



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

TDK dolgozat

Kémiai reakciók irányíthatóságának vizsgálata

Készítette:

Virágh Eszter

Matematikus MSc hallgató

Konzulensek:

Dr. Drexler Dániel András

BME VIK Irányítástechnika és
Informatika Tanszék

Dr. Tóth János

BME TTK Analízis Tanszék

Budapest, 2015

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
1.1. Reakciók irányíthatóságának jelentősége	3
1.2. A modell	5
2. Elméleti háttér	8
3. Irányíthatóság a hőmérséklet-változtatás segítségével	11
3.1. Soros reakciók	14
3.2. Párhuzamos reakciók	23
3.3. Körfolyamatok	28
3.4. Egylépéses, nem elágazó reakciók	32
4. Irányíthatóság vizsgálata a koncentráció változtatásával	37
4.1. Soros reakciók	38
4.2. Párhuzamos reakciók	47
4.3. Körfolyamatok	51
4.4. Egylépéses, nem elágazó reakciók	55
5. Összetett reakciók vizsgálata	59
5.1. Irányíthatóság vizsgálata a hőmérséklet szabályozásával	60
5.2. Irányíthatóság vizsgálata a koncentráció változtatásával	66
6. Összefoglalás	79

1. fejezet

Bevezetés

1.1. Reakciók irányíthatóságának jelentősége

A kémiai reakciók irányítása alapját képezi a mai vegyiparnak. A reakciók mechanizmusa, végső kimenetele nagy mértékben függ a reakcióban résztvevő anyagok koncentrációjától, az alkalmazott katalizátortól, illetve a külső környezet hőmérsékletétől, nyomásától. Ezeknek a paramétereknek a megváltoztatásával egyes anyagok esetében az eredetitől eltérő vegyületek keletkezhetnek, illetve reverzibilis reakciók esetén a reakció a kívánt irányba eltolható. Például az ammóniaszintézis mólszámcsökkenéssel járó reverzibilis reakció, így a nyomás növelése az ammóniaképződés irányába tolja el az egyensúlyt. A reakció exoterm, ezért a keletkező ammónia mennyisége a hőmérséklet csökkentésével is növelhető.

A hőmérséklettel nem csak egyensúlyi reakciók szabályozhatók. Etanol és tömény kénsav reagáltatásakor 130°C -on éter, 160°C -on etilén keletkezik. Az étert például altatószerként használják, míg az etilén fontos vegyipari alapanyag, többek között polietilén előállítására használható. Emellett az etilén a növények érését szabályozó hormon is, így a távolról hajón Európába szállított gyümölcsöket ezzel tudják utólag érlelni.

Bizonyos molekulák dimerizációja vagy polimerizációja is lehet hőmérsékletfüggő. Például a vinil-klorid, a PVC monomere, illetve a metil-metakrilát, a plexi kiindulási anyaga csak alacsony hőmérsékleten tud polimerizálódni, a hőmérséklet emelkedésével monomerjeire bomlik. Ez lehetővé teszi az újrahasznosításukat.

Szerves anyagok elégetésekor az égés általában nem tökéletesen megy

végbe, különböző széntartalmú, nagy százalékban aromás vegyületek keletkeznek, amelyek közül számos rákkeltő hatású. Emellett a reakcióban szén-monoxid is keletkezik, ami gátolja a sejtek oxigénfelvételét, így már kis mennyiségben is nagyon ártalmas. Hőmérséklet-szabályozás segítségével a keletkező káros anyagok mennyisége jelentősen lecsökkenthető, a megfelelő hőmérséklet beállításával minimalizálható.

Számos cikk foglalkozik reakciók hőmérsékletfüggésének vizsgálatával, illetve irányíthatóságával [1] [2]. Az ásványok hőmérséklet-növekedés hatására bekövetkező szerkezetváltozásához kapcsolódó hőjelenségeinek meghatározására a differenciális termikus analízist (DTA) használják. Az ásványok azonosításához egy inert referenciaanyagot használnak. A vizsgálat során a referenciaanyag hőmérsékletéhez képest mérik az ásvány bomlásakor bekövetkező hőmérséklet-változást egy termoelem segítségével. A DTA-görbén az anyag hőmérséklet-változását ábrázolják a beállított hőmérséklet függvényében. A kapott görbén az endoterm és exoterm csúcsok hőmérsékleti helyzetét, a csúcsok méretét és alakját vizsgálják. Az ismeretlen ásvány meghatározásakor a kapott DTA-görbét összehasonlítják a különböző ismert ásványok görbéivel. Homer E. Kissinger ezzel a módszerrel vizsgálta különböző kőzetek (magnetit, kalcit, brucit, kaolin és halloysit) bomlását. A differenciális hőmérsékleti analízissel kapott függvények görbéjét összehasonlította az egyes kőzetek esetében. Azt tapasztalta, hogy a kapott görbék alakja hasonló, a jellemző csúcs azonban függ a reakciók természetétől.

A dolgozatban a reakciók hőmérséklet-szabályozással, illetve koncentráció változtatással való irányíthatóságával, speciálisan erősen elérhetőségével, illetve egzakt linearizálhatóságával foglalkozom. Megvizsgálom, milyen feltételeket kell biztosítani ahhoz, hogy egy kémiai reakció erősen elérhető, illetve egzakt linearizálható legyen. A reakciók vizsgálatához a [3], illetve [4] irodalom szerinti modellt használom, bemenetnek a hőmérséklet, illetve a koncentráció változtatását tekintem. Az erősen elérhetőség meghatározásához a modellben szereplő egyenletek és a bemenet által generált Lie-algebra dimenzióját vizsgálom [5].

A dolgozatot az alábbi részekre bontottam: A 2. Fejezetben áttekintem az irányíthatóság vizsgálatához szükséges fogalmakat, tételeket, majd a 3., illetve 4. Fejezetben konkrét reakciótípusok erősen elérhetőségének, illetve egzakt linearizálhatóságának feltételét bizonyítom. A 3. Fejezetben a hőmérséklet, a 4. Fejezetben a koncentráció változtatását tekintem bemenetnek. A 3.1. alfejezetben soros reakciókra vizsgálom meg az erősen elérhetőséget kétlépéses, majd általános esetben. Ezután a 3.2. alfejezetben általános alakú

párhuzamos reakciók, a 3.3. alfejezetben általános alakú körfolyamatok, a 3.4. alfejezetben pedig egy lépéses, nem elágazó reakciók erősen elérhetőségének feltételét vizsgálom hőmérséklet-szabályozás esetén. A 4.1., 4.2., 4.3., 4.4 alfejezetekben ugyanezen reakciótípusok koncentrációváltoztatásával való erősen elérhetőségét, illetve egzakt linearizálhatóságát vizsgálom.

Az 5. Fejezetben az etanol-kénsav rendszer példáján keresztül mutatom be, hogyan alkalmazhatók az előző alfejezetekben használt módszerek összetett rendszerek vizsgálata esetén.

A 6. Fejezet az eredmények összefoglalását tartalmazza.

1.2. A modell

A vizsgált rendszer a következő egyenlettel írható le:

$$\sum \alpha(m, r)X(m) \xrightarrow{\tilde{k}_r} \sum \beta(m, r)X(m), \quad (1.1)$$

ahol $\alpha(m, r)$ a reaktánskomplex-vektor (az m -edik anyagfajta számát jelöli a kiindulási anyagban az r -edik lépésben), $\beta(m, r)$ pedig a termékkomplex-vektor (az m -edik anyagfajta számát jelenti a termékben az r -edik lépésben). $X(m)$ az egyes anyagfajták koncentrációja, \tilde{k}_r a reakciólépéshez tartozó sebességi együttható az r -edik lépésben.

Az (1) egyenlettel definiált rendszer „hőmérlegét” az alábbi differenciálegyenlet-rendszer segítségével adhatjuk meg:

$$\dot{x}_m = \sum_{r=1}^R \gamma(m, r)k_{r,0}e^{-\frac{E_r}{RT}} x^{\alpha(\cdot, r)} \quad (1.2)$$

$$\dot{T} = \sum_{r=1}^R \frac{1}{\beta_r} k_{r,0}e^{-\frac{E_r}{RT}} x^{\alpha(\cdot, r)} + u, \quad (1.3)$$

ahol $x^{\alpha(\cdot, r)} = \prod_{p=1}^M x_p^{\alpha(p, r)}$, $m = 1, 2, \dots, M$.

Itt \dot{x}_m az m -edik anyagfajta koncentrációjának időbeli változását, \dot{T} pedig a hőmérséklet időbeli változását leíró függvény. Az egyenletek jobb oldalán az összegzést R -ig kell végrehajtani, mivel a reakciólépések száma R . A $\gamma(\cdot, r)$ vektor a reakcióvektort jelöli, amelynek összetevői $\gamma(m, r) =$

Elnevezés	Jel	Mértékegység	Értékintervallum
koncentráció	c	$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$	$10^{-6} - 2$
hőmérséklet	T	$^{\circ}\text{K}$	$300 - 2000$
aktiválási energia	E	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$	$100 - 500$
egyetemes gázállandó	R	$\frac{\text{J}}{\text{K mol}}$	$8,314$
reakcióentalpia és hőkapacitás hányadosa	β	$\frac{\text{mol}}{\text{K dm}^3}$	$1 - 20$
preexponenciális faktor (elsőrendű reakció esetén)	k_0	$\frac{1}{\text{s}}$	$10^{-6} - 10^{-3}$
reakciósebességi együttható (elsőrendű reakció esetén)	$k(T)$	$\frac{1}{\text{s}}$	$10^{-6} - 10^{-3}$
preexponenciális faktor (másodrendű reakció esetén)	k_0	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}$	$10^{-6} - 10^{11}$
reakciósebességi együttható (másodrendű reakció esetén)	$k(T)$	$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol s}}$	$10^{-6} - 10^{11}$

1.1. táblázat. Paraméterek

$\beta(m, r) - \alpha(m, r)$ módon számolhatók, ahol $m = 1, 2, \dots, M$. Az r -edik reakcióhoz tartozó preexponenciális tényező $k_{r,0}$, amiből a $\tilde{k}_r(t)$ reakciósebességi együttható a $\tilde{k}_r(t) = k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{RT(t)}}$ összefüggés alapján kapható. A képletben E_r az r -edik lépéshez tartozó aktiválási energia. Az $e^{\frac{-E_r}{RT(t)}}$ exponenciális függvény nevezőjében szereplő R paraméter az egyetemes gázállandót jelöli, melynek értéke az 1.1. táblázatban található. Az u bemenet a reakció irányítását megadó skalármennyiség [3] [4]. Az egyenletrendszerben szereplő paraméterek jelentését az 1.1. táblázatban foglaltam össze [6].

A kémiai rendszerek speciális tulajdonsága a pozitivitás [4]. Azok a vegyületek, melyeknek a kiindulási koncentrációja pozitív, a teljes reakciófolyamat során jelen vannak a rendszerben, mennyiségük semelyik lépésben nem csökkenhet le nullára. Ennek segítségével a kezdeti összetétel ismeretében a rendszer bármely későbbi időpontbeli összetételére következtetni tudunk, egyes reakciók esetében meg tudjuk mondani, hogy adott koncentrációarány eléréséhez mely vegyületeknek kell kiinduláskor jelen lenni a rendszerben.

Az egyes kémiai reakciókat a rendűségükkel jellemezhetjük [7] [8]. A rendűséget a reakciósebesség és a koncentráció kapcsolata adja meg. Elsőrendű reakciók esetén a reakció sebessége egyenesen arányos a koncentrációval, másodrendű reakciók esetében pedig a reakciósebesség a reaktáns koncentráció-

jának négyzetével, vagy két reaktáns koncentrációjának szorzatával arányos. Elsőrendű reakciók általában a fotokémiai, illetve a disszipációs, izomerizációs reakciók (pl. $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, $\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$, vagy a cisz-transz izoméria). Másodrendű reakciókra példa a nitrogén-dioxid nitrogén-monoxiddá alakulása ($2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$), vagy a nitrogén-monoxid és az ózon reakciója ($\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$). Ide sorolható sok égési reakció is.

2. fejezet

Elméleti háttér

A kémiai reakciók irányíthatóságának nagy jelentősége van az iparban. Fontos, hogy a keletkező termékelegy minél nagyobb mennyiségben tartalmazza az előállítandó vegyületet, a melléktermékek mennyiségét pedig minimalizálni tudjuk. A megfelelő előállítási módszer kiválasztásához ismernünk kell, mely reakciók, milyen feltételek mellett irányíthatóak.

Az irányíthatóság vizsgálatához a későbbiekben felhasznált fogalmak, definíciók a következők [2] [9] [5] [10]:

1. Definíció. *Tekintsük a következő sima, bemenetaffin rendszert:*

$$\dot{x}(t) = f(x(t)) + \sum_{j=1}^J g_j(x(t))u_j(t), \quad x(0) = x^* \in \mathbb{R}^N, \quad (2.1)$$

ahol $g_1, g_2, \dots, g_J, f \in C^\infty(U, \mathbb{R}^N)$, $U \subset \mathbb{R}^N$ és u a bemenet. Legyenek az elérhetőségi halmazok

1. $R(x^*, T) = \{x(T) \mid x \text{ a rendszer trajektóriája az összes megengedett } u \text{ irányítás mellett } T \text{ idő elteltével, ha } x(0) = x^*\}$,
2. $R(x^*, \leq T) = \cup_{t \in [0, T]} R(x, t)$ és
3. $R(x^*) = \cup_{t \geq 0} R(x, t)$.

Ekkor a rendszer

1. *elérhető az x^* pontból, ha $R(x^*)$ pontnak van belső pontja.*
2. *erősen elérhető az x^* pontból, ha az $R(x^*, T)$ halmaznak $\forall T > 0$ esetén van belső pontja.*
3. *lokálisan irányítható az x^* pontból, ha az x^* pont az $R(x^*)$ halmaz*

belső pontja.

4. kis időben lokálisan irányítható az x^* pontból, ha $\exists T > 0$, hogy $\forall t \in [0, T]$ időre x^* belső pontja az $R(x^*, \leq t)$ halmaznak.
5. globálisan irányítható az x^* pontból, ha $R(x^*) = U$.

2. Definíció. A 2.1 alakú rendszer $J = 1$ esetén egzakt linearizálható az $x^* \in \mathbb{R}^N$ pontban, ha az x^* pontban áttanszformálható egy integrátorsorrá, azaz léteznek olyan $z = \phi(x)$ és $v = \alpha(x) + \beta(x)u$ transzformációk, ahol $\phi, \alpha, \beta : \mathbb{R}^N \rightarrow \mathbb{R}^N$ és $\beta(x^*) \neq 0$, hogy a transzformált rendszer differenciálegyenlete

$$\begin{aligned}\dot{z}_1 &= z_2 \\ \dot{z}_2 &= z_3 \\ &\vdots \\ \dot{z}_{n-1} &= z_n \\ \dot{z}_n &= v.\end{aligned}$$

A dolgozatban speciálisan kémiai reakciók erősen elérhetőségét és egzakt linearizálhatóságát vizsgálom.

3. Definíció. Legyen $f \in C^\infty(\mathbb{R}^N)$ és $g \in C^\infty(\mathbb{R}^N)$. Ekkor az f és g vektormezők által meghatározott Lie-zárójel a következő összefüggés alapján számolható:

$$[f, g] = g'f - f'g. \quad (2.2)$$

4. Definíció. Legyen V vektortér valamely F test felett. A V vektorteret Lie-algebrának nevezzük, ha értelmezett rajta a $[\cdot, \cdot] : V \times V \rightarrow V$ kétváltozós művelet, melyre teljesülnek a következő tulajdonságok:

1. Bilinearitás: $\forall c_1, c_2 \in F$ és $\forall x, y, z \in V$ esetén

$$[c_1x + c_2y, z] = c_1[x, z] + c_2[y, z] \quad (2.3)$$

$$[z, c_1x + c_2y] = c_1[z, x] + c_2[z, y] \quad (2.4)$$

2. $\forall x \in V$ esetén $[x, x] = 0$
3. Jacobi-azonosság: $\forall x, y, z \in V$

$$[x, [y, z]] + [y, [z, x]] + [z, [x, y]] = 0. \quad (2.5)$$

5. Definíció. Az f és $g \in \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N)$ vektormezők által generált Lie-algebrának nevezzük és $\Lambda = \text{Lie}(f, g)$ -vel jelöljük a $\mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N, \mathbb{R}^N)$ lineáris tér legkisebb olyan alterét, amely eleget tesz a következő feltételeknek:

1. $f, g \in \Lambda$,
2. Ha $a, b \in \Lambda$, akkor $[a, b] \in \Lambda$.

6. Definíció. Azt az operátort, amely minden $x \in \mathbb{R}^N$ ponthoz egy \mathbb{R}^N -beli lineáris alteret rendel, disztribúciónak nevezzük és Δ -val jelöljük.

7. Definíció. Az f vektormező eleme a Δ disztribúciónak, ha $\forall x \in \mathbb{R}^N$ pontra $f(x) \subseteq \Delta(x)$ teljesül.

8. Definíció. A Δ_c disztribúciót irányíthatósági disztribúciónak nevezzük, ha teljesülnek a következő feltételek:

1. $\text{span}\{g_1(x), g_2(x), \dots, g_J(x)\} \subseteq \Delta_c(x)$,
2. Δ_c invariáns az f vektormezőre: $\forall \eta \in \Delta_c$ esetén $[\eta, f] \in \Delta_c$,
3. Δ_c involutív: $\forall \eta_1, \eta_2 \in \Delta_c$ esetén $[\eta_1, \eta_2] \in \Delta_c$.

1. Megjegyzés. A $g_j, [f, g_j], j = 1, 2, \dots, J$ vektormezők által generált Lie-algebra kifeszíti az irányíthatósági disztribúció egy alterét.

1. Tétel. Legyen a Δ_c irányíthatósági disztribúció. A rendszer erősen elérhető valamely $x^* \in \mathbb{R}^N$ pontban akkor és csak akkor, ha $\dim \Delta_c(x^*) = N$.

Kémiai reakciók esetén a tétel módosításra szorul, mivel a reakciókat leíró differenciálegyenlet-rendszerben lehetnek összefüggő egyenletek. Itt a rendszer pontosan akkor erősen elérhető valamely $x^* \in \mathbb{R}^N$ pontban, ha az irányíthatósági disztribúció dimenziója a lineárisan független egyenletek számának és az irányított mennyiség dimenziójának összegével egyezik meg az x^* pontban.

Az 1. tétel segítségével megadható az egyes típusú kémiai reakciókra jellemző irányíthatósági altér, ez alapján pedig eldönthető, milyen feltételek esetén erősen elérhető a reakció.

3. fejezet

Irányíthatóság vizsgálata speciális típusú kémiai reakciók esetén a hőmérséklet-változás segítségével

Kémiai rendszerek esetében a kívánt végtermék előállításához, illetve a keletkező melléktermékek mennyiségének minimalizálásához fontos, hogy a lejátszódó folyamatokat irányítani tudjuk, azonban a kémiai reakciók nem mindegyike irányítható.

Tekintsük a

$$\sum_{m=1}^M \alpha(m, r) X(m) \xrightarrow{\tilde{k}_r} \sum_{m=1}^M \beta(m, r) X(m), \quad r = 1, 2, \dots, R \quad (3.1)$$

általános alakú rendszert, ahol $\alpha(\cdot, r)$ a reaktánskomplex-vektor, $\beta(\cdot, r)$ a termékkomplex-vektor, $X(m)$ az m -edik anyagfajta koncentrációja, \tilde{k}_r pedig az r -edik reakciólépéshez tartozó sebességi együttható. A $\gamma(\cdot, r) = \beta(\cdot, r) - \alpha(\cdot, r)$ reakcióvektorokból képezhető γ sztöchiometriai mátrix ismeretében a folyamatot leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írható. Ahhoz, hogy el tudjuk dönteni, irányítható-e a rendszer, a g és $[f, g]$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő, lineárisan független vektormezők számát kell meghatározni. A generált Lie-algebrát kifeszítő vektormező elemeinek könnyebb kezeléséhez definiálok az $\text{ad}_g f$ operátort:

9. Definíció. Legyen $f \in \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N)$, $g \in \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N)$. Definiáljuk az $\text{ad}_g f : \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N) \times \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N) \rightarrow \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N)$ operátort a következőképpen:

$$\text{ad}_g^0 f = g, \quad (3.2)$$

$$\text{ad}_g f = [f, g] = g'f - f'g, \quad (3.3)$$

$$\text{ad}_g^n f = g'(\text{ad}_g^{n-1} f) - (\text{ad}_g^{n-1} f)'g. \quad (3.4)$$

Mivel az f vektormező kifejezése tartalmazza a \tilde{k}_r reakciósebességi együtthatót, a g és $[f, g]$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő Lie-zárójelek lineáris függetlenségének vizsgálatához meg kell határozni a \tilde{k}_r reakciósebességi együttható megfelelő deriváltjait. Jelölje $k_r(T(t)) = \tilde{k}_r(t)$ az r -edik reakciólépéshez tartozó reakciósebességi együttható hőmérséklet függését. A $k_r(T)$ reakciósebességi együttható hőmérséklet szerinti első deriváltja

$$k_r'(T) = \frac{E_r}{RT^2} k_{r,0} e^{-\frac{E_r}{RT}} \quad (3.5)$$

alakú, ahol $r \in \{1, 2, \dots, M\}$.

A $k_r(T)$ reakciósebességi együttható magasabb rendű deriváltjai a két tényezős szorzatszabály általános alakját felhasználva határozhatók meg [11].

