

Математичка гимназија

МАТУРСКИ РАД  
- из математике и хемије-

Теорија мрежа хемијских реакција

Ученик:

Стефан Радојичић IVЦ

Ментори:

Аника Влајић

Милица Мисојчић

Београд, јун 2020.

# Садржај

1. Увод.....	1
2. Увод у теорију мрежа хемијских реакција .....	5
3. Постављање основе теорије .....	8
4. Структура мрежа хемијских реакција.....	12
5 Теорема нулте дефицијенције .....	17
6. Теорема прве дефицијенције.....	21
7. Конкордантне реакционе мреже .....	27
8. Реакциони графови.....	29
9. Још неки примери.....	37
10 Закључак .....	41

## УВОД

Циљ овог рада је приказати једну релативно нову теорију у хемији која покушава да преко разних математичких метода, од матрица па до диференцијалних једначина, што ближе опише комплексне процесе који се дешавају у хемијским реакцијама. Да бисмо се више удубили у ову грану науке која је настала тек у другој половини двадесетог века потребно је да се кратко упознамо са историјом повезаности хемије и математике.

Иако на први поглед хемија и математика не делују као да имају икаквих додирних тачака, то не би могло бити даље од истине. Наиме прва карактеристика која их спаја је то што су оне једне од првих природних наука и као такве њихова повезаност је неизбежна. Такође већ у самој почетној концепцији хемије као науке лежи математика. Људе још од Античке Грчке није занимало само од чега се нека супстанца састоји или каква су њена физичка и хемијска својства, већ и колико жељене супстанце могу да произведу и како да учине да та производња буде што већа.

Од тог простог рачунања масе супстанце или производа реакције хемија је доста напредовала. У својој најједноставнијој форми математика је потребна свакодневно за рачунање концентрација одређених раствора супстанци. Иако је тај математички процес постављања просте пропорције веома баналан за сваког познаваоца математике трећег разреда основне школе, тај математички процес је у деликатној основи нашег света. Од тога да би промена концентрације минерала у води пореметила рад организма човека до тога да ако се не направи одређена концентрација лека која је адекватна за пацијента тај исти лек може бити и смртоносан.

Такође један од основних начина на који се математика користи у хемији је за одређивање молекулских формула непознатих хемијских једињења. Наиме односом атомских маса појединачних елемената у једињењу, њиховом процентуалном заступљеношћу можемо одредити молекулску формулу једињења.

Пример 1.1: Одредити молекулску формулу једињења  $C_xH_yF_zN_vO_w$  ако је моларна маса једнака  $331 \frac{g}{mol}$ , а масени удели угљеника, водоника, флуора, азота и кисоника редом једнаки 61,63% ; 5,44% ; 5,74% ; 12,69% и 14,50%.

$$C : H : F : N : O = \frac{61,63}{12} : \frac{5,44}{1} : \frac{5,74}{19} : \frac{12,69}{14} : \frac{14,5}{16}$$

$$C : H : F : N : O = 5,14 : 5,44 : 0,30 : 0,90 : 0,90$$

$$C : H : F : N : O = 17 : 18 : 1 : 3 : 3$$

$$318 = x \cdot (17 \cdot 12 + 18 \cdot 1 + 1 \cdot 19 + 3 \cdot 14 + 3 \cdot 16)$$

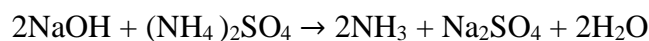
$$318 = x \cdot 318$$

$$x = 1$$

Молекулска формула једнака је емпиријској и она гласи  $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ .

Међутим за већину људи најпрепознатљивији начин на који се користи математика у хемији је у стехиометријским једначинама, које су свима познате још из градива хемије основне школе. Помоћу њих веома једноставним математичким апаратом можемо доћи до разних одговора, колико супстанце нам је потребно за реакцију, колика је маса производа реакције, који од реактанта је у вишку и на још много других питања.

Пример 1.2: Колико је потребно грама натријум-хидроксида да би у реакцији са амонијум-сулфатом настало  $2,24 dm^3$  амонијака (при нормалним условима) према приказаној хемијској једначини?



$$V(NH_3) = 2,24 dm^3$$

$$n(NH_3) = \frac{V(NH_3)}{V_m}$$

$$n(NH_3) = 0,1 mol$$

$$n(NaOH) = 2 \cdot n(NH_3)$$

$$n(NaOH) = 0,2 mol$$

$$M(NaOH) = 23 + 16 + 1 \frac{g}{mol}$$

$$M(NaOH) = 40 \frac{g}{mol}$$

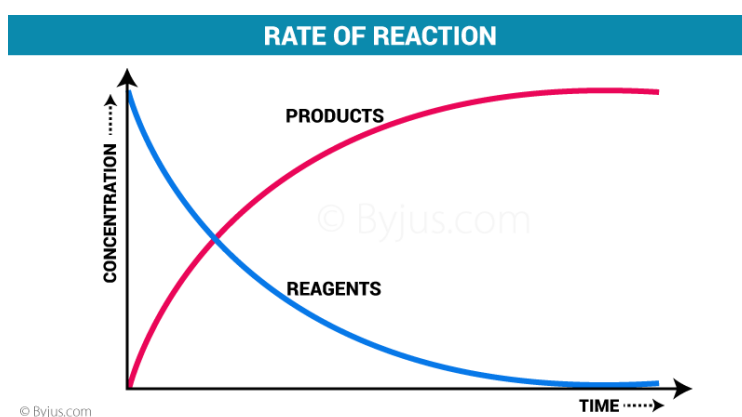
$$m(NaOH) = n(NaOH) \cdot M(NaOH)$$

$$m(NaOH) = 8 g$$

Потребно је 8 грама натријум – хидроксида да би настала тражена запремина амонијака.

Како је хемија напредовала кроз историју тако је било потребно да се користи и напреднија математика и то доводи до њеног све већег коришћења. Као резултат тога математика налази примену у области која је можда најбитнија за просечног човека у индустријској хемији и производњи, зато што је човеку најбитније да принос неке одређене реакције односно количина производа буде што већа, а за то је потребно посматрати како интерагују честице у реакцији.

У овом проучавању побољшања количине производа реакције као кључни фактор издваја се брзина хемијске реакције. Она представља први извод концентрације одређене супстанце по времену и може се посматрати у односу на било који од реактаната или производа. На тај начин се показује промена концентрација реактаната које опадају експоненцијално док концентрација производа експоненцијално расте, са тим што се узима да концентрација реактаната не може бити негативна из физичких разлога, иако је то наравно математички могуће.



Слика 1.1: Приказ промене концентрација реактаната и производа током реакције

	Zero-Order	First-Order	Second-Order	<i>n</i> th-Order
Rate Law	$-\frac{d[A]}{dt} = k$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$ <sup>[8]</sup>	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$
Integrated Rate Law	$[A] = [A]_0 - kt$	$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$ <sup>[8]</sup>	$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt$ [Except first order]
Units of Rate Constant ( <i>k</i> )	$\frac{M}{s}$	$\frac{1}{s}$	$\frac{1}{M \cdot s}$	$\frac{1}{M^{n-1} \cdot s}$
Linear Plot to determine <i>k</i>	$[A]$ vs. $t$	$\ln([A])$ vs. $t$	$\frac{1}{[A]}$ vs. $t$	$\frac{1}{[A]^{n-1}}$ vs. $t$ [Except first order]
Half-life	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ <sup>[8]</sup>	$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}}$ [Except first order]

Слика 1.2: Табела брзина реакција различитог реда

Такође једна интересантна примена математике у хемији је примена комбинаторике за одређивање броја структурних изомера хемијских једињења одређене молекулске формуле.

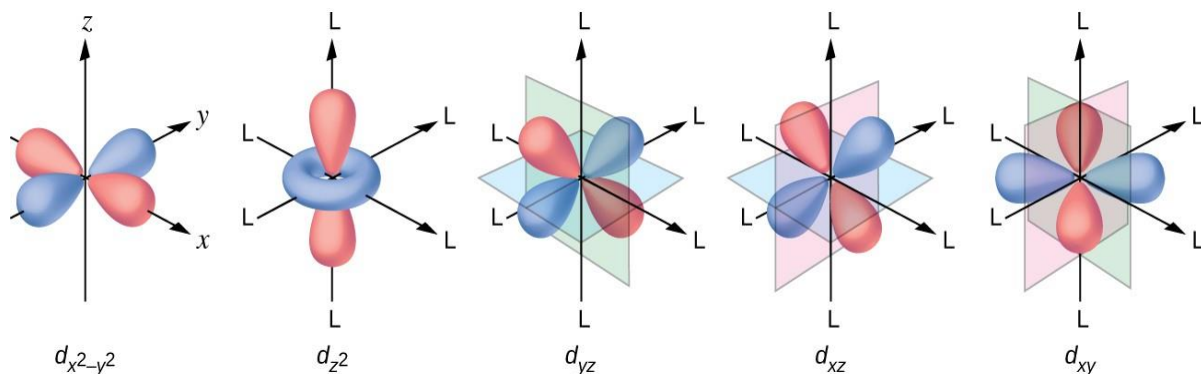
*Пример 1.3:* Израчунати колико постоји различитих структурних изомера хептина и написати њихове називе.

Хептин има 14 структурних изомера и њихови називи гласе: 1 – хептин, 2 – хептин, 3 – хептин, 3 – метил -1 хексин, 4 – метил - 1- хексин, 5 - метил - 1 - хексин, 4 – метил – 2 – хексин, 5 – метил -2 –хексин, 2 – метил -3 – хексин, 3,3 – диметил – 1 – пентин, 3 - етил – 1- пентин, 3,4 – диметил -1 –пентин, 4,4 –диметил -2- пентин и 4,4 –диметил -1- пентин.

Међутим математика у хемији доживљава највећи врхунац у двадесетом веку напредовањем технологије то јест открићем рачунара, што омогућава развиће нових грана хемије које су раније биле незамисливе.

Једна од тих грана хемије је информатичка хемија која налази разне примене. Наиме она се користи за испитивања понашања разних комплексних хемијских система као што су они који се одвијају у ћелијама наших организама. Ти системи су веома комплексни зато што се они састоје од великих структура као што су протеини и нуклеинске киселине за разлику од простих реакција које садрже само неколико реактаната, те је њихово моделовање значајно теже за човека, али информатичка хемија знатно олакшава тај проблем. Такође се информатичка хемија користи и за моделовање молекула у простору и то чак и оних једноставнијих молекула зато што се значајно лакше нпр. могу израчунати углови између хемијских веза.

Област која је такође настала у двадесетом веку је квантна хемија која је преко математике успела да објасни неке мистерије у хемији на атомском нивоу. Наиме помоћу квантне хемије успели смо да сазнамо како се честице понашају у оквиру атома, а вероватно најпознатији математички модел ове науке биле би орбитале које представљају простор у коме је вероватноћа налажења електрона највећа. До тог открића наука је стигла коришћењем Шредингерове једначине која представља диференцијалну једначину другог реда.



Слика 1.3: Приказ изгледа d орбитала

У наставку рада детаљније ће бити објашњена једна од најновијих области у математичкој хемији, теорија мрежа хемијских система, која разним математичким методама покушава да што тачније опише интеракције једињења у комплексним хемијским системима.

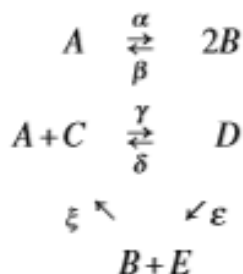
## 2

### Увод у теорију мрежа хемијских реакција

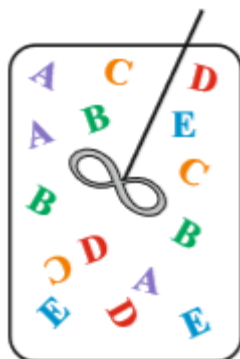
У данаше време се све више јављају мреже хемијских реакције било то у производњи нових материјала, производњи енергије, биологији или у синтезама нових једињења те је јако битно проучавати ову грану науке ради оптимизације наведених процеса.

Првенствено је потребно разјаснити одакле се уопште појављују диференцијалне једначине у контексту мрежа хемијских реакција што ће најлакше бити илустровано кроз један релативно једноставан пример.

*Пример 2.1:* Замислимо једну мрежу хемијских реакција у којој учествују непозната једињења која ћемо обележити са А, В, С, D, E. За ову мрежу ћемо приказати како након њеног анализирања долазимо до система диференцијалних једначина.



На графу је јасно назначено како се одређене реакције одвијају, на пример од једног молекула једињења А настају два молекула једињења В и тако даље. Након што смо утврдили ово подразумеваћемо да се реакциона смеша константно меша и одржава на константном притиску и температури. Након тога долазимо до кључног проблема утврђивања како се овај систем понаша, а да бисмо то сазнали уводимо моларне концентрације наведених супстанци као функције времена и то користећи следеће ознаке:  $c_A(t)$ ,  $c_B(t)$ ,  $c_C(t)$ ,  $c_D(t)$  и  $c_E(t)$ . У каснијем објашњењу примера ће се појављивати нотација  $c$  са тачком која означава први извод функције концентрације одређеног једињења.



Слика 2.1: Реактор за наведени систем реакција

Даље, потребно је увести функције које описују ток појединачних реакција преко концентрација реактаната, на пример за реакцију  $A \rightarrow 2B$  и тако даље за све остале реакције.

