



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

---

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE MATEMÁTICAS Y FÍSICA

CADENAS DE MARKOV PARA EL SEGUIMIENTO  
DE REACCIONES QUÍMICAS COMPLEJAS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

LICENCIADA EN MATEMÁTICAS APLICADAS

P R E S E N T A

ANA LISETTE FLORES ROBLES

Bajo la dirección de

DR. VÍCTOR MANUEL TREJOS MONTOYA



MINERAL DE LA REFORMA, HIDALGO  
DICIEMBRE, 2022





Mineral de la Reforma, Hgo., a 30 de noviembre de 2022

Número de control: ICBI-D/1724/2022  
 Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de la Licenciatura en Matemáticas Aplicadas **Ana Lisette Flores Robles**, quien presenta el trabajo de titulación "**Cadenas de Markov para el seguimiento de reacciones químicas complejas**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

Presidente Dr. Benjamín Alfonso Itzá Ortiz

Secretario: Mtra. Margarita Tetlalmatzi Montiel

Vocal: Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya (Director)

Suplente: Dr. Rafael Villarroel Flores

\_\_\_\_\_  
  
 \_\_\_\_\_  
 Víctor Manuel Trejos  
 \_\_\_\_\_  
 R. Villarroel F.

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
 "Amor, Orden y Profesión"

Dr. Otilio Arturo Acevedo Sandoval  
 Director del ICBI



OAAS/AEM

Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia  
 Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo.  
 México. C.P. 42184  
 Teléfono: 771 71 720 00 ext. 2231 Fax 2109  
 direccion\_icbi@uaeh.edu.mx



[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)



## Resumen

En el presente trabajo se analizan los modelos de cadenas de Markov aplicados al seguimiento de reacciones químicas complejas. Las reacciones químicas representan el centro de estudio dentro de la cinética química, uno de sus principales objetivos es el análisis de los mecanismos de reacción, los cuales se entienden como uno de los posibles caminos que tomará la reacción para llevarse a cabo, en consecuencia, las técnicas para conocer estos mecanismos de reacción resultan de gran importancia. Una de estas técnicas se basa en la integración de ecuaciones de velocidad, que se pueden interpretar como ecuaciones diferenciales ordinarias, sin embargo, en el caso de las reacciones químicas complejas, estas técnicas se vuelven un poco complicadas debido a la complejidad de las ecuaciones diferenciales, por esta razón, el estudio de reacciones químicas se extiende al área estocástica, pues utilizando un modelo de cadenas de Markov, es posible obtener el cambio en las concentraciones con respecto al tiempo de las respectivas sustancias químicas involucradas en la reacción, esto marcará el cambio en cada sustancia y, por ende, la transformación que sufrirá la reacción global a través del tiempo.



# Abstract

In the present work, the Markov chain models applied to the monitoring of complex chemical reactions are analyzed. Chemical reactions represent the center of study within chemical kinetics, one of its main objectives is the analysis of reaction mechanisms, which are understood as one of the possible paths that the reaction will take to be carried out, consequently, the techniques to know these reaction mechanisms are of great importance. One of these techniques is based on the integration of rate equations, which can be interpreted as ordinary differential equations, however, in the case of complex chemical reactions, these techniques become a bit complicated due to the complexity of the differential equations. For this reason, the study of chemical reactions extends to the stochastic area, since using a Markov chain model, it is possible to obtain the change in concentrations with respect to time of the respective chemical substances involved in the reaction, this will mark the change in each substance and, therefore, the transformation that the overall reaction will undergo over time.





# Agradecimientos

El desarrollo de este trabajo representa para mí un gran logro, fruto de mucho esfuerzo y dedicación, requirió más tiempo del planeado, pero cada momento hace que valga la pena hoy. Por esta razón me gustaría agradecer a las personas que contribuyeron para que esto fuese posible, así como las personas que formaron parte de este proceso.

Principalmente, me encuentro agradecida con mi director de tesis, el Dr. Víctor Manuel Trejos Montoya, quien me ha brindado su apoyo incondicional durante el desarrollo de este trabajo de tesis, gracias por haber compartido sus experiencias y conocimiento en química conmigo, de manera especial le agradezco su tiempo, paciencia y dedicación. De igual manera, agradezco a la Dra. Liliana Peralta Hernández, quien me alentó a la investigación y, en concreto, a realizar este trabajo de tesis. El apoyo y la confianza que me han brindado son mi mayor motivación, les agradezco toda la orientación y críticas constructivas que me han dado, ya que esto no solo ha repercutido en mi trabajo, sino también en mi persona.

Agradezco a mis sinodales por las revisiones y comentarios que han engrandecido este trabajo. Además, quiero agradecer a mis profesores, quienes me han guiado de manera rigurosa y precisa a lo largo de mi trayecto por la LIMA, sus críticas y conocimientos han contribuido a cambiar mi visión. Estoy particularmente agradecida con el Dr. Raúl Temoltzi Ávila, quien me brindo su confianza y apoyo durante mi estancia en la LIMA, siempre recordaré su buen sentido del humor y aquella forma tan cómoda de charlar con usted, al Dr. Ricardo Castillo Cruz, la Dra. Alma S. Santillán Hernández, el Dr. Aarón Reyes Rodríguez y al Dr. Fernando Barrera Mora.

Asimismo, me gustaría agradecer a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) por haberme permitido desarrollar las aptitudes y habilidades necesarias para obtener un crecimiento a nivel personal, académico y profesional, mismas que adquirí durante mi educación en la Licenciatura en Matemáticas Aplicadas, mejor conocida como LIMA. Haber llegado a la LIMA fue un gran reto para mí, sin embargo, me permitió conocer a fondo mis capacidades, en todos los sentidos, pero sobre todo tuve la fortuna de poder descubrir esa belleza oculta en las matemáticas.

Estos años en la LIMA puedo resumirlos como una aventura, con altibajos que también se volvieron logros importantes por haberlas compartido con grandes personas, por esta razón quiero agradecer a mis compañeros y amigos, gracias a su compañía y apoyo logre sobrellevar aquellas situaciones difíciles, gracias por brindarme su amistad

y regalarme un poco de su tiempo. Reitero mi agradecimiento a aquellas personas que hicieron de mi vida universitaria una gran hazaña, pero en especial, a Isaac Vázquez Mendoza, quien siempre me brindó su apoyo, tanto en el aspecto académico como en el aspecto personal, más de una vez me dio la confianza de platicar con él y nunca me sentí juzgada, admiro su dedicación y esfuerzo, así como su actitud; A Marlen, Jaqueline y Sol, les agradezco por brindarme su amistad, los recuerdos que tengo de ustedes siempre son agradables, espero haber dejado una huella digna de recordar en cada una de ustedes. Así podría mencionar a muchas otras personas que han aportado gran aprendizaje sobre mí, sin embargo, solo diré que estoy profundamente agradecida con todas aquellas personas que han llegado a mi vida durante este importante trayecto, con las que siempre han permanecido a mi lado y también con todas aquellas personas que se han ido a lo largo de este camino, porque de no haber sido por su llegada o partida, yo no sería la persona que hoy soy.

Agradezco de la forma más especial a mis padres, Silvia Robles Ángeles y José Luis Flores Martínez, quienes siempre me han demostrado su apoyo incondicional y me han guiado a lo largo del camino, gracias por su paciencia, que es infinita, por sus consejos, su confianza y por cuidarme tanto, siempre me han alentado a luchar por lo que quiero, pero también me han enseñado a trabajar duro para lograrlo, ahora solo pido que la vida me conceda la dicha de poder regresarles un poco de todo el apoyo y cariño que ustedes me han brindado. También, agradezco a mis hermanos, Luis Francisco y José Ángel, ustedes me han enseñado grandes cosas de la vida, les pido que nunca se rindan, siempre estaré ahí para brindarles un consejo y darles ánimos.

Finalmente, quiero decir que este trabajo se lo dedico a mis padres, gracias a ellos esto es posible, pero en especial quiero dedicarlo a mi abuelita, María Martínez, quien siempre cuidó de nosotros, eras reservada, pero siempre nos demostraste tu cariño, y como ese no hay otro igual, todos los recuerdos que tengo de ti son realmente especiales. Sé que desde el cielo me acompañas en este gran logro, y que siempre estarás a mi lado guiándome con tu inmensa sabiduría de abuela, espero que siempre te sientas muy orgullosa de mí, en este logro y en todos los que faltan.

# Índice general

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Índice de figuras</b>   | <b>1</b>  |
| <b>1. Cadenas de Markov</b>  | <b>7</b>  |
| 1.1. Cadenas de Markov a tiempo discreto . . . . .                               | 7         |
| 1.1.1. Propiedades de cadenas de Markov . . . . .                                | 14        |
| 1.2. Cadenas de Markov a tiempo continuo . . . . .                               | 19        |
| <b>2. Cinética química</b>   | <b>25</b> |
| 2.1. Introducción a la cinética química . . . . .                                | 25        |
| <b>3. Análisis de reacciones químicas complejas con cadenas de Markov</b>        | <b>31</b> |
| 3.1. Reacciones de primer orden . . . . .  | 32        |
| 3.2. Reacciones de segundo orden . . . . .                                       | 36        |
| 3.2.1. Caso 1: Reactivos iguales . . . . .                                       | 37        |
| 3.2.2. Caso 2: Reactivos diferentes . . . . .                                    | 40        |
| 3.3. Reacciones Competitivas-Paralelas . . . . .                                 | 44        |
| 3.4. Reacciones Consecutivas o en serie . . . . .                                | 49        |
| 3.5. Reacciones Competitivas-Consecutivas . . . . .                              | 57        |
| <b>4. Cadenas de Markov para el seguimiento de reacciones químicas complejas</b> | <b>65</b> |
| 4.1. Formulación del modelo . . . . .  | 66        |
| 4.2. Ejemplo de aplicación del modelo de cadenas de Markov . . . . .             | 69        |
| <b>5. Conclusiones</b>   | <b>75</b> |
| <b>Bibliografía</b>  | <b>79</b> |



# Índice de figuras

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1.1.  | Trayectoria para una cadena de Markov: La ruina del jugador. . . . .   | 11 |
| 1.2.  | Diagrama de transición para la matriz P. . . . .   | 16 |
| 1.3.  | Diagrama de transición . . . . .   | 18 |
| 1.4.  | Trayectoria de una cadena de Markov a tiempo continuo. . . . .   | 19 |
| 1.5.  | Imagen de visualización para los tiempos de espera. . . . .  | 21 |
| 2.1.  | a) Representación de una reacción química por medio de barras y esferas. b) Representación compacta de una reacción química. . . . .   | 27 |
| 3.1.  | Concentración de la molécula A en la reacción: $A \longrightarrow B$ , utilizando tamaño de paso $h = 0.01$ . . . . .  | 33 |
| 3.2.  | Concentración de la molécula A y la molécula B con respecto al tiempo, en la reacción: $A \longrightarrow B$ . . . . .   | 35 |
| 3.3.  | Comparación de los resultados obtenidos mediante soluciones numéricas de reacciones de primer orden y el método de cadenas de Markov. . . . .  | 36 |
| 3.4.  | Caso 1: Concentración de la molécula A con respecto al tiempo, durante la reacción: $2A \xrightarrow{k_2} B$ , utilizando tamaño de paso $h = 0.01$ . . . . .  | 39 |
| 3.5.  | Caso 2: Concentración de la molécula A con respecto al tiempo durante la reacción: $A + B \xrightarrow{k_2} C$ , utilizando tamaño de paso $h = 0.01$ . . . . .  | 42 |
| 3.6.  | Concentración de las moléculas A, B y C, con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación con cadenas de Markov . . . . .  | 44 |
| 3.7.  | Comparación de los resultados obtenidos mediante las soluciones numéricas y los resultados del método de cadenas de Markov. . . . .  | 44 |
| 3.8.  | Reacción Consecutiva-Paralela, utilizando tamaño de paso $h = 0.01$ , $k_1 = 0.1$ y $k_2 = 0.05$ . . . . .   | 47 |
| 3.9.  | Concentraciones de las moléculas A, B, C y D con respecto al tiempo, utilizando $k_1 = 0.1$ y $k_2 = 0.05$ . . . . .   | 47 |
| 3.10. | Concentración de las moléculas A, B, C y D, con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación con cadenas de Markov. . . . .  | 49 |
| 3.11. | Concentraciones de las moléculas A, B y C con respecto al tiempo durante la reacción consecutiva o en serie: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , utilizando $C_{A_0} = 1$ , $k_1 = 0.2$ y $k_2 = 0.05$ . . . . . | 54 |

---

|  |    |
|--|----|
| 3.12. Concentración de las moléculas $A$ , $B$ y $C$ , con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación utilizando el método de cadenas de Markov.   | 56 |
| 3.13. Comparación de los resultados obtenidos al utilizar el modelo de cadenas de Markov y las solución analíticas del comportamiento de reacciones químicas consecutivas. . . . .                     | 57 |
| 3.14. Concentraciones de las moléculas $A$ , $B$ , $C$ , $D$ y $E$ con respecto al tiempo durante una reacción competitiva- consecutiva. Tamaño de paso $h = 0.2$ , $k_1 = 0.1$ $k_2 = 0.05$ . . . . . | 61 |
| 3.15. Concentraciones de los productos y reactivos en una reacción competitiva- consecutiva. . . . .   | 61 |
| 3.16. Concentración de las moléculas $A$ , $B$ , $C$ , $D$ y $E$ , con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación utilizando el método de cadenas de Markov.                                     | 64 |

# Introducción

Los procesos estocásticos surgen ante la necesidad de modelar el comportamiento de sucesos aleatorios que se desarrollan a través del tiempo. Uno de los procesos estocásticos más relevantes son las cadenas de Markov, las cuales poseen en esencia la propiedad de predecir el estado futuro de un sistema dependiendo únicamente del estado inmediato anterior (presente) e ignorando los estados pasados (historia) de dicho sistema.

Por otra parte, la cinética química estudia la rapidez de una reacción química, que se caracteriza por ser un proceso en donde las sustancias químicas (denominadas reactantes) se consumen para dar lugar a otras sustancias que se denominan productos. La velocidad de una reacción química se representa a través de ecuaciones cinéticas que suelen ser descritas por medio de las concentraciones de especies moleculares involucradas en la reacción. Cabe mencionar que las ecuaciones cinéticas o de velocidad que caracterizan la velocidad de una reacción química proporcionan un medio útil para realizar un seguimiento a las concentraciones de reactivos y productos con respecto al tiempo, que determina la interacción de las reacciones químicas, estas ecuaciones cinéticas por ejemplo se pueden determinar de manera teórica o experimentalmente, tal como se presenta en [1].

Sin embargo, actualmente en la literatura es posible encontrar trabajos que se enfocan en el estudio de reacciones químicas empleando modelos estocásticos, como Donald A. McQuarrie y Daniel T. Gillespie [2] quienes analizaron diversos enfoques estocásticos y aplicaciones a la cinética de reacciones químicas, Darvey, Ninham B. y Staff [3] estudiaron reacciones químicas de segundo orden mediante modelos estocásticos o aplicaciones a la teoría del proceso de reacción unimolecular [4], entre otros [5, 6].

Dentro de un sistema químico, las concentraciones de especies moleculares se perciben como funciones aleatorias del tiempo y, por consiguiente, el desarrollo de un modelo estocástico resulta útil al describir la interacción de reacciones químicas complejas, en cuyo caso podemos considerar una cadena de Markov a tiempo discreto, puesto que, en una reacción química asociamos al conjunto de estados con las distintas especies moleculares que participan en la reacción y, una transformación en la estructura de estas moléculas genera un cambio de estados en la cadena de Markov. Entonces, dentro de un proceso químico nos enfocamos en observar el estado presente de una sustancia

química y predecir la posible sustancia en la que se convertirá, al sufrir un cambio en su concentración, sin considerar todas las sustancias químicas por las que ha pasado.

El presente trabajo relaciona la cinética química con el área estocástica por medio del modelo de cadenas de Markov y, con base a los modelos propuestos por J. Formosinho [7] y Chou [8], pretendemos predecir el comportamiento dinámico que surge como resultado de las reacciones químicas complejas, ilustrar la validez y versatilidad de dicho modelo por medio de diferentes sistemas que reaccionan químicamente y, posteriormente, comprobar su utilidad realizando una comparación de sus respectivos resultados con soluciones analíticas y numéricas obtenidas de los mismos sistemas.

A continuación se describe el contenido por capítulos del presente documento, que se encuentra dividido de la siguiente manera:

■ **Capítulo 1:** *Cadenas de Markov*

En este capítulo se presenta una breve introducción a los procesos estocásticos, posteriormente, abordamos algunas de las definiciones básicas y resultados importantes relacionados con cadenas de Markov a tiempo discreto, las cuales servirán como base para discutir las definiciones y propiedades de las cadenas de Markov a tiempo continuo.

■ **Capítulo 2:** *Cinética química*

En este capítulo se introducen las definiciones básicas de cinética química como: constantes de velocidad, ecuaciones cinéticas, mecanismos de reacción, entre otras. Estos resultados nos ayudaran a sustentar y desarrollar las conclusiones obtenidas del método de Cadenas de Markov.

■ **Capítulo 3:** *Análisis de reacciones químicas complejas con cadenas de Markov*

En este capítulo se presenta un análisis al estudio del seguimiento de reacciones químicas complejas, donde se realiza la descripción de algunas de las diferentes reacciones químicas complejas como: Reacciones de primer y segundo orden, competitivas-paralelas, consecutivas, entre otras. En cada caso se desarrollan las soluciones analíticas por medio de la resolución de ecuaciones diferenciales ordinarias o sistemas de ecuaciones diferenciales, según sea el caso, y haciendo uso de métodos numéricos se analizan las soluciones numéricas presentadas en [7]. Posteriormente, en cada sección se pretende modelar la interacción de las reacciones químicas por medio del método de cadenas de Markov.

■ **Capítulo 4:** *Cadenas de Markov para el seguimiento de reacciones químicas*

En este capítulo se presenta de manera general el modelo de cadenas de Markov, utilizado en [8], para el seguimiento de las concentraciones de reactivos en una reacción química compleja. Además, se introduce uno de los ejemplos de



reacciones químicas complejas modeladas por medio del método de cadenas de Markov, en donde se aplican los resultados de los capítulos previos.

■ **Capítulo 5:** *Conclusiones*

Este capítulo está dedicado a las conclusiones obtenidas a lo largo de este trabajo, así como algunas perspectivas que surgen de su desarrollo y representan temas de gran interés que podrían abordarse a profundidad en futuros trabajos.



# Capítulo 1

## Cadenas de Markov

Las cadenas de Markov fueron propuestas por el matemático ruso Andrey Markov alrededor de 1905. Su intención era crear un modelo probabilístico para analizar la frecuencia con la que aparecen las vocales en poemas y textos literarios [9], sin embargo, se ha convertido en una herramienta bastante útil, cuyas aplicaciones pueden encontrarse en diversas áreas como medicina, biología, geografía, química, economía, entre otras [10], [11], [12], [8] [13].

En este capítulo se presentan los resultados básicos acerca de cadenas de Markov y las herramientas que estas nos proporcionan. Además, a partir de este capítulo consideraremos que una cadena de Markov se denota por las letras mayúsculas  $Y = \{Y_m\}$ ,  $X = \{X_n\}$ , y se habitúa escribir a los subíndices con las letras  $n$  y  $m$  para el caso de cadenas de Markov a tiempo discreto, los cuales toman valores en un conjunto de índices  $I$ , mientras que para el caso de cadenas de Markov a tiempo continuo el subíndice se representa con las letras  $t$  y  $s$ .

Antes de definir el concepto de cadenas de Markov recordaremos un poco acerca de procesos estocásticos y la definición formal de estos. Los procesos estocásticos modelan fenómenos aleatorios que se desarrollan en el tiempo, por ejemplo, el número de personas que esperan en una ventanilla de un banco en un instante de tiempo  $t$ , el número de accidentes automovilísticos a lo largo de un año, el precio de las acciones de una empresa en un mes, etc.

### 1.1. Cadenas de Markov a tiempo discreto

Primero comenzaremos por definir una variable aleatoria, las cuales se perciben como funciones y asocian un valor numérico a cada evento dentro de un experimento, y la definición formal se enuncia a continuación. Considerando un experimento aleatorio cualquiera, junto con espacio de probabilidad asociado  $(\Omega, \mathcal{F}, P)$ .

**Definición 1.1.1. (Variable aleatoria)**

Una variable aleatoria es una transformación  $X$  del espacio de resultados  $\Omega$  al conjunto de números reales, esto es,

$$X : \Omega \rightarrow \mathbb{R},$$

tal que para cualquier número real  $x$ ,

$$\{\omega \in \Omega : X(\omega) \leq x\} \in \mathcal{F}.$$

Con esto en mente, procedemos a definir de manera formal la definición de proceso estocástico.

**Definición 1.1.2. (Proceso estocástico)**

Un proceso estocástico es una familia de variables aleatorias  $X = \{X_t\}_{t \in I}$  definidas sobre un mismo espacio de probabilidad  $(\Omega, \mathcal{F}, \mathbb{P})$ , es decir, para cada  $t_0 \in I$  fijo, se tiene que  $X_{t_0} : \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  es una variable aleatoria.

De igual forma, un proceso estocástico también se puede considerar como una familia de funciones en dos variables  $X : I \times \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ , las cuales toman valores en un conjunto  $S \subseteq \mathbb{R}$  denominado espacio de estados y un conjunto de índices  $I$ , es decir, las variables aleatorias de esta familia se definen por  $X(t, \omega)$ ,  $t \in I$ ,  $\omega \in \Omega$ .

Los procesos estocásticos pueden clasificarse según sean las características del espacio de estados y el conjunto de índices.

