

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Irreverzibilní termodynamika

Martin Hájek
Jaroslav Machek



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Pardubice 2015

Učební materiál vznikl v rámci projektu:

Inovace a modernizace výuky fyzikální chemie ve studijních programech Univerzity Pardubice (CZ.1.07/2.2.00/28.0269)

za finanční podpory Operačního programu Vzdělávání pro konkurenceschopnost (OPVK), který je spolufinancován Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem České republiky.



ISBN 978-80-7395-907-4 (pdf)

V případě, že v textu najdete jakékoliv pochybení, pak tuto informaci prosím zašlete na e-mail: martin.hajek2@upce.cz

OBSAH

1	Úvod.....	2
1.1	I.VTD pro uzavřené systémy.....	2
1.2	I.VTD pro otevřené systémy	4
1.3	Entropie a otevřené systémy.....	5
1.4	Aplikace toku a produkce entropie na jednoduché případy	6
1.4.1	Přenos tepla.....	6
1.4.2	Přenos tepla a hmoty.....	7
2	TOKY A SÍLY	9
2.1	Fenomenologické rovnice.....	9
2.2	Onsagerův princip reciprocity	11
2.3	Aplikace fenomenologických rovnic na jednoduché případy.	11
2.4	Aplikace fenomenologických rovnic na sdružené chemické reakce.....	13
3	Produkce entropie a stacionární stav	15
3.1	Spolupůsobení difuze inertní látky a chemické reakce	17
3.2	Časová změna produkce entropie	19
3.3	Oblast použití lineární termodynamiky	20
4	Nelineární termodynamika/synergetika	22
4.1	Evoluční kritérium.....	22
4.2	Stacionární stavy v reakční kinetice	23
4.2.1	Jeden stacionární stav – jedna komponenta	23
4.2.2	Jeden stacionární stav – dvě komponenty.....	24
4.2.3	Dva stacionární stavy – dvě komponenty	25
4.2.4	Tři stacionární stavy – tři komponenty	28
5	Chemické oscilace.....	30
5.1	Model dle Lotky a Volterra	30
5.2	Linearizace nelineárních diferenciálních rovnic.....	34
5.3	Stabilita stacionárních stavů	42
6	Bilanče hmoty v otevřeném systému	44
6.1	Aplikace bilanční rovnice na jednoduchý systém	47
7	Modely	48
7.1	Brusselator	48
7.2	Kinetika enzymů.....	54

7.3 Oregonator	56
8 Eko-systémy	60
8.1 Triviální model	61
8.2 Verhulstův model	61
8.3 Evoluce eko-systémů/mutace	63
8.4 Dělbá práce	67
8.4.1 Jednoduchý stacionární stav	68
8.4.2 Komplikovanější stacionární stavy	71
9 Prebiotická evoluce	74
10 Stochastický popis systémů	77
10.1 Model náhodných skoků/kroků	77
10.2 Master equation v obecném případě	78
10.3 Stochastický popis chemických reakcí	79
11 Dodatek – tenzorový počet	83
12 Použitá literatura	86

Klasická, rovnovážná termodynamika popisuje systémy v rovnovážných stavech. Je ovšem schopná určit změnu stavových veličin, pokud systém přejde z jednoho rovnovážného stavu do druhého a to za předpokladu reversibilního přechodu. O vlastním ději během přechodu ale není schopná podat žádnou informaci, pouze udává, že podle II. věty termodynamické platí: $dS > \frac{dQ}{T}$, pro uzavřené systémy. Popisem samotných procesů/dějů se zabývá ireversibilní (nerovnovážná) termodynamika. Pokud tyto procesy neprobíhají příliš rychle (difuze hmoty, tok tepla, některé elektrolytické jevy) a systém není příliš vzdálený od rovnováhy, pak při jejich popisu slavila velké úspěchy tak zvaná „lineární ireversibilní termodynamika“. Pomocí zobecněných toků a sil a produkce entropie, velmi dobře tyto děje popisuje. Ve většině případů ale nelze na „pohybující se“ systémy aplikovat lineární závislosti toků na silách (fenomenologické rovnice) a pro tyto účely byla vyvinuta nelineární ireversibilní termodynamika. Tato většinou popisuje tak zvané „disipativní systémy“ - jak je nazval I.Prigogin (Nobelova cena za rozvoj a popis nevratných procesů v roce 1977), což jsou systémy vysoce uspořádané v prostoru i čase. Pro tuto termodynamiku je často používán název synergetika. Tato má v současné době mimořádně širokou oblast působení a to od popisu vyjimečných, často oscilujících chemických systémů, přes eko-systémy, tedy systémy složené z živých jedinců až po sociologii a ekonomiku.

Předložený učební text představuje úvod do termodynamiky/synergetiky a je zamýšlen jako doprovod k jednosemestrálnímu přednáškovému kurzu. Může ovšem být použit i k samostatnému studiu. Pokrývá poměrně širokou oblast a to od lineární termodynamiky, přes chemické oscilace a různé modelové systémy, jako je např. Brusselator, až po eko-systémy. Protože kurz je založen na tak zvané „deterministické termodynamice“, je v závěru, a to velice stručně, popsán i stochastický přístup.

1 ÚVOD

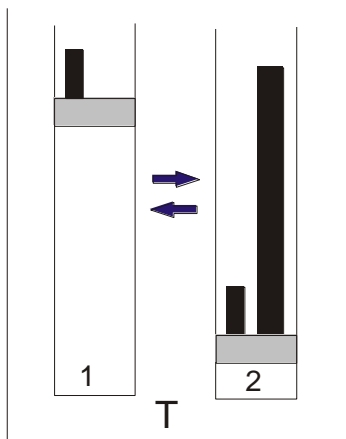
V úvodu si prostudujeme I. větu termodynamickou (I.VTD) a to pro jak uzavřené tak i otevřené systémy