2. Tétel. [Leibniz-szabály] Legyenek $u(x), v(x) \in \mathbb{C}^{(n)}(I, \mathbb{R})$ tetszőleges függvények, ahol $I \subset \mathbb{R}$ intervallum. Ekkor az $(uv)(x)$ szorzatfüggvény n -edik deriváltja ($n \in \mathbb{N}$) az alábbi összefüggés alapján számítható:

$$(uv)^{(n)}(x) = \sum_{s=0}^n \binom{n}{s} u^{(n-s)}(x) v^{(s)}(x). \quad (3.6)$$

A $k_r'(T)$ derivált szorzatfüggvény alakú, így arra a Leibniz-szabályt alkalmazva a $k_r(T)$ reakciósebességi együttható hőmérséklet szerinti n -edik ($n \in \mathbb{N}$) deriváltja a következő alakban írható:

$$k_r^{(n)}(T) = (k_r')_r^{(n-1)}(T) = k_{r,0} \frac{E_r}{R} (n-1)! \sum_{s=0}^{n-1} \frac{(-1)^{(n-s-1)}}{T^{n-s+1}} \frac{n-s}{s!} (e^{-\frac{E_r}{RT}})^{(s)}. \quad (3.7)$$

A g és $[f, g]$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő Lie-zárójelek lineáris függetlensége vizsgálható úgy, hogy a megfelelő Lie-zárójelekből egy mátrixot képzünk, ezt szorzattá alakítjuk, és a tényező mátrixok rangját vizsgáljuk. Ehhez definiálom a reakciódinamikai mátrix fogalmát:

10. Definíció. A reakciósebességi együtthatók deriváltjaiból képezhető $D_n n \times n$ -es mátrixot reakciódinamikai mátrixnak nevezzük. A D_n ($n \in \mathbb{N}$) mátrix

alakja a következő:

$$D_n = \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & \dots & (-1)^n k_1^{(n)} \\ -k'_2 & k''_2 & \dots & (-1)^n k_2^{(n)} \\ -k'_3 & k''_3 & \dots & (-1)^n k_3^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -k'_{n-1} & k''_{n-1} & \dots & (-1)^n k_{n-1}^{(n)} \\ -k'_n & k''_n & \dots & (-1)^n k_n^{(n)} \end{pmatrix}_{n \times n}.$$

A reakciódinamikai mátrix rangjának ismeretében tudunk következtetni az egyes reakciók irányíthatóságára. A rang meghatározásához a Wronski-determinánsra vonatkozó tételt használom [12]:

11. Definíció. Az I intervallumon értelmezett, legalább $(n-1)$ -szer deriválható f_1, f_2, \dots, f_n függvények Wronski determinánsa

$$W = \begin{vmatrix} f_1(x) & f_2(x) & \dots & f_n(x) \\ f_1^{(1)}(x) & f_2^{(1)}(x) & \dots & f_n^{(1)}(x) \\ f_1^{(2)}(x) & f_2^{(2)}(x) & \dots & f_n^{(2)}(x) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ f_1^{(n-1)}(x) & f_2^{(n-1)}(x) & \dots & f_n^{(n-1)}(x) \end{vmatrix}.$$

3. Tétel. Legyenek f_1, f_2, \dots, f_n az I intervallumon értelmezettek és ott legalább $(n-1)$ -szer deriválhatók. Ha létezik az I intervallumnak olyan pontja, ahol a függvények Wronski-determinánsa nem 0, akkor az f_1, f_2, \dots, f_n függvények lineárisan független rendszert alkotnak.

1. Állítás. Ha van olyan pont az állapottérben, ahol $\det(D_n) \neq 0$, $n \in \mathbb{N}$ esetén, akkor a D_n reakciódinamikai mátrix teljes rangú.

Bizonyítás. Jelölje a reakciódinamikai mátrix rangját $\text{rang}(D_n)$. Mivel mátrixok transzponálása a rangot nem változtatja meg, $\text{rang}(D_n) = \text{rang}(D_n^T)$. A mátrix sorainak, illetve oszlopainak számmal való szorzásával szintén nem változhat a rang, így

$$\text{rang}(D_n) = \text{rang}(D_n^T) = \text{rang} \begin{pmatrix} k'_1 & k'_2 & \dots & k'_n \\ k''_1 & k''_2 & \dots & k''_n \\ k'''_1 & k'''_2 & \dots & k'''_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k_1^{(n)} & k_2^{(n)} & \dots & k_n^{(n)} \end{pmatrix}_{n \times n}.$$

A kapott mátrix determinánsa a Wronski-determináns $f_1 = k'_1, f_2 = k'_2, \dots, f_n = k'_n$ függvényekkel:

$$W = \begin{vmatrix} k'_1 & k'_2 & \dots & k'_n \\ k''_1 & k''_2 & \dots & k''_n \\ k'''_1 & k'''_2 & \dots & k'''_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ k^{(n)}_1 & k^{(n)}_2 & \dots & k^{(n)}_n \end{vmatrix}.$$

Mivel az $f_1 = k'_1, f_2 = k'_2, \dots, f_n = k'_n$ függvények folytonosan deriválhatók \mathbb{R}^+ -on, alkalmazható a 3. tétel: ha van olyan pont az állapottérben, melyre $W \neq 0$, akkor az f_1, f_2, \dots, f_n függvények lineárisan független rendszert alkotnak, azaz a D_n reakciódinamikai mátrix teljes rangú lesz. \square

Az 1. állításból következik, hogy ahhoz, hogy a D_n reakciódinamikai mátrix teljes rangú legyen, elegendő, ha van olyan pont az állapottérben, melyre $\det(D_n) \neq 0$. Konkrét reakciók esetében, ahol az anyagfajták száma rögzített, a D_n reakciódinamikai mátrix determinánsa például MATLAB vagy Mathematica program segítségével könnyen meghatározható. A determináns ismeretében pedig eldönthető, teljes rangú-e a D_n mátrix, így meg tudjuk mondani, erősen elérhető-e a hőmérséklet változtatásával az adott kémiai rendszer.

Az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha a g és $[f, g]$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független vektormezők száma megegyezik a közvetlenül irányított mennyiség (ez most a hőmérséklet) dimenziójának és a lineárisan független egyenletek számának összegével.

A következő alfejezetekben speciális alakú reakciók hőmérséklet változtatásával való erős elérhetőségének feltételeit vizsgálom.

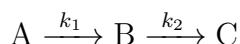
3.1. Soros reakciók

Soros reakcióknak nevezzük az $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} \dots \xrightarrow{k_{n-1}} A_n$ alakú reakciókat, ahol A_1, A_2, \dots, A_n az egyes reakciólépésekben résztvevő vegyületek, $k_1, k_2, \dots, k_{n-1} > 0$ pedig a megfelelő lépésekhez tartozó reakciósebességi együtthatókat jelölik. Legyenek $a_1, a_2, \dots, a_n \geq 0$ a megfelelő vegyületek koncentrációi.

Először speciálisan a két lépésből álló kémiai reakciók erősen elérhetőségét vizsgálom.

2. Állítás. *A kétlépéses soros reakciók a hőmérséklet változtatásával majdnem mindenütt erősen elérhetők.*

Bizonyítás. A kétlépéses soros reakciók



alakban írhatók, ahol A, B, C a reakcióban résztvevő vegyületek.

A reakciófolyamatot leíró reaktáns- és termékkomplex-vektorokból képzett mátrixok:

$$\alpha = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

A sztöchiometriai mátrix az előbbi mátrixok különbségként kapható meg:

$$\gamma = \beta - \alpha = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ekkor a rendszert a következő differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -k_1 a = -k_{1,0} e^{\frac{-E_1}{RT}} a \\ \dot{b} &= k_1 a - k_2 b = k_{1,0} e^{\frac{-E_1}{RT}} a - k_{2,0} e^{\frac{-E_2}{RT}} b \\ \dot{c} &= k_2 b = k_{2,0} e^{\frac{-E_2}{RT}} b \\ \dot{T} &= \frac{k_{1,0}}{\beta} e^{\frac{-E_1}{RT}} a + \frac{k_{2,0}}{\beta} e^{\frac{-E_2}{RT}} b + u, \end{aligned}$$

ahol u az irányítást adja meg.

A differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 a \\ k_1 a - k_2 b \\ k_2 b \\ \frac{k_1}{\beta} a + \frac{k_2}{\beta} b \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u,$$

ahol

$$f = \begin{pmatrix} -ak_1 \\ ak_1 - bk_2 \\ bk_2 \\ \frac{k_1}{\beta}a + \frac{k_2}{\beta}b \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

A rendszer erősen elérhetőségének vizsgálatához a g és $\text{ad}_g f$ vektormezőik által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független vektormezőik számát kell megvizsgálni. A rendszer az 1. tétel alapján pontosan akkor erősen elérhető, ha az irányíthatósági disztribúció dimenziója megegyezik a lineárisan független egyenletek számának és a közvetlenül irányított mennyiség, a hőmérséklet dimenziójának összegével.

Mivel a sztöchiometriai mátrix rangja 2, a pillanatnyi koncentrációt leíró differenciálegyenletek 2 dimenziós alteret feszítenek ki. A hőmérsékletre vonatkozó egyenletet is tartalmazó teljes rendszer 3 dimenziós alteret határoz meg, így $\dim \Delta_c \leq 3$. A rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 3$.

Az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ vektormezőik ekkor:

$$\text{ad}_g f = g'f - f'g = -f'g = \begin{pmatrix} ak'_1 \\ -ak'_1 + bk'_2 \\ -bk'_2 \\ -\frac{k'_1}{\beta}a - \frac{k'_2}{\beta}b \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_g^2 f = g'(\text{ad}_g f) - (\text{ad}_g f)'g = -(\text{ad}_g f)'g = \begin{pmatrix} -ak''_1 \\ ak''_1 - bk''_2 \\ bk''_2 \\ \frac{k''_1}{\beta}a + \frac{k''_2}{\beta}b \end{pmatrix}.$$

A k_1, k_2 reakciósebességi együtthatók $k_i = k_{i,0} e^{-\frac{E_i}{RT}}$ alakban írhatók, ahol $k_{i,0}$, E_i és R nem nulla konstansok, $i \in \{1, 2\}$. A k'_i derivált $k'_i = \left(\frac{E_i}{RT^2}\right)k_{i,0} e^{-\frac{E_i}{RT}}$ alakú, így $\forall i \ k'_i \neq 0$. A második deriváltak a $k''_i = k_{i,0} \left(\frac{E_i^2}{R^2 T^4} - \frac{2E_i}{R T^3}\right) e^{-\frac{E_i}{RT}}$ összefüggés alapján számíthatók ki. A $k''_i = 0$ feltétel pontosan akkor áll fenn, ha $T = \frac{E_i}{2R}$. Ha a $k''_1 = 0$ és $k''_2 = 0$ feltétel is fennáll, az $\text{ad}_g^2 f$ nullvektor. Ekkor $\dim \Delta_c < 3$, így az 1. tétel szerint a rendszer nem erősen elérhető.

Ha az a koncentráció nulla, $\text{ad}_g f = -\frac{k'_2}{k''_2} \text{ad}_g^2 f$, ha pedig $b = 0$, akkor $\text{ad}_g f = -\frac{k'_1}{k''_1} \text{ad}_g^2 f$ teljesül. Ha az $a = 0$ és $b = 0$ feltétel is fennáll, $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$

nullvektormezők, így az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójelek ezekben az esetekben is összefüggőek és az 1. tétel miatt a rendszer nem erősen elérhető.

A következőkben azt az esetet vizsgálom, ha $k_1'' = 0$ és $k_2'' = 0$ feltételek egyszerre nem állnak fenn, illetve az a , illetve b koncentrációk pozitívak.

Ha $a(0) > 0$ és $b(0) > 0$ teljesül, a pozitivitás miatt $a(t) > 0$, illetve $b(t) > 0$ $\forall t > 0$ esetén is fennáll. Látható, hogy ekkor a g az $\text{ad}_g f$, illetve az $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójelektől lineárisan független, mivel $\forall t$ $a(t) \neq 0$ és $b(t) \neq 0$. Az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_g^2 f$ vektormezők lineáris függetlenségének bizonyításához a következő segédállítást használom:

1. Lemma. *Legyenek $x, y, z \in \mathbb{R}^N$ páronként lineárisan független vektorok.*

Ekkor az $x + y$ összegvektor lineárisan független a z vektortól.

Bizonyítás. Az x, y, z vektorok páronként lineárisan függetlenek:

$$\alpha x + \beta y = 0 \iff \alpha = \beta = 0 \quad \forall \alpha, \beta \in \mathbb{R}$$

$$\gamma x + \delta y = 0 \iff \gamma = \delta = 0 \quad \forall \gamma, \delta \in \mathbb{R}$$

$$\varepsilon x + \zeta y = 0 \iff \varepsilon = \zeta = 0 \quad \forall \varepsilon, \zeta \in \mathbb{R}$$

Indirekt módon tegyük fel, hogy $\exists \omega \in \mathbb{R}, \omega \neq 0$, amelyre teljesül, hogy $\omega(x + y) = z$. Ekkor $\omega x - \frac{z}{2} = -\omega y + \frac{z}{2}$, azaz

$$\begin{pmatrix} \omega \\ 0 \\ -\frac{1}{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ -\omega \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}.$$

Az egyenlőség csak akkor állhat fenn, ha $\omega = 0$, ez azonban ellentmond a feltételeknek. Így igaz az eredeti állítás. \square

Jelölje $\text{ad}_g f|_{a=0}$ és $\text{ad}_g f|_{b=0}$ az $\text{ad}_g f$ vektormezőt $a = 0$, illetve $b = 0$ esetén.

$$\text{ad}_g f|_{a=0} = \begin{pmatrix} 0 \\ bk_2' \\ -bk_2' \\ -\frac{k_2'}{\beta}b \end{pmatrix} \quad \text{ad}_g f|_{b=0} = \begin{pmatrix} ak_1' \\ -ak_1' \\ 0 \\ -\frac{k_1'}{\beta}a \end{pmatrix}$$

Hagyjuk el az $\text{ad}_g f|_{a=0}$, $\text{ad}_g f|_{b=0}$, $\text{ad}_g f$, g és $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit. Jelölje az így kapott vektormezőket $\text{ad}_g f_l|_{a=0}$,

$\text{ad}_g f_l|_{b=0}$, $\text{ad}_g f_l$, g_l , illetve $\text{ad}_g^2 f_l$. Ekkor az $\text{ad}_g f_l$ vektormező előáll $\text{ad}_g f_l = \text{ad}_g f_l|_{a=0} + \text{ad}_g f_l|_{b=0}$ alakban.

Látható, hogy $\text{ad}_g f_l|_{a=0}$ és $\text{ad}_g^2 f_l$, illetve $\text{ad}_g f_l|_{b=0}$ és $\text{ad}_g^2 f_l$ lineárisan függetlenek, így az 1. lemmát felhasználva adódik, hogy $\text{ad}_g f_l|_{a=0} + \text{ad}_g f_l|_{b=0} = \text{ad}_g f_l$ és $\text{ad}_g^2 f_l$ is azok. Mivel g_l nullvektor, bármely vektormezővel lineárisan összefügg. A 4. koordinátát is figyelembe véve azonban $\text{ad}_g^2 f$, $\text{ad}_g f$ és g lineárisan függetlenek, így $\dim \Delta_c = 3$. Az 1. tételt használva adódik, hogy a rendszer bármely kezdőállapotból kiindítva erősen elérhető. Így a $k_1'' = 0$ és $k_2'' = 0$, illetve az $a(0) = 0$ vagy $b(0) = 0$ eseteket is figyelembe véve a rendszer majdnem mindenütt erősen elérhető. \square

Második lépésként általánosan, $(n - 1)$ lépésből álló soros reakciók hőmérséklet változtatással való erősen elérhetőségét vizsgálom.

3. Állítás. *Az $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} \dots \xrightarrow{k_{n-1}} A_n$ alakú általános soros reakciók pontosan akkor erősen elérhetőek a hőmérséklet változtatással, ha a folyamathoz tartozó D_{n-1} reakciódinamikai mátrix teljes rangú és az $a_1(0), a_2(0), \dots, a_{n-1}(0)$ kezdeti koncentrációk pozitívak.*

Bizonyítás. Az $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} \dots \xrightarrow{k_{n-1}} A_n$ reakcióban jelölje $a_1, a_2, \dots, a_n \geq 0$ a megfelelő anyagok koncentrációit.

Ekkor a folyamathoz tartozó $n \times (n - 1)$ -es méretű sztöchiometriai mátrix:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}_{n \times (n-1)}.$$

A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva a következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \vdots \\ \dot{a}_{n-1} \\ \dot{a}_n \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 \\ k_1 a_1 - k_2 a_2 \\ \vdots \\ k_{n-2} a_{n-2} - k_{n-1} a_{n-1} \\ k_{n-1} a_{n-1} \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_{n-1}}{\beta} a_{n-1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u,$$

ahol u az irányítást adja meg,

$$f = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 \\ k_1 a_1 - k_2 a_2 \\ \vdots \\ k_{n-2} a_{n-2} - k_{n-1} a_{n-1} \\ k_{n-1} a_{n-1} \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_{n-1}}{\beta} a_{n-1} \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

A γ sztöchiometriai mátrix rangja $(n-1)$, a közvetlenül irányított mennyiség, a hőmérséklet dimenziója pedig 1, így az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = (n-1) + 1 = n$. Az erősen elérhetőség vizsgálatához az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

2. Lemma. *Soros reakciók esetén az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők*

$$\text{ad}_g^s f = (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a_1 \\ k_1^{(s)} a_1 - k_2^{(s)} a_2 \\ \vdots \\ k_{n-2}^{(s)} a_{n-2} - k_{n-1}^{(s)} a_{n-1} \\ k_{n-1}^{(s)} a_{n-1} \\ \frac{k_1^{(s)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(s)}}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_{n-1}^{(s)}}{\beta} a_{n-1} \end{pmatrix}$$

alakúak, ahol $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$.

Bizonyítás. A lemmát a teljes indukció módszerével látom be. A generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők közül, az $\text{ad}_g f$ vektormező

$$\text{ad}_g f = g' f - f' g = -f' g = - \begin{pmatrix} -k'_1 a_1 \\ k'_1 a_1 - k'_2 a_2 \\ \vdots \\ k'_{n-2} a_{n-2} - k'_{n-1} a_{n-1} \\ k'_{n-1} a_{n-1} \\ \frac{k'_1}{\beta} a_1 + \frac{k'_2}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k'_{n-1}}{\beta} a_{n-1} \end{pmatrix}$$

alakban írható, az $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójel pedig

$$\text{ad}_g^2 f = g'[f, g] - [f, g]'g = + \begin{pmatrix} -k_1'' a_1 \\ k_1'' a_1 - k_2'' a_2 \\ \vdots \\ k_{n-2}'' a_{n-2} - k_{n-1}'' a_{n-1} \\ k_{n-1}'' a_{n-1} \\ \frac{k_1''}{\beta} a_1 + \frac{k_2''}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_{n-1}''}{\beta} a_{n-1} \end{pmatrix}$$

alakú. Az $\text{ad}_g f$, illetve $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójel alakja megegyezik a lemmában feltett $s=1$, illetve $s=2$ esetén.

Tegyük fel, hogy az $\text{ad}_g^{s-1} f$ Lie-zárójel alakja

$$\text{ad}_g^{s-1} f = (-1)^{s-1} \begin{pmatrix} -k_1^{(s-1)} a_1 \\ k_1^{(s-1)} a_1 - k_2^{(s-1)} a_2 \\ \vdots \\ k_{n-2}^{(s-1)} a_{n-2} - k_{n-1}^{(s-1)} a_{n-1} \\ k_{n-1}^{(s-1)} a_{n-1} \\ \frac{k_1^{(s-1)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(s-1)}}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_{n-1}^{(s-1)}}{\beta} a_{n-1} \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_g^s f$ Lie-zárójel $\text{ad}_g^{s-1} f$ ismeretében az

$$\text{ad}_g^s f = g'(\text{ad}_g^{s-1} f) - (\text{ad}_g^{s-1} f)'g = -(\text{ad}_g^{s-1} f)'g$$

összefüggés alapján számolható. Az indukciós feltételt felhasználva az állítás adódik, hiszen az előző kifejezést kifejtve kapjuk, hogy

$$\text{ad}_g^s f = (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a_1 \\ k_1^{(s)} a_1 - k_2^{(s)} a_2 \\ \vdots \\ k_{n-2}^{(s)} a_{n-2} - k_{n-1}^{(s)} a_{n-1} \\ k_{n-1}^{(s)} a_{n-1} \\ \frac{k_1^{(s)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(s)}}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_{n-1}^{(s)}}{\beta} a_{n-1} \end{pmatrix}.$$

□

Hagyjuk el az $\text{ad}_g^s f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g^s f_l$ az így kapott vektormezőket. Az $\text{ad}_g^s f_l$ Lie-zárójel felbontható egy $n \times (n-1)$ és egy $(n-1) \times 1$ méretű mátrix szorzatává:

$$\begin{aligned} \text{ad}_g^s f_l &= (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a_1 \\ k_1^{(s)} a_1 - k_2^{(s)} a_2 \\ k_2^{(s)} a_2 - k_3^{(s)} a_3 \\ \vdots \\ k_{n-2}^{(s)} a_{n-2} - k_{n-1}^{(s)} a_{n-1} \\ k_{n-1}^{(s)} a_{n-1} \end{pmatrix}_{n \times 1} = \\ &= (-1)^s \begin{pmatrix} -a_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ a_1 & -a_2 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & a_{n-2} & -a_{n-1} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & a_{n-1} \end{pmatrix}_{n \times (n-1)} \begin{pmatrix} k_1^{(s)} \\ k_2^{(s)} \\ k_3^{(s)} \\ \vdots \\ k_{n-2}^{(s)} \\ k_{n-1}^{(s)} \end{pmatrix}_{(n-1) \times 1}. \end{aligned}$$

Ez az átalakítás minden $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ esetén megtehető.