- Si  $I$  es un conjunto de la forma  $I = \{0, 1, 2, \dots\}$ , se dice que  $X$  es un proceso estocástico a tiempo discreto.
- Si  $I$  tiene la forma de un intervalo, se dice que  $X$  es un proceso estocástico a tiempo continuo.
- Si el conjunto  $S$  es continuo, entonces  $X$  es un proceso estocástico continuo.
- Si el conjunto  $S$  es discreto, entonces  $X$  es un proceso estocástico discreto.

De esta manera podemos encontrar procesos estocásticos continuos a tiempo continuo o discreto, o bien, procesos estocásticos discretos a tiempo continuo o discreto.

Los procesos estocásticos derivan en diferentes tipos, los cuales se obtienen de considerar aspectos tales como el espacio de estados, el conjunto de índices, la relación de dependencia entre las variables que conforman al proceso estocástico, entre otras. En este trabajo nos centraremos en las llamadas cadenas de Markov que son procesos estocásticos discretos y pueden estudiarse considerando un conjunto de índices de tipo discreto o continuo.

Decimos que un proceso estocástico posee la propiedad de Markov si el estado futuro del proceso solo depende del estado presente en el que este se encuentra y es independiente de los estados pasados, la siguiente definición ilustra dicha propiedad.

**Definición 1.1.3. (Propiedad de Markov)**

Sea  $X = \{X_n\}_{n \in \mathbb{I}}$  una familia de variables aleatorias con espacio de estados discreto, decimos que  $X$  es una cadena de Markov si satisface la propiedad

$$P(X_{n+1} = j \mid X_0 = i_0, \dots, X_{n-1} = i_{n-1}, X_n = i) = P(X_{n+1} = j \mid X_n = i).$$

$\forall i_0, i_1, \dots, i_{n-1}, i, j \in \mathbb{S}$  y  $\forall n \in \mathbb{N}$ .

Sin embargo esta propiedad puede generalizarse considerando que la cadena de Markov solo depende del pasado mas reciente y no del pasado inmediato anterior, es decir, la propiedad nos dice que el pasado y el futuro son independientes dado el pasado mas reciente. Para esto se define a continuación la generalización de la propiedad de Markov enunciada en la Definición 1.1.3.

**Definición 1.1.4. (Propiedad generalizada de Markov)**

Sea  $X$  una cadena de Markov. Entonces para toda  $m, n \in \mathbb{N}_0^{\mathbb{I}}$  tales que  $m < n$ .

$$P(X_{n+1} = j \mid X_0 = i_0, \dots, X_{n-m-1} = i_{n-m-1}, X_{n-m} = i) = P(X_{n+1} = j \mid X_{n-m} = i).$$

De las definiciones de propiedad de Markov, a continuación se expone la definición formal para una cadena de Markov a tiempo discreto.

**Definición 1.1.5. (Cadena de Markov a tiempo discreto)**

Un proceso estocástico  $X = \{X_n\}_{n \in \mathbb{I}}$  con espacio de estados discreto se denomina Cadena de Markov a tiempo discreto si, el conjunto de índices que considera es de la forma  $\mathbb{I} = \{0, 1, 2, 3, \dots\}$  y además la propiedad de Markov se expresa de la siguiente forma,

$$P(X_{n+1} = j \mid X_0 = i_0, X_1 = i_1, \dots, X_{n-1} = i_{n-1}, X_n = i) = P(X_{n+1} = j \mid X_n = i),$$

$\forall n \in \mathbb{I}$  y  $\forall i_0, i_1, \dots, i_{n-1}, i \in \mathbb{S}$ .

La propiedad de Markov se puede ilustrar de mejor manera al considerar los siguientes ejemplos.

---

<sup>1</sup>Notación:  $\mathbb{N}_0$  se conoce como un conjunto numérico especial que representa al conjunto de los números naturales considerando el cero.

**Ejemplo 1.1.6.** *Supongamos que 3 personas lanzan una pelota entre ellas con las siguientes condiciones:*

- *El sujeto A siempre lanza la pelota al sujeto B.*
- *El sujeto B siempre lanza la pelota al sujeto C.*
- *El sujeto C lanza la pelota con la misma probabilidad al sujeto A y al sujeto B.*

*Se definen  $X_n$  como la variable aleatoria que representa la persona que tiene la pelota en el  $n$ -ésimo lanzamiento. Observemos que este ejemplo representa una Cadena de Markov, ya que el sujeto que tenga la pelota en un lanzamiento futuro depende únicamente del sujeto que la tenía antes y la secuencia de los sujetos por donde paso la pelota anteriormente no tiene ningún efecto en la dinámica futura.*

Como un ejemplo particular para cadenas de Markov consideraremos el caso de la ruina del jugador.

**Ejemplo 1.1.7. (Ruina del jugador)** *Supongamos que al inicio del juego el jugador A inicia con una cantidad  $k$  de monedas y el jugador B inicia el juego con una cantidad  $N - k$ , es decir, que la cantidad total de monedas en el juego es  $N$ . En cada ronda del juego el jugador A gana una moneda con probabilidad  $p$  y pierde una moneda con probabilidad  $q = 1 - p$ . Sea  $X_n$  la variable aleatoria que representa la fortuna del jugador A al tiempo  $n$ . Entonces  $X = \{X_n\}_{n \in \mathbb{N}_0}$  es un proceso que inicia en el estado  $k$  y eventualmente puede terminar en el estado 0 cuando el jugador A ha perdido todo su capital, o bien, puede terminar en el estado  $N$  que corresponde al caso en donde el jugador A ha ganado todo el capital  $N$ . Observemos que como cada ronda en el juego es independiente de como suceden las otras, es decir, el resultado de cada ronda futura solo depende del estado presente del proceso y es independiente de todas las rondas pasadas, entonces el proceso  $X$  es una cadena de Markov con espacio de estados  $S = \{0, 1, 2, \dots, N\}$  y conjunto de índices  $I = \mathbb{N}_0$ . Una posible trayectoria para la cadena de Markov se muestra en la Figura (1.1).*

Por otra parte, definimos  $P_{ij} = P(X_{n+1} = j | X_n = i)$ , la probabilidad de que la cadena pase al estado  $j$  al tiempo  $n + 1$  dado que al tiempo  $n$  se encontraba en el estado  $i$ , como la probabilidad de transición a un paso, y decimos que una Cadena de Markov es homogénea en el tiempo si las probabilidades de transición no dependen del tiempo, es decir,  $\forall n \geq 0$

$$P(X_{n+1} = j | X_n = i) = P(X_1 = j | X_0 = i).$$

Dichas probabilidades de transición pueden organizarse en una Matriz que se denomina matriz de probabilidades de transición y se denota por  $P = [P_{ij}]$ , es decir, cada entrada de la matriz de probabilidades de transición o matriz de transición a un paso esta dada



Como se mencionó antes, la matriz de probabilidades de transición nos proporciona las probabilidades a un paso de la Cadena de Markov a tiempo discreto, pero de igual forma es posible conocer las probabilidades de transición a  $n$  pasos de una Cadena de Markov, que resultan de elevar a la potencia  $n$  a la matriz de transición  $P$ , dicho resultado deriva de la Ecuación de Chapman-Kolmogorov enunciada en el siguiente teorema.

**Teorema 1.1.9. (Ecuación de Chapman-Kolmogorov)**

Sea  $X$  una Cadena de Markov homogénea con matriz de transición  $P$ . Si  $k \leq m \leq n$ , entonces

$$P(X_n = j | X_k = i) = \sum_{h \in S} P(X_n = j | X_m = h)P(X_m = h | X_k = i),$$

o bien,

$$P_{ij}^{n-k} = \sum_{h \in S} P_{ih}^{m-k} P_{hj}^{n-m}, \quad \forall i, j \in S.$$

*Demostración:*

Recordemos que la probabilidad condicional se define de la siguiente forma,

$$P(A | B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}, \quad \text{siempre que } P(B) > 0. \quad (1.2)$$

Por tanto, de la igualdad (1.2) se puede reescribir la probabilidad  $P_{ij}^{n-k}$  como sigue,

$$P_{ij}^{n-k} = P(X_n = j | X_k = i) = \frac{P(X_n = j, X_k = i)}{P(X_k = i)}. \quad (1.3)$$

Ahora bien, de la ley de probabilidad total tenemos que,

$$P(X_n = j, X_k = i) = \sum_{h \in S} P(X_n = j, X_k = i, X_m = h),$$

por lo que sustituyendo este resultado en la expresión de la ecuación (1.3) tenemos,

$$P_{ij}^{n-k} = \sum_{h \in S} \frac{P(X_n = j, X_m = h, X_k = i)}{P(X_k = i)}.$$

Luego, derivado de la probabilidad condicional esta expresión se reescribe como,

$$P_{ij}^{n-k} = \sum_{h \in S} \frac{P(X_n = j | X_m = h, X_k = i)P(X_k = i, X_m = h)}{P(X_k = i)}, \quad (1.4)$$

utilizando nuevamente la definición de probabilidad condicional (1.2), y de la expresión obtenida (1.4), se sigue que,

$$P_{ij}^{n-k} = \sum_{h \in S} P(X_n = j | X_m = h, X_k = i)P(X_m = h | X_k = i), \quad (1.5)$$



y, por la propiedad de Markov obtenemos,

$$P_{ij}^{n-k} = \sum_{h \in S} P(X_n = j | X_m = h)P(X_m = h | X_k = i),$$

o bien,

$$P_{ij}^{n-k} = \sum_{h \in S} P_{ih}^{m-k} P_{hj}^{n-m}.$$

Con lo que se concluye la prueba. ■

**Definición 1.1.10. (Matriz de transición a  $n$  pasos)**

Sea  $X$  una Cadena de Markov con matriz de transición  $P$  y  $n \in \mathbb{N}^+$ .<sup>II</sup> La matriz  $P^n$  es la matriz de transición a  $n$  pasos de la Cadena de Markov, es decir,

$$P(X_n = j | X_0 = i) = (P^n)_{ij}, \quad i, j \in S \quad (1.6)$$

donde  $(P^n)_{ij}$  representa la entrada  $ij$  de la matriz de probabilidades de transición a  $n$  pasos de la Cadena de Markov.

Se puede observar que la ecuación de Chapman-Kolmogorov en realidad representa las entradas resultantes de multiplicar las matrices  $P^{m-k}$  y  $P^{n-m}$ . Por otro lado, de la ecuación de Chapman-Kolmogorov y considerando la distribución inicial  $\pi = \{\pi_k\}_{k \in S}$ , que representa la probabilidad de que el proceso se encuentre inicialmente en el estado  $k$ , es decir,  $\pi_k = P(X_0 = k)$  para cualesquiera  $k \in S$ , se tiene el siguiente corolario que nos permite calcular la probabilidad de que el proceso se encuentre en un determinado estado en el instante  $n$ , es decir, la distribución de la variable  $X_n$ .

**Corolario 1.1.11.** Sea  $X$  una Cadena de Markov con matriz de probabilidades de transición  $P$  y distribución inicial  $\pi = \{\pi_k\}_{k \in S}$ . Entonces

$$P(X_n = j) = \sum_{k \in S} (P^n)_{kj} \pi_k, \quad \forall i, j \in S.$$

*Demostración:*

Condicionando sobre eventos disjuntos cuya unión cubre al espacio muestral, se sigue que

$$P(X_n = j) = \sum_{k \in S} P(X_n = j, X_0 = k),$$

por la definición de probabilidad condicional (1.2), la expresión anterior se reescribe como,

<sup>II</sup>Notación:  $\mathbb{N}^+$  representa al conjunto de los números naturales sin el cero.

$$P(X_n = j) = \sum_{k \in S} P(X_n = j | X_0 = k) P(X_0 = k),$$

y, utilizando la notación en la Definición 1.1.4, se obtiene la expresión,

$$P(X_n = j) = \sum_{k \in S} (P^n)_{kj} \pi_k. \quad (1.7)$$

Lo cual concluye la prueba. ■

### 1.1.1. Propiedades de cadenas de Markov

#### Definición 1.1.12. (Distribución límite)

Sea  $X$  una Cadena de Markov con matriz de probabilidades de transición  $P$ . Una distribución límite para la cadena de Markov es una distribución de probabilidad  $\lambda$  con la propiedad de que  $\forall i, j \in S$  se satisface que,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (P^n)_{ij} = \lambda_j.$$

En otras palabras, una distribución límite nos indica a largo plazo la probabilidad de que la Cadena de Markov visite cada estado, o bien se interpreta como la proporción de tiempo a largo plazo que la cadena de Markov visita cada estado.

#### Definición 1.1.13. (Distribución estacionaria)

Sea  $X$  una Cadena de Markov con matriz de probabilidades de transición  $P$ . Una distribución estacionaria es una distribución  $\Pi$  que satisface  $\Pi = \Pi P$ .

Ahora bien, ya que en ambos casos se trata de una distribución para la Cadena de Markov tiene sentido preguntarse acerca de la relación que existe entre distribuciones límite y distribuciones estacionarias, entonces veamos que dada  $\Pi$  una distribución límite y  $\lambda$  cualquier distribución inicial, se sigue que

$$\Pi = \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda P^n = \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda P^{n-1} P = \left( \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda P^{n-1} \right) P = \Pi P$$

esto significa que  $\Pi$  es una distribución estacionaria. Por tanto,

- Una distribución límite es una distribución estacionaria.
- Si tenemos una distribución estacionaria, esta no necesariamente es una distribución límite.

#### Definición 1.1.14. (Matriz de probabilidades de transición regular)

Decimos que una matriz de probabilidades de transición  $P$  es regular si para algún  $n \geq 1$  todas las entradas de la matriz  $P^n$  son estrictamente positivas.

**Teorema 1.1.15.** *Una cadena de Markov con matriz de probabilidades de transición  $P$  que es regular tiene una distribución límite que es única, positiva (estrictamente positiva) y estacionaria.*

Para comprender mejor la definición de una matriz de probabilidades de transición regular considere el siguiente ejemplo.

**Ejemplo 1.1.16.** *Sea la matriz de transición,*

$$P = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

*si elevamos la matriz  $P$  al cuadrado y al cubo obtenemos los siguientes resultados,*

$$P^2 = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$P^3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = I_{3 \times 3}.$$

*Por tanto  $P^4 = P$ , esto implica que no existe  $n$  tal que  $P^n$  tenga todas sus entradas positivas, y por lo tanto  $P$  no es regular.*

Por otro lado, como se menciona en la Definición 1.1.6 resulta de importancia el comportamiento de la cadena de Markov a largo plazo, sin embargo, este comportamiento está relacionado con la frecuencia con la que la cadena visita cada estado, y para ello a continuación se presentan algunas de las definiciones que ayudaran entender de mejor manera las características de los estados de una cadena de Markov.

**Definición 1.1.17. (Estados accesibles)**

*Decimos que el estado  $j$  es accesible desde  $i$  si,  $(P^n)_{ij} > 0$ , para algún  $n \geq 1$ .*

Esto significa que dado que la cadena se encuentra en el estado  $i$ , en algún determinado número de pasos ya sea corto o largo, la cadena va a estar en el estado  $j$ , es decir, la probabilidad de ir del estado  $i$  al  $j$  en  $n$  pasos es estrictamente positiva.

**Definición 1.1.18. (Estados comunicantes)**

*Si el estado  $i$  es accesible al estado  $j$  y el estado  $j$  es accesible al estado  $i$ , entonces decimos que estos estados se comunican.*

Se puede deducir a partir de las definiciones previas que la relación de comunicación entre los estados es una relación de equivalencia, en donde las clases de equivalencia

son las clases comunicantes, es decir, las que se comunican entre sí, y además se observa que el espacio de estados se divide en conjuntos disjuntos cuyos estados se comunican entre sí pero no se comunican con estados de otras clases.

**Definición 1.1.19. (Diagramas de transición)**

Los diagramas de transición se forman a partir de líneas y vértices, y nos indican como se comunican los estados de una cadena de Markov a partir de las probabilidades de transición.

**Ejemplo 1.1.20.** Sea una cadena de Markov con espacio de estados  $S = \{1, 2, 3, 4, 5\}$  y matriz de probabilidades de transición

$$P = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 2/3 & 1/3 \\ 1/2 & 0 & 1/6 & 0 & 1/3 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3/4 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

cuyo diagrama de transición esta dado por la Figura 1.2.

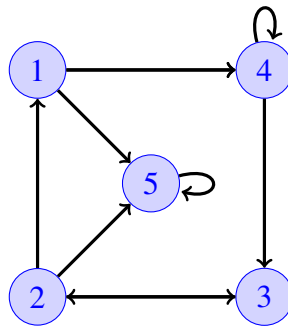


Figura 1.2: Diagrama de transición para la matriz P.

En el diagrama de transición de la Figura 1.2 se puede obtener información de los estados en la cadena de Markov como la siguiente: el estado 5 es accesible desde los estados 1 y 2, los estados 4 y 3 se comunican, pues el estado 3 es accesible desde el estado 4 y el estado 4 es accesible desde el estado 3 al pasar por los estados 1 y 2, los estados 1 y 2 se comunican, etc.

**Definición 1.1.21. (Cadena de Markov irreducible)**

Una cadena de Markov es irreducible si tiene exactamente una clase comunicante.

**Definición 1.1.22. (Primer tiempo de llegada)**

El primer instante en el que la cadena le pega al estado  $j$ , o bien, tiempo de llegada es el número de pasos que tardo la cadena en llegar al estado  $j$  y se define como,

$$\tau_j = \min\{n > 0 : X_n = j \mid X_0 = i\}$$

Notemos que como  $X$  es una variable aleatoria, entonces  $\tau_j$  es una variable aleatoria.

**Definición 1.1.23.** *La probabilidad de que el tiempo de llegada sea finito dado que la cadena inicio en el estado  $j$ , se define como,*

$$f_j = P(\tau_j < \infty \mid X_0 = j).$$

*El tiempo de llegada puede ser muy grande pero finito, de otra forma, si  $\tau_j = \infty$ , entonces la cadena nunca regresa al estado  $j$ .*

Los estados de una cadena de Markov se pueden clasificar de acuerdo al comportamiento de la cadena, esto es.

**Definición 1.1.24. (Estados recurrentes)**

*Un estado  $j \in S$  se dice recurrentes si dado que la cadena inicia en  $j$  eventualmente regresa a  $j$ , es decir, en algún momento aunque sea un plazo muy largo, la cadena regresa a ese estado.*

*Por tanto, si  $f_j = 1$ , se dice que  $j$  es recurrente.*

**Definición 1.1.25. (Estados transitorios)**

*Un estado  $j$  es transitorio si hay una probabilidad positiva de que la cadena que inicia en  $j$  nunca regrese a  $j$ .*

*Por tanto, si  $f_j < 1$ , se dice que  $j$  es transitorio.*

Luego, veamos que para una cadena que inicia en el estado  $i$  vamos a contar cuantas veces esta cadena regresa al estado  $j$ , para esto definimos la siguiente variable aleatoria.

$$1(\omega)_{\{X_n=j\}} = \begin{cases} 1 & \text{si } X_n(\omega) = j \\ 0 & \text{si } X_n(\omega) \neq j \end{cases}$$

Por ser aleatorio, entonces una posible forma de saber el resultado esperado es calculando la esperanza matemática. Entonces utilizando el teorema de convergencia monótona, se sigue que

$$E\left(\sum_{n=0}^{\infty} 1_{\{X_n=j\}} \mid X_0 = i\right) = \sum_{n=0}^{\infty} E(1_{\{X_n=j\}} \mid X_0 = i), \quad (1.8)$$

luego,

$$\sum_{n=0}^{\infty} E(1_{\{X_n=j\}} \mid X_0 = i) = \sum_{n=0}^{\infty} P(X_n = j \mid X_0 = i),$$

por tanto, la expresión anterior se puede reescribir como

$$\sum_{n=0}^{\infty} P(X_n = j \mid X_0 = i) = \sum_{n=0}^{\infty} (P_{ij})^n.$$

Notemos que esta suma infinita puede o no converger, entonces:

- Si  $\sum_{n=0}^{\infty} (P^n)_{jj} = \infty$ , el estado  $j$  es recurrente.  
pues intuitivamente significa que la probabilidad  $P(X_n = j | X_0 = j) = 1$  por lo cual estamos sumando una cantidad infinita de 1's. Por tanto  $(P^n)_{jj} = 1$  implica que  $f_j = 1$ , es decir  $j$  es un estado recurrente.
- Si  $\sum_{n=0}^{\infty} (P^n)_{jj} < \infty$ , el estado  $j$  es transitorio.  
Pues de forma intuitiva como  $P_{jj} < 1$  y en algún momento se dejan de sumar,  $f_j < 1$ , es decir,  $j$  es un estado transitorio.

**Definición 1.1.26. (Periodo)**

El periodo de un estado  $i \in S$  es un número no negativo, y se define como

$$d(i) = m.c.d\{n \geq 1 : (P^n)_{ii} > 0\}.$$

En otras palabras, para calcular el periodo de un estado  $i$  se considera el conjunto de los números naturales  $n$  tales que  $(P^n)_{ii} = P(X_n = i | X_0 = i) > 0$  y obtenemos el entero más grande que divide a todos los elementos de este conjunto, dicho número es el periodo del estado  $i$ . Además, cuando  $(P^n)_{ii} = 0$  para todo  $n \geq 1$ , se define  $d(i) = 0$ .

**Ejemplo 1.1.27.** Con base en el diagrama de transición en la Figura 1.3, resulta sencillo comprobar que los periodos para los estados  $a, b, c$  y  $d$  son:  $d(a) = 1$ ,  $d(b) = 2$ ,  $d(c) = 2$  y  $d(d) = 0$ , observemos que el periodo de los estados  $b$  y  $c$  tienen periodo 2 pues el número de transiciones con las que se regresa a ese mismo estado partiendo de él siempre es par, además el periodo del estado  $d$  resulta ser cero ya que una vez que la cadena sale del estado  $d$  nunca regresa a este.

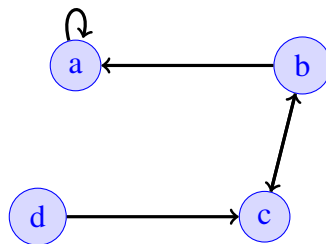


Figura 1.3: Diagrama de transición

**Definición 1.1.28. (Estados absorbentes)**

El estado  $i$  de una cadena de Markov se llama **absorbente** si  $P_{ii} = 1$ .

**Ejemplo 1.1.29.** Consideremos el diagrama de la Figura 1.3. El estado  $a$  es absorbente, pues si al tiempo cero la cadena se encuentra en el estado  $a$  la probabilidad de que se quede en ese estado es 1, es decir,  $P(X_0 = a | X_1 = a) = P_{aa} = 1$ .

## 1.2. Cadenas de Markov a tiempo continuo

En esta Sección se presenta otro tipo de cadenas de Markov donde consideramos el tiempo de forma continua, sin embargo para este trabajo no haremos uso de estas y solo se incluyen por completitud de información. Se dice que una cadena de Markov  $X = \{X_t\}_{t \in I}$  con espacio de estados discreto es a tiempo continuo cuando el estado es visitado y el proceso se queda en este por una longitud de tiempo llamado **Tiempos de espera**, que se definen más adelante. De las cadenas de Markov a tiempo continuo se define la **Cadena encajada**, resultante de observar únicamente la secuencia de estados que visita el proceso sin considerar la longitud de tiempo que el proceso permanece en cada uno de ellos. A continuación se muestra en la Figura (1.4) la posible trayectoria que sigue una cadena de Markov a tiempo continuo y donde se representan de manera intuitiva los tiempos de espera  $T_i$ .

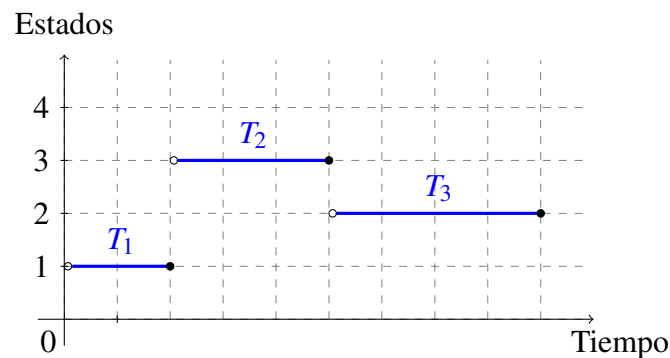


Figura 1.4: Trayectoria de una cadena de Markov a tiempo continuo.

Una cadena encajada se puede entender mejor al considerar el siguiente ejemplo.

**Ejemplo 1.2.1.** Supongamos que  $X$  modela el clima en una ciudad, y que el espacio de estados es  $S = \{1 := \text{Lluvia}, 2 := \text{Nieve}, 3 := \text{Soleado}\}$  bajo las siguientes condiciones: Cuando esta soleado en promedio se mantiene así por 12 horas, la nieve dura en promedio 6 horas y la lluvia dura 3 horas. Notemos que al ignorar el tiempo que el proceso permanece en cada estado y solo observar la transición del proceso de un estado a otro obtenemos una sucesión de variables aleatorias que serán una cadena de Markov a tiempo discreto y se denomina cadena encajada, entonces también tenemos las probabilidades en las que la cadena de Markov a tiempo continuo pasa de un estado a otro y se representan en la siguiente matriz:

$$\bar{P} = \begin{bmatrix} 0 & 1/2 & 1/2 \\ 3/4 & 0 & 1/4 \\ 1/4 & 3/4 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.9)$$

Sin embargo, esta matriz no es una matriz de probabilidades de transición como la que se menciona en la Subsección 1.1 ya que el tiempo de la cadena de Markov es continuo como se muestra en la Figura 1.4.

De manera similar a como se definió en cadenas de Markov a tiempo discreto, un proceso estocástico se llama cadena de Markov a tiempo continuo si satisface la propiedad de Markov y se define de la siguiente forma:

**Definición 1.2.2. (Cadena de Markov a tiempo continuo)**

Un proceso estocástico a tiempo continuo con espacio de estados discreto es cadena de Markov si cumple lo siguiente,

$$P(X_{t+s} = j \mid X_s = i, X_u = x_u, 0 \leq u < s) = P(X_{t+s} = j \mid X_s = i)$$

Para todos  $s, t \geq 0$  y  $j, i, x_u \in S$ .

Se observa que a diferencia de las cadenas de Markov a tiempo discreto, en cadenas de Markov a tiempo continuo  $X_{t+s}$  representa un incremento de  $t$  y no un paso como anteriormente se presentó.

Una cadena de Markov a tiempo continuo homogénea se define de manera análoga al caso en tiempo discreto, es decir, si satisface que,

$$P(X_{t+s} = j \mid X_s = i) = P(X_t = j \mid X_0 = i), \quad \forall s \geq 0.$$

Ahora bien, para el caso de cadenas de Markov a tiempo continuo no se recurre a una matriz de transición sino mas bien a una función de transición, la cual posee propiedades similares a la matriz de probabilidades de transición.

**Definición 1.2.3. (Función de transición)**

Sea  $X = \{X_t\}_{t \in \mathbb{I}}$  una cadena de Markov. La función de transición se define como,

$$P_{ij}(t) = P(X_t = j \mid X_0 = i).$$

Dicha función claramente depende del tiempo, el cual es continuo. Como se mencionó anteriormente la función de transición tiene propiedades similares a las de la matriz de transición, una de ellas es que satisface la ecuación de Chapman-Kolmogorov, la cual se enuncia para el caso de cadenas de Markov a tiempo continuo en el siguiente teorema,

**Teorema 1.2.4.** Sea una cadena de Markov a tiempo continuo  $X = \{X_t\}_{t \geq 0}$  con función de transición  $P(t)$ , entonces se satisface

$$P(t+s) = P(t)P(s), \quad \forall s, t \geq 0.$$



o bien,

$$P_{ij}(s+t) = \sum_{k \in S} P_{ik}(s)P_{kj}(t), \quad \forall i, j \in S.$$

**Definición 1.2.5. (Tiempos de espera)**

Se define como tiempo de espera del estado  $i$ , y se denota por  $T_i$ , al tiempo en que la cadena de Markov a tiempo continuo permanece en el estado  $i$  antes de cambiar a otro estado.

**Teorema 1.2.6.** Sea  $T_i$  el tiempo de espera en el estado  $i$  de una cadena de Markov a tiempo continuo, entonces  $T_i$  tiene distribución exponencial.

*Demostración.*

Se desea calcular la probabilidad  $P(T_i > t+s \mid X_0 = i)$ , veamos que si  $T_i > t+s$  significa que estamos en el conjunto  $A$ , que se muestra en la Figura 1.5, pero también estamos en el conjunto  $B$ , por lo que se cumple que  $T_i > t+s$  y  $T_i > s$ , tal y como se muestra en la figura.

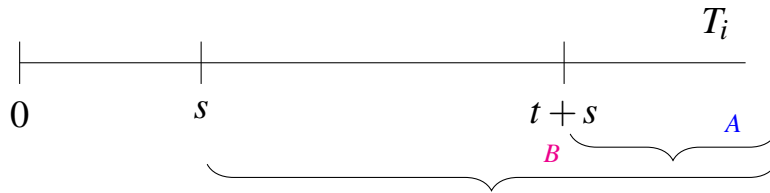


Figura 1.5: Imagen de visualización para los tiempos de espera.

De manera análoga, veamos que si  $T_i > t+s$  y  $T_i > s$ , entonces  $T_i$  está en la intersección, es decir,  $T_i > t+s$ , por lo que se tiene la siguiente igualdad de eventos  $(T_i > t+s) = (T_i > t+s, T_i > s)$ , por tanto  $P(T_i > t+s \mid X_0 = i) = P(T_i > t+s, T_i > s \mid X_0 = i)$ , entonces utilizando la definición de probabilidad condicional,

$$P(T_i > t+s \mid X_0 = i) = \frac{P(T_i > s+t, T_i > s, X_0 = i)}{P(X_0 = i)} \frac{P(T_i > s, X_0 = i)}{P(T_i > s, X_0 = i)},$$

y agrupando de manera conveniente se sigue que,

$$P(T_i > t+s \mid X_0 = i) = P(T_i > s+t \mid X_0 = i, T_i > s)P(T_i > s \mid X_0 = i).$$

notemos que la ultima expresión obtenida se puede reescribir, pues este conjunto representa que el tiempo que la cadena permanece en el estado  $i$  es mayor que  $s$ , lo que implica que la cadena al tiempo  $u$  permanece en el estado  $i$  para  $u \leq s$ , y además como este tiempo es mayor o igual que cero, pues  $X_0 = i$ , entonces

$$P(T_i > t+s \mid X_0 = i) = P(T_i > s+t \mid X_u = i, 0 \leq u \leq s)P(T_i > s \mid X_0 = i),$$

utilizando el hecho de que es una cadena de Markov, es decir, satisface la propiedad de Markov, se sigue que,

$$P(T_i > t + s \mid X_0 = i) = P(T_i > s + t \mid X_s = i)P(T_i > s \mid X_0 = i),$$

ya que la cadena de Markov es homogénea en el tiempo, entonces,

$$P(T_i > t + s \mid X_0 = i) = P(T_i > t \mid X_0 = i)P(T_i > s \mid X_0 = i).$$

Por lo tanto, hemos probado que  $P(T_i > t + s \mid X_0 = i) = P(T_i > t \mid X_0 = i)P(T_i > s \mid X_0 = i)$ , esto quiere decir que  $T_i$  tiene la propiedad de pérdida de memoria y ya que la única variable aleatoria continua que tiene esta propiedad es exponencial.  $\therefore T_i \sim \text{exp}$ .

■

Observe además que un proceso de Markov a tiempo continuo queda determinado por las siguientes tres elementos:

- La distribución inicial, es decir, como empieza la cadena al tiempo cero.
- El conjunto de los parámetros de la distribución exponencial, es decir, los tiempos de espera  $T_i$ .
- Las probabilidades de salto  $p_{ij}$ , esto es, las probabilidades de transición de la matriz de la cadena de Markov a tiempo discreto encajada.

En el caso de cadenas de Markov a tiempo continuo resulta de importancia las tasas de transición, las cuales representan el cambio de un estado a otro dentro de la cadena considerando tiempos infinitesimales.

**Definición 1.2.7. (Generador infinitesimal)**

A las expresiones obtenidas de  $p'_{ik}(0)$  se les denota por  $q_{ik}$  y representan las tasas de transición instantáneas del proceso, estas se definen como,

$$q_{ik} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \frac{P_{ik}(h)}{h} \quad \text{si} \quad i \neq k, \quad (1.10)$$

$$q_{ii} = \sum_{k \neq i} q_{ik} = -q_i \quad (1.11)$$

que en conjunto conforman las entradas  $q_{ij}$ ,  $\forall i, j \in S$ , de la matriz  $Q$  conocida como **generador infinitesimal** del proceso.

Esta matriz es equivalente a la matriz de probabilidades de transición a un paso para el caso de cadenas de Markov a tiempo discreto y, además satisface las siguientes propiedades,

- La matriz  $Q$  no es estocástica, ya que las entradas en la diagonal son negativas.

- Los elementos de sus filas suman 0, es decir,

$$\sum_j q_{ij} = 0.$$

- Las entradas  $-q_{ii} := q_i$  del generador infinitesimal son conocidos como los parámetros de los tiempos de espera, es decir, son los parámetros de la distribución exponencial asociada a los tiempos de espera  $T_i$  (Vea Teorema 1.2.6).

Por otro lado analizando la relación entre las probabilidades de transición de la cadena encajada, los tiempos de espera y las tasas de transición, y ya que la cadena es homogénea entonces tenemos que la probabilidad de transición  $P_{ij}$  de la cadena encajada se obtiene de la siguiente relación,

$$P_{ij} = \frac{q_{ij}}{q_i} \tag{1.12}$$

donde  $q_{ij}$  es la entrada  $ij$  del generador infinitesimal y  $q_i$  es el parámetro del tiempo de espera  $T_i$ .



# Capítulo 2

## Cinética química

El objetivo central de este trabajo se radica en la aplicación de cadenas de Markov a reacciones químicas complejas, en consecuencia, este capítulo expone algunos de los resultados básicos relacionados con cinética química, los cuales ayudaran a desarrollar el trabajo de capítulos posteriores.

### 2.1. Introducción a la cinética química

La química es el estudio de la materia y los cambios que ocurren en ella, sin embargo, estos cambios se producen de una forma mas compleja que solo partículas químicas que se atraen o repelen en un determinado ambiente. La forma en la que interactúan las partículas químicas, como modifican su comportamiento o estructura, por ejemplo la interacción de átomos formando moléculas las cuales a su vez interactúan para formar cuerpos, 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 [14, 15], generada por la interacción de sus partículas, y por tanto de sus propiedades y comportamiento, sin embargo las teorías propuestas para analizar esta interacción, se basan ampliamente en resultados experimentales para explicar estas interacciones se recurre a dos métodos, la termodinámica [16] y la cinética [17].

La termodinámica se encarga del estudio científico de la conversión del calor y otras formas de energía, las leyes que rigen esta área se encarga de verificar bajo que condiciones se lleva a cabo una reacción química, o bien, se encarga de observar que camino o dirección tomara una reacción considerando ciertos supuestos como temperatura, composición, volumen, presión, o la energía necesaria para que ocurra la reacción, entre otras.

Por otro lado, la cinética estudia la velocidad a la 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 sinónimo de cambio o evolución, que

bajo condiciones controladas permiten transformar una o varias sustancias en otras por el reacomodo o redistribución de átomos para la formación de nuevas moléculas, resultan de gran importancia por ser capaces de desarrollar sustancias que favorecen tanto el entorno natural y social.

En [17] Raymon Chang y Kenneth Goldsby mencionan que en comparación con otras disciplinas, es común la idea de que la química es más difícil, al menos en el nivel básico, esta percepción se justifica hasta cierto punto ya que por ejemplo es una disciplina con un vocabulario muy especializado y amplio. En este capítulo se exponen los conceptos básicos para entender las reacciones químicas, sus componentes y su representación, así como algunos principios básicos de cinética química.

La representación de una reacción química mediante símbolos químicos que muestra la forma en que sucede se denomina ecuación estequiométrica o ecuación química y se define a continuación.

**Definición 2.1.1. (Ecuación estequiométrica)**

*La ecuación estequiométrica es la forma convencional en la que se representa una reacción química. En general para una reacción típica, su ecuación estequiométrica es de la forma,*



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

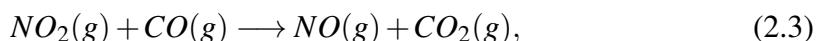
Pese a que la ecuación estequiométrica proporciona información acerca de las sustancias químicas que participan en una reacción, la ecuación de una reacción química por sí sola no proporciona suficiente información para entender cómo se realiza, es decir, los pasos por los que se concluye. Por ejemplo, la ecuación estequiométrica para la producción de amoníaco es:



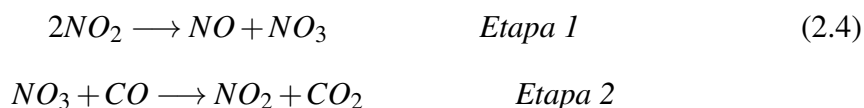
sin embargo, esta ecuación no siempre representa el mecanismo por el cual se lleva a cabo el proceso de reacción, es decir, esta ecuación no afirma que la colisión simultánea de una molécula de nitrógeno ( $N_2$ ) y tres moléculas de hidrógeno ( $H_2$ ) produzcan dos moléculas de amoníaco ( $NH_3$ ), más bien, este proceso por el que reactivos se convierten en productos, se conoce como mecanismo de reacción, y la ecuación (2.2) solo proporciona las sustancias reaccionantes, predice los productos e indica la proporción de cada sustancia química involucrada. El mecanismo de reacción se constituye por

el conjunto de pasos por los que se va generando la reacción química, a estos pasos intermedios se les conoce como reacciones elementales, por consiguiente, la secuencia de reacciones elementales constituyen el mecanismo de reacción y representan el avance de la reacción global [15, 18].

**Ejemplo 2.1.2.** Considere la siguiente reacción en su ecuación estequiométrica,



donde, dos moléculas de dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ) reaccionan con monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) para producir óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), además observe que la letra entre los paréntesis significa que el elemento químico puede pertenecer a la familia de gases (g), líquidos (l), o sólidos (s). Esta reacción se lleva a cabo con el siguiente mecanismo de reacción que consiste de dos etapas,



estas etapas se interpretan como la forma en la que se lleva a cabo la reacción química y la suma de ambas etapas o reacciones elementales proporcionan la reacción global. Además observemos que la molécula  $\text{NO}_3$  es una sustancia intermediaria, ya que solo aparece durante una reacción elemental pero desaparece en la siguiente.

Aunque las ecuaciones químicas (Vea Definición 2.1.1) resultan prácticas y son la forma usual de escribirlas, existen otras formas de representarlas de tal forma que se pueda entender a los componentes de una reacción química. Por ejemplo las representaciones para la ecuación estequiométrica (2.3) se muestran en Figura 2.1.

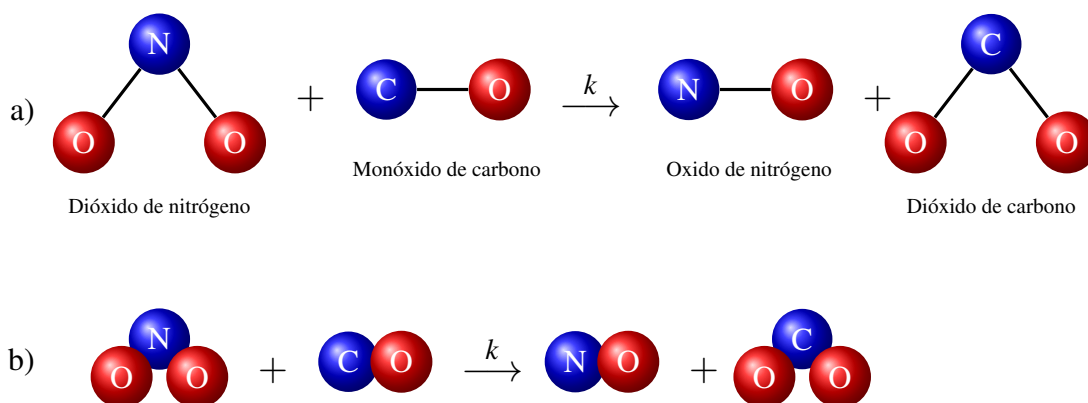


Figura 2.1: a) Representación de una reacción química por medio de barras y esferas. b) Representación compacta de una reacción química.

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 2.1.3. (Velocidad de reacción)**

Se define la velocidad de reacción, para cada reactivo y producto en la ecuación (2.1), como,

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{1}{d} \frac{dC_D}{dt}. \quad (2.5)$$

La cadena de igualdades (2.5) 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, pues ya que la velocidad es siempre positiva el signo menos se involucra en la velocidad de los reactivos porque su cantidad de moles (o concentración) irá disminuyendo con el tiempo al transformándose en producto, quedando una cantidad negativa de acuerdo a su variación.

La relación entre velocidad y concentración de reactivos (reactantes) y productos se conoce como ley de velocidad o ecuación de velocidad, y se define a continuación.

**Definición 2.1.4. (Ley de velocidad o ecuación de velocidad)**

En general, para una reacción química en donde se involucran  $N$  reactivos,  $A_1, A_2, \dots, A_N$ , se define la ecuación de velocidad como,

$$v = k(N) \prod_{i=1}^N C_{A_i}^{n_i}, \quad (2.6)$$

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.

Entonces, por ejemplo para la ecuación estequiométrica (2.1), y de acuerdo a la Definición 2.1.3, su ecuación de velocidad o ecuación cinética es,

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B. \quad (2.7)$$

y denota la velocidad con la que desaparece o disminuye la concentración del reactivo  $A$  en dicha reacción química.

Como se ha mencionado durante esta sección, las concentraciones de los reactivos desaparecen durante una reacción química o las concentraciones de los productos



aparecen, sin embargo, cabe mencionar que 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, esto se debe a una ley fundamental de las ciencias naturales que enunciamos a continuación.

**Definición 2.1.5. (*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.*

Para los procesos químicos, cuya esencia radica en la transformación de las sustancias químicas para la obtención de determinados productos, resultan de gran importancia las condiciones bajo las cuales se efectuará un proceso exitoso, y mientras que ciertos procesos no requieren de condiciones de carácter estricto para poder observarlas, como la fermentación de los alimentos, otros procesos requieren llevarse a acabo en lugares donde pueda controlarse cada aspecto que afectará en la reacción química, por tanto el lugar donde se lleva a cabo una reacción química se denomina reactor químico y en la literatura [19] es frecuentemente conocido como el corazón del proceso.

A continuación se define uno de los tipos de reactores químicos mas conocidos en la industria química y, el cual se retomará en los capítulos posteriores, lo que se debe a la uniformidad de condiciones, como la temperatura y la presión. Este tipo de reactor se conoce como reactor químico de tipo tanque con agitación continua y en adelante se denotará como CSTR.

**Definición 2.1.6. (*Reactor químico de tipo tanque con agitación continua*)**

*Un reactor CSTR pertenece a un tipo de reactor llamado de tanque agitado, que son tanques de gran volumen. Los reactores CSTR se utilizan en sistemas de fase líquida a presiones bajas o medias y también pueden emplearse para reacciones altamente exotérmicas y con altas velocidades de reacción, en cuyo caso se puede ajustar la velocidad de la alimentación y el volumen del reactor (etapa de diseño) a fin de eliminar el calor necesario para que la masa reaccionante se mantenga dentro los valores de temperatura permitidos [20].*



## Capítulo 3

# Análisis de reacciones químicas complejas con cadenas de Markov

El presente capítulo tiene como principal objetivo estudiar el seguimiento a la interacción de las reacciones químicas a través de las herramientas que nos proporcionan los procesos estocásticos y la teoría de cinética química. En el área estocástica, una reacción química se puede modelar como un proceso de Markov cuyo espacio de estados se corresponde con el número de moléculas de especies químicas que participan en la reacción, o bien, con las concentraciones de cada molécula involucrada en la reacción [8]. Entonces, para establecer el cambio en las concentraciones de reactivos y productos con respecto al tiempo en una determinada reacción química recurrimos a la integración de las ecuaciones de velocidad que resultan ser ecuaciones diferenciales ordinarias, sin embargo, este proceso no siempre es posible, pues en ciertos casos las ecuaciones de velocidad conducen a ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO's) complejas [21], por ejemplo, tal es el caso de las reacciones Competitivas-Consecutivas de la Sección 3.5, para las cuales se ha demostrado que el sistema solo posee solución para un caso particular [7].

A continuación, se expone un análisis detallado acerca de las soluciones analítica y numérica de los tipos de reacciones químicas más notables dentro de la ciencia Química, cuyas soluciones exhiben el comportamiento de las sustancias químicas dentro de una reacción, adicionalmente para cada Sección del presente capítulo se desarrolla un apartado de cadenas de Markov, en donde se pretende modelar el comportamiento de reacciones químicas a través del método de cadenas de Markov y, las herramientas que nos proporcionan, para posteriormente compararlas con las soluciones analítica y numérica correspondiente.

### 3.1. Reacciones de primer orden

Las reacciones de primer orden o también llamadas monomoleculares son una isomerización, esto es, un proceso en el cual una molécula  $A$  se transforma por medio de un reacondo de átomos en otra molécula  $B$ , y su ecuación estequiométrica es la siguiente,



donde la ecuación de velocidad para la reacción de primer orden es,

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (3.2)$$

la cual escrita de esta forma, denota la velocidad con la que desaparece la concentración de la molécula  $A$  en la reacción química (3.1).

#### Solución analítica

Como se mencionó anteriormente, las ecuaciones cinéticas se identifican con ecuaciones diferenciales ordinarias, por tanto a continuación se obtiene la solución para la ecuación (3.2) utilizando la teoría de ecuaciones diferenciales ordinarias.

Desde que la ecuación de velocidad o ecuación cinética es una ecuación de primer orden, con condición inicial  $C_{A_0} = 1.0$ , podemos aplicar el método de variables separables, es decir,

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_0^t dt,$$

por lo que, del primer teorema fundamental del cálculo, se sigue,

$$-\ln \left( \frac{C_A}{C_{A_0}} \right) = k_1 t. \quad (3.3)$$

Considerando  $k_1 = 0.2$ , la concentración inicial de  $C_{A_0} = 1.0$ , la solución analítica se puede escribir como,

$$-\ln(C_A) = 0.2t. \quad (3.4)$$

#### Solución numérica

Ahora bien, sabemos que para ecuaciones diferenciales ordinarias es posible obtener una aproximación de la solución utilizando métodos numéricos. Dicho problema se puede interpretar como el siguiente problema de valor inicial, descrito por:

$$\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A, \quad C_{A_0} = 1, \quad k_1 = 0.2, \quad 0 \leq t \leq 0.5$$

cuya solución se puede aproximar de manera numérica empleando el método de Euler, utilizando un tamaño de paso de  $h = 0.01$ . A continuación, se gráfica la solución analítica con respecto a la aproximación numérica empleando el método de Euler. En el área química, se grafica la concentración de la molécula  $A$  como una línea recta, ya que la pendiente se relaciona con el decaimiento o la velocidad de la reacción [1].

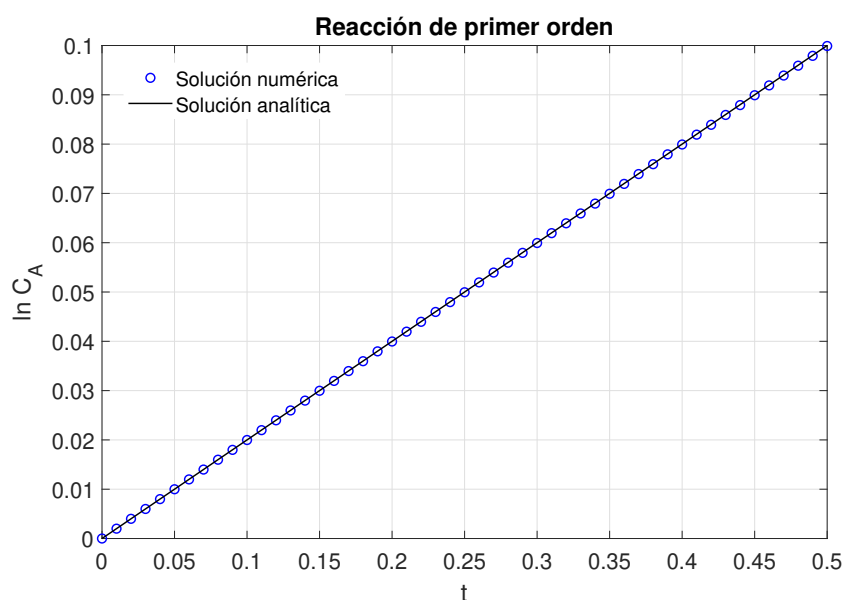


Figura 3.1: Concentración de la molécula  $A$  en la reacción:  $A \rightarrow B$ , utilizando tamaño de paso  $h = 0.01$ .

En el presente apartado de cadenas de Markov y posteriores, denotaremos por  $P_{AB}$  la probabilidad de que la molécula  $A$  se convierta en la molécula  $B$ , esto, con el objetivo de comprender las transiciones para cada sustancia química en la reacción,  $A, B \in S$ , además, con la finalidad de no extender tanto la notación, se denotaran a las transiciones de la cadena de Markov por  $\phi(n) = [\phi_j(n)]$ , la cual representa el estado de la reacción después de  $n$  transiciones, con  $j \in S$  y  $\phi_j(n) = P(X_n = j)$ .

### Cadenas de Markov

En este apartado se aplica un modelo de cadenas de Markov a tiempo discreto para un proceso de reacciones químicas, en donde las sustancias químicas involucradas en la reacción 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, pues las concentraciones de las sustancias durante una reacción química se consideran como funciones aleatorias del tiempo, además, dado que la reacción se encuentra en una determinada sustancia intermediaria (Ver Capítulo 2), la probabilidad de que la reacción pase a otra sustancia intermediaria solo dependerá del estado actual de la reacción y no

depende de todas las sustancias por las que ha pasado la reacción [7].

En la ecuación (3.3) fijamos  $t = 1$  y consideramos la constante de velocidad  $k_1 < 1$ , entonces,

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

supondremos 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, por tanto,  $1 - k_1$  representa la probabilidad con la que la concentración de la molécula  $A$  permanece sin cambios. Ahora consideremos que la reacción química es un proceso estocástico que puede tomar el conjunto de estados  $S = \{A, B\}$ , entonces esta información puede representarse de mejor manera con la matriz de probabilidades de transición,

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

Químicamente, en una reacción de isomerización la molécula  $A$  se convierte en  $B$  con probabilidad  $k_1$ , la molécula  $A$  no reacciona con probabilidad  $1 - k_1$ , 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,

$$\phi(0) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix},$$

esto indica que la reacción se encuentra en la molécula  $A$ , y por el Corolario 1.1.9 es posible conocer la concentración de cada molécula involucrada en la reacción, es decir, el estado del sistema después de cada transición, por ejemplo, para la primera transición basta multiplicar la distribución inicial por la matriz  $P$  (Vea Definición 1.1.8),

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

Luego, para la segunda transición de la reacción,

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

de manera recursiva se pueden obtener las concentraciones para las moléculas  $A$  y  $B$  con respecto a cada transición. Entonces, iterando esta técnica por medio de una simulación en MATLAB, se observa que a lo largo de las iteraciones la concentración

de la molécula  $A$  disminuye para que la concentración de la molécula  $B$  aumente y, químicamente la molécula  $A$  se transforma en la molécula  $B$ , la reacción concluye cuando la molécula  $A$  se ha consumido por completo.

J. Formosinho y M. Miguel mencionan en [7] que la precisión para la concentración de la molécula  $A$  durante la reacción se basa en la escala de tiempo que utilizemos y de la magnitud para las constantes de velocidad, sin embargo, para la elección de constantes de velocidad es necesario tener presente que conforme sea la magnitud para esta, mayor o menor sera el número de transiciones que llevara a cabo la reacción química para poder concluir. Por ejemplo, para el caso de una reacción química de primer orden y, basándonos en los resultados obtenidos en MATLAB, hemos visto que el número de iteraciones necesarias para concluir la reacción depende de la magnitud de la constante de velocidad, en efecto, considerando una constante de velocidad  $k_1 = 0.2$ , el número de transiciones que le toma a la reacción concluir es 35, en cambio, si tomamos  $k_1 = 0.02$ , a la reacción le tomará mas de 200 iteraciones aproximadamente para concluir.

A continuación, se muestran las distribuciones para cada una de las concentraciones de las sustancias químicas, es decir, la Figura 3.2 se obtiene del cambio en las concentraciones para las moléculas  $A$  y  $B$  con respecto al tiempo, utilizando el método de cadenas de Markov y apoyándonos del software MATLAB para la simulación de los resultados obtenidos en este apartado.

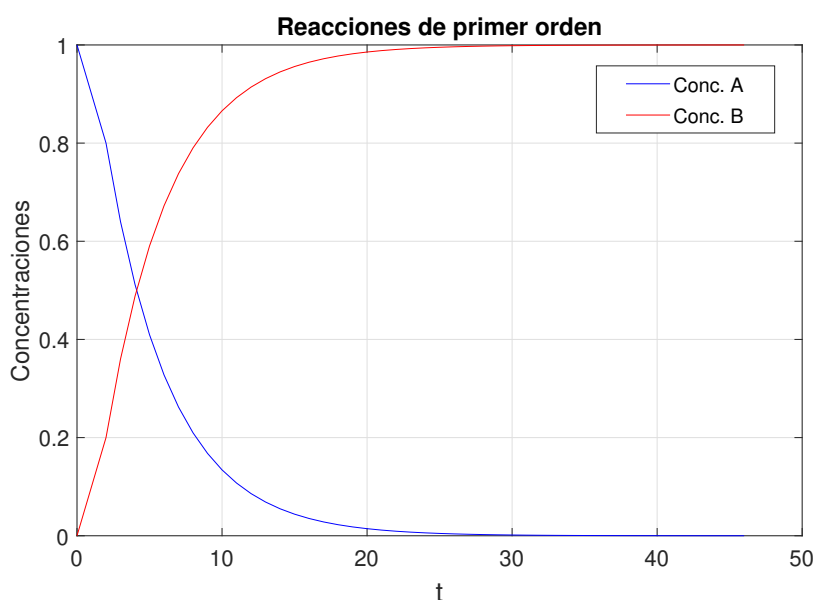


Figura 3.2: Concentración de la molécula  $A$  y la molécula  $B$  con respecto al tiempo, en la reacción:  $A \rightarrow B$ .

Como hemos visto a través de los apartados de esta sección, es posible trazar la trayectoria de las reacciones químicas utilizando las ecuaciones cinéticas y resolviendo de forma analítica, utilizando métodos numéricos, o bien, por medio del método de

cadenas de Markov, por tanto, resulta natural comparar los resultados obtenidos de estos tres métodos para verificar la eficiencia de modelar reacciones química complejas utilizando cadenas de Markov. Entonces, la Figura 3.3 muestra los resultados obtenidos en cada apartado de esta sección, de donde podemos observar que la dinámica de reacciones químicas de primer orden obtenida mediante el método de cadenas de Markov no coincide completamente con los métodos usuales, sin embargo, la proximidad resulta de gran utilidad en la construcción de mecanismos de reacción.

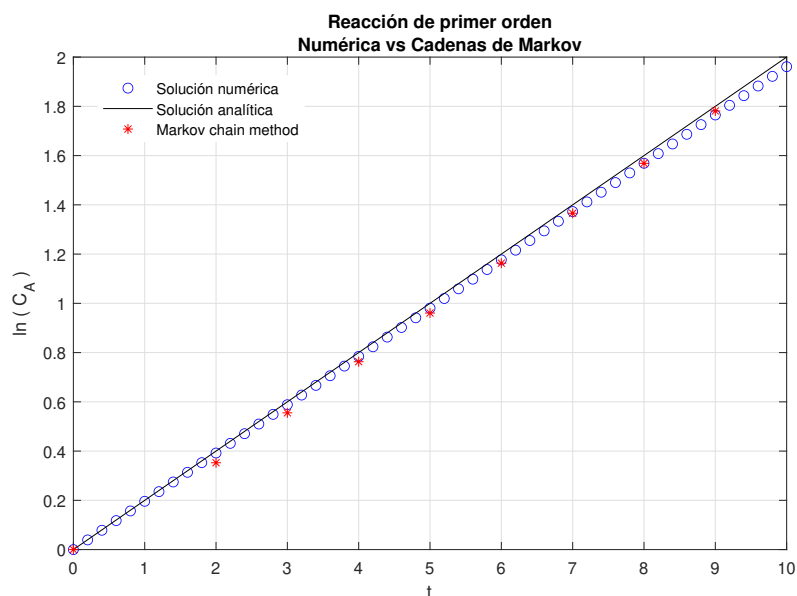
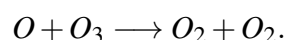


Figura 3.3: Comparación de los resultados obtenidos mediante soluciones numéricas de reacciones de primer orden y el método de cadenas de Markov.

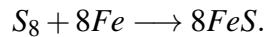
## 3.2. Reacciones de segundo orden

Las reacciones de segundo orden, o también llamadas bimoleculares, se caracterizan por ser un sistema reaccionante de dos moléculas que pueden ser iguales o diferentes y mediante una reacción se combinan para producir una o varias moléculas. Por ejemplo, durante una combustión, los átomos de oxígeno ( $O$ ) y el ozono ( $O_3$ ) pueden formar moléculas de oxígeno, es decir, mediante la reacción se originan dos productos, como en este caso dos moléculas de oxígeno. La reacción de combustión se representa por la siguiente ecuación estequiométrica,



Y en el caso donde se forma una sola molécula o producto, a las reacciones de segundo orden se les conoce como reacciones de síntesis o combinación, por ejemplo la reacción química para la producción de sulfuro de hierro ( $FeS$ ), cuya ecuación estequiométrica esta dada por,





### 3.2.1. Caso 1: Reactivos iguales

Las reacciones de segundo orden, considerando ambos reactivos iguales, se describen por su ecuación estequiométrica,



y su ecuación de velocidad o ecuación cinética es de la forma,

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2, \quad (3.6)$$

donde  $k_2$  representa la constante de velocidad de la reacción.

#### Solución analítica

De manera similar al caso de reacciones químicas de primer orden, las reacciones químicas de segundo orden se identifican con ecuaciones diferenciales ordinarias y, en este caso no lineales, por tanto haciendo uso de la teoría podemos analizar la solución de forma analítica.

Asimismo, utilizamos la conversión fraccionaria<sup>I</sup> del reactivo  $A$  para obtener la solución en términos de la concentración de esta y también de la conversión, la cual se deduce de la siguiente manera. Suponga que  $N_{A_0}$  es la cantidad inicial de  $A$  en el reactor al tiempo  $t = 0$ , y que  $N_A$  es la cantidad presente en el tiempo  $t$ . Entonces la conversión de  $A$  en el sistema de volumen constante es

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} = 1 - \frac{N_A/V}{N_{A_0}/V} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}, \quad (3.7)$$

y por tanto,

$$dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A_0}}. \quad (3.8)$$

Se deduce de (3.7) lo siguiente,

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A), \quad (3.9)$$

luego, sustituyendo los resultados de las ecuaciones (3.8) y (3.9) en la ecuación (3.6), tenemos,

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_2 C_{A_0}^2 (1 - X_A)^2,$$

<sup>I</sup>La conversión fraccionaria de un reactivo  $A$  se denota por  $X_A$ , se define como la relación entre la cantidad de un reactivo convertido y su cantidad inicial, es decir, la conversión fraccionaria de una sustancia dentro de una reacción química indica el progreso de un reactivo en la reacción.

obteniendo la ecuación diferencial,

$$\frac{dX_A}{dt} = k_2 C_{A_0} (1 - X_A)^2,$$

separando variables e integrando, se obtiene lo siguiente

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)^2} = k_2 C_{A_0} \int_0^t dt.$$

Por tanto, la solución esta dada por la expresión,

$$\frac{X_A}{1 - X_A} = k_2 C_{A_0} t,$$

luego, utilizando la definición de la conversión fraccionaria  $X_A$ , de la ecuación (3.7), la solución se puede reescribir como

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A_0}} = k_2 t. \quad (3.10)$$

### Solución numérica

Se puede interpretar la cinética de la reacción como un problema de valores iniciales, descrito por,

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A^2, \quad C_{A_0} = 2, \quad k_2 = 0.2,$$

y utilizando el método de Euler, se puede aproximar la solución a dicho problema. A continuación, la Figura 3.4 nos muestra los resultados obtenidos en los apartados de la solución numérica y analítica.

### Cadenas de Markov

Para el caso de reacciones químicas de segundo orden, en donde los dos reactivos son iguales, el método de cadena de Markov considera el conjunto de estados  $S = \{A, B\}$ , pero en este caso tenemos 2 moléculas de la sustancia química  $A$ , en consecuencia, las probabilidades de transición se obtienen de la siguiente manera.

Se ha comprobado en la Sección 3.1, que 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  $B$  esta dada por,

$$P_{AB} = 1/2k_2C_A,$$

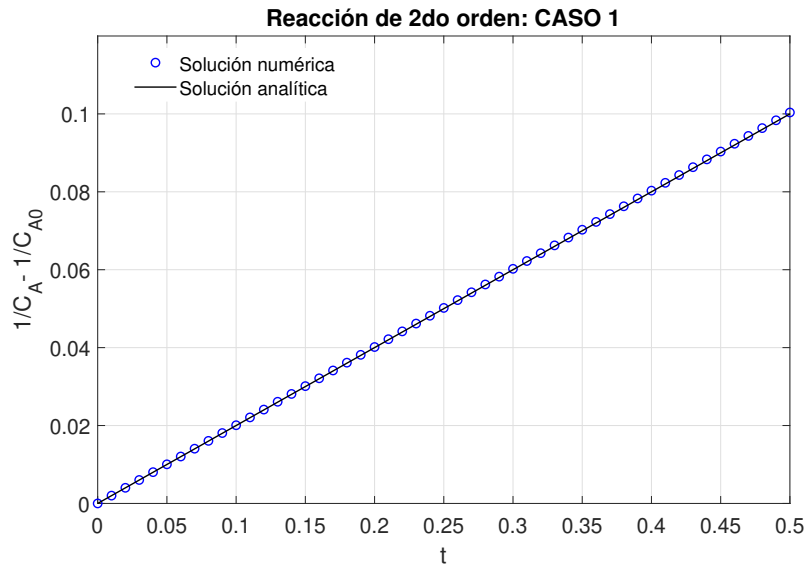


Figura 3.4: Caso 1: Concentración de la molécula  $A$  con respecto al tiempo, durante la reacción:  $2A \xrightarrow{k_2} B$ , utilizando tamaño de paso  $h = 0.01$ .

pues, observemos que la molécula  $B$  se forma con probabilidad distinta de cero de ambas moléculas  $A$ , es decir, 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  $A$ , luego, la probabilidad de que la molécula  $A$  permanezca sin cambios es  $P_{AA} = 1 - k_2 C_A$ , 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 y, por tanto, llamamos al estado  $B$  de esta cadena de Markov, absorbente.

Entonces, las probabilidades de transición construyen la siguiente matriz de probabilidades de transición.

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_2 C_A & 1/2 k_2 C_A \\ 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

Observemos que la matriz (3.11) no satisface una de las propiedades de matrices estocásticas que definimos en la Sección 1.1, y podría pensarse que la validez del modelo de cadenas de Markov se ve afectada, sin embargo, Firoz D. Antia y Sunggyu Lee señalan que la razón de esto radica esencialmente en la estequiometría de la reacción química, es decir, las ecuaciones estequiométricas no se encuentran balanceadas pues el número de moléculas para reactivos es distinto del número de moléculas para los productos, de tales circunstancias surgen los denominados estados fraccionarios que,

básicamente nos indican la proporción de concentración con el que cada reactivo contribuye a la formación del producto sin afectar las propiedades estocásticas. Este tipo de comportamiento versátil que muestra la dinámica de reacciones químicas se aclara de forma generalizada y a través de un ejemplo relevante que puede consultarse en [22]. Cabe mencionar que el uso de los estados fraccionarios es impredecible, ya que esto dependerá de la reacción química y de la estequiometría para la reacción.

### 3.2.2. Caso 2: Reactivos diferentes

Se considera el caso de las reacciones de segundo orden en donde los reactivos son distintos, es decir, la ecuación estequiométrica para las reacciones de segundo orden se escriben como,



donde la ecuación de velocidad para la reacción de segundo orden es,

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B, \quad (3.13)$$

y denota la velocidad con la que desaparece la concentración de la molécula A descrita en la reacción química. De manera similar para la molécula B se tiene

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A C_B,$$

que denota la velocidad con la que desaparece la concentración de la molécula B.

#### Solución analítica

Observemos que la ecuación de velocidad o ecuación cinética en (3.13) corresponde con una ecuación diferencial ordinaria de primer orden. Por otra parte, recordemos que la conversión fraccionaria (3.7) de un reactivo A, se denota por  $X_A$ , con esto se deduce que, las respectivas concentraciones para los reactivos A y B, en términos de la Conversión fraccionaria, se escriben como,

$$C_A = C_{A_0}(1 - X_A), \quad C_B = C_{B_0}(1 - X_B), \quad (3.14)$$

luego, sustituyendo estos resultados en la ecuación (3.13),

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_{A_0}(1 - X_A)(C_{B_0} - C_{B_0}X_B),$$

de la ecuación (3.8), la expresión anterior puede reescribirse como,

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_2 C_{A_0}(1 - X_A)(C_{B_0} - C_{B_0}X_B)$$

las propiedades químicas en una reacción señalan que el cambio en la concentración de reactivos observados en cualquier instante es igual, entonces se puede considerar que  $C_{B_0}X_B = C_{A_0}X_A$ . De factorizar y reacomodar la última expresión considerando lo antes mencionado, tenemos

$$C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_2 C_{A_0}^2 (1 - X_A) \left( \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}} - X_A \right),$$

considerando  $M = \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}$ ,

$$\frac{dX_A}{dt} = k_2 C_{A_0} (1 - X_A)(M - X_A).$$

Con la intención de resolver la expresión obtenida utilizando el método de variables separables, consideramos la siguiente ecuación diferencial,

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = k_2 C_{A_0} \int_0^t dt. \quad (3.15)$$

luego, para resolver la integral del lado derecho se sugiere resolver mediante el método de fracciones parciales, para ello se reescribe la expresión del lado derecho como sigue,

$$\frac{1}{(1 - X_A)(M - X_A)} = \frac{1}{M - 1} \left( \frac{1}{1 - X_A} - \frac{1}{M - X_A} \right),$$

por tanto, la solución para ambas integrales en la ecuación (3.15), esta dada por,

$$\frac{1}{M - 1} \ln \left( \frac{1 - X_B}{1 - X_A} \right) = C_{A_0} k_2 t.$$

o bien, sustituyendo la definición de conversión fraccionaria, la expresión anterior se reescribe como,

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

reacomodando la ecuación anterior, tenemos,

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

y al considerar  $C_{A_0} = 1$ ,  $C_{B_0} = 2$  y  $k_2 = 0.1$  la solución analítica toma la forma,

$$\ln \left( \frac{C_B}{2C_A} \right) = 0.1t.$$

### Solución numérica

Dicho problema se puede interpretar como el problema de valores iniciales, descrito como,

$$\frac{dC_A}{dt} = k_2 C_A C_B, \quad C_{A_0} = 1,$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_2 C_A C_B, \quad C_{B_0} = 2,$$

tomando  $k_2 = 0.1$  y consideramos  $0 \leq t \leq 0.5$ , la solución de dicho sistema se puede aproximar de manera numérica empleando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, además utilizaremos un tamaño de paso de  $h = 0.01$ . A continuación, se gráfica la solución analítica con respecto a la aproximación numérica.

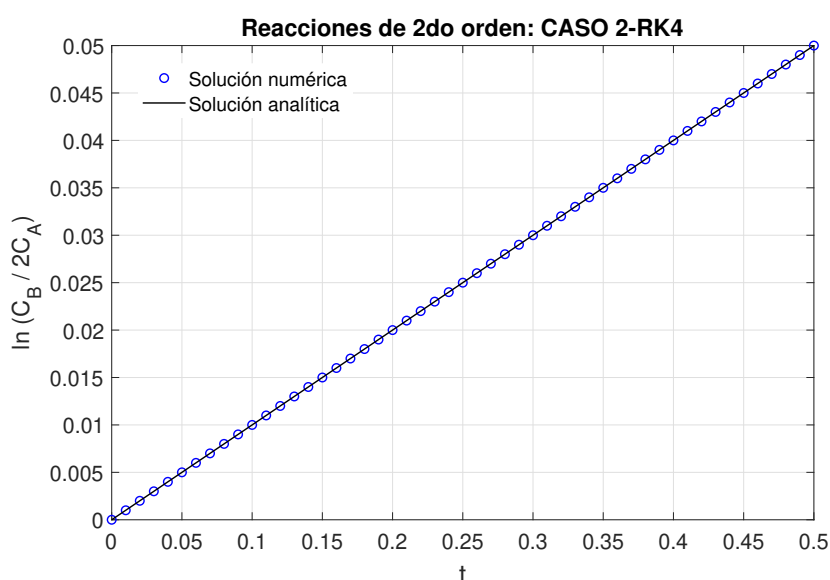


Figura 3.5: Caso 2: Concentración de la molécula A con respecto al tiempo durante la reacción:  $A + B \xrightarrow{k_2} C$ , utilizando tamaño de paso  $h = 0.01$ .

### Cadenas de Markov

Para el caso de reacciones químicas de segundo orden, el modelo de cadenas de Markov será un proceso a tiempo discreto con 3 estados, es decir,  $S = \{A, B, C\}$  e igualmente que antes podemos obtener las probabilidades de transición de la siguiente manera.

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  $k_2 C_B$ . 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

$$P_{AC} = 1/2k_2 C_B, \quad (3.16)$$

$$P_{AA} = 1 - k_2 C_B, \quad (3.17)$$

y además, 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  $k_2C_A$  por lo que la probabilidad de que se mantenga sin cambios es

$$P_{BB} = 1 - k_2C_A,$$

al igual que antes la probabilidad de que la molécula  $B$  se transforme en la molécula  $A$  es nula, es decir,

$$P_{BA} = 0.$$

Luego, la probabilidad de que la molécula  $B$  se transforme en la molécula  $C$  es

$$P_{BC} = 1/2k_2C_A.$$

ya que la formación de  $C$  depende de ambas reactivos. Siguiendo un análisis análogo al anterior se sigue que  $P_{CA} = 0$ ,  $P_{CB} = 0$ ,  $P_{CC} = 1$  y esta información se puede representar mejor por medio de una matriz de probabilidades de transición, la cual se escribe de la siguiente forma.

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_2C_B & 0 & 1/2k_2C_B \\ 0 & k_2C_A & 1/2k_2C_A \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.18)$$

Nuevamente, podemos observar que la matriz de probabilidades de transición obtenida no satisface una de las propiedades de matrices estocásticas, esto debido a los estados fraccionarios en una cadena de Markov, consecuencia de la estereometría de la reacción química.

Entonces, las concentraciones de cada molécula con respecto al tiempo se obtienen de iterar la matriz (3.18). Podemos observar en la Figura 3.6 que, simulación obtenida con el software MATLAB, el reactivo  $A$  se consume después de aproximadamente 45 iteraciones, mientras que, el reactivo  $B$  se consume por completo hasta la iteración 100, estos resultados corresponden al considerar la constante de velocidad  $k_2 = 0.1$ .

Utilizando un intervalo de tiempo más amplio, con el propósito de apreciar las aproximaciones obtenidas con el método de cadenas de Markov, la Figura 3.7 compara los resultados obtenidos de los apartados de soluciones numéricas y los resultados mediante la matriz de probabilidades de transición en la ecuación (3.18) para la cadena de Markov. Se puede percibir que los resultados obtenidos mediante el método de cadenas de Markov si aproxima a las soluciones numérica y analítica, pero no es exacto.

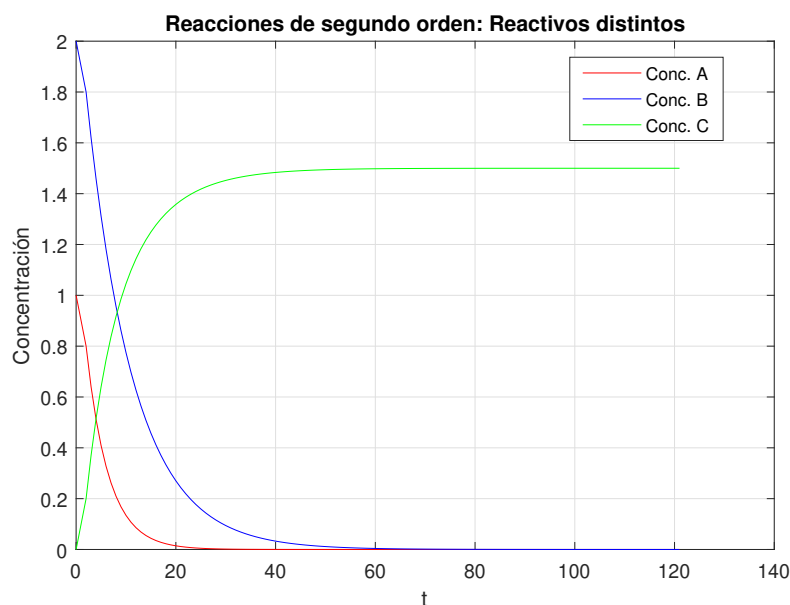


Figura 3.6: Concentración de las moléculas A, B y C, con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación con cadenas de Markov

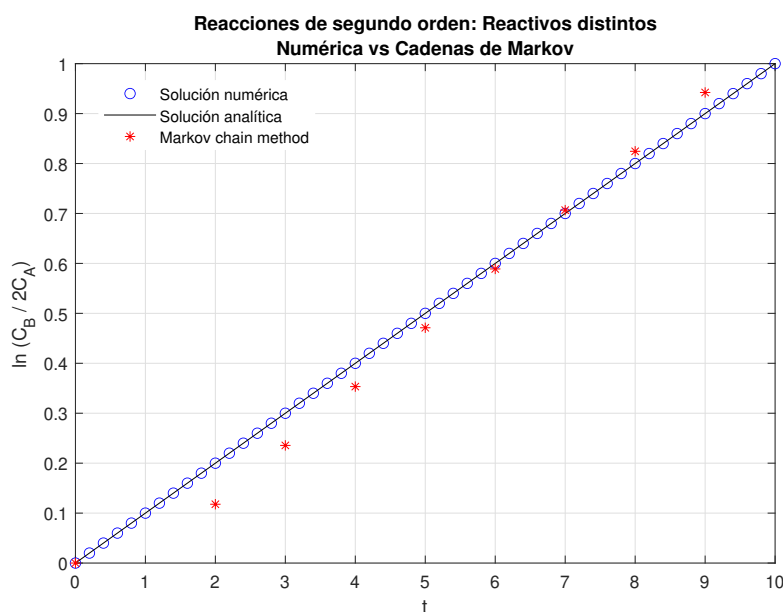
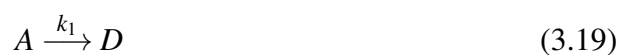


Figura 3.7: Comparación de los resultados obtenidos mediante las soluciones numéricas y los resultados del método de cadenas de Markov.

### 3.3. Reacciones Competitivas-Paralelas

Este tipo de reacciones, como su nombre lo indica, son aquellas en donde los reactivos reaccionan de manera paralela y además las concentraciones de los productos compiten. Las reacciones químicas se describen por la ecuación estequiométrica,







donde las ecuaciones de velocidad o ecuaciones cinéticas para los reactivos A y B, se escriben como

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1C_A + k_2C_AC_B = C_A(k_1 + k_2C_B),$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_2C_AC_B,$$

respectivamente. Estas ecuaciones denotan la velocidad con que ambos reactivos desaparecen. Las ecuaciones,

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_2C_AC_B,$$

$$r_D = \frac{dC_D}{dt} = k_1C_A,$$

denotan las velocidades con las que los productos C y D aparecen durante la reacción respectivamente.

### Solución analítica

El sistema anterior se traduce como el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1C_A + k_2C_AC_B, \quad (3.21)$$

$$-\frac{dC_B}{dt} = k_2C_AC_B, \quad (3.22)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2C_AC_B, \quad (3.23)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1C_A, \quad (3.24)$$

con condiciones iniciales,  $C_{A_0} = 1.0$ ,  $C_{B_0} = 1.25$ ,  $C_{C_0} = 0.0$  y  $C_{D_0} = 0.0$ . Notemos que al dividir la ecuación (3.21) por la ecuación (3.22), se tiene,

$$\frac{dC_A}{dC_B} = \frac{(k_1 + k_2C_B)}{k_2C_B} = \frac{k_1}{k_2C_B} + 1.$$

Entonces, acomodando la expresión anterior e integrando de ambos lados de manera conveniente, obtenemos

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} dC_A = \frac{k_1}{k_2} \int_{C_{B_0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} + \int_{C_{B_0}}^{C_B} dC_B,$$

y resolviendo las integrales de ambos lados tenemos,

$$(C_A - C_{A_0}) = \frac{k_1}{k_2} (\ln(C_B) - \ln(C_{B_0})) + (C_B - C_{B_0}),$$

utilizando las propiedades de la función logaritmo se tiene,

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

Por tanto, la solución analítica esta dada por la expresión,

$$(C_{A_0} - C_A) - (C_{B_0} - C_B) = \frac{k_1}{k_2} \ln \left( \frac{C_{B_0}}{C_B} \right). \quad (3.25)$$

Por hipótesis tenemos los valores iniciales  $C_{A_0} = 1, C_{B_0} = 1.25$ , por tanto, la solución analítica toma la forma,

$$(1 - C_A) - (1.25 - C_B) = \frac{0.1}{0.05} \ln \left( \frac{1.25}{C_B} \right).$$

### Solución numérica

Considerando  $C_A, C_B, C_C$  y  $C_D$  las especies moleculares involucradas en la reacción química, este sistema se puede interpretar como el siguiente problema de valores iniciales,

$$\begin{aligned} -\frac{dC_A}{dt} &= k_1 C_A + k_2 C_A C_B, & C_{A_0} &= 1, \\ -\frac{dC_B}{dt} &= k_2 C_A C_B, & C_{B_0} &= 1.25, \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_2 C_A C_B, & C_{C_0} &= 0.0, \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_1 C_A, & C_{D_0} &= 0.0, \end{aligned}$$

tomando  $k_1 = 0.1, k_2 = 0.05$  y consideramos  $0 \leq t \leq 25$ , la solución de dicho sistema se puede aproximar de manera numérica empleando el método de Runge-Kutta de cuarto orden, además utilizaremos un tamaño de paso de  $h = 0.01$ . A continuación, se gráfica la solución analítica con respecto a la aproximación numérica.

Luego, para obtener una visualización del cambio en las concentraciones de reactivos y productos con respecto al tiempo utilizaremos la paquetería ODE de MATLAB para graficar, Figura 3.9, la solución del sistema de ecuaciones proporcionado por la reacción

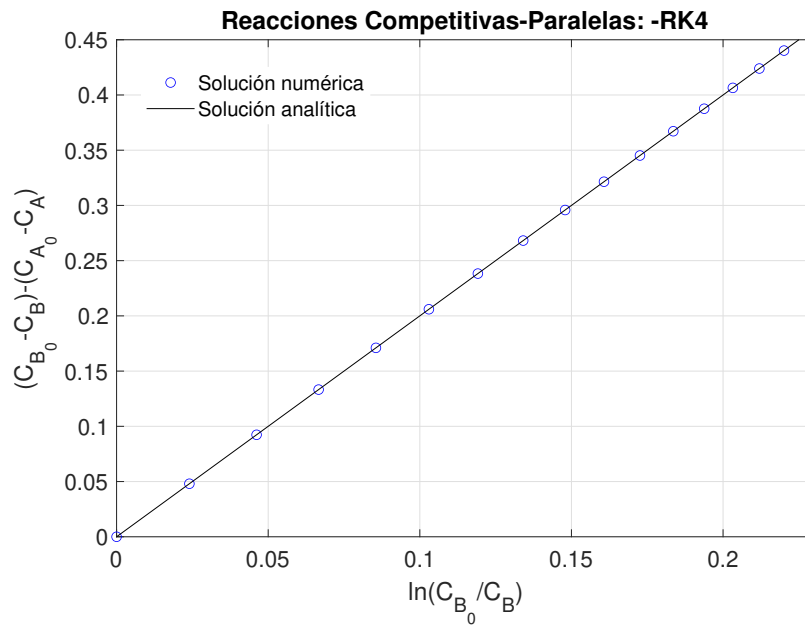


Figura 3.8: Reacción Consecutiva-Paralela, utilizando tamaño de paso  $h = 0.01$ ,  $k_1 = 0.1$  y  $k_2 = 0.05$ .

química.

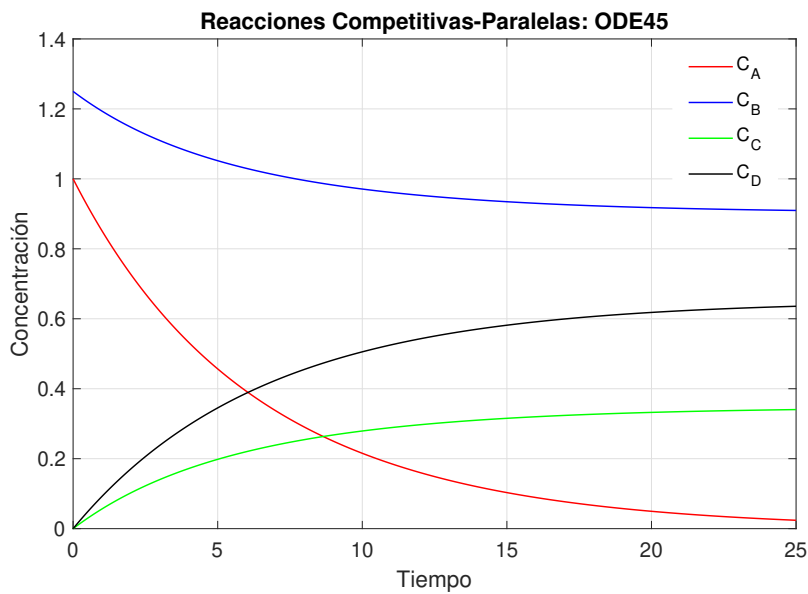


Figura 3.9: Concentraciones de las moléculas A, B, C y D con respecto al tiempo, utilizando  $k_1 = 0.1$  y  $k_2 = 0.05$ .

### Cadenas de Markov

Supongamos que una reacción química se modela como un proceso estocástico y en el caso de reacciones competitivas-paralelas se aplica un modelo de cadenas de Markov a tiempo discreto, en donde las sustancias químicas involucradas, tanto productos como reactivos conforman el conjunto de estados del proceso, es decir,  $S = \{A, B, C, D\}$ . 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 molécula  $A$  desaparezca, 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 la reacción (3.19) la velocidad con la que desaparece la concentración de la molécula  $A$  es  $k_1 = P_{AD}$  y de la reacción (3.20) la velocidad con la que desaparece es  $k_2 C_B = P_{AC}$ , entonces la molécula  $A$  desaparece con probabilidad  $k_1 + k_2 C_B$  y por tanto la probabilidad de que la molécula  $A$  permanezca sin cambios es,

$$P_{AA} = 1 - (k_1 + k_2 C_B),$$

Por otro lado, para la reacción (3.20) la probabilidad de que la molécula  $B$  se transforme en el producto  $C$  es la velocidad con la que desaparece la concentración de la molécula  $B$ , 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,

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1 - k_2 C_B & 0 & k_2 C_B & k_1 \\ 0 & 1 - k_2 C_A & k_2 C_A & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.26)$$

Podemos observar que los estados  $C$  y  $D$  son estados absorbentes por ser químicamente los productos de la reacción global.

Claramente las probabilidades de transición  $P_{AB}$ ,  $P_{BA}$  son cero porque químicamente los reactivos no se transforman en los otros reactivos involucrados en la reacción, además las probabilidades  $P_{BD}$  es cero ya que la molécula  $B$  no reacciona para producir la molécula  $D$ .

Por otro lado, y al igual que se menciono en los apartados de cadenas de Markov de las Secciones 3.1 y 3.2, con la matriz de probabilidades de transición obtendremos las concentraciones de los reactivos y productos con respecto al tiempo, para esto utilizamos la simulación por medio de MATLAB, Figura 3.10, y observamos que para

$n = 57$  la concentración de la molécula  $A$  se consume por completo, mientras que para la concentración de la molécula  $B$  esto sucede hasta la iteración  $n = 199$ , tomando las constantes de velocidad  $k_1 = 0.1$  y  $k_2 = 0.05$ .

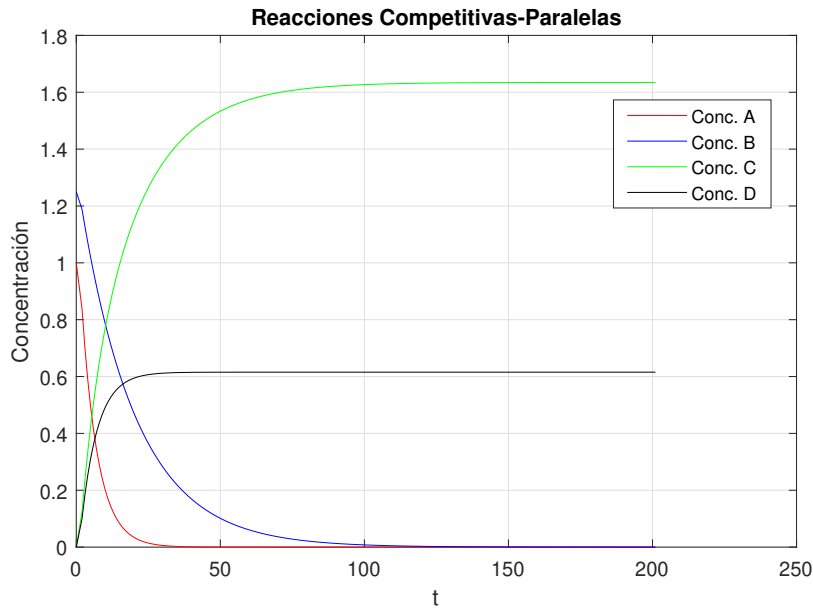


Figura 3.10: Concentración de las moléculas A, B, C y D, con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación con cadenas de Markov.

### 3.4. Reacciones Consecutivas o en serie

Las reacciones consecutivas son aquellas donde alguno de los productos considerados en la reacción se convierte en el reactivo de una siguiente reacción. Las reacciones consecutivas se describen por su ecuación estequiométrica,



en donde se considera la constante de velocidad  $k_1$  para la reacción principal  $A \rightarrow B$  y la constante de velocidad  $k_2$  para la reacción  $B \rightarrow C$ , obteniendo las siguientes ecuaciones cinéticas para la reacción consecutiva o en serie,

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A.$$

que representa la velocidad con la que desaparece la concentración del reactivo A. Mientras que,

$$r_B = k_1 C_A - k_2 C_B,$$

es la velocidad con la que aparece la concentración del reactivo B, y

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B,$$

es la ecuación cinética que modela la velocidad con la que aparece el producto C.

### Solución analítica

El problema anterior se puede traducir como el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, con

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A, \quad C_{A_0} = 1.0, \quad (3.28)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B, \quad C_{B_0} = 0.0, \quad (3.29)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B, \quad C_{C_0} = 0.0. \quad (3.30)$$

De la ecuación (3.28), resolvemos utilizando el método de variables separables,

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt,$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_1 dt,$$

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k_1 dt,$$

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

la última expresión obtenida se puede reescribir como,

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1 t}, \quad (3.31)$$

esta expresión nos proporciona un valor para la concentración de la molécula A, por lo que es posible reemplazarla en la ecuación (3.29), y sustituyendo el resultado de la ecuación (3.31),

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t} - k_2 C_B,$$

obteniendo de la última expresión,

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t}, \quad (3.32)$$

observemos que dicha ecuación tiene la forma estándar

$$\frac{dy}{dt} + P(t)y = f(t),$$

de igual forma se observa que la ecuación (3.32) no es una ecuación diferencial exacta, por tanto la solución se obtendrá utilizando el método de factor integrante.

Sabemos que  $P(t)$  en este caso es una función constante por lo que es adecuado para calcular el factor integrante, entonces dicho factor integrante para la ecuación diferencial en (3.32) es,

$$e^{\int P(t)dt} = e^{\int k_2 dt} = e^{k_2 t},$$

multiplicando en ambos lados de la igualdad de la ecuación (3.32) por el factor integrante se tiene,

$$e^{k_2 t} \left( \frac{dC_B}{dt} + k_2 C_B \right) = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t}, \quad (3.33)$$

$$e^{k_2 t} \frac{dC_B}{dt} + e^{k_2 t} k_2 C_B = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t},$$

es fácil notar que el lado izquierdo de la igualdad en la ecuación (3.33) en realidad es la derivada de un producto, por tanto la expresión anterior se puede escribir como,

$$\frac{dC_B}{dt} \left[ e^{k_2 t} C_B \right] = k_1 C_{A_0} e^{-k_1 t} e^{k_2 t}, \quad (3.34)$$

ahora bien, integramos con respecto a la variable  $t$  ambos lados de la expresión (3.34),

$$\int \frac{dC_B}{dt} \left[ e^{k_2 t} C_B \right] dt = \int k_1 C_{A_0} e^{(k_2 - k_1)t} dt,$$

e integrando de la manera usual tenemos,

$$e^{k_2 t} C_B = k_1 C_{A_0} \frac{1}{k_2 - k_1} e^{(k_2 - k_1)t} + Cte, \quad (3.35)$$

luego, dividimos la expresión (3.35) por  $e^{k_2 t}$  para despejar la concentración de la molécula B, obteniendo,

$$C_B = k_1 C_{A_0} \frac{1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + e^{-k_2 t} Cte. \quad (3.36)$$

Notemos que la concentración de la molécula B al inicio de la reacción es cero por ser un producto, es decir,  $C_{B_0} = 0$  al tiempo  $t = 0$  pues la molécula B no aparece en el tiempo cero, esta propiedad se toma como condición inicial para la ecuación (3.36) y nos ayudará para definir la constante de integración  $Cte$  ya que es desconocida, entonces,

$$\frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} + C_{te} = 0, \quad (3.37)$$

de donde, despejando la variable  $C_{te}$ , se tiene que,

$$C_{te} = -\frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1}, \quad (3.38)$$

entonces, sustituyendo el resultado de la ecuación (3.38) se obtiene la concentración de la molécula B,

$$C_B = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t},$$

o bien,

$$C_B = k_1 C_{A_0} \left[ \frac{1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right]. \quad (3.39)$$

Por otro lado, ahora que ya conocemos las concentraciones de la molécula A y B resta encontrar la concentración de la molécula C, para ello debemos tener en cuenta que no hay variación en el número total de moles, la estequiometría de la reacción relaciona las concentraciones de los reactantes por

$$C_{A_0} = C_A + C_B + C_C, \quad (3.40)$$

con esta relación y sustituyendo los resultados en las ecuaciones (3.31) y (3.39) tenemos que,

$$\begin{aligned} C_C &= C_{A_0} - C_A - C_B, \\ &= C_{A_0} - C_{A_0} e^{-k_1 t} - k_1 C_{A_0} \left[ \frac{1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right], \\ &\text{factorizando el término } C_{A_0}, \\ &= C_{A_0} \left[ 1 - e^{-k_1 t} \left( 1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) - \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \right], \\ &= C_{A_0} \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right], \end{aligned}$$

de esto se obtiene que la concentración de la molécula C esta dada por,

$$C_C = C_{A_0} \left[ 1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \right]. \quad (3.41)$$



Entonces con las ecuaciones obtenidas para las concentraciones de las moléculas A, B y C se puede calcular como varea la concentración de las moléculas en el tiempo. Claramente las ecuaciones en (3.31), (3.39) y (3.41) dependen de las constantes de velocidad  $k_1$  y  $k_2$ , entonces podemos analizar los posibles valores para estas constantes de velocidad.

Si  $k_2$  es mucho mayor que  $k_1$ , es decir,  $k_2 > k_1$  esto implica que  $k_1 - k_2 < 0$  y por consiguiente  $k_2/(k_1 - k_2) < 0$ , así

$$\frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} = -e^{-k_1 t}, \quad (3.42)$$

por otra parte, ya que  $k_2 > k_1$  entonces  $k_2 - k_1 > 0$  y además notemos que al considerar una constante de velocidad demasiado grande, es decir,  $k_2 \rightarrow \infty$  y dado  $x = k_2 t$  entonces,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} e^{-x} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{e^x} = 0, \quad (3.43)$$

se puede considerar,

$$\frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} = 0.$$

Por tanto, la concentración de la molécula de C en el tiempo se reduce a la siguiente expresión,

$$C_C = C_{A_0} (1 - e^{-k_1 t}).$$

Ahora bien, si consideramos  $k_1$  mucho mayor que  $k_2$ , es decir,  $k_1 > k_2$  lo cual implica que  $k_1 - k_2 > 0$  y por consiguiente  $k_2/(k_1 - k_2) > 0$ , de manera análoga al caso anterior si consideramos que  $k_1 \rightarrow \infty$  y dado  $x = k_1 t$ , se tiene el limite de la ecuación (3.43), así,

$$\frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} = 0,$$

luego, ya que  $k_2 - k_1 < 0$  implica que  $k_1/(k_2 - k_1) < 0$ , teniendo que,

$$\frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} = -e^{-k_2 t}.$$

Por tanto, en este caso la concentración de la molécula C en el tiempo se reduce a la siguiente expresión,

$$C_C = C_{A_0} (1 - e^{-k_2 t}).$$

### Solución numérica

Ya que las concentraciones de los reactivos y productos contenidos en una reacción consecutiva pueden analizarse por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, el cual se presentó en las ecuaciones (3.28), (3.29) y (3.30), es posible aproximar las soluciones numéricamente.

Por tanto, la solución numérica de dicho sistema se puede aproximar empleando el método de Runge-Kutta de cuarto orden. 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  $0 \leq t \leq 25$ , se gráfica la solución analítica con respecto a la aproximación numérica Figura 3.11.

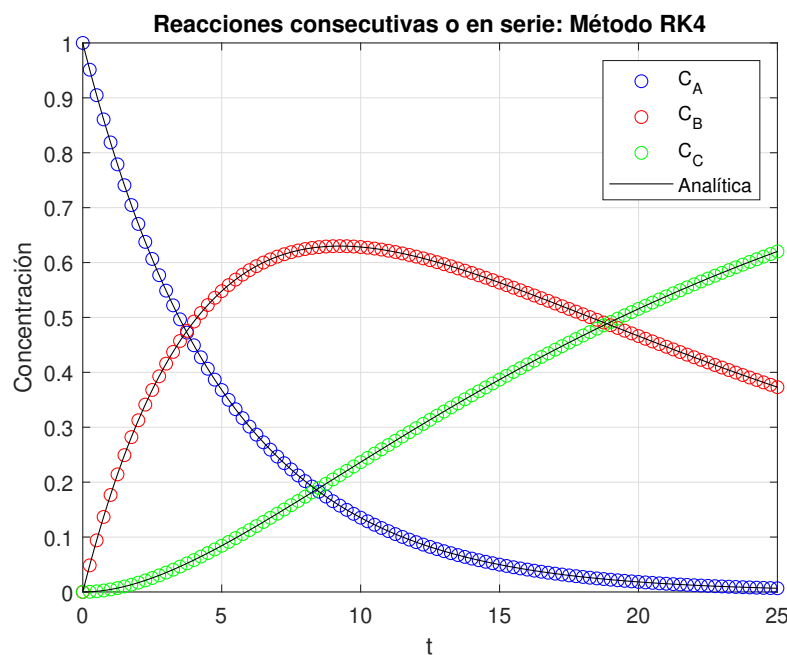


Figura 3.11: Concentraciones de las moléculas A, B y C con respecto al tiempo durante la reacción consecutiva o en serie:  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ , utilizando  $C_{A_0} = 1$ ,  $k_1 = 0.2$  y  $k_2 = 0.05$ .

### Cadenas de Markov

En el caso de reacciones químicas de tipo consecutivas, el modelo de cadenas de Markov a tiempo discreto considera como el conjunto de estados a las especies moleculares involucradas en esta reacción, es decir,  $S = \{A, B, C\}$  y obtenemos las probabilidades de transición como sigue.

Como hemos visto en los apartados de cadenas de Markov de las Secciones 3.1 - 3.3, la velocidad con la que decae o desaparece una molécula corresponde con la probabilidad

de que la molécula se transforme, entonces para el caso de la molécula  $A$  tenemos que la probabilidad de que se transforme en la molécula  $B$  es  $P_{AB} = k_1$ , luego, observemos que la probabilidad de que molécula  $A$  se transforme en la molécula  $C$  es posible, sin embargo, esto solo 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, utilizando la probabilidad del complemento de eventos, la probabilidad de que la molécula  $A$  permanezca sin cambios esta dada por,

$$P_{AA} = 1 - k_1 - k_2 C_B.$$

Por otro lado, la probabilidad de que la molécula  $B$  se transforme en la molécula  $C$  esta dada por la velocidad con la que decae la concentración de la molécula  $B$ , esto es  $P_{BC} = k_2$  y, en consecuencia, la probabilidad de que la concentración de la molécula  $B$  permanezca sin cambios es,

$$P_{BB} = 1 - k_2,$$

además, es claro que la reacción de tipo consecutiva en la ecuación (3.27) químicamente no permite que la molécula  $B$  se transforme en la molécula  $A$ , esto indica que  $P_{BA} = 0$ .

Afín a los análisis de las secciones de Markov previas, 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, la probabilidad de que la molécula  $C$  permanezca sin cambios es  $1 = P_{CC}$ , esto es, el estado absorbente de esta cadena de Markov.

Entonces, con las probabilidades de transición obtenidas construimos la matriz de probabilidades de transición para la Cadena de Markov.

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1 - k_2 C_B & k_1 & k_2 C_B \\ 0 & 1 - k_2 & k_2 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.44)$$

La matriz (3.44) nos proporciona la cantidad de concentración respecto al tiempo de las respectivas especies moleculares en la reacción, estos resultados se obtienen al iterar la matriz de probabilidades de transición y considerar las constantes de velocidad  $k_1 = 0.2$  y  $k_2 = 0.05$ , entonces, utilizando el software MATLAB, podemos notar que la concentración de la molécula  $A$  termina de consumirse aproximadamente en la iteración 45, mientras que, la concentración de la molécula  $B$  se consume por completo en la iteración 199 aproximadamente.

La Figura 3.11 nos muestra la trayectoria que siguen las concentraciones para los reactivos y productos considerando únicamente 25 iteraciones de la matriz de probabilidades de transición, sin embargo, la Figura 3.12 expone el comportamiento de las concentraciones considerando 200 iteraciones, es decir, hasta el momento en que la concentración de la molécula  $B$  se consume por completo.

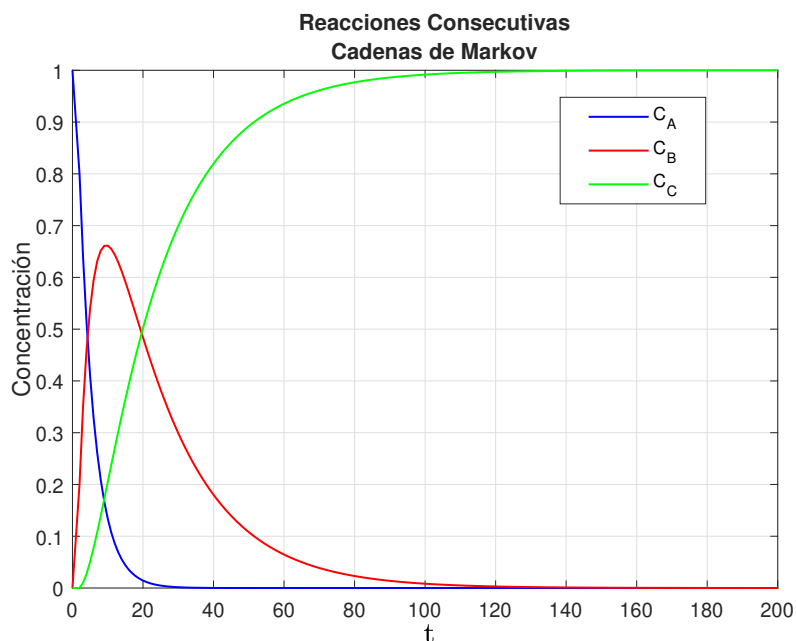


Figura 3.12: Concentración de las moléculas  $A$ ,  $B$  y  $C$ , con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación utilizando el método de cadenas de Markov.

Por otro lado, como parte fundamental de este trabajo anexamos en la Figura 3.13 la comparación de los resultados obtenidos al modelar una reacción química consecutiva utilizando el modelo de cadenas de Markov a tiempo discreto y los obtenidos al analizar el sistema de reacciones químicas de forma numérica, los cuales coinciden con las soluciones analíticas obtenidos en los apartados previos de esta Sección. Se puede observar que a pesar de que los resultados no son del todo precisos, la aproximación que proporciona el método de cadenas de Markov resulta muy útil en el seguimiento de las concentraciones moleculares dentro de una reacción química.

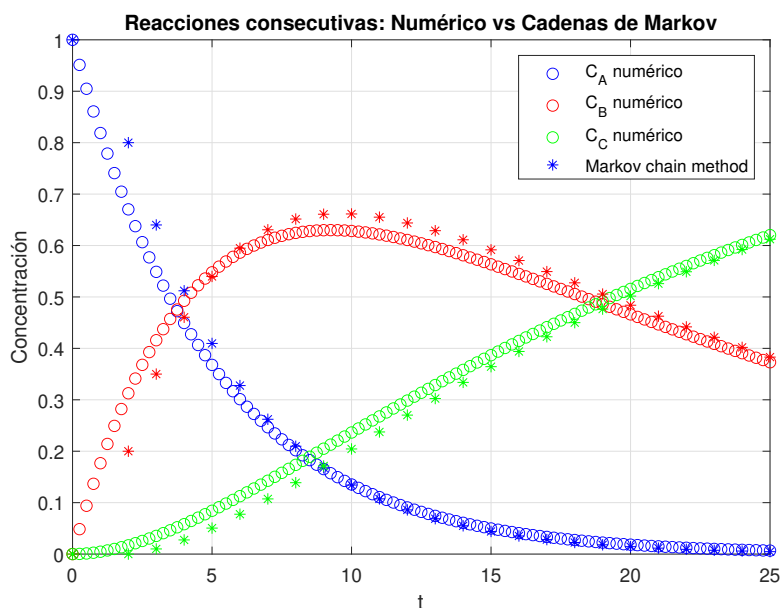
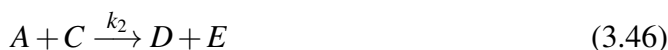


Figura 3.13: Comparación de los resultados obtenidos al utilizar el modelo de cadenas de Markov y las solución analíticas del comportamiento de reacciones químicas consecutivas.

### 3.5. Reacciones Competitivas-Consecutivas

Las reacciones competitivas-consecutivas, llamadas de esta forma debido a que las moléculas que se producen durante la reacción compiten en concentración y, al igual que las reacciones consecutivas los productos obtenidos en la reacción principal pasan a ser reactivos en la siguiente reacción. Este tipo de reacciones complejas se describen por la ecuación estequiométrica de la forma,



de donde se obtienen las siguientes ecuaciones de velocidad para cada reactivo y producto,

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_C, \quad (3.47)$$

$$-r_B = -\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A C_B, \quad (3.48)$$

$$r_C = \frac{dC_C}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C, \quad (3.49)$$

$$r_D = \frac{dC_D}{dt} = k_2 C_A C_C, \quad (3.50)$$

$$r_E = \frac{dC_E}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_C, \quad (3.51)$$

En donde las ecuaciones (3.47) y (3.48) representan la velocidad con la que desaparecen las moléculas  $A$  y  $B$  respectivamente, mientras que las ecuaciones (3.49), (3.50) y (3.51) representan la velocidad con la que desaparecen las moléculas  $C$ ,  $D$  y  $E$  respectivamente.

### Solución analítica

Cuyo conjunto de ecuaciones se puede escribir como el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias con valores iniciales,

$$\begin{aligned}\frac{dC_A}{dt} &= -k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C, & C_{A_0} &= 1.0, \\ \frac{dC_B}{dt} &= -k_2 C_A C_B, & C_{B_0} &= 0.5, \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C, & C_{C_0} &= 0.0, \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_2 C_A C_C, & C_{D_0} &= 0.0, \\ \frac{dC_E}{dt} &= k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_C, & C_{E_0} &= 0.0.\end{aligned}$$

Dicho sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias se resolverá para el caso particular en donde se considera  $C_{A_0} = 2C_{B_0}$  y  $k_1/k_2 = 2$ , entonces de la ecuación (3.47) y cálculos previos (3.10) sabemos que,

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

o bien,

$$C_A = \frac{C_{A_0}}{1 + k_2 C_{A_0} t}, \quad (3.52)$$

sustituyendo este resultado en la ecuación (3.48) tenemos,

$$\begin{aligned}-\frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A C_B \\ &= k_1 \left( \frac{C_{A_0}}{1 + k_2 C_{A_0} t} \right) C_B.\end{aligned}$$

obteniendo una ecuación diferencial ordinaria de variables separables, así,

$$\frac{dC_B}{C_B} = k_1 \left( \frac{C_{A_0}}{1 + k_2 C_{A_0} t} \right) dt,$$

luego, integrando

$$\int_{C_{B_0}}^{C_B} \frac{dC_B}{C_B} = k_1 C_{A_0} \int_0^t \left( \frac{1}{1 + k_2 C_{A_0} t} \right) dt,$$

$$\ln(C_{B_0}) - \ln(C_B) = k_1 C_{A_0} \int_0^t \left( \frac{1}{1 + k_2 C_{A_0} t} \right) dt,$$

utilizando un cambio de variable para resolver la integral del lado derecho de la igualdad, se tiene,

$$\ln \left( \frac{C_{B_0}}{C_B} \right) = \frac{k_1 C_{A_0}}{k_2 C_{A_0}} \ln(1 + k_2 C_{A_0} t),$$

y por hipótesis se tiene que  $k_1/k_2 = 2$ , entonces,

$$\ln \left( \frac{C_{B_0}}{C_B} \right) = 2 \ln(1 + k_2 C_{A_0} t),$$

para despejar la concentración de la molécula B, multiplicamos por la función exponencial de ambos lados de la igualdad, así,

$$\frac{C_{B_0}}{C_B} = e^{2 \ln(1 + k_2 C_{A_0} t)}, \quad (3.53)$$

por propiedades de la función exponencial la expresión en (3.53) se convierte en,

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

o bien

$$C_B = \frac{C_{B_0}}{(1 + k_2 C_{A_0} t)^2}. \quad (3.54)$$

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,

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

y de las condiciones iniciales  $C_{C_0} = 0.0$ , entonces

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

y como  $C_{A_0} = 2C_{B_0}$ , implica que  $C_{A_0} - 2C_{B_0} = 0$ , por tanto despejando de la ecuación anterior a la concentración de la molécula C, tenemos

$$C_C = C_A - 2C_B, \quad (3.55)$$

por consiguiente la concentración de C en el tiempo se obtiene se sustituir las ecuaciones (3.52) y (3.54) en la ecuación (3.55),

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

obteniendo,

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

### Solución numérica

Ya que las concentraciones de los reactivos y productos contenidos en una reacción Competitiva-Consecutiva pueden analizarse por medio de un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias, el cual se presenta en las ecuaciones (3.47) a (3.51), entonces es posible aproximar las soluciones numéricamente.

Tomando las velocidades de reacción  $k_1 = 0.1$ ,  $k_2 = 0.05$  y  $0 \leq t \leq 10$ , la solución numérica de dicho sistema, cuyas concentraciones iniciales para cada reactivo y producto fueron descritas en las ecuaciones (3.47) a (3.51), se puede aproximar empleando el método de Runge-Kutta de cuarto orden. A continuación, se presenta la solución analítica con respecto a la aproximación numérica, esto con la finalidad de se apreciar la diferencia entre ambos resultados, además se utiliza un tamaño de paso  $h = 0.2$ . Posteriormente, en la Figura 3.15 apreciamos los mismos resultados presentados en la Figura 3.14, es decir, el cambio en las concentraciones de los reactivos y productos con respecto al tiempo, pero utilizando una función del software MATLAB llamada *ODE45*.



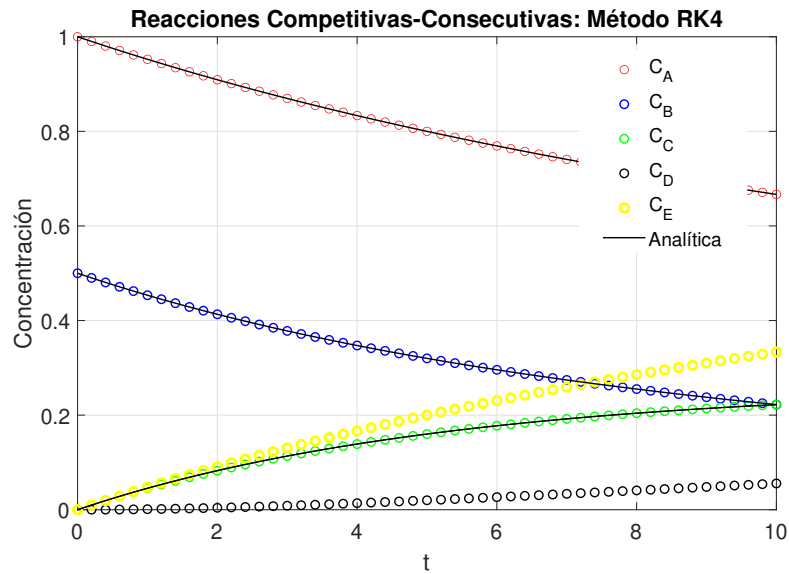


Figura 3.14: Concentraciones de las moléculas A, B, C, D y E con respecto al tiempo durante una reacción competitiva- consecutiva. Tamaño de paso  $h = 0.2$ ,  $k_1 = 0.1$   $k_2 = 0.05$ .

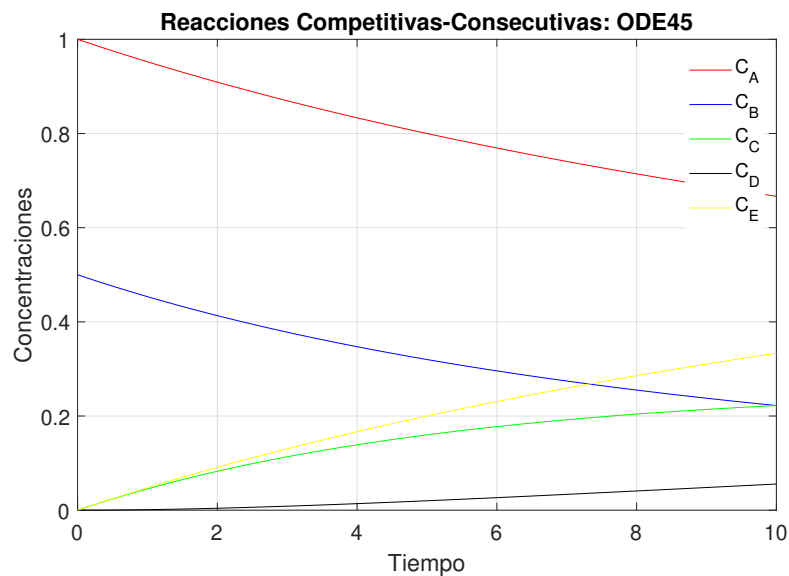


Figura 3.15: Concentraciones de los productos y reactivos en una reacción competitiva-consecutiva.

### Cadenas de Markov

En reacciones químicas de tipo competitivas-consecutivas el modelo con cadenas de Markov a tiempo discreto toma como el conjunto de estados  $S = \{A, B, C, D, E\}$ . Entonces podemos obtener, de manera análoga a las secciones anteriores, las probabilidades de transición como sigue.

Veamos que químicamente para la reacción (3.45) las moléculas  $C$  y  $E$  se forman de la desintegración de  $A$  y de  $B$ . Entonces, ya que la probabilidad de formación para las moléculas  $C$  equivale a la velocidad con que desaparece la molécula  $A$ , esto es  $k_1 C_A$ ,

sin embargo, la formación de  $C$  se lleva a cabo con probabilidad distinta de cero tanto de  $A$  como de  $B$ , es decir, la probabilidad con la que  $A$  se transforma en  $C$  es

$$P_{AC} = 1/2k_1C_B.$$

De manera análoga, notemos que en la ecuación (3.46) 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 equivalente a la velocidad con la que desaparece en (3.46), es decir,

$$P_{AD} = 1/2k_2C_C,$$

pues  $C$  se forma con probabilidad distinta de cero tanto de  $A$  como de  $C$ . En cambio, observemos que la formación de la molécula  $E$  se lleva a cabo en ambas reacciones, es decir, en las ecuaciones (3.45) y (3.46), entonces la transformación de la molécula  $A$  en ambas reacciones producen la concentración total de la molécula  $E$ , la probabilidad de que la molécula  $A$  se transforme en la molécula  $E$  es la velocidad con la que desaparece en ambas reacciones, esto es equivalente como suma de ambas velocidades, sin embargo consideramos que la producción de  $E$  se debe a la desintegración de todos los reactivos involucrados y no solo de la molécula  $A$ , por tanto tenemos que,

$$P_{AE} = 1/2(k_1C_B + k_2C_C).$$

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  $B$  solo esta involucrada en la ecuación (3.45) y en conjunto con la molécula  $A$  reaccionan químicamente para producir  $C$  y  $E$ , entonces la probabilidad de que  $B$  se convierta en  $C$  es

$$P_{BC} = 1/2k_1C_A,$$

y además, como químicamente  $B$  no produce  $D$  entonces,

$$P_{BD} = 0.$$

Ya que  $B$  produce  $E$ , pero la probabilidad de que  $E$  se forme depende tanto de  $A$  como de  $B$ , entonces la probabilidad de que  $B$  se convierta en  $E$  es

$$P_{BE} = 1/2k_1C_A.$$

Asimismo, la probabilidad de que la molécula  $A$  permanezca sin cambios se obtiene al considerar la probabilidad del conjunto de eventos, es decir

$$P_{BB} = 1 - k_{CA}.$$

Luego, utilizando un análisis análogo al anterior obtendremos las probabilidades de transición para el estado  $C$ . Observemos que la molécula  $C$  es un producto en la ecuación (3.45) y reactivo en la ecuación (3.46), veamos que  $C$  reacciona químicamente para producir  $D$  y  $E$  pero estos se producen de la descomposición de ambos reactivos en la ecuación (3.46), así

$$P_{CD} = 1/2k_2C_A \quad \text{y} \quad P_{CE} = 1/2k_2C_A,$$

son las probabilidades de transición y se deduce que  $P_{CA} = P_{CB} = 0$  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, e igualmente se tiene que la probabilidad de que la molécula  $C$  permanezca sin cambios es,

$$P_{CC} = 1 - k_2C_A.$$

Finalmente, tenemos que los estados  $D$  y  $E$  son absorbentes y por tanto agrupando las probabilidades de transición obtenidas, la matriz de probabilidades de transición para la cadena de Markov se define como sigue.

$$P = \begin{bmatrix} 1 - k_1C_B - k_2C_C & 0 & k_1C_B/2 & k_2C_C/2 & (k_1C_B + k_2C_C)/2 \\ 0 & 1 - k_1C_A & k_1C_A/2 & 0 & k_1C_A/2 \\ 0 & 0 & 1 - k_2C_A & k_2C_A/2 & k_2C_A/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \quad (3.56)$$

Por consiguiente, las concentraciones de las respectivas especies moleculares de la reacción competitiva-consecutiva con respecto al tiempo se obtienen de iterar la matriz (3.56) y se observa que la concentración de la molécula  $A$  se consume por completo en la transición  $n = 195$ , para la molécula  $B$  ocurre durante la transición  $n = 90$  y la molécula  $C$  es la que mas transiciones toma para que su concentración se consuma por completo, pues esto sucede después de  $n = 230$  transiciones.

En la Figura 3.16 se muestran las concentraciones para los reactivos y productos involucrados en la reacción con respecto al tiempo, utilizando los datos obtenidos de iterar la matriz de probabilidades de transición.

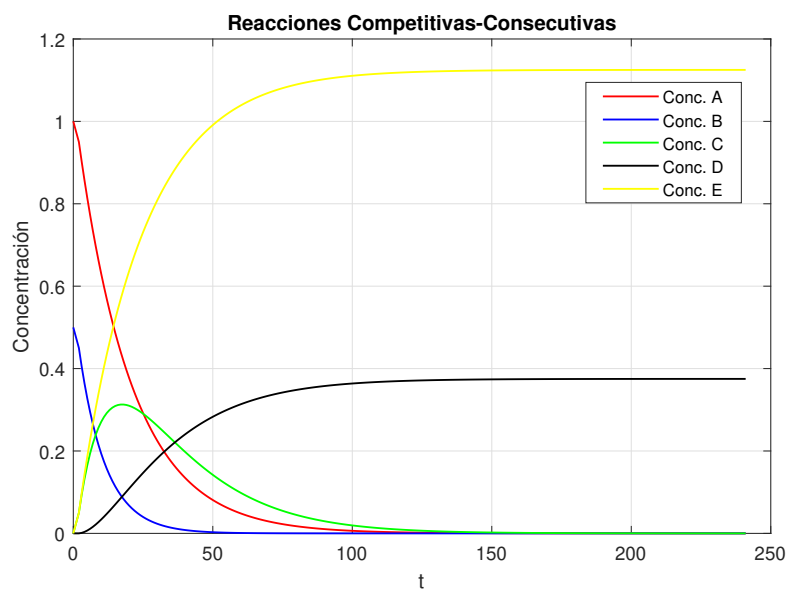


Figura 3.16: Concentración de las moléculas A, B, C, D y E, con respecto al tiempo, obtenidas de la aproximación utilizando el método de cadenas de Markov.

# Capítulo 4

## Cadenas de Markov para el seguimiento de reacciones químicas complejas

Ahora que tenemos la teoría y las herramientas necesarias, en este capítulo se desarrolla el modelo de cadenas de Markov para el seguimiento de reacciones químicas utilizando la discusión de las secciones previas.

Con la intención de simplificar algunos cálculos y comprender el progreso del modelo de interés a desarrollar, haremos un ajuste en la notación. Primero, diremos que dada una cadena de Markov, digamos  $Y = \{Y_m\}_{m \in \mathbb{I}}$  (Vea Capítulo 1), la variable aleatoria  $Y_m$  denota el nivel de la entidad o el estado del sistema al tiempo  $m\Delta t$ , donde  $\Delta t$  representa un intervalo de tiempo, y  $m \in \mathbb{N}$ . Además,  $P_{ij}(m, m+1)$  es la probabilidad de transición a un paso de que el sistema estará en el nivel  $j$  al tiempo  $(m+1)\Delta t$  dado que al tiempo  $m\Delta t$  se encuentra en el nivel  $i$ , esto es,

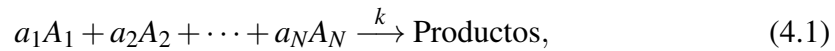
$$P_{ij}(m, m+1) = P(Y_{m+1} = j | Y_m = i).$$

Luego, denotamos como  $P_{id}$  a la probabilidad de transición a un paso de que el sistema en el nivel  $i$  al tiempo  $m\Delta t$  caerá en el nivel absorbente  $d$  (Vea Definición 1.1.22), es decir, una vez que la entidad o sistema  $A_j$  esta en el nivel  $d$  ya no es posible que cambie a otro nivel, químicamente 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, y se escribe como,

$$P_{id}(m, m+1) = P(Y_{m+1} = d | Y_m = i).$$

## 4.1. 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 (Vea Definición 2.1.1) del sistema se escribe por,



donde,  $k$  representa a la constante de velocidad,  $A_j$  es la sustancia química  $j$ -ésima o bien, denota al sistema en el estado  $j \in S$ , y para cada reacción elemental que la involucre se considera como una transición del sistema en el estado  $j$  a otro o viceversa, es decir, la molécula  $A_j$  se encuentra en el nivel  $j$  pero al ser involucrada mediante reacciones elementales esta puede cambiar a un nivel distinto. Por tanto, la colección de todas las transiciones que la involucran forman una cadena de Markov a tiempo discreto. Como parte fundamental de una cadena de Markov es importante identificar cada posible especie química involucrada en la reacción que servirán como los niveles  $1, 2, \dots, N$ , o estados de la cadena de Markov, y de tal manera que el sistema pueda ocupar un solo estado después de cada transición.

Entonces, la matriz de probabilidades de transición (Vea Sección 1.1) que corresponde a la  $(m+1)$ -ésima transición del sistema que reacciona químicamente, se denota por  $P(m, m+1)$  y se escribe de la siguiente forma,

$$\begin{bmatrix} P_{11}(m, m+1) & P_{12}(m, m+1) & \dots & P_{1l}(m, m+1) & P_{1d}(m, m+1) \\ P_{21}(m, m+1) & P_{22}(m, m+1) & \dots & P_{2l}(m, m+1) & P_{2d}(m, m+1) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ P_{l1}(m, m+1) & P_{l2}(m, m+1) & \dots & P_{ll}(m, m+1) & P_{ld}(m, m+1) \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

donde  $l$ , con  $l \leq N$ , es el número total de niveles que conforman al espacio de estados  $S$  de la cadena de Markov, es decir,  $S = \{1, 2, \dots, l, d\}$ . Además, notemos que esta matriz satisface las propiedades de una matriz de probabilidades de transición o matriz estocástica, pues cada elemento de la matriz (4.2) es no negativo, ya que son probabilidades, y los elementos de cada fila suman la unidad, esto es.

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

Luego, recordemos que el objetivo central es modelar una reacción química, y de lo discutido en secciones previas sabemos que esto se logra analizando las concentraciones de las sustancias químicas involucradas, y en consecuencia, de las transiciones que ocurren en la reacción.

De acuerdo con la discusión en la Sección 2.1 del Capítulo 2, dada la distribución inicial  $\phi(0) = [\phi_j(0)]$ , con  $j \in S$ , la primera transición en el sistema se denota como

$\phi(1) = [\phi_j(1)]$ ,  $j \in S$ , y se identifica con la distribución de la variable  $Y_1$ , que además conforme al Corolario 1.1.5 cada entrada se escribe por,

$$\phi_j(1) = \sum_{i=1}^d P_{ij}(0,1)\phi_i(0), \quad j = 1, 2, \dots, l, d. \quad (4.3)$$

notemos que en esta suma la probabilidad  $P_{dj} = 0$  para cualquier valor de  $j$ , excepto para  $P_{dd} = 1$  pero para este caso  $\phi_d(0) = 0$ .

Por tanto, siguiendo un razonamiento análogo al anterior obtenemos la  $m + 1$ -ésima transición del sistema,  $\phi(m + 1)$ , y cada entrada del vector se escribe por,

$$\phi_j(m + 1) = \sum_{i=1}^l P_{ij}(m, m + 1)\phi_i(m), \quad j = 1, 2, \dots, l, d. \quad (4.4)$$

Por otro lado, suponga que una reacción que se lleva a cabo dentro de un reactor y considere la siguiente notación. Sea  $n_i(0)$  denota el número de entidades en el nivel  $i$  inicialmente en el vector (al tiempo 0),  $N_i(m)$  es el número de entidades en el nivel  $i$  en el reactor al tiempo  $m\Delta t$ ,  $X_i(m)$  representa el número de entidades de nivel  $i$  que ingresan al reactor en el intervalo de tiempo  $[m\Delta t, (m + 1)\Delta t]$  y,  $n_i(m)$ ,  $x_i(m)$  los posibles valores para las variables  $N_i(m)$  y  $X_i(m)$  respectivamente.

Ya que  $N_j(m + 1)$  representa el número de entidades en el nivel  $j$  al tiempo  $(m + 1)\Delta t$  de una reacción, entonces este número se puede obtener como la suma de las entidades que pasan a este nivel, es decir, provienen de un nivel distinto, y el número de entidades que ingresan al reactor durante el intervalo de tiempo  $[m\Delta t, (m + 1)\Delta t]$ , por tanto, la variable  $N_j(m + 1)$  se calcula por,

$$N_j(m + 1) = \sum_{i=1}^l N_{ij}(m, m + 1) + X_j(m), \quad (4.5)$$

donde  $N_{ij}(m, m + 1)$ , con  $i = j = 1, 2, \dots, l$  y  $j \in S$ , es una variable aleatoria que denota el número de entidades en el nivel  $j$  al tiempo  $(m + 1)\Delta t$  que provienen de las  $n_i(m)$  entidades en el nivel  $i$  al tiempo  $m\Delta t$ , es decir, representa el número de entidades en el nivel  $i$  que se han convertido en entidades de nivel  $j$  durante el intervalo de tiempo  $[m\Delta t, m + 1\Delta t]$ .

Con el fin de obtener información acerca de la variable  $N_j(m + 1)$ , observe que las  $n_i(m)$  entidades en el nivel  $i$  necesariamente se transforman en alguno de los distintos niveles con probabilidad  $P_{ij}(m, m + 1)$ ,  $j \in S$ , o salen del reactor, es decir, cambian al nivel absorbente  $d$ , con probabilidad  $P_{id}(m, m + 1)$  durante el intervalo de tiempo  $[m\Delta t, (m + 1)\Delta t]$ , químicamente esto se puede entender como un intervalo de tiempo en donde se da lugar a una reacción elemental y las moléculas que se encuentran en un nivel se transforman a una entidad diferente a los productos, es decir, cambian a otro nivel. Entonces las  $n_i(m)$  entidades se distribuyen multinomialmente con parámetros

$n_i(m), P_{i1}(m, m+1), P_{i2}(m, m+1), \dots, P_{il}(m, m+1), P_{id}(m, m+1)$ , donde  $n_i(m)$  es el número de veces que se repite el experimento.

Sea  $N_i(m) = n_i(m)$  tal que,

$$n_i(m) = \sum_{j=1}^l n_{ij} + n_{id}, \quad (4.6)$$

debido a la distribución multinomial tenemos que la probabilidad de los sucesos  $N_{ij}(m, m+1)$ ,  $j \in S$ , esta dada por,

$$\begin{aligned} & P[N_{i1}(m, m+1) = n_{i1}, N_{i2}(m, m+1) = n_{i2}, \dots, N_{id}(m, m+1) = n_{id} \mid N_i(m) = n_i(m)] \\ &= \frac{n_i(m)}{n_{i1}! n_{i2}! \dots n_{id}!} \prod_{j=1}^l [P_{ij}(m, m+1)]^{n_{ij}} [P_{id}(m, m+1)]^{n_{id}}, \end{aligned}$$

además, sabemos que el número esperado del  $j$ -ésimo suceso observado en las  $n_i(m)$  pruebas esta dado por la esperanza matemática,

$$E[N_{ij}(m, m+1)] = n_i(m) P_{ij}(m, m+1), \quad (4.7)$$

para cada  $i, j \in S$ . Análogamente se calcula la varianza del  $j$ -ésimo suceso observado, como

$$\text{Var}[N_{ij}(m, m+1)] = n_i(m) P_{ij}(m, m+1) (1 - P_{ij}(m, m+1)), \quad (4.8)$$

para cada  $i = 1, 2, \dots, l$  y  $j \in S$ . Claramente los sucesos  $N_{ij}(m, m+1)$ ,  $N_{sj}(m, m+1)$  y  $X_j$ , con  $j \neq s$ , son independientes, entonces el número esperado de entidades en el nivel  $j$  al tiempo  $(m+1)\Delta t$ , considerando que el número de entidades en el tiempo inmediato anterior  $m\Delta t$  es  $n_i(m)$  y  $X_i(m) = x_i(m)$ ,  $i = 1, 2, \dots, N$ , se calcula por,

$$E[N_j(m+1) \mid N_i(m) = n_i(m), X_i(m) = x_i(m), i = 1, 2, \dots, N], \quad (4.9)$$

de la ecuación (4.9), la definición de  $N_j(m+1)$  en la ecuación (4.5), aplicamos la propiedad de linealidad de la esperanza matemática,

$$E \left[ \sum_{i=1}^l N_{ij}(m, m+1) \right] + E[X_j(m)] = \sum_{i=1}^l E[N_{ij}(m, m+1)] + E[X_j(m)],$$

luego, supongamos que  $E[X_j(m)] = x_j(m)$  entonces la expresión anterior se reescribe como,

$$\sum_{i=1}^l E[N_{ij}(m, m+1)] + x_j(m),$$

y de la expresión (4.7) conocemos el valor esperado de  $N_{ij}$ , teniendo



$$\sum_{i=1}^l E[N_{ij}(m, m+1)] + x_j(m) = \sum_{i=1}^l [n_i(m)P_{ij}(m, m+1)] + x_j(m).$$

Por tanto,

$$E[N_j(m+1) | N_i(m) = n_i(m), X_i(m) = x_i(m), i = 1, 2, \dots, N] = \sum_{i=1}^l [n_i(m)P_{ij}(m, m+1)] + x_j(m). \quad (4.10)$$

Análogamente se obtiene la varianza para la variable  $N_j(m+1)$ , es decir,

$$\text{Var}[N_j(m+1) | N_i(m) = n_i(m), X_i(m) = x_i(m), i = 1, 2, \dots, N]. \quad (4.11)$$

De la independencia de las variables aleatorias, se sigue que

$$\text{Var} \left[ \sum_{i=1}^l N_{ij}(m, m+1) + X_j(m) \right] = \sum_{i=1}^l \text{Var} [N_{ij}(m, m+1)] + \text{Var} [X_j(m)],$$

luego, por el resultado en la ecuación (4.8) conocemos la varianza de  $N_{ij}$ , entonces

$$\sum_{i=1}^l \text{Var} [N_{ij}(m, m+1)] + \text{Var} [X_j(m)] = \sum_{i=1}^l [n_i(m)P_{ij}(m, m+1)(1 - P_{ij}(m, m+1))] + \text{Var} [X_j(m)],$$

y suponiendo que  $\text{Var}[X_j(m)] = 0$ , la expresión anterior se puede reescribir como,

$$\sum_{i=1}^l [n_i(m)P_{ij}(m, m+1)(1 - P_{ij}(m, m+1))].$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} & \text{Var}[N_j(m+1) | N_i(m) = n_i(m), X_i(m) = x_i(m), i = 1, 2, \dots, N] \\ &= \sum_{i=1}^l [n_i(m)P_{ij}(m, m+1)(1 - P_{ij}(m, m+1))]. \end{aligned}$$

## 4.2. Ejemplo de aplicación del modelo de cadenas de Markov

En el transcurso de esta Sección abordaremos un ejemplo de reacción compleja en donde podremos aplicar nuestro modelo para el seguimiento de reacciones químicas que desarrollamos a lo largo de la Sección 4.1.

Como mencionamos en algún momento, existen reacciones químicas que requieren un ambiente controlado para poder desarrollarse y obtener resultados de manera uniforme, los cuales se obtienen al utilizar reactores químicos [35], por esta razón los ejemplos que consideramos a continuación son utilizando reacciones químicas que se efectúan en un tipo específico de reactor químico llamado CSTR (Vea Definición 2.1.6).

El ejemplo que se considera a continuación se basa en las reacciones de tipo Competitivas-Consecutivas, cuyas propiedades se analizaron en la Sección 3.5.

Consideremos un número  $x_i(m)$  de moléculas de tipo  $A_i$  que entran a un CSTR durante el intervalo de tiempo  $[m\Delta t, (m+1)\Delta t]$ , y que la intensidad con la que cada entidad de cualquier tipo sale de este, en cualquier momento, es  $\mu$ .

Sea una reacción Competitiva-Consecutiva dentro de un CSTR, su ecuación estequiométrica tiene la forma,



De la Sección 4.1 sabemos que una molécula  $A_i$  es una entidad en el nivel  $i$  y las moléculas que salen del reactor son entidades que pasan al nivel  $d$ . En este caso los estados para la cadenas de Markov son  $1, 2, 3$  y  $d$ , que corresponden con las moléculas  $A_1, A_2, A_3$  y el nivel absorbente, respectivamente, esto es,  $S = \{1, 2, 3, d\}$ . Por tanto, considerando un número  $n_i(m)$  entidades en el nivel  $i$  al tiempo  $m\Delta t$ , a continuación se obtienen las probabilidades de transición.

La probabilidad con la que las entidades en el nivel 1 se transforman en entidades de nivel 2, esta dado por,

$$P_{12}(m, m+1) = P(Y_{m+1} = 2 \mid Y_m = 1) \quad (4.13)$$

$$= k_1 n_4(m) \Delta t. \quad (4.14)$$

químicamente, sabemos que la probabilidad con la que aparece una molécula esta dada por su velocidad de reacción, entonces de la cinética química (Vea Capítulo 2), la velocidad con la que desaparecen las moléculas  $A_1$  esta dada por,

$$-\frac{dC_{A_1}}{dt} = k_1 C_{A_1} C_{A_4}$$

pues, es claro que la concentración de la sustancia química  $A_4$ , que se representa por  $C_{A_4}$ , corresponde con el número de entidades en el nivel 4, y por consiguiente, la velocidad (Vea Definición 2.1.4) con la que aparece la molécula  $A_2$  es,

$$v = k_1 C_{A_4} = k_1 n_4(m).$$

Luego, de la ecuación estequiométrica (4.12) se puede observar que las moléculas de tipo  $A_1$  no se convierten en moléculas de tipo  $A_3$ , es decir, las entidades en el nivel 1 no se transforman en entidades de nivel 3, por esta razón se tiene que,

$$P_{13}(m, m+1) = 0. \quad (4.15)$$

Además, por hipótesis sabemos que las moléculas de cualquier tipo salen del reactor con intensidad  $\mu$ , es decir, las entidades de cualquier nivel se transforman al nivel absorbente  $d$  con probabilidad  $\mu$ , entonces

$$P_{1d}(m, m+1) = \mu \Delta t, \quad (4.16)$$

Ahora que conocemos las probabilidades con las que entidades del nivel 1 se transforman a otro nivel, resta hallar la probabilidad con que las entidades de nivel 1 permanecen en este nivel, calculamos utilizando las propiedades de probabilidad para el complemento de eventos,

$$P(Y_{m+1} = 1 | Y_m = 1) = 1 - P(Y_{m+1} \neq 1 | Y_m = 1),$$

se sigue que,

$$1 - P(Y_{m+1} \neq 1 | Y_m = 1) = 1 - \left[ \sum_{k \neq 1} P_{1k}(m, m+1) \right],$$

o bien,

$$1 - \left[ \sum_{k \neq 1} P_{1k}(m, m+1) \right] = 1 - [P_{12}(m, m+1) + P_{13}(m, m+1) + P_{1d}(m, m+1)],$$

luego, de las probabilidades obtenidas en las ecuaciones (4.14), (4.15), (4.16), obtenemos

$$P(Y_{m+1} = 1 | Y_m = 1) = 1 - (k_1 n_4(m) \Delta t + 0 + \mu \Delta t),$$

por tanto,

$$P_{11}(m, m+1) = 1 - k_1 n_4(m) \Delta t - \mu(\Delta t).$$

Por otro lado, de la ecuación estequiométrica en (4.12) y la cinética química, la velocidad con que las entidades en el nivel 2 desaparecen, es decir, cambian a otro nivel, esta dada por la ecuación de velocidad,

$$-\frac{dC_{A_2}}{dt} = k_2 C_{A_2} C_{A_4}$$

similar al caso anterior se sigue que,

$$\begin{aligned} P_{23}(m, m+1) &= P(Y_{m+1} = 3 \mid Y_m = 2) \\ &= k_2 n_4(m) \Delta t, \end{aligned}$$

como la reacción de la ecuación (4.12) no da lugar a que las entidades en el nivel 2 se conviertan en entidades de nivel 1, entonces,

$$P_{21}(m, m+1) = 0,$$

además, por hipótesis se sigue que,

$$P_{2d}(m, m+1) = \mu \Delta t,$$

luego, la probabilidad de que las entidades en el nivel 2 no pasen a otro nivel se calcula utilizando el complemento del evento de interés,

$$\begin{aligned} P(Y_{m+1} = 2 \mid Y_m = 2) &= 1 - P(Y_{m+1} \neq 2 \mid Y_m = 2), \\ &= 1 - \left[ \sum_{k \neq 2} P_{2k}(m, m+1) \right], \\ &= 1 - [P_{21}(m, m+1) + P_{23}(m, m+1) + P_{2d}(m, m+1)], \\ &= 1 - (0 + k_2 n_4(m) \Delta t + \mu \Delta t), \end{aligned}$$

por tanto,

$$P_{22}(m, m+1) = 1 - k_2 n_4(m) \Delta t - \mu \Delta t.$$

Finalmente, observemos que las entidades en el nivel 3 no se transforman en entidades de nivel 2 ni de nivel 1, esto se observa directamente de la ecuación estequiométrica (4.12), entonces,

$$P_{31}(m, m+1) = 0, \quad P_{32}(m, m+1) = 0,$$

además, por hipótesis las entidades en el nivel 3 salen del reactor, o bien, se transforman al nivel absorbente  $d$ , con probabilidad  $\mu$ , es decir,

$$P_{3d}(m, m+1) = \mu \Delta t,$$

y, de manera análoga a los casos anteriores, la probabilidad de que las entidades de nivel 3 permanezcan en ese nivel esta dada como,

$$P(Y_{m+1} = 3 | Y_m = 3) = 1 - [P_{31}(m, m+1) + P_{32}(m, m+1) + P_{3d}(m, m+1)],$$

entonces, con las probabilidades de transición  $P_{31}, P_{32}$  y  $P_{3d}$  obtenemos,

$$P_{33} = 1 - \mu\Delta t.$$

Por tanto, la matriz de probabilidades de transición para esta cadena de Markov se expresa como,

$$\begin{bmatrix} 1 - k_1 n_4(m)\Delta t - \mu(\Delta t) & k_1 n_4(m)\Delta t & 0 & \mu(\Delta t) \\ 0 & 1 - k_2 n_4(m)\Delta t - \mu(\Delta t) & k_2 n_4(m)\Delta t & \mu(\Delta t) \\ 0 & 0 & 1 - \mu(\Delta t) & \mu(\Delta t) \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (4.17)$$

la cual claramente satisface las propiedades de una matriz estocástica (Ver Capítulo 1).

La ecuación (4.10), nos permite calcular el número esperado de entidades en los niveles 1, 2, 3 al tiempo  $m+1$ , con  $m \in \mathbb{N}_0$ , que provienen de las  $n_i(m)$  entidades en el nivel  $i$ , con  $i = 1, 2, 3, 4, 5$ , al tiempo  $m$ , es decir

$$E[N_j(m+1) | N_i = n_i(m), X_i(m) = x_i(m), i = 1, 2, 3, 4, 5] = \sum_{i=1}^3 [n_i(m)P_{ij}(m, m+1)] + x_j(m). \quad (4.18)$$

para  $j = 1, 2, 3$ . Sin embargo, el número esperado de especies moleculares de tipo  $A_4$  dentro del reactor al tiempo  $(m+1)$  se obtiene de las restricciones estequiométricas como,

$$\begin{aligned} E[N_4(m+1) | N_i(m) = n_i(m), X_i(m) = x_i(m), i = 1, 2, 3, 4, 5] & \quad (4.19) \\ = n_4(m)[1 - \mu\Delta t] - n_1(m)P_{12}(m, m+1) - n_2(m)P_{23}(m, m+1) + x_4(m) \end{aligned}$$



# Capítulo 5

## Conclusiones

Originalmente, la interacción de reacciones químicas pueden modelarse por medio de las ecuaciones cinéticas o también llamadas ecuaciones de velocidad tal como hemos visto a lo largo de las secciones 3.1 a 3.5, en donde explicamos la obtención de las soluciones de forma analítica, es decir, resolviendo los sistemas de ecuaciones diferenciales ordinarias que derivan directo de las ecuaciones cinéticas, y de forma numérica, que en ambos casos nos proporcionan la relación de concentración-tiempo. Sin embargo, resulta de gran utilidad modelar sistemas químicos a través del método de cadenas de Markov, pues no requiere resolver sistemas de ecuaciones que en ocasiones resultan ser difíciles de obtener cuando se trata de reacciones químicas complejas, como las reacciones Competitivas-Consecutivas, en cambio, nos proporcionan una alternativa para obtener información acerca de las posibles interacciones entre las moléculas implicadas en la reacción y nos permite obtener una visión mas amplia del proceso por el que evoluciona la reacción y, en consecuencia, se puede extender la investigación y el desarrollo de mecanismos de reacción.

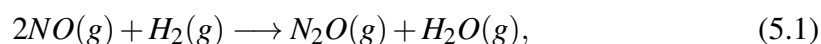
Sin embargo, una desventaja al utilizar cadenas de Markov para modelar reacciones químicas complejas que presenta es que su aplicación no es universal, pues el metodo funciona para algunos casos de reacciones químicas, mientras que para otros es necesario definir de manera conveniente las condiciones para la reacción, tal es el caso de las reacciones competitivas-consecutivas

En general, hemos concluido de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo que, la aproximación que obtenemos de la aplicación del método de cadenas de Markov a reacciones químicas no exhibe mayor precisión que otros métodos, pero desde el punto de vista teórico es capaz de aportar información para predecir la influencia que tienen las sustancias químicas en el resultado final de la reacción o en la obtención de productos finales alternativos, asimismo, nos posibilita el estudio de mecanismos de reacción. Por otra parte, desde el punto de vista practico nos permite describir e ilustrar la interacción química que lleva a cabo un proceso químico con respecto al tiempo, además de facilitar la obtención de dichos resultados.

Durante los capítulos previos se ha analizado el posible desarrollo de una reacción química mediante el modelo de cadenas de Markov a tiempo discreto, además, somos conscientes de que este tipo de procesos pueden obtenerse por medio de métodos experimentales los cuales son observados a través de tiempo, que puede considerarse continuo, por consiguiente, tiene sentido preguntarse si es posible modelar los procesos químicos mediante cadenas de Markov a tiempo continuo.

Veamos que, como se mencionó en la Sección 2, las cadenas de Markov a tiempo continuo se caracterizan por ser un proceso en donde los estados son visitados y el proceso se queda en estos por una longitud de tiempo, para que las reacciones químicas se modelen por medio de cadenas de Markov a tiempo continuo es necesario conocer los tiempos de espera, esto es, para una reacción química se conoce el llamado mecanismo de reacción que nos indica las moléculas que se van formando para las reacciones elementales después de cada transición, sin embargo se desconoce la longitud de tiempo en el que estas moléculas permanecen en la reacción, esto hasta que se transforman en otras moléculas distintas y así generar una nueva reacción elemental. Para fijar esta idea por completo considere el siguiente ejemplo.

Sea la reacción química,



supongamos, que un posible mecanismo de reacción para este proceso que reacciona químicamente se produce en dos reacciones elementales, es decir,



en donde, para la primera etapa dos moléculas de  $NO$  chocan con una molécula de  $H_2$  para generar una molécula de  $H_2O$  y una molécula de  $N_2O$ . Observe que la molécula  $N_2O$  aparece como producto de la primera reacción elemental y para la segunda reacción elemental se considera como un reactivo, que como se menciono, a este tipo de moléculas se les denomina sustancias intermedias o especies transitorias pues en alguna de las reacciones elementales esta molécula se desaparece por completo de la reacción, entonces al tiempo en que la molécula de  $N_2O$  permanece activa entre las reacciones elementales de la reacción global se le conocería como tiempo de espera de la cadena de Markov a tiempo continuo, sin embargo, estos tiempos son desconocidos, ya que los mecanismos de reacción son solo una posible ruta para llegar a la reacción deseada, pero resultaría de gran utilidad desarrollar un método con el cual aproximar estos tiempos de espera en el que las sustancias intermedias se involucran en la reacción química, y en consecuencia, estudiar un modelo de cadenas de Markov a tiempo continuo que modelen procesos que reaccionan químicamente.



Además, podemos considerar estudiar los casos bajo los cuales modelar reacciones químicas complejas mediante cadenas de Markov permite la obtención de distribuciones límite y, en consecuencia distribuciones estacionarias, considerando factores químicos que puedan acelerar o limitar el proceso de una reacción química.



# Bibliografía

- [1] O. Levenspiel, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Barcelona, España: Editorial Reverte, 2010.
- [2] D. A. McQuarrie and D. T. Gillespie, “Stochastic theory and simulations of chemical kinetics,” *Appl. Prob. Trust*, vol. 4, pp. 413–478, 1967.
- [3] I. G. Darvey, B. W. Ninham, and P. J. Staff, “Stochastic models for second-order chemical reaction kinetics. The equilibrium state,” *J. Chem. Phys.*, vol. 45, pp. 2145–2155, 1966.
- [4] A. F. Bartholomay, “Stochastic models for chemical reactions: I. Theory of the unimolecular reaction process,” *Bull. Math. Biophys.*, vol. 20, pp. 175–190, 1958.
- [5] K. Ishida, “Stochastic model for bimolecular reaction,” *J. Chem. Phys.*, vol. 41, pp. 2472–2478, 1964.
- [6] H. A. Kramers, “Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions,” *Physica*, vol. 7, pp. 284–304, 1940.
- [7] M. G. M. Miguel and S. J. Formosinho, “Markov chains for plotting the course of complex reactions,” *J. Chem. Educ.*, vol. 56, pp. 582–585, 1982.
- [8] 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.
- [9] L. Rincón, *Introducción a los procesos estocásticos*. Ciudad de México: Facultad de Ciencias, UNAM, 2012.
- [10] V. Albornoz, M. Hinrichsen, P. Miranda, and P. Peña, “Uso de cadenas de markov para la predicción de la dinámica del comportamiento de pacientes en una unidad de cuidado intensivo cardiológica,” *Revista Chilena de Ingeniería*, vol. 14, pp. 153–158, 2006.
- [11] R. R. Santos, J. R. Lazalde, M. J. Maurice, H. M. Santos, and M. J. Pérez, “Cadenas de markov y autómatas celulares para la modelación de cambio de uso de suelo,” *Ingeniería Hidráulica y Ambiental*, vol. 37, pp. 72–81, 2016.
- [12] F. Valera, “Las cadenas de markov en el análisis de cambios y asignación de usos de la tierra,” *Revista Geográfica Venezolana*, vol. 46, pp. 35–45, 2005.
- [13] R. O. Garzón, “Modelo estocástico de cadenas de Markov ocultas para el problema de quiebra de las empresas ecuatorianas, en un sector específico de la economía ecuatoriana,” Master’s thesis, Escuela Politécnica Nacional, 2017.
- [14] B. W. Pfennig, *Principles of Inorganic Chemistry*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

- [15] G. W. Daub and W. S. Seese, *Química*. Edo. de México: Prentice Hall, 2005.
- [16] H. E. Avery, *Cinética química básica y mecanismos de reacción*. Barcelona, España: Editorial Reverte, 1977.
- [17] R. Chang and K. A. Goldsby, *Química*. Ciudad de México: McGraw-Hill, 2017.
- [18] R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, and C. Bissonnette, *Química general. Principios y aplicaciones modernas*. Madrid: Pearson, 2011.
- [19] A. Castro, S. D. Miguel, T. Garetto, and M. Sad, *Reactores químicos: curso introductorio*. Santa Fe: Ediciones UNL, 2020.
- [20] T. Peña, E. Pérez, R. Aída, M. J. Ander, and L. Sánchez, “Modelado de un reactor químico tipo CSTR y evaluación del control predictivo aplicando matlabsimulink,” *Revista Ingeniería*, vol. 15, pp. 97–112, 2008.
- [21] D. G. Zill, *Ecuaciones diferenciales con aplicaciones del modelado*. Ciudad de México: Cengage Learning Editores, 1997.
- [22] D. A. Firoz and L. Sunggyu, “The effect of stoichiometry on markov chain models for chemical reaction kinetics,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 40, pp. 1969–1971, 1985.
- [23] A. Tamir, *Applications of Markov Chains in Chemical Engineering*. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- [24] J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, and C. Fite, *Cinética de las Reacciones Químicas*. Barcelona: Universidad de Barcelona, 2004.
- [25] K. W. Whitten, R. E. Davis, M. L. Peck, and G. G. Stanley, *Química*. Madrid: Pearson, 2015.
- [26] A. Garritz and J. A. Chamizo, *Química*. Ciudad de México: Addison Wesley, 1994.
- [27] R. Becker and W. Wentworth, *Química general*. Barcelona: Reverte, 1977.
- [28] M. P. Garric, *Química general*. Barcelona: Reverte, 1979.
- [29] H. R. Christen, *Química general*. Barcelona: Reverte, 1975.
- [30] J. M. Smith, *Ingeniería de la cinética química*. México: Compañía Editorial Continental, 1995.
- [31] J. M. Coulson and J. Francis, *Ingeniería Química*. Barcelona: Reverte, 1984.
- [32] F. S. Duward, P. W. Atkins, and H. L. Cooper, *Química inorgánica*. Barcelona: Reverte, 2004.
- [33] G. M. Barrow, *Química general*. Barcelona-Bogotá: Reverte, 1975.
- [34] C. M. Carracedo and A. Sanz, *Introducción a las ecuaciones diferenciales ordinarias*. Barcelona: Reverte, 1991.
- [35] M. F. Coulson and J. R. Francis, *Ingeniería química: diseño de reactores químicos, ingeniería de la reacción bioquímica, control y métodos de cálculo con ordenadores*. Barcelona-Bogotá-Buenos Aires: Reverte, 1979.
- [36] T. L. Brown, H. E. LeMay, B. E. Bursten, and J. R. Burdge, *Química: la ciencia central*. México: Pearson, 2004.

- 
- [37] R. J. Gillespie, D. A. Humphreys, and C. Baird, *Química*. Barcelona: Reverte, 1990.
- [38] J. M. Winterbottom and M. King, *Reactor Design for Chemical Engineers*. London: CRC Press, 1999.
- [39] M. Dole and M. Inokuti, "Conditions for first or second-order kinetics during multiple zone reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 39, pp. 310–314, 1963.