1.1 I.VTD pro uzavřené systémy

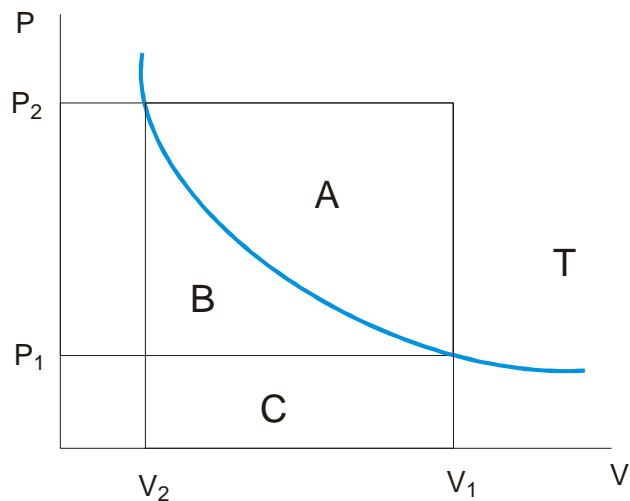
Uzavřené systémy si s okolím vyměňují teplo a práci, ale ne hmotu. Potom lze psát: $dU = dQ + \sum_j dW_j$,

kde $\sum_j dW_j$ značí součet všech **skutečných** prací, co systém vykonal nebo od okolí přijal. Ve většině

případů se jedná o práci: objemovou, magnetickou, elektrickou a povrchovou. Protože práce a teplo na rozdíl od vnitřní energie U nejsou stavové veličiny, pak jejich velikost závisí na způsobu provedení procesu. Toto si ukážeme na případu objemové práce, kdy $dW_{obj.} = -p.dV$. Budeme studovat případ isotermální ([T]) komprese plynu z rovnovážného stavu 1: p_1, V_1, T_{12}, n_{12} do rovnovážného stavu 2: p_2, V_2, T_{12}, n_{12} . Proces provedeme tak, že kovový válec s plynem a pístem umístíme do termostatu o teplotě T . Viz obr. 1a.



Obr. 1a



Obr. 1b

Přechod ze stavu 1 do stavu 2 lze ovšem provést v podstatě nekonečným počtem způsobů. Jistě nejjednodušší způsob bude, že na píst ve stavu 1 položíme těžké závaží. Tím okamžitě okolní tlak stoupne na hodnotu p_2 , píst se dá do pohybu a za jistý čas (termodynamika nemá možnost tento čas zjistit) se píst zastaví v místě V_2 (viz obr. 1b). Množství práce do systému nainvestované je potom $dW = -p_2.dV \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = -p_2.(V_2 - V_1)$. Tato nainvestovaná práce je určena součtem ploch A + B + C (viz obr. 1b). Nyní můžeme chtít, aby systém konal pro nás práci. Toto je ovšem možné opět realizovat velkým počtem způsobů. Pokud použijeme opět nejjednodušší způsob, pak z pístu ve stavu 2 odstraníme těžké závaží. Tím tlak okamžitě klesne na hodnotu p_1 , píst se dá do pohybu a po jisté době se zastaví ve stavu 1. Potom pro objemovou práci lze psát: $dW = -p_1.dV \Rightarrow W_{2 \rightarrow 1} = -p_1.(V_1 - V_2)$ a její velikost vyjadřuje plocha C (viz obr. 1b). Z obrázku je vidět jasný nevýhodný poměr mezi prací vynaloženou a prací získanou, takže lze říci, že tento způsob vedení procesu je ekonomicky značně nevýhodný.

Zkusíme tedy těžké závaží rozřezat na 4 díly a tyto díly budeme postupně pokládat na píst ve stavu 1. Na obr. 1c vidíme, jakou práci jsme nyní do systému nainvestovali. Je tvořena plochou „schodů“ B + C. Je ovšem menší, než v předchozím případě, ale je stále větší než práce systémem konaná (plocha C – způsob provedení procesu byl stejný, jako v předchozím případě). Pokud

bychom těžké závaží rozdrobili na např. několik miliónů drobných kousků, které bychom postupně přidávali na píst ze stavu 1, pak bychom se přiblížili k **reversibilnímu** způsobu provedení

objemové práce. Pak $dW = -p.dV \Rightarrow W_{1 \rightarrow 2} = -\int_{V_1}^{V_2} p(V).dV$, kde $p(V)$ je spojitou funkcí V a získá se

ze vhodné stavové rovnice. Tato reversibilní práce, kterou ale nelze realizovat, představuje minimální práci nutnou k isotermálnímu převedení systému ze stavu 1 do stavu 2. Pokud systém bude reversibilně převeden ze stavu 2 do stavu 1, pak se získá, až na znaménko, zcela stejný výraz:

$$W_{2 \rightarrow 1} = -\int_{V_2}^{V_1} p(V).dV, \text{ což představuje maximální}$$

práci, kterou systém je schopen vykonat. Takže při jakémkoliv reálném způsobu provedení procesů $1 \rightarrow 2$ a $2 \rightarrow 1$ a tedy irreversibilním, je práce do systému dodaná větší než práce ze systému získaná. Pouze při reversibilním (nemožném) způsobu je práce dodaná systému rovná práci získané.

Lze tedy říci, že I.VTD říká, že nikdy nemohu vyhrát, ale v nejlepší případě jen remizovat. Protože tyto skutečné, irreversibilní práce ve většině případů nelze spočítat (není znám přesný způsob provedení), používá termodynamika nerealizovatelné reversibilní práce, které ale lze v řadě případů spočítat a dále tak zvanou **práci disipativní, W_{dis}** .

Potom I.VTD má tvar: $dU = dQ + (\sum_j dW_j)_{rev} + dW_{dis}$. To znamená, že součet $(\sum_j dW_j)_{rev} + dW_{dis} = dW$ (skutečná). Pro popis reversibilní práce jsou vyvinuty veličiny:

L_i – koeficient reversibilní práce ; l_i - koordináta reversibilní práce

Potom I.VTD má tvar: $dU = dQ + \sum L_i . dl_i + dW_{dis}$

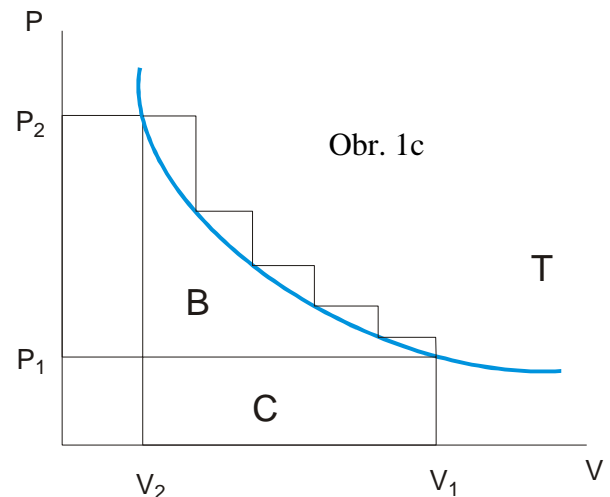
Dále jsou uvedeny hodnoty L a l pro některé systémy

Typ systému	koeficient L_i	koordináta l_i
Jednoduchý kompresibilní	$-p$ [Pa]	V [m^3]
Povrch kapaliny	F [N]	l [m]
Povrch kapaliny	γ [N/m]	q [m^2]
Magnetické silové pole	H [A/m]	$M.V^*$

* M je magnetický moment vztažený na jednotku objemu [A/m], V je oběm [m^3] a H je intenzita magnetického pole

Pomocí těchto veličin je také obecně definována enthalpie a to jako: $H = U - \sum L_i . l_i$, protože vztah $H = U + p.V$ platí jen pro systémy, kde je prováděna **pouze objemová práce**. Práce disipativní W_{dis} je tedy rozdíl mezi prací skutečně investovanou do systému a prací reversibilní. Na obr. 1b je vyjádřena plochou A, zatímco práce reversibilní plochami B + C.