Jelölje Θ az $\text{ad}_g^s f_l$, $s = 1, 2, \dots, n-1$ Lie-zárójelekből képezhető mátrixot:

$$\Theta = \left(\text{ad}_g f_l \quad \text{ad}_g^2 f_l \quad \dots \quad \text{ad}_g^{n-1} f_l \right)_{n \times (n-1)}.$$

Ekkor Θ felbontható az A $n \times (n-1)$ méretű és a D_{n-1} $(n-1) \times (n-1)$ méretű mátrixok szorzatává:

$$\Theta = AD_{n-1},$$

ahol A a koncentrációkat tartalmazó szorzótényező-mátrixot jelöli:

$$A = \begin{pmatrix} -a_1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ a_1 & -a_2 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a_2 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & a_{n-2} & -a_{n-1} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & a_{n-1} \end{pmatrix}_{n \times (n-1)},$$

a második szorzótényező-mátrix pedig a D_{n-1} reakciódinamikai mátrix:

$$D_{n-1} = \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & \dots & (-1)^{n-1}k_1^{(n-1)} \\ -k'_2 & k''_2 & \dots & (-1)^{n-1}k_2^{(n-1)} \\ -k'_3 & k''_3 & \dots & (-1)^{n-1}k_3^{(n-1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -k'_{n-2} & k''_{n-2} & \dots & (-1)^{n-1}k_{n-2}^{(n-1)} \\ -k'_{n-1} & k''_{n-1} & \dots & (-1)^{n-1}k_{n-1}^{(n-1)} \end{pmatrix}_{(n-1) \times (n-1)}.$$

Az A mátrix teljes rangúságára a következő tétel segítségével adok feltételt [13]:

4. Tétel. *Legyenek A, B tetszőleges mátrixok. Ekkor*

$$\text{rang}(AB) \leq \min(\text{rang}(A), \text{rang}(B)).$$

A 4. tétel szerint a Θ mátrix teljes rangúságának szükséges feltétele, hogy az A és D_{n-1} mátrixok rangja $n - 1$ legyen. Ha az a_1, a_2, \dots, a_{n-1} koncentrációk bármelyike nulla, akkor az A mátrixnak van olyan oszlopvektora, ami nullvektormező, így ekkor $\text{rang}(A) < n - 1$. Ha az a_1, a_2, \dots, a_{n-1} koncentrációk mindegyike pozitív, az A mátrix oszlopvektorai lineárisan függetlenek, így ekkor $\text{rang}(A) = n - 1$. Mivel a kémiai rendszerekre jellemző a pozitívitás, $a_1(0), a_2(0), \dots, a_{n-1}(0) > 0$ esetén $a_1(t), a_2(t), \dots, a_{n-1}(t) > 0 \forall t > 0$ esetén teljesül. Az a_n koncentráció nem befolyásolja az A mátrix rangját. A Θ mátrix rangjának vizsgálatához a következő tételt használom [13]:

5. Tétel. *Ha B $n \times k$ méretű mátrix és $\text{rang}(B) = n$, akkor $\text{rang}(AB) = \text{rang}(A)$, ahol $n, k \in \mathbb{Z}^+$.*

A 5. tételt alkalmazva adódik, hogy $\text{rang}(\Theta) = n - 1$ akkor teljesül, ha $\text{rang}(D_{n-1}) = n - 1$, azaz ha a reakciódinamikai mátrix teljes rangú. Ekkor a hőmérséklet változásra vonatkozó egyenletet is figyelembe véve az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c = 1 + (n - 1) = n$. Az 1. tételt felhasználva adódik, hogy ha a D_{n-1} reakciódinamikai mátrix teljes rangú és az $a_1(0), a_2(0), \dots, a_{n-1}(0)$ koncentráció mindegyike pozitív, akkor a rendszer erősen elérhető.

Az állítás megfordítása is igaz. Ha ismert, hogy erősen elérhető a rendszer, az 1. tétel miatt $\dim \Delta_c = n$, azaz $\dim \Theta = n - 1$. Ekkor a 4. tétel szerint $\text{rang}(\Theta) \geq n - 1$, illetve $\text{rang}(A) \geq n - 1$. Mivel a Θ mátrix $(n -$

$1) \times (n - 1)$ méretű, a $\text{rang}(\Theta) \leq n - 1$ feltételnek is teljesülnie kell. A két egyenlőtlenséget összevetve adódik, hogy $\text{rang}(\Theta) = n - 1$. Hasonlóan látszik, hogy az A mátrix rangja is $n - 1$, azaz az $a_1(0), a_2(0), \dots, a_{n-1}(0)$ koncentrációk pozitívak.

Tehát a soros reakciók pontosan akkor erősen elérhetők a hőmérséklet változtatással, ha a folyamathoz tartozó D_{n-1} reakciódinamikai mátrix teljes rangú és az $a_1(0), a_2(0), \dots, a_{n-1}(0)$ kezdeti koncentrációk pozitívak. \square

3.2. Párhuzamos reakciók

Párhuzamos reakcióknak nevezzük azokat a kémiai reakciókat, ahol egy adott kiindulási anyagból többféle termék is keletkezhet.

A párhuzamos reakciók $A \xrightarrow{k_1} B_1, A \xrightarrow{k_2} B_2, \dots, A \xrightarrow{k_n} B_n$ alakba írhatók, ahol A a kiindulási anyag, B_1, B_2, \dots, B_n , a különböző reakciókban keletkező termékek, $k_1, k_2, \dots, k_n > 0$ pedig az egyes reakciókhoz tartozó reakciósebességi együtthatók. Legyenek $a, b_1, b_2, \dots, b_n \geq 0$ a megfelelő anyagok koncentrációi.

4. Állítás. *A párhuzamos reakciók a hőmérséklet változtatásával pontosan akkor erősen elérhetők, ha a folyamathoz tartozó D_n reakciódinamikai mátrix teljes rangú és az $a(0)$ kiindulási koncentráció pozitív.*

Bizonyítás. A reakciófolyamatot a következő $(n + 1) \times n$ -es méretű sztöchiometriai mátrix írja le:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 & \dots & -1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}_{(n+1) \times n}.$$

Ez alapján felírható a folyamatokat leíró differenciálegyenlet-rendszer:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b}_1 \\ \dot{b}_2 \\ \vdots \\ \dot{b}_n \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 a - k_2 a - \dots - k_n a \\ k_1 a \\ k_2 a \\ \vdots \\ k_n a \\ \frac{k_1}{\beta} a + \frac{k_2}{\beta} a + \dots + \frac{k_n}{\beta} a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a bemenetet jelöli. A differenciálegyenlet-rendszer ebben az esetben is megadható $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban, ahol

$$f = \begin{pmatrix} -k_1 a - k_2 a - \dots - k_n a \\ k_1 a \\ k_2 a \\ \vdots \\ k_n a \\ \frac{k_1}{\beta} a + \frac{k_2}{\beta} a + \dots + \frac{k_n}{\beta} a \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

A γ sztöchiometriai mátrix rangja n , az irányított mennyiség dimenziója pedig 1, így az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = n + 1$. Az erősen elérhetőség eldöntéséhez az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

3. Lemma. *Párhuzamos reakciók esetén az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra $\text{ad}_g^s f$ vektormezője:*

$$\text{ad}_g^s f = (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a - k_2^{(s)} a - \dots - k_n^{(s)} a \\ k_1^{(s)} a \\ k_2^{(s)} a \\ \vdots \\ k_n^{(s)} a \\ \frac{k_1^{(s)}}{\beta} a + \frac{k_2^{(s)}}{\beta} a + \dots + \frac{k_n^{(s)}}{\beta} a \end{pmatrix},$$

ahol $s \in \{1, 2, \dots, n\}$.

Bizonyítás. A lemmát a teljes indukció módszerével bizonyítom.
Az $\text{ad}_g f$ vektormező

$$\text{ad}_g f = g'f - f'g = -f'g = - \begin{pmatrix} -k'_1 a - k'_2 a - \dots - k'_n a \\ k'_1 a \\ k'_2 a \\ \vdots \\ k'_n a \\ \frac{k'_1}{\beta} a + \frac{k'_2}{\beta} a + \dots + \frac{k'_n}{\beta} a \end{pmatrix}$$

módon írható, az $\text{ad}_g^2 f$ Lie-zárójel pedig

$$\text{ad}_g^2 f = g'(\text{ad}_g f) - (\text{ad}_g f)'g = + \begin{pmatrix} -k''_1 a - k''_2 a - \dots - k''_n a \\ k''_1 a \\ k''_2 a \\ \vdots \\ k''_n a \\ \frac{k''_1}{\beta} a + \frac{k''_2}{\beta} a + \dots + \frac{k''_n}{\beta} a \end{pmatrix}$$

alakú. Az $\text{ad}_g f$, illetve $\text{ad}_g^2 f$ vektormező megegyezik a lemmában szereplő Lie-zárójellel $s=1$ és $s=2$ esetén.

Tegyük fel, hogy az $\text{ad}_g^{s-1} f$ vektormező alakja a következő:

$$\text{ad}_g^{s-1} f = (-1)^{s-1} \begin{pmatrix} -k_1^{(s-1)} a - k_2^{(s-1)} a - \dots - k_n^{(s-1)} a \\ k_1^{(s-1)} a \\ k_2^{(s-1)} a \\ \vdots \\ k_n^{(s-1)} a \\ \frac{k_1^{(s-1)}}{\beta} a + \frac{k_2^{(s-1)}}{\beta} a + \dots + \frac{k_n^{(s-1)}}{\beta} a \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_g^s f$ Lie-zárójel az

$$\text{ad}_g^s f = g'(\text{ad}_g^{s-1} f) - (\text{ad}_g^{s-1} f)'g = -(\text{ad}_g^{s-1} f)'g$$

kifejezés alapján számolható. Az indukciós feltételt felhasználva az $\text{ad}_g^s f$ Lie-

zárójel

$$\text{ad}_g^s f = (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a - k_2^{(s)} a - \dots - k_n^{(s)} a \\ k_1^{(s)} a \\ k_2^{(s)} a \\ \vdots \\ k_n^{(s)} a \\ \frac{k_1^{(s)}}{\beta} a + \frac{k_2^{(s)}}{\beta} a + \dots + \frac{k_n^{(s)}}{\beta} a \end{pmatrix}$$

módon számolható, azaz teljesül az állítás. \square

Hagyjuk el az $\text{ad}_g^s f$ Lie-zárójel utolsó koordinátáit. Jelölje a kapott vektormezőket $\text{ad}_g^s f_i$. Az $\text{ad}_g^s f_i$ Lie-zárójel felbontható egy $(n+1) \times n$ és egy $n \times 1$ méretű mátrix szorzatává:

$$\begin{aligned} \text{ad}_g^s f_i &= (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a - k_2^{(s)} a - \dots - k_n^{(s)} a \\ k_1^{(s)} a \\ k_2^{(s)} a \\ k_3^{(s)} a \\ \vdots \\ k_n^{(s)} a \end{pmatrix}_{(n+1) \times 1} = \\ &= (-1)^s \begin{pmatrix} -a & -a & -a & \dots & -a & -a \\ a & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a \end{pmatrix}_{(n+1) \times n} \begin{pmatrix} k_1^{(s)} \\ k_2^{(s)} \\ k_3^{(s)} \\ k_4^{(s)} \\ \vdots \\ k_{n-1}^{(s)} \\ k_n^{(s)} \end{pmatrix}_{n \times 1}. \end{aligned}$$

Legyen Θ az $\text{ad}_g^s f_i$, $s = 1, 2, \dots, n$ Lie-zárójelkből képezhető mátrix:

$$\Theta = \left(\text{ad}_g f_i \quad \text{ad}_g^2 f_i \quad \dots \quad \text{ad}_g^n f_i \right)_{(n+1) \times n}.$$

A Θ mátrix felbontható egy $(n+1) \times n$ és egy $n \times 1$ méretű mátrix szorzatára:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -a & -a & -a & \dots & -a & -a \\ a & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \dots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & \dots & (-1)^n k_1^{(n)} \\ -k'_2 & k''_2 & \dots & (-1)^n k_2^{(n)} \\ -k'_3 & k''_3 & \dots & (-1)^n k_3^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -k'_{n-1} & k''_{n-1} & \dots & (-1)^n k_{n-1}^{(n)} \\ -k'_n & k''_n & \dots & (-1)^n k_n^{(n)} \end{pmatrix}.$$

Jelölje az első szorzótényezőt A , a második szorzótényező az n -edik reakció-dinamikai mátrix:

$$A = \begin{pmatrix} -a & -a & -a & \dots & -a & -a \\ a & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & a & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & a \end{pmatrix}_{(n+1) \times n},$$

$$D_n = \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & \dots & (-1)^n k_1^{(n)} \\ -k'_2 & k''_2 & \dots & (-1)^n k_2^{(n)} \\ -k'_3 & k''_3 & \dots & (-1)^n k_3^{(n)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -k'_{n-1} & k''_{n-1} & \dots & (-1)^n k_{n-1}^{(n)} \\ -k'_n & k''_n & \dots & (-1)^n k_n^{(n)} \end{pmatrix}_{n \times n}.$$

Az A mátrix rangját az a koncentráció értéke határozza meg. Ha $a = 0$, A nullmátrix, így a 5. szerint a Θ mátrix nem lehet teljes rangú. Ha $a(0) > 0$, akkor a kémiai rendszerek pozitivitása miatt $a(t) > 0 \forall t > 0$ esetén. Ekkor az A mátrix lineárisan független oszlopvektorainak illetve, lineárisan független sorvektorainak száma n , ezért $\text{rang}(A) = n$. Az 5. tételt alkalmazva adódik, hogy $\text{rang}(D_n) = n$ esetén $\text{rang}(\Theta) = n$. Ha D_n teljes rangú, a hőmérséklet változásra vonatkozó egyenletet is figyelembe véve, az $\text{ad}_g f$ és g vektormezőik által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c = n + 1$. Az 1. tétel szerint ekkor a rendszer erősen elérhető.

Az állítás másik irányának bizonyításához tegyük fel, hogy a rendszer erősen elérhető. A 1. tétel miatt $\dim \Delta_c = n + 1$, azaz $\dim \Theta = n$. Ekkor a 4. tétel szerint $\dim(D_n) \geq n$, illetve $\dim(A) \geq n$. Mivel a D_n , illetve A mátrixok n darab oszlopvektormezőt tartalmaznak, $\dim(D_n) \leq n$, illetve $\dim(A) \leq n$ is teljesülnek, így az egyenlőtlenségeket összevetve $\dim(D_n) = \dim(A) = n$ adódik. A $\dim(A) = n$ feltétel pontosan akkor áll fenn, ha az a koncentráció pozitív. Ekkor $a(0) > 0$ teljesül.

Tehát a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim(D_n) = n$ és $a(0) > 0$. \square

3.3. Körfolyamatok

Körfolyamatoknak nevezzük az $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} \dots \xrightarrow{k_{n-1}} A_n \xrightarrow{k_n} A_1$ alakú reakciókat, ahol A_1, A_2, \dots, A_n az egyes lépések során keletkező vegyületeket jelölik, $k_1, k_2, \dots, k_n > 0$ pedig a megfelelő lépésekhez tartozó reakciósebességi együtthatók. Legyenek $a_1, a_2, \dots, a_n \geq 0$ az egyes anyagok koncentrációi.

5. Állítás. *A körfolyamatok pontosan akkor erősen elérhetőek a hőmérséklet változtatásával, ha a folyamathoz tartozó D_n reakciódinamikai mátrix rangja $n-1$ és az $a_1(0), a_2(0), \dots, a_n(0)$ koncentrációk közül legfeljebb az egyik nulla.*

Bizonyítás. A reakciófolyamathoz tartozó $n \times n$ -es méretű sztöchiometriai mátrix:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 \end{pmatrix}_{n \times n}.$$

Ez alapján a folyamatokat az alábbi differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \\ \vdots \\ \dot{a}_n \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 + k_2 a_2 \\ -k_2 a_2 + k_3 a_3 \\ -k_3 a_3 + k_4 a_4 \\ \vdots \\ -k_n a_n + k_1 a_1 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_n}{\beta} a_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a bemenetet jelöli. A differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakú, ahol

$$f = \begin{pmatrix} -k_1 a_1 + k_2 a_2 \\ -k_2 a_2 + k_3 a_3 \\ -k_3 a_3 + k_4 a_4 \\ \vdots \\ -k_n a_n + k_1 a_1 \\ \frac{k_1}{\beta} a_1 + \frac{k_2}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_n}{\beta} a_n \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

A γ sztöchiometriai mátrix rangja $n - 1$, az irányított mennyiség dimenziója pedig 1, így az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = (n - 1) + 1 = n$. Az erős elérhetőség vizsgálatához az $\text{ad}_g f$ és g által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független vektormezők számát kell vizsgálni.

4. Lemma. *Az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra az ad_g operátor s -edik alkalmazásával adódó Lie-zárójele*

$$\text{ad}_g^s f = (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a_1 + k_2^{(s)} a_2 \\ -k_2^{(s)} a_2 + k_3^{(s)} a_3 \\ -k_3^{(s)} a_3 + k_4^{(s)} a_4 \\ \vdots \\ -k_n^{(s)} a_n + k_1^{(s)} a_1 \\ \frac{k_1^{(s)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(s)}}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_n^{(s)}}{\beta} a_n \end{pmatrix},$$

ahol $s \in \{1, 2, \dots, n\}$.

Bizonyítás. A lemmát teljes indukcióval látom be.

Az $\text{ad}_g f$ operátor egyszeri, illetve kétszeri alkalmazásával adódó Lie-zárójelek:

$$\text{ad}_g f = g' f - f' g = -f' g = - \begin{pmatrix} -k'_1 a_1 + k'_2 a_2 \\ -k'_2 a_2 + k'_3 a_3 \\ -k'_3 a_3 + k'_4 a_4 \\ \vdots \\ -k'_n a_n + k'_1 a_1 \\ \frac{k'_1}{\beta} a_1 + \frac{k'_2}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k'_n}{\beta} a_n \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_g^2 f = g'(\text{ad}_g f) - (\text{ad}_g f)'g = + \begin{pmatrix} -k_1'' a_1 + k_2'' a_2 \\ -k_2'' a_2 + k_3'' a_3 \\ -k_3'' a_3 + k_4'' a_4 \\ \vdots \\ -k_n'' a_n + k_1'' a_1 \\ \frac{k_1''}{\beta} a_1 + \frac{k_2''}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_n''}{\beta} a_n \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_g f$, illetve az $\text{ad}_g^2 f$ vektormező alakja a lemma szerinti $s = 1$, illetve $s = 2$ esetén.

Tegyük fel, hogy az $(s - 1)$ -edik lépésben kapott Lie-zárójel

$$\text{ad}_g^{s-1} f = (-1)^{s-1} \begin{pmatrix} -k_1^{(s-1)} a_1 + k_2^{(s-1)} a_2 \\ -k_2^{(s-1)} a_2 + k_3^{(s-1)} a_3 \\ -k_3^{(s-1)} a_3 + k_4^{(s-1)} a_4 \\ \vdots \\ -k_n^{(s-1)} a_n + k_1^{(s-1)} a_1 \\ \frac{k_1^{(s-1)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(s-1)}}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_n^{(s-1)}}{\beta} a_n \end{pmatrix}$$

módon írható. Az $\text{ad}_g^{n-1} f$ Lie-zárójel ismeretében az $\text{ad}_g^n f$ vektormező az

$$\text{ad}_g^s f = g'(\text{ad}_g^{s-1} f) - (\text{ad}_g^{s-1} f)'g = -(\text{ad}_g^{s-1} f)'g$$

összefüggés alapján határozható meg. Az indukciós feltételt felhasználva az $\text{ad}_g f$ operátor s -edik alkalmazásával adódó Lie-zárójel

$$\text{ad}_g^s f = (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a_1 + k_2^{(s)} a_2 \\ -k_2^{(s)} a_2 + k_3^{(s)} a_3 \\ -k_3^{(s)} a_3 + k_4^{(s)} a_4 \\ \vdots \\ -k_n^{(s)} a_n + k_1^{(s)} a_1 \\ \frac{k_1^{(s)}}{\beta} a_1 + \frac{k_2^{(s)}}{\beta} a_2 + \dots + \frac{k_n^{(s)}}{\beta} a_n \end{pmatrix}$$

alakú, így teljesül a lemma. \square

A lineáris függetlenség ebben az esetben is a soros reakciókhoz hasonló módon vizsgálható.

Hagyjuk el az $\text{ad}_g^s f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, az így kapott vektormezőket jelölje $\text{ad}_g^s f_l$. Az $\text{ad}_g^s f_l$ Lie-zárójel felbontható egy $n \times n$ és egy $n \times 1$ méretű mátrix szorzatává:

$$\begin{aligned} \text{ad}_g^s f_l &= (-1)^s \begin{pmatrix} -k_1^{(s)} a_1 + k_2^{(s)} a_2 \\ -k_2^{(s)} a_2 + k_3^{(s)} a_3 \\ -k_3^{(s)} a_3 + k_4^{(s)} a_4 \\ \vdots \\ -k_n^{(s)} a_n + k_1^{(s)} a_1 \end{pmatrix}_{n \times 1} = \\ &= (-1)^s \begin{pmatrix} -a_1 & a_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -a_2 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -a_{n-1} & a_n \\ a_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -a_n \end{pmatrix}_{n \times n} \begin{pmatrix} k_1^{(s)} \\ k_2^{(s)} \\ k_3^{(s)} \\ \vdots \\ k_{n-1}^{(s)} \\ k_n^{(s)} \end{pmatrix}_{n \times 1}. \end{aligned}$$

Ez az átalakítás minden $s \in \{1, 2, \dots, n\}$ esetén megtehető.