Након што смо нашли функције реакција можемо почети да састављамо систем диференцијалних једначина тако што ћемо имати пет једначина, једна за концентрацију сваког од једињења у којој ће се налазити све функције у којима се налази одговарајуће једињење налазило ли се оно у форми реактанта или производа. Ако је једињење присутно као реактант у реакцији онда функција има предзнак минус док ако је присутно као производ онда функција има предзнак плус и записује се на следећи начин.

$$\dot{c}_A = -\mathcal{K}_{A \rightarrow 2B}(c) + \mathcal{K}_{2B \rightarrow A}(c) - \mathcal{K}_{A+C \rightarrow D}(c) + \mathcal{K}_{D \rightarrow A+C}(c) + \mathcal{K}_{B+E \rightarrow A+C}(c).$$

Као резултат добија се следећи систем диференцијалних једначина:

$$\dot{c}_A = \mathcal{K}_{A \rightarrow 2B}(c) + \mathcal{K}_{2B \rightarrow A}(c) - \mathcal{K}_{A+C \rightarrow D}(c) + \mathcal{K}_{D \rightarrow A+C}(c) + \mathcal{K}_{B+E \rightarrow A+C}(c).$$

$$\dot{c}_B = 2\mathcal{K}_{A \rightarrow 2B}(c) - 2\mathcal{K}_{2B \rightarrow A}(c) + \mathcal{K}_{D \rightarrow B+E}(c) - \mathcal{K}_{B+E \rightarrow A+C}(c).$$

$$\dot{c}_C = -\mathcal{K}_{A+C \rightarrow D}(c) + \mathcal{K}_{D \rightarrow A+C}(c) + \mathcal{K}_{B+E \rightarrow A+C}(c)$$

$$\dot{c}_D = \mathcal{K}_{A+C \rightarrow D}(c) - \mathcal{K}_{D \rightarrow A+C}(c) - \mathcal{K}_{D \rightarrow B+E}(c)$$

$$\dot{c}_E = \mathcal{K}_{D \rightarrow B+E}(c) - \mathcal{K}_{B+E \rightarrow A+C}(c)$$

Међутим иако смо дефинисали систем диференцијалних једначина још нисмо установили шта тачно функције реакција представљају, а самим тим нисмо у стању ни да решимо наведени систем, те морамо повезати функцију реакције са реалним физичким величинама које је дефинишу. На пример за реакцију  $A \rightarrow 2B$ , на основу знања из увода, можемо закључити да ће функција ове реакције зависити од концентрације реактанта  $A$  помножене неком позитивном реалном константом  $\alpha$ , која зависи од разних фактора саме реакције, али је можемо сматрати познатом и тада функцију бележимо као:

$$\mathcal{K}_{A \rightarrow 2B}(c) \equiv \alpha c_A.$$



Ако са друге стране имамо реакцију  $A+C \rightarrow D$ , тада ће њена функција зависити од концентрације оба реактанта, а не само једног и бележимо:

$$\mathcal{X}_{A+C \rightarrow D}(c) \equiv \gamma c_A c_C,$$

Трећи случај био би у случају реакције  $2B \rightarrow A$ , где имамо више молекула једног реактанта, у овом случају једињења  $B$ , па ће вредност функције зависити од квадрата концентрације реактанта јер су у питању 2 молекула истог. Функцију записујемо на следећи начин:

$$\mathcal{X}_{2B \rightarrow A}(c) \equiv \beta (c_B)^2,$$

Понављањем поступка добијамо и функције за остале реакције:

$$\begin{array}{lll} \mathcal{X}_{A \rightarrow 2B}(c) \equiv \alpha c_A & \mathcal{X}_{2B \rightarrow A}(c) \equiv \beta (c_B)^2 & \mathcal{X}_{A+C \rightarrow D}(c) \equiv \gamma c_A c_C \\ \mathcal{X}_{D \rightarrow B+E}(c) \equiv \epsilon c_D & \mathcal{X}_{D \rightarrow A+C}(c) \equiv \delta c_D & \mathcal{X}_{B+E \rightarrow A+C}(c) \equiv \xi c_B c_E \end{array}$$

На крају када добијене функције убацимо у почетни систем добијамо систем диференцијалних једначина који можемо решити.

$$\begin{aligned} \dot{c}_A &= -\alpha c_A + \beta (c_B)^2 - \gamma c_A c_C + \delta c_D + \xi c_B c_E \\ \dot{c}_B &= 2\alpha c_A - 2\beta (c_B)^2 + \epsilon c_D - \xi c_B c_E \\ \dot{c}_C &= -\gamma c_A c_C + \delta c_D + \xi c_B c_E \\ \dot{c}_D &= \gamma c_A c_C - (\delta + \epsilon) c_D \\ \dot{c}_E &= \epsilon c_D - \xi c_B c_E \end{aligned}$$

Међутим иако смо дошли до система диференцијалних решења који можемо решити, постављају се разна питања везана за конотацију овог система са ситуацијом која се заправо дешава у стварности док се одвоји реакција, а на та питања не може се дати лак одговор. Зато што на овај начин је могуће само донекле схватити како функционише један конкретан систем, док је циљ конструисати теорију која тежи да прецизно опише стање у хемијским системима у глобалу. Пошто смо сада успешно разумели шта представља проблем у даљем делу ћемо се бавити решавањем тог проблема, али да бисмо успели у томе прво морамо дефинисати неке основне дефиниције и теореме ове теорије.

Нека од питања којима ћемо се бавити и на која ћемо пробати да дамо одговор у следећим поглављима, у контексту овог примера, су:

1. Да ли реакциони систем има позитивни еквилибријум, то јест еквилибријум у којем су вредности концентрација свих хемијских врста позитивне?
2. Да ли реакциони систем има више стања позитивног еквилибријума?
3. Да ли систем има нестабилни позитивни еквилибријум?
4. Да ли систем има нетривијалну периодичну трајекторију композиције, по којој су вредности свих концентрација позитивне?

## Постављање основе теорије

Сад када смо се упознали са основним проблемом који покушава да реши ова грана математике, можемо да почнемо да се упуштамо у бављење задатком проналажења што ефикаснијих и једноставнијих метода за решавање овог проблема. Зато нам је потребно да се упознамо са основом ове теорије, то јест са дефиницијама које ће нам бити потребно за даље баратање са новим појмовима и теоремама. Због тога ћемо на почетку прецизно дефинисати појам мреже хемијских реакција.

Дефиниција 3.1: Мрежа хемијских реакција састоји се од три скупа

(i) коначног скупа  $\varphi$ , који сачињавају елементи који представљају различита једињења мреже

(ii) коначног скупа  $\beta$  вектора сачињених од једињења која су реактанти у одређеној реакцији у

(iii) скупа  $R \subset \beta \times \beta$  таквог да

(а) за свако  $u \in \beta$ ,  $(u, u) \notin R$

(б) за свако  $u \in \beta$  постоји  $u' \in \beta$  такво да важи  $(u, u') \in R$

Чланови скупа  $R$  су реакције, док у називамо комплексом реактаната, а  $u'$  комплексом производа.

Дефиницију ћемо илустровати тако што ћемо је применити на примеру из претходног поглавља у коме би наведени скупови изгледали овако:

$$\mathcal{S} = \{A, B, C, D, E\}$$

$$\mathcal{C} = \{A, 2B, A+C, D, B+E\} \subset \overline{\mathbb{R}}_+^{\mathcal{S}}$$

$$\mathcal{R} = \{A \rightarrow 2B, 2B \rightarrow A, A+C \rightarrow D, D \rightarrow A+C, D \rightarrow B+E, B+E \rightarrow A+C\}$$

Када смо дефинисали систем хемијских реакција сада можемо дефинисати и појам кинетике мреже реакција.

Дефиниција 3.2: Кинетика за мрежу реакција  $\{\varphi, \beta, R\}$  представља доделу свакој реакцији  $u \rightarrow u' \in R$  непрекидно диференцијабилне функције реакције  $\mathcal{K}_{u \rightarrow u'}: \overline{\mathbb{R}}_+^{\mathcal{S}} \rightarrow \overline{\mathbb{R}}_+$

Тако да важи:

$$\mathcal{K}_{u \rightarrow u'}(c) > 0$$

Дефиниција 3.3: Кинетички систем  $\{\varphi, \beta, R, K\}$  је мрежа хемијских реакција  $\{\varphi, \beta, R\}$  са кинетиком реакције која јој је придружена.

Дефиниција 3.4: Кажемо да је кинетика  $K$  за мрежу реакција  $\{\varphi, \beta, R\}$  масена ако за свако  $y \rightarrow y' \in R$ , постоји позитиван број  $k_{y \rightarrow y'}$  такав да важи:

$$\mathcal{K}_{y \rightarrow y'}(c) \equiv k_{y \rightarrow y'} \prod_{s \in \mathcal{S}} c_s^{y_s}.$$

Број  $k_{y \rightarrow y'}$  називамо константом реакције за реакцију  $y \rightarrow y'$ .

Дефиниција 3.5: Масени кинетички реакциони систем  $\{\varphi, \beta, R, k\}$  је мрежа хемијских реакција  $\{\varphi, \beta, R\}$  са придруженом константом реакције  $k \in \mathbb{R}_+^R$

Сад када смо официјално поставили дефиниције свих епотребних елемената, поставићемо неколико дефиниција помоћу којих долазимо до тражених диференцијалних једначина.

Дефиниција 3.6: Нека је  $\{\varphi, \beta, R\}$  реакциона мрежа. Вектор реакције за реакцију  $y \rightarrow y' \in R$  је вектор  $y' - y \in \mathbb{R}^{\mathcal{S}}$

На пример за реакцију  $A \rightarrow 2B$  вектор реакције биће  $2B - A$ .

Дефиниција 3.7: За кинетички систем  $\{\varphi, \beta, R, K\}$  функција формирања производа  $f(\cdot)$  је функција таква да за све  $c \in \overset{\circ}{\mathbb{R}}_+^{\mathcal{S}}$ , важи:

$$f(c) := \sum_{\mathcal{R}} \mathcal{K}_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y).$$

Такође кажемо да је композиција  $c^* \in \overset{\circ}{\mathbb{R}}_+^{\mathcal{S}}$  еквилибријум кинетичког система ако важи  $f(c^*) = 0$ . А кажемо да је позитивни еквилибријум ако је еквилибријум у  $\mathbb{R}_+^{\mathcal{S}}$

Масени кинетички реакциони систем функција поприма следећи облик:

$$f(c) := \sum_{\mathcal{R}} k_{y \rightarrow y'} c^y (y' - y).$$

Пошто функција представља први извод по времену уводимо нову нотацију и као резултат добијамо тражену диференцијалну једначину.

$$\dot{c} = f(c),$$

За кинетички систем диференцијална једначина се записује на следећи начин:

$$\dot{c} = \sum_{\mathcal{R}} \mathcal{K}_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y),$$

док се за масени кинетички реакциони систем диференцијална једначина записује на следећи начин:

$$\dot{c} = \sum_{\mathcal{R}} k_{y \rightarrow y'} c^{\nu} (y' - y),$$

У следећим дефиницијама бавићемо се неким својствима кинетичких система и показати да диференцијалне једначине зависе и од структуре мреже то јест од стехиометрије.

Дефиниција 3.8: Стехиометријски потпростор за мрежу реакција  $\{\varphi, \beta, R\}$  је линеарни потпростор  $S \subset \mathbb{R}^{\mathcal{S}}$  дефинисан као:

$$S := \text{span}\{y' - y \in \mathbb{R}^{\mathcal{S}} : y \rightarrow y' \in \mathcal{R}\}.$$

Дефиниција 3.9: Ранг реакционе мреже је ранг сета њених реакционих вектора. То јест за мрежу  $\{\varphi, \beta, R\}$  постоји ранг  $s$  ако постоји сет:

$$\{y' - y \in \mathbb{R}^{\mathcal{S}} : y \rightarrow y' \in \mathcal{R}\}$$

Ако у том сету постоји линеарно независни подсет који садржи  $s$  вектора, а не постоји такав који садржи  $s + 1$  вектор.

Илустроваћемо ову дефиницију на примеру који смо користили у претходном поглављу.

За тај систем вектори реакције су следећи:

$$\{2B - A, A - 2B, D - A - C, A + C - D, B + E - D, A + C - B - E\}$$

Док ће се потпростор, који је независан, састојати од 3 елемента, што значи да је његов ранг  $s$  једнак 3 ( $s = 3$ ).

$$\{2B - A, A + C - D, B + E - D\}$$

Дефиниција 3.10: Нека је  $\{\varphi, \beta, R\}$  реакциона мрежа и нека је  $S \subset R^\varphi$  стехиометријски потпростор. Кажемо да су два вектора  $c$  и  $c' \in \overline{R_+^\varphi}$  стехиометријски компатибилна ако  $c' - c$  лежи у  $S$ . Стехиометријска компатибилност тачније представља релацију еквиваленције која дели наведени скуп на класе еквиваленције. Одговарајуће стехиометријске класе добијамо померањем  $S$  додавањем на њега вектор  $c^0$ .

Илустроваћемо ове дефиниције помоћу неколико примера.

Пример 3.1: Узећемо једноставну реакцију  $A \rightleftharpoons 2B$  и демонстрирати дефиниције.

За ову мрежу важиће  $\varphi = \{A, B\}$  и реакциони вектори су  $\{A - 2B, 2B - A\} \subset R^\varphi$

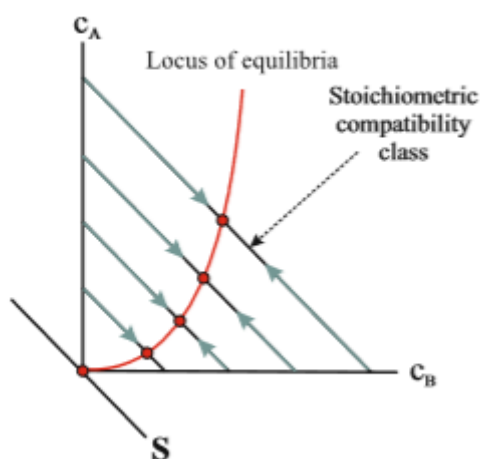
Док ће ранг мреже бити једнак 1, што ће значити да ће стехиометријски потпростор  $S$  бити једнодимензионалан.

По већ познатом поступку можемо саставити диференцијалне једначине за систем и претпоставићемо да је у питању масени кинетички систем.

$$\begin{aligned} \dot{c}_A &= k_{2B \rightarrow A}(c_B)^2 - k_{A \rightarrow 2B}c_A \\ \dot{c}_B &= 2k_{A \rightarrow 2B}c_A - 2k_{2B \rightarrow A}(c_B)^2. \end{aligned}$$

Пошто нас интересују тачке еквилибријума можемо извести и одговарајућу формулу, а то су тачке у којима је први извод једнак нули.

$$c_A = \frac{k_{2B \rightarrow A}}{k_{A \rightarrow 2B}}(c_B)^2.$$



Слика 3.1: Графички приказ класа еквиваленција за наведени пример

Дефиниција 3.11: Реакциона мрежа  $\{\varphi, \beta, R\}$  има позитивно зависне реакционе векторе ако постоји скуп позитивних бројева  $\{\alpha_{y \rightarrow y'}\}_{y \rightarrow y' \in R}$  такав да важи:

$$\sum_{y \rightarrow y'} \alpha_{y \rightarrow y'}(y' - y) = 0.$$

## 4

## Структура мрежа хемијских реакција

У претходном поглављу бавили смо се неким основним појмовима мрежа хемијских реакција и дефинисали их, али да бисмо боље разумели реакционе мреже потребно је да наведемо и дефинишемо неке појмове који се односе на њихову структуру који ће нам бити кључни за разумевање теорема у наредним поглављима.

Дефиниција 4.1: Кажемо да су два комплекса  $y \in \beta$  и  $y' \in \beta$  директно повезана ако важи један од услова  $y \rightarrow y'$  или  $y' \rightarrow y$ . Ако су  $y$  и  $y'$  директно повезани то бележимо на следећи начин  $y \leftrightarrow y'$ . Кажемо да су два комплекса повезана ако је задовољен неки од следећих услова:

(i)  $y = y'$ ;

(ii)  $y \leftrightarrow y'$ ;

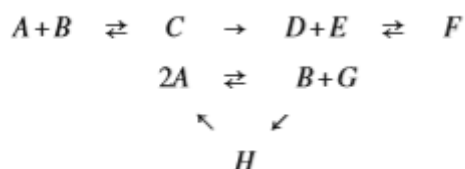
(iii) Ако постоји низ комплекса  $y(1), y(2), \dots, y(k)$  такви да задовољавају:

$$y \leftrightarrow y(1) \leftrightarrow y(2) \leftrightarrow \dots \leftrightarrow y(k) \leftrightarrow y'$$

Означавамо да су два комплекса повезана следећом ознаком  $y \sim y'$ . Релација еквиваленције  $\sim$  врши поделу скупа на класе еквиваленције. Симболом  $l$  означавамо број класа повезаности у некој реакционој мрежи.

Ову дефиницију илустроваћемо коришћењем једноставног примера.

*Пример 4.1:*



Можемо приметити да се ова мрежа састоји од два дистинктивно различита дела, који у ствари представљају класе повезаности. Те класе повезаности су:

1.  $\{A+B, C, D+E, F\}$

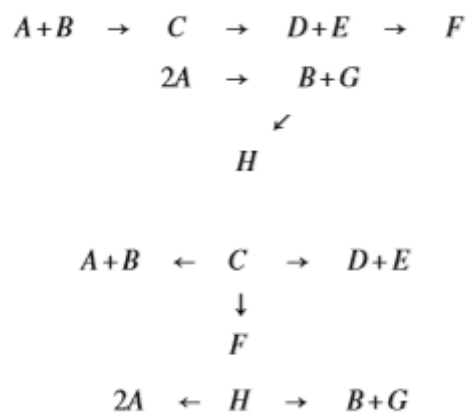
2.  $\{2A, B+G, H\}$

Такође на овом примеру можемо илустровати и када кажемо да су два комплекса повезана. На примеру реакције  $2A \rightleftharpoons B + G$ , то би изгледало овако  $2A \leftrightarrow B + G$ .

Сада користећи нама већ познату дефиницију 3.9 из прошлог поглавља ћемо, користећи пример, илустровати још нека својства мрежа хемијских реакција везаних за њихову структуру.

Ако упоредимо прву и другу мрежу у овом примеру лако можемо уочити да оне имају исти ранг, док је мало теже уочити да оне имају исти ранг као и трећа мрежа реакција.

Одатле можемо закључити да две реакционе мреже које имају исте комплексе и исте класе повезаности имају и исти ранг. Чак обе мреже имају исти стехиометријски потпростор. Тачније ранг реакционе мреже је потпуно независан од начина на који реакционе стрелице повезују комплексе у оквиру неке одређене класе повезаности. Дакле једини утицај реакционих стрелица на ранг реакционе мреже је само начин на који је оне деле на класе повезаности. Коришћењем овог правила можемо израчуати ранг једноставније треће мреже у овом примеру да бисмо утврдили ранг компликованије прве мреже у овом примеру. Пошто видимо да су сви од 5 реакционих вектора линеарно независни можемо закључити да је ранг све 3 мреже једнак 5.



*Дефиниција 4.2:* Дефицијенцију  $\delta$  реакционе мреже са  $n$  комплекса,  $l$  класа повезаности и ранга  $s$  дефинишемо на следећи начин:

$$\delta := n - l - s$$

За три претходно наведене мреже вредности параметара који утичу на дефицијенцију су ( $n=7$ ,  $l=2$ ,  $s=5$ ), дефицијенција овог система једнака 0. У четвртој наведеној мрежи је другачија ситуација, њени параметри су ( $n=5$ ,  $l=2$ ,  $s=2$ ), што значи да је њена дефицијенција једнака 1.

Важно је напоменути да дефицијенција није мера величине мреже, наине мрежа се може састојати од стотина реакција али и даље имати дефицијенцију једнаку 0.

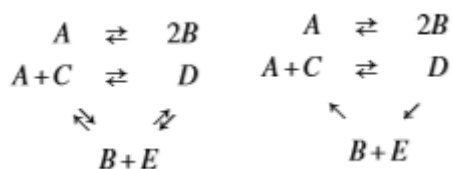
Пошто смо раније закључили да две мреже које имају исте комплексе и исте класе повезаности имају и исти ранг, можемо закључити да исто важи и за дефицијенцију. Дакле исто као и ранг дефицијенција не зависи од тога на који начин стрелице повезују комплексе у одређеним класама повезаности.

Дефицијенција је један од најважнијих појмова ове теорије и детаљно ћемо се бавити њом у виду теорема које су кључне за ову теорију у наредним поглављима.

До сада реверзибилност реакција није играла никакву улогу у нашој теорији, али ћемо сада помоћу неколико дефиниција дефинисати када је реакциона мрежа реверзибилна.

Дефиниција 4.3: Кажемо да је реакциона мрежа  $\{ \varphi, \beta, R \}$  реверзбилна ако је релација „реагује ка” симетрична у скупу  $R$ , то јест да је  $y' \rightarrow y$  члан скупа  $R$  само ако је  $y \rightarrow y'$  члан скупа  $R$ .

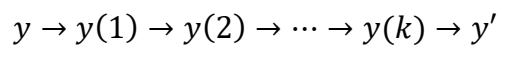
У хемијском смислу то би значило да је мрежа реверзбилна само ако је свака реакција у њој реверзбилна. Због тога прва наведена мрежа јесте реверзбилна, док друга није иако су веома сличне, то јест имају идентичне комплексе повезане на идентичан начин, али нису све реакционе стрелице реверзбилне.



Међутим друга мрежа показује неке знаке реверзбилности, и због тога кажемо да је таква мрежа слабо реверзбилна, а када је мрежа слабо реверзбилна ћемо прецизније дефинисати.

Дефиниција 4.4: Кажемо да комплекс  $y \in \beta$  „ултимативно реагује ка” комплексу  $y' \in \beta$  ако је задовољен неки од следећих услова:

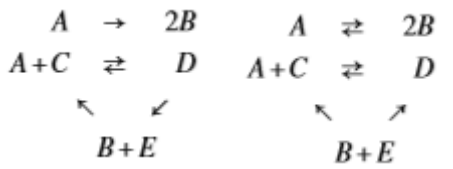
- (i)  $y = y'$ ;
- (ii)  $y \rightarrow y'$ ;
- (iii) Ако постоји низ комплекса  $y(1), y(2), \dots, y(k)$  такви да задовољавају:



Тада ако у ултимативно реагује ка  $y'$  пишемо  $y \Rightarrow y'$ .

Дефиниција 4.5: Реакциона мрежа  $\{ \varphi, \beta, R \}$  је слабо реверзбилна ако је релација „ултимативно реагује ка” симетрична у њеном случају, то јест важи  $y' \Rightarrow y$  само ако важи  $y \Rightarrow y'$ .

Пример 4.4: Коришћењем овог примера ћемо илустровати колико разлике између мреже која је слабо реверзбилна и оне која то није могу бити суптилне



Иако су веома сличне мрежама из прошлог примера ниједна од њих није слабо реверзбилна, прва зато што реакција у првој класи повезаности није реверзбилна, док друга није зато што ниједна стрелица није усмерена ка комплексу  $B + E$  већ су обе усмерене у смеру од њега.

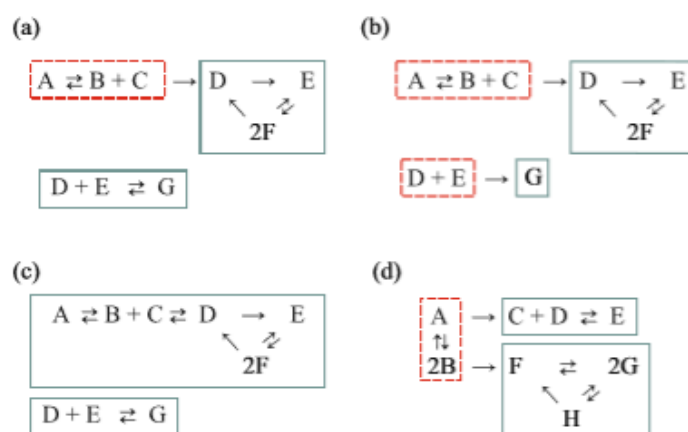
Доста хемичара сматра да би свака реакциона мрежа требала да се сматра реверзбилном, међутим тада не бисмо могли да дођемо до доста закључака које ћемо моћи да стекнемо коришћењем теорема које ћемо навести у наредним поглављима.



Такође свака мрежа која је реверзибилна је у исто време слабо реверзибилна што значи да ће велики број мрежа и даље задовољавати услове теорема у наредним поглављима.

Подела реакционих мрежа на класе повезаности нам је јако корисна, али непотпуна зато што она игнорише начин на који су комплекси повезани стрелицама и како су те стрелице усмерене, па зато уводимо неке појмове који ће попунити ту празнину.

Дефиниција 4.6: Два комплекса  $y \in \beta$  и  $y' \in \beta$  су снажно повезана ако важи  $y \Rightarrow y'$  и  $y' \Rightarrow y$ , то јест ако оба реагују ултимативно један ка другом. Ако су  $y$  и  $y'$  снажно повезани то пишемо на следећи начин  $y \approx y'$ . Релација еквиваленције  $\approx$  проузрокује поделу скупа  $\phi$  на класе еквиваленције које називамо класе снажне повезаности.



Слика 4.1: Приказ неких снажних и терминално снажних класа повезаности (неиспрекиданим линијама су означене терминално снажне класе повезаности, а испрекидним само снажне)

Такође важи да је свака класа снажне повезаности подскуп класе повезаности.

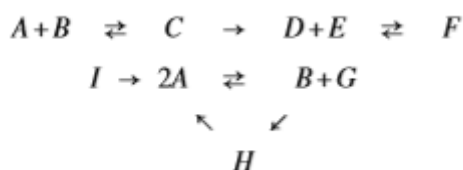
Дефиниција 4.7: Кажемо да је класа снажне повезаности  $A$  терминална ако важи да ниједан комплекс из  $A$  не реагује ни са једним комплексом који не припада  $A$ , то јест ако  $y \in A$  и важи  $y \rightarrow y'$  тада важи да  $y'$  припада  $A$ . Са симболом  $t$  означаваћемо број терминално снажних класа у реакционој мрежи.

Некад ће нам бити важно да посматрамо шта се дешава са реакционом мрежом ако из ње избацимо неку везу, што ћемо демонстрирати на примеру и увођењем нових дефиниција.

Дефиниција 4.8: Кажемо да је нека веза у реакционој мрежи прекидна, ако укидањем директне везе  $y \leftrightarrow y'$  из реакционе мреже оставља та два комплекса неповезаним.

На следећем примеру илустроваћемо које везе су прекидне, а које нису.

Пример 4.5:

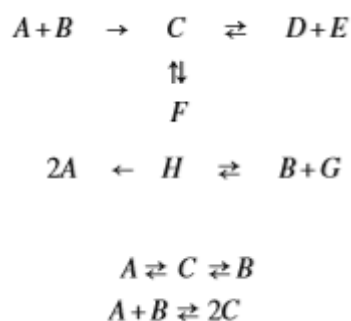


У наведеном примеру следеће везе су прекидне:  $A + B \leftrightarrow C$ ,  $C \leftrightarrow D + E$ ,  $D + E \leftrightarrow F$  и  $I \leftrightarrow 2A$ , док следеће везе нису прекидне:  $2A \leftrightarrow B + G$ ,  $B + G \leftrightarrow H$ ,  $H \leftrightarrow 2A$ .

У следећој дефиницији приметимо да у реакционим мрежама снажне класе повезаности чије су директне везе све прекидне, имају изузетно интересантна и корисна својства.

Дефиниција 4.9: Кажемо да је класа повезаности у реакционој мрежи дрволика ако је свака директна веза која повезује два комплекса у тој класи прекидна. Кажемо да је реакциона мрежа шумолика ако је свака њена класа повезаности дрволика.

*Пример 4.6:*



У овом примеру наводимо две мреже које су обе шумолике. Напомињемо и да је у прошлом примеру прва по реду класа повезаности дрволика. Такође можемо приметити и да је свака шумолика слабо реверзибилна мрежа такође и реверзибилна.

## 5

### Теорема нулте дефицијенције

У овом поглављу бавићемо се једном од кључних теорема ове области математике, која се бави изузетно важним системима хемијских реакција чија је вредност дефицијенције једнака 0. Ови системи, као што смо раније напоменули, иако имају дефицијенцију једнаку нули могу се састојати од стотина реакција што чини решавање њихових диференцијалних једначина изузетно захтевним изазовом, али ове теореме ће нам олакшати тај посао.

Теорема 5.1 (Теорема нулте дефицијенције): Нека је  $\{\varphi, \beta, R\}$  мрежа хемијских реакција чија је дефицијенција 0:

(i) Ако мрежа није слабо реверзибилна, тада за насумичну кинетику  $K$ , диференцијалне једначине кинетичког система  $\{\varphi, \beta, R, K\}$  не могу довести до позитивног еквилибријума као ни до цикличне композицијске трајекторије која садржи композицију у којој су вредности концентрација свих хемијских врста позитивне.

(ii) Ако је мрежа слабо реверзибилна (у посебном случају ако је реверзибилна) и кинетика система је масена, тада, без обзира на вредности константи реакција, диференцијалне једначине система имају следећа својства: У оквиру сваке позитивне стехиометријске класе компатибилности постоји тачно један еквилибријум, тај еквилибријум мора бити асимптотски стабилан и не може постојати нетривијална циклична композицијска трајекторија по којој су вредности концентрација свих хемијских врста позитивне.

Доказ теореме нулте дефицијенције:

Доказ ставке (i):

Лема 5.1: Да би систем диференцијалних једначина неке реакционе мреже проузроковао позитивни еквилибријум или цикличну композицијску трајекторију која пролази кроз позитивну композицију, потребно је да реакциони вектори реакционе мреже буду позитивно зависни.

Лема 5.2: Нека је  $\{\varphi, \beta, R\}$  реакциона мрежа чија је дефицијенција једнака 0. Тада постоји  $\alpha \in R_+^R$  које задовољава:

$$\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} \alpha_{y \rightarrow y'} (y' - y) = 0$$

Ако и само ако је реакциона мрежа слабо реверзибилна.

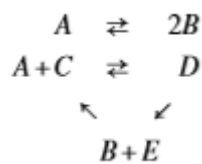
На основу леме 5.1 закључујемо да за је за испуњавање неке од ове две последице првог услова теореме потребно да реакциони вектори буду позитивно зависни, односно

да постоје позитивне вредности  $\alpha$  као у лемми 5.2, што је могуће само ако је мрежа слабо реверзибилна.

За доказивање друге ставке ове теореме потребно је увести велик број појмова који су комплексни, а нама нису потребни за даље посматрање реакционих мрежа, па због тога изостављамо тај доказ.

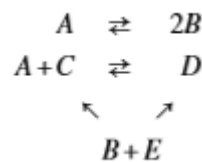
Сада ћемо показати како ова теорема функционише у пракси користећи неке конкретне примере.

*Пример 5.1:* Прво ћемо се бавити примером који смо већ спомињали у другом поглављу, али сада користећи знање из теорема и дефиниција можемо стећи неке закључке који нам олакшавају решавање диференцијалних једначина.



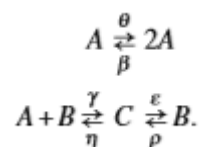
Сада можемо закључити да је мрежа слабо реверзибилна, а као што смо у претходном поглављу већ израчунали њена дефицијенција једнака је 0. Дакле можемо на њега применити други случај теореме нулте дефицијенције. Сада релативно једноставно можемо дати одговоре на питања на која нам је било тешко да одговоримо у другој глави, чак нам није ни потребно да знамо вредности константи реакција.

*Пример 5.2:* Овај пример је веома сличан претходном једина разлика је у томе што овај систем није слабо реверзибилан док је његова дефицијенција такође једнака 0.



Дакле због наведених својстава ове мреже, на њу можемо применити први део теореме нулте дефицијенције, дакле за ову мрежу не постоји позитивни еквилибријум.

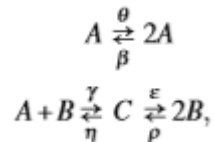
*Пример 5.3 :* Сада ћемо се бавити такозваном Еделстиновом мрежом и једном мрежом веома сличној њој, а Еделстинова мрежа изгледа овако:



Диференцијалне једначине које проузрокује гласе:

$$\begin{aligned} \dot{c}_A &= \theta c_A - \beta c_A^2 - \gamma c_A c_B + \eta c_C \\ \dot{c}_B &= -\gamma c_A c_B + (\eta + \epsilon) c_C - \rho c_B \\ \dot{c}_C &= \gamma c_A c_B - (\eta + \epsilon) c_C + \rho c_B. \end{aligned}$$

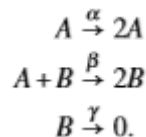
Ова реакциона мрежа је реверзибилна, међутим вредност њене дефицијенције једнака је 1 ( $n = 5, l = 2, s = 2$ ). Ако мало изменимо ову реакциону мрежу то јест променимо коефицијент једног комплекса, тада добијамо следећу реакциону мрежу и диференцијалне једначине које она проузрокује:



$$\begin{aligned} \dot{c}_A &= \theta c_A - \beta c_A^2 - \gamma c_A c_B + \eta c_C \\ \dot{c}_B &= -\gamma c_A c_B + (\eta + 2\varepsilon) c_C - 2\rho c_B^2 \\ \dot{c}_C &= \gamma c_A c_B - (\eta + \varepsilon) c_C + \rho c_B^2. \end{aligned}$$

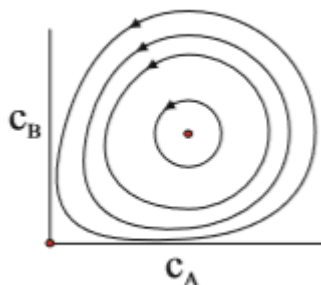
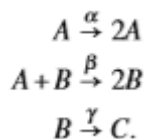
Сада смо добили реакциону мрежу чија је дефицијенција једнака 0 и можемо применити теорему нулте дефицијенције одакле закључујемо да реакциона мрежа проузрокује један позитивни екивилибријум који је асимптотски стабилан.

*Пример 5.4:* У овом примеру бавићемо се такозваним Лоткиним масеним системом чија реакциона мрежа и диференцијалне једначине гласе:



$$\begin{aligned} \dot{c}_A &= \alpha c_A - \beta c_A c_B \\ \dot{c}_B &= \beta c_A c_B - \gamma c_B. \end{aligned}$$

Међутим дефицијенција ове мреже једнака је 1 ( $n = 6, l = 3, s = 2$ ), зато да бисмо променили дефицијенцију тако да њена вредност буде једнака 0, ћемо променити последњу реакцију тако да у њој настаје производ C, док диференцијалне једначине остају исте, само што сад можемо применити теорему нулте дефицијенције.



Слика 5.1: Фазни дијаграм за Лоткин масени систем

Теорема нулте дефицијенције нам је веома значајна, међутим она не говори о другим својствима мрежа нулте дефицијенције која су нам веома важна, поготово зато што ће нам она бити потребна када се касније будемо бавили недегенерисаним мрежама. Због тога уводимо локалну верзију теореме нулте дефицијенције која се бави изводом реакционе функције.

Теорема 5.2 (Верзија теореме нулте дефицијенције са изводима): Нека је  $\{\varphi, \beta, R\}$  слабо реверзибилна реакциона мрежа дефицијенције 0, са стехиометријским потпростором  $S$ . Тада за било који одабир реакционих константи  $k \in R_+^R$  масени реакциони систем  $\{\varphi, \beta, R, k\}$  који настаје има следећа својства: ако је  $c^*$  позитивни еквилибријум тада извод  $df(c^*): S \rightarrow S$  у тачки  $c^*$  није једнак нули.

## 6

### Теорема прве дефицијенције

Сада, након што смо се бавили системима чија је вредност дефицијенције једнака нули, ћемо посматрати системе чија је вредност дефицијенције једнака јединици и показати да сва правила до чијих закључака смо дошли у претходном поглављу важе али са још већим уопштењем.

*Теорема 6.1 (Теорема прве дефицијенције):* Нека мрежа хемијских реакција  $\{\varphi, \beta, R\}$  има  $l$  класа повезаности, од којих свака садржи тачно једну терминално јаку класу повезаности. Такође нека дефицијенција целе мреже хемијских реакција као и дефицијенције свих појединачних класа повезаности задовољавају следеће услове:

$$(i) \delta_{\theta} \leq 1, \quad \theta = 1, 2, \dots, \ell$$

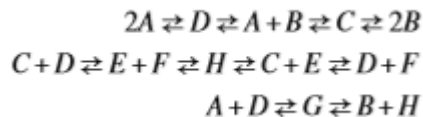
$$(ii) \sum_{\theta=1}^{\ell} \delta_{\theta} = \delta$$

Тада ако за одређено  $k \in R_+^R$  масени кинетички реакциони систем  $\{\varphi, \beta, R, k\}$  проузрокује позитивни еквилибријум, тада свака позитивна стехиометријска класа компатибилности садржи тачно један еквилибријум, а у сваком позитивном еквилибријуму извод функције хемијске реакције није једнак нули. Ако је мрежа слабо реверзибилна тада за свако  $k \in R_+^R$  масени кинетички реакциони систем  $\{\varphi, \beta, R, k\}$  проузрокује позитивни еквилибријум.

Доказ теореме прве дефицијенције је изузетно комплексан и захтева познавања великог броја одређених појмова који нам нису кључни за даље посматрање реакционих мрежа, те се из тог разлога нећемо бавити доказом ове теореме.

Да бисмо видели како ова теорема функционише у пракси као и када је адекватно користити ову теорему, а када теорему нулте дефицијенције посматраћемо неколико примера.

*Пример 6.1:* Посматраћемо ову реакциону мрежу која се састоји од 8 различитих хемијских врста и 20 реакција, такође ћемо исписати све њене диференцијалне једначине да бисмо увидели коју теорему је адекватно применити.



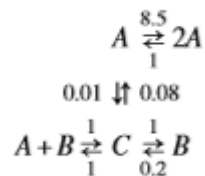
Када у овај систем уведемо масену кинетику, као резултат добијамо систем од осам нелинеарних диференцијалних једначина са 20 константи реакција које су нумерисане по редоследу по којем се појављују у реакционој схеми.

$$\begin{aligned}
\dot{c}_A &= -2k_1c_A^2 + k_6c_C + k_{18}c_G + (k_3 + 2k_2)c_D - (k_5 + k_4)c_{ACB} - k_{17}c_{ACD} \\
\dot{c}_B &= -2k_8c_B^2 + (2k_7 + k_6)c_C + k_{19}c_G + k_3c_D - (k_5 + k_4)c_{ACB} - k_{20}c_{BCH} \\
\dot{c}_C &= k_8c_B^2 - (k_6 + k_7)c_C + k_5c_{ACB} + k_{10}c_{ECF} - k_9c_{CCD} + k_{16}c_{DCF} \\
&\quad - (k_{14} + k_{15})c_{CCE} + k_{13}c_H \\
\dot{c}_D &= k_1c_A^2 + k_{18}c_G - (k_3 + k_2)c_D + k_4c_{ACB} + k_{10}c_{ECF} - k_9c_{CCD} \\
&\quad - k_{17}c_{ACD} - k_{16}c_{DCF} + k_{15}c_{CCE} \\
\dot{c}_E &= -(k_{10} + k_{11})c_{ECF} + k_9c_{CCD} + k_{16}c_{DCF} - (k_{14} + k_{15})c_{CCE} + (k_{13} + k_{12})c_H \\
\dot{c}_F &= -(k_{10} + k_{11})c_{ECF} + k_9c_{CCD} - k_{16}c_{DCF} + k_{15}c_{CCE} + k_{12}c_H \\
\dot{c}_G &= -(k_{18} + k_{19})c_G + k_{20}c_{BCH} + k_{17}c_{ACD} \\
\dot{c}_H &= k_{19}c_G + k_{11}c_{ECF} - k_{20}c_{BCH} + k_{14}c_{CCE} - (k_{13} + k_{12})c_H
\end{aligned}$$

Задатак је утврдити да ли можемо наћи позитивне вредности реакционих константи тако да постоје два различита стехиометријски компатибилна позитивна еквилибријума. Решавање овог проблема, у случају овог примера, би било изузетно тешко ако бисмо кренули да конвенционалним методама решавамо овај систем диференцијалних једначина, а камоли неке комплексније биохемијске реакционе мреже које се могу састојати од хиљада једињења. Међутим применом теореме прве дефицијенције до одговора на ово питање долазимо скоро тренутно. Три јасно раздвојене класе повезаности редом имају вредности дефицијенције које су једнаке 1, 1 и 0 што задовољава део (i) теореме, док је дефицијенција целе мреже једнака 2 што задовољава део (ii) теореме. Тада коришћењем теореме прве дефицијенције можемо закључити да свака позитивна стехиометријска класа повезаности садржи тачно један еквилибријум, независно од тога које позитивне вредности свака од реакционих константи узима.

Логично је препоставити да за сваку слабо реверзибилну реакциону мрежу која задовољава услове теореме прве дефицијенције, да тада важе и сви услови теореме нулте дефицијенције који се односе на слабо реверзибилне масене системе. То јест да за све вредности константи реакција постоје јединствени еквилибријуми у оквиру позитивних стехиометријских класа компатибилности као и да не постоји нестабилни позитивни еквилибријум и композиција цикличне трајекторије. Тачније ниједан од ових закључака не мора да важи, а то ћемо приказати контрапримером.

*Пример 6.2:*

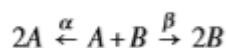


Наведена масена реакциона мрежа задовољава све услове теореме прве дефицијенције: вредност њене дефицијенције је једнака 1 и постоји само једна класа повезаности која је уједно и класа снажне повезаности. У овом случају теорема прве дефицијенције каже нам да постоји тачно један недегенерисани позитивни еквилибријум, међутим то није случај, постоји један нестабилни еквилибријум и стабилни гранични циклус.



Сада ћемо помоћу три примера показати да је потребно да сва три услова теореме прве дефицијенције буду задовољена да би она важила, тако што ћемо у сваком од примера илустровати шта се догађа када један од услова није задовољен.

*Пример 6.3* (Није задовољен услов  $t = 1$ ): Вредност дефицијенције мреже као и њене једине класе повезаности је 1 ( $n = 3, l = 1, s = 1$ ), што значи да су прва два услова теореме задовољена. Међутим та једина класа повезаности садржи две терминално снажне класе повезаности што значи да трећи услов није задовољен, зато што свака класа повезаности не би требала да садржи више од једне терминалне класе повезаности. Ако су реакционе константе у примеру једнаке тада има бесконачно стања еквилибријума одакле закључујемо да је овај услов неопходан.



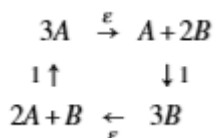
$$c_A = (\alpha - \beta)c_A c_B$$

$$c_B = (\beta - \alpha)c_A c_B$$

*Пример 6.4* (Није задовољен први услов теореме):

Масене диференцијалне једначине ове реакционе мреже проузрокују 3 еквилибријума у свакој позитивној стехиометријској класи компатибилности када је вредност константе реакције мања од  $1/6$ .

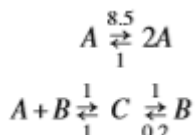
Ова мрежа има само једну класу повезаности што значи да је други услов задовољен, такође је и трећи услов задовољен. Међутим дефицијенција ове реакционе мреже је једнака 2 ( $n = 4, l = 1, s = 1$ ). Дакле можемо закључити да је први услов кључан за ову теорему и да дефицијенција у том услову не може бити већа од један.



*Пример 6.5* (Није задовољен други услов теореме):

За ову мрежу хемијских реакција за наведене вредности константи хемијских реакција у неким позитивним стехиометријским класама компатибилности постоје три стања еквилибријума, а постоје и неке од тих класа у којима је вредност извода функције реакције јединствена што значи да не важе закључци које смо стекли у теорему прве дефицијенције.

У случају ове мреже задовољен је трећи услов теореме прве дефицијенције. Такође свака од класа повезаности има вредност дефицијенције која је једнака нула што значи да је и први услов теореме задовољен. Међутим дефицијенција целе мреже је једнака 1 одакле закључујемо да теорема прве дефицијенције не важи ако други услов није задовољен.



Сада када смо се мало боље упознали са теоремом прве дефицијенције и начином на који она функционише бавићемо се неким алгоритмима који нам помажу да лакше утврдимо када се ова теорема може применити.

Морамо разумети да теорема прве дефицијенције као теорема нулте дефицијенције проузрокује тврдње које су веома свеобухватне, то јест да ако услови важе за једну мрежу тада важе и за остале мреже тог типа, а самим тим прелази преко неких финијих детаља реакционих мрежа. Зато што начини на које су једињења повезана у реакцијама, не утиче на дефицијенцију целе мреже, ни на дефицијенцију појединачних класа повезаности.

На пример за мреже које крше другу ставку теореме прве дефицијенције, а самим тим и теорему нулте дефицијенције не можемо применити толико широка правила. Примера ради погледајмо ове три једноставне реакционе мреже приказане у табели. Све три мреже имају дефицијенцију једнаку 1, док свака од њихових класа има дефицијенцију једнаку 0, што значи да је за све њих прекршена друга ставка теореме прве дефицијенције.

Network	Multiple Equilibria?
1. $A + B \rightleftharpoons 2A$ $A \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons B$	No
2. $2A + B \rightleftharpoons 3A$ $A \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons B$	Yes
3. $2A + B \rightleftharpoons 3A$ $0 \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B$	No

Слика 6.1: Приказ реакционих мрежа дефицијенције 1 и њихове способности да проузрокују више еквилибријума

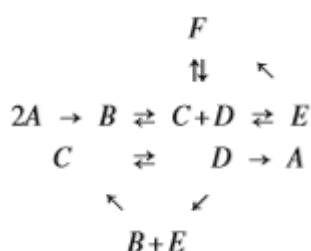
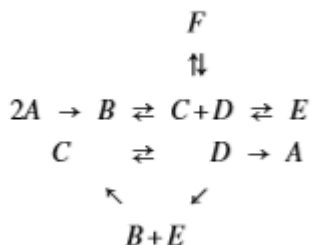
Као што можемо видети из табеле иако се све три мреже разликују по изузетно малим разликама, и даље једна од њих може проузроковати више од једног позитивног еквилибријума, што значи да би ова теорија била комплетнија не може се само заснивати на дефицијенцијама мрежа већ се морају посматрати и ситнији детаљи мрежа.

Зато уводимо алгоритам који нам помаже да утврдимо за мрежу чија је дефицијенција једнака 1, а не задовољава други услов теореме прве дефицијенције, помоћу којег прецизно можемо утврдити да ли дата реакциона мрежа проузрокује више позитивних еквилибријума или само један.

Зато уводимо појам регуларне мреже која мора да задовољава три једноставна услова да би се могла назвати истом. Њени реакциони вектори морају бити позитивно зависни, затим свака класа повезаности не сме садржати више од једне терминално снажне класе повезаности и последње свака директна веза између два терминална комплекса мора бити прекидна.

Пример 6.6: На примеру две веома сличне реакционе мреже приказаћемо како мале разлике могу утицати на регуларност мреже

Прва мрежа наведена у примеру задовољава последњи услов док га друга мрежа не задовољава, зато што директна веза која повезује комплексе Е и F није прекидна.



Овај алгоритам примењујемо на следећи начин: за мрежу  $\{\varphi, \beta, R\}$  свакој врсти  $s \in \varphi$  додељујемо реалну променљиву  $\mu_s$ . Такође уводимо векторску променљиву  $\mu \in R^\varphi$ , а за сваки комплекс  $u \in \beta$  уводимо линеарну комбинацију  $u \cdot \mu$ . Применом ових правила добијамо скуп линеарних комбинација за реакционе мреже које смо посматрали у претходној табели:

$$\{2\mu_A + \mu_B, 3\mu_A, \mu_A, 0, \mu_B\}.$$

Сада када смо саставили скуп линеарних комбинација вектора, можемо саставити системе линеарних једначина и неједначина за сваку од приказаних реакционих мрежа, а њиховим решавањем долазимо до закључка о постојању више позитивних еквилибријума. Систем састављамо тако што кренемо редом од једне реакције мреже(углавном од последње) и редом пратимо ток реакције, где сваки комплекс замењујемо одговарајућим векторима, а сваку стрелицу неким од знакова неједнакости или једнакости. Када завршимо са једном реакцијом прелазимо на горњу реакцију и настављамо поступак. Ако добијемо вредности које реалних бројева које задовољавају системе неједначина, тада закључујемо да постоји више позитивних еквилибријума. Овај опис алгоритма прве дефицијенције је поприлично груб али и задовољавајућ, са обзиром на то да је проучавање овог алгоритма обимна област сама по себи. У следећој табели наводимо резултате за проучаване три реакционе мреже.

Network	Inequality Systems	Comment
1. $A + B \rightleftharpoons 2A$ $A \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons B$	(a) $\mu_A > 0 > \mu_B > 2\mu_A > \mu_A + \mu_B$ (b) $\mu_B > 0 > \mu_A > \mu_A + \mu_B > 2\mu_A$	No solution for (a) or (b) Multiple equilibria impossible
2. $2A + B \rightleftharpoons 3A$ $A \rightleftharpoons 0 \rightleftharpoons B$	(a) $\mu_A > 0 > \mu_B > 3\mu_A > 2\mu_A + \mu_B$ (b) $\mu_B > 0 > \mu_A > 2\mu_A + \mu_B > 3\mu_A$	No solution for (a) Solution for (b): $\mu_A = -2, \mu_B = 1$
3. $2A + B \rightleftharpoons 3A$ $0 \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B$	(a) $0 = \mu_A > \mu_B > 3\mu_A > 2\mu_A + \mu_B$ (b) $\mu_B > \mu_A = 0 > 2\mu_A + \mu_B > 3\mu_A$	No solution for (a) or (b) Multiple equilibria impossible

Слика 6.2. Приказ система неједначина алгоритма прве дефицијенције за три претходно наведене реакционе мреже

## Конкордантне реакционе мреже

До сада смо се доста бавили појмом дефицијенције и закључцима које смо могли да стекнемо коришћењем овог појма. Међутим у овом поглављу ћемо се мало удаљити од појма дефицијенције и бавићемо се појмом конкорданције. Она представља структурну карактеристику реакционих мрежа која ће нам нарочито бити корисна када се у наредном поглављу будемо бавили реакционим графовима. Због особина које конкордантне мреже проузрокују моћи ћемо да дођемо до веома важних закључака у овом поглављу.

Међутим зато што је овај део теорије реакционих мрежа доста више технички настројен, ми ћемо у овом поглављу само навести дефиниције које су нам потребне за даљи рад са реакционим мрежама, прецизније са реакционим графовима. Улажење у основу иза ових дефиниција било би изузетно компликовано, а и није претерано важно за наше даље бављење овом теоријом. Због тога ће читалац у следећем поглављу на примерима реакционих графова у пракси моћи да види појмове из ових дефиниција.

Дефиниција 7.1: Кажемо да је реакциона мрежа са скупом  $\varphi$  потпуно отворена ако за свако  $s \in \varphi$  постоји реакција таква да  $s \rightarrow 0$ .

Дефиниција 7.2: Потпуно отворена екстензија реакционе мреже скупа  $\varphi$  представља реакциону мрежу коју добијамо додавањем реакција типа  $s \rightarrow 0$ ,  $s \in \varphi$  које нису биле присутне у првобитној мрежи.

За следећу дефиницију потребно је да објаснимо неколико термина :

$supp$  – скуп хемијских врста у саставу неког комплекса

$$L: R^R \rightarrow S$$

$$L\alpha = \sum_{y \rightarrow y' \in R} \alpha_{y \rightarrow y'} (y' - y)$$

$kerL$  – скуп вектора  $\alpha \in R^R$  таквих да важи  $L\alpha = 0$ .

Дефиниција 7.3: Кажемо да је реакциона мрежа  $\{\varphi, \beta, R\}$  дискордантна ако постоји  $\alpha \in kerL$  и различито од нуле  $\sigma \in S$ , која има следећа својства:

(i) За свако  $y \rightarrow y'$  такво да  $\alpha_{y \rightarrow y'} \neq 0$ ,  $supp$  у садржи врсту  $s \in \varphi$  за коју важи  $sgn\sigma_s = sgn\alpha_{y \rightarrow y'}$ .

(ii) За свако  $y \rightarrow y'$  такво да  $\alpha_{y \rightarrow y'} \neq 0$ , или је  $\sigma_s = 0$  за свако  $s \in supp$ , или  $supp$  садржи врсте  $s$  и  $s'$   $sgn\sigma_s = -sgn\sigma_{s'}$  оба нису једнака 0.

Дефиниција 7.4: Дискорданца реакционе мреже  $\{\varphi, \beta, R\}$  представља пар  $\{\alpha, \sigma\}$  где је  $\alpha \in kerL$  и  $\sigma$  члан стехиометријског потпростора различит од нуле, који задовољава услове дефиниције 7.3.

Дефиниција 7.5: Кажемо да је кинетика  $K$  реакционе мреже  $\{\varphi, \beta, R\}$  слабо монотона ако за било који пар композиција  $c^*$  и  $c^{**}$ , за сваку реакцију  $y \rightarrow y' \in R$  такву да  $\text{supp } y \subset \text{supp } c^*$  and  $\text{supp } y \subset \text{supp } c^{**}$  важе следеће импликације:

(i)  $Ky \rightarrow y' (c^{**}) > Ky \rightarrow y' (c^*) \Rightarrow$  постоји врста  $s \in \text{supp } y$  таква да  $c^{**}_s > c^*_s$ .

(ii)  $Ky \rightarrow y' (c^{**}) = Ky \rightarrow y' (c^*) \Rightarrow c^{**}_s = c^*_s$  за све  $s \in \text{supp } y$  или постоје врсте  $s$  и  $s' \in \text{supp } y$  такве да  $c^{**}_s > c^*_s$  и  $c^{**}_{s'} < c^*_{s'}$ .

Кажемо да је кинетички систем  $\{\varphi, \beta, R, K\}$  слабо монотон, ако је и његова кинетика  $K$  слабо монотона.

Дефиниција 7.6: Кажемо да је реакциона мрежа недегенерисана ако за њу постоји бар једна диференцијабилно монотона кинетика таква да у некој позитивној композицији  $c^*$  извод функције реакције формирања хемијске врсте  $df(c^*): S \rightarrow S$  није једнак нули. У супротном кажемо да је мрежа дегенерисана.

Теорема 7.1: Свака мрежа која је дегенерисана је и дискордантна.

Теорема 7.2: Свака слабо реверзибилна мрежа је недегенерисана.

Теорема 7.3: Свака потпуно отворена мрежа је недегенерисана.

Теорема 7.4: Недегенерисана мрежа са потпуно отвореном конкордантном екстензијом је и сама конкордантна.

Дефиниција 7.7: Кажемо да је кинетика  $K$  реакционе мреже  $\{\varphi, \beta, R\}$  двосмерно слабо монотона, ако за сваки пар композиција  $c^*$  и  $c^{**}$ , за сваку реакцију  $y \rightarrow y' \in R$  такву да  $\text{supp } y \subset \text{supp } c^*$  and  $\text{supp } y \subset \text{supp } c^{**}$  важе следеће импликације:

(i)  $Ky \rightarrow y' (c^{**}) > Ky \rightarrow y' (c^*) \Rightarrow$  постоји врста  $s$  таква да важи  $\text{sgn}(c^{**}_s - c^*_s) = \text{sgn}(y - y')_s \neq 0$ .