Tuto disipativní práci- něco jako rozptýlená v systému, už nikdy nelze získat zpět, je prostě „fuč“ a je využita k překonávání mezimolekulárních sil v systému. W_{dis} může nabývat pouze dvou hodnot: 0 – práce se nekoná nebo děj je prováděn reversibilně nebo je **kladná** – systém disipativní



práci koná, ale **nemůže jí přijímat**. Protože v celém kurzu budeme používat jen práci objemovou, pak pro I.VTD můžeme psát:

$$dU = dQ - p(V).dV + dW_{dis} \quad \text{protože ovšem platí Gibbsova rovnice}$$

$$dU = T.dS - p(V).dV + \sum \mu_j . dn_j, \text{ takže}$$

$$dQ + dW_{dis} = T.dS + \sum \mu_j . dn_j$$

kde dn_j vyjadřuje změnu počtu molů j -té látky v systému díky chemickým reakcím, které v systému probíhají.

Nutnost použití členu dW_{dis} v I.VTD si ukážeme v následujícím případě. Jisté množství plynu umístíme v kovové nádobě (dobrý vodič tepla) a ponoříme nádobu do termostatu o teplotě T_1 . Po ustavení rovnováhy 1 (p_1, V_{12}, T_1, n_{12}) nádobu s plynem přesuneme do druhého termostatu o teplotě T_2 , kdy $T_2 > T_1$. Po jisté době se v nádobě opět vytvoří rovnovážný stav 2 (p_2, V_{12}, T_2, n_{12}). Děj je tedy isochorický - [V]. Potom podle I.VTD platí:

a) Bez použití W_{dis} :

$dU = dQ \Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2}$, pokud by bylo možné uvedený proces provést reversibilně, pak $\Delta U_{1 \rightarrow 2}(rev) = Q_{1 \rightarrow 2}(rev)$. Toto je ovšem možné pouze teoreticky. Skutečný a tedy ireversibilní přechod ze stavu 1 do stavu 2 je možno opět provést mnoha způsoby. Nejjednodušší bude ten, že nádobu s plynem vyjmeme z termostatu 1 a vložíme do termostatu 2. Potom $\Delta U_{1 \rightarrow 2}(irrev) = Q_{1 \rightarrow 2}(irrev)$. Protože U je stavová funkce, pak nutně musí platit, že $\Delta U_{1 \rightarrow 2}(rev) = \Delta U_{1 \rightarrow 2}(irrev) \Rightarrow Q_{1 \rightarrow 2}(rev) = Q_{1 \rightarrow 2}(irrev)$, což je ovšem vztah zarážející, protože pro změnu entropie platí, že $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$, kde $=$ platí pro $Q(rev)$ a $>$ pro $Q(irrev)$. Protože ΔS musí být vždy stejná (stavová veličina), pak z uvedených vztahů jasně plyne, $Q(rev) > Q(irrev)$, což je v rozporu s předchozím tvrzením.

b) S použitím W_{dis} :

$$dU = dQ + 0 \quad \text{pro reversibilní děj, kdy } W_{dis} = 0, \Rightarrow \Delta U(rev) = Q_{1 \rightarrow 2}(rev)$$

$dU = dQ + dW_{dis}$ pro jakýkoliv reálný, tedy ireversibilní přechod $\Rightarrow \Delta U(irrev) = Q_{1 \rightarrow 2}(irrev) + W_{dis} \Rightarrow Q(rev) > Q(irrev)$, protože W_{dis} je vždy kladná. Takže je vidět, že použití členu dW_{dis} v I.VTD odstraní rozporu.

1.2 I.VTD pro otevřené systémy

Otevřené systémy mohou s okolím měnit nejen práci a teplo, ale též hmotu. I.VTD potom je:

$dU = d\Phi - p.dV + dW_{dis}$, kde $d\Phi$ je tok energie a $d\Phi = dQ + d(m)$, kde $d(m)$ je tok hmoty mezi systémem a okolím. Protože ovšem zároveň platí Gibbsova rovnice, pak

$$dU = T.dS - p.dV + \sum \mu_j . dn_j, \text{ kde } dn_j = d_e n_j + d_i n_j$$

$d_e n_j$ - je externí změna počtu molů j -té látky, díky výměně s okolím

$d_i n_j$ - je interní změna počtu molů j -té látky, díky chemickým reakcím v systému

Takže platí:

$$dQ + d(m) - p.dV + dW_{dis} = T.dS - p.dV + \sum \mu_j . d_e n_j + \sum \mu_j . d_i n_j$$

Pro určení vztahu pro tok hmoty $d(m)$ použijeme tyto předpoklady:

- $T(\text{systém}) = T(\text{okolí}) \Rightarrow dQ = 0$, protože tok tepla dQ je způsoben pouze rozdílem teplot mezi systémem a okolím, dále budeme předpokládat, že T i p jsou konstantní ($[p, T]$)
- Systém nekoná žádnou disipativní práci $\Rightarrow dW_{dis} = 0$

- V systému neprobíhají žádné chemické reakce $\Rightarrow d_i n_j = 0$, pro $j = 1, 2, 3$ atd., takže

$$d(m) = T \cdot dS + \sum \mu_j \cdot d_e n_j, \text{ při } [p, T]$$

ale $\mu = \hat{g} = \hat{h} - T \cdot \hat{s}$, kde \hat{y} je parciální molární veličina, takže

$$d(m) = T \cdot dS + \sum \hat{h}_j \cdot d_e n_j - T \cdot \sum \hat{s}_j \cdot d_e n_j, \text{ ale } dS(p, T, n_1, \dots, n_k) = \sum \hat{s}_j \cdot dn_j, \text{ při } [p, T], \text{ takže}$$

