

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA APLIKOVANÝCH VĚD
KATEDRA MATEMATIKY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

DYNAMICKÉ VLASTNOSTI MODELŮ SYSTÉMŮ CHEMICKÝCH REAKCÍ

PLZEŇ, 2024

VERONIKA HERIANOVÁ

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Veronika HERIANOVÁ**
Osobní číslo: **A22B0024P**
Studijní program: **B0541A170007 Matematika a její aplikace**
Téma práce: **Dynamické vlastnosti modelů systémů chemických reakcí**
Zadávací katedra: **Katedra matematiky**

Zásady pro vypracování

1. Prostudujte základní principy matematického modelování systémů chemických reakcí, tzv. reakční kinetiky.
2. Prozkoumejte modely standardních typů reakcí.
3. Zaměřte se na přítomnost a popis zajímavých dynamických vlastností (existence a stabilita rovnovážných stavů, limitní cykly, bifurkace atd.).
4. Modifikujte některý z modelů či doplňte stávající model o některý zajímavý fenomén, proveďte jeho detailní analýzu.

Rozsah bakalářské práce: **20-50 stran**
Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:


- M. Feinberg: Foundations of Chemical Reaction Network Theory, Springer, 2019.
- J.D. Murray: Mathematical Biology: I. An Introduction, Springer, 2002.
- G. Teschl: Ordinary differential equations and dynamical systems. AMS Graduate Studies in Mathematics, 2012.
- S.H. Strogatz: Nonlinear Dynamics and Chaos, Perseus Books, 1994.

Vedoucí bakalářské práce: **RNDr. Jonáš Volek, Ph.D.**
Katedra matematiky

Datum zadání bakalářské práce: **2. října 2023**
Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2024**



Doc. Ing. Miloš Železný, Ph.D.
děkan



Doc. Ing. Marek Brandner, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím odborné literatury a pramenů, jejichž úplný seznam je její součástí.

V Plzni, dne 21. května 2024

.....
vlastnoruční podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce RNDr. Jonáši Volkovi, Ph.D., za vstřícný přístup, ochotu a cenné rady, a doc. RNDr. Petru Stehlíkovi, Ph.D., za poskytnutí šablony bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat rodině a přátelům za podporu během studia.

Abstrakt

Tato práce se zabývá dynamickými vlastnostmi modelů systémů chemických reakcí. Představíme si jednotlivé druhy chemických reakcí z pohledu reakční kinetiky a základní značení, které je v práci používáno, a následně si odvodíme diferenciální rovnice popisující změny molárních koncentrací látek v čase. Dále popíšeme základní vlastnosti těchto dynamických systémů a zavedeme pojem stechiometrických tříd kompatibility, ve kterých leží všechny trajektorie daného dynamického systému. Pro reakce dvou látek nám tyto třídy udávají velmi přesnou představu o kvalitativním chování trajektorií. Poté se zaměříme na roli přítomných parametrů v systémech reakcí dvou látek, u kterých je sice jen omezené neoscilující chování, ale můžeme zde narazit na příklady zajímavých bifurkací. Konkrétně uvedeme systémy se sedlo-uzlovou bifurkací a přítomnou hysterezí, s vidličkovou bifurkací a dvouparametrickou hrotovou bifurkací.

Klíčová slova: reakční kinetika, chemické reakce, diferenciální rovnice, stechiometrické třídy kompatibility, zákon zachování hmotnosti, rovnovážné stavy, stabilita, bifurkace.

Abstract

This thesis deals with dynamical properties of models of chemical reaction systems. We introduce different types of chemical reactions from the point of view of reaction kinetics, and the basic notation used in this thesis and then the derivation of differential equations describing changes of molar concentrations of substances in time. We then describe basic properties of these dynamical systems and introduce stoichiometric compatibility classes in which all trajectories of a given dynamical system lie. For reactions of two substances, these classes give us a very accurate idea of the qualitative behavior of trajectories. We then focus on the role of parameters present in systems of reactions of two substances for which we may encounter examples of interesting bifurcations, although there is only limited nonoscillatory behavior. In particular, we will mention systems with the saddle-node bifurcation and hysteresis, with the pitchfork bifurcation and two-parameter cusp bifurcation.

Keywords: reaction kinetics, chemical reactions, differential equations, stoichiometric compatibility classes, mass conservation law, equilibrium points, stability, bifurcations.

Obsah

Prohlášení	iii
Abstrakt	iv
Obsah	vi
1 Reakční kinetika a diferenciální rovnice	1
1.1 Chemické reakce	1
1.2 Diferenciální rovnice popisující změny molárních koncentrací látek	3
2 Stechiometrické třídy kompatibility	5
2.1 Porovnání základních druhů chemických reakcí	10
3 Bifurkace v systémech reakcí dvou látek	18
3.1 Sedlo-uzlová bifurkace	20
3.2 Vidličková bifurkace	25
3.3 Hrotová bifurkace	28
Závěr	40
Literatura	41

Reakční kinetika a diferenciální rovnice

1

Diferenciální rovnice představují v mnoha situacích velmi dobrý nástroj pro popis dynamických procesů v různých vědních disciplínách, od humanitních po technické. Uvedme si například mechaniku [3], ekonomii [4] a sociologii [5]. Dále jsou dynamické systémy široce aplikovatelné v různých podoblastech biologie, konkrétněji například ve fyziologii popisují procesy jak na úrovni buněčné fyziologie, tak i v soustavách orgánů [1], v ekologii modelují například populační dynamiku nebo v epidemiologii šíření infekčních chorob [2].

Velké množství jevů modelovaných pomocí diferenciálních rovnic nalezneme také v chemii. Oblast, která se věnuje modelování chemických reakcí a o které tato práce pojednává, se nazývá reakční kinetika. Reakční kinetika studuje rychlost chemických reakcí, reakční mechanismy a faktory ovlivňující rychlost chemických reakcí, kterými jsou například teplo, tlak nebo přítomnost katalyzátoru [6, 7]. Významnou roli hraje například v biochemii, ve které můžeme z významných modelů zmínit například enzymatickou reakci popsanou Michaelisem a Mentenovou (1913) nebo model glykolýzy od Sel'kova (1968) [1]. Velké zastoupení má také ve farmakokinetice, které se věnoval například Teorell a v roce 1937 popsal distribuci látek v těle [8], a dalších.

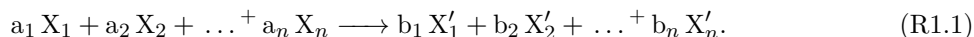
1.1 Chemické reakce

V této úvodní kapitole si nejdříve představíme základní rozdělení chemických reakcí z pohledu reakční kinetiky a zavedeme základní pojmy a značení. Dále se zaměříme na odvození diferenciálních rovnic popisujících změnu molárních koncentrací přítomných reagujících látek v čase.

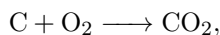
Chemická reakce je děj, při kterém se za vhodných podmínek výchozí látky změnami chemických vazeb přeměňují na nové látky. V reakční kinetice se chemické reakce rozdělují na izolované a simultánní [7].

1.1.1 Izolované reakce

U izolovaných reakcí probíhá v soustavě pouze jedna reakce, při které se výchozí látky X_1 až X_n mění na nové látky X'_1 až X'_n . Obecný tvar této reakce je



Z formálních důvodů označují X_i a X'_i pro konkrétní i vždy stejnou látku a čárkovaná notace odlišuje nové látky od látek výchozích. V soustavě se tedy nachází celkem n látek. Čísla a_1 až a_n (resp. b_1 až b_n) se nazývají stechiometrické koeficienty a udávají počet molů, resp. částic jednotlivých látek¹. Jejich správné určení zajišťuje platnost zákona zachování hmotnosti². Příkladem izolované reakce může být dokonalé spalování uhlíku



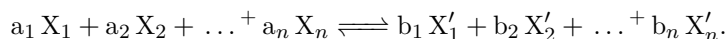
při kterém se uhlík v reakci s kyslíkem přeměňuje na oxid uhličitý. Pokud tuto reakci srovnáme s obecným tvarem reakce (R1.1), pak pro výchozí látky dostáváme $X_1 = \text{C}$, $a_1 = 1$, $X_2 = \text{O}_2$, $a_2 = 1$, $X_3 = \text{CO}_2$, $a_3 = 0$ a pro nové látky dostáváme $X'_1 = \text{C}$, $b_1 = 0$, $X'_2 = \text{O}_2$, $b_2 = 0$, $X'_3 = \text{CO}_2$, $b_3 = 1$. Výše zavedené značení je podstatné pro určování tzv. stechiometrických tříd kompatibility, viz Kapitola 2.

1.1.2 Simultánní reakce

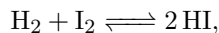
Druhým typem reakcí jsou simultánní reakce, které se skládají z jednotlivých izolovaných reakcí, tj. u těchto reakcí probíhá v soustavě více izolovaných reakcí současně. Simultánní reakce se rozdělují na vratné, bočné a následné [7].

Vratné reakce

Vratné reakce mají tvar



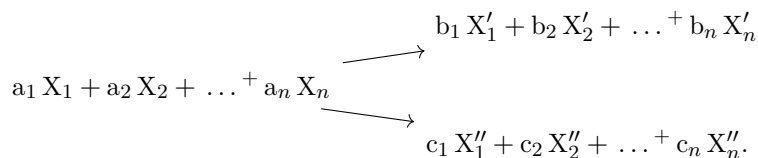
Látky X_1 až X_n se přeměňují na látky X'_1 až X'_n , ty se zpět přeměňují na látky X_1 až X_n , atd. Příkladem může být reakce



při které reaguje vodík H_2 s plynným jodem I_2 za vzniku jodovodíku HI a jodovodík se mění zpět na vodík a plynný jod.

Bočné reakce

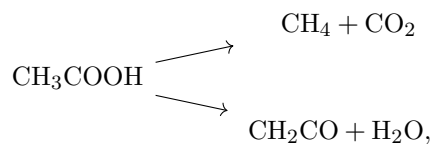
Obecný tvar bočných reakcí je



¹Mol je základní jednotka látkového množství n_A . Jeden mol dané látky obsahuje počet elementárních částic N_A , který odpovídá počtu atomů ve 12 g uhlíku ^{12}C , tzv. Avogadrově konstantě. Vzhledem k platnosti vztahu $n_A = N/N_A$, kde N je počet částic, můžeme v reakci uvažovat počet molů nebo po vynásobení Avogadrovou konstantou počet částic, viz [7].

²Součet hmotností všech výchozích látek se rovná součtu hmotností všech nových látek [7].

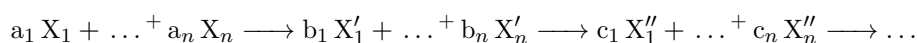
U tohoto druhu reakcí záleží na způsobu, jakým reakce proběhne, z látek X_1 až X_n vznikají látky X'_1 až X'_n , nebo látky X''_1 až X''_n . Příkladem bočné reakce může být



při které se kyselina octová CH_3COOH rozkládá na methan CH_4 a oxid uhličitý CO_2 , nebo na ethenon CH_2CO a vodu H_2O .

Následné reakce

Posledním typem simultánních reakcí jsou následné reakce, které mají tvar



Z látek X_1 až X_n vznikají látky X'_1 až X'_n , z látek X'_1 až X'_n dále vznikají látky X''_1 až X''_n a z nich můžou vznikat další látky. Příkladem může být reakce



při které se but-2-yn C_4H_6 v reakci s vodíkem H_2 přeměňuje na but-2-en C_4H_8 , který opět reaguje s vodíkem a vzniká butan C_4H_{10} .

Všechny výše uvedené typy reakcí se mohou samozřejmě dále vyskytovat i ve vzájemných kombinacích.

1.2 Diferenciální rovnice popisující změny molárních koncentrací látek

Nyní si na příkladu vratné reakce ukážeme odvození soustavy diferenciálních rovnic, která popisuje změnu molárních koncentrací³ látek v čase t při dané reakci, viz [9]. Pro přehlednost uvažujme tři látky označené A, B, C a reakci



Význam konstant $\alpha > 0$ a $\beta > 0$ si uvedeme níže. Zleva doprava probíhá reakce



která se vyskytuje s četností⁴ $\mathcal{K}_{(\text{R1.3})}$, a zároveň s ní, zprava doleva, probíhá reakce



která se vyskytuje s četností $\mathcal{K}_{(\text{R1.4})}$. Předpokládáme, že reakce probíhají v izolované, uzavřené, dokonale promíchané nádobě s konstantní teplotou a objemem. Molární koncentrace jednotlivých látek v čase t označme $x(t)$ pro látku A, $y(t)$ pro látku B a $z(t)$ pro látku C. Nyní popišme změnu koncentrace $x(t)$

³Molární koncentrace udává počet molů látky rozpuštěné v roztoku o objemu 1 dm³, viz [7].

⁴Četnost reakce udává počet výskytů reakce za jednotku času na jednotku objemu dělený Avogadrovou konstantou, viz [9].

látky A. Pokaždé, když se vyskytne reakce (R1.3), ztrácíme jeden mol látky A a četnost této ztráty je rovna $\mathcal{K}_{(R1.3)}$, a pokudé, když se vyskytne reakce (R1.4), získáváme jeden mol látky A s četností $\mathcal{K}_{(R1.4)}$. Změna koncentrace látky A je tedy

$$\dot{x}(t) = -\mathcal{K}_{(R1.3)} + \mathcal{K}_{(R1.4)}.$$

Pro látku B platí, že vždy, když se vyskytne reakce (R1.3), získáváme dva moly látky B s četností $\mathcal{K}_{(R1.3)}$ a při výskytu reakce (R1.4) ztrácíme dva moly látky B s četností $\mathcal{K}_{(R1.4)}$. Změnu koncentrace látky B tedy popíšeme jako

$$\dot{y}(t) = 2\mathcal{K}_{(R1.3)} - 2\mathcal{K}_{(R1.4)}.$$

Stejným principem popíšeme i změnu koncentrace látky C, pro kterou dostáváme

$$\dot{z}(t) = \mathcal{K}_{(R1.3)} - \mathcal{K}_{(R1.4)}.$$

Nyní pro reakci (R1.3) předpokládejme, že čím víc látky A v nádobě bude, tím vyšší bude četnost výskytu této reakce, tedy četnost $\mathcal{K}_{(R1.3)}$ je úměrná okamžité koncentraci $x(t)$ a píšeme

$$\mathcal{K}_{(R1.3)} = \alpha x(t),$$

kde $\alpha > 0$ je rychlostní konstanta. Při reakci (R1.4) reagují dva moly látky B a jeden mol látky C. Pravděpodobnost setkání těchto látek je úměrná součinu koncentrací těchto látek⁵. Setkají-li se dva moly látky B a jeden mol látky C, dostáváme

$$\mathcal{K}_{(R1.4)} = \beta y(t)y(t)z(t),$$

kde $\beta > 0$ je rychlostní konstanta. Rychlostní konstanty udávají rychlost reakce při jednotkových koncentracích výchozích látek a jsou odhadovány na základě chemických principů nebo experimentů. Pro změnu koncentrací látek A, B a C při reakci (R1.2) dostáváme po dosazení výše uvedeného soustavu diferenciálních rovnic

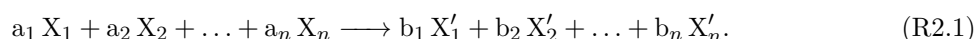
$$\begin{cases} \dot{x}(t) &= -\alpha x(t) + \beta y^2(t)z(t), \\ \dot{y}(t) &= 2\alpha x(t) - 2\beta y^2(t)z(t), \\ \dot{z}(t) &= \alpha x(t) - \beta y^2(t)z(t). \end{cases}$$

Při bližším pohledu na tvar jednotlivých rovnic si můžeme mj. všimnout, že se jedná o speciální typ interakčních modelů.

⁵Výše popsané zákonitosti popisuje tzv. Guldbergův-Waageův zákon o působení hmoty, viz [9].

Stechiometrické třídy kompatibility 2

Nyní se zaměříme na podrobnější popis kvalitativního chování dynamických systémů popisujících změnu molárních koncentrací. Můžeme si všimnout, že všechny výše uvedené typy reakcí jsou složeny z jednotlivých izolovaných reakcí. Mějme tedy systém obecných izolovaných chemických reakcí



Definujme tzv. vektory stechiometrických koeficientů, jeden pro výchozí látky a jeden pro látky nové, a tzv. reakční vektor, viz [10].

DEFINICE 2.1. Mějme reakci (R2.1). Vektor

$$\mathbf{a} = [a_1, a_2, \dots, a_n] \in \mathcal{Q}^n, \quad (2.1)$$

kde $\mathcal{Q} = \{x \in \mathbb{R} : x \geq 0\}$ a $n \in \mathbb{N}$ je počet zúčastněných látek, nazýváme vektor stechiometrických koeficientů výchozích látek. Vektor

$$\mathbf{b} = [b_1, b_2, \dots, b_n] \in \mathcal{Q}^n \quad (2.2)$$

nazýváme vektor stechiometrických koeficientů nových látek. Reakčním vektorem nazýváme vektor

$$\mathbf{v} = \mathbf{b} - \mathbf{a} = [b_1 - a_1, b_2 - a_2, \dots, b_n - a_n] \in \mathbb{R}^n.$$

Uveďme následující větu o existenci a jednoznačnosti, o invarianci prvního ortantu a vztahu dvou sousledných stavů, viz [9].