Jelölje Θ az $\text{ad}_g^s f_l$, $s = 1, 2, \dots, n$ Lie-zárójelekből képezhető mátrixot:

$$\Theta = \left(\text{ad}_g f_l \quad \text{ad}_g^2 f_l \quad \dots \quad \text{ad}_g^n f_l \right)_{n \times n}.$$

A Θ mátrix n -edik sorából álló vektormező a többi sorvektormezővel lineárisan összefügg, így az n -edik sort elhagyva a mátrixból a rang nem változik. Jelölje Θ_2 a Θ mátrix n -edik sorának elhagyásával kapott mátrixot.

Ekkor Θ_2 felbontható a következő alakú mátrixok szorzatává:

$$\Theta_2 = AD_n,$$

ahol A koncentrációkat tartalmazó szorzótényezőt jelöli, D_n pedig az n -edik reakciódinamikai mátrix:

$$A = \begin{pmatrix} -a_1 & a_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -a_2 & a_3 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -a_3 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & a_{n-2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -a_{n-1} & a_n \end{pmatrix}_{n \times n-1},$$

$$D_n = \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & \dots & (-1)^{n-1}k_1^{(n-1)} \\ -k'_2 & k''_2 & \dots & (-1)^{n-1}k_2^{(n-1)} \\ -k'_3 & k''_3 & \dots & (-1)^{n-1}k_3^{(n-1)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -k'_{n-1} & k''_{n-1} & \dots & (-1)^{n-1}k_{n-1}^{(n-1)} \end{pmatrix}_{n-1 \times n-1} .$$

A kémiai reakciók pozitivitása miatt $a_1(0), a_2(0), \dots, a_n(0) > 0$ esetén a $a_1(t), a_2(t), \dots, a_n(t) > 0 \forall t > 0$ esetén teljesül. Ha az a_1, a_2, \dots, a_n koncentrációk közül legfeljebb egy nulla, az A mátrix oszlopvektoraiból képezhető vektormezők között pontosan $n - 1$ lineárisan független van, így $\text{rang}(A) = n - 1$. A 5. tétel szerint ha a D_{n-1} reakciódinamikai mátrix rangja $n - 1$, akkor $\text{rang}(\Theta) = n - 1$ is teljesül. Ebben az esetben a hőmérséklet változásra vonatkozó egyenletet is figyelembe véve, az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c = (n - 1) + 1 = n$. Az 1. tétel alapján ekkor a rendszer erősen elérhető.

A bizonyítás másik irányához tegyük fel, hogy erősen elérhető a rendszer. A 1. tétel szerint ekkor $\dim \Delta_c = n$, azaz $\dim(\Theta) = n - 1$. A 4. tételből következik, hogy $\dim(A)$ és $\dim(D_n) \geq n - 1$. Mivel $\dim(A) \leq n - 1$, illetve $\dim(D_{n-1}) \leq n - 1$ is fennáll, az egyenlőtlenségeket összevetve $\dim(A) = \dim(D_n) = n - 1$ adódik. A $\text{rang}(A) = n - 1$ feltétel pontosan akkor teljesül, ha az a_1, a_2, \dots, a_n koncentrációk közül legfeljebb egy nulla, azaz a kiindulási $a_1(0), a_2(0), \dots, a_n(0)$ koncentrációk közül legfeljebb az egyik lehet nulla.

Tehát a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha a folyamathoz tartozó D_n reakciódinamikai mátrix rangja $n - 1$ és az $a_1(0), a_2(0), \dots, a_n(0)$ koncentrációk közül legfeljebb egy nulla. \square

Az eddig áttekintett reakciótípusoknál minden egyes reakciólépés során pontosan egy anyag alakult át pontosan egy másik anyaggá. A következőkben olyan reakciótípusok erősen elérhetőségét vizsgálom, ahol az egyes reakciólépések során többféle kiindulási anyag lehet, illetve többféle termék keletkezhet.

3.4. Egylépéses, nem elágazó reakciók

Egylépéses, nem elágazó reakcióknak nevezzük a $\sum_{i=1}^I A_i \xrightarrow{k} \sum_{j=1}^J B_j$ alakú reakciókat, ahol A_i ($i = 1, 2, \dots, I, I \in \mathbb{Z}^+$) a kiindulási anyagokat, B_j ($j = 1, 2, \dots, J, J \in \mathbb{Z}^+$) pedig a reakció során keletkező anyagokat jelöl-

lik. Legyenek a_i , illetve b_j a megfelelő koncentrációk, ahol $a_i, b_j \geq 0 \forall i, \forall j$ indexre. Jelölje $k > 0$ a reakciólépéshez tartozó reakciósebességi együtthatót.

Először azokat a reakciókat vizsgálom, ahol $I = J = 2$.

6. Állítás. *Az $I=J=2$ esetén az egylépeses, nem elágazó kémiai reakciók pontosan akkor erősen elérhetők a hőmérséklet változtatásával, ha az $a(0)$, illetve $b(0)$ kiindulási koncentrációk pozitívak.*

Bizonyítás. Ezen reakciók $A + B \xrightarrow{k} C + D$ alakban írhatók. Legyenek a kiindulási anyagok koncentrációi a , illetve b , a keletkező anyagoké pedig c és d . Tegyük fel, hogy az $a(0) \neq 0$ és $b(0) \neq 0$.

A reakciófolyamathoz tartozó sztöchiometriai mátrix a következő:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Ekkor a rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva a következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \\ \dot{d} \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -kab \\ -kab \\ kab \\ kab \\ \frac{k}{\beta}ab \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a bemenet,

$$f = \begin{pmatrix} -kab \\ -kab \\ kab \\ kab \\ \frac{k}{\beta}ab \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Mivel a γ sztöchiometriai mátrix rangja, illetve az irányított mennyiség dimenziója is 1, az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 1 + 1 = 2$. A rendszer erősen elérhetőségének vizsgálatához a g és $\text{ad}_g f$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független

vektormezők számát kell megvizsgálni. Az $\text{ad}_g f$ operátor egyszeri alkalmazásával az alábbi Lie-zárójelet kapjuk:

$$\text{ad}_g f = g'f - f'g = - \begin{pmatrix} -k'ab \\ -k'ab \\ k'ab \\ k'ab \\ \frac{k'}{\beta}ab \end{pmatrix}.$$

A k reakciósebességi együttható $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ alakú, ahol k_0 , E és R nem nulla konstansok. A k' derivált $k' = (\frac{E}{RT^2})k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$ alakú, így $k' \neq 0$. Feltettük, hogy $a(0) \neq 0$ és $b(0) \neq 0$, ezért a kémiai rendszerek pozitivitása miatt $\forall t \geq 0$ esetén fennáll, hogy $a(t) \neq 0$ és $b(t) \neq 0$. Ebből adódik hogy az $\text{ad}_g f$ Lie-zárójelek minden koordinátája pozitív. Ekkor a g és $\text{ad}_g f$ Lie-zárójelek lineárisan függetlenek, így az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c = 2$. Tehát a rendszer erősen elérhető.

Tegyük fel, hogy erősen elérhető a rendszer. Ekkor az 1. tétel szerint $\dim(\Delta_c) = 2$, azaz a g és $\text{ad}_g f$ vektormezők lineárisan függetlenek. Így $a(t) > 0$ és $b(t) > 0 \forall t \geq 0$ esetén teljesül, így az $a(0) > 0$ és $b(0) > 0$ feltétel fennáll. \square

Második lépésben az $I + J = n$ állapotváltozót tartalmazó rendszerben értelmezett, egylépéses, nem elágazó folyamatok hőmérséklet-változtatással való erősen elérhetőségét vizsgálom.

7. Állítás. *Az általános egylépéses, nem elágazó folyamatok pontosan akkor erősen elérhetőek a hőmérséklet változtatásával, ha az $a_1(0), a_2(0), \dots, a_I(0)$ koncentrációk pozitívak.*

Bizonyítás. A reakciófolyamatot leíró sztöchiometriai mátrix a következő:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1_1 \\ -1_2 \\ \vdots \\ -1_I \\ 1_1 \\ 1_2 \\ \vdots \\ 1_J \end{pmatrix}_{n \times 1}.$$

A sztöchiometriai mátrix első I koordinátája a kiindulási, a második J koordináta a keletkező anyagokra vonatkozik. A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva a következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \vdots \\ \dot{a}_I \\ \dot{b}_1 \\ \dot{b}_2 \\ \vdots \\ \dot{b}_J \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -ka_1 \dots a_I \\ -ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ -ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ ka_1 \dots a_I \\ \frac{k}{\beta} a_1 \dots a_I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a rendszer bemenete,

$$f = \begin{pmatrix} -ka_1 \dots a_I \\ -ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ -ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ ka_1 \dots a_I \\ \frac{k}{\beta} a_1 \dots a_I \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Az $I = J = 2$ esethez hasonlóan a γ sztöchiometriai mátrix rangja, illetve az irányított mennyiség dimenziója is 1. Az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 1+1 = 2$. Ahhoz, hogy eldönthető legyen, erősen elérhető-e a rendszer, a g és $\text{ad}_g f$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független vektormezők számát kell megvizsgálni.

Az $\text{ad}_g f$ Lie-zárójel a következő alakban írható:

$$\text{ad}_g f = - \begin{pmatrix} -k' a_1 \dots a_I \\ -k' a_1 \dots a_I \\ \vdots \\ -k' a_1 \dots a_I \\ k' a_1 \dots a_I \\ k' a_1 \dots a_I \\ \vdots \\ k' a_1 \dots a_I \\ \frac{k'}{\beta} a_1 \dots a_I \end{pmatrix}.$$

A k reakciósebességi együttható $k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$ alakú, ahol k_0 , E és R nem nulla konstansok. A k' derivált $k' = (\frac{E}{RT^2}) k_0 e^{\frac{-E}{RT}}$ alakban írható, így $k' \neq 0$. Az állítás feltétele szerint $\forall i$ index esetén fennáll, hogy $a_i(0) \neq 0$, ezért a pozitivitás miatt $\forall t > 0$ időpontra $a_i(t) \neq 0$ is teljesül. Mivel ekkor az $\text{ad}_g f$ Lie-zárójel egyik koordinátája sem nulla, a g és $\text{ad}_g f$ Lie-zárójelek lineárisan függetlenek, így az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c = 2$. Az 1. tétel szerint a rendszer erősen elérhető.

Az állítás megfordításának bizonyításához tegyük fel, hogy a rendszer erősen elérhető. A 1. tétel miatt ebben az esetben $\dim(\Delta_c) = 2$, azaz a g és $\text{ad}_g f$ vektormezők lineárisan függetlenek. Ez $a_1(t) > 0$, $a_2(t) > 0$, \dots , $a_I(t) > 0 \forall t \geq 0$ esetén áll fenn, így az $a_1(0)$, $a_2(0)$, \dots , $a_I(0)$ koncentrációk pozitívak.

Tehát az egy lépéses, nem elágazó folyamatok pontosan akkor erősen elérhetőek a hőmérséklet változtatásával, ha az $a_1(0)$, $a_2(0)$, \dots , $a_I(0)$ kiindulási koncentrációk mindegyike pozitív. \square

2. Megjegyzés. $n = 1$ esetén az egy lépéses, nem elágazó reakciók nem értelmezhetőek. $n = 2$ esetén a reakció $A \longrightarrow B$ alakú, azaz a soros reakciók egy speciális esetét kapjuk vissza.

4. fejezet

Irányíthatóság vizsgálata speciális alakú reakciók esetén a koncentráció változtatásával

Az ipari folyamatok során gyakran kívülről avatkoznak be a rendszerbe, hogy befolyásolják a kémiai reakciók kimenetelét. A reakciók jelentős részének irányítása a koncentráció változtatásával történik, mivel ezt a paramétert könnyen tudjuk változtatni. Fontos ismerni egy adott folyamat esetében, mely vegyületek koncentrációját válasszuk bemenetnek a megfelelő végtermékek eléréséhez, mivel így a folyamat gazdaságosabbá és környezetkímélőbbé tehető.

Ahhoz, hogy el tudjuk dönteni, irányítható-e a rendszer, a g és $[f, g]$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független vektormezők számát kell meghatározni. A generált Lie-algebra elemeinek egyszerűbb kezeléséhez a 3. fejezetben bevezetett $\text{ad}_g f$ operátorhoz hasonló módon definiálok az $\text{ad}_f g$ operátort:

12. Definíció. Legyen $f \in \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N)$, $g \in \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N)$.

Definiáljuk az $\text{ad}_f g : \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N) \times \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N) \rightarrow \mathbb{C}^\infty(\mathbb{R}^N)$ operátort a következőképpen:

$$\text{ad}_f^0 g = f, \tag{4.1}$$

$$\text{ad}_f g = [f, g] = g'f - f'g, \tag{4.2}$$

$$\text{ad}_f^n g = (\text{ad}_f^{n-1} g)'f - f'(\text{ad}_f^{n-1} g). \tag{4.3}$$

A fejezetben speciálisan a koncentrációváltoztatással való erősen elérhetőséget és egzakt linearizálhatóságot vizsgálom. Az egzakt linearizálhatóság vizsgálatához a következő tételt használom [10]:

6. Tétel. *Az $\dot{x}(t) = f(x) + g(x)u$ differenciálegyenlettel jellemezhető rendszer az x^* pontban egzakt linearizálható, ha*

1. *a $(g(x^*) \text{ ad}_f g(x^*) \text{ ad}_f^2 g(x^*) \dots \text{ ad}_f^{n-1} g(x^*))$ mátrix teljes rangú;*
2. *a $\Delta = \text{span}\{g, \text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g, \dots, \text{ad}_f^{n-2} g\}$ disztribúció involutív az x^* pont egy környezetében.*

Ha a tétel feltételei teljesülnek, a rendszer az x^* pont egy környezetében lokálisan irányítható, így a fenti feltételek az irányíthatóság elégséges feltételei is egyben.

Jelölje \tilde{k}_r a k_r reakciósebességi együttható koncentrációfüggését. A $\tilde{k}_r(t) = k_{r,0} e^{\frac{-E_r}{RT(t)}}$ reakciósebességi együttható a koncentrációtól független, így az irányíthatóság vizsgálatánál skalár szorzóként viselkedik.

Ha a koncentráció változtatásával szeretnénk a rendszert irányítani, a hőmérséklet-szabályozással való irányítástól eltérően, többféle bemenet is lehetséges és az irányíthatóság függhet attól, melyik vegyület koncentrációjának változtatásával irányítunk. Ha az i indexű, A_i , $i \in \{1, 2, \dots, n\}$ anyagfajta koncentrációját választjuk bemenetnek, ahol n a rendszerben található anyagfajták számát jelöli, a rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszerben az A_i anyagfajta koncentrációjára vonatkozó $\dot{a}_i = f_i$ egyenlet $\dot{a}_i(t) = f_i(t) + u$ -ra módosul. Ahhoz, hogy megadható legyen, mely pontokban irányítható a rendszer, a reakcióban résztvevő összes vegyület esetében meg kell vizsgálni, hogy az adott anyagnak a koncentrációját változtatva tudjuk-e a folyamatot irányítani.

A következő alfejezetekben speciális alakú, egybemenetű rendszerek esetében vizsgálom, mely vegyületek koncentrációját választhatjuk bemenetnek ahhoz, hogy a folyamat erősen elérhető, illetve egzakt linearizálható legyen.

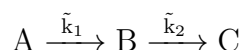
4.1. Soros reakciók

Tekintsük az $A_1 \xrightarrow{\tilde{k}_1} A_2 \xrightarrow{\tilde{k}_2} \dots \xrightarrow{\tilde{k}_{n-1}} A_n$ alakú, $(n-1)$ lépésből álló soros reakciókat. Jelölje a megfelelő anyagok koncentrációit $a_1, a_2, \dots, a_n \geq 0$.

Először speciálisan a kétlépéses soros reakciók egzakt linearizálhatóságát, illetve erősen elérhetőségét vizsgálom.

8. Állítás. *A kétlépéses soros reakciók a kiindulási vegyület koncentrációjának változtatásával egzakt linearizálhatók, az egyes lépésekben keletkező vegyületek koncentrációjának változtatásával azonban nem.*

Bizonyítás. A kétlépéses soros reakciók



alakúak, ahol A, B és C az egyes vegyületeket jelölik, a, b, c pedig a megfelelő vegyületekhez tartozó koncentrációk. A reakcióhoz tartozó sztöchiometriai mátrix:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Ha a reakciót az A kiindulási anyag koncentrációjának változtatásával szeretnénk irányítani, a rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -\tilde{k}_1 a + u \\ \dot{b} &= \tilde{k}_1 a - \tilde{k}_2 b \\ \dot{c} &= \tilde{k}_2 b \end{aligned}$$

alakú, ahol u az irányítást adja meg. Ez alapján az f és g vektormezők a következők:

$$\begin{aligned} f &= \begin{pmatrix} -a\tilde{k}_1 \\ a\tilde{k}_1 - b\tilde{k}_2 \\ b\tilde{k}_2 \end{pmatrix}, \\ g &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Mivel a reakcióhoz tartozó sztöchiometriai altér dimenziója 2, az a koncentráció dimenziója pedig 1, az 1. tétel alapján pontosan akkor erősen elérhető a rendszer, ha $\dim \Delta_c = 3$ teljesül. Ahhoz hogy az irányíthatósági disztribúció dimenzióját meghatározzuk, az f és g vektormezők által meghatározott Lie-zárójelek függetlenségét kell vizsgálni. Az $\text{ad}_f g$ és $\text{ad}_f^2 g$ Lie-zárójelek a következők:

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} \tilde{k}_1 \\ -\tilde{k}_1 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^2 g = \begin{pmatrix} \tilde{k}_1^2 \\ -\tilde{k}_1(\tilde{k}_1 + \tilde{k}_2) \\ \tilde{k}_1\tilde{k}_2 \end{pmatrix}.$$

Látható, hogy a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ vektormezők lineárisan függetlenek, mivel \tilde{k}_1 és \tilde{k}_2 reakciósebességi együtthatók értéke sosem lehet nulla. Teljesül a $\dim \Delta_c = 3$ feltétel, így a reakció bármely kezdőállapotból kiindítva erősen elérhető, azaz teljesül a 6. tétel 1. feltétele.

Az $\text{ad}_f g$ és $\text{ad}_f^2 g$ vektormezők minden koordinátája konstans. Mivel konstans vektormezők Lie-zárójele nullvektormező, a 6. tétel 2. feltétele is fennáll, így az A vegyület koncentrációját tekintve bemenetnek a rendszer egzakt linearizálható.

Ha a rendszert a B anyag koncentrációjának változtatásával szeretnénk irányítani, a rendszert leíró módosított differenciálegyenlet-rendszer a következő:

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -\tilde{k}_1 a \\ \dot{b} &= \tilde{k}_1 a - \tilde{k}_2 b + u \\ \dot{c} &= \tilde{k}_2 b. \end{aligned}$$

Az f vektormező nem módosul az előző esethez képest, a g vektormező új alakja pedig:

$$g = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Az f és g vektormezők által meghatározott Lie-zárójelek ekkor:

$$\begin{aligned} \text{ad}_f g &= \begin{pmatrix} 0 \\ \tilde{k}_2 \\ -\tilde{k}_2 \end{pmatrix}, \\ \text{ad}_f^2 g &= \begin{pmatrix} 0 \\ \tilde{k}_2^2 \\ -\tilde{k}_2^2 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Mivel $\text{ad}_f^2 g = \tilde{k}_2 \text{ad}_f g$ teljesül, az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ Lie-zárójelek lineárisan függők és a g , $\text{ad}_f g$, illetve $\text{ad}_f^2 g$ vektormezők 2 dimenziós alteret feszítenek ki. Mivel $\dim(\Delta_c) < 3$, az 1. tétel szerint ekkor a rendszer nem erősen elérhető.

Ha a C anyag koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek, a rendszert az alábbi differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\begin{aligned}\dot{a} &= -\tilde{k}_1 a \\ \dot{b} &= \tilde{k}_1 a - \tilde{k}_2 b \\ \dot{c} &= \tilde{k}_2 b + u.\end{aligned}$$

Az f vektormező nem módosul az előző két esethez képest, a g vektormező azonban igen:

$$g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel ebben az esetben

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -f'g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakú, mivel az f vektormező mindegyik koordinátája független a C vegyület koncentrációjától. Hasonlóan az $\text{ad}_f^2 g$ vektormező is azonosan 0 vektornak adódik. Így a g , $\text{ad}_f g$, illetve $\text{ad}_f^2 g$ vektormezők 1 dimenziós alteret feszítenek ki. Az 1. tétel alapján a rendszer a C vegyület koncentrációjának változtatásával sem erősen elérhető.

Beláttuk, hogy a B vagy a C vegyület koncentrációját választva bemenetnek a rendszer nem erősen elérhető, így ezekben az esetekben az egzakt linearizálhatóság sem teljesül.

Tehát kétlépéses, soros reakciókat a rendszerben jelen lévő anyagok közül csak a kiindulási vegyület koncentrációjának változtatásával lehet egzakt linearizálni. \square

1. Következmény. *A bizonyításból látszik, hogy a kétlépéses soros reakciók a kiindulási vegyület koncentrációjának változtatásával erősen elérhetőek, a reakciólépések során keletkező vegyületek koncentrációjának változtatásával azonban nem.*

Második lépésben általános, $(n - 1)$ lépésből álló soros reakciók koncentráció változtatással való egzakt linearizálhatóságának feltételét vizsgálom.