(ii)  $Ky \rightarrow y' (c^{**}) = Ky \rightarrow y' (c^*) \Rightarrow c^{**}_s = c^*_s$ , за свако  $s \in \text{supp } y$  или постоје врсте  $s$  и  $s' \text{sgn}(c^{**}_s - c^*_s) = \text{sgn}(y - y')_s \neq 0$  и  $\text{sgn}(c^{**}_{s'} - c^*_{s'}) = -\text{sgn}(y - y')_{s'} \neq 0$ .

Дефиниција 7.8: Кажемо да је реакциона мрежа  $\{\varphi, \beta, R\}$  са стехиометријским потпростором  $S$  снажно конкордантна ако не постоји  $\alpha \in \ker L$  и различито од нуле  $\sigma \in S$ , која има следећа својства:

(i) За свако  $y \rightarrow y'$  такво да  $\alpha_{y \rightarrow y'} > 0$ , постоји врста  $s$  за коју важи  $\text{sgn } \sigma_s = \text{sgn}(y - y')_s \neq 0$ .

(ii) За свако  $y \rightarrow y'$  такво да  $\alpha_{y \rightarrow y'} < 0$ , постоји врста  $s$  за коју важи  $\text{sgn } \sigma_s = -\text{sgn}(y - y')_s \neq 0$ .

(iii) За свако  $y \rightarrow y'$  такво да  $\alpha_{y \rightarrow y'} = 0$ , или је  $\sigma_s = 0$  за свако  $s \in \text{supp } y$  или постоје врсте  $s$  и  $s' \text{sgn}(c^{**}_s - c^*_s) = \text{sgn}(y - y')_s \neq 0$  и  $\text{sgn}(c^{**}_{s'} - c^*_{s'}) = -\text{sgn}(y - y')_{s'} \neq 0$ .

Теорема 7.5: Мрежа која је снажно конкордантна је конкордантна.

Теорема 7.6: Недегенерисана мрежа снажном конкордантном потпуно отвореном екстензијом је снажно конкордантна. Слабо реверзибилна мрежа је снажно конкордантна ако је њена потпуно отворена екстензија конкордантна.

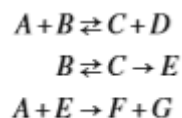
# 8

## Реакциони графови

Да бисмо се боље упознали са реакционим мрежама научићемо да цртамо њихове реакционе графове, који подсећају на графове који се користе у биохемијским истраживањима. Они нам омогућавају другачији угао посматрања питања везаних за реакционе мреже и помоћу њих можемо доћи до неких закључака који уопште нису очигледни. Такође бавићемо се и неким теоремама које се односе на реакционе графове.

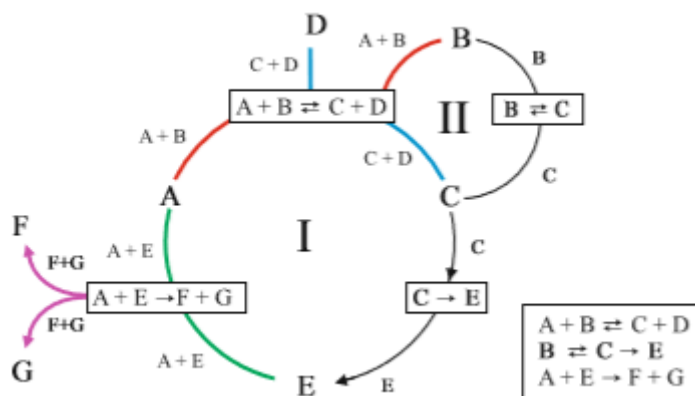
*Пример 8.1:*

Коришћењем ове релативно једноставне реакционе мреже показаћемо, у корацима, како се црта један реакциони граф.



Реакциони граф је граф који се састоји од две врсте тачака, од тачака хемијских врста и тачака реакција као и од ивица које их повезују на одређени начин. Свака хемијска врста има само једну тачку која представља ту хемијску врсту, иако се она можда појављује више пута у целој реакционој мрежи, слично важи и за реакционе тачке, осим што, ако је у питању реверзибилна реакција тада иста тачка представља обе реакције. Ако је у питању реакција у којој не настаје производ или обрнуто, она се не црта на графу.

Ивице графа се цртају тако да тачка хемијске врсте буде повезана са тачком реакције ако се у њој појављује, тада ту ивицу обележимо реакционим комплексом у којем се појављује та хемијска врста. На пример ивица на графу ове реакционе мреже која спаја хемијску врсту А са реакцијом  $A + B \rightleftharpoons C + D$  је обележена са  $A + B$ .



Слика 8.1: Реакциони граф за пример 8.1.

Такође уводимо појам ивице фиксираниг смера, а то су ивице које повезују тачку неповратне реакције или са производом реакције или са јединим реактантом. Овој врсти ивице се додељује смер на следећи начин: ако је у питању производ реакције онда је ивица усмерена од реакционе тачке ка тачки хемијске врсте, а ако је у питању једини реактант онда је ивица усмерена од тачке хемијске врсте ка тачки реакције.

У овом примеру приказано је неколико ивица фиксираниг смера, у реакцији  $A + E \rightarrow F + G$  присутне су две овакве ивице које су усмерене ка производима F и G, док су код реакције  $C \rightarrow E$  такође присутне две овакве ивице једна усмерена ка реакцији, а друга ка производу.

Да бисмо могли да се бавимо теоремама које се односе на реакционе графове и самим тим олакшали неке проблеме везане за реакционе мреже потребно је да обогатимо наш вокабулар новим појмовима везаним за реакционе мреже.

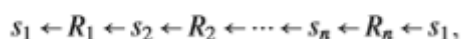
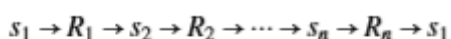
Дефиниција 8.1: Комплексни пар представља пар ивица који спаја тачке хемијских врста које су суседне у односу на исту реакциону тачку, које имају исту комплексну ознаку.

Ради лакшег уочавања ове ивице можемо обележити истом бојом. У претходном примеру, за реакцију  $A + E \rightarrow F + G$  комплексни пар би биле ивице означене зеленом бојом које су означене комплексном ознаком  $A + E$ .

Дефиниција 8.2: Кажемо да је циклус паран када у себи садржи паран број комплексних парова, док је циклус непаран ако садржи непаран број комплексних парова.

У претходном примеру циклус је паран зато што не садржи ни један комплексни пар док је циклус непаран зато што садржи само један комплексан пар.

Дефиниција 8.3: Кажемо да је циклус  $s_1R_1s_2R_2\dots s_nR_ns_1$  граф оријентабилан ако се његовим ивицама може доделити један од смерова:

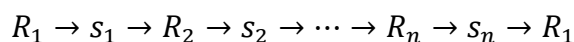


Дефиниција 8.4: У сваком реакционом графу свакој ивици можемо доделити стехиометријски коефицијент и то на следећи начин: стехиометријски коефицијент ивице која повезује тачку хемијске врсте са тачком реакције је у ствари стехиометријски коефицијент те врсте у тој реакцији.

На примеру реакције  $2A \rightarrow B + C$ , ивица која повезује врсту A са реакцијом имаће вредност стехиометријског коефицијента једнаку један. Када смо увели појам помоћу њега можемо дефинисати још један веома важан појам.

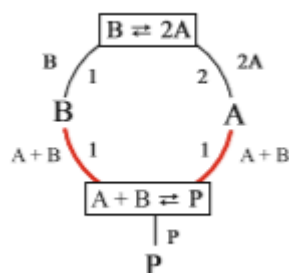
Дефиниција 8.5: За оријентисани циклус наведене оријентације, означимо стехиометријски коефицијент ивице која спаја хемијску врсту са реакцијом  $s \rightarrow R$  са  $e_s \rightarrow R$ , док ћемо стехиометријски коефицијент ивице која спаја хемијску врсту са реакцијом означити са  $f_R \rightarrow s$ , тада кажемо да је циклус стехиометријски експанзиван ако је следећа формула задовољена:





$$\frac{f_{R_1 \rightarrow s_1} f_{R_2 \rightarrow s_2} \dots f_{R_n \rightarrow s_n}}{e_{s_1 \rightarrow R_2} e_{s_2 \rightarrow R_3} \dots e_{s_n \rightarrow R_1}} > 1.$$

Наводимо пример реакционе мреже која се састоји од реакција  $A + B \rightleftharpoons P$  и  $B \rightleftharpoons 2A$ . Њен реакциони граф нема ивице фиксираниг смера, што значи да се циклус може оријентисати у било ком смеру, али сам у смеру казаљке на сату је циклус стехиометријски експанзиван, док у контрамеру није.

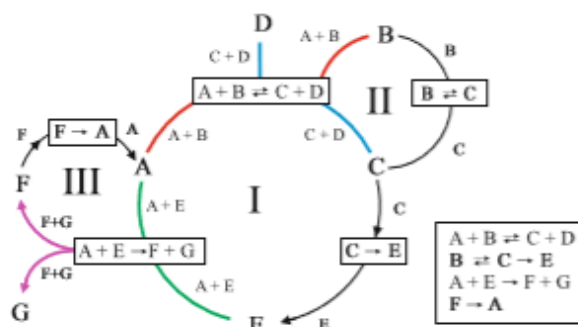


Слика 8.2: Реакциони граф за претходно наведену реакциону мрежу

**Дефиниција 8.6:** Под пресеком два циклуса подразумевамо подграф који се састоји од свих тачака и ивица које су заједничке за оба циклуса. Тај подграф се састоји од више повезаних компоненти. У тривијалном случају то ће наравно бити само једна тачка. Ако у питању није овај случај пресек ће бити такозвана путања која представља једну или више ивица које спајају различите тачке.

У претходном примеру циклуси I и II имају пресек у виду ивице која спаја тачку хемијске врсте C и реакциону тачку  $A + B \rightleftharpoons C + D$ .

Показаћемо да два циклуса могу да се пресецају у више путања, и то ћемо демонстрирати на модификованој верзији реакционе мреже из примера 8.1, у коју смо додали реакцију  $F \rightarrow A$ . Пресек спољашњег циклуса са циклусом I се састоји од две путање, једне која спаја тачку A са реакцијом  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , и другог који спаја тачку C са реакцијом  $A + E \rightarrow F + G$  преко тачке E.



Слика 8.3: Приказ реакционог графа модификоване реакционе мреже из примера 8.1

Сада када смо се упознали са још неколико нових појмова везаних за реакционе графове налазимо се у позицији да дефинишемо неке врло значајне теореме које нам олакшавају проучавање реакционих графова.

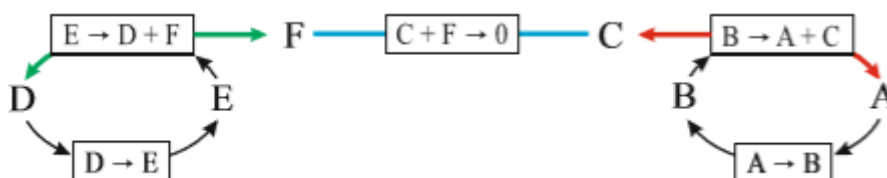
Теорема 8.1: Нека реакциони граф мреже хемијских реакција има следећа својства:

(i) Ниједан паран циклус нема стехиометријски експанзивну оријентацију.

(ii) Ниједна два конзистентно оријентисана парна циклуса немају као њихов пресек путању усмерену у једном смеру која започиње тачком хемијске врсте, а завршава се тачком реакције.

Тад је скроз отворена екстензија мреже конкордантна. Тачније ако је цела мрежа недегенерисана, тада је и цела мрежа конкордантна. Мрежа је и конкордантна ако је слабо реверзибилна.

Сада ћемо дати пример једне реакционе мреже која задовољава услове претходне теореме и показаћемо шта одатле можемо закључити. Сви стехиометријски коефицијенти су једнаки 1 па је први услов задовољен. Оба присутна циклуса се не пресецају што значи да је и други услов теореме задовољен. Пошто је ова мрежа дегенерисана, на основу теореме можемо закључити да је она дискордантна.



Слика 8.4: Приказ графа дегенерисане реакционе мреже

Теорема 8.2: Нека реакциони граф недегенерисане реакционе мреже поседује следећа својства:

(i) Ниједан паран циклус нема стехиометријски експанзивну оријентацију.

(ii) Ниједна два конзистентно оријентисана парна циклуса немају као њихов пресек путању усмерену у једном смеру која започиње тачком хемијске врсте, а завршава се тачком реакције.

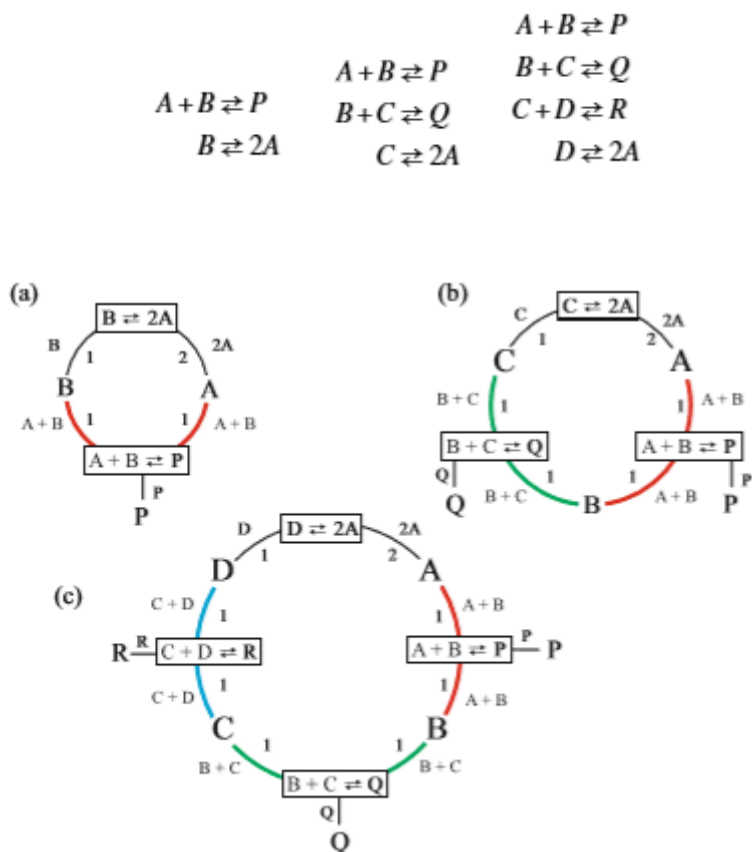
Тада су следећа тврђења тачна:

(A) За било који избор слабо монотоне кинетике, сваки позитивни еквилибријум је једини еквилибријум у оквиру своје стехиометријске класе компатибилности. То јест ниједан позитивни еквилибријум није стехиометријски компатибилан ни са једним другим еквилибријумом био он позитиван или не.

(B) Ако је реакциона мрежа слабо реверзибилна, тада за сваки избор кинетике, ниједна нетривијална стехиометријска класа компатибилности нема еквилибријум на њеној граници. Тачније на свакој граничној композицији у свакој нетривијалној стехиометријској класи компатибилности вектор реакције формирања хемијске врсте показује ка стехиометријској класи компатибилности у смислу да постоји одсутна врста која настаје по позитивниј вредности константе. Ако је мрежа конзервативна, тада за било који избор слабо монотоне кинетике, постоји тачно један позитиван еквилибријум у свакој нетривијалној стехиометријској класи компатибилности.

Сада када смо се упознали са ове две теореме посматраћемо примере реакционих мрежа и њихових реакционих графова и видети како ове теореме функционишу у пракси. Наравно навешћемо и примере реакционих мрежа које не задовољавају неке од услова ових теорема, али више да бисмо показали да су оне изузеци, а не норма, то јест да се већина реакционих мрежа повинује условима ових теорема.

*Пример 8.2:* Посматрајмо ове три различите реакционе мреже, можемо утврдити да су прва и трећа конкордантне, док је друга дискордантна. Такође знамо да за одређене вредности реакционих константи друга мрежа има више стања еквилибријума, док друге две мреже никад немају више стања еквилибријума.

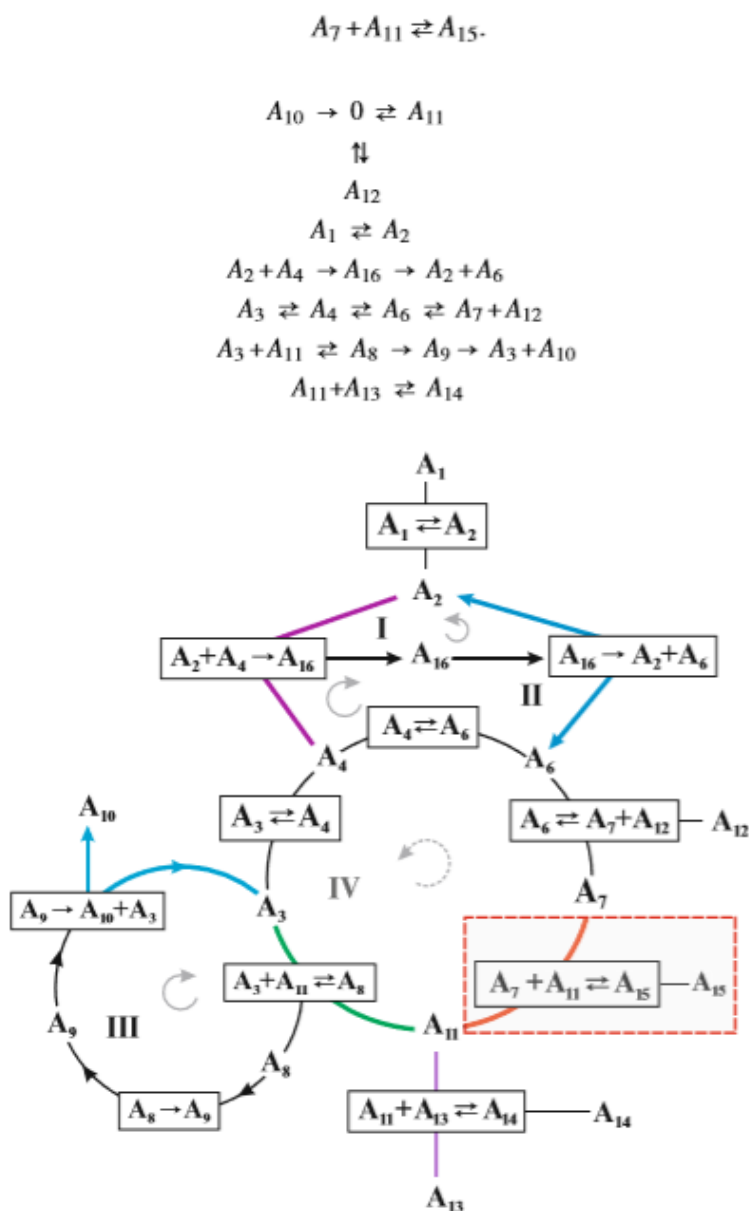


Слика 8.5: Реакциони графови за реакционе мреже из примера 8.2

Сад када смо нацртали реакционе графове ових реакционих мрежа, овај проблем можемо сагледати из друге перспективе. Сва три графа се састоје од само једног циклуса што значи да је други услов претходне теореме задовољен. Такође сваки од циклуса има стехиометријски експанзину оријентацију у смеру казаљке на сату. У случају првог и трећег циклуса и први услов теореме је задовољен зато што су оба циклуса непарна, одакле можемо закључити да те две реакционе мреже имају више позитивних еквилибријума док друга нема.

*Пример 8.3:* Реакциона мрежа коју ћемо посматрати у овом примеру је дискордантна, такође знамо да за одређене вредности реакционих константи такве да систем дифернцијалних једначина проузрокује више стехиометријски компатибилних позитивних еквилибријума. Међутим ако бисмо уклонили реакцију  $A_7 + A_{11} \rightleftharpoons A_{15}$

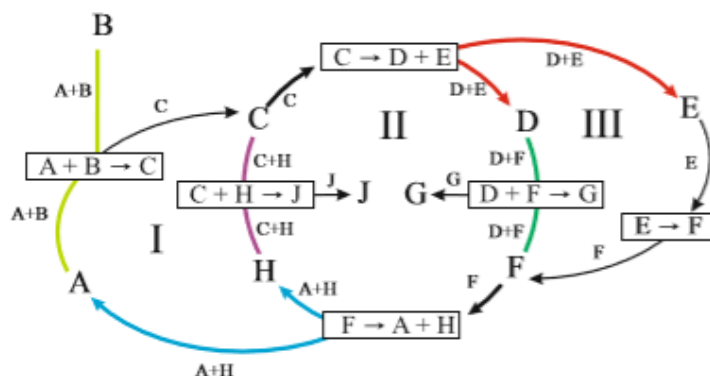
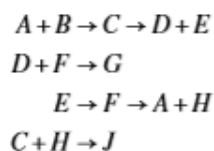
реакциона мрежа била би конкордантна. А сада ћемо кроз перспективу претходно наведене две теореме посматрати реакционе графове за ова два случаја.



Слика 8.6: Реакциони граф за реакциону мрежу из примера 8.3

У оба случаја су сви стехиометријски коефицијенти 1 па је први услов задовољен. Код другог случаја имамо три циклуса: I, II, и III, циклуси I и II су парни и имају константне оријентације, док је њихов пресек усмерена путња која спаја две реакционе тачке, а циклус III нема пресека са другим циклусима, дакле задовољен је и други услов. Међутим додатком већ напоменуте реакције  $A_7 + A_{11} \rightleftharpoons A_{15}$  ситуација се драстично мења. Пре свега појављује се нови циклус IV који може да се оријентише у оба смера. Циклус IV има два комплексна пара па је и он паран као и циклус III. Пресек ова два циклуса је путања која потиче у тачки  $A_3$  и завршава се у тачки  $A_3 + A_{11} \rightleftharpoons A_8$ , па је самим тим прекршен други услов теореме. Дакле уклањањем једне реакције која није толико важна за реакциону мрежу јер се производ реакције не појављује нигде другде учинили смо да мрежа задовољава услове ових теорема.

Пример 8.4: У прошлом примеру други услове теореме 8.2 није био задовољен због пресецања пара константно оријантисаних парних циклуса у једној путањи усмереној од тачке хемијске врсте ка реакционој тачки, и то само због постојања те једне путање да бисмо то нагласили посматраћемо следећи пример.



Слика 8.7: Реакциони граф за реакциону мрежу из примера 8.4

Пошто у овом примеру има много реакција које нису реверзибилне, велики број ивица има фиксиране смерове, а иако има велики број циклуса мало њих је заправо оријентабилно. Циклус II као и највећи спољашњи циклус имају константне оријентације у смеру казаљке на сату, оба су парна и пресецају се у виду две ивице усмерене од тачке хемијске врсте ка реакционој тачки. То јест тачка C ка тачки C → D + E и тачка F ка тачки F → A + H. Зато што постоје две овакве путање у реакционом графу други услов теореме 8.2 није прекршен, чак су оба услова задовољена. Такође мрежа је и недегенерисана и конкордантна. У случају ове мреже важе све последице теореме 8.2.

Сада ћемо увести неколико теорема које се баве појмовима из 7. поглавља али пре тога морамо увести појам s – циклуса.

s – циклус представља циклус који ако је оријентисан на један начин задовољава следећи услов:

$$R_1 \rightarrow s_1 \rightarrow R_2 \rightarrow s_2 \rightarrow \dots \rightarrow R_n \rightarrow s_n \rightarrow R_1$$

$$\frac{f_{R_1 \rightarrow s_1} f_{R_2 \rightarrow s_2} \dots f_{R_n \rightarrow s_n}}{e_{s_1 \rightarrow R_2} e_{s_2 \rightarrow R_3} \dots e_{s_n \rightarrow R_1}} = 1.$$

Ако је овај услов задовољен за један начин оријентације онда је задовољен и за други.

**Теорема 8.3:** Нека реакциони граф неке реакционе мреже има следећа својства:

(i) Сваки парни циклус је s - циклус

(ii) Ниједна два парна циклуса немају као свој пресек једну путању са тачком хемијске врсте на једном крају, а са тачком реакције на другом крају

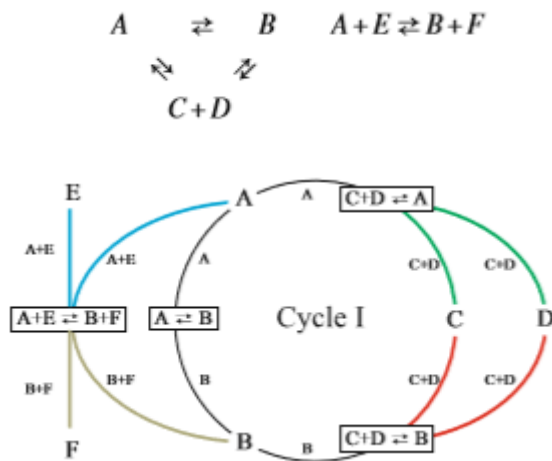
Тада је потпуно отворена екстензија мреже снажно конкордантна. Тачније ако је мрежа недегенерисана, сама мрежа је снажно конкордантна. У посебном случају, ако је мрежа слабо реверзибилна тада је снажно конкордантна.

*Теорема 8.4:* Нека реакциони граф неке реакционе мреже има следећа својства:

- (i) Сваки парни циклус је  $s$  - циклус
- (ii) Ниједна два парна циклуса немају као свој пресек једну путању са тачком хемијске врсте на једном крају, а са тачком реакције на другом крају

Тада важе закључци теореме 8.2 осим што се слабо монотono замени са двосмерно слабо монотono, а диференцијабилно монотono замени са двосмерно диференцијабилно монотono.

*Пример 8.5:* Кроз овај пример посматраћемо теореме 8.3 и 8.4



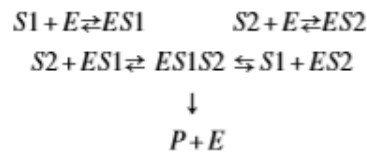
Слика 8.8: Реакциони граф за реакциону мрежу из примера 8.5

Зато што су сви стехиометријски коефицијенти једнаки 1 задовољен је први услов ових теорема. Циклус I је паран као и велики спољашњи циклус, а пресецају се у виду две путање од који свака садржи једну тачку хемијске врсте и једну реакциону тачку и тиме је задовољен други услов теореме. Дакле овај реакциони граф задовољава оба услова ових теорема, а пошто је мрежа реверзибилна можемо закључити да је недегенерисана, док ако је кинетика двосмерно слабо монотона онда је мрежа снажно конкордантна.

## Још неки примери

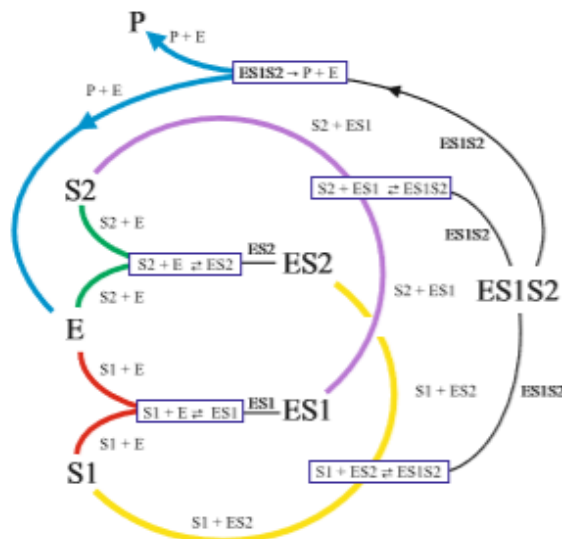
На крају посматраћемо још неколико примера конкретних реакционих мрежа као и њихових реакционих графова у којима ћемо за разлику од остатка рада посматрати примере са конкретним хемијским врстама. Кроз те примере посматраћемо како успевамо да моделујемо неке биохемијске системе. Такође ћемо сазнати шта добијамо као коначни резултат моделовања.

*Пример 9.1 (Ензимска катализа):* Посматрајмо једноставан пример реакције  $S1 + S2 \rightarrow P$  која се катализује ензимом Е. Механизам ове реакције функционише тако што се сваки од супстрата S1 и S2 узимају за ензим Е градећи хемијске врсте ES1 и ES2. Потом се S1 узимају за ES2 градећи ES1S2, а исто чини и S2 са ES1 градећи исти овај производ. На крају на површини ензима два супстрата реагују и потом се одвајају од ензима градећи производ P. Испод је наведен приказ реакционе мреже за овај механизам:



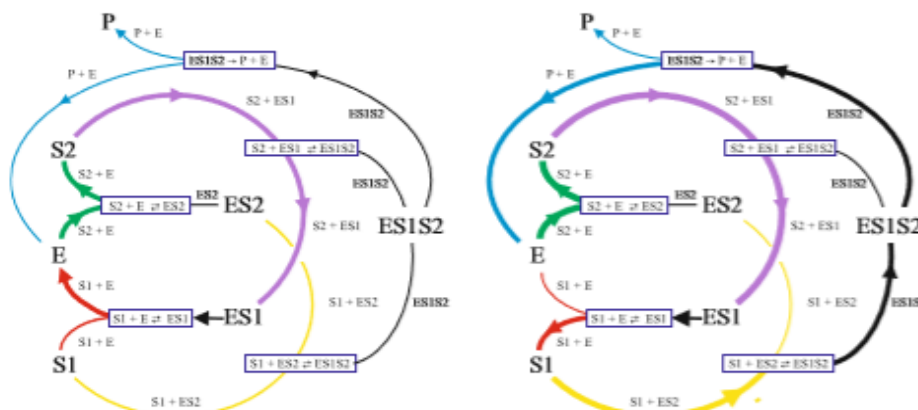
Да бисмо се више удубили у проблематику овог примера, наводимо и диференцијалне једначине ове реакционе мреже као и њен реакциони граф:

$$\begin{aligned}
 \dot{c}_{S1} &= -k_1 c_E c_{S1} + k_2 c_{ES1} - k_7 c_{S1} c_{ES2} + k_8 c_{ES1S2} + F_{S1} - \xi_{S1} c_{S1} \\
 \dot{c}_{S2} &= -k_3 c_E c_{S2} + k_4 c_{ES2} - k_5 c_{S2} c_{ES1} + k_6 c_{ES1S2} + F_{S2} - \xi_{S2} c_{S2} \\
 \dot{c}_P &= k_9 c_{ES1S2} - \xi_P c_P \\
 \dot{c}_E &= -k_1 c_E c_{S1} + k_2 c_{ES1} - k_3 c_E c_{S2} + k_4 c_{ES2} + k_9 c_{ES1S2} \\
 \dot{c}_{ES1} &= k_1 c_E c_{S1} - k_2 c_{ES1} - k_5 c_{ES1} c_{S2} + k_6 c_{ES1S2} \\
 \dot{c}_{ES2} &= k_3 c_E c_{S2} - k_4 c_{ES2} - k_7 c_{ES2} c_{S1} + k_8 c_{ES1S2} \\
 \dot{c}_{ES1S2} &= k_5 c_{S2} c_{ES1} + k_7 c_{S1} c_{ES2} - (k_6 + k_8 + k_9) c_{ES1S2}
 \end{aligned}$$



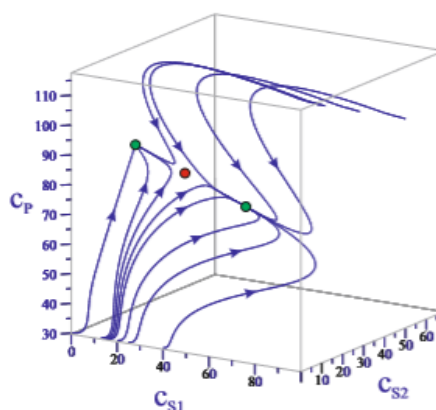
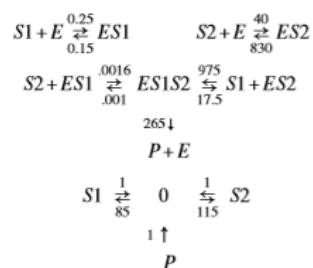
Слика 9.1: Реакциони граф реакционе мреже ензимске катализе

Прво ћемо посматрати да ли реакциони граф задовољава услове теореме 8.2 помоћу које можемо стећи веома важне закључке. Пошто је сваки стехиометријски коефицијент једнак 1, први услов теореме је задовољен, зато што не постоји могућност постојања стехиометријски експанзивног циклуса. Због постојања великог броја циклуса пажљиво морамо посматрати да ли је други услов задовољен. Морамо поставити питање да ли постоји начин такав да два парна циклуса константне оријентације имају пресек који се састоји од једне путање која је усмерена од тачке хемијске врсте ка реакционој тачки. Одговор је да, што значи да теорема није задовољена и наводимо пример две такве мреже:



Слика 9.2: Оријентисани реакциони графови за мрежу ензимске катализе

Дакле на основу теореме 8.2 у овом примеру не можемо закључити да ли ова реакциона мрежа има више позитивних еквилибријума. Међутим постоје вредности реакционих константи такве да ова реакциона мрежа има више стања позитивног еквилибријума. Један пример таквих вредности реакционих константи наводимо испод.

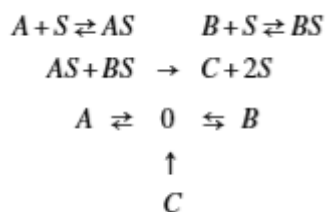


Слика 9.3: Модел трајекторије за реакциону мрежу ензимске катализе

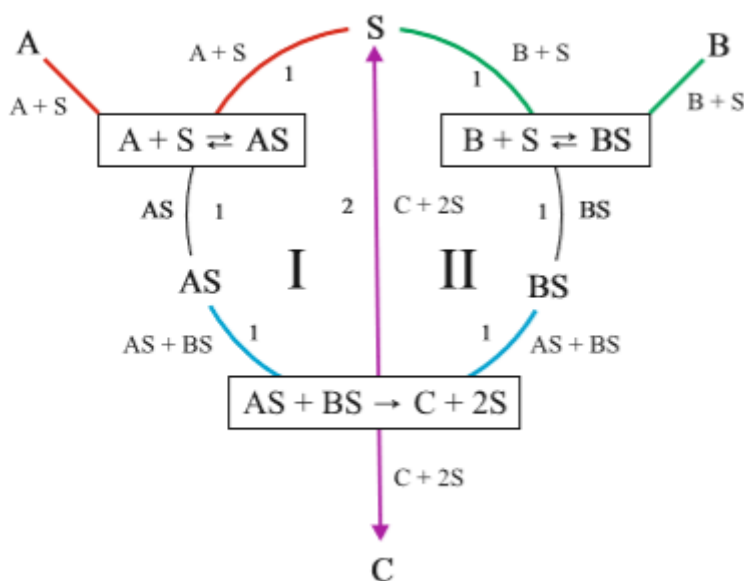


На крају када искористимо добијене вредности реакционих константи у овом примеру, можемо добити графички приказ трајекторија реакционе мреже. И заиста можемо приметити да ова реакциона мрежа има две тачке позитивног еквилибријума, које су на графику трајекторија означене зеленом бојом и можемо рећи да је систем бистабилан. Такође систем има и једну нестабилну тачку еквилибријума озанчену црвеном бојом на графику.

*Пример 9.2 (Катализа на металној површини):* Посматрајмо једноставни каталитички механизам реакције  $A + B \rightarrow C$  где се  $A$  и  $B$  везују за метални катализатор и као производ настаје  $C$ . Тада производ реакције  $C$  напушта места на металном катализатору где су се налазили реактанти  $A$  и  $B$ . Реакциона мрежа за овај механизам изгледала би овако:



Такође да бисмо детаљније посматрали својства ове полу отворене недегенерисане мреже, нацртаћемо и њен реакциони граф.

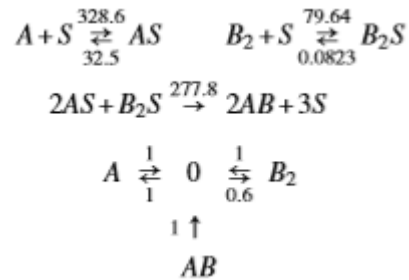


Слика 9.4: Реакциони граф реакционе мреже ензимске катализе на металној површини

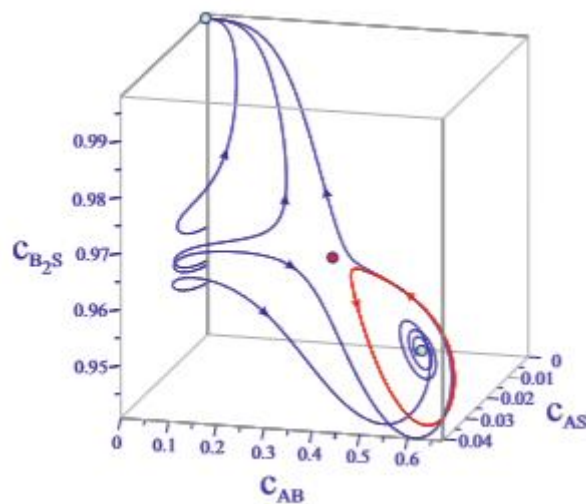
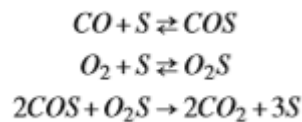
Овај реакциони граф се састоји од три циклуса, једног великог спољашњег и два унутрашња обележена као I и II. Спољашњи циклус има један комплексни пар што значи да је непаран, док друга два циклуса немају ниједан комплексни пар што значи да су парни. Сада ћемо на овај реакциони систем покушати да применимо теорему 8.2. Можемо приметити да је други услов те теореме задовољен, међутим први услов није задовољен зато што оба од унутрашњих циклуса имају оријентацију која је стехиометријски експанзивна. Међутим иако не можемо применити ову теорему не

можемо ни искључити могућност постојања више позитивних еквилибријума за ову реакциону мрежу.

Као што смо и наговорили у претходном пасусу ова реакциона мрежа има више стања позитивног еквилибријума, а до тог закључка долазимо једноставном применом алгоритма прве дефицијенције. Неке од могућих вредности реакционих константи које представљају решења овог алгоритма наводимо испод.



Такође наводимо и један пример са реалним хемијским врстама који прати изглед ове реакционе мреже где је А угљен-моноксид, а В кисеоник док као производ настаје угљен-диоксид. Наводимо и да катализе на чврстим површинама често имају потенцијала да проузрокују више позитивних еквилибријума.



Слика 9.5: Модел трајекторије за реакциону мрежу ензимске катализе на металној површини

На крају када уврстимо вредности реакционих константи у овом примеру, добијамо модел трајекторије реакционе мреже. Можемо видети да постоје две стабилне тачке еквилибријума означене зелено и једна нестабилна тачка еквилибријума као и нестабилни лимитирани циклус означени црвеном бојом.

## Закључак

У овом раду упознали смо се са историјом повезаности математике која траје вековима, а и данас, од њених корена коришћења математике за једноставан рачун па до данас где се веома моћни рачунари користе за решавање проблема у хемији.

Такође упознали смо се са основама ове релативно нове теорије у математици и хемији која постоји само 50-ак година. Помоћу једног конкретног примера реакционе мреже упознали смо се са концептом реакционе мреже и циља ове гране математике. На почетку смо дефинисали основне појмове ове теорије. Након тога дубље смо се бавили овом теоријом и упознали се са неким мало комплекснијим појмовима. Помоћу наведених појмова о структури, везама, комплексима и другим својствима реакционих мрежа формулисали смо теореме које нам значајно олакшавају моделовање реакционих мрежа. Ове теореме представљају моћно оруђе помоћу којих се системи од хиљада диференцијалних једначина не морају решавати да бисмо описали понашање неког хемијског система, већ је довољно да уочимо карактеристична својства реакционе мрежа и тако значајно упростимо решавање нашег проблема. Упознали смо се и са цртањем реакционих графова који нам такође олакшавају решавање проблема. На крају бавили смо се неким конкретним биохемијским системима и коришћењем свог претходно стеченог знања успели смо да ефикасно проучимо те проблеме и да као финални продукт добијемо график трајекторије који у потпуности објашњава понашање хемијског система.

Ова грана математике је релативно млада, али и даље успела је да дође до доста веома интересантних и значајних открића, али постоји још доста питања на која се може дати одговор. Међутим како математика и хемија буду напредовале током времена и ова њихова грана ће их пратити у кораку и давати одговоре и на та неодговорена питања, развој све моћнијих рачунара чиниће и знатно брже и ефикасније моделовање за научнике који се баве овом облашћу.

На крају желео бих да се захвалим својим менторима Милици Мисојчић и Аники Влајић зато што су у мени усадиле љубав према математици и хемији и научиле ме да размишљам и будем креативан, а не само рађењу задатака, због тога сам и пожелео да се бавим темом која је мултидисциплинарна и обједињује ове две науке. Такође желео бих да им се захвалим на помоћи и сарадњи при изради овог матурског рада.

## Литература

- [1] Ариф Золић, Зоран Каделбург, Срђан Огњановић, *Анализа са алгебром 1*, Круг Београд, 2016.
- [2] Зоран Каделбург, Владимир Мићић, Срђан Огњановић, *Анализа са алгебром 4*, Круг Београд, 2016.
- [3] Тајана Недељковић, *Органска хемија 3*, Логос, Београд, 2017.
- [4] Тајана Недељковић, *Општа хемија 1*, Логос, Београд
- [5] Martin Feinberg, *Foundations of Chemical Reaction Network Theory*, Springer, 2019
- [6] Martin Feinberg, *The Existence and Uniqueness of Steady States for a Class of Chemical Reaction Networks*, Arch. Rational Mech. Anal. 132 (1995) 311-370. 9 Springer-Verlag 1995
- [7]