$d(m) = \sum \hat{h}_j \cdot d_e n_j$, takže I.VTD pro otevřené systémy má tvar:

$$dU = dQ + \sum \hat{h}_j \cdot d_e n_j - p \cdot dV + dW_{dis}$$

1.3 Entropie a otevřené systémy

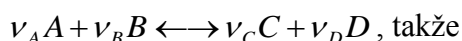
Na rozdíl od rovnovážné termodynamiky, kde asi největší význam má Gibbsova energie G , tak v irreversibilní termodynamice tuto důležitost přebírá entropie S . Vztah pro entropii určíme z kombinace I.VTD pro otevřené systémy a z Gibbsovy rovnice

$$dQ + \sum \hat{h}_j \cdot d_e n_j - p \cdot dV + dW_{dis} = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum \mu_j \cdot d_e n_j + \sum \mu_j \cdot d_i n_j \text{ takže vyjádřením } dS \text{ získáme}$$

$$dS = (1/T) \cdot dQ + (1/T) \cdot \sum \hat{h}_j \cdot d_e n_j + (1/T) \cdot dW_{dis} - (1/T) \cdot \sum \mu_j \cdot d_e n_j - (1/T) \cdot \sum \mu_j \cdot d_i n_j, \text{ ale } \mu = \hat{h} - T \cdot \hat{s}, \text{ takže}$$

$$dS = (1/T) \cdot dQ + \sum \hat{s}_j \cdot d_e n_j + (1/T) \cdot dW_{dis} - (1/T) \cdot \sum \mu_j \cdot d_i n_j$$

Vyjádření členu $\sum \mu_j \cdot d_i n_j$: pro jednoduchost budeme předpokládat, že v našem otevřeném systému probíhá pouze jedna chemická reakce



$$\sum \mu_j \cdot d_i n_j = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B + \mu_C \cdot dn_C + \mu_D \cdot dn_D$$

$$\text{Ale pro reakční obrat platí: } d\xi = -(1/\nu_A) \cdot dn_A = -(1/\nu_B) \cdot dn_B = (1/\nu_C) \cdot dn_C = (1/\nu_D) \cdot dn_D \Rightarrow$$

$$dn_A = -\nu_A \cdot d\xi, dn_B = -\nu_B \cdot d\xi, dn_C = \nu_C \cdot d\xi, dn_D = \nu_D \cdot d\xi \text{ a po dosazení}$$

$$\sum \mu_j \cdot dn_j = -(\nu_A \cdot \mu_A + \nu_B \cdot \mu_B - \nu_C \cdot \mu_C - \nu_D \cdot \mu_D) \cdot d\xi = -A \cdot d\xi, \text{ kde } A \text{ je afinita uvedené reakce, pro systém reakcí } \sum \mu_j \cdot dn_j = -\sum A_k \cdot d\xi_k, \text{ kde se sčítá přes všechny reakce probíhající v systému. Takže}$$

$$dS = (1/T) \cdot dQ + \sum \hat{s}_j \cdot d_e n_j + (1/T) \cdot dW_{dis} + (1/T) \cdot \sum A_k \cdot d\xi_k$$

Ale pro celkovou změnu entropie platí: $dS = d_e S + d_i S$, kde

$d_e S$ - je externí změna entropie způsobená výměnou hmoty, tepla, práce mezi systémem a okolím

$d_i S$ - je interní změna entropie způsobená ději/jevy probíhajícími **uvnitř** systému. Takže lze psát:

$$d_e S = (1/T) \cdot dQ + \sum \hat{s}_j \cdot d_e n_j \text{ a tato může nabývat libovolných hodnot, kladných, nula, i záporných}$$

$$d_i S = (1/T) \cdot dW_{dis} + (1/T) \cdot \sum A_k \cdot d\xi_k. \text{ Tato změna entropie ale může nabýt pouze dvou hodnot:}$$

nula - pro reversibilní děj a při rovnováze

kladných - pro všechny ostatní děje.

Nyní vztah pro entropii podělíme diferencíálem času dt . Tak se vlastně poprvé v termodynamice objeví časová závislost stavové veličiny

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt} + \sum s_j \cdot \frac{dn}{dt} + \frac{1}{T} \cdot \frac{dW_{dis}}{dt} + \frac{1}{T} \cdot \sum A_k \cdot \nu_k, \text{ kde } \nu_k = \frac{d\xi}{dt} \text{ a je to rychlost chemické reakce}$$

Tento vztah můžeme rozdělit:

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt} + \sum s_j \cdot \frac{dn}{dt} \quad \text{- TOK ENTROPIE}$$

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dW_{dis}}{dt} + \frac{1}{T} \cdot \sum A_k \cdot \nu_k \quad \text{- PRODUKCE ENTROPIE}$$

Tyto veličiny, zejména **produkce entropie** P_S mají v irreversibilní termodynamice stěžejní důležitost. Pozor ale, na rozdíl od entropie **to nejsou** stavové veličiny. Zajímavý případ nastane, pokud se systém dostane do tak zvaného „stacionárního (ustáleného) stavu: STEADY STATE“. Ustálený stav znamená, že veličiny popisující systém jako je tlak, teplota, koncentrace složek, entropie a další stavové veličiny jsou v systému **v různých místech různé, ale jejich velikost se s časem nemění**.

Takže např. $T = f(x,y,z)$ ale $T \neq f(t)$, $c_i = f(x,y,z)$, ale $c_i \neq f(t)$ a $S = f(x,y,z)$, ale $S \neq f(t)$. Takže ve stacionárním stavu:

$$\frac{dS}{dt}(\text{celková}) = \frac{d_e S}{dt} + P_S = 0 \Rightarrow \frac{d_e S}{dt} = -P_S \Rightarrow \frac{d_e S}{dt} < 0$$

, což znamená, že ve stacionárním stavu dochází k negativnímu toku entropie, tedy, že entropie teče ze systému do okolí. Protože dt je vždy kladný, pak je jasné, že tok entropie opět může nabývat libovolných hodnot, ale produkce entropie P_S má pouze dvě možnosti: nula – systém je v rovnováze; kladných hodnot – systém mimo rovnováhu. Takže $P_S \geq 0$. Toto je zřejmé ze samotné definice P_S : pokud se disipativní práce koná, pak je vždy kladná a $\sum A_k \cdot v_k$ je také vždy ≥ 0 . U afinity jsou tři možnosti:

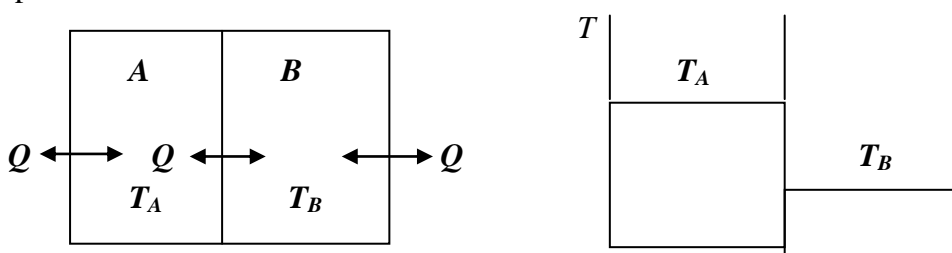
1. $A > 0$, směr reakce: \longrightarrow , $v > 0$, $A \cdot v > 0$
2. $A = 0$, rovnováha, $v = 0$, $A \cdot v = 0$
3. $A < 0$, směr reakce: \longleftarrow , $v < 0$, $A \cdot v > 0$

Je však možné, že v systému reakcí se objeví takové reakce, pro které platí, že $A_i v_i < 0$. Tedy reakce probíhá proti své vlastní afinitě. Jedná se o tak zvané **spřažené reakce** a zejména v živých systémech jsou zcela běžné. Ovšem jako celek vždy platí, $\sum A_k \cdot v_k > 0$.