VĚTA 2.2. Mějme systém $m \in \mathbb{N}$ reakcí ve tvaru (R2.1) s reakčními vektory \mathbf{v}_j , $j = 1, 2, \dots, m$ a buď $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ příslušný systém diferenciálních rovnic. Potom:

1. pro každé $\mathbf{x}(0) \in \mathcal{Q}^n$ existuje právě jedno maximální řešení $\mathbf{x}(t)$ pro $t \in \langle 0, t_{max} \rangle$,
2. pokud $\mathbf{x}(0) \in \mathcal{Q}^n$, pak $\mathbf{x}(t) \in \mathcal{Q}^n$ pro všechna $t \geq 0$, tj. \mathcal{Q}^n je pozitivně invariantní,
3. pro každé $t_1, t_2 \geq 0$, $t_2 > t_1$, existuje $\boldsymbol{\alpha} \in \mathcal{Q}^m$ takové, že

$$\mathbf{x}(t_2) - \mathbf{x}(t_1) = \sum_{j=1}^m \alpha_j \mathbf{v}_j. \quad (2.3)$$

Důkaz. Zformalizujeme-li postup odvození systému diferenciálních rovnic daného systému $m \in \mathbb{N}$ reakcí (R2.1) nastíněný v Kapitole 1.2, dostaneme pro k -tou složku vektoru molárních koncentrací

$$\dot{x}_k(t) = f_k(x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)) = \sum_{j=1}^m \left(b_{jk} \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}}(t) - a_{jk} \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}}(t) \right), \quad (2.4)$$

kde $a_{ji} \geq 0$, $b_{ji} \geq 0$ jsou pro dané $j \in \{1, 2, \dots, m\}$ a $i = 1, 2, \dots, n$ stechiometrické koeficienty j -té reakce. Nyní aplikací Picard–Lindelöfovy věty [11, Věta 2.2.7] a věty o existenci a jednoznačnosti maximálního prodloužení [11, Věta 2.3.4] dostáváme tvrzení 1.

Pro důkaz tvrzení 2 uvažujme libovolný bod $\mathbf{x}^* \in \partial\mathcal{Q}^n$ na hranici \mathcal{Q}^n , tj. $x_k^* = 0$ pro nějaké $k \in \{1, 2, \dots, n\}$ a $x_i^* \geq 0$ pro všechna $i \neq k$. Z (2.4) vyplývá, že

$$f_k(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*) \geq - \sum_{j=1}^m a_{jk} \prod_{i=1}^n (x_i^*)^{a_{ji}}.$$

Jelikož pro dané k je buď $a_{jk} = 0$ nebo $\prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}} = 0$, platí $f_k(\mathbf{x}^*) \geq 0$. Nyní přímou aplikací Bonyho věty [11, Věta 2.5.5] dostáváme tvrzení 2.

Po vytknutí společného činitele v (2.4) dostáváme

$$\dot{x}_k(t) = \sum_{j=1}^m (b_{jk} - a_{jk}) \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}}(t) = \sum_{j=1}^m v_{jk} \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}}(t), \quad (2.5)$$

kde $v_{j1} = b_{j1} - a_{j1}$, $v_{j2} = b_{j2} - a_{j2}$, \dots , $v_{jn} = b_{jn} - a_{jn}$ jsou jednotlivé složky reakčního vektoru \mathbf{v}_j , $j \in \{1, 2, \dots, m\}$. Podle důkazu [9, Lemma 3.4.5] zintegrujeme tyto rovnosti pro $k = 1, 2, \dots, n$ od t_1 do t_2 , kde $t_2 > t_1 \geq 0$ a označíme

$$\alpha_j = \int_{t_1}^{t_2} \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}}(t) dt.$$

Obdržíme

$$\mathbf{x}(t_2) - \mathbf{x}(t_1) = \sum_{j=1}^m \mathbf{v}_j \int_{t_1}^{t_2} \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}}(t) dt = \sum_{j=1}^m \mathbf{v}_j \alpha_j.$$

Zároveň díky invarianci \mathcal{Q}^n jsou $\alpha_j \geq 0$, tedy $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \in \mathcal{Q}^m$. □

Věta 2.2 ve svém tvrzení 3 říká, že ze stavu $\mathbf{x}(t_1)$ se do stavu $\mathbf{x}(t_2)$ dostaneme pouze lineárními kombinacemi reakčních vektorů \mathbf{v}_j , $j = 1, 2, \dots, m$, a tedy že se trajektorie pohybují pouze v afinních podprostorech stavového prostoru – tzv. stechiometrických třídách kompatibility, které si nyní definujeme, viz [9].

DEFINICE 2.3. Mějme systém $m \in \mathbb{N}$ reakcí ve tvaru (R2.1) s reakčními vektory \mathbf{v}_j , $j = 1, 2, \dots, m$. Stechiometrický podprostor odpovídající tomuto systému je lineární podprostor $S \subset \mathbb{R}^n$ definovaný jako

$$S = \text{span}\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_m\}.$$

Dále dva vektory $\mathbf{x}, \mathbf{x}' \in \mathcal{Q}^n$ jsou stechiometricky kompatibilní, pokud $\mathbf{x} - \mathbf{x}' \in S$. Množinu $(\mathbf{x} + S) \cap \mathcal{Q}^n$, kde $\mathbf{x} \in \mathcal{Q}^n$ a $\mathbf{x} + S = \{\mathbf{x} + \boldsymbol{\sigma} \in \mathbb{R}^n : \boldsymbol{\sigma} \in S\}$, nazýváme stechiometrickou třídou kompatibility určenou prvkem $\mathbf{x} \in \mathcal{Q}^n$.

Poznamenejme, že stechiometrická kompatibilita je relace ekvivalence a jí příslušné třídy ekvivalence jsou právě stechiometrické třídy kompatibility.

Dimenzi stechiometrického podprostoru určuje počet lineárně nezávislých reakčních vektorů.

LEMMA 2.4. *Mějme uzavřený systém $m \in \mathbb{N}$ reakcí ve tvaru (R2.1) a S jeho stechiometrický podprostor. Platí*

$$\dim S < n.$$

Důkaz. Pokud $m < n$, je tvrzení zřejmé. Uvažujme tedy $m \geq n$. Ze zákona zachování pro molární hmotnosti¹ M_i platí následující

$$a_{j1}M_1 + a_{j2}M_2 + \dots + a_{jn}M_n = b_{j1}M_1 + b_{j2}M_2 + \dots + b_{jn}M_n, \quad j = 1, 2, \dots, m,$$

kde $a_{ji} \geq 0$, $b_{ji} \geq 0$ jsou pro dané $j \in \{1, 2, \dots, m\}$ a $i = 1, 2, \dots, n$ opět stechiometrické koeficienty j -té reakce. Po úpravě a použití reakčních vektorů \mathbf{v}_j , $j = 1, 2, \dots, m$, dostáváme

$$0 = (b_{j1} - a_{j1})M_1 + (b_{j2} - a_{j2})M_2 + \dots + (b_{jn} - a_{jn})M_n = v_{j1}M_1 + v_{j2}M_2 + \dots + v_{jn}M_n,$$

tj.

$$\sum_{i=1}^n v_{ji}M_i = 0 \quad \text{pro všechna } j = 1, 2, \dots, m. \quad (2.6)$$

Je zřejmé, že $\dim S \leq n$. Nyní předpokládejme, že $\dim S = n$, a předpokládejme, že reakční vektory

$$\mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_n, \mathbf{v}_{n+1}, \dots, \mathbf{v}_m$$

jsou seřazeny tak, že prvních n vektorů je lineárně nezávislých, za nimiž následuje $m - n$ lineárně závislých vektorů. Soustavu rovnic (2.6) si můžeme zapsat v maticovém tvaru

$$\begin{pmatrix} \mathbf{v}_1 \\ \mathbf{v}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{v}_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ \vdots \\ M_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Vzhledem k tomu, že molární hmotnosti $M_i > 0$, musí být matice reakčních vektorů singulární, tedy její řádky jsou lineárně závislé, což je ve sporu s předpokladem, že vektory $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n$ jsou lineárně nezávislé. \square

Vzhledem k platnosti následujícího lemmatu je řešení $\mathbf{x}(t)$ soustavy diferenciálních rovnic $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ odpovídající systému reakcí (R2.1) omezené.

LEMMA 2.5. *Mějme systém $m \in \mathbb{N}$ reakcí ve tvaru (R2.1) a buď $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ příslušný systém diferenciálních rovnic. Potom pro každou počáteční podmínku $\mathbf{x}(0) \in \mathcal{Q}^n$ a příslušné řešení $\mathbf{x}(t)$ systému $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ existuje $K > 0$ tak, že $\|\mathbf{x}(t)\| \leq K$ pro všechna $t \geq 0$, kde řešení $\mathbf{x}(t)$ existuje.*

¹Molární hmotnost M udává hmotnost jednoho molu látky, viz [7].

Důkaz. Podobně jako v Lemmatu 2.4 ze zákona zachování hmotnosti platí

$$\sum_{i=1}^n v_{ji} M_i = 0 \quad \text{pro všechna } j = 1, 2, \dots, m, \quad (2.7)$$

kde \mathbf{v}_j , $j = 1, 2, \dots, m$, jsou reakční vektory jednotlivých reakcí. Vynásobíme-li každou rovnici ve (2.7) libovolnou konstantou $\alpha_j \in \mathbb{R}$, dostáváme

$$\sum_{i=1}^n \alpha_j v_{ji} M_i = 0, \quad j = 1, 2, \dots, m. \quad (2.8)$$

Rovnice (2.8) sečteme přes $j = 1, 2, \dots, m$, tedy

$$\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \alpha_j v_{ji} M_i = 0. \quad (2.9)$$

Dále rozepíšeme-li rovnici (2.9), dostáváme

$$0 = \alpha_1(v_{11}M_1 + v_{12}M_2 + \dots + v_{1n}M_n) + \dots + \alpha_m(v_{m1}M_1 + v_{m2}M_2 + \dots + v_{mn}M_n)$$

a po úpravě

$$0 = (\alpha_1 v_{11} + \alpha_2 v_{21} + \dots + \alpha_m v_{m1})M_1 + \dots + (\alpha_1 v_{1n} + \alpha_2 v_{2n} + \dots + \alpha_m v_{mn})M_n.$$

Tedy platí

$$0 = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \alpha_j v_{ji} M_i = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \alpha_j v_{ji} M_i = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m \alpha_j \mathbf{v}_j \right)_i M_i = \left(\sum_{j=1}^m \alpha_j \mathbf{v}_j \right) \cdot \mathbf{M}, \quad (2.10)$$

kde $\mathbf{M} = (M_1, M_2, \dots, M_n)$ je vektor molárních hmotností. Tj. libovolná lineární kombinace reakčních vektorů $\sum_{j=1}^m \alpha_j \mathbf{v}_j$ je kolmá na vektor \mathbf{M} . Nyní díky Větě 2.2 a vztahu (2.3) dostáváme pro libovolné $t \geq 0$

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(0) + \sum_{j=1}^m \alpha_j(t) \mathbf{v}_j. \quad (2.11)$$

Vynásobíme-li rovnost (2.11) skalárně vektorem \mathbf{M} , dostáváme

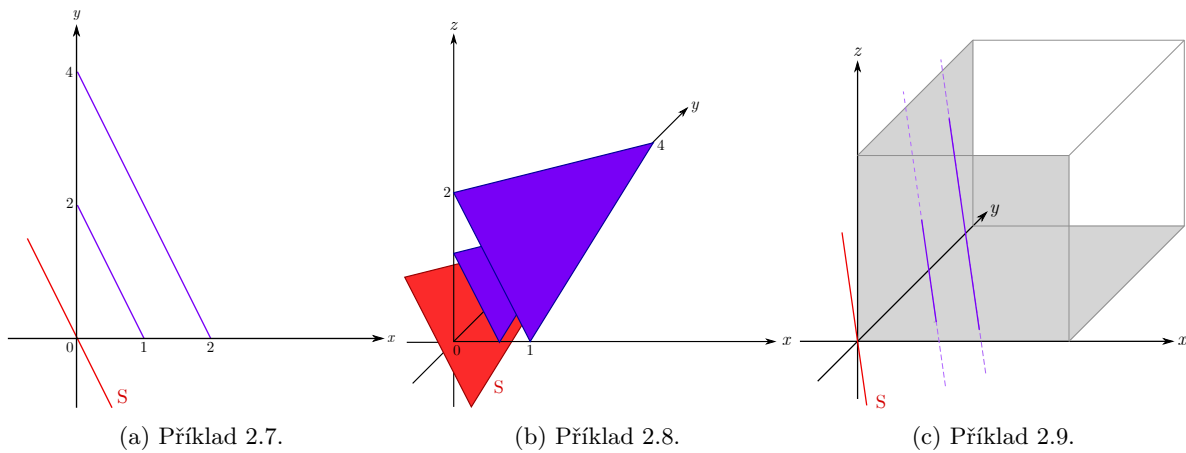
$$\mathbf{x}(t) \cdot \mathbf{M} = \mathbf{x}(0) \cdot \mathbf{M} + \left(\sum_{j=1}^m \alpha_j(t) \mathbf{v}_j \right) \cdot \mathbf{M}.$$

Vzhledem k platnosti (2.10) dostáváme

$$\mathbf{x}(t) \cdot \mathbf{M} = \mathbf{x}(0) \cdot \mathbf{M}. \quad (2.12)$$

Nyní předpokládejme sporem, že existuje posloupnost $t_n \rightarrow +\infty$ taková, že $\|x(t_n)\| \rightarrow +\infty$. Potom s využitím Věty 2.2 musí alespoň pro jednu složku x_{i^*} a vybranou podposloupnost $t_{n_k} \rightarrow +\infty$ platit

$$x_{i^*}(t_{n_k}) \rightarrow +\infty. \quad (2.13)$$



(a) Příklad 2.7.

(b) Příklad 2.8.

(c) Příklad 2.9.

Obrázek 2.1: Stechiometrický podprostor S a stechiometrické třídy kompatibility.

Z rovnosti (2.12), vztahu (2.13) a opět s využitím Věty 2.2 dostáváme

$$+\infty \leftarrow x_{i^*}(t_{n_k})M_{i^*} \leq x_1(t_{n_k})M_1 + \dots + x_n(t_{n_k})M_n = \mathbf{x}(0) \cdot \mathbf{M},$$

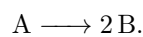
což je spor. □

DŮSLEDEK 2.6. Řešení $\mathbf{x}(t)$ soustavy diferenciálních rovnic $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ odvozené ze systému $m \in \mathbb{N}$ reakcí (R2.1) existuje vždy na celém intervalu $\langle 0, +\infty \rangle$.

Důkaz. Tvrzení je přímým důsledkem předchozího Lemmatu 2.5 a vlastností maximálního řešení, viz [11, Důsledek 2.3.11]. □

Určení stechiometrických tříd kompatibility si nyní ukážeme na jednoduchých příkladech.

Příklad 2.7. Mějme reakci dvou látek, která má tvar



Molární koncentrace látek si označme x pro látku A a y pro látku B. Vektory stechiometrických koeficientů této reakce jsou

$$\mathbf{a} = [1, 0], \quad \mathbf{b} = [0, 2],$$

reakční vektor je tedy

$$\mathbf{v} = [-1, 2].$$

Stechiometrický podprostor je vzhledem k existenci pouze jednoho reakčního vektoru jednodimenzionální, jedná se tedy o přímku. Stechiometrické třídy kompatibility jsou úsečky rovnoběžné s touto přímkou ležící pouze v \mathbb{Q}^2 ve tvaru

$$2x + y = c, \quad x, y \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}.$$

Stechiometrický podprostor a třídy kompatibility jsou znázorněny na Obrázku 2.1a.

Jako další si ukážeme příklad systému reakcí tří látek A, B a C s molárními koncentracemi x , y a z .

Příklad 2.8. Mějme reakci



Uvedená reakce je složená ze tří dílčích reakcí, tudíž dostaneme tři reakční vektory, které mají tvar

$$\mathbf{v}_1 = [-1, 2, 0], \quad \mathbf{v}_2 = [1, -2, 0], \quad \mathbf{v}_3 = [0, -2, 1].$$

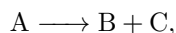
Připomeňme, že Lemma 2.4 říká, že v tomto případě musí být $\dim S < 3$. Zde jednoduše vidíme, že \mathbf{v}_1 a \mathbf{v}_2 jsou lineárně závislé. Vzhledem k tomu, že vektor \mathbf{v}_3 je s nimi lineárně nezávislý, je stechiometrický podprostor dvoudimenzionální a jedná se tedy o rovinu. Stechiometrické třídy jsou trojúhelníky rovnoběžné se stechiometrickým podprostorem ležící v \mathcal{Q}^3 ve tvaru

$$4x + y + 2z = c, \quad x, y, z \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}.$$

Stechiometrický podprostor a třídy kompatibility jsou znázorněny na Obrázku 2.1b.

V případě reakce tří látek může být stechiometrický podprostor samozřejmě i jednodimenzionální, jak ukazuje následující příklad.

Příklad 2.9. Uvažujme-li reakci



dostáváme pouze jeden reakční vektor

$$\mathbf{v} = [-1, 1, 1]. \quad (2.14)$$

Stechiometrický podprostor je přímka určená parametricky

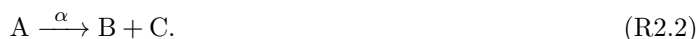
$$\begin{cases} x(p) = -p, \\ y(p) = p, \\ z(p) = p, \quad p \in \mathbb{R}. \end{cases} \quad (2.15)$$

Stechiometrické třídy kompatibility jsou úsečky rovnoběžné s touto přímkou ležící pouze v \mathcal{Q}^3 , viz Obrázek 2.1c.

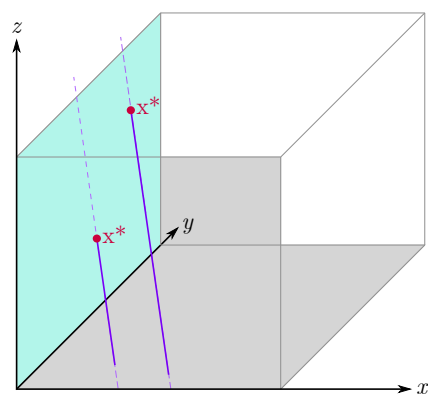
2.1 Porovnání základních druhů chemických reakcí

Nyní porovnáme jednoduché vlastnosti řešení zmíněných typů reakcí z Kapitoly 1.1 na elementárních příkladech.