9. Állítás. Az $A_1 \xrightarrow{\tilde{k}_1} A_2 \xrightarrow{\tilde{k}_2} \dots \xrightarrow{\tilde{k}_{n-1}} A_n$ alakú reakciók az A_1 anyag koncentrációjának változtatását választva bemenetnek egzakt linearizálhatók, a reakcióban résztvevő további vegyületek koncentrációjának változtatásával azonban nem lehet a rendszert egzakt linearizálni.

Bizonyítás. Az $A_1 \xrightarrow{\tilde{k}_1} A_2 \xrightarrow{\tilde{k}_2} \dots \xrightarrow{\tilde{k}_{n-1}} A_n$ folyamathoz tartozó $n \times (n-1)$ -es méretű sztöchiometriai mátrix a 3.1 esethez hasonlóan a következő alakba írható:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}_{n \times (n-1)}.$$

A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer alakja nem egyértelmű, függ attól, melyik vegyület koncentrációjának változtatásával szeretnénk irányítani a folyamatot.

Először a kiindulási A_1 vegyület koncentrációjának változtatásával való egzakt linearizálhatóságot vizsgálom.

Ekkor a rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \vdots \\ \dot{a}_{n-1} \\ \dot{a}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a_1 \\ \tilde{k}_1 a_1 - \tilde{k}_2 a_2 \\ \vdots \\ \tilde{k}_{n-2} a_{n-2} - \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \\ \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} u,$$

ahol u az irányítást adja meg. Az f és g vektormezők a következők:

$$f = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a_1 \\ \tilde{k}_1 a_1 - \tilde{k}_2 a_2 \\ \vdots \\ \tilde{k}_{n-2} a_{n-2} - \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \\ \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Mivel az irányított mennyiség dimenziója 1, a γ sztöchiometriai mátrix rangja pedig $(n - 1)$, az 1. tételt felhasználva adódik, hogy a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = (n - 1) + 1 = n$. Az erősen elérhetőség eldöntéséhez az f és $\text{ad}_f g$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

5. Lemma. *Az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel $(s+1)$ -edik koordinátája $(-1)^s \prod_{i=1}^s \tilde{k}_i$ alakú, ahol $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$, illetve az $(s+2)$ -edik, $(s+3)$ -edik, \dots , n -edik koordináták mindegyike 0.*

Bizonyítás. A lemmát a teljes indukció módszerével látom be. A generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők közül, az $\text{ad}_f g$ vektormező

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -f'g = -Jg$$

módon számolható, ahol J az f vektormező Jacobi-mátrixa:

$$J = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{k}_1 & -\tilde{k}_2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \tilde{k}_2 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & -\tilde{k}_{n-2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \dots & \tilde{k}_{n-2} & -\tilde{k}_{n-1} & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \tilde{k}_{n-1} & 0 \end{pmatrix}.$$

Ezt felhasználva az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = -Jg = - \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 \\ \tilde{k}_1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakban írható, az $\text{ad}^2(f, g)$ Lie-zárójel pedig

$$\text{ad}_f^2 g = (\text{ad}_f g)'f - f'\text{ad}_f g = -f'\text{ad}_f g = -J(\text{ad}_f g)$$

módon számolható és

$$\text{ad}_f^2 g = -J(\text{ad}_f g) = (-1)^2 \begin{pmatrix} \tilde{k}_1^2 \\ -\tilde{k}_1^2 - \tilde{k}_1 \tilde{k}_2 \\ \tilde{k}_1 \tilde{k}_2 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakú. Látható, hogy $s = 1$, illetve $s = 2$ esetén teljesül a lemma.

Tegyük fel, hogy az $\text{ad}_f^{s-1} g$ Lie-zárójel s -edik koordinátája $(-1)^n \prod_{i=1}^{s-1} \tilde{k}_i$, a nála nagyobb indexű koordináták pedig 0-val egyenlők. Jelölje az első $(s-1)$ koordinátát x_1, x_2, \dots, x_{s-1} . Ezzel a jelöléssel az $\text{ad}_f^{s-1} g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f^{s-1} g = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{s-1} \\ (-1)^{s-1} \prod_{i=1}^{s-1} \tilde{k}_i \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakban írható. Az $\text{ad}_f^s g$ vektormező az $\text{ad}_f^{s-1} g$ Lie-zárójel ismeretében

$$\text{ad}_f^s g = (\text{ad}_f^{s-1} g)' f - f'(\text{ad}_f^{s-1} g) = -J(\text{ad}_f^{s-1} g)$$

módon számolható. Az $\text{ad}_f^s g$ vektormező $(s+1)$ -edik koordinátája a J Jacobi-mátrix $(s+1)$ -edik sorának és az $\text{ad}_f^{s-1} g$ Lie-zárójel (-1) -szeresének szorzataként kapható meg. Az indukciós feltételt felhasználva $\text{ad}_f^s g$ vektormező $(s+1)$ -edik koordinátája:

$$(\text{ad}_f^s g)_{s+1} = (-1) \tilde{k}_s (-1)^{s-1} \prod_{i=1}^{s-1} \tilde{k}_i = (-1)^s \prod_{i=1}^s \tilde{k}_i.$$

Mivel az $\text{ad}_f^{s-1} g$ Lie-zárójel s -nél nagyobb indexű koordinátái mind 0-k, illetve a J Jacobi-mátrix s -nél nagyobb indexű sorainak első s eleme 0, ezeknek

a soroknak az $\text{ad}_f^{s-1}g$ Lie-zárójellel vett szorzata 0 lesz, azaz az $\text{ad}_f^s g$ vektormező $(s+1)$ -nél nagyobb indexű koordinátái mind 0-nak adódnak. Így $\forall s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ esetén teljesül a lemma. \square

2. Következmény. Az $\text{ad}_f^s g$, $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ Lie-zárójelk mindegyik koordinátája konstans.

Jelölje Θ a $g, \text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g, \dots, \text{ad}_f^{n-1} g$ Lie-zárójelkekből képezhető mátrixot. Az 5. lemmát felhasználva adódik, hogy Θ egy felső-háromszögmátrix, így a Θ mátrix determinánsa a főátlóban szereplő elemek szorzataként kapható meg. A főátló első eleme 1, a többi elem pedig az 5. lemma szerint $(-1)^s \prod_{i=1}^s$ alakú, ahol $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$. Ezt felhasználva $\det(\Theta) = \prod_{s=1}^{n-1} ((-1)^s \prod_{i=1}^s)$, ami nem lehet 0-val egyenlő, mivel a sebességi együtthatók mindegyike pozitív. Mivel $\det(\Theta) \neq 0$, a Θ mátrix rangja n , azaz n lineárisan független oszlopvektora van a mátrixnak. A $g, \text{ad}_f g, \dots, \text{ad}_f^{n-1} g$ vektormezők lineárisan függetlenek, tehát a rendszer erősen elérhető, azaz a 6. tétel 1. feltétele teljesül.

A 5. lemma következményeként adódik, hogy az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójelk minden koordinátája konstans. Mivel konstans vektormezők egymással képzett Lie-zárójelk nullvektormező, a 6. tétel 2. feltétele is fennáll, így az A_1 kiindulási anyag koncentrációjának változtatásával a rendszer egzakt linearizálható.

Második lépésben az A_s , $s \in \{2, 3, \dots, n\}$ vegyület koncentrációjának változtatásával való egzakt linearizálhatóságot vizsgálom.

Ebben az esetben a rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \\ \vdots \\ \dot{a}_{n-2} \\ \dot{a}_{n-1} \\ \dot{a}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a_1 \\ \tilde{k}_1 a_1 - \tilde{k}_2 a_2 \\ \tilde{k}_2 a_2 - \tilde{k}_3 a_3 \\ \vdots \\ \tilde{k}_{n-2} a_{n-2} - \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \\ \tilde{k}_{n-2} a_{n-2} - \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \\ \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0_1 \\ \vdots \\ 0_{s-1} \\ 1_s \\ 0_{s+1} \\ \vdots \\ 0_n \end{pmatrix} u,$$

ahol u az irányítást adja meg az f és g vektormezők pedig a következők:

$$f = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a_1 \\ \tilde{k}_1 a_1 - \tilde{k}_2 a_2 \\ \tilde{k}_2 a_2 - \tilde{k}_3 a_3 \\ \vdots \\ \tilde{k}_{n-2} a_{n-2} - \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \\ \tilde{k}_{n-2} a_{n-2} - \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \\ \tilde{k}_{n-1} a_{n-1} \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0_1 \\ \vdots \\ 0_{s-1} \\ 1_s \\ 0_{s+1} \\ \vdots \\ 0_n \end{pmatrix}.$$

Az irányított mennyiség dimenziója ebben az esetben is 1, a γ sztöchiometiai mátrix rangja pedig $(n - 1)$, így az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = (n - 1) + 1 = n$. Az erősen elérhetőség vizsgálatához az f és $\text{ad}_f g$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

6. Lemma. *Az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel első koordinátája $\forall s \in \{1, 2, \dots, n - 1\}$ esetén 0.*

Bizonyítás. A lemmát teljes indukcióval bizonyítom. Az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel alakja függ attól, hogy az A_n végtermék, vagy valamelyik köztes vegyület koncentrációjának változása a bemenet. Ha köztes vegyület koncentrációjának változásával szeretnénk a rendszert erősen elérhetővé tenni, az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -Jg = - \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -\tilde{k}_s \\ \tilde{k}_s \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakú, ahol J az f vektormező Jacobi-mátrixa. Ha az A_n végtermék koncentrációjának változását választjuk bemenetnek, az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel minden koordinátája 0 lesz, mivel a J Jacobi-mátrix utolsó sora azonosan 0. Így $s = 1$ esetén teljesül a feltétel.

Tegyük fel, hogy az $\text{ad}_f^{s-1} g$ Lie-zárójel első koordinátája 0. Az $\text{ad}_f^s g$ vektormező az $\text{ad}_f^{s-1} g$ vektormező ismeretében az

$$\text{ad}_f^s g = (\text{ad}_f^{s-1} g)'f - f'(\text{ad}_f^{s-1} g) = -J\text{ad}_f^{s-1} g$$

összefüggés alapján számolható. A Jacobi-mátrix első sorának csak az első eleme nem 0. Az indukciós feltétel szerint az $\text{ad}_f^{s-1}g$ első koordinátája 0, így az $-\text{Jad}_f^{s-1}g$ szorzat első koordinátája szintén 0 lesz, azaz az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel első koordinátája 0. Ebből adódik, hogy a lemma $\forall s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ esetén teljesül. \square

Jelölje Θ a $g, \text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g, \dots, \text{ad}_f^{n-1} g$ Lie-zárójelekből képezhető mátrixot. A g vektormező első koordinátája a feltétel szerint 0. A 6 lemmából adódik, hogy Θ mátrix első sorának a további elemei is 0-k. Mivel $\det(\Theta) = 0$, a Θ mátrix rangja kisebb, mint n , azaz a $g, \text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g, \dots, \text{ad}_f^{n-1} g$ Lie-zárójelek lineárisan függő rendszert alkotnak.

Az 1. tétel szerint $s \in \{2, 3, \dots, n\}$ esetén az A_s vegyület koncentrációjának változtatásával a rendszer nem erősen elérhető, így az egzakt linearizálhatóság sem áll fenn.

A két lépésből következik, hogy a soros reakciók az A_1 kiindulási anyag koncentrációjának változtatásával egzakt linearizálhatók, a reakcióban résztvevő további vegyületek koncentrációjának változtatásával azonban nem. \square

3. Következmény. *A bizonyításból látszik, hogy a soros reakciók a kiindulási anyag koncentrációjának változtatásával erősen elérhetőek, a reakcióban résztvevő további vegyületek koncentrációjának változtatásával azonban nem erősen elérhető a rendszer.*

4.2. Párhuzamos reakciók

Párhuzamos reakcióknak nevezzük azokat a kémiai reakciókat, ahol egy adott kiindulási anyagból többféle termék is keletkezhet.

Tekintsük a $A \xrightarrow{\tilde{k}_1} B_1, A \xrightarrow{\tilde{k}_2} B_2, \dots, A \xrightarrow{\tilde{k}_n} B_n$ alakú párhuzamos reakciókat, ahol A a kiindulási anyag, B_1, B_2, \dots, B_n , a különböző reakciókban keletkező termékek. Legyenek a megfelelő anyagok koncentrációi $a, b_1, b_2, \dots, b_n \geq 0$.

10. Állítás. *A párhuzamos reakciók a koncentráció változtatásával nem erősen elérhetőek.*

Bizonyítás. A reakciófolyamatot a 3.2 esethez hasonlóan a következő $(n+1) \times n$ -es méretű sztöchiometriai mátrixszal adhatjuk meg:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & -1 & -1 & \dots & -1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 1 \end{pmatrix}_{(n+1) \times n}.$$

A folyamatokat leíró differenciál-rendszer alakja függ attól, melyik anyag koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek.

Első lépésben az A kiindulási anyag koncentrációjának változtatásával való erősen elérhetőséget vizsgálom. Ekkor a folyamatokat leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b}_1 \\ \dot{b}_2 \\ \vdots \\ \dot{b}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a - \tilde{k}_2 a - \dots - \tilde{k}_n a \\ \tilde{k}_1 a \\ \tilde{k}_2 a \\ \vdots \\ \tilde{k}_n a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a bemenetet jelöli,

$$f = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a - \tilde{k}_2 a - \dots - \tilde{k}_n a \\ \tilde{k}_1 a \\ \tilde{k}_2 a \\ \vdots \\ \tilde{k}_n a \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

A γ sztöchiometriai mátrix rangja n , az irányított mennyiség dimenziója pedig 1. Az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = n + 1$. Az erősen elérhetőség eldöntéséhez az $\text{ad}_f g$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

7. Lemma. Az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel minden $s \in \{1, 2, \dots, n\}$ esetén

$$\text{ad}_f^s g = (-1)^s (-\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n)^{s-1} \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n \\ \tilde{k}_1 \\ \tilde{k}_2 \\ \vdots \\ \tilde{k}_n \end{pmatrix}$$

alakban írható.

Bizonyítás. A lemmát teljes indukcióval bizonyítom.
Az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel az

$$\text{ad}_f g = g' f - f' g = -f' g = -Jg$$

összefüggés alapján számítható, ahol J az f vektormező Jacobi-mátrixa:

$$J = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{k}_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{k}_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \tilde{k}_n & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}.$$

Ezt felhasználva az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = -Jg = - \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n \\ \tilde{k}_1 \\ \tilde{k}_2 \\ \vdots \\ \tilde{k}_n \end{pmatrix}$$

alakú, az $\text{ad}_f^2 g$ vektormező pedig

$$\text{ad}_f^2 g = (-1)^2 (-\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n) \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n \\ \tilde{k}_1 \\ \tilde{k}_2 \\ \vdots \\ \tilde{k}_n \end{pmatrix}$$

alakban írható. Látható, hogy $s = 1$ és $s = 2$ esetén teljesül a lemma.

Tegyük fel, hogy az $\text{ad}_f^{s-1}g$ Lie-zárójel alakja a következő:

$$\text{ad}_f^{s-1}g = (-1)^{s-1}(-\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n)^{s-2} \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n \\ \tilde{k}_1 \\ \tilde{k}_2 \\ \vdots \\ \tilde{k}_n \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel az $\text{ad}_f^{s-1}g$ vektormező ismeretében az

$$\text{ad}_f^s g = (\text{ad}_f^{s-1}g)'f - f'(\text{ad}_f^{s-1}g) = -J(\text{ad}_f^{s-1}g)$$

összefüggés alapján számolható. Az indukciós feltételt felhasználva a vektormező

$$\text{ad}_f^s g = (-1)^s(-\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n)^{s-1} \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 - \tilde{k}_2 - \dots - \tilde{k}_n \\ \tilde{k}_1 \\ \tilde{k}_2 \\ \vdots \\ \tilde{k}_n \end{pmatrix}$$

alakú, így a lemma teljesül. \square

A 7. lemma következményeként adódik, hogy a $g, \text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g, \dots, \text{ad}_f^n g$ vektormezők lineárisan függő rendszert alkotnak. Mivel $\dim \Delta_c < n + 1$, az 1. tétel szerint a rendszer nem erősen elérhető.

Második lépésben valamely $B_s, s \in \{1, 2, \dots, n\}$ vegyület koncentrációjának változtatását tekintem bemenetnek.

Ekkor a folyamatokat leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b}_1 \\ \dot{b}_2 \\ \dot{b}_3 \\ \vdots \\ \dot{b}_{n-1} \\ \dot{b}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a - \tilde{k}_2 a - \dots - \tilde{k}_n a \\ \tilde{k}_1 a \\ \tilde{k}_2 a \\ \tilde{k}_3 a \\ \vdots \\ \tilde{k}_{n-1} a \\ \tilde{k}_n a \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1_s \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a bemenetet jelöli,

$$f = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a - \tilde{k}_2 a - \dots - \tilde{k}_n a \\ \tilde{k}_1 a \\ \tilde{k}_2 a \\ \tilde{k}_3 a \\ \vdots \\ \tilde{k}_{n-1} a \\ \tilde{k}_n a \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1_s \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Az első lépéshez hasonlóan γ sztöchiometiai mátrix rangja n , az irányított mennyiség dimenziója pedig 1. Az 1. tétel alapján a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = n + 1$. Az erősen elérhetőség eldöntéséhez itt is az $\text{ad}_f g$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni. Az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -Jg = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakú. Látható, hogy $\text{ad}_f^s g$ szintén az azonosan 0 vektormezőnek adódik minden $s \in \{1, 2, \dots, n\}$ esetén. Mivel $\dim \Delta_c < n + 1$, az 1. tétel szerint a rendszer nem erősen elérhető.

Így a párhuzamos reakciók a koncentráció változtatásával nem erősen elérhetők. \square

4. Következmény. *A párhuzamos reakciók a koncentráció változtatásával nem egzakt linearizálhatók.*

4.3. Körfolyamatok

Tekintsük az $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} \dots \xrightarrow{k_{n-1}} A_n \xrightarrow{k_n} A_1$ körfolyamatot. Legyenek $a_1, a_2, \dots, a_n \geq 0$ a megfelelő anyagok koncentrációi.

11. Állítás. *A körfolyamatok a tetszőleges rendszerbeli vegyület koncentrációjának változtatásával egzakt linearizálhatók.*

Bizonyítás. A reakciófolyamatot a következő $n \times n$ -es méretű sztöchiometriai mátrix adja meg:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1 \end{pmatrix}_{n \times n}.$$

A reakciófolyamatot leíró differenciálegyenlet-rendszer alakja függ attól, melyik vegyület koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek. Kör-folyamatok esetében a bement megválasztása az egzakt linearizálhatóságot nem befolyásolja, mivel a folyamatban nincsenek kitüntetett szerepű kezdeti, illetve végtermékek. A kiindulási A_1 anyagnak bármelyik vegyület választható a rendszerből, A_1 -et megválasztva az A_2, A_3, \dots, A_n vegyületek egymáshoz képesti sorrendje rögzített. A vizsgált bemenet tetszőlegesen megválasztható, mivel az indexelés permutálásával a folyamat lényegében nem változik. A rendszer pontosan akkor egzakt linearizálható az A_i vegyület koncentrációjának változtatásával, ha egzakt linearizálható az A_j vegyület koncentrációjának változtatásával, minden $i, j \in \{1, 2, \dots, n\}$ esetén.

Legyen az irányított mennyiség az A_1 vegyület koncentrációjának változása. Ekkor a folyamatokat az alábbi differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \dot{a}_3 \\ \vdots \\ \dot{a}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a_1 + \tilde{k}_2 a_2 \\ -\tilde{k}_2 a_2 + \tilde{k}_3 a_3 \\ -\tilde{k}_3 a_3 + \tilde{k}_4 a_4 \\ \vdots \\ -\tilde{k}_n a_n + \tilde{k}_1 a_1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a bemenetet jelöli. A differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakú, ahol

$$f = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 a_1 + \tilde{k}_2 a_2 \\ -\tilde{k}_2 a_2 + \tilde{k}_3 a_3 \\ -\tilde{k}_3 a_3 + \tilde{k}_4 a_4 \\ \vdots \\ -\tilde{k}_n a_n + \tilde{k}_1 a_1 \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Mivel a sztöchiometriai mátrix rangja $n - 1$, az irányított mennyiség dimenziója pedig 1, az 1. tétel alapján a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = (n - 1) + 1 = n$. Az erősen elérhetőség vizsgálatához az $\text{ad}_f g$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő, lineárisan független vektormezők számát kell meghatározni.

8. Lemma. *Az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel első koordinátája nem nulla, második, harmadik, \dots , $(n - s)$ -edik koordinátája pedig azonosan $0 \forall s \in \{1, 2, \dots, n - 1\}$ esetén. A Lie-zárójel $(n - s + 1)$ -edik koordinátája $\tilde{k}_1 > 0$ -val egyenlő, ha $s = 1$, $s \in \{2, 3, \dots, n - 1\}$ esetén pedig $\tilde{k}_1 \prod_{i=0}^{s-2} \tilde{k}_{n-i} > 0$ alakú.*

Bizonyítás. A lemmát teljes indukcióval látom be.

Az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel az

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -Jg$$

összefüggés alapján számítható, ahol J az f vektormező Jacobi-mátrixa:

$$J = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 & \tilde{k}_2 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & -\tilde{k}_2 & \tilde{k}_3 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\tilde{k}_3 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \tilde{k}_{n-1} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \dots & -\tilde{k}_{n-1} & \tilde{k}_n \\ \tilde{k}_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -\tilde{k}_n \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_f g$ és $\text{ad}_f^2 g$ Lie-zárójelek alakja ekkor a következő:

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \tilde{k}_1 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^2 g = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1^2 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \tilde{k}_1 \tilde{k}_n \\ -\tilde{k}_1^2 - \tilde{k}_1 \tilde{k}_n \end{pmatrix}.$$

Látható, hogy az $\text{ad}_f g$ és $\text{ad}_f^2 g$ Lie-zárójelekre teljesülnek a lemma feltételei. Tegyük fel, hogy $(s-1)$ -edik lépésben kapott vektormező

$$\text{ad}_f^{(s-1)} g = \begin{pmatrix} (-\tilde{k}_1)^{s-1} \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \tilde{k}_1 \prod_{i=0}^{s-3} \tilde{k}_{n-i} \\ x_s \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

alakú, ahol $\tilde{k}_1 \prod_{i=0}^{s-3} \tilde{k}_{n-i}$ a vektormező $(n-s+1)$ -edik koordinátája, x_s, \dots, x_n pedig az $(n-s+1)$ -nél nagyobb indexű koordinátákat jelölik.

Az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel az $\text{ad}_f^{(s-1)} g$ vektormező ismeretében

$$\text{ad}_f^s g = (\text{ad}_f^{(s-1)} g)' f - f'(\text{ad}_f^{(s-1)} g) = -J(\text{ad}_f^{(s-1)} g)$$

módon számolható. Az indukciós feltételt felhasználva az $\text{ad}_f^s g$ Lie-zárójel alakja:

$$\text{ad}_f^s g = \begin{pmatrix} (-\tilde{k}_1)^s \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \tilde{k}_1 \prod_{i=0}^{s-2} \tilde{k}_{n-i} \\ -\tilde{k}_s x_s + \tilde{k}_{s-1} \tilde{k}_1 \prod_{i=0}^{s-3} \tilde{k}_{n-i} + \tilde{k}_s x_s \\ -\tilde{k}_s x_s + \tilde{k}_{s+1} x_{s+1} \\ \vdots \\ -\tilde{k}_n x_n + \tilde{k}_1^2 \end{pmatrix},$$

ahol $\tilde{k}_1 \prod_{i=0}^{s-2} \tilde{k}_{n-i}$ a vektormező $(n-s)$ -edik koordinátája. Az $\text{ad}_f^s g$ vektormezőre a lemmában szereplő mindhárom feltétel teljesül, így a lemma bármely $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ esetén teljesül. \square

5. Következmény. Az $\text{ad}_f^s g$, $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ Lie-zárójelek minden koordinátája konstans.

A lineáris függetlenség vizsgálatához tekintsük a következő $g, \text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g, \dots, \text{ad}_f^{n-1} g$ Lie-zárójelekből képezhető $(n \times n)$ -es mátrixot:

$$\Theta = (g \text{ad}_f^{n-1} g \text{ad}_f^{n-2} g \dots \text{ad}_f g)_{n \times n}.$$

Az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha a g és $\text{ad}_f g$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő, lineárisan független vektormezők száma n , azaz ha $\dim(\Theta) = n$. A Θ mátrix $(n \times n)$ -es méretű, így ezzel ekvivalens a $\det(\Theta) \neq 0$ feltétel is.

Fejtsük ki a mátrixot az első oszlopa szerint. Mivel a g vektormező első koordinátája 1, az összes többi koordinátája pedig 0, $\det(\Theta) \neq 0$ pontosan akkor teljesül, ha a mátrix első oszlopának első eleméhez tartozó aldetermináns nem nulla. Tekintsük a Θ mátrix első sorának és első oszlopának elhagyásával keletkező mátrixot. Jelölje az így kapott mátrixot Θ^1 . A 8. lemmából következik, hogy a Θ^1 mátrix alsó-háromszögmátrix, melynek főátlójában pozitív elemek szerepelnek. Háromszögmátrixok determinánusa a főátlóban lévő elemek szorzataként kapható meg, így a $\det(\Theta^1)$ determináns pozitív. Mivel $\det(\Theta) = 1 \cdot \det(\Theta^1) \neq 0$, $\text{rang}(\Theta) = n$ teljesül, így a rendszer erősen elérhető, azaz teljesül a 6. tétel 1. feltétele.

A 8. lemma következményeként adódik, hogy az $\text{ad}_f^s g$, $s \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ Lie-zárójelek minden koordinátája konstans. Konstans vektormezők egymással képzett Lie-zárójele nullvektormező, így a 6. tétel 2. feltétele is fennáll, tehát a rendszer egzakt linearizálható. \square

6. Következmény. *A körfolyamatok bármely rendszerbeli vegyület koncentrációjának változtatásával erősen elérhetőek.*

Az eddig áttekintett reakciótípusoknál minden egyes reakciólépés során pontosan egy anyag alakult át pontosan egy másikká. A következőkben olyan reakciók egzakt linearizálhatóságát vizsgálom, ahol az egyes reakciólépések során többféle kiindulási anyag lehet, illetve többféle termék keletkezhet.

4.4. Egylépéses, nem elágazó reakciók

Tekintsük a $\sum_{i=1}^I A_i \xrightarrow{k} \sum_{j=1}^J B_j$ alakú egylépéses, nem elágazó reakciókat. Legyenek a_i , $i = 1, 2, \dots, I$, $I \in \mathbb{Z}^+$, illetve b_j , $j = 1, 2, \dots, J$, $J \in \mathbb{Z}^+$ a megfelelő koncentrációk, és $\forall i, \forall j$ indexre $a_i, b_j \geq 0$.

12. Állítás. *Az általános egylépéses, nem elágazó folyamatok pontosan akkor egzakt linearizálhatók a koncentráció változtatásával, ha valamely kiindulási vegyület koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek és a többi kiindulási vegyület kezdeti koncentrációja pozitív.*

Bizonyítás. A reakciófolyamatot a következő sztöchiometriai mátrix írja le:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1_1 \\ -1_2 \\ \vdots \\ -1_I \\ 1_1 \\ 1_2 \\ \vdots \\ 1_J \end{pmatrix}_{n \times 1}.$$

A mátrix első I koordinátája a kiindulási, a második J koordinátája pedig a keletkező anyagokra vonatkozik. Irányítsuk a rendszert az s -edik anyag koncentrációjának változtatásával. A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva a következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{a}_1 \\ \dot{a}_2 \\ \vdots \\ \dot{a}_I \\ \dot{b}_1 \\ \dot{b}_2 \\ \vdots \\ \dot{b}_J \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -ka_1 \dots a_I \\ -ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ -ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ ka_1 \dots a_I \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1_s \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} u,$$

ahol u a rendszer irányítása,

$$f = \begin{pmatrix} -ka_1 \dots a_I \\ -ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ -ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ ka_1 \dots a_I \\ \vdots \\ ka_1 \dots a_I \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1_s \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Mivel a γ sztöchiometriai mátrix rangja, illetve az irányított mennyiség dimenziója is 1, a 6. tétel 1. feltétele pontosan akkor áll fenn, ha $\dim \Delta_c = 1+1 = 2$. Ekkor a tétel 2. feltétele is teljesül. Ahhoz, hogy eldönthető legyen, erősen elérhető-e a rendszer, a g és $\text{ad}_f g$ vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő lineárisan független vektormezők számát kell megvizsgálni. Az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -Jg$$

módon számolható, ahol J az f vektormező Jacobi-mátrixa:

$$J = \begin{pmatrix} -\tilde{k}a_2a_3 \dots a_I & -\tilde{k}a_1a_3 \dots a_I & \dots & -\tilde{k}a_1a_2 \dots a_{I-1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\tilde{k}a_2a_3 \dots a_I & -\tilde{k}a_1a_3 \dots a_I & \dots & -\tilde{k}a_1a_2 \dots a_{I-1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -\tilde{k}a_2a_3 \dots a_I & -\tilde{k}a_1a_3 \dots a_I & \dots & -\tilde{k}a_1a_2 \dots a_{I-1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{k}a_2a_3 \dots a_I & \tilde{k}a_1a_3 \dots a_I & \dots & \tilde{k}a_1a_2 \dots a_{I-1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \tilde{k}a_2a_3 \dots a_I & \tilde{k}a_1a_3 \dots a_I & \dots & \tilde{k}a_1a_2 \dots a_{I-1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \tilde{k}a_2a_3 \dots a_I & \tilde{k}a_1a_3 \dots a_I & \dots & \tilde{k}a_1a_2 \dots a_{I-1} & 0 & 0 & \dots & 0 \end{pmatrix}.$$

A mátrix $(I+1)$ -edik, $(I+2)$ -edik, \dots , n -edik oszlopvektora az azonosan 0 vektormező, mivel az f vektormező mindegyik koordinátája független a b_1, b_2, \dots, b_J koncentrációktól. Ha bemenetnek a b_1, b_2, \dots, b_J koncentrációk valamelyikét választjuk, az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakú. Az 1. tétel szerint ekkor a rendszer nem erősen elérhető, így az egzakt linearizálhatóság sem áll fenn.

Válasszuk az a_1, a_2, \dots, a_I koncentrációk valamelyikét bemenetnek, legyen ez a koncentráció $a_s, s \in \{1, 2, \dots, I\}$. Ekkor az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel alakja a következő:

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} -\tilde{k}a_1a_2 \dots a_{s-1}a_{s+1} \dots a_I \\ -\tilde{k}a_1a_2 \dots a_{s-1}a_{s+1} \dots a_I \\ \vdots \\ -\tilde{k}a_1a_2 \dots a_{s-1}a_{s+1} \dots a_I \\ \tilde{k}a_1a_2 \dots a_{s-1}a_{s+1} \dots a_I \\ \tilde{k}a_1a_2 \dots a_{s-1}a_{s+1} \dots a_I \\ \vdots \\ \tilde{k}a_1a_2 \dots a_{s-1}a_{s+1} \dots a_I \end{pmatrix}.$$

Ha az $a_i, i \in \{1, 2, \dots, s-1, s+1, s+2, \dots, I\}$ koncentrációk bármelyike 0, az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel nullvektormezőnek adódik, így a rendszer nem egzakt linearizálható.

Ha az $a_i > 0$ feltétel minden $i \in \{1, 2, \dots, s-1, s+1, s+2, \dots, I\}$ esetén teljesül, a g és az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel lineárisan függetlenek, mivel az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel minden koordinátája pozitív. Ekkor az $\text{ad}_f g$ és g vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c = 2$. Az 1. tétel szerint a rendszer ebben az esetben erősen elérhető, ezért a 6. tétel 1. feltétele teljesül. Ekkor mivel $\dim \Delta_c = 2$, a 2. feltétel is triviálisan fennáll. A 6. tétel szerint $a_i > 0 \forall i \in \{1, 2, \dots, s-1, s+1, s+2, \dots, I\}$ esetén a rendszer az s kiindulási vegyület koncentrációjának változtatását választva bemenetnek egzakt linearizálható. Mivel a kémiai rendszerek pozitívak, az $a_i(0) > 0 \forall i \in \{1, 2, \dots, s-1, s+1, s+2, \dots, I\}$ feltétel fennállása is elegendő az egzakt linearizálhatósághoz.

Tehát a rendszer egzakt linearizálható, ha valamely kiindulási vegyület koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek és a többi kiindulási vegyület kezdeti koncentrációja pozitív. \square

7. Következmény. *A bizonyításból látszik, hogy az egylépéses, nem elágazó folyamatok pontosan akkor erősen elérhetőek a koncentráció változtatásával, ha valamely kiindulási vegyület koncentrációjának változtatása a bemenet és a többi kiindulási vegyület kezdeti koncentrációja pozitív.*

5. fejezet

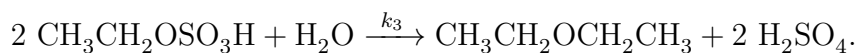
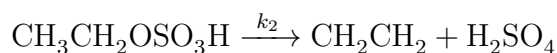
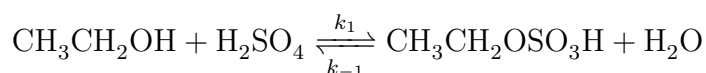
Összetett reakciók vizsgálata az etanol-kénsav rendszer példáján bemutatva

A 3. fejezetben megvizsgáltam, hogy a főbb reakciótípusok milyen feltételek mellett irányíthatóak a hőmérséklet szabályozásának segítségével, a 4. fejezetben pedig ugyanezen reakciótípusok koncentráció változtatással való irányíthatóságát vizsgáltam. Az ipari reakciók nagy része azonban nem egy speciális reakciótípushoz tartozik, a lejátszódó folyamat több reakciótípusból tevődik össze.

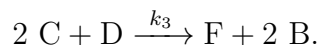
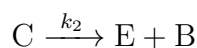
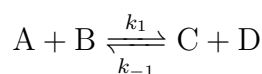
A bevezetőben bemutattam, hogy az etanol tömény kénsav katalizátor alkalmazása mellett, az alkalmazott hőmérséklettől függően eténné vagy dietil-éterre alakítható. Lényeges az alkalmazott hőmérséklet, mivel ezeket az anyagokat különböző célokra használják fel. Ahhoz, hogy tiszta anyagot tudjanak előállítani, fontos, hogy a reakció irányítható legyen. A következő alfejezetekben az etanol-kénsav rendszer hőmérséklet-, illetve koncentráció változtatással való irányíthatóságát vizsgálom.

5.1. Az etanol-kénsav rendszer irányíthatóságának vizsgálata a hőmérséklet szabályozásával

A rendszerbe kezdetben etanolt és tömény kénsavat adunk. A reakciófolyamat az alábbi egyenletek szerint megy végbe:



A folyamat könnyebb kezeléséhez jelöljük A, B, C, D, E, F az egyes vegyületeket. Ekkor a lejátszódó reakciók a következő alakban írhatók:



Jelölje $a, b, c, d, e, f \geq 0$ a megfelelő anyagok koncentrációit, $k_1, k_{-1}, k_2, k_3 > 0$ pedig a megfelelő folyamatokhoz tartozó reakciósebességi együtthatókat.

A folyamathoz tartozó 6×4 -es méretű sztöchiometriai mátrix:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & -1 & -2 \\ 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva a

következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \\ \dot{d} \\ \dot{e} \\ \dot{f} \\ \dot{T} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_1ab + k_{-1}cd \\ -k_1ab + k_{-1}cd + k_2c + 2k_3c^2d \\ k_1ab - k_{-1}cd - k_2c - 2k_3c^2d \\ k_1ab - k_{-1}cd - k_3c^2d \\ k_2c \\ k_3c^2d \\ \frac{k_1}{\beta}ab + \frac{k_{-1}}{\beta}cd + \frac{k_2}{\beta}c + \frac{k_3}{\beta}c^2d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} u,$$

ahol u az irányítást adja meg,

$$f = \begin{pmatrix} -k_1ab + k_{-1}cd \\ -k_1ab + k_{-1}cd + k_2c + 2k_3c^2d \\ k_1ab - k_{-1}cd - k_2c - 2k_3c^2d \\ k_1ab - k_{-1}cd - k_3c^2d \\ k_2c \\ k_3c^2d \\ \frac{k_1}{\beta}ab + \frac{k_{-1}}{\beta}cd + \frac{k_2}{\beta}c + \frac{k_3}{\beta}c^2d \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

A γ sztöchiometriai mátrix rangja 3, az irányított mennyiség, a hőmérséklet dimenziója pedig 1, így az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 3 + 1 = 4$. Az erősen elérhetőség vizsgálatához az $ad_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

Első lépésben kiindulási helyzetben vizsgálom meg a rendszer erősen elérhetőségét.

13. Állítás. *Kiindulási állapotban az etanol-kénsav rendszer nem erősen elérhető.*

Bizonyítás. Kiindulási állapotban a c , d , e , f koncentrációk mindegyike nulla, az a és b koncentrációk pedig nemnegatívak. Ha $a = 0$ vagy $b = 0$ fennáll, az f vektormező nullvektormező, így az $ad_g f$, $ad_g^2 f$ és $ad_g^3 f$ Lie-zárójelek is nullvektormezők lesznek. Ekkor $\dim \Delta_c = 1$, így a rendszer nem erősen elérhető.

Vizsgáljuk az $a > 0$ és $b > 0$ esetet:

Ekkor az f vektormező az alábbi alakúra egyszerűsödik:

$$f = \begin{pmatrix} -k_1 ab \\ -k_1 ab \\ k_1 ab \\ k_1 ab \\ 0 \\ 0 \\ \frac{k_1}{\beta} ab \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelk a következő alakúak:

$$\text{ad}_g f = g'f - f'g = -f'g = - \begin{pmatrix} -k'_1 ab \\ -k'_1 ab \\ k'_1 ab \\ k'_1 ab \\ 0 \\ 0 \\ \frac{k'_1}{\beta} ab \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_g^2 f = g(\text{ad}_g f)' - (\text{ad}_g f)'g = + \begin{pmatrix} -k''_1 ab \\ -k''_1 ab \\ k''_1 ab \\ k''_1 ab \\ 0 \\ 0 \\ \frac{k''_1}{\beta} ab \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_g^3 f = g'(\text{ad}_g^2 f) - (\text{ad}_g^2 f)'g = - \begin{pmatrix} -k_1^{(3)} ab \\ -k_1^{(3)} ab \\ k_1^{(3)} ab \\ k_1^{(3)} ab \\ 0 \\ 0 \\ \frac{k_1^{(3)}}{\beta} ab \end{pmatrix}.$$

Hagyjuk el az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelk utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g f_l$, $\text{ad}_g^2 f_l$, illetve $\text{ad}_g^3 f_l$ az így kapott vektormezőket.

Jelölje Θ az $\text{ad}_g^s f_l$, $s = 1, 2, 3$ Lie-zárójelekből képezhető mátrixot:

$$\Theta = \left(\text{ad}_g f_l \quad \text{ad}_g^2 f_l \quad \text{ad}_g^3 f_l \right)_{6 \times 3}.$$

Ekkor Θ felbontható a következő alakú 6×4 és 4×3 méretű mátrixok szorzatává:

$$\Theta = \begin{pmatrix} -ab & 0 & 0 & 0 \\ -ab & 0 & 0 & 0 \\ ab & 0 & 0 & 0 \\ ab & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & -k_1^{(3)} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Jelölje A és B a kapott szorzótényezőket:

$$A = \begin{pmatrix} -ab & 0 & 0 & 0 \\ -ab & 0 & 0 & 0 \\ ab & 0 & 0 & 0 \\ ab & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & -k_1^{(3)} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Mivel az A és a B mátrix rangja is 1, így az 4. tétel miatt $\text{rang}(\Theta) \leq 1$. A hőmérséklet változásra vonatkozó egyenletet is figyelembe véve az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c \leq 1 + 1 = 2 < 4$. Így az 1. tétel alapján kiindulási állapotban a rendszer nem erősen elérhető. \square

Második lépésben egyensúlyi helyzetben vizsgálom meg a rendszer erősen elérhetőségét.

14. Állítás. *Egyensúlyban az etanol-kénsav rendszer erősen elérhető.*

Bizonyítás. Egyensúlyban az A, B, C, D, E, F vegyületek mindegyike jelen van a rendszerben, így $a, b, c, d, e, f > 0$. Ekkor az f és g vektormezők alakja nem egyszerűsödik ki:

$$f = \begin{pmatrix} -k_1 ab + k_{-1} cd \\ -k_1 ab + k_{-1} cd + k_2 c + 2k_3 c^2 d \\ k_1 ab - k_{-1} cd - k_2 c - 2k_3 c^2 d \\ k_1 ab - k_{-1} cd - k_3 c^2 d \\ k_2 c \\ k_3 c^2 d \\ \frac{k_1}{\beta} ab + \frac{k_{-1}}{\beta} cd + \frac{k_2}{\beta} c + \frac{k_3}{\beta} c^2 d \end{pmatrix}, g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelek a következő alakúak:

$$\text{ad}_g f = g'f - f'g = - \begin{pmatrix} -k'_1 ab + k'_{-1} cd \\ -k'_1 ab + k'_{-1} cd + k'_2 c + 2k'_3 c^2 d \\ k'_1 ab - k'_{-1} cd - k'_2 c - 2k'_3 c^2 d \\ k'_1 ab - k'_{-1} cd - k'_3 c^2 d \\ k'_2 c \\ k'_3 c^2 d \\ \frac{k'_1}{\beta} ab + \frac{k'_{-1}}{\beta} cd + \frac{k'_2}{\beta} c + \frac{k'_3}{\beta} c^2 d \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_g^2 f = + \begin{pmatrix} -k''_1 ab + k''_{-1} cd \\ -k''_1 ab + k''_{-1} cd + k''_2 c + 2k''_3 c^2 d \\ k''_1 ab - k''_{-1} cd - k''_2 c - 2k''_3 c^2 d \\ k''_1 ab - k''_{-1} cd - k''_3 c^2 d \\ k''_2 c \\ k''_3 c^2 d \\ \frac{k''_1}{\beta} ab + \frac{k''_{-1}}{\beta} cd + \frac{k''_2}{\beta} c + \frac{k''_3}{\beta} c^2 d \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_g^3 f = - \begin{pmatrix} -k_1^{(3)} ab + k_{-1}^{(3)} cd \\ -k_1^{(3)} ab + k_{-1}^{(3)} cd + k_2^{(3)} c + 2k_3^{(3)} c^2 d \\ k_1^{(3)} ab - k_{-1}^{(3)} cd - k_2^{(3)} c - 2k_3^{(3)} c^2 d \\ k_1^{(3)} ab - k_{-1}^{(3)} cd - k_3^{(3)} c^2 d \\ k_2^{(3)} c \\ k_3^{(3)} c^2 d \\ \frac{k_1^{(3)}}{\beta} ab + \frac{k_{-1}^{(3)}}{\beta} cd + \frac{k_2^{(3)}}{\beta} c + \frac{k_3^{(3)}}{\beta} c^2 d \end{pmatrix}.$$

Hagyjuk el az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelek utolsó koordinátáit, jelölje $\text{ad}_g f_l$, $\text{ad}_g^2 f_l$, illetve $\text{ad}_g^3 f_l$ az így kapott vektormezőket. Jelölje Θ az $\text{ad}_g^s f_l$, $s = 1, 2, 3$ Lie-zárójelekből képezhető mátrixot:

$$\Theta = \left(\text{ad}_g f_l \quad \text{ad}_g^2 f_l \quad \text{ad}_g^3 f_l \right)_{6 \times 3}.$$

Egyensúlyra vezető reakciók esetén egyensúlyban, rögzített hőmérséklet mellett az odaalakulást és visszaalakulást jellemző reakciósebességi együtthatók aránya konstans (az egyensúlyi állandóval egyezik meg), ezért k_{-1} a k_1 reakciósebességi együttható konstansszorosaként megkapható. Így a Θ mátrix második és harmadik sora lineárisan függő rendszert alkot, a második vagy

harmadik sort elhagyva a mátrix rangja nem változik. Hagyjuk el a Θ mátrix harmadik sorát, jelölje az így kapott mátrixot $\tilde{\Theta}$. Ekkor $\tilde{\Theta}$ felbontható a következő alakú 6×3 és 3×3 méretű mátrixok szorzatává:

$$\tilde{\Theta} = \begin{pmatrix} -ab & 0 & 0 \\ -ab & c & 2c^2d \\ ab & -c & -2c^2d \\ ab & 0 & -c^2d \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & c^2d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & -k_1^{(3)} \\ -k'_2 & k''_2 & -k_2^{(3)} \\ -k'_3 & k''_3 & -k_3^{(3)} \end{pmatrix}.$$

Jelölje A és B a kapott szorzótényezőket:

$$A = \begin{pmatrix} -ab & 0 & 0 \\ -ab & c & 2c^2d \\ ab & -c & -2c^2d \\ ab & 0 & -c^2d \\ 0 & c & 0 \\ 0 & 0 & c^2d \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} -k'_1 & k''_1 & -k_1^{(3)} \\ -k'_2 & k''_2 & -k_2^{(3)} \\ -k'_3 & k''_3 & -k_3^{(3)} \end{pmatrix}.$$

(B megegyezik a D_3 reakciódinamikai mátrixszal.)