1.4 Aplikace toku a produkce entropie na jednoduché případy

1.4.1 Přenos tepla

Budeme uvažovat systém (plyn, kapalina), složený ze dvou částí, A a B . Tyto podsystemy mají různé teploty T_A a T_B , které jsou ale konstantní, $[T_A]$, $[T_B]$. Podsystemy (fáze) si mohou vyměňovat teplo s okolím a zároveň mezi sebou.



Celé zařízení je např. kovové, takže dochází k dobrému přestupu tepla.

Fáze A: $dQ_A = d_e Q_A + d_i Q_A$, kde e - znamená externí teplo od okolí a i – interní teplo od fáze B

Fáze B: $dQ_B = d_e Q_B + d_i Q_B$

pro entropie pak platí:

$$dS_A = \frac{d_e Q_A}{T_A} + \frac{d_i Q_A}{T_A} \quad dS_B = \frac{d_e Q_B}{T_B} + \frac{d_i Q_B}{T_B} \text{ a ovšem } dS = dS_A + dS_B$$

$$dS = \frac{d_e Q_A}{T_A} + \frac{d_e Q_B}{T_B} + \frac{d_i Q_A}{T_A} + \frac{d_i Q_B}{T_B} \text{ kde první dva členy představují } d_e S \text{ a další dva } d_i S$$

Takže pro P_S platí

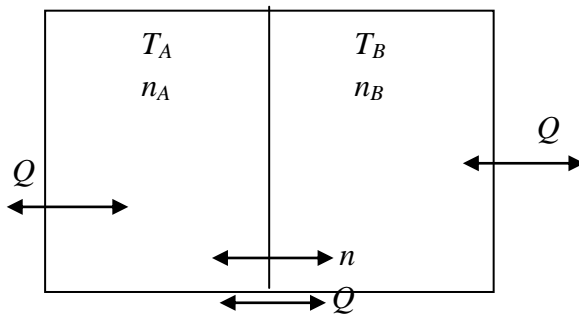
$$P_S = \frac{1}{T_A} \cdot \frac{d_i Q_A}{dt} + \frac{1}{T_B} \cdot \frac{d_i Q_B}{dt} \quad \text{a protože platí: } d_i Q_B = -d_i Q_A$$

$$P_S = \frac{d_i Q_A}{dt} \cdot \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) \geq 0 \quad \text{takže jsou možnosti:}$$

1. $T_A > T_B$ (viz obrázek), potom ale $\frac{d_i Q_A}{dt} < 0$ protože teplo teče z fáze A do fáze B. Takže $P_S > 0$
2. $T_A = T_B$, $\frac{d_i Q_A}{dt} = 0$, není důvod k toku tepla, vnitřní tepelná rovnováha, $P_S = 0$
3. $T_A < T_B$, $\frac{d_i Q_A}{dt} > 0$, teplo teče z fáze B do fáze A, $P_S > 0$

1.4.2 Přenos tepla a hmoty

Budeme uvažovat systém, který se opět skládá ze dvou podsystémů A a B, které jsou schopné, díky rozdílným teplotám $[T_A]$ a $[T_B]$, si vzájemně předávat teplo a zároveň jsou schopné oba vyměňovat si teplo s okolím. Tyto podsystémy jsou oddělené membránou, která zajišťuje převod hmoty mezi nimi. Dále budeme předpokládat, že v každém podsystému probíhá jedna chemická reakce.



Takže pro změnu entropie u tohoto systému můžeme psát:

$$dS = \frac{dQ_A}{T_A} + \frac{dQ_B}{T_B} + \frac{A_A}{T_A} \cdot d\xi_A + \frac{A_B}{T_B} \cdot d\xi_B - \frac{1}{T_A} \cdot \sum \mu_j^A \cdot d_e n_j^A - \frac{1}{T_B} \cdot \sum \mu_j^B \cdot d_e n_j^B$$

V tomto vztahu jsme neuvažovali disipativní práci a taky tam nevystupuje člen $d(m)$ – tok hmoty, protože systém jako celek si s okolím hmotu nevyměňuje. Pro dQ_A a dQ_B ovšem platí, že

$$dQ_A = d_e Q_A + d_i Q_A \quad \text{a} \quad dQ_B = d_e Q_B + d_i Q_B \quad \text{a zároveň} \quad d_i Q_B = -d_i Q_A \quad \text{a}$$

$d_e n^B = -d_e n^A$ - výměna hmoty mezi podsystémy. Po dosazení se získá vztah pro entropii:

$$dS = \frac{d_e Q_A}{T_A} + \frac{d_e Q_B}{T_B} + \frac{A_A}{T_A} \cdot d\xi_A + \frac{A_B}{T_B} \cdot d\xi_B + d_i Q_A \cdot \frac{T_B - T_A}{T_A \cdot T_B} - \sum \left(\frac{\mu^A}{T_A} - \frac{\mu^B}{T_B} \right) \cdot d_e n^A$$

První dva členy rovnice vyjadřují změnu entropie způsobenou výměnou tepla systému s okolím, další členy pak změnu entropie způsobenou procesy v systému. A_A a A_B jsou afinity chem. reakcí probíhajících v systému. Takže pro produkci entropie platí:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A_A}{T_A} \cdot v_A + \frac{A_B}{T_B} \cdot v_B + \frac{d_i Q_A}{dt} \cdot \left(\frac{T_B - T_A}{T_A \cdot T_B} \right) - \sum \left(\frac{\mu^A}{T_A} - \frac{\mu^B}{T_B} \right) \cdot \frac{d_e n^A}{dt}$$
, kde v_A a v_B jsou rychlosti chemických reakcí.

Při jistém zobecnění lze říci, že produkce entropie P_S je vždy tvořena součinem dvou výrazů: Vždy to je součin jistého toku, ať již je to tok tepla: dQ/dt nebo tok hmoty: dn/dt , nebo tok chemické reakce: v_i . Důvodem proč k tomuto toku dochází: afinita: A/T , teplotní spád: $(T_B - T_A)$ nebo rozdíl chemických potenciálů. Tyto důvody byly nazvány **silami** a všechny různorodé toky se nazývají obecně **toky**. **Toky se většinou označují jako J a síly jako X .**

Takže pro naši P_S můžeme zkráceně psát:

$$P_S = J_Q \cdot X_Q + J_n \cdot X_n + J_{CH} \cdot X_{CH}$$

Index Q pro teplo, n pro hmotu a CH pro chem. reakci.

Zcela obecně platí, že $P_S = \sum_j J_j \cdot X_j$ a sčítá se přes všechny toky a síly.

2 TOKY A SÍLY

Vztah pro P_S je tedy jednoduchý, ale to pouze zdánlivě. Problém je totiž v tom, že jak toky, tak i síly musí mít správný řád tenzoru, aby výsledek - P_S byl skalár .

Tok J totiž může být: skalár, vektor, dyáda, tenzor 3. řádu

Síla X může být: skalár, vektor, dyáda

A potom ovšem i součiny $J \cdot X$ musí odpovídat tomu, že **výsledek je skalár**

Všechny veličiny jsou tenzory a dělí se podle tenzorového řádu, jak je uvedeno dále.

Řád tenzoru	počet složek	název	příklad
0	$3^0 = 1$	skalár	hmota, čas, objem, atd
1	$3^1 = 3$	vektor	rychlost, gradient T, atd
2	$3^2 = 9$	dyáda	dyáda napětí nebo stresu
3	$3^3 = 27$	tenzor 3.řádu	

Takže pokud tok i síla jsou dyády, pak jejich součin je napsán ve tvaru $J : X$, **kdy znaménko : neznamená** dělení, ale tak zvaný **dvojitý součin, kdy výsledkem je skalár**. Stručný náhled práce s dyádami je uveden v dodatku.

Z toho co jsme si uvedli je zřejmé, že síly X vyvolávají toky J . Nebo opačně řečeno, toky J jsou závislé na silách. Takže síly X_i budou nezávisle proměnné, zatímco toky J_i budou funkce. Předpokládejme tři toky J_1, J_2, J_3 a k nim tři odpovídající síly X_1, X_2, X_3 vyvolávající tyto toky. Nyní je otázka, zda tok, např. J_1 , závisí jen na své síle X_1 a nebo i na dalších silách. Experimentálně byly zjištěny následující jevy:

Soretův jev: pokud v původně homogenním roztoku je v jistém místě zvýšena teplota, pak ovšem dochází díky gradientu teploty k toku tepla, ale tento je provázen i tokem hmoty – difuzí. Takže síla grad T způsobí nejen tok tepla, ale i difuzi.

Dufourův jev: pokud se v původně homogenním roztoku vyvolá koncentrační změna (např. přidávkem soli), pak ovšem dochází k toku hmoty – difuzi, ale zároveň se vytvoří tepelný gradient, který způsobí tok tepla.

Při jiných pokusech bylo zjištěno, že u homogenní směsi dvou plynů umístěných v kovové nádobě, došlo v případě, že protilehlé stěny nádoby byly ohřáty na různé teploty, k obohacování jednoho plynu u teplejší stěny, zatímco druhého plynu u chladnější stěny.

Z uvedeného je jasné, že v případě tří sil a toků bude platit, že $J_1(X_1, X_2, X_3)$, kdy ovšem všechny tři síly nemusí ovlivňovat tok J_1 . Obecně lze psát, že např. $J_i = f(X_1, X_2, X_3 \dots X_k)$

2.1 Fenomenologické rovnice

Takže je zřejmé, že bude důležité najít funkční závislost mezi silami a toky. Jistě nejjednodušší závislost, bude **lineární závislost**. Takže pro tři toky a tři síly budeme psát:

$$J_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2 + L_{13} \cdot X_3$$

$$J_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2 + L_{23} \cdot X_3$$

$$J_3 = L_{31} \cdot X_1 + L_{32} \cdot X_2 + L_{33} \cdot X_3$$

$$\text{obecně: } J_i = \sum_j L_{ij} \cdot X_j$$

Uvedené rovnice se nazývají **fenomenologické rovnice a vytvářejí tak lineární termodynamiku**.

Koeficienty L_{ij} jsou tak zvané **fenomenologické koeficienty**, a nejsou to konstanty. Obecně **nejsou funkcí toků a sil**, ale většinou jsou **funkcí: p , T , složení**. Nelze je považovat ani za termodynamické, ale ani za kinetické koeficienty. Koeficienty typu L_{11} , L_{22} , L_{33} , atd. jsou tak zvané **přímé koeficienty** a vztahují se vždy k síle způsobující daný tok. Koeficienty typu L_{ij} jsou tak zvané **křížové koeficienty** a jsou vztahy na síly, které s příslušným tokem nemají přímý vztah.

Volba, určování L_{ij} je vždy dost obtížná a záleží na vlastnostech systému. Musí být ovšem stanoveny tak, aby v fenomenologických rovnicích se shodoval, „seděl“ tenzorový řád toků a sil. Z teoretických úvah je dokázáno, že **v isotropním prostředí koeficienty L nemohou být vektorem, ale jen skalárem nebo dyádou**. Toto si ukážeme na příkladu:

Budeme uvažovat dva toky: J_Q – tok tepla (vektor)

J_{CH} – tok chemické reakce, tedy rychlost reakce (skalár)

K nim patří dvě síly: X_Q – grad T (vektor)

X_{CH} – A/T afinita reakce (skalár)

Kde grad $T = \frac{\partial T}{\partial x}i + \frac{\partial T}{\partial y}j + \frac{\partial T}{\partial z}k$ a je to vektor – teplotní spád

Takže po dosazení do fenomenologických rovnic získáme:

J_Q (vektor) = L_{11} . grad T (vektor) + L_{12} . A/T (skalár)

J_{CH} (skalár) = L_{21} . grad T + L_{22} . A/T

Z rovnic je jasné, že koeficienty L_{11} a L_{22} jsou skaláry a tedy mají jisté hodnoty, koeficienty L_{12} a L_{21} jsou ovšem vektory $\Rightarrow L_{12} = L_{21} = 0$. Z toho ovšem plyne závažná skutečnost a to že **afinita chemické reakce nemůže vyvolat tok tepla a teplotní gradient nemůže vyvolat chemickou reakci**.

O tenzorových řádech v fenomenologických rovnicích pojednává tak zvaný Curieho teorém:

1. Pokud J_i a X_i jsou stejného řádu, pak L_{ij} je skalár a je $\neq 0$
2. Pokud J (n -tý řád) a X (n - řád), pak L_{ij} je 2. řádu a tedy dyáda a je $\neq 0$
3. Pokud J (n -tý řád) a X ($n-1$ řád), pak L_{ij} je 1.řádu a tedy vektor a je = 0

Pro přímé koeficienty by mělo platit, že $L_{11}, L_{22}, \dots > 0$

Prostudujeme dva toky J_1 a J_2 , a k nim příslušející síly X_1 a X_2 .Pak pro P_S platí: $P_S = J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2$
pro toky můžeme použít fenomenologické rovnice:

$$J_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2$$

$$J_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2$$

Takže pro P_S po úpravě dostaneme: $P_S = L_{11} \cdot X_1^2 + X_1 \cdot X_2 \cdot (L_{12} + L_{21}) + L_{22} \cdot X_2^2$

Determinant matice: $\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{vmatrix} \geq 0$

Pro případ k toků a sil, pak $P_S = \sum_i J_i \cdot X_i$ a protože pro tok J_i platí $J_i = \sum_j L_{ij} \cdot X_j$, pak

$P_S = \sum_i \sum_j L_{ij} \cdot X_i \cdot X_j$ což tvoří tak zvanou **kvadratickou formu**

Základní problémem ovšem je, na jaké systémy lze tyto fenomenologické rovnice a tedy lineární termodynamiku použít. Tyto byly navrženy pro systémy, které:

1. Jsou blízko rovnováhy

2. Děje v nich probíhající jsou dostatečně pomalé.

Pokud ve studovaných systémech dochází pouze k toku tepla a hmoty (difuze)- což jsou poměrně pomalé procesy, pak kupodivu vztahy platí i pro systémy **dost vzdálené od rovnovážného stavu**

2.2 Onsagerův princip reciprocity

Již na začátku 30.tých let minulého století formuloval Lars Onsager, svůj tak zvaný **princip reciprocity**, říkájící, že v systémech, na které nepůsobí žádné vnější silové pole (magnetické, Coriolisova síla atd), jsou dost blízko rovnováze a děje v nich probíhající jsou dostatečně pomalé, platí pro křížové fenomenologické koeficienty vztah, že $L_{ij} = L_{ji}$, takže $L_{12} = L_{21}$, $L_{13} = L_{31}$ atd. Tento zdánlivě nepřilíš významný vztah, ale u k toků a k sil, zredukoval počet fenomenologických koeficientů z hodnoty k^2 na $k \cdot (k - 1)$, což je jistě významná redukce koef. Onsager tento vztah odvodil z statisticko-termodynamických úvah, na základě principu **mikroskopické reversibility**, kdy je dokázáno, že na molekulárních úrovních děje probíhají **reversibilně**, i když **v makroměřítku jsou ireversibilní**.

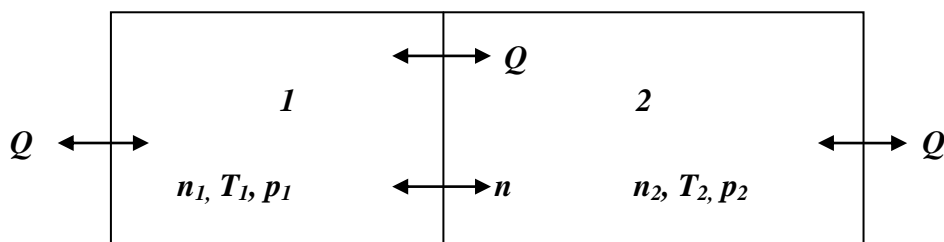
Ovšem případě působení např. magnetického silového pole nebo Coriolisovy síly se stává, že $L_{ij} = -L_{ji}$ – tak zvané **Casimirovy koeficienty**

Kupodivu tento vztah $L_{ij} = L_{ji}$ platí i v případech, kde systém je od rovnováhy dost vzdálen a to pro případy, kdy děje v systémech probíhající (např. tok tepla, tok hmoty (difuze), atd) jsou dostatečně pomalé.

Nyní se pokusíme aplikovat fenomenologické rovnice na reálné případy, abychom zjistili, zda jsou opravdu použitelné.

2.3 Aplikace fenomenologických rovnic na jednoduché případy

Budeme studovat systém, který se skládá ze dvou podsystémů, které odděluje od sebe membrána, která zajišťuje, nejen tok hmoty mezi podsystémy, ale i výměnu tepla. Samotný systém si s okolím může vyměňovat teplo, ale ne hmotu. V systému neprobíhají žádné chemické reakce a neuvažujeme ani disipativní práci.



Potom pro interní změny entropie můžeme psát:

$$d_i S_1 = \frac{d_i Q_1}{T_1} - \frac{\mu_1}{T_1} \cdot dn_1, \quad d_i S_2 = \frac{d_i Q_2}{T_2} - \frac{\mu_2}{T_2} \cdot dn_2$$

$$\text{Potom pro celkovou změnu } d_1 S_{\text{celk}} = \frac{d_i Q_1}{T_1} + \frac{d_i Q_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} \cdot dn_1 - \frac{\mu_2}{T_2} \cdot dn_2$$

Kde ovšem platí, že: $d_i Q_2 = -d_i Q_1$ a $dn_2 = -dn_1$, takže se získá:

$d_i S_{celk} = d_i Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - dn_1 \cdot \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)$ a pro produkci entropie tak získáme (dělením dt):

$$P_S = \frac{d_i Q_1}{dt} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) - \frac{dn_1}{dt} \cdot \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) \text{ kde,}$$

$J_Q = (d_i Q/dt)$ a $J_n = (dn/dt)$ jsou toky tepla a hmoty a k nim síly X_Q a X_n , kde

$$X_Q = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{a} \quad X_n = -\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right), \quad \text{takže: } X_Q = \Delta(1/T) \longrightarrow d \frac{1}{T} = -\frac{dT}{T^2}$$

$$-X_n = \Delta(\mu/T) \longrightarrow D \frac{\mu}{T} = \frac{d\mu \cdot T - \mu \cdot dT}{T^2} = \frac{T \cdot (-s dT + v \cdot dp) - (h - s \cdot T) \cdot dT}{T^2}, \text{ takže}$$

$$X_n = \frac{h}{T^2} \cdot dT - \frac{v}{T} \cdot dp, \text{ protože } \mu = g \text{ (čistá látka)} = h - T \cdot s$$

$$P_S = J_Q \cdot X_Q + J_n \cdot X_n = -J_Q \frac{dT}{T^2} + J_n \left(\frac{h}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp\right)$$

Nyní si oba toky vyjádříme pomocí fenomenologických rovnic

$$J_n = L_{11} \cdot X_n + L_{12} \cdot X_Q$$

$$J_Q = L_{21} \cdot X_n + L_{22} \cdot X_Q \quad \text{a po dosazení za síly se získá}$$

$$J_n = L_{11} \left(\frac{h}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp\right) + L_{12} \cdot \left(-\frac{dT}{T^2}\right)$$

$$J_Q = L_{21} \left(\frac{h}{T^2} dT - \frac{v}{T} dp\right) + L_{22} \cdot \left(-\frac{dT}{T^2}\right) \quad \text{a po malé úpravě}$$

$$J_n = \left(L_{11} \cdot \frac{h}{T^2} - L_{12} \cdot \frac{1}{T^2}\right) \cdot dT - L_{11} \cdot \frac{v}{T} dp$$

$$J_Q = \left(L_{21} \cdot \frac{h}{T^2} - L_{22} \cdot \frac{1}{T^2}\right) \cdot dT - L_{21} \cdot \frac{v}{T} dp$$

Tak jsme odvodili obecné vztahy pro toky a nyní provedeme jejich diskuzi:

a) $T_1 = T_2 = \text{konst.} \Rightarrow dT = 0$, potom

$$J_n = -L_{11} \cdot \frac{v}{T} dp \text{ (mol/sec)} \quad \text{a} \quad J_Q = -L_{21} \cdot \frac{v}{T} dp \text{ (J/sec)}, \text{ takže pro poměr}$$

$$\frac{J_Q}{J_n} \text{ (J/mol)} = \frac{L_{21}}{L_{11}} = u', \text{ což je tzv. energie přenosu. V podstatě se jedná o volnou energii, kterou}$$

přeneše 1 mol látky. I když na počátku byly teploty obou podsystemů stejné a nemění se, stejně dochází k **toku tepla, kdy: $J_Q = u' \cdot J_n$** . Jedná se o tak zvaný **termomechanický jev**, který byl jednoznačně experimentálně potvrzen.

b) Na počátku $p_1 = p_2$

Pro případ, že v systému se ustaví tak zvaný stacionární stav, což znamená: tok $(1 \rightarrow 2) = (2 \rightarrow 1)$, potom $J_n = 0$, ale $J_Q \neq 0$. Potom:

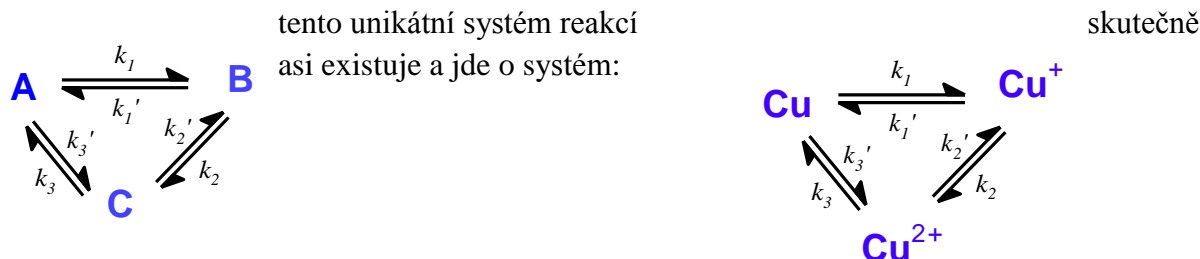
$$\left(L_{11} \cdot \frac{h}{T^2} - L_{12} \cdot \frac{1}{T^2}\right) \cdot dT = L_{11} \cdot \frac{v}{T} dp \quad \text{a po malé úpravě se získá vztah}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{h - L_{12}/L_{11}}{v \cdot T} \quad \text{a pokud } L_{12} = L_{21} \quad \text{pak} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{h - u'}{v \cdot T} > 0$$

Takže s rostoucí teplotou roste i tlak plynu. Toto ovšem platí jen pro případ **stacionárního stavu** a jedná se o tak zvanou **termomolekulární tlakovou diferenci**, opět experimentálně ověřenou.

2.4 Aplikace fenomenologických rovnic na sdružené chemické reakce

Budeme uvažovat systém zvrtných chemických reakcí typu:



Při konst. hodnotě objemu, pak lze psát diferenciálně - kinetické rovnice:

$$\frac{dA}{dt} = -(k_1 + k'_3)A + k'_1 \cdot B + k_3 \cdot C$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 \cdot A - (k'_1 + k_2)B + k'_2 \cdot C$$

$$\frac{dC}{dt} = k'_3 \cdot A + k_2 \cdot B - (k'_2 + k_3) \cdot C$$

kde A , B a C jsou aktuální koncentrace látek a k_i a k'_i jsou rychlostní konstanty.

Nyní si zavedeme toky a síly:

Pro tok látky A $J_A = \frac{dn_A}{dt}$ a obdobně i pro toky J_B a J_C , takže

$$\frac{dA}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{dt}, \quad \frac{dB}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_B}{dt} \quad \text{a} \quad \frac{dC}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_C}{dt} \quad \text{po dosazení do kinetických rovnic a jejich}$$

vynásobení objemem se získá:

$$J_A = -(k_1 + k'_3) \cdot A + k'_1 \cdot B + k_3 \cdot C$$

$$J_B = k_1 \cdot A - (k'_1 + k_2) \cdot B + k'_2 \cdot C$$

$$J_C = k'_3 \cdot A + k_2 \cdot B - (k'_2 + k_3) \cdot C$$

kde $k_i \cdot V = k_i$ - nebyla změněna symbolika, stále se jedná o rychlostní konstanty

Nyní je ovšem nutné zavést do našeho systému i síly. Tyto je nutné vhodně navolit. Budeme předpokládat, že náš systém vratných reakcí je dost blízko rovnovážného stavu. Potom sílu:

$$X_i \text{ je výhodné navolit jako } X_A = \frac{\mu_A - \hat{\mu}_A}{RT}, \quad X_B = \frac{\mu_B - \hat{\mu}_B}{RT}, \quad X_C = \frac{\mu_C - \hat{\mu}_C}{RT} \text{ kde } \mu_A, \mu_B, \mu_C \text{ jsou}$$

chemické potenciály v daném stavu a $\hat{\mu}_i$ ve stavu rovnovážném. Po dosazení za chemické

potenciály se získá pro sílu $X_A = \ln \frac{A}{A_R}$, kde A_R je rovnovážná koncentrace. Je nevýhoda, že síla

zde vystupuje ve formě logaritmu. Tento vztah je možné jednoduše upravit, jako

$X_A = \ln \frac{A}{A_R} = \ln \frac{A_R + A - A_R}{A_R} = \ln(1 + \frac{A - A_R}{A_R})$. Logaritmu se lze zbavit předpokladem, že systