(\omega t + (n-2)\varphi) \\ \dots \\ r_n = b_n \operatorname{sen} \omega t \\ y = y_n \operatorname{sen}(\omega t - \lambda) \end{cases} \quad (7)$$

Soluciones que pueden denominarse “oscilaciones harmónicas en una polimerización”. Obviamente, una primera condición, para evitar  $R_j < 0$  ( $j = 1, 2, \dots, n$ ),  $Y < 0$ , es:

$$b_j \leq (R_j)_0 \quad (j = 1, 2, \dots, n); \quad y_n \leq Y_0 \quad (8)$$

Insertando las ecuaciones (7) en las (6), se deducen las condiciones:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega}{c} \quad (9)$$

$$b_j = (b_{j-1}) \left( \frac{p}{c} \cos \varphi \right) \quad j = 2, 3, \dots, n \quad (10)$$

$$\operatorname{tg} (n-1)\varphi = -\frac{\omega}{c} \quad (11)$$

Combinando la ecuación (11) con la (9), se llega a:

$$\operatorname{tg} n\varphi = 0 \quad (12)$$

es decir,

$$\varphi = \left( \frac{z}{n} \right) 180 \quad (z = \text{número entero}) \quad (13)$$

$$\frac{\omega^2}{c} = -c - \frac{h}{\cos(n-1)\varphi} \left( \frac{p}{c} \cos \varphi \right)^{n-1} \quad (14)$$

Insertando la ecuación (7) para y, en las ecuaciones (6), se obtiene:

$$\dot{y} = pb_n \operatorname{sen} \omega t - ky \quad (15)$$

que integrada, conduce a:

$$y = \frac{pb_n (k \operatorname{sen} \omega t - \omega \cos \omega t)}{\omega^2 + k^2} \quad (16)$$

es decir, comparando con  $y = y_n \operatorname{sen}(\omega t - \lambda)$ , se deduce:

$$y_n = \frac{pb_n}{\sqrt{\omega^2 + k^2}}; \quad \operatorname{sen} \lambda = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + k^2}}; \quad \cos \lambda = \frac{k}{\sqrt{\omega^2 + k^2}} \quad (17)$$

La periodicidad en  $y(t)$  se puede expresar como “*oscilaciones impulsadas por n-mero*”.

Las soluciones periódicas se instauran a partir de unas ciertas condiciones iniciales: para  $t = 0$  de la ecuación (7) resultan:

$$\left\{ \begin{array}{l} (r_1)_{t=0} = b_1 \operatorname{sen}(n-1)\varphi \\ (r_2)_{t=0} = b_2 \operatorname{sen}(n-2)\varphi \\ \dots \\ (r_n)_{t=0} = 0 \end{array} \right. \quad (y)_{t=0} = y_n \operatorname{sen}(-\lambda) = -\frac{pb_n \omega}{\omega^2 + k^2} \quad (18)$$

#### 4. DISCUSIÓN

A la hora de seleccionar modelos concretos acordes al mecanismo analizado, se estudiaron las posibilidades para el desplazamiento de fase  $\varphi$ .

En primer lugar, hay dos series de valores que deben evitarse:

a)  $\varphi = 0^\circ, 180^\circ, 360^\circ, 540^\circ, \dots$ , cuya  $\operatorname{tg} \varphi = 0$ , lo que por la ecuación (9) haría  $\omega = 0$  y periodo ( $T = 2\pi/\omega$ ) infinito.

b)  $\varphi = 90^\circ, 270^\circ, 450^\circ, \dots$ , cuya  $\operatorname{tg} \varphi = \pm \infty$ , lo que por la ecuación (9) haría  $\omega = \pm \infty$  (periodo nulo).

Así pues, según la ecuación (13), los posibles cocientes ( $z/n$ ) están limitados. Por una parte, no puede ser  $n = 1$ , pues en tal caso  $\varphi = z \cdot 180^\circ$ , y todos los valores de  $z$  dan la serie a). Por otra parte

tampoco es viable  $n = 2$ , pues en tal caso  $\varphi = (z/2).180^\circ$ : los valores de  $z$  pares conducen a la serie a), y los valores de  $z$  impares a la serie b). Naturalmente, otras combinaciones equivalentes a estas (por ejemplo,  $z = 3$ ,  $n = 3$ ; o  $z = 2$ ,  $n = 4$ ....) quedan igualmente descartadas. En consecuencia, como mínimo  $n$  ha de valer 3: “el modelo mínimo es el impulsado por trímero”.

Dado que  $c > 0$ , si se desea  $\omega > 0$  se tendrá  $\operatorname{tg} \varphi > 0$ . Es decir,  $\varphi$  estará en el primer, o bien en el tercer cuadrante. Pero en esta última variante es  $\cos \varphi < 0$ , lo que en la ecuación (14) obliga a discernir, respecto al signo de  $(\cos \varphi)^{n-1}$ , entre subcasos con  $n$  impar y con  $n$  par. Para evitar esta complicación se prefirió la variante de “ $\varphi$  en el primer cuadrante”, con  $\operatorname{tg} \varphi > 0$  y  $\cos \varphi > 0$ .

Ahora bien, dado que  $c > 0$  y  $h > 0$ , si  $\cos \varphi > 0$ , la condición de la ecuación (14) sólo puede cumplirse si  $\cos (n - 1)\varphi < 0$ . Según la ecuación (11),  $\operatorname{tg} (n-1)\varphi < 0$ . Ello sitúa necesariamente a  $(n-1)\varphi$  en el segundo cuadrante.

Dentro de estos condicionamientos, por supuesto, habrá “clases de modelos equivalentes”, las correspondientes a cada fracción racional  $z/n$  (por ejemplo,  $(z/n) = 1/3 = 2/6 = 3/9 = 4/12 = 5/15 = \dots$ ).

## 5. MODELO MÍNIMO CANÓNICO.

Seguidamente, considerando que como mínimo será  $n = 3$ , lo cual para  $z = 1$  da  $\varphi = 60^\circ$ , se concretará un modelo con éste valor de  $\varphi$ . Para obtener  $\varphi = (z/n)180^\circ = 60^\circ$ , la serie de fracciones será  $(z/n) = 1/3 = 2/6 = 3/9 = 4/12 = 5/15 = 6/18 = \dots$  Sin embargo, las correspondientes a denominadores pares deben excluirse, porque conducen a valores de  $(n-1)\varphi$  en el cuarto cuadrante. Por ejemplo:

$$\begin{cases} n = 6, (n-1)\varphi = 5.60 = 300^\circ \\ n = 12, (n-1)\varphi = 11.60 = 660^\circ \rightarrow 300^\circ \\ n = 18, (n-1)\varphi = 17.60 = 1020^\circ \rightarrow 300^\circ \end{cases}$$

Solo pueden admitirse los valores impares  $n = 3, n = 9, n = 15, \dots$  de los denominadores, y como indicadores del grado de polimerización crítico del impulsor/retroactor  $R_n$ .

Concretándose al representante canónico irreducible  $n = 3, z = 1$ , con ello resultan:

$$\begin{cases} \varphi = 60^\circ; (n-1)\varphi = 120^\circ; \operatorname{tg} \varphi = \sqrt{3}; \omega = c\sqrt{3}; b_j = \left(\frac{p}{2c}\right)(b_{j-1}) \quad (j = 1, 2, 3, \dots) \\ h = \frac{8c^3}{p^2}; y_3 = \frac{pb_3}{\sqrt{3c^2 + k^2}} = \frac{p^3 b_1}{4c^2 \sqrt{3c^2 + k^2}} \end{cases} \quad (19)$$

y asimismo

$$(R_1)_0 = \frac{A}{9c}; (R_2)_0 = \frac{pA}{9c^2}; (R_3)_0 = \frac{p^2 A}{9c^3}; Y_0 = \frac{p^3 A}{9c^3 k} \quad (20)$$

Si se elige, para el cumplimiento de la ecuación (8),  $b_1 < (A/9c)$ , al ser  $b_2 = pb_1/2c$ ,  $b_3 = p^2 b_1/4c^2$  esto asegura también  $b_2 < (R_2)_0$ ,  $b_3 < (R_3)_0$ . Al ser  $c > 0$ , también está asegurado  $y_3 < Y_0$ .

Las soluciones explícitas son:

$$\begin{cases} R_1 = \frac{A}{9c} + b_1 \operatorname{sen}(c\sqrt{3}t + 120^\circ) \\ R_2 = \frac{pA}{9c^2} + \frac{pb_1}{2c} \operatorname{sen}(c\sqrt{3}t + 60^\circ) \\ R_3 = \frac{p^2 A}{9c^3} + \frac{p^2 b_1}{4c^2} \operatorname{sen} c\sqrt{3}t \end{cases} \quad (21)$$

Además, por la ecuación (17),  $\operatorname{sen} \lambda = c\sqrt{3}/(\sqrt{3c^2 + k^2})$ . Dado que  $c \geq k \geq 0$ ,

$60^\circ \leq \lambda \leq 90^\circ$ : los casos límite son  $p = 0$ ,  $c = k$ ,  $\lambda = 60^\circ$  (propagación mucho más lenta que la terminación); y  $k = 0$ ,  $p = c$ ,  $\lambda = 90^\circ$  (terminación mucho más lenta que la propagación). Una situación intermedia podría ser  $p = k$ ,  $c = 2p$ ; entonces  $\operatorname{sen} \lambda = \sqrt{12/13}$ ,  $\cos \lambda = 1/\sqrt{13}$ , con lo que  $\lambda = 73,898^\circ$ ; la solución explícita es:

$$Y = \frac{A}{72p} + \frac{b_1}{16\sqrt{13}} \operatorname{sen}(2\sqrt{3}t - 73,898^\circ) \quad (22)$$

Se tienen “oscilaciones impulsadas por trímero”.

## 6. CONCLUSIONES

Aunque las ecuaciones cinéticas para los propagadores de una polimerización elongada paso a paso puedan ser aproximadamente lineales (en gran exceso de monómero y disolvente), si alguno de dichos propagadores ( $R_n$ ) puede ejercer inhibición indirecta sobre el primero de ellos, pueden

presentarse perturbaciones periódicas puramente sinusoidales. Con desplazamientos de fase sucesivos del estado estacionario de todos los propagadores y de condiciones aceptables para los valores del desplazamiento de fase, se explicita un modelo mínimo de oscilaciones harmónicas impulsadas por trímero.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Dixon, M, Webbs, EC “*Enzymes*”, Longmans, Londres 1967
- Katime, I “*Química Física macromolecular*”, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994
- Katime, I, Cesteros, LC. “*Química física macromolecular. II. Disoluciones y estado sólido*”, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2004
- Katime, I, Pérez Ortiz, JA “*Termodinámica de los procesos irreversibles. Reacciones oscilantes*”, Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 1994
- Landahl, HD, *Bull. math. Biophys.*, 31, 775 (1969)
- Pérez Ortiz, JA, pHD Universidad del País Vasco, 1991
- Seelig, FF, *J. theor. Biol.*, **27**, 197 (1970)
- Seelig, FF, Gobber, F, *J. theor. Biol.*, **30**, 485 (1971)
- Seelig, FF, *J. theor. Biol.*, **30**, 497 (1971)