Egyensúlyban mindegyik koncentráció pozitív, így $\text{rang}(A) = 3$. Ha a B mátrix rangja is 3, a 5. tételt alkalmazva adódik, hogy $\text{rang}(\Theta) = 3$. A k_1, k_2, k_3 reakciósebességi együtthatók $k_i = k_{i,0} e^{-\frac{E_i}{RT}}$ alakban írhatók, ahol $k_{i,0}, E_i$ és R nem nulla konstansok, $i \in \{1, 2, 3\}$. A reakciósebességi együtthatók megfelelő deriváltjai a következő alakúak:

$$k'_i = \left(\frac{E_i}{RT^2} \right) k_{i,0} e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

$$k''_i = k_{i,0} \left(\frac{E_i^2}{R^2 T^4} - \frac{2E_i}{R T^3} \right) e^{-\frac{E_i}{RT}}$$

$$k_i^{(3)} = k_{i,0} \left(\frac{E_i^3}{R^3 T^6} - \frac{6E_i^2}{R^2 T^5} + \frac{6E_i}{R T^4} \right) e^{-\frac{E_i}{RT}}.$$

A B mátrix determinánsát MATLAB program segítségével határoztam meg:

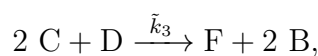
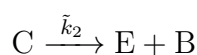
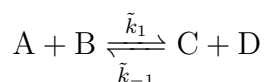
$$\det(B) = k_{1,0} k_{2,0} k_{3,0} E_1 E_2 E_3 (E_1^2 (E_3 - E_2) + E_2^2 (E_1 - E_3) + E_3^2 (E_2 - E_1)) \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} e^{-\frac{E_2}{RT}} e^{-\frac{E_3}{RT}}.$$

Az E_1, E_2, E_3 aktiválási energiák, illetve a $k_{1,0}, k_{2,0}, k_{3,0}$ reakciósebességi együtthatók pozitív konstansok, így $\det(B) = 0$ pontosan akkor teljesül, ha $E_1^2(E_3 - E_2) + E_2^2(E_1 - E_3) + E_3^2(E_2 - E_1) = 0$ fennáll, azaz, ha az E_1, E_2, E_3 aktiválási energiák között vannak egyenlők. A jelen példában azonban a lejátszódó reakciókhoz tartozó aktiválási energiák mindegyike különböző, így $\text{rang}(B) = 3$. A hőmérséklet változásra vonatkozó egyenletet is figyelembe véve az $\text{ad}_g f$ és g vektormezők által generált Lie-algebra dimenziója $\dim \Delta_c = 3 + 1 = 4$. Így az 1. tételt használva adódik, hogy egyensúlyban a rendszer erősen elérhető. \square

Az etanol-kénsav rendszer másképpen viselkedik kiindulási állapotban, mint egyensúlyban. Kiindulási állapotban a rendszert nem erősen elérhető, azonban egyensúlyi állapotban igen.

5.2. Az etanol-kénsav rendszer irányíthatóságának vizsgálata a koncentráció változtatásával

A vegyületek, illetve azok koncentrációjának jelölésére az 5.1 alfejezetbeli megfeleltetést használom. A lejátszódó reakciók a következő alakban írhatók:



ahol $\tilde{k}_1, \tilde{k}_{-1}, \tilde{k}_2, \tilde{k}_3 > 0$ az egyes folyamatokhoz tartozó reakciósebességi együtthatók. Legyenek $a, b, c, d, e, f \geq 0$ a megfelelő koncentrációk.

A folyamathoz tartozó sztöchiometriai mátrix:

$$\gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 2 \\ 1 & -1 & -1 & -2 \\ 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{(6 \times 4)} .$$

A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer alakja függ attól, melyik vegyület koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek. Legyen ez a koncentráció s , ahol $s \in \{a, b, c, d, e, f\}$. A rendszert leíró differenciálegyenlet-rendszer $\dot{x} = f(x) + gu$ alakban írva a következő:

$$\begin{pmatrix} \dot{a} \\ \dot{b} \\ \dot{c} \\ \dot{d} \\ \dot{e} \\ \dot{f} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 ab + \tilde{k}_{-1} cd \\ -\tilde{k}_1 ab + \tilde{k}_{-1} cd + \tilde{k}_2 c + 2\tilde{k}_3 c^2 d \\ \tilde{k}_1 ab - \tilde{k}_{-1} cd - \tilde{k}_2 c - 2\tilde{k}_3 c^2 d \\ \tilde{k}_1 ab - \tilde{k}_{-1} cd - \tilde{k}_3 c^2 d \\ \tilde{k}_2 c \\ \tilde{k}_3 c^2 d \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1_s \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} u,$$

ahol u az irányítást adja meg,

$$f = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 ab + \tilde{k}_{-1} cd \\ -\tilde{k}_1 ab + \tilde{k}_{-1} cd + \tilde{k}_2 c + 2\tilde{k}_3 c^2 d \\ \tilde{k}_1 ab - \tilde{k}_{-1} cd - \tilde{k}_2 c - 2\tilde{k}_3 c^2 d \\ \tilde{k}_1 ab - \tilde{k}_{-1} cd - \tilde{k}_3 c^2 d \\ \tilde{k}_2 c \\ \tilde{k}_3 c^2 d \end{pmatrix}, \quad g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1_s \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Mivel a γ sztöchiometriai mátrix rangja 3, az irányított mennyiség, a koncentráció dimenziója pedig 1, az 1. tétel szerint a rendszer pontosan akkor erősen elérhető, ha $\dim \Delta_c = 3 + 1 = 4$. Az erősen elérhetőség vizsgálatához az $\text{ad}_f g$ és g vektormezők által generált Lie-algebrát kifeszítő vektormezők lineáris függetlenségét kell megvizsgálni.

Első lépésben most is kiindulási állapotban vizsgálom az erősen elérhetőséget.

15. Állítás. *Az etanol-kénsav rendszer kiindulási állapotban a koncentráció változtatásával nem erősen elérhető.*

Bizonyítás. Kiindulási állapotban a c, d, e, f koncentrációk mindegyike nulla, a és b pedig nemnegatívak. Ha $a = 0$ vagy $b = 0$ teljesül, az f vektormező nullvektormező, így az $\text{ad}_g f$, $\text{ad}_g^2 f$ és $\text{ad}_g^3 f$ Lie-zárójelek szintén nullvektormezők lesznek. Ekkor $\dim \Delta_c = 1$, így a rendszer nem erősen elérhető.

Ha $a > 0$ és $b > 0$, az f vektormező az alábbi alakúra egyszerűsödik:

$$f = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 ab \\ -\tilde{k}_1 ab \\ \tilde{k}_1 ab \\ \tilde{k}_1 ab \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Az erősen elérhetőség megadásához a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$, illetve $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójelek lineáris függetlenségét kell vizsgálni. Az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezők a következő összefüggések alapján adhatók meg:

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -Jg,$$

$$\text{ad}_f^2 g = (\text{ad}_f g)'f - f'(\text{ad}_f g) = -J^2 g,$$

$$\text{ad}_f^3 g = (\text{ad}_f^2 g)'f - f'(\text{ad}_f^2 g) = -J^3 g,$$

ahol a J Jacobi-mátrix alakja:

$$J = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 b & -\tilde{k}_1 a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\tilde{k}_1 b & -\tilde{k}_1 a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{k}_1 b & \tilde{k}_1 a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \tilde{k}_1 b & \tilde{k}_1 a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Először az A vegyület koncentrációjának változtatásával vizsgálom a rendszer erősen elérhetőségét. Az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójelek ekkor

$$\text{ad}_f g = - \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 b \\ -\tilde{k}_1 b \\ \tilde{k}_1 b \\ \tilde{k}_1 b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^2 g = + \begin{pmatrix} \tilde{k}_1^2 b^2 + \tilde{k}_1^2 ab \\ \tilde{k}_1^2 b^2 + \tilde{k}_1^2 ab \\ -\tilde{k}_1^2 b^2 - \tilde{k}_1^2 ab \\ -\tilde{k}_1^2 b^2 - \tilde{k}_1^2 ab \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^3 g = - \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1^3 b^3 - 2\tilde{k}_1^3 ab^2 - \tilde{k}_1^3 a^2 b \\ -\tilde{k}_1^3 b^3 - 2\tilde{k}_1^3 ab^2 - \tilde{k}_1^3 a^2 b \\ \tilde{k}_1^3 b^3 + 2\tilde{k}_1^3 ab^2 + \tilde{k}_1^3 a^2 b \\ \tilde{k}_1^3 b^3 + 2\tilde{k}_1^3 ab^2 + \tilde{k}_1^3 a^2 b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

alakúak. A megfelelő konstansokat kiemelve a vektormezők a következő alakra egyszerűsödnek:

$$\text{ad}_f g = -\tilde{k}_1^3 b \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^2 g = -\tilde{k}_1^2 b(a+b) \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^3 g = -\tilde{k}_1^3 b(a+b)^2 \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Mivel az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezők egymástól csak konstans szorzóban különböznek, lineárisan függő rendszert alkotnak. Az $\text{ad}_f g$ és g vektormezők

által generált Lie-algebrát kifesztő lineárisan független vektormezők száma kisebb, mint 4, így az 1. tétel miatt a rendszer az a koncentráció változtatásával nem erősen elérhető.

A reakciófolyamatot leíró egyenletekből leolvasható, hogy kiinduláskor az A és B vegyület szerepe felcserélhető, így hasonló eredményre jutunk akkor is, ha a b koncentráció változtatásával próbáljuk irányítani a rendszert. Ebben az esetben az $\text{ad}_f g$ vektormező a J mátrix második oszlopával fog megegyezni. Az $\text{ad}_f g$ -hez hasonlóan a további Lie-zárójel alakja is annyiban fog eltérni az előzőektől, hogy az a és b koncentrációk szerepet cserélnek az előző esethez képest, azaz csak konstans szorzóban különböznek az A vegyület koncentrációjával való irányításnál látottaktól. Így a B vegyület koncentrációjának változtatásával sem erősen elérhető a rendszer.

A c , d , e vagy f koncentrációk változtatását választva bemenetnek az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel az azonosan nulla vektornak adódik, így ezen bemenetek esetén sem erősen elérhető a rendszer. \square

8. Következmény. *Kiindulási állapotban az etanol-kénsav rendszer nem egzakt linearizálható.*

Második lépésben az egyensúlyi helyzetben vizsgálom a rendszer egzakt linearizálhatóságát.

16. Állítás. *Egyensúlyban az etanol-kénsav rendszer a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, a H_2SO_4 , a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ és a H_2O vegyületek koncentrációjának változtatásával majdnem mindenütt egzakt linearizálható, a CH_2CH_2 , illetve a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ vegyületek koncentrációjának változtatásával azonban nem egzakt linearizálható a rendszer.*

Bizonyítás. Az 5.1 alfejezet-beli megfeleltetés alapján a bizonyítandó állítás a következő: A rendszer az a , b , c , és d koncentrációk változtatásával majdnem mindenütt egzakt linearizálható, az e és f koncentrációk változtatásával azonban nem.

Az erősen elérhetőség megadásához most is a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$, illetve $\text{ad}_f^3 g$ vektormezők lineáris függetlenségét kell vizsgálni. Egyensúlyi helyzetben az a , b , c , d , e és f koncentrációk mindegyike jelen van a rendszerben, így a

Jacobi-mátrix alakja módosul az előző esethez képest:

$$J = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_1 b & -\tilde{k}_1 a & \tilde{k}_{-1} d & \tilde{k}_{-1} c & 0 & 0 \\ -\tilde{k}_1 b & -\tilde{k}_1 a & \tilde{k}_{-1} d + 4\tilde{k}_3 c d + \tilde{k}_2 & \tilde{k}_{-1} c + 2\tilde{k}_3 c^2 & 0 & 0 \\ \tilde{k}_1 b & \tilde{k}_1 a & -\tilde{k}_{-1} d - 4\tilde{k}_3 c d - \tilde{k}_2 & -\tilde{k}_{-1} c - 2\tilde{k}_3 c^2 & 0 & 0 \\ \tilde{k}_1 b & \tilde{k}_1 a & -\tilde{k}_{-1} d - 2\tilde{k}_3 c d & -\tilde{k}_{-1} c - \tilde{k}_3 c^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{k}_2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2\tilde{k}_3 c d & \tilde{k}_3 c^2 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

A kifejezésekben a g vektormező alakja függ attól, hogy melyik vegyület koncentrációjának változtatása a bemenet.

Az a , b , c , majd a d koncentrációk változását választva bemenetnek az egyes esetekben az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójeleket MATLAB program segítségével határoztam meg. Az A vegyület esetében a kiszámolt Lie-zárójelek a következők:

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} \tilde{k}_1 b \\ \tilde{k}_1 b \\ -\tilde{k}_1 b \\ -\tilde{k}_1 b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^2 g = \begin{pmatrix} \tilde{k}_1^2 b(a+b) + \tilde{k}_1 \tilde{k}_{-1} b(c+d) \\ \tilde{k}_1^2 b(a+b) + \tilde{k}_1 b(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1} d + 4\tilde{k}_3 c d) \\ -\tilde{k}_1^2 b(a+b) - \tilde{k}_1 b(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1} d + 4\tilde{k}_3 c d) \\ -\tilde{k}_1^2 b(a+b) - \tilde{k}_1 b(\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c + \tilde{k}_{-1} d + 2\tilde{k}_3 c d) \\ \tilde{k}_1 \tilde{k}_2 b \\ \tilde{k}_1 \tilde{k}_3 b c^2 + 2\tilde{k}_1 \tilde{k}_3 b c d \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőt bonyolultsága miatt koordinátánként adom meg. Jelölje $\text{ad}_f^3 g_1$, $\text{ad}_f^3 g_2$, \dots , $\text{ad}_f^3 g_6$ az $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójel első, második, \dots , hatodik koordinátáját. Ezzel a jelöléssel az $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójel koordinátái a következők:

$$\text{ad}_f^3 g_1 = \tilde{k}_1 b((\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d))^2 + (a\tilde{k}_1 + d\tilde{k}_{-1})(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3 c(c+2d)) + c^2 \tilde{k}_{-1} \tilde{k}_3 (c+2d)),$$

$$\text{ad}_f^3 g_2 = \tilde{k}_1 b((\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d))^2 + (\tilde{k}_1(2a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+2d) + \tilde{k}_2 +$$

$$4\tilde{k}_3cd(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3c(c + 2d)) + \tilde{k}_3c(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_1c)(c + 2d)),$$

$$\text{ad}_f^3g_3 = -\tilde{k}_1b((\tilde{k}_1(a + b) + \tilde{k}_{-1}(c + d))^2 + (\tilde{k}_1(2a + b) + \tilde{k}_{-1}(c + 2d) + \tilde{k}_2 + 4\tilde{k}_3cd)(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3c(c + 2d)) + \tilde{k}_3c(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_1c)(c + 2d)),$$

$$\text{ad}_f^3g_4 = -\tilde{k}_1b((\tilde{k}_1(a + c) + \tilde{k}_{-1}d + \tilde{k}_3c(c + 2d))(\tilde{k}_1(a + b) + \tilde{k}_{-1}(c + d) + \tilde{k}_3c(c + 2d)) + \tilde{k}_2(\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d + 2cd\tilde{k}_3) + \tilde{k}_1b(\tilde{k}_1(a + b) + \tilde{k}_{-1}(c + d))),$$

$$\text{ad}_f^3g_5 = \tilde{k}_1\tilde{k}_2b(\tilde{k}_1(a + b) + \tilde{k}_{-1}(c + d) + 2\tilde{k}_3c(c + 2d) + \tilde{k}_2),$$

$$\text{ad}_f^3g_6 = \tilde{k}_1\tilde{k}_3bc((c + 2d)(\tilde{k}_1(a + b) + \tilde{k}_{-1}(c + d) + \tilde{k}_3c(c + 4d)) + 2\tilde{k}_2d).$$

Az erősen elérhetőség vizsgálatához a g , ad_fg , ad_f^2g és ad_f^3g vektormezők-ből képezhető

$$E = (g \quad \text{ad}_fg \quad \text{ad}_f^2g \quad \text{ad}_f^3g)$$

mátrix rangját kell megvizsgálni. MATLAB-bal számolva a rang 4-nek adódott. Mivel a számítást szimbolikusan végeztem, a kapott eredmény nullmértékű halmaztól eltekintve igaz. Az 1. tétel szerint a rendszer az a koncentráció változtatásával majdnem mindenütt erősen elérhető, így a 6. tétel 1. feltétele majdnem mindenütt teljesül.

Az 2. feltétel vizsgálatához az ad_fg , ad_f^2g és ad_f^3g vektormezők egymással vett Lie-zárójeleit kell képezni, és az

$$L = (g \quad \text{ad}_fg \quad \text{ad}_f^2g \quad \text{ad}_f^3g \quad [\text{ad}_fg, \text{ad}_f^2g] \quad [\text{ad}_fg, \text{ad}_f^3g] \quad [\text{ad}_f^2g, \text{ad}_f^3g])$$

mátrix rangját kell meghatározni. A mátrix rangját itt is MATLAB-bal határoztam meg, a rang 4-nek adódott. Mivel $\text{rang}(E) = \text{rang}(L)$ majdnem mindenütt, az $[\text{ad}_fg, \text{ad}_f^2g]$, $[\text{ad}_fg, \text{ad}_f^3g]$ és $[\text{ad}_f^2g, \text{ad}_f^3g]$ Lie-zárójelek mindegyike lineárisan összefügg a g , ad_fg , ad_f^2g és ad_f^3g vektormezőkkel, így a 6. tétel 2. feltétele is majdnem minden pontban fennáll, azaz a rendszer az a koncentráció változtatásával majdnem mindenütt egzakt linearizálható.

Vizsgáljuk a B vegyület koncentrációjának a változtatásával való egzakt linearizálhatóságot. Ebben az esetben az ad_fg , ad_f^2g és ad_f^3g Lie-zárójelek a

következőnek adódnak:

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} \tilde{k}_1 a \\ \tilde{k}_1 a \\ -\tilde{k}_1 a \\ -\tilde{k}_1 a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

$$\text{ad}_f^2 g = \begin{pmatrix} \tilde{k}_1^2 a(a+b) + \tilde{k}_1 \tilde{k}_{-1} a(c+d) \\ \tilde{k}_1^2 a(a+b) + \tilde{k}_1 a(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1} d + 4\tilde{k}_3 cd) \\ -\tilde{k}_1^2 a(a+b) - \tilde{k}_1 a(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1} d + 4\tilde{k}_3 cd) \\ -\tilde{k}_1^2 a(a+b) - \tilde{k}_1 a(\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c + \tilde{k}_{-1} d + 2\tilde{k}_3 cd) \\ \tilde{k}_1 \tilde{k}_2 a \\ \tilde{k}_1 \tilde{k}_3 a c^2 + 2\tilde{k}_1 \tilde{k}_3 a c d \end{pmatrix}.$$

Az $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőt bonyolultsága miatt ebben az esetben is koordinátánként adom meg. Az egyes koordináták jelölésére az előző esetben bevezetett jelölésmódot használom. Az $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójel koordinátái ezzel a jelöléssel:

$$\text{ad}_f^3 g_1 = \tilde{k}_1 a((\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d))^2 + (a\tilde{k}_1 + d\tilde{k}_{-1})(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3 c(c+2d)) + c^2 \tilde{k}_{-1} \tilde{k}_3 (c+2d)),$$

$$\text{ad}_f^3 g_2 = \tilde{k}_1 a((\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d))^2 + (\tilde{k}_1(2a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+2d) + \tilde{k}_2 + 4\tilde{k}_3 cd)(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3 c(c+2d)) + \tilde{k}_3 c(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_1 c)(c+2d)),$$

$$\text{ad}_f^3 g_3 = -\tilde{k}_1 a((\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d))^2 + (\tilde{k}_1(2a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+2d) + \tilde{k}_2 + 4\tilde{k}_3 cd)(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3 c(c+2d)) + \tilde{k}_3 c(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_1 c)(c+2d)),$$

$$\text{ad}_f^3 g_4 = -\tilde{k}_1 a((\tilde{k}_1(a+c) + \tilde{k}_{-1}d + \tilde{k}_3 c(c+2d))(\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d) + \tilde{k}_3 c(c+2d)) + \tilde{k}_2(\tilde{k}_1 a + \tilde{k}_{-1}d + 2cd\tilde{k}_3) + \tilde{k}_1 b(\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d))),$$

$$\text{ad}_f^3 g_5 = \tilde{k}_1 \tilde{k}_2 a(\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d) + 2\tilde{k}_3 c(c+2d) + \tilde{k}_2),$$

$$\text{ad}_f^3 g_6 = \tilde{k}_1 \tilde{k}_3 a c((c+2d)(\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d) + \tilde{k}_3 c(c+4d)) + 2\tilde{k}_2 d).$$

Az erősen elérhetőséget az előző esethez hasonlóan vizsgálom. A g , $\text{ad}_f g$,

$\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkből képezhető E mátrix rangja MATLAB-bal számolva 4, így az 1. tétel szerint a rendszer a b koncentráció változtatásával majdnem mindenütt erősen elérhető, azaz a 6. tétel 1. feltétele majdnem mindenütt teljesül.

A g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkből és az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezők egymással vett Lie-zárójeleiből képezett L mátrix rangja MATLAB-bal számolva szintén 4-nek adódik, így mivel $\text{rang}(E) = \text{rang}(L)$ majdnem mindenütt teljesül, az $[\text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g]$, $[\text{ad}_f g, \text{ad}_f^3 g]$ és $[\text{ad}_f^2 g, \text{ad}_f^3 g]$ Lie-zárójelek mindegyike lineárisan összefügg a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkkel. Ekkor a 6. tétel 2. feltétele is majdnem minden pontban fennáll, azaz a rendszer a b vegyület koncentrációjának változtatásával majdnem mindenütt egzakt linearizálható.

Válasszuk a C vegyület koncentrációjának változtatását bemenetnek. Ekkor az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_{-1}d \\ -\tilde{k}_2 - \tilde{k}_{-1}d - 4\tilde{k}_3cd \\ \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd \\ \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd \\ -\tilde{k}_2 \\ -2\tilde{k}_3cd \end{pmatrix}$$

alakú. Az $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezők kifejezése ebben az esetben bonyolultabb, mint az előzőleg vizsgált bemeneteknél, így koordinátáinként adom meg őket. Az eddigiekhez hasonlóan $\text{ad}_f^s g_i$ módon jelölöm az egyes koordinátákat, ahol $s \in \{2, 3\}$ jelöli, hányadik Lie-zárójelet számolom, $i \in \{1, 2, \dots, 6\}$ pedig a megfelelő koordinátát adja meg. Az $\text{ad}_f^2 g$ vektormező koordinátái:

$$\text{ad}_f^2 g_1 = -\tilde{k}_{-1}c(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd) - (\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) - \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd,$$

$$\text{ad}_f^2 g_2 = -cd(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c)^2 - (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd)^2 - \tilde{k}_1a(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) - \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd,$$

$$\text{ad}_f^2 g_3 = cd(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c)^2 + (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd)^2 + \tilde{k}_1a(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd,$$

$$\text{ad}_f^2 g_4 = (\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + cd(\tilde{k}_{-1} + \tilde{k}_3c)(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd,$$

$$\text{ad}_f^2 g_5 = \tilde{k}_2(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd),$$

$$\text{ad}_f^2 g_6 = -\tilde{k}_3c^2(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd) - 2\tilde{k}_3cd(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd),$$

az $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójel koordinátái pedig:

$$\begin{aligned} \text{ad}_f^3 g_1 = & -(\tilde{k}_1(a+b) + \tilde{k}_{-1}(c+d))((\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd + \\ & \tilde{k}_{-1}c(d\tilde{k}_1 + 2\tilde{k}_3cd)) - (\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(2\tilde{k}_3c^2d(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c) + (\tilde{k}_2 + 4\tilde{k}_3cd)(\tilde{k}_2 + \\ & 4\tilde{k}_3cd + \tilde{k}_{-1}d)) - \tilde{k}_{-1}\tilde{k}_3c^2d^2(2(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4cd + \tilde{k}_3) + c(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ad}_f^3 g_2 = & -(\tilde{k}_1b + 2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)((\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_{-1}cd(\tilde{k}_{-1} + \\ & 2\tilde{k}_3c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd) - (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd + \tilde{k}_1a)(cd(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c)^2 + (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + \\ & 4\tilde{k}_3cd)^2 + \tilde{k}_1a(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd) - (\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1})(\tilde{k}_3c(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd)(c + \\ & 2d) + 2\tilde{k}_3cd(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3cd)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ad}_f^3 g_3 = & (\tilde{k}_1b + 2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)((\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_{-1}cd(\tilde{k}_{-1} + \\ & 2\tilde{k}_3c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd) + (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd + \tilde{k}_1a)(cd(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c)^2 + (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + \\ & 4\tilde{k}_3cd)^2 + \tilde{k}_1a(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd) + (\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1})(\tilde{k}_3c(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd)(c + \\ & 2d) + 2\tilde{k}_3cd(\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3cd)), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{ad}_f^3 g_4 = & (\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd + \tilde{k}_1a)(cd(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c)^2 + (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd)^2 + \tilde{k}_1a(\tilde{k}_2 + \\ & \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd) + (\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c + \tilde{k}_1a)(\tilde{k}_{-1}c(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd + \\ & (\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd)) + (\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(2\tilde{k}_3cd(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \\ & \tilde{k}_3c^2(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd)), \end{aligned}$$

$$\text{ad}_f^3 g_5 = -\tilde{k}_2((2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd) + (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd)^2 + \tilde{k}_1a(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd),$$

$$\begin{aligned} \text{ad}_f^3 g_6 = & -\tilde{k}_3c^2((\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bd + (\tilde{k}_{-1}d + \\ & 2\tilde{k}_3cd)(\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)) - 2\tilde{k}_3cd(2\tilde{k}_3c^2d(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3c) + (\tilde{k}_2 + 2\tilde{k}_3cd)(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + \\ & 4\tilde{k}_3cd)). \end{aligned}$$

Ahhoz, hogy meg tudjuk mondani, erősen elérhető-e a rendszer a választott bemenettel, a g , $\text{ad}_f g$ és $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkből képezhető E mátrix rangját kell megvizsgálni. MATLAB-bal kiszámolva adódik, hogy a mátrix rangja 4, így az 1. tétel szerint a c koncentráció változtatásával majdnem mindenütt erősen elérhető a rendszer, így a 6. tétel 1. feltétele majdnem

mindenütt teljesül.

Az 2. feltétel vizsgálatához a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkből és az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezők egymással vett Lie-zárójeleiből képezhető L mátrix rangját kell megvizsgálni. Mivel a mátrix rangja MATLAB-bal számolva 4, ezért $\text{rang}(E) = \text{rang}(L)$ majdnem mindenütt teljesül. Így az $[\text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g]$, $[\text{ad}_f g, \text{ad}_f^3 g]$ és $[\text{ad}_f^2 g, \text{ad}_f^3 g]$ Lie-zárójelek mindegyike lineárisan összefügg a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkkel. Mivel a 6. tétel 2. feltétele is majdnem minden pontban teljesül, a rendszer az c vegyület koncentrációjának változtatásával majdnem mindenütt egzakt linearizálható.

Válasszuk most bemenetnek a D anyag koncentrációjának változtatását. Ekkor az $\text{ad}_f g$ Lie-zárójel

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} -\tilde{k}_{-1}c \\ -2\tilde{k}_3c^2 - \tilde{k}_{-1}c \\ 2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c \\ \tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c \\ 0 \\ -\tilde{k}_3c^2 \end{pmatrix}$$

alakú lesz. Az előző esethez hasonlóan a vektormezők bonyolultsága miatt most is koordinátaként írom fel az $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójeleket. A bevezetett jelöléssel a $\text{ad}_f^2 g$ vektormező koordinátái:

$$\text{ad}_f^2 g_1 = -(\tilde{k}_1 a + \tilde{k}_{-1} d)(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c) - \tilde{k}_{-1} c(\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c) - \tilde{k}_1 \tilde{k}_{-1} bc,$$

$$\text{ad}_f^2 g_2 = -(\tilde{k}_1 a + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}(c + d) + \tilde{k}_3 c(4d + c))(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c) - \tilde{k}_1 \tilde{k}_{-1} bc,$$

$$\text{ad}_f^2 g_3 = (\tilde{k}_1 a + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}(c + d) + \tilde{k}_3 c(4d + c))(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c) + \tilde{k}_1 \tilde{k}_{-1} bc,$$

$$\text{ad}_f^2 g_4 = (\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c)^2 + (2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c)(\tilde{k}_{-1} d + 2\tilde{k}_3 cd + \tilde{k}_1 a) + \tilde{k}_1 \tilde{k}_{-1} bc,$$

$$\text{ad}_f^2 g_5 = -\tilde{k}_2 c(\tilde{k}_{-1} + 2\tilde{k}_3 c),$$

$$\text{ad}_f^2 g_6 = -\tilde{k}_3 c^2(\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c) - 2\tilde{k}_3 cd(2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c),$$

az $\text{ad}_f^3 g$ vektormező koordinátái pedig:

$$\text{ad}_f^3 g_1 = -(\tilde{k}_1 a + \tilde{k}_{-1} d)((2\tilde{k}_3 c^2 + \tilde{k}_{-1} c)(\tilde{k}_1 a + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}(c + d) + \tilde{k}_3(4cd + c^2) +$$

$$\tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) - (\tilde{k}_1b + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_1a(2\tilde{k}_3c2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}) - \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc(c(\tilde{k}_3c - \tilde{k}_1) + d(2\tilde{k}_3c - \tilde{k}_1)) - \tilde{k}_{-1}c((\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)2 + cd(2\tilde{k}_3c + \tilde{k}_{-1})^2),$$

$$\text{ad}_f^3g_2 = -(\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd + \tilde{k}_1a)((2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_1a + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}(c+d) + \tilde{k}_3(4cd + c^2)) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) - (2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c + \tilde{k}_1b)((\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_{-1}c(\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) - (2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_3c^2(\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + 2\tilde{k}_3cd(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)),$$

$$\text{ad}_f^3g_3 = (\tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}d + 4\tilde{k}_3cd + \tilde{k}_1a)((2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_1a + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}(c+d) + \tilde{k}_3(4cd + c^2)) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) + (2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c + \tilde{k}_1b)((\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_{-1}c(\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) + (2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_3c^2(\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + 2\tilde{k}_3cd(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)),$$

$$\text{ad}_f^3g_4 = (\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd)((2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_1a + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}(c+d) + \tilde{k}_3(4cd + c^2)) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) + (\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_1b + \tilde{k}_{-1}c)((\tilde{k}_1a + \tilde{k}_{-1}d)(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_{-1}c(\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) + (\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_3c^2(\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + 2\tilde{k}_3cd(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)),$$

$$\text{ad}_f^3g_5 = -\tilde{k}_2((2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_1a + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_{-1}(c+d) + 4\tilde{k}_3(4cd + 2c^2)) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc,$$

$$\text{ad}_f^3g_6 = -\tilde{k}_3c(c+2d)(\tilde{k}_1a(2\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c) + \tilde{k}_1\tilde{k}_{-1}bc) - 2\tilde{k}_3c^2d(2\tilde{k}_3c + \tilde{k}_{-1})(\tilde{k}_{-1}(c+d) + \tilde{k}_2 + \tilde{k}_3(c^2 + 4cd)) - \tilde{k}_3c^2((\tilde{k}_3c^2 + \tilde{k}_{-1}c)(\tilde{k}_{-1}d + 2\tilde{k}_3cd)).$$

Az erősen elérhetőség vizsgálatához az eddigi esetekhez hasonlóan a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkből képezhető E mátrix rangját vizsgálok MATLAB segítségével. Mivel a rang 4-nek adódott, az 1. tétel szerint a rendszer az d koncentráció változtatásával majdnem mindenütt erősen elérhető, így a 6. tétel 1. feltétele majdnem mindenütt teljesül.

Az $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkből, az egymással vett Lie-zárójelekből és a g vektormezőből képezhető L mátrix rangja MATLAB segítségével meghatározva 4-nek adódik. Mivel ekkor $\text{rang}(E) = \text{rang}(L)$ majdnem mindenütt teljesül, az $[\text{ad}_f g, \text{ad}_f^2 g]$, $[\text{ad}_f g, \text{ad}_f^3 g]$ és $[\text{ad}_f^2 g, \text{ad}_f^3 g]$ Lie-zárójelek mindegyike lineárisan összefügg a g , $\text{ad}_f g$, $\text{ad}_f^2 g$ és $\text{ad}_f^3 g$ vektormezőkkel. Ekkor a 6. tétel 2. feltétele is majdnem minden pontban fennáll, így a rendszer az d vegyület koncentrációjának változtatásával majdnem mindenütt egzakt linearizálható.

Láttuk, hogy az a , b , c vagy d koncentráció változtatását választva bemenetnek a rendszer majdnem mindenütt egzakt linearizálható. Vizsgáljuk az e , illetve f koncentrációk változtatásával való egzakt linearizálhatóságot:

Ha az e vagy f koncentráció változtatását választjuk bemenetnek, az

$$\text{ad}_f g = g'f - f'g = -Jg$$

összefüggés alapján

$$\text{ad}_f g = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

adódik, így ezen bemenetek esetén az $\text{ad}_f^2 g$ és az $\text{ad}_f^3 g$ Lie-zárójel is az azonosan nulla vektormezővel lesz egyenlő. Mivel ekkor $\dim \Delta_c < 4$, az 1. tétel alapján a rendszer az e vagy f koncentráció változtatásával nem erősen elérhető, így az egzakt linearizálhatóság sem teljesül. \square

9. Következmény. *Egyensúlyi állapotban az etanol-kénsav rendszer a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, a H_2SO_4 , a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ és a H_2O vegyületek koncentrációjának változtatásával majdnem mindenütt erősen elérhető, a CH_2CH_2 , illetve a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ vegyületek koncentrációjának változtatásával azonban nem.*

Az etanol-kénsav rendszer erősen elérhetősége, illetve egzakt linearizálhatósága egyensúlyban függ attól, melyik vegyület koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek.

6. fejezet

Összefoglalás

A dolgozatban a reakciók hőmérséklet-szabályozással, illetve koncentráció változtatással való irányíthatóságával foglalkoztam. Megvizsgáltam, milyen feltételeket kell biztosítani ahhoz, hogy egy kémiai reakció erősen elérhető, illetve egzakt linearizálható legyen. A vizsgált rendszerek bemenetének a hőmérséklet, illetve a koncentráció változtatását tekintettem. Az erősen elérhetőség meghatározásához a modellben szereplő egyenletek és a bemenet által generált Lie-algebra dimenzióját vizsgáltam. A Lie-algebrát kifeszítő Lie-zárójelk egyszerűbb leírásához definiáltam az $\text{ad}_g f$ és $\text{ad}_f g$ operátorokat. Először azt vizsgáltam meg, hogy általános alakú reakciók milyen feltételek mellett erősen elérhetőek, illetve egzakt linearizálhatóak, majd egy példán keresztül bemutattam, hogyan alkalmazhatók az általános alakú reakcióknál használt módszerek összetett rendszerek kezelésére. Definiáltam a reakciódinamikai mátrix fogalmát, melynek segítségével általános alakú reakciók hőmérséklet-szabályozással való erősen elérhetőségére tudtam feltételt adni. A példában MATLAB program segítségével vizsgáltam a reakciódinamikai mátrix, illetve a megfelelő Lie-zárójelkekből képezhető mátrix rangját.

Először a hőmérséklet-szabályozással való erősen elérhetőséget vizsgáltam. Bebizonyítottam, hogy a kétlépéses soros reakciók a hőmérséklet változtatásával majdnem mindig erősen elérhetőek. Ezután általános alakú soros reakciók erősen elérhetőségét vizsgáltam. Beláttam, hogy a soros reakciók pontosan akkor erősen elérhetőek a hőmérséklet változtatásával, ha a folyamathoz tartozó reakciódinamikai mátrix teljes rangú és a kezdeti koncentrációk pozitívak. Utána azt vizsgáltam, hogy az erősen elérhetőség általános alakú párhuzamos reakciók, illetve körfolyamatok esetében mikor teljesül. Beláttam, hogy párhuzamos reakciók esetén pontosan akkor erősen elérhető

a rendszer a hőmérséklet változtatásával, ha a reakciódinamikai mátrix teljes rangú és a kiindulási vegyület koncentrációja pozitív. Körfolyamatok esetében bebizonyítottam, hogy ezek a reakciók pontosan akkor erősen elérhetők a hőmérséklet változtatásával, ha a megfelelő reakciódinamikai mátrix teljes rangú és a kiindulási anyagok között legfeljebb egy olyan van aminek kezdetben nulla a koncentrációja. Ezt követően egy lépéses, nem elágazó reakciókat vizsgáltam. Első lépésben speciálisan olyan rendszerekkel foglalkoztam, ahol két kiindulási anyagból a folyamat során két termék keletkezik, majd általános alakú, egy lépéses nem elágazó folyamatokat vizsgáltam. Bebizonyítottam, hogy az egy lépéses, nem elágazó reakciók pontosan akkor erősen elérhetők a hőmérséklet változtatásával, ha a kiindulási vegyületek koncentrációi pozitívak.

Második lépésben a már látott reakciótípusok koncentráció változtatásával való egzakt linearizálhatóságát, illetve erősen elérhetőségét vizsgáltam. Itt a rendszerben található minden vegyületre külön-külön megnéztem, hogy az adott anyag koncentrációjának változtatását választva bemenetnek, a rendszer irányítható-e. Először a soros reakciók egzakt linearizálhatóságával foglalkoztam. Beláttam, hogy az általános alakú soros reakciók kizárólag akkor egzakt linearizálhatók, ha a kiindulási vegyület koncentrációjának változtatását választjuk bemenetnek. A bizonyítás következményeként adódott, hogy soros reakciók esetében az erősen elérhetőség is csak abban az esetben teljesül, ha a kiindulási anyag koncentrációjának változtatása a bemenet. Ezután párhuzamos reakciók erősen elérhetőségét vizsgáltam. Bebizonyítottam, hogy a párhuzamos reakciók a koncentráció változtatásával nem erősen elérhetők, így nem egzakt linearizálhatók. Ezt követően a körfolyamatokat és az egy lépéses, nem elágazó reakciókat vizsgáltam. Beláttam, hogy a körfolyamatok mindig egzakt linearizálhatók, illetve erősen elérhetők. Megmutattam, hogy az egy lépéses, nem elágazó reakciók pontosan akkor egzakt linearizálhatók, ha valamelyik kiindulási anyag koncentrációját választjuk bemenetnek és a kiindulási anyagok mindegyikének a koncentrációja pozitív. A bizonyításból adódott, hogy ezek a reakciók pontosan ekkor erősen elérhetők.

Végül összetett reakciók irányíthatóságának vizsgálatával foglalkoztam. Mivel az ipari reakciók nagy része nem valamely speciális reakciótípushoz tartozik, ilyenkor a lejátszódó folyamat több reakciótípusból tevődik össze. Az összetett reakciók kezelését egy példán keresztül, a bevezetésben említett etanol-kénsav rendszeren mutattam be. Mivel a reakciók máshogy viselkedhetnek egyensúlyban, mint kiinduláskor, megvizsgáltam a reakció irányíthatóságát kiindulási állapotban, illetve egyensúlyi rendszer esetén is. Beláttam,

hogy az etanol-kénsav rendszer kiindulási állapotban sem a hőmérséklet, sem a koncentráció változtatásával nem erősen elérhető, az egyensúlyi rendszer azonban a bemeneteket megfelelően megválasztva erősen elérhető, illetve a koncentráció változtatásával majdnem mindenütt egzakt linearizálható.

Irodalomjegyzék

- [1] H. E. Kissinger, „Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,” *ACS*, vol. 29, pp. 1702–1706, 1957.
- [2] D. A. Drexler and J. Tóth, „Global controllability of chemical reactions,” előkészületben.
- [3] A. Schubert, *Homogén reakciók kinetikája*. Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1976.
- [4] P. Érdi and J. Tóth, *Mathematical models of chemical reactions. Theory and applications of deterministic and stochastic models*. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1989.
- [5] A. Isidori, *Nonlinear Control System*. Springer Verlag, London, 1995.
- [6] P. W. Atkins, *Fizikai kémia 3*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1992.
- [7] T. Turányi, *Reakciómechanizmusok vizsgálata*. Akadémiai kiadó, Budapest, 2010.
- [8] T. Erdey-Grúz and G. Schay, *Elméleti fizikai kémia 2*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1964.
- [9] D. Drexler, „Polinomiális rendszerek analízise és irányítása,” Master’s thesis, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2014.
- [10] D. A. Drexler, *Nemlineáris és robosztus irányítások*. 2015.
- [11] P. Szász, *A differenciál- és integrálszámítás elemei 1*. Typotex Kiadó, Budapest, 2000.

- [12] L. P. Simon and J. Tóth, *Differenciálegyenletek*. Typotex Kiadó, Budapest, 2009.
- [13] P. Rózsa, *Lineáris algebra és alkalmazásai*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1991.