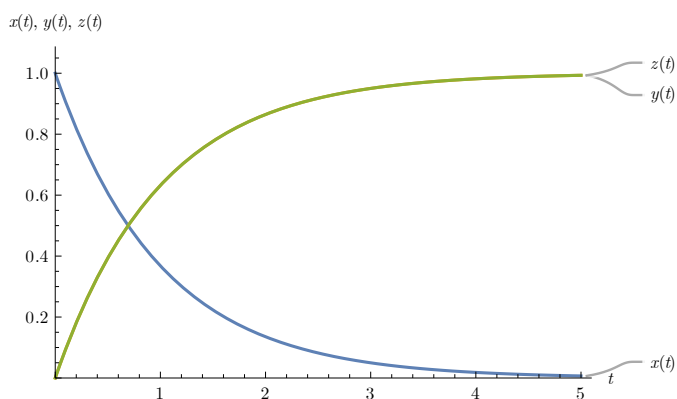
Příklad 2.10 (Izolovaná reakce). Jako příklad izolované reakce uvažujme reakci z Příkladem 2.9, tedy



Soustava diferenciálních rovnic odpovídající reakci (R2.2) má tvar



(a) Rovnovážné stavy a stechiometrické třídy kompatibility.



(b) Závislost koncentrací na čase pro konkrétní počáteční podmínky.

Obrázek 2.2: Izolovaná reakce (R2.2).

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = -\alpha x(t), \\ \dot{y}(t) = \alpha x(t), \\ \dot{z}(t) = \alpha x(t). \end{cases} \quad (2.16)$$

Reakční vektor reakce (R2.2) má tvar (2.14), stechiometrické třídy kompatibility tedy jsou úsečky ležící v \mathcal{Q}^3 rovnoběžné s přímkou (2.15). Rovnovážné stavy dynamického systému (2.16) určíme vyřešením soustavy rovnic

$$\begin{cases} 0 = -\alpha x, \\ 0 = \alpha x, \\ 0 = \alpha x. \end{cases}$$

Rovnovážné stavy tedy tvoří část roviny

$$x = 0, \quad \text{kde } y, z \geq 0. \quad (2.17)$$

Vzhledem k tomu, že se pohybujeme pouze ve stechiometrických třídách kompatibility, dostáváme pro konkrétní počáteční molární koncentrace

$$x(0) = x_0, \quad y(0) = y_0, \quad z(0) = z_0$$

pouze jeden rovnovážný stav, který je průsečíkem úseček v prvním kvadrantu ležících na přímkách

$$\begin{cases} x(p) = x_0 - p, \\ y(p) = y_0 + p, \\ z(p) = z_0 + p, \quad p \in \mathbb{R}, \end{cases}$$

a roviny (2.17), ve tvaru

$$\mathbf{x}^* = (0, x_0 + y_0, x_0 + z_0),$$

viz Obrázek 2.2a.

Řešení této soustavy např. pro konkrétní počáteční podmínky $x(0) = 1$, $y(0) = 0$, $z(0) = 0$ a rychlostní konstantu $\alpha = 1$ je znázorněno na Obrázku 2.2b. U izolovaných reakcí se koncentrace výchozích látek pro $t \rightarrow +\infty$ blíží k nule (zde $x(t) \rightarrow 0$) a koncentrace nových látek k nenulové ustálené hodnotě závislé na počátečních podmínkách a konkrétním tvaru reakce (zde $y(t) \rightarrow x_0 + y_0$ a $z(t) \rightarrow x_0 + z_0$).

Příklad 2.11 (Vratná reakce). Pro vratnou reakci



máme soustavu diferenciálních rovnic

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = -\alpha x(t) + \beta y(t)z(t), \\ \dot{y}(t) = \alpha x(t) - \beta y(t)z(t), \\ \dot{z}(t) = \alpha x(t) - \beta y(t)z(t). \end{cases} \quad (\text{2.18})$$

Reakční vektory reakce (R2.3) mají tvar

$$\mathbf{v}_1 = [-1, 1, 1], \quad \mathbf{v}_2 = [1, -1, -1].$$

Vzhledem k tomu, že jsou vektory \mathbf{v}_1 a \mathbf{v}_2 lineárně závislé, jsou stechiometrické třídy kompatibility úsečky ležící v \mathcal{Q}^3 rovnoběžné opět s přímkou (2.15). Rovnovážné stavy systému (2.18) zjistíme vyřešením soustavy rovnic

$$\begin{cases} 0 = -\alpha x + \beta yz, \\ 0 = \alpha x - \beta yz, \\ 0 = \alpha x - \beta yz. \end{cases} \quad (\text{2.19})$$

Řešením (2.19) je plocha rovnovážných stavů ve tvaru

$$z = \frac{\alpha x}{\beta y}, \quad x, z \geq 0, \quad y > 0, \quad \alpha, \beta > 0. \quad (\text{2.20})$$

Rovnovážné stavy pro konkrétní stechiometrickou třídu kompatibility jsou průsečíky plochy (2.20) a úseček

$$\begin{cases} x(p) = x_0 - p, \\ y(p) = y_0 + p, \\ z(p) = z_0 + p, \quad p \in \langle \gamma, \delta \rangle, \end{cases} \quad (\text{2.21})$$

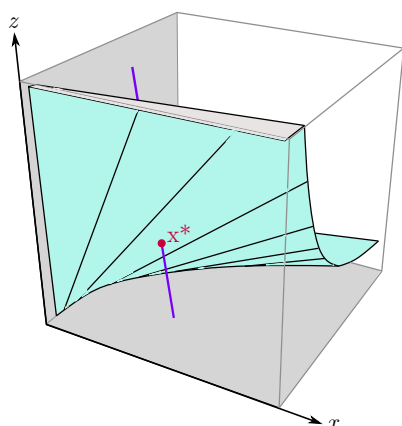
kde $\gamma = \max\{-y_0, -z_0\}$, $\delta = x_0$ (pro $p \in \langle \gamma, \delta \rangle$ je $(x(p), y(p), z(p)) \in \mathcal{Q}^3$).

Nyní určíme počet průsečíků dané stechiometrické třídy kompatibility s plochou rovnovážných stavů (2.20). Zavedme funkci

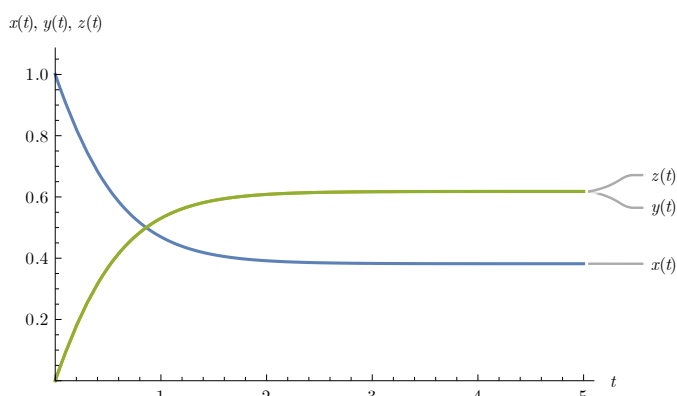
$$f(p) = \frac{\alpha x(p)}{\beta y(p)}, \quad x(p) \geq 0, \quad y(p) > 0, \quad \alpha, \beta > 0. \quad (\text{2.22})$$

Po dosazení za parametr p do třetí složky $z(p)$ parametrizace (2.21) a funkce (2.22) dostáváme:

- pro $p = \gamma$ platí:



(a) Rovnovážné stavy a stechiometrické třídy kompatibility.



(b) Závislost koncentrací na čase pro konkrétní počáteční podmínky.

Obrázek 2.3: Vratná reakce (R2.3).

- pokud $\gamma = -y_0$, je $z(\gamma) = z_0 - y_0 > 0$ a $f(\gamma) = +\infty$,
- pokud $\gamma = -z_0$, je $z(\gamma) = 0$ a $f(\gamma) = \frac{\alpha(x_0+z_0)}{\beta y(y_0-z_0)} > 0$ (v tomto případě platí $y_0 > z_0$),
- pro $p = \delta$ platí $z(\delta) = z_0 + x_0 > 0$ a $f(\delta) = 0$.

Dostáváme tedy, že

$$z(\gamma) < f(\gamma) \quad \text{a zároveň} \quad z(\delta) > f(\delta).$$

Vzhledem k tomu, že $x(p)$ je ostře klesající a $y(p)$ je ostře rostoucí, je $f(p)$ ostře klesající. Funkce $z(p)$ je ostře rostoucí, tedy s funkcí $f(p)$ má právě jeden průsečík, viz Obrázek 2.3a.

Řešení soustavy (2.18) pro konkrétní počáteční podmínky $x(0) = 1$, $y(0) = 0$, $z(0) = 0$ a rychlostní konstanty $\alpha = 1$, $\beta = 1$ je znázorněno na Obrázku 2.3b. V našem případě se nejdříve snižuje koncentrace látky A a zvyšuje se koncentrace látek B a C, ale vzhledem ke zpětné reakci se zároveň z látek B a C začne opět tvořit látka A. Zde se koncentrace všech látek pro $t \rightarrow +\infty$ ustálí na nenulové hodnotě. Nyní ještě porovnáme počáteční změnu reakce (R2.3) s reakcí (R2.2) pro stejné počáteční podmínky. Pro izolovanou reakci (R2.2) označme $\dot{x}_1(0)$ jako počáteční změnu látky A, pro vratnou reakci (R2.3) ji označme $\dot{x}_2(0)$. Odečtením

$$\dot{x}_1(0) - \dot{x}_2(0) = -\alpha x(0) - (-\alpha x(0) + \beta y(0)z(0)) = -\beta y(0)z(0)$$

dostáváme

- pokud $y(0) \neq 0$ a $z(0) \neq 0$, je $\dot{x}_1(0) < \dot{x}_2(0)$,
- pokud $y(0) = 0$ nebo $z(0) = 0$, je $\dot{x}_1(0) = \dot{x}_2(0)$,

tedy pro nenulové počáteční koncentrace $y(0) \neq 0$ a zároveň $z(0) \neq 0$ je počáteční změna koncentrace látky A vratné reakce (R2.3) proti izolované reakci (R2.2) pomalejší, zatímco pro počáteční koncentrace

$y(0) = 0$ nebo $z(0) = 0$ je počáteční změna koncentrace látky A pro obě reakce stejná. Obdobně označme počáteční změny koncentrace látky B. Odečtením

$$\dot{y}_1(0) - \dot{y}_2(0) = -\alpha x(0) - (\alpha x(0) - \beta y(0)z(0)) = \beta y(0)z(0)$$

dostáváme

- pokud $y(0) \neq 0$ a $z(0) \neq 0$, je $\dot{y}_1(0) > \dot{y}_2(0)$,
- pokud $y(0) = 0$ nebo $z(0) = 0$, je $\dot{y}_1(0) = \dot{y}_2(0)$,

tedy pro nenulové počáteční koncentrace $y(0) \neq 0$ a zároveň $z(0) \neq 0$ je počáteční změna koncentrace látky B vratné reakce (R2.3) proti izolované reakci (R2.2) pomalejší, zatímco pro počáteční koncentrace $y(0) = 0$ nebo $z(0) = 0$ je počáteční změna koncentrace látky B pro obě reakce stejná. Odečtením počátečních změn koncentrací látky C

$$\dot{z}_1(0) - \dot{z}_2(0) = -\alpha x(0) - (\alpha x(0) - \beta y(0)z(0)) = \beta y(0)z(0)$$

dostáváme

- pokud $y(0) \neq 0$ a $z(0) \neq 0$, je $\dot{z}_1(0) > \dot{z}_2(0)$,
- pokud $y(0) = 0$ nebo $z(0) = 0$, je $\dot{z}_1(0) = \dot{z}_2(0)$,

tedy porovnání počátečních změn koncentrace látky C vratné reakce (R2.3) oproti izolované reakci (R2.2) je obdobné jako u koncentrace látky B. Můžeme si všimnout, že ani v jednom případě neovlivňovala rozdíl rychlostí počátečních změn koncentrací $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ počáteční hodnota molární koncentrace látky A.

Příklad 2.12 (Bočná reakce). Soustava diferenciálních rovnic pro bočnou reakci



má tvar

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = -\alpha x(t) - \beta x(t), \\ \dot{y}(t) = \alpha x(t), \\ \dot{z}(t) = \beta x(t). \end{cases} \quad (2.23)$$

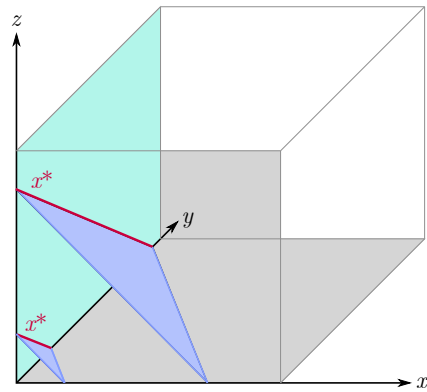
Reakční vektory reakce (R2.4) jsou

$$\mathbf{v}_1 = [-1, 1, 0], \quad \mathbf{v}_2 = [-1, 0, 1],$$

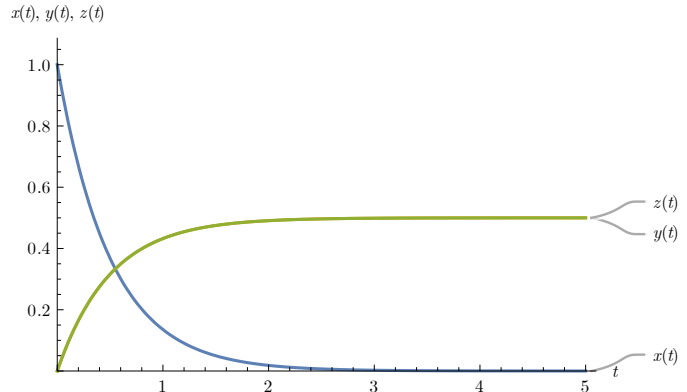
stechiometrické třídy kompatibility tedy jsou trojúhelníky ve tvaru

$$x + y + z = c, \quad x, y, z \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}. \quad (2.24)$$

Rovnovážné stavy systému (2.23) určíme vyřešením soustavy



(a) Rovnovážné stavy a stechiometrické třídy kompatibility.



(b) Závislost koncentrací na čase pro konkrétní počáteční podmínky.

Obrázek 2.4: Bočná reakce (R2.4).

$$\begin{cases} 0 = -\alpha x - \beta x, \\ 0 = \alpha x, \\ 0 = \beta x. \end{cases} \quad (2.25)$$

Rovnovážné stavy tvoří část roviny

$$x = 0, \quad \text{kde } y, z \geq 0.$$

Rovnovážné stavy pro konkrétní stechiometrickou třídu kompatibility jsou průsečíky trojúhelníků (2.24) s rovinou (2.12), jedná se tedy o přímky

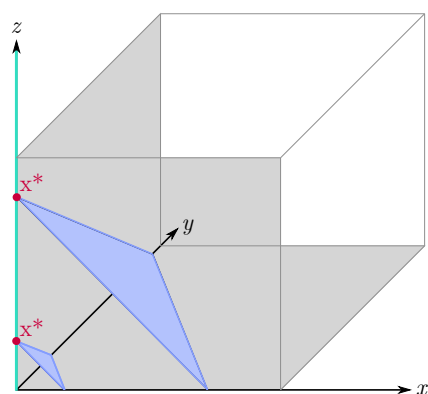
$$z = c - y, \quad y, z \geq 0, \quad c \in \mathbb{R},$$

kde hodnotu c určují počáteční molární koncentrace, viz Obrázek 2.4a. Vzhledem k tomu, že stechiometrické třídy kompatibility jsou v tomto případě dvoudimenzionální, museli bychom pro zjištění detailnějšího chování trajektorií, např. oscilujícího chování, provést podrobnější analýzu.

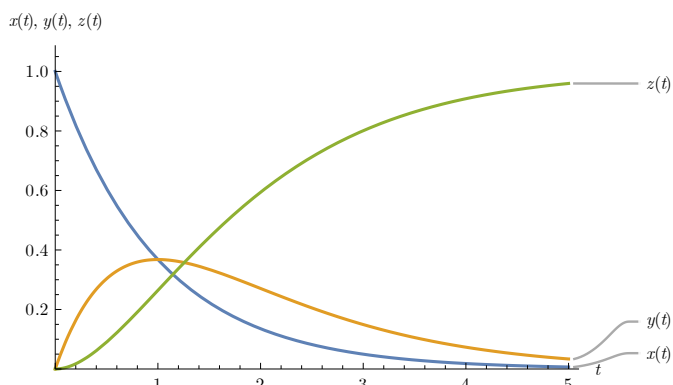
Naznačme alespoň následující. Řešení soustavy (2.23) pro konkrétní počáteční podmínky $x(0) = 1$, $y(0) = 0$, $z(0) = 0$ a rychlostní konstanty $\alpha = 1$, $\beta = 1$ je znázorněno na Obrázku 2.4b. Koncentrace látky A se pro $t \rightarrow +\infty$ snižuje k nule, zatímco koncentrace látek B a C roste k nenulové ustálené hodnotě. Oproti izolované reakci (R2.2) z Příkladu 2.10, kdy probíhá jen jedna reakce, u bočné reakce probíhají současně dvě reakce, každá se svou vlastní rychlostní konstantou, při první reakci z látky A vzniká látka B, zatímco při druhé reakci z látky A vzniká látka C. Porovnejme počáteční změnu koncentrací reakce (R2.4) s reakcí (R2.2) pro stejné počáteční podmínky. Pro izolovanou reakci (R2.2) označme $\dot{x}_1(0)$ jako počáteční změnu látky A, pro bočnou reakci (R2.4) ji označme $\dot{x}_2(0)$. Odečtením

$$\dot{x}_1(0) - \dot{x}_2(0) = -\alpha x(0) - (-\alpha x(0) - \beta x(0)) = \beta x(0)$$

dostáváme, že pro $x(0) \neq 0$ je $\dot{x}_1(0) > \dot{x}_2(0)$, tedy pokud je v čase $t = 0$ přítomna látka A, je počáteční změna koncentrace látky A bočné reakce (R2.4) oproti izolované reakci (R2.2) rychlejší, v opačném případě jsou počáteční změny koncentrace látky A stejné. Pro počáteční změny koncentrace látky B odečtením



(a) Rovnovážné stavy a stechiometrické třídy kompatibility.



(b) Závislost koncentrací na čase pro konkrétní počáteční podmínky.

Obrázek 2.5: Následná reakce (R2.5).

$$\dot{y}_1(0) - \dot{y}_2(0) = \alpha x(0) - \alpha x(0) = 0$$

dostáváme $\dot{y}_1(0) = \dot{y}_2(0)$, tedy nezávisle na počátečních molárních koncentracích je počáteční změna koncentrace látky B stejná pro bočnou reakci (R2.4) i izolovanou reakci (R2.2). Odečtením počátečních změn koncentrací látky C

$$\dot{z}_1(0) - \dot{z}_2(0) = \alpha x(0) - \beta x(0) = (\alpha - \beta)x(0)$$

dostáváme

- pokud $\alpha > \beta$, je $\dot{z}_1(0) > \dot{z}_2(0)$,
- pokud $\alpha = \beta$, je $\dot{z}_1(0) = \dot{z}_2(0)$,
- pokud $\alpha < \beta$, je $\dot{z}_1(0) < \dot{z}_2(0)$,

tedy rozdíl počáteční rychlosti změny koncentrace látky C bočné reakce (R2.4) oproti izolované reakci (R2.2) je závislý na rozdílu rychlostních konstant α a β .

Příklad 2.13 (Následná reakce). Změny koncentrací následné reakce



lze popsat soustavou diferenciálních rovnic

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = -\alpha x(t), \\ \dot{y}(t) = \alpha x(t) - \beta y(t), \\ \dot{z}(t) = \beta y(t). \end{cases} \quad (2.26)$$

Reakční vektory reakce (R2.5) mají tvar

$$\mathbf{v}_1 = [-1, 1, 0], \quad \mathbf{v}_2 = [0, -1, 1],$$

stechiometrické třídy kompatibility tedy jsou opět trojúhelníky ve tvaru

$$x + y + z = c, \quad x, y, z \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}. \quad (2.27)$$

Rovnovážné stavy systému (2.26) určíme vyřešením soustavy

$$\begin{cases} 0 = -\alpha x, \\ 0 = \alpha x - \beta y, \\ 0 = \beta y. \end{cases} \quad (2.28)$$

Dostáváme polopřímku rovnovážných stavů, kde

$$x = 0, \quad y = 0, \quad z \geq 0. \quad (2.29)$$

Rovnovážné stavy pro konkrétní stechiometrickou třídu kompatibility jsou průsečíky trojúhelníků (2.27) a polopřímky (2.29), jedná se tedy o body

$$\mathbf{x}^* = (0, 0, c), \quad c \geq 0,$$

kde hodnotu c určují počáteční molární koncentrace, viz Obrázek 2.5a. Stejně jako v předchozím Příkladu 2.12 jsou stechiometrické třídy kompatibility dvoudimenzionální, tedy pro zjištění detailnějšího chování trajektorií bychom museli provést podrobnější analýzu.

Řešení soustavy (2.26) pro konkrétní počáteční podmínky $x(0) = 1$, $y(0) = 0$, $z(0) = 0$ a rychlostní konstanty $\alpha = 1$, $\beta = 1$ je znázorněno na Obrázku 2.5b. Při této reakci se v našem případě nejdříve látka A přeměňuje na látku B, koncentrace látky A jde pro $t \rightarrow +\infty$ k nule a koncentrace látky B se zvyšuje. Z látky B se následně začne tvořit látka C, jejíž koncentrace také začne růst. Po nějaké době se vzhledem ke snižující se koncentraci látky A a přeměně látky B na látku C začne koncentrace látky B pro $t \rightarrow +\infty$ také snižovat k nule. Koncentrace látky C roste k nenulové ustálené hodnotě. Poznamenejme, že počáteční změna $\dot{z}(0)$ je závislá na počáteční hodnotě koncentrace $y(0)$, pro $y(0) = 0$ platí $\dot{z}(0) = 0$, zatímco pro $y(0) > 0$ platí $\dot{z}(0) > 0$.

Bifurkace v systémech reakcí dvou látek 3

V této kapitole se zaměříme na nejjednodušší reakce dvou látek v uzavřeném systému. Shrňme si základní vlastnosti těchto systémů a následně se zaměříme na systémy reakcí vedoucí na bifurkace, konkrétně na sedlo-uzlovou, vidličkovou a hrotovou bifurkaci.

Obecný tvar reakce dvou látek je



Poznamenejme, že pokud bychom řešili pouze tuto jednu izolovanou reakci, odpovídá jí soustava diferenciálních rovnic ve tvaru

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = (-a_1 + b_1)\alpha x^{a_1}(t)y^{a_2}(t), \\ \dot{y}(t) = (-a_2 + b_2)\alpha x^{a_1}(t)y^{a_2}(t), \end{cases} \quad (3.1)$$

kde $x(t)$ a $y(t)$ jsou molární koncentrace látek A a B.

Řešíme-li systém reakcí dvou látek (skládající se z více izolovaných reakcí (R3.1)), trajektorie odpovídajícího dynamického systému leží vzhledem k platnosti Lemmatu 2.4 vždy na úsečkách.

DŮSLEDEK 3.1. *Mějme uzavřený systém reakcí dvou látek ve tvaru (R3.1). Stechiometrické třídy kompatibility tohoto systému mají tvar*

$$(b_2 - a_2)x + (a_1 - b_1)y = c, \quad x, y \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}. \quad (3.2)$$

Důkaz. Vzhledem k platnosti Lemmatu 2.4 určuje stochiometrický podprostor uzavřeného systému reakcí dvou látek jeden reakční vektor libovolné reakce (R3.1)

$$\mathbf{v} = [b_1 - a_1, b_2 - a_2].$$

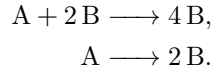
Stavový prostor má dimenzi $n = 2$ a tedy stochiometrické třídy kompatibility jsou úsečky ležící na přímkách s normálovým vektorem

$$\mathbf{v} = [b_2 - a_2, a_1 - b_1],$$

čímž dostáváme (3.2). □

Poznámka 3.2. Díky zákonu o zachování hmotnosti musí být reakční vektory všech reakcí lineárně závislé. Stechiometrické třídy kompatibility lze tedy určit ze stechiometrických koeficientů pouze jedné z reakcí jako v důkazu výše. Nebo lze odpovídající stechiometrické koeficienty všech reakcí sečíst a z výsledných součtů určit stechiometrické třídy kompatibility.

Příklad 3.3. Mějme uzavřený systém dvou reakcí dvou látek



Z první reakce určíme koeficienty a_1, b_1, a_2 a b_2 , tedy

$$a_{11} = 1, \quad a_{12} = 2, \quad b_{11} = 0, \quad b_{12} = 4.$$

Po dosazení do (3.2) dostáváme

$$2x + y = c, \quad x, y \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}.$$

Druhou možností je určení koeficientů z druhé reakce, tedy

$$a_{21} = 1, \quad a_{22} = 0, \quad b_{21} = 0, \quad b_{22} = 2.$$

Dostáváme stejný vztah jako pro první reakci. Třetí možností je sečtení odpovídajících koeficientů, tedy

$$a_{11} + a_{21} = 1 + 1 = 2, \quad a_{12} + a_{22} = 2 + 0 = 2, \quad b_{11} + b_{21} = 0 + 0, \quad b_{12} + b_{22} = 4 + 2 = 6.$$

Po dosazení do (3.2) dostáváme opět rovnici

$$2x + y = c, \quad x, y \geq 0, \quad c \in \mathbb{R}.$$

Následující tvrzení popisuje další kvalitativní chování dynamického systému odpovídajícího uzavřenému systému reakcí (R3.1).

VĚTA 3.4. *Mějme systém reakcí dvou látek ve tvaru (R3.1) a buď $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ příslušný systém diferenciálních rovnic. Potom pro každou počáteční podmínku $\mathbf{x}(0) = (x(0), y(0)) \in \mathcal{Q}^2$ a příslušné řešení $\mathbf{x}(t) = (x(t), y(t))$ systému $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ platí:*

1. $x(t)$ a $y(t)$ jsou monotónní,
2. $x(t)$ je rostoucí právě tehdy, když je $y(t)$ klesající,
3. $\mathbf{x}(t) \rightarrow \mathbf{x}^* \in \mathcal{Q}^2$ pro $t \rightarrow +\infty$, kde \mathbf{x}^* je rovnovážný stav, tj. $\mathbf{f}(\mathbf{x}^*) = \mathbf{0}$.

Důkaz. Postupně dokážeme jednotlivá tvrzení:

1. Vzhledem k tomu, že trajektorie dynamického systému $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x})$ odpovídajícího systému reakcí (R3.1) leží pouze ve stechiometrických třídách kompatibility, které jsou úsečkami, můžeme dvourozměrný dynamický systém dosazením (3.2) převést na jednorozměrný dynamický systém

$$\dot{x}(t) = f_1 \left(x, \frac{c}{a_1 - b_1} - \frac{b_2 - a_2}{a_1 - b_1} x \right),$$

jehož trajektorie $x(t)$ je monotónní, viz [11, Lemma 4.3.5]. Pro $y(t)$ bychom postupovali obdobně.

2. Vzhledem k důkazu Lemmatu 2.5 jsou znaménka rozdílů $(b_2 - a_2)$ a $(a_1 - b_1)$ ze vztahu (3.2) stejná (srovn. s (2.12)). Pokud je tedy $x(t)$ rostoucí, musí být $y(t)$ klesající a opačně.
3. Díky monotónii a omezenosti (Lemma 2.5) $x(t)$ a $y(t)$ platí $x(t) \rightarrow x^*$, $y(t) \rightarrow y^*$, pro $t \rightarrow +\infty$, kde

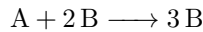
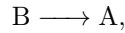
$$y^* = \frac{c}{a_1 - b_1} - \frac{b_2 - a_2}{a_1 - b_1} x^* \quad \text{a} \quad f_1(x^*, y^*) = 0, \quad f_2(x^*, y^*) = 0. \quad \square$$

Poznámka 3.5. Vzhledem k tomu, že obě znaménka rozdílů $b_2 - a_2$ a $a_1 - b_1$ jsou stejná, lze je uvažovat kladná a stejně tak i $c > 0$.

3.1 Sedlo-uzlová bifurkace

U systémů reakcí dvou látek můžeme sledovat změnu jejich kvalitativního chování v závislosti na přítomných parametrech. V této kapitole si představíme příklad systému chemických reakcí vedoucí na sedlo-uzlovou bifurkaci v závislosti na parametru c .

Mějme systém dvou reakcí dvou látek A a B ve tvaru



z [12, Kapitola 6.2] vedoucí na sedlo-uzlovou bifurkaci a podrobně si ho zanalyzujeme. Rychlostní konstanty obou reakcí uvažujeme jednotkové. Reakční vektory tohoto systému jsou

$$\mathbf{v}_1 = [1, -1], \quad \mathbf{v}_2 = [-1, 1]$$

a stechiometrické třídy kompatibility jsou úsečky ve tvaru

$$x + y = c, \quad x, y \geq 0, \quad c > 0.$$

Soustava diferenciálních rovnic tohoto systému reakcí má tvar

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = y(t) - x(t)y^2(t), \\ \dot{y}(t) = -y(t) + x(t)y^2(t). \end{cases} \quad (3.3)$$

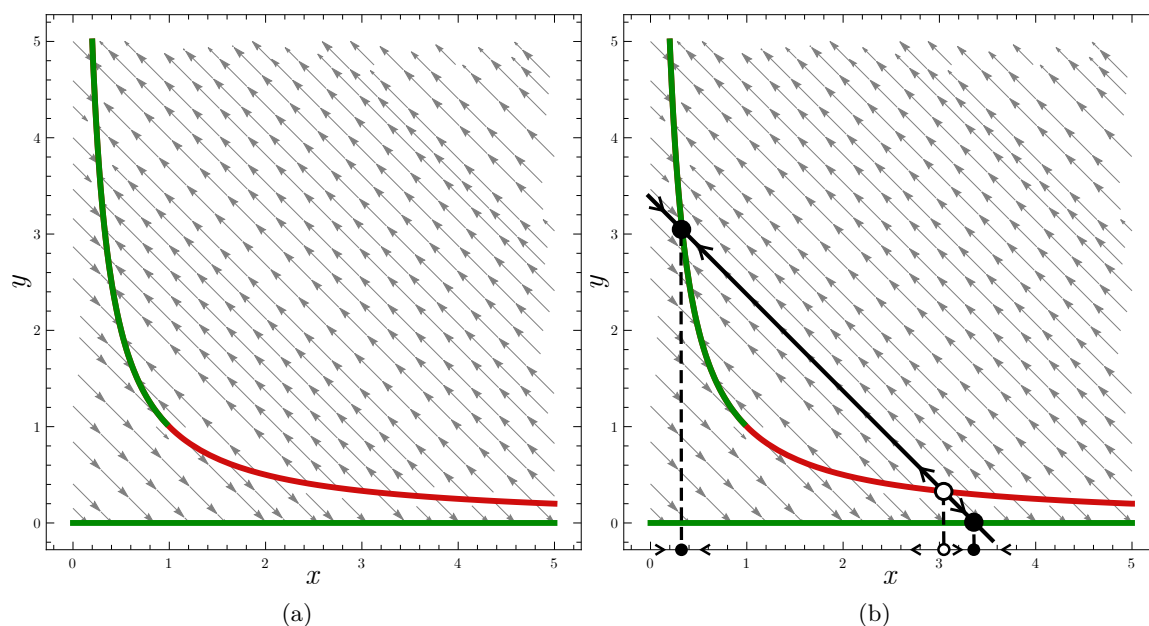
Nyní určíme rovnovážné stavy dynamického systému (3.3), které jsou řešením algebraické soustavy rovnic

$$\begin{cases} 0 = y - xy^2, \\ 0 = -y + xy^2. \end{cases}$$

Dostáváme dvě křivky rovnovážných stavů

$$y_1 = 0, \quad y_2 = \frac{1}{x}, \quad (3.4)$$

kteřé jsou znázorněny na Obrázku 3.1a. Nyní určíme stabilitu rovnovážných stavů. Vzhledem k tomu, že máme křivky rovnovážných stavů, nalezneme libovolně blízko rovnovážného stavu jiný rovnovážný stav, tedy rovnovážné stavy nemůžou být asymptoticky stabilní. Stabilitu rovnovážných stavů budeme proto vyšetřovat pouze vzhledem ke zvolené stechiometrické třídě, což odpovídá situaci, kdy určíme stabilitu



Obrázek 3.1: Rovnovážné stavy systému (3.3).

vzhledem k trajektoriím, které odpovídají stejné celkové molární koncentraci, ale jinému vzájemnému poměru, viz Obrázek 3.1b. Do systému (3.3) dosadíme předpis pro stechiometrické třídy

$$y = c - x \quad (3.5)$$

a dostáváme diferenciální rovnici

$$\dot{x}(t) = -x^3(t) + 2cx^2(t) - (1 + c^2)x(t) + c. \quad (3.6)$$

Rovnovážné stavy (3.6) jsou řešením rovnice¹

$$0 = -x^3 + 2cx^2 - (1 + c^2)x + c. \quad (3.7)$$

Jedním kořenem kubické rovnice (3.7) je zřejmě

$$x_1 = c.$$

Dělením dostáváme, že další dva kořeny řeší kvadratickou rovnici

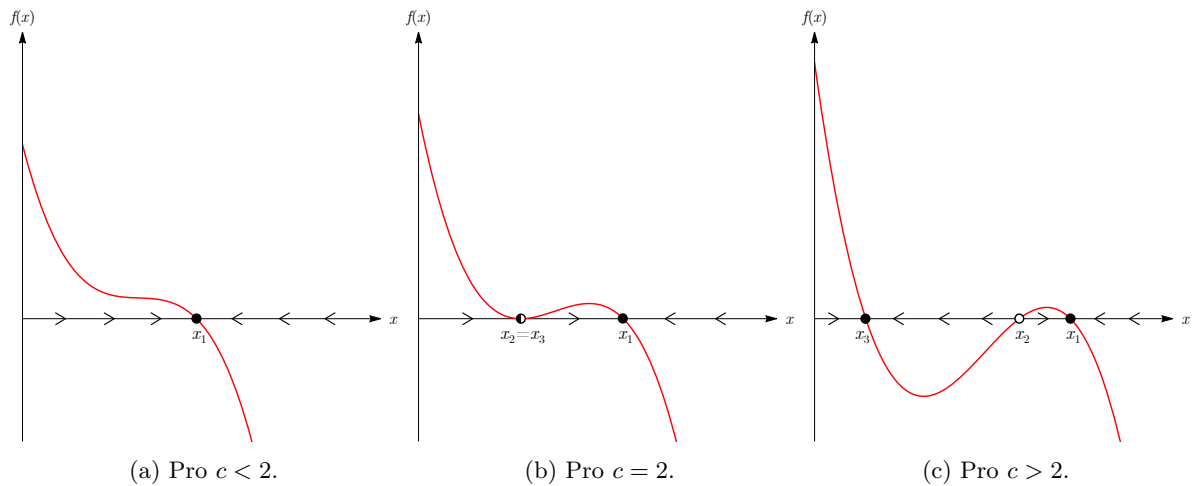
$$0 = x^2 - cx + 1,$$

tj. dalšími dvěma rovnovážnými stavy jsou

$$x_2 = \frac{1}{2}(c + \sqrt{c^2 - 4}), \quad x_3 = \frac{1}{2}(c - \sqrt{c^2 - 4}).$$

Vzhledem k tomu, že se pohybujeme pouze v \mathcal{Q} , musíme ověřit, pro jaká c jsou rovnovážné stavy reálné a nezáporné. Rovnovážný stav x_1 tuto podmínku splňuje pro všechna $c \geq 0$. Pro rovnovážný stav x_2 musí být splněny nerovnice

¹Dosazením x -ové složky rovnovážného stavu do (3.5) získáme y -ovou složku.

Obrázek 3.2: Fázová přímka systému (3.6) pro různé hodnoty parametru c .

$$c + \sqrt{c^2 - 4} \geq 0 \quad \wedge \quad c^2 - 4 \geq 0 \quad (3.8)$$

a pro rovnovážný stav x_3 nerovnice

$$c - \sqrt{c^2 - 4} \geq 0 \quad \wedge \quad c^2 - 4 \geq 0. \quad (3.9)$$

Podmínky (3.8), resp. (3.9), jsou splněny v obou případech pro

$$c \geq 2,$$

systém tedy mění kvalitativní chování pro $c = 2$. Nyní určíme stabilitu rovnovážných stavů pomocí fázové přímky. Označme

$$f(x) = -x^3 + 2cx^2 - (1 + c^2)x + c.$$

Počet kořenů nám udává charakter kubické funkce. Pro $c < 2$ máme jeden rovnovážný stav

$$x_1 = c.$$

Vzhledem ke tvaru kubické funkce $f(x)$ a pouze jednomu průsečíku $f(x)$ s osou x musí být

- pro $x < x_1$ je $f(x) > 0$,
- pro $x > x_1$ je $f(x) < 0$,

rovnovážný stav x_1 je tedy stabilní, viz Obrázek 3.2a. Pro $c = 2$ máme dva rovnovážné stavy

$$x_2 = x_3 = 1, \quad x_1 = 2.$$

Rovnovážený stav $x_2 = x_3 < x_1$ je dvojnásobný, tedy vzhledem k charakteru kubické funkce platí:

- pro $x < x_2 = x_3$ je $f(x) > 0$,

Tabulka 3.1: Stabilita rovnovážných stavů systému (3.3).

St. tř.	RS	Stabilita	Jacobiho matice	Vlastní čísla	Křivka RS
$c < 2$	\mathbf{x}_1	stabilní	$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\lambda_1 = 0$ $\lambda_2 = -1 < 0$	y_1
$c = 2$	\mathbf{x}_1	stabilní	$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\lambda_1 = 0$ $\lambda_2 = -1 < 0$	y_1
	$\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_3$	polostabilní	$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	$\lambda_{1,2} = 0$	$\mathbf{x} = (1, 1)$
$c > 2$	\mathbf{x}_1	stabilní	$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$	$\lambda_1 = 0$ $\lambda_2 = -1 < 0$	y_1
	\mathbf{x}_2	nestabilní	$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} -\frac{4}{(c+\sqrt{c^2-4})^2} & -1 \\ \frac{4}{(c+\sqrt{c^2-4})^2} & 1 \end{pmatrix}$	$\lambda_1 = 0$ $\lambda_2 = 1 - \frac{4}{(c+\sqrt{c^2-4})^2} > 0$	y_2 pro $x > 1$
	\mathbf{x}_3	stabilní	$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} -\frac{4}{(c-\sqrt{c^2-4})^2} & -1 \\ \frac{4}{(c-\sqrt{c^2-4})^2} & 1 \end{pmatrix}$	$\lambda_1 = 0$ $\lambda_2 = 1 - \frac{4}{(c-\sqrt{c^2-4})^2} < 0$	y_2 pro $x < 1$

- pro $x \in (x_2, x_1)$ je $f(x) > 0$, rovnovážný stav $x_2 = x_3$ je tedy polostabilní zleva,
- pro $x > x_1$ je $f(x) < 0$, rovnovážný stav x_1 je tedy stabilní, viz Obrázek 3.2b.

Pro $c > 2$ máme tři rovnovážné stavy

$$x_3 = \frac{1}{2}(c - \sqrt{c^2 - 4}) < x_2 = \frac{1}{2}(c + \sqrt{c^2 - 4}) < x_1 = c.$$

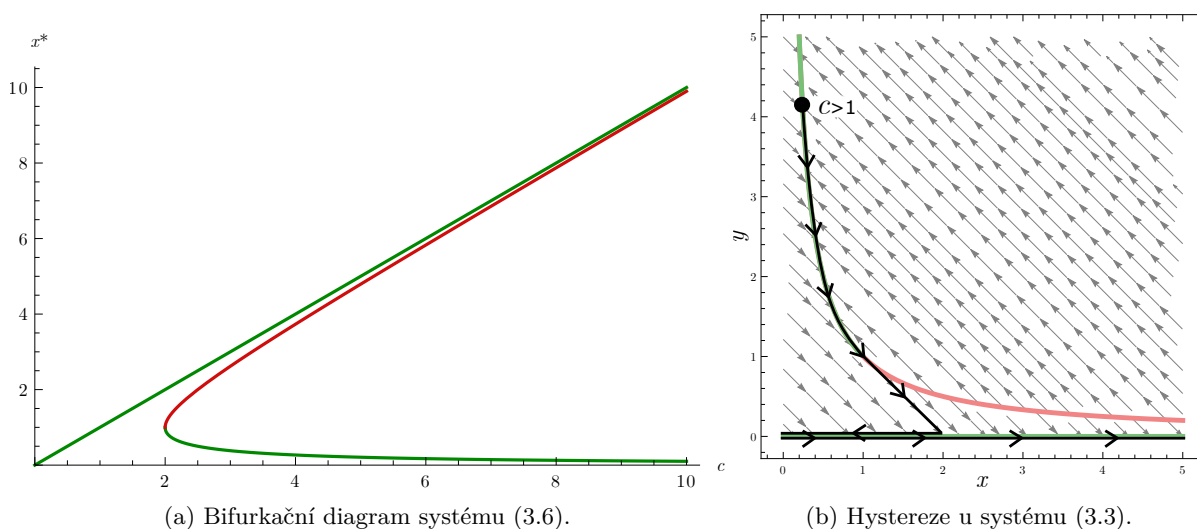
Vzhledem ke tvaru kubické funkce $f(x)$ platí, že:

- pro $x < x_3$ je $f(x) > 0$,
- pro $x \in (x_3, x_2)$ je $f(x) < 0$, rovnovážný stav x_3 je tedy stabilní,
- pro $x \in (x_2, x_1)$ je $f(x) > 0$, rovnovážný stav x_2 je tedy nestabilní,
- pro $x > x_1$ je $f(x) < 0$, rovnovážný stav x_1 je tedy stabilní, viz Obrázek 3.2c.

Pro $c < 2$ tedy dostáváme jeden stabilní rovnovážný stav, pro $c = 2$ jeden stabilní a jeden polostabilní rovnovážný stav a pro $c > 2$ dva stabilní a jeden nestabilní rovnovážný stav, viz Tabulku 3.1. Z výše určené stability rovnovážných stavů ležících v konkrétní stechiometrické třídě kompatibility určíme stabilitu křivek rovnovážných stavů systému (3.3). Rovnovážený stav $x_1 = c$ odpovídá křivce rovnovážných stavů $y_1 = 0$, která je pro všechna $c \geq 0$ stabilní. Rovnovážený stav $x_2 = x_3$ dostáváme pro stechiometrickou třídu kompatibility

$$x + y = 2,$$

kteřá je tečnou ke křivce rovnovážných stavů $y_2 = \frac{1}{x}$, odpovídá tedy konkrétnímu bodu $\mathbf{x} = (1, 1)$. Rovnovážený stav $x_2 = \frac{1}{2}(c + \sqrt{c^2 - 4})$ odpovídá pro $x > 1$ křivce rovnovážných stavů $y_2 = \frac{1}{x}$, která je nestabilní, a rovnovážný stav $x_3 = \frac{1}{2}(c - \sqrt{c^2 - 4})$ odpovídá pro $x < 1$ křivce rovnovážných stavů $y_2 = \frac{1}{x}$,



Obrázek 3.3: Sedlo-uzlová bifurkace.

kteřá je stabilní.

Konstanta c nám v tomto případě udává celkovou molární koncentraci látek A a B, průběh reakce je tedy závislý na množství a poměru počátečních molárních koncentrací. Bifurkační diagram pro parametr c a rovnovážné stavy x^* získáme z rovnic

$$c - x^* = 0, \quad c - x^* = \frac{1}{x^*},$$

viz Obrázek 3.3a.

Pro ilustraci doplníme určení stability rovnovážných stavů dvoudimenzionálního systému (3.3) pomocí linearizace. Jacobiho matice má tvar

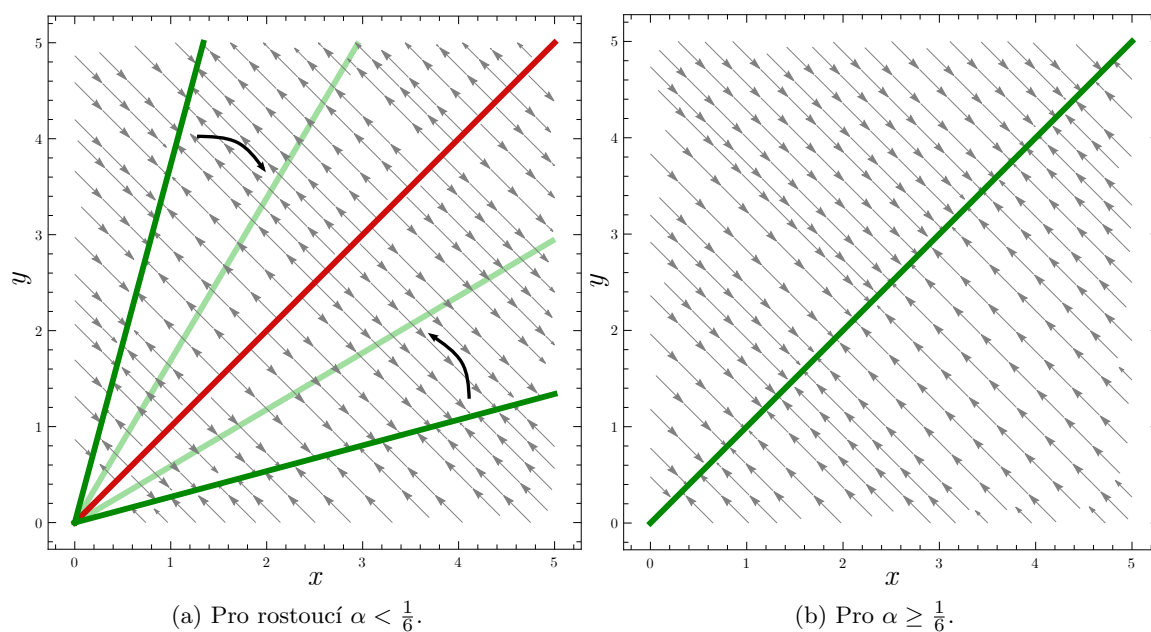
$$\mathbf{J}(x, y) = \begin{pmatrix} -y^2 & 1 - 2xy \\ y^2 & -1 + 2xy \end{pmatrix}.$$

Dosazením obecného předpisu pro stechiometrickou třídu kompatibility (3.5) do (3.4) dostáváme rovnovážné stavy

$$\mathbf{x}_1 = (c, 0), \quad \mathbf{x}_2 = \left(\frac{c + \sqrt{c^2 - 4}}{2}, \frac{2}{c + \sqrt{c^2 - 4}} \right), \quad \mathbf{x}_3 = \left(\frac{c - \sqrt{c^2 - 4}}{2}, \frac{2}{c - \sqrt{c^2 - 4}} \right).$$

Rovnovážné stavy \mathbf{x}_2 a \mathbf{x}_3 náležejí \mathcal{Q}^2 pouze pro $c \geq 2$. Jacobiho matice pro konkrétní rovnovážné stavy a jejich vlastní čísla jsou uvedeny v Tabulce 3.1. Stabilita rovnovážných stavů odpovídá stabilitě určené pomocí fázové přímky. Pro $c = 2$ a rovnovážný stav $\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_3 = (1, 1)$ jsou obě vlastní čísla nulová, tedy o stabilitě rovnovážného stavu nelze linearizací rozhodnout.

Poznámka 3.6. Všimněme si, že u systému (3.3) dochází k efektu hystereze, tj. nevratné změně vůči parametru c . Uvažujme $c > 1$ a systém nacházející se v blízkosti stabilního stavu $\mathbf{x}_3 = (x_3, 1/x_3)$. Zmenšujeme-li parametr c , dojde pro $c = 1$ k fázovému přechodu k druhé větvi stabilních rovnovážných



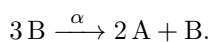
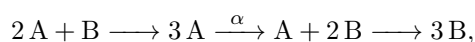
Obrázek 3.4: Rovnovážné stavy systému (3.10).

stavů $\mathbf{x}_1 = (x_1, 0)$. Zpětným zvyšováním parametru c ale zůstáváme v blízkosti větve $\mathbf{x}_1 = (x_1, 0)$, tj. systém se nevrátí do původního stavu, viz Obrázek 3.3b.

3.2 Vidličková bifurkace

Nyní si ukážeme příklad systému z [13, Kapitola 7], u kterého dochází k vidličkové bifurkaci v závislosti na rychlostní konstantě α , a podrobně si ho zanalyzujeme.

Mějme systém dvou reakcí dvou látek A a B ve tvaru



Reakční vektory tohoto systému jsou

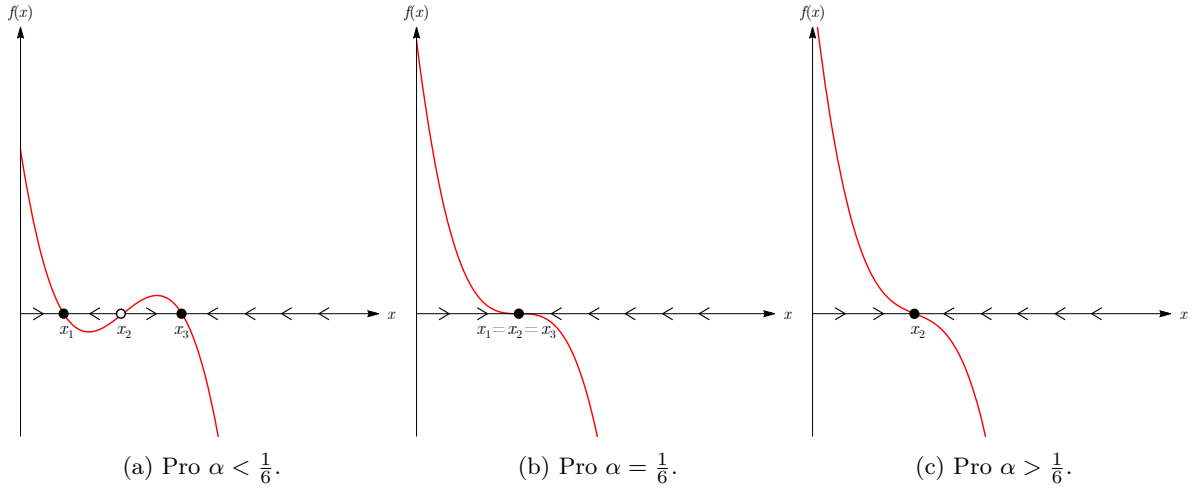
$$\mathbf{v}_1 = [1, -1], \quad \mathbf{v}_2 = [-2, 2], \quad \mathbf{v}_3 = [-1, 1], \quad \mathbf{v}_4 = [2, -2]$$

a stechiometrické třídy kompatibility jsou opět úsečky ve tvaru

$$x + y = c, \quad x, y \geq 0, \quad c > 0.$$

Soustava diferenciálních rovnic tohoto systému má tvar

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = -2\alpha x^3(t) - x(t)y^2(t) + 2\alpha y^3(t) + x^2(t)y(t), \\ \dot{y}(t) = 2\alpha x^3(t) + x(t)y^2(t) - 2\alpha y^3(t) - x^2(t)y(t). \end{cases} \quad (3.10)$$

Obrázek 3.5: Fázová přímka systému (3.14) pro různé hodnoty parametru α .

Nyní určíme rovnovážné stavy dynamického systému (3.10) vyřešením algebraické soustavy rovnic

$$\begin{cases} 0 = -2\alpha x^3(t) - x(t)y^2(t) + 2\alpha y^3(t) + x^2(t)y(t), \\ 0 = 2\alpha x^3(t) + x(t)y^2(t) - 2\alpha y^3(t) - x^2(t)y(t). \end{cases} \quad (3.11)$$

Jedním řešením soustavy rovnic (3.11) je zřejmě

$$y_1 = x.$$

Dělením dostáváme kvadratickou rovnici

$$0 = 2\alpha y^2 + (2\alpha - 1)xy + 2\alpha x^2,$$

jejímž řešením jsou další dvě přímky rovnovážných stavů

$$y_2 = \frac{x - 2\alpha x - \sqrt{x^2 - 4\alpha x^2 - 12\alpha^2 x^2}}{4\alpha} = \frac{1 - 2\alpha - \sqrt{1 - 4\alpha - 12\alpha^2}}{4\alpha}x,$$

$$y_3 = \frac{x - 2\alpha x + \sqrt{x^2 - 4\alpha x^2 - 12\alpha^2 x^2}}{4\alpha} = \frac{1 - 2\alpha + \sqrt{1 - 4\alpha - 12\alpha^2}}{4\alpha}x.$$

Funkce y_2 a y_3 jsou reálné pouze pro

$$1 - 4\alpha - 12\alpha^2 \geq 0. \quad (3.12)$$

Řešením (3.12) je interval $\alpha \in \langle -\frac{1}{2}, \frac{1}{6} \rangle$, křivky rovnovážných stavů y_2 a y_3 máme tedy jen pro $\alpha \in (0, \frac{1}{6})$. Můžeme si všimnout, že vztahy

$$k_2 = \frac{1 - 2\alpha - \sqrt{1 - 4\alpha - 12\alpha^2}}{4\alpha}, \quad k_3 = \frac{1 - 2\alpha + \sqrt{1 - 4\alpha - 12\alpha^2}}{4\alpha}$$

představují směrnice přímek y_2 a y_3 . Analyzujeme podrobnější chování směrnic k_1 a k_2 výpočtem limit

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} k_2 = 0, \quad \lim_{\alpha \rightarrow \frac{1}{6}} k_2 = 1, \quad \lim_{\alpha \rightarrow 0} k_3 = +\infty, \quad \lim_{\alpha \rightarrow \frac{1}{6}} k_3 = 1.$$

Tabulka 3.2: Stabilita rovnovážných stavů systému (3.10).

Rychlostní konstanta α	RS	Stabilita	Křivka RS
$\alpha < \frac{1}{6}$	\mathbf{x}_1	stabilní	y_2
	\mathbf{x}_2	nestabilní	y_1
	\mathbf{x}_3	stabilní	y_3
$\alpha = \frac{1}{6}$	$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_3$	stabilní	$y_1 = y_2 = y_3$
$\alpha > \frac{1}{6}$	\mathbf{x}_2	stabilní	y_1

Dostáváme, že směrnice k_2 přímky y_2 se pro rostoucí α zvyšuje, zatímco směrnice k_3 přímky y_3 se snižuje, a pro $\alpha = \frac{1}{6}$ je $y_1 = y_2 = y_3$, viz Obrázek 3.4a.

Nyní určíme stabilitu rovnovážných stavů pomocí fázové přímky. Stejně jako v předchozí Kapitole 3.1 budeme určovat stabilitu rovnovážných stavů vzhledem k dané stechiometrické třídě. Dosadíme tedy

$$y = c - x \quad (3.13)$$

do (3.10) a označme

$$f(x) = -(2 + 4\alpha)x^3 + (3c + 6c\alpha)x^2 - (c^2 + 6\alpha c^2)x + 2\alpha c^3. \quad (3.14)$$

Rovnovážné stavy pro danou stechiometrickou třídu kompatibility získáme vyřešením rovnice

$$0 = -(2 + 4\alpha)x^3 + (3c + 6c\alpha)x^2 - (c^2 + 6\alpha c^2)x + 2\alpha c^3. \quad (3.15)$$

Jeden kořen kubické rovnice (3.15) získáme dosazením (3.13) do rovnovážného stavu $y_1 = x$. Dostáváme

$$x_2 = \frac{c}{2}.$$

Dělením dostáváme kvadratickou rovnici

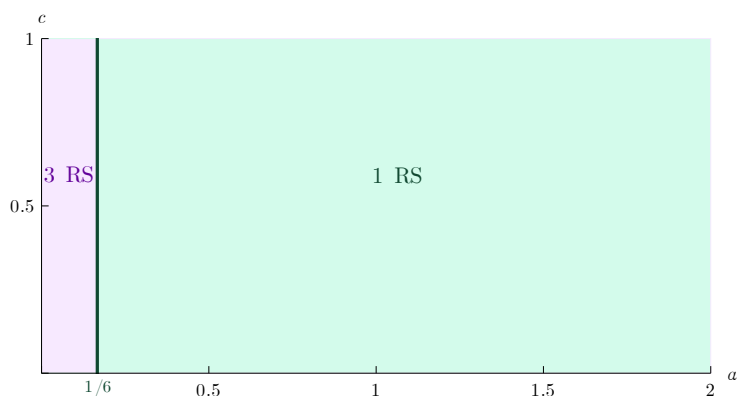
$$0 = (-2 - 4\alpha)x^2 + (2c + 4c\alpha)x - 4\alpha c^2, \quad (3.16)$$

jejímž vyřešením dostáváme pro $\alpha \in (0, \frac{1}{6})$ další dva rovnovážné stavy

$$x_1 = \frac{2c\alpha + c - \sqrt{c^2(1 - 4\alpha - 12\alpha^2)}}{2 + 4\alpha}, \quad x_3 = \frac{2c\alpha + c + \sqrt{c^2(1 - 4\alpha - 12\alpha^2)}}{2 + 4\alpha}.$$

Pro $\alpha \leq \frac{1}{6}$ máme tedy tři rovnovážné stavy a vzhledem ke tvaru kubické funkce $f(x)$ platí, že:

- pro $x < x_1$ je $f(x) > 0$,
- pro $x \in (x_1, x_2)$ je $f(x) < 0$, tedy x_1 je stabilní,
- pro $x \in (x_2, x_3)$ je $f(x) > 0$, tedy x_2 je nestabilní,
- pro $x > x_3$ je $f(x) < 0$, tedy x_3 je stabilní.



Obrázek 3.6: Diagram počtu rovnovážných stavů systému (3.14).

Pro $\alpha = \frac{1}{6}$ máme jeden rovnovážný stav $x_1 = x_2 = x_3$. Funkce $f(x)$ je klesající, rovnovážný stav je tedy stabilní. Pro $\alpha > \frac{1}{6}$ máme jeden rovnovážný stav x_2 , který je také stabilní, viz Tabulku 3.2. Stabilita křivek rovnovážných stavů je tedy následující:

- pro $\alpha < \frac{1}{6}$ je:
 - křivka y_1 nestabilní,
 - křivka y_2 stabilní,
 - křivka y_3 stabilní,
- pro $\alpha = \frac{1}{6}$ je křivka $y_1 = y_2 = y_3$ stabilní,
- pro $\alpha > \frac{1}{6}$ je křivka y_1 stabilní.

Změna parametru α má tedy vliv na počet rovnovážných stavů, zatímco změna parametru c nemá na kvalitativní chování dynamického systému (3.10) vliv, ale určuje jen celkovou hodnotu molárních koncentrací. Diagram počtu rovnovážných stavů pro c a α je znázorněn na Obrázku 3.6.

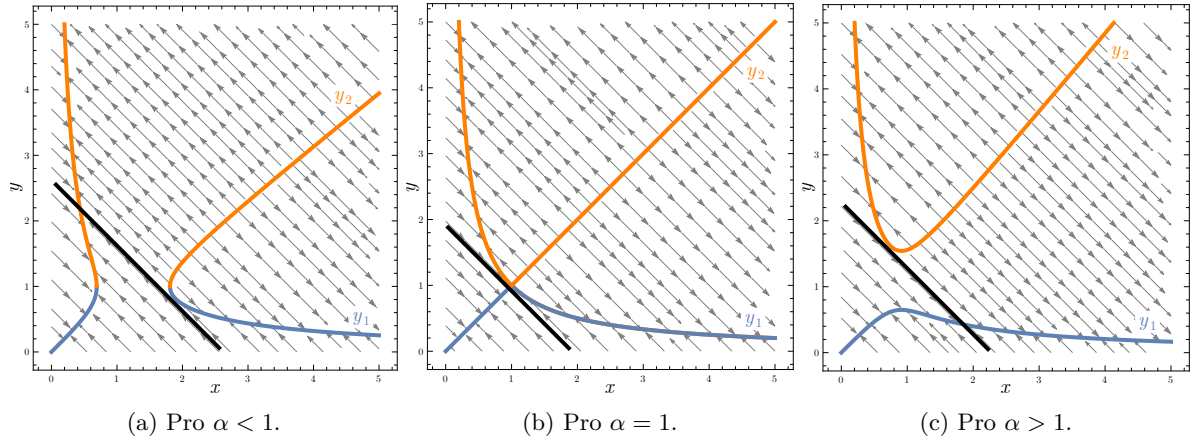
3.3 Hrotová bifurkace

Nyní si ukážeme příklad dvouparametrického systému reakcí, u kterého můžeme sledovat změnu kvalitativního chování v závislosti na rychlostní konstantě α a zároveň na celkové molární koncentraci c .

Uvažujme systém tří reakcí dvou látek A a B ve tvaru



Reakční vektory tohoto systému jsou

Obrázek 3.7: Rovnovážné stavy y_1 a y_2 pro různé hodnoty α .

$$\mathbf{v}_1 = [-1, 1], \quad \mathbf{v}_2 = [1, -1], \quad \mathbf{v}_3 = [-1, 1], \quad \mathbf{v}_4 = [1, -1]$$

a stechiometrické třídy kompatibility jsou úsečky ve tvaru

$$x + y = c, \quad x, y \geq 0, \quad c > 0. \quad (3.17)$$

Pro systém reakcí dostáváme soustavu diferenciálních rovnic ve tvaru

$$\begin{cases} \dot{x}(t) = y(t) - x(t) - x(t)y^2(t) + \alpha y(t)x^2(t), \\ \dot{y}(t) = -y(t) + x(t) + x(t)y^2(t) - \alpha y(t)x^2(t). \end{cases} \quad (3.18)$$

Nyní určíme rovnovážné stavy systému (3.18) vyřešením kvadratické rovnice

$$0 = -xy^2 + (1 + \alpha x^2)y - x.$$

Dostáváme dvě křivky rovnovážných stavů

$$y_1 = -\frac{-1 - \alpha x^2 + \sqrt{-4x^2 + (1 + \alpha x^2)^2}}{2x}, \quad y_2 = \frac{1 + \alpha x^2 + \sqrt{-4x^2 + (1 + \alpha x^2)^2}}{2x}$$

a jeden rovnovážný stav

$$\mathbf{x}_3 = (0, 0).$$

Rovnovážné stavy jsou znázorněny pro různé hodnoty α na Obrázku 3.7. Nyní zkusíme zjištěním základních vlastností určit podobu jednotlivých funkcí. Z tvaru předpisu obou funkcí vyplývá, že $y_2(x) > y_1(x)$. Nejdříve si spočteme limity funkce $y_1(x)$, tedy

$$\lim_{x \rightarrow 0} y_1(x) = 0, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} y_1(x) = 0. \quad (3.19)$$

Pro limity funkce $y_2(x)$ dostáváme

$$\lim_{x \rightarrow 0} y_2(x) = +\infty, \quad \lim_{x \rightarrow +\infty} y_2(x) = +\infty. \quad (3.20)$$

Abychom zjistili, pro která x jsou funkce reálné, musíme ověřit, pro jaká x je kladný diskriminant

$$D(x) = \sqrt{-4x^2 + (1 + \alpha x^2)^2}. \quad (3.21)$$

Vyřešíme, kdy $D(x) = 0$, tj. rovnicí

$$-4x^2 + (1 + \alpha x^2)^2 = \alpha^2 x^4 + (2\alpha - 4)x^2 + 1 = 0. \quad (3.22)$$

Použijeme-li substituci $s = x^2$, dostáváme kvadratickou rovnici

$$f(s) = \alpha^2 s^2 + (2\alpha - 4)s + 1 = 0,$$

jejímž řešením jsou dva kořeny

$$s_{1,2} = \frac{-\alpha + 2 \pm \sqrt{1 - \alpha}}{\alpha^2}.$$

Podle znaménka diskriminantu rozhodneme, zda jsou kořeny reálné, tedy

- pro $\alpha < 1$ dostáváme $\sqrt{1 - \alpha} > 0$. Rovnice (3.3) má dva kořeny

$$s_{1,2} = \frac{-\alpha + 2 \pm \sqrt{1 - \alpha}}{\alpha^2}$$

a platí

$$\frac{-\alpha + 2 \pm \sqrt{1 - \alpha}}{\alpha^2} > 0.$$

Zpětnou substitucí dostáváme

$$\tilde{x}_1 = \sqrt{s_1} = \frac{\sqrt{-\alpha + 2 - 2\sqrt{1 - \alpha}}}{\alpha}, \quad \tilde{x}_2 = \sqrt{s_2} = \frac{\sqrt{-\alpha + 2 + 2\sqrt{1 - \alpha}}}{\alpha},$$

tedy diskriminant (3.21) je kladný pouze pro $x \in (0, \tilde{x}_1) \cup (\tilde{x}_2, +\infty)$. Po dosazení \tilde{x}_1 a \tilde{x}_2 do funkcí $y_1(x)$ a $y_2(x)$ dostáváme, že

$$y_1(\tilde{x}_1) = y_2(\tilde{x}_1), \quad y_1(\tilde{x}_2) = y_2(\tilde{x}_2).$$

Pomocí softwaru Mathematica zjistíme funkční hodnoty v \tilde{x}_1 a \tilde{x}_2 , které jsou

$$y_1(\tilde{x}_1) = y_2(\tilde{x}_1) = y_1(\tilde{x}_2) = y_2(\tilde{x}_2) = 1$$

a označíme

$$\tilde{y} = 1.$$

Nyní zjistíme extrémy funkcí $y_1(x)$ a $y_2(x)$ vyřešením rovnic

$$\frac{dy_1(x)}{dx} = 0, \quad \frac{dy_2(x)}{dx} = 0.$$

Pomocí softwaru Mathematica pro obě rovnice dostáváme řešení ve tvaru

$$\bar{x}_1 = -\frac{1}{\sqrt{\alpha}}, \quad \bar{x}_2 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}.$$

Řešení \bar{x}_1 neuvažujeme, protože je záporné. Pro řešení \bar{x}_2 platí

$$\frac{\sqrt{-\alpha + 2 - 2\sqrt{1-\alpha}}}{\alpha} < \frac{1}{\sqrt{\alpha}} < \frac{\sqrt{-\alpha + 2 + 2\sqrt{1-\alpha}}}{\alpha},$$

tedy \bar{x}_2 neleží v intervalu, pro který jsou funkce $y_1(x)$ a $y_2(x)$ reálné, funkce nemají žádný stacionární bod a jsou monotónní pro $x \in (0, \bar{x}_1)$ a pro $x \in (\bar{x}_2, +\infty)$. Nyní zkusíme zjistit, zda jsou funkce $y_1(x)$ a $y_2(x)$ v bodě \bar{x}_1 hladce napojené, tedy zda platí

$$\left. \frac{dy_1(x)}{dx} \right|_{x=\bar{x}_1} = \left. \frac{dy_2(x)}{dx} \right|_{x=\bar{x}_1}. \quad (3.23)$$

Vzhledem ke komplikovanosti vztahu (3.23) si funkce $y_1(x)$ a $y_2(x)$ vyjádříme jako $x_1(y)$ a $x_2(y)$, tedy

$$x_1(y) = \frac{1 + y^2 + \sqrt{(1 + y^2)^2 - 4\alpha y^2}}{2\alpha y}, \quad x_2(y) = \frac{1 + y^2 - \sqrt{(1 + y^2)^2 - 4\alpha y^2}}{2\alpha y}.$$

Stejně jako výše ověříme kladnost diskriminantu

$$D(y) = \sqrt{(1 + y^2)^2 - 4\alpha y^2}$$

a dostáváme, že $D(y) > 0$ pro $\alpha < 1$, tedy funkce $x_1(y)$ a $x_2(y)$ jsou reálné pro všechna y . Funkce $x_1(y)$ a $x_2(y)$ zderivujeme²

$$\begin{aligned} \frac{dx_1(y)}{dy} &= \frac{(-1 - y^2)(-1 - y^2 + \sqrt{1 + (2 - 4\alpha)y^2 + y^4})}{2\alpha y^2 \sqrt{1 + (2 - 4\alpha)y^2 + y^4}}, \\ \frac{dx_2(y)}{dy} &= \frac{(1 + y^2)(-1 - y^2 + \sqrt{1 + (2 - 4\alpha)y^2 + y^4})}{2\alpha y^2 \sqrt{1 + (2 - 4\alpha)y^2 + y^4}}. \end{aligned}$$

Pro $\alpha < 1$ nemáme derivace pouze pro $y = 0$, tedy funkce jsou spojitě diferencovatelné pro $y > 0$, tedy i pro bod $\tilde{y} = 1$, který odpovídá bodům \tilde{x}_1 a \tilde{x}_2 . Funkce $y_1(x)$ a $y_2(x)$ jsou tedy v bodech \tilde{x}_1 a \tilde{x}_2 napojeny hladce.

- Pro $\alpha = 1$ dostáváme $\sqrt{1 - \alpha} = 0$, rovnice (3.3) má jeden kořen

$$s = \frac{-\alpha + 2}{\alpha^2} = 1$$

a funkce $f(s)$ je kladná pro všechna s kromě $s = \frac{-\alpha + 2}{\alpha^2} = 1$. Zpětnou substitucí dostáváme

²Zjednodušené tvary derivací pomocí softwaru Mathematica.

$$x = \sqrt{s} = 1.$$

Diskriminant (3.21) je tedy kladný pro všechna $x > 0$ kromě $x = 1$, pro které je roven nule. Funkce y_1 a y_2 jsou reálné a pro $x = 1$ dostáváme $y_1(x) = y_2(x)$. Pro $\alpha = 1$ navíc dostáváme konkrétní funkci

$$y_1(x) = -\frac{-1 - x^2 + \sqrt{1 - 2x^2 + x^4}}{2x}. \quad (3.24)$$

Úpravou (3.24) dostáváme buď funkci

$$y_1(x) = -\frac{-1 - x^2 + \sqrt{(1 - x^2)^2}}{2x} = -\frac{-1 - x^2 + (1 - x^2)}{2x} = x \text{ pro } x < 1$$

nebo

$$y_1(x) = -\frac{-1 - x^2 + \sqrt{(x^2 - 1)^2}}{2x} = -\frac{-1 - x^2 + (x^2 - 1)}{2x} = \frac{1}{x} \text{ pro } x > 1.$$

Obdobně pro

$$y_2(x) = \frac{1 + x^2 + \sqrt{1 - 2x^2 + x^4}}{2x}$$

dostáváme

$$y_2(x) = \frac{1 + x^2 + \sqrt{(1 - x^2)^2}}{2x} = -\frac{-1 - x^2 + (1 - x^2)}{2x} = \frac{1}{x} \text{ pro } x < 1$$

nebo

$$y_2(x) = \frac{1 + x^2 + \sqrt{(x^2 - 1)^2}}{2x} = -\frac{-1 - x^2 + (x^2 - 1)}{2x} = x \text{ pro } x > 1.$$

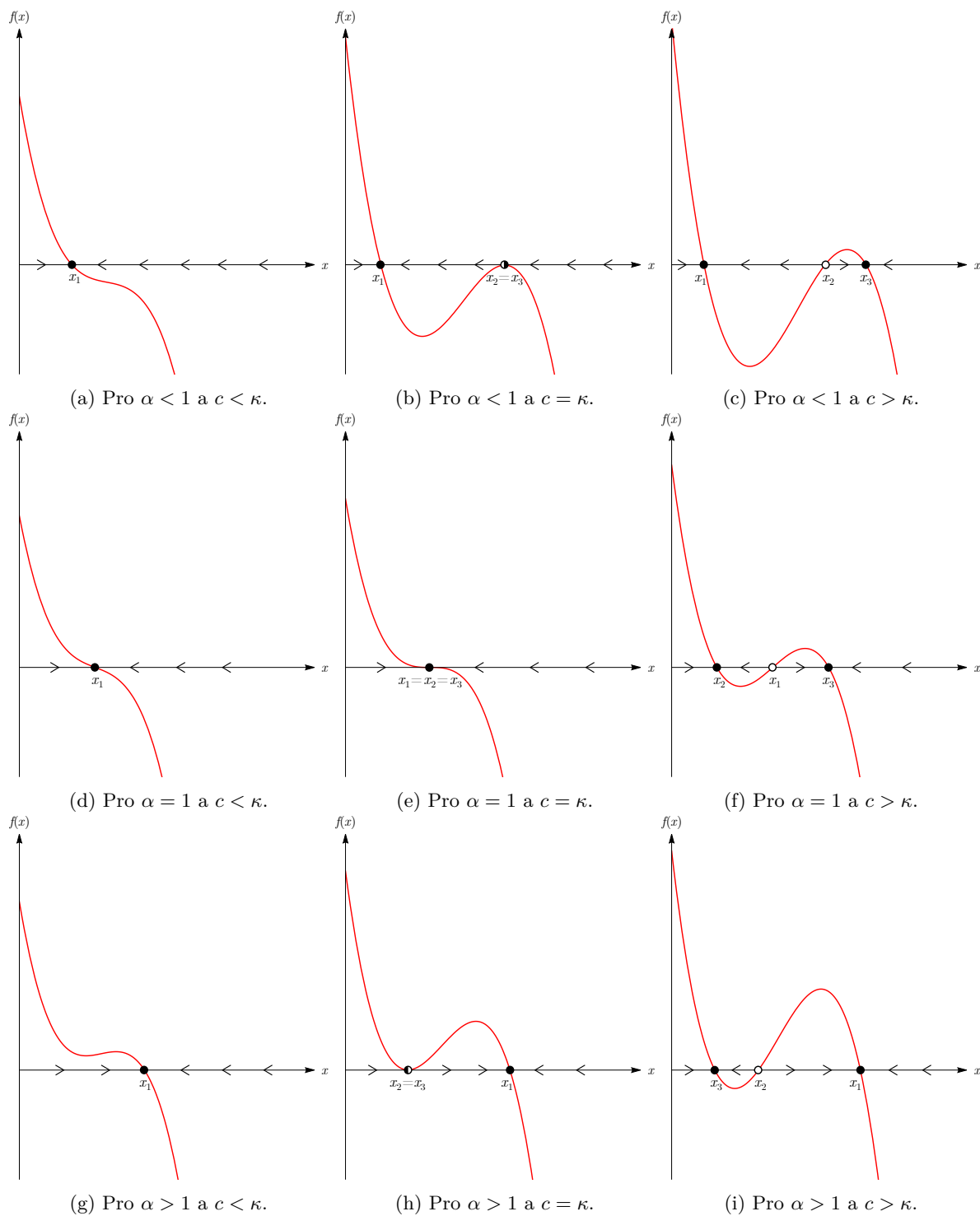
- Pro $\alpha > 1$ dostáváme $\sqrt{1 - \alpha} < 0$, rovnice (3.3) nemá žádný kořen a funkce $f(s)$ je kladná pro všechna $s > 0$. Kladný je tedy i diskriminant (3.21) a funkce $y_1(x)$ a $y_2(x)$ jsou reálné pro všechna $x > 0$. Jak již bylo zjištěno výše, funkce $y_1(x)$ a $y_2(x)$ mají v bodě

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{\sqrt{\alpha}}$$

stacionární bod. Vzhledem k limitám (3.19) a (3.20) se pro $y_1(x)$ jedná o maximum a pro $y_2(x)$ se jedná o minimum.

Stejně jakou v předchozích Kapitolách 3.1 a 3.2 budeme vyšetřovat rovnovážné stavy v dané stechiometrické třídě kompatibility. Dosazením (3.17) do (3.18) dostáváme

$$\dot{x}(t) = f(x) = -(1 + \alpha)x^3 + (2c + \alpha c)x^2 - (2 + c^2)x + c, \quad (3.25)$$



Obrázek 3.8: Fázová přímka systému (3.25) pro různé hodnoty parametru α a c .

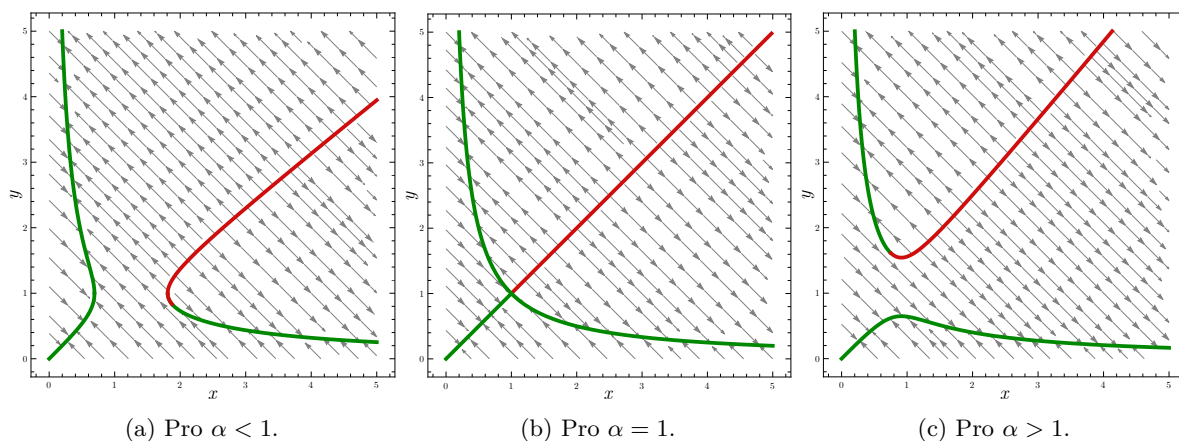
Tabulka 3.3: Stabilita rovnovážných stavů systému (3.18).

Rychlostní konstanta α	Stech. tř.	RS	Stabilita	Křivka RS
$\alpha < 1$	$c < \kappa$	\mathbf{x}_1	stabilní	$\mathbf{x}_3 = (0, 0), y_1, y_2$
	$c = \kappa$	\mathbf{x}_1	stabilní	y_2
		$\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_3$	polostabilní	y_1
	$c > \kappa$	\mathbf{x}_1	stabilní	y_2
		\mathbf{x}_2	nestabilní	y_1, y_2
		\mathbf{x}_3	stabilní	y_1
$\alpha = 1$	$c < \kappa$	\mathbf{x}_1	stabilní	$\mathbf{x}_3 = (0, 0), y_1$
	$c = \kappa$	$\mathbf{x}_1 = \mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_3$	stabilní	y_1, y_2
	$c > \kappa$	\mathbf{x}_1	stabilní	y_2
		\mathbf{x}_2	nestabilní	y_2
		\mathbf{x}_3	stabilní	y_1
	$\alpha > 1$	$c < \kappa$	\mathbf{x}_1	stabilní
$c = \kappa$		\mathbf{x}_1	stabilní	y_1
		$\mathbf{x}_2 = \mathbf{x}_3$	polostabilní	y_2
$c > \kappa$		\mathbf{x}_1	stabilní	y_2
		\mathbf{x}_2	nestabilní	y_2
		\mathbf{x}_3	stabilní	y_1

tedy získáváme rovnici závislou na dvou parametrech. Fázové přímky diferenciální rovnice (3.25) pro různé hodnoty parametrů α a c jsou znázorněny na Obrázku 3.8. Tvar křivek rovnovážných stavů se mění podle hodnoty parametru α . Hodnota parametru c ovlivňuje počet rovnovážných stavů. Hodnotu c , pro kterou se stechiometrická třída kompatibility stává tečnou k jedné z křivek rovnovážných stavů a pro kterou se mění počet rovnovážných stavů, označme vzhledem ke složitosti výsledných vztahů získaných pomocí softwaru Mathematica $c = \kappa$. Na základě numerických výpočtů usuzujeme, že tečný stav je pouze jeden (analyticky se nám bohužel nepodařilo tuto úvahu potvrdit).

Nejdříve určíme stabilitu rovnovážných stavů pro $\alpha < 1$. Vzhledem ke tvaru funkcí $y_1(x)$ a $y_2(x)$ víme, že pro hodně velké c má úsečka (3.17) jeden průsečík s funkcí $y_2(x)$ pro $x \in (0, \tilde{x}_1)$, jeden průsečík s funkcí $y_2(x)$ pro $x \in \langle \tilde{x}_2, +\infty \rangle$ a jeden průsečík s funkcí $y_1(x)$ pro $x \in \langle \tilde{x}_2, +\infty \rangle$. Pokud budeme c snižovat k nule, musí tedy k bifurkaci dojít pro $x \in \langle \tilde{x}_2, +\infty \rangle$ a úsečka (3.17) bude tečnou k funkci $y_1(x)$. Platí tedy, že:

- pro $c < \kappa$ dostáváme jeden rovnovážný stav x_1 . Vzhledem k tomu, že máme pouze jeden průsečík s osou x a funkce $f(x)$ je klesající, je x_1 stabilní.
- Pro $c = \kappa$ máme dva rovnovážné stavy. Vzhledem k tomu, že k bifurkaci dochází pro funkci $y_1(x)$ na intervalu $\langle \tilde{x}_2, +\infty \rangle$, platí $x_1 < x_2 = x_3$ a pro funkci $f(x)$ platí, že:
 - pro $x < x_1$ je $f(x) > 0$,



Obrázek 3.9: Fázové portréty pro systém (3.18).

- pro $x \in (x_1, x_2)$ je $f(x) < 0$, tedy x_1 je stabilní,
- pro $x > x_2 = x_3$ je $f(x) < 0$, tedy $x_2 = x_3$ je polostabilní zprava.
- Pro $c > \kappa$ máme tři rovnovážné stavy. Vzhledem ke tvaru kubické funkce $f(x)$ a počtu kořenů pro $f(x)$ platí, že:
 - pro $x < x_1$ je $f(x) > 0$,
 - pro $x \in (x_1, x_2)$ je $f(x) < 0$, tedy x_1 je stabilní,
 - pro $x \in (x_2, x_3)$ je $f(x) > 0$, tedy x_2 je nestabilní,
 - pro $x > x_3$ je $f(x) < 0$, tedy x_3 je stabilní.

Pro $c < \kappa$ odpovídá rovnovážný stav x_1 rovnovážnému stavu $\mathbf{x}_3 = (0, 0)$ dvoudimenzionálního systému (3.18), křivce rovnovážných stavů y_1 a po překročení určité hodnoty c odpovídá křivce rovnovážných stavů y_2 . Pro $c = \kappa$ uvažujeme na základě numerických výpočtů, že rovnovážný stav $x_2 = x_3$ odpovídá křivce rovnovážných stavů y_1 a rovnovážný stav x_1 křivce rovnovážných stavů y_2 . Pro $c > \kappa$ odpovídá rovnovážný stav x_1 křivce rovnovážných stavů y_2 , x_2 odpovídá křivce y_1 a po překročení určité hodnoty c odpovídá křivce y_2 a x_3 odpovídá křivce y_1 , viz Tabulku 3.3. Nyní určíme stabilitu rovnovážných stavů pro $\alpha = 1$:

- pro $c < \kappa$ máme jeden rovnovážný stav x_1 , který je vzhledem ke tvaru funkce $f(x)$ stabilní.
- Pro $c = \kappa$ máme jeden rovnovážný stav $x_1 = x_2 = x_3$, který je také stabilní.
- Pro $c > \kappa$ máme tři rovnovážné stavy. Platí, že:
 - pro $x < x_2$ je $f(x) > 0$,
 - pro $x \in (x_2, x_1)$ je $f(x) < 0$, tedy x_2 je stabilní,
 - pro $x \in (x_1, x_3)$ je $f(x) > 0$, tedy x_1 je nestabilní,
 - pro $x > x_3$ je $f(x) < 0$, tedy x_3 je stabilní.

Pro $c < \kappa$ odpovídá x_1 rovnovážnému stavu $\mathbf{x}_3 = (0, 0)$ a křivce rovnovážných stavů y_1 . Pro $c = \kappa$ odpovídá $x_1 = x_2 = x_3$ průsečíku křivek y_1 a y_2 . Pro $c > \kappa$ odpovídá x_1 křivce y_2 , x_2 odpovídá křivce y_2 a x_3 odpovídá křivce y_1 , viz Tabulku 3.3. Na závěr určíme stabilitu rovnovážných stavů pro $\alpha > 1$. Vzhledem ke tvaru funkcí $y_1(x)$ a $y_2(x)$ víme, že pro hodně velké c má úsečka (3.17) dva průsečíky s funkcí $y_2(x)$ a jeden průsečík s funkcí $y_1(x)$. Pokud budeme c snižovat k nule, musí tedy k bifurkaci dojít pro funkci $y_2(x)$ a úsečka (3.17) bude tečnou k funkci $y_2(x)$. Platí tedy, že

- pro $c < \kappa$ máme jeden rovnovážný stav x_1 , který je stabilní.
- Pro $c = \kappa$ máme dva rovnovážní stavy x_1 a $x_2 = x_3$. Vzhledem k tomu, že k bifurkaci dochází pro y_2 , která je větší než y_1 , platí, že $x_1 > x_2 = x_3$ a:
 - pro $x < x_2 = x_3$ je $f(x) > 0$,
 - pro $x \in (x_2, x_1)$ je $f(x) > 0$, tedy $x_2 = x_3$ je polostabilní zleva,
 - pro $x > x_1$ je $f(x) < 0$, tedy x_1 je stabilní.
- Pro $c > \kappa$ máme tři rovnovážné stavy x_1 , x_2 a x_3 . Vzhledem ke tvaru $f(x)$ platí, že:
 - pro $x < x_3$ je $f(x) > 0$,
 - pro $x \in (x_3, x_2)$ je $f(x) < 0$, tedy x_3 je stabilní,
 - pro $x \in (x_2, x_1)$ je $f(x) > 0$, tedy x_2 je nestabilní,
 - pro $x > x_1$ je $f(x) < 0$, tedy x_1 je stabilní.

Pro $c < \kappa$ odpovídá x_1 rovnovážnému stavu $\mathbf{x}_3 = (0, 0)$ a křivce rovnovážných stavů y_1 . Pro $c = \kappa$ odpovídá x_1 křivce y_1 a $x_2 = x_3$ křivce y_2 . Pro $c > \kappa$ odpovídá x_1 křivce y_2 , x_2 odpovídá také křivce y_2 a x_3 odpovídá křivce y_1 . Pro $\alpha < 1$ a $\alpha > 1$ tedy dostáváme v závislosti na c jeden, dva nebo tři rovnovážné stavy, pro $\alpha = 1$ dostáváme v závislosti na c jeden nebo tři rovnovážné stavy, viz Obrázek 3.9.

Jak již bylo zmíněno výše, ke změně počtu rovnovážných stavů dochází, pokud je úsečka (3.17) tečnou k jedné křivce rovnovážných stavů a zároveň má průsečík s druhou křivkou rovnovážných stavů, viz Obrázek 3.7. Zjištěním závislosti mezi α a c můžeme znázornit bifurkační diagram, ze kterého můžeme pro konkrétní hodnoty α a c rozhodnout o počtu rovnovážných stavů. K určení závislosti α na c potřebujeme derivace křivek y_1 a y_2 , které jsou³

$$\frac{dy_1}{dx} = \frac{(-1 + \alpha x^2)(-1 - \alpha x^2 + \sqrt{1 + 2(-2 + \alpha)x^2 + \alpha^2 x^4})}{2x^2 \sqrt{1 + 2(-2 + \alpha)x^2 + \alpha^2 x^4}},$$

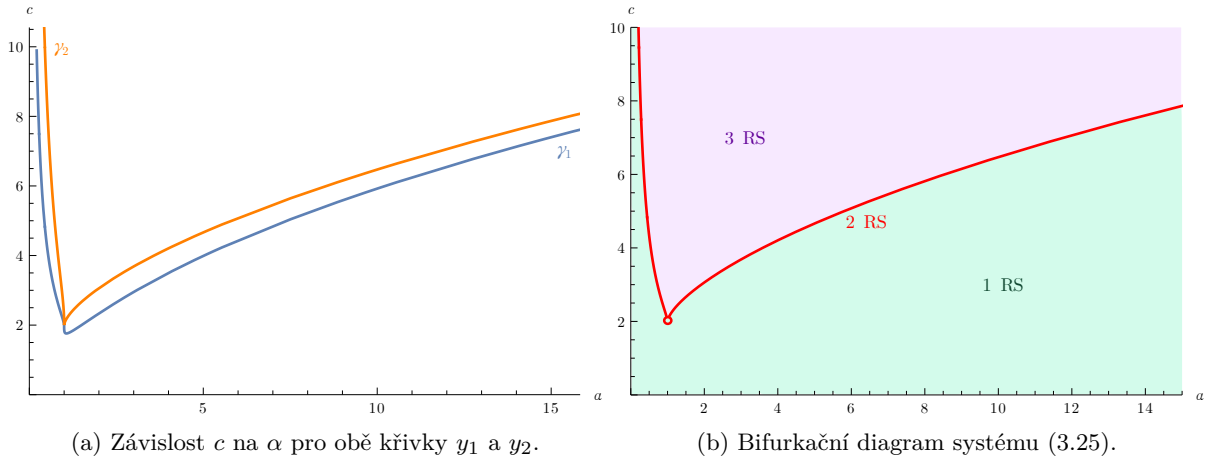
$$\frac{dy_2}{dx} = \frac{(-1 + \alpha x^2)(1 + \alpha x^2 + \sqrt{1 + 2(-2 + \alpha)x^2 + \alpha^2 x^4})}{2x^2 \sqrt{1 + 2(-2 + \alpha)x^2 + \alpha^2 x^4}}$$

a derivaci úsečky (3.17), která je

$$\frac{d(c - x)}{dx} = -1.$$

Pro zjištění závislosti mezi α a c pro křivku y_1 musí mít úsečka (3.17) a křivka y_1 průsečík a zároveň musí mít stejnou hodnotu derivace, dostáváme tedy soustavu rovnic

³Zjednodušené tvary derivací pomocí softwaru Mathematica.

Obrázek 3.10: Závislost c na α .

$$\begin{cases} -\frac{-1-\alpha x^2 + \sqrt{-4x^2 + (1+\alpha x^2)^2}}{2x} = c - x, \\ \frac{(-1+\alpha x^2)(-1-\alpha x^2 + \sqrt{1+2(-2+\alpha)x^2 + \alpha^2 x^4})}{2x^2 \sqrt{1+2(-2+\alpha)x^2 + \alpha^2 x^4}} = -1. \end{cases} \quad (3.26)$$

Dostáváme dvě rovnice pro tři neznámé, neznámou x budeme uvažovat jako parametr. Vyřešením soustavy (3.26) pomocí softwaru Mathematica dostáváme křivku $\gamma_1 = (\alpha(x), c(x))$, viz Obrázek 3.10a. Pro křivku rovnovážných stavů y_2 je postup stejný, tedy vyřešíme soustavu rovnic

$$\begin{cases} \frac{1+\alpha x^2 + \sqrt{-4x^2 + (1+\alpha x^2)^2}}{2x} = c - x, \\ \frac{dy_2}{dx} = \frac{(-1+\alpha x^2)(1+\alpha x^2 + \sqrt{1+2(-2+\alpha)x^2 + \alpha^2 x^4})}{2x^2 \sqrt{1+2(-2+\alpha)x^2 + \alpha^2 x^4}} = -1 \end{cases}$$

a dostáváme křivku $\gamma_2 = (\alpha(x), c(x))$, viz Obrázek 3.10a. Jak již bylo zmíněno výše, pro $\alpha \in (0, 1)$ je úsečka (3.17) tečnou křivky y_1 , tedy závislost c na α popisuje křivka γ_1 , zatímco pro $\alpha > 1$ je úsečka (3.17) tečnou ke křivce y_2 , tedy závislost c na α popisuje křivka γ_2 . Výsledný diagram znázorňující počet rovnovážných stavů podle volby c a α je znázorněn na Obrázku 3.10b. Nyní se pokusíme zjistit, jestli se jedná o hrotovou bifurkaci, která nastává v případě, že se křivky γ_1 a γ_2 potkají v bodě $(1, 2)$, tedy pro $x = 1$, tečně. Tečný vektor má tvar

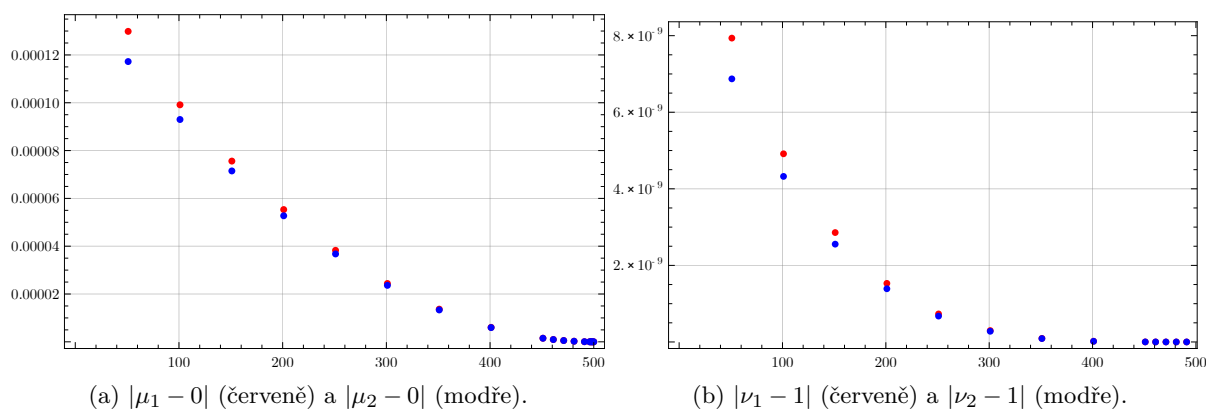
$$\mathbf{u}(x) = \left(\frac{d\alpha(x)}{dx}, \frac{dc(x)}{dx} \right).$$

Tečné vektory označíme $\mathbf{u}_1(x)$ pro křivku γ_1 a $\mathbf{u}_2(x)$ pro křivku γ_2 . Nyní určíme normované tečné vektory

$$\mathbf{w}_1(x) = \frac{\mathbf{u}_1(x)}{\|\mathbf{u}_1(x)\|} = (\mu_1(x), \nu_1(x)), \quad \mathbf{w}_2(x) = \frac{\mathbf{u}_2(x)}{\|\mathbf{u}_2(x)\|} = (\mu_2(x), \nu_2(x)),$$

kde $\mu_1(x)$, $\mu_2(x)$ představují x -ovou složku a $\nu_1(x)$, $\nu_2(x)$ představují y -ovou složku. Abychom dostali hrotovou bifurkaci, potřebujeme, aby platilo

$$\lim_{x \rightarrow 1^-} \mathbf{w}_1(x) = \lim_{x \rightarrow 1^-} (\mu_1(x), \nu_1(x)) = (0, 1), \quad \lim_{x \rightarrow 1^+} \mathbf{w}_2(x) = \lim_{x \rightarrow 1^+} (\mu_2(x), \nu_2(x)) = (0, 1).$$



Obrázek 3.11: Vykreslení odchylek.

Vzhledem ke komplikovanosti předpisu pro křivky γ_1, γ_2 nelze limity symbolicky ani pomocí softwaru Mathematica spočítat. Limity vektorů \mathbf{w}_1 a \mathbf{w}_2 tedy zkusíme spočítat alespoň přibližně numericky pro

$$x^{(k)} = x^{(0)} + k\Delta x,$$

kdy $x^{(k)}$ budeme dosazovat do jednotlivých složek $(\mu_1(x), \nu_1(x))$, resp. $(\mu_2(x), \nu_2(x))$. V Tabulce 3.4 jsou vypsané hodnoty odchylek $(\mu_1(x), \nu_1(x))$, resp. $(\mu_2(x), \nu_2(x))$ od $(0, 1)$. Výpočet odchylek složek vektoru \mathbf{w}_1 byl zahájen pro $x^{(0)} = 0.9950$ a hodnota x byla postupně zvyšovaná k hodnotě $x = 1$ s krokem $\Delta x = 0.00001$. Výpočet chyb složek vektoru \mathbf{w}_2 byl zahájen pro $x^{(0)} = 1.0050$ a hodnota x byla postupně snižována k hodnotě $x = 1$ s krokem $\Delta x = 0.00001$. Na Obrázku 3.11 jsou vykresleny odchylky pro jednotlivé složky vektorů \mathbf{w}_1 a \mathbf{w}_2 . Odchylky se postupně snižují k nule, tj. předpokládejme, že platí

$$\lim_{x \rightarrow 1^-} \mathbf{w}_1(x) = (0, 1), \quad \lim_{x \rightarrow 1^+} \mathbf{w}_2(x) = (0, 1). \quad (3.27)$$

V tomto případě by bod $(1, 2)$ byl hrotem a jedná se o hrotovou bifurkaci.

Tabulka 3.4: Odchylyky jednotlivých složek normovaných tečných vektorů \mathbf{w}_1 a \mathbf{w}_2 .

k	$x^{(0)} = 0.9950$ krok $\Delta x = 0.00001$		$x^{(0)} = 1.0050$ krok $\Delta x = 0.00001$	
	odchylka $ \mu_1 - 0 $	odchylka $ \nu_1 - 1 $	odchylka $ \mu_2 - 0 $	odchylka $ \nu_2 - 1 $
51	$1.25986 \cdot 10^{-4}$	$7.93627 \cdot 10^{-9}$	$1.17233 \cdot 10^{-4}$	$6.87182 \cdot 10^{-9}$
101	$9.91419 \cdot 10^{-5}$	$4.91456 \cdot 10^{-9}$	$9.29951 \cdot 10^{-5}$	$4.32405 \cdot 10^{-9}$
151	$7.55989 \cdot 10^{-5}$	$2.85759 \cdot 10^{-9}$	$7.14814 \cdot 10^{-5}$	$2.5548 \cdot 10^{-9}$
201	$5.5318 \cdot 10^{-5}$	$1.53004 \cdot 10^{-9}$	$5.27253 \cdot 10^{-5}$	$1.38998 \cdot 10^{-9}$
251	$3.82606 \cdot 10^{-5}$	$7.31936 \cdot 10^{-10}$	$3.67603 \cdot 10^{-5}$	$6.75661 \cdot 10^{-10}$
301	$2.43883 \cdot 10^{-5}$	$2.97395 \cdot 10^{-10}$	$2.36202 \cdot 10^{-5}$	$2.78958 \cdot 10^{-10}$
351	$1.36634 \cdot 10^{-5}$	$9.33438 \cdot 10^{-11}$	$1.33393 \cdot 10^{-5}$	$8.89691 \cdot 10^{-11}$
401	$6.04827 \cdot 10^{-6}$	$1.82909 \cdot 10^{-11}$	$5.95227 \cdot 10^{-6}$	$1.77147 \cdot 10^{-11}$
451	$1.50602 \cdot 10^{-6}$	$1.13387 \cdot 10^{-12}$	$1.49402 \cdot 10^{-6}$	$1.116 \cdot 10^{-12}$
461	$9.63079 \cdot 10^{-7}$	$4.6374 \cdot 10^{-13}$	$9.56935 \cdot 10^{-7}$	$4.57967 \cdot 10^{-13}$
471	$5.41298 \cdot 10^{-7}$	$1.46438 \cdot 10^{-13}$	$5.38706 \cdot 10^{-7}$	$1.45106 \cdot 10^{-13}$
481	$2.40384 \cdot 10^{-7}$	$2.88658 \cdot 10^{-14}$	$2.39616 \cdot 10^{-7}$	$2.85327 \cdot 10^{-14}$
491	$6.0048 \cdot 10^{-8}$	$1.6653 \cdot 10^{-15}$	$5.9952 \cdot 10^{-8}$	$1.77636 \cdot 10^{-15}$
496	$1.5006 \cdot 10^{-8}$	-	$1.4994 \cdot 10^{-8}$	-
497	$9.60308 \cdot 10^{-9}$	-	$9.59694 \cdot 10^{-9}$	-
498	$5.4013 \cdot 10^{-9}$	-	$5.3987 \cdot 10^{-9}$	-
499	$2.4004 \cdot 10^{-9}$	-	$2.39962 \cdot 10^{-9}$	-
500	$6.00049 \cdot 10^{-10}$	-	$5.99978 \cdot 10^{-10}$	-

Závěr

Práce byla zaměřena na analýzu dynamických systémů odpovídajících chemickým reakcím. Velká část práce byla věnována uzavřeným systémům reakcí pouze dvou látek. Ukázali jsme, že díky platnosti zákona o zachování hmotnosti dostáváme u reakcí dvou látek stechiometrické třídy kompatibility, které jsou úsečkami, trajektorie jsou monotónní, a tedy není např. přítomné žádné oscilující chování. Zároveň ale můžeme u systémů dvou a více reakcí dvou látek narazit na zajímavé příklady s bifurkačním chováním, a to vzhledem k rychlostním konstantám, či celkové molární koncentraci, či vzhledem k oběma druhům parametrů.

Tato práce by mohla být výchozím bodem pro další analýzu, kde bychom se mohli zaměřit například na následující otázky:

- Jak jsme si ukázali v Kapitole 3, u reakcí dvou látek máme limitované kvalitativní chování. V případě reakcí tří látek, jak již bylo zmíněno v Kapitole 2, můžeme mít stechiometrické třídy kompatibility opět jednodimenzionální, ale i dvoudimenzionální, kde bychom se mohli zaměřit na přítomnost oscilací, limitních cyklů a dalších.
- V práci jsme uvažovali pouze uzavřené systémy reakcí. V případě otevřených systémů reakcí přestává platit zákon zachování hmotnosti, a tedy teorie uvedená v Kapitole 2. U otevřených systémů můžeme narazit na modely s bohatým kvalitativním chováním i u reakcí pouze dvou látek, např. Sel'kovův model glykolýzy [2], u kterého dochází k Hopfově bifurkaci.
- Dále bychom se mohli zaměřit na systémy reakcí s difuzí, viz [9, Kapitola 4.2.4], a další.

Literatura

1. KEENER, James; SNEYD, James. *Mathematical Physiology*. Sv. 8. Springer New York, NY, ©1998. Interdisciplinary Applied Mathematics. ISBN 0-380-98381-3.
2. MURRAY, James D. *Mathematical Biology*. Sv. 19 [online]. 2. vyd. Springer Berlin, Heidelberg, 2013 [cit. 2024-05-15]. Biomathematics. ISBN 978-3-662-08542-4. Dostupné z DOI: 10.1007/978-3-662-08542-4.
3. SOARE, Mircea; TEODORESCU, Petre; TOMA, Ileana. *Ordinary Differential Equations with Applications to Mechanics*. Sv. 585 [online]. 2007. [cit. 2024-05-15]. Mathematics and Its Applications. ISBN 978-1-4020-5439-6. Dostupné z DOI: 10.1007/1-4020-5440-8.
4. ZHANG, Wei-Bin. *Differential Equations, Bifurcations, and Chaos in Economics*. Sv. 68 [online]. World Scientific Publishing Co Pte. Ltd., 2005 [cit. 2024-05-15]. Series on Advances in Mathematics for Applied Sciences. ISBN 981-256-333-4. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1142/5827>.
5. SORENSEN, Aage B. Mathematical Models in Sociology. *Annual Review of Sociology* [online]. 1978, roč. 4, s. 345–371 [cit. 2024-05-18]. ISSN 03600572, ISSN 15452115. Dostupné z: <http://www.jstor.org/stable/2945975>.
6. CONNORS, Kenneth A. *CHEMICAL KINETICS The study of Reaction Rates in Solution* [online]. VCH Publishers, Inc., 1990 [cit. 2024-05-16]. ISBN 3-527-21822-3. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=nHux3YED1HsC&oi=fnd&pg=PA1&dq=Chemical+Kinetics:+The+Study+of+Reaction+Rates+in+Solution&ots=ufT38pnuk-&sig=H1WjLAszEF3Dbd35XD7j01b1Y9g&redir_esc=y#v=onepage&q=Chemical%20Kinetics%3A%20The%20Study%20of%20Reaction%20Rates%20in%20Solution&f=false.
7. STREBLOVÁ, Eva. *Souhrné texty z chemie pro přípravu k přijímacím zkouškám (přírodovědné obory, lékařství) I. díl*. 4. vyd. Karolinum, 2020. ISBN 978-80-246-2656-7.
8. PAALZOW, Lennart K. Torsten Teorell, the Father of Pharmacokinetics. *Upsala Journal of Medical Sciences* [online]. 1995, roč. 100, č. 1, s. 41–46 [cit. 2024-05-18]. Dostupné z DOI: 10.3109/03009739509178895.
9. FEINBERG, Martin. *Foundations of Chemical Reaction Network Theory*. Sv. 202 [online]. Springer Nature Switzerland AG, 2019 [cit. 2023-09-26]. Applied Mathematical Sciences. ISBN 978-3-030-03858-8. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-03858-8>.
10. PANTEA, Casian; VOITIUK, Galyna. Classification of multistationarity for mass action networks with one-dimensional stoichiometric subspace [online]. 2022 [cit. 2023-11-13]. Dostupné z: <https://math.wvu.edu/~capantea/pdf/1Dmultistat.pdf>.
11. STEHLÍK, Petr; VOLEK, Jonáš. *Obyčejné diferenciální rovnice*. 2019.

12. FEINBERG, Martin. Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors—I. The deficiency zero and deficiency one theorems. *Chemical Engineering Science* [online]. 1987, roč. 42, č. 10, s. 2229–2268 [cit. 2024-05-14]. ISSN 0009-2509. Dostupné z DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80099-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80099-4).
13. HORN, F.; JACKSON, R. General mass action kinetics. *Archive for Rational Mechanics and Analysis* [online]. 1972, roč. 47, 81–116 [cit. 2024-05-14]. Dostupné z DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00251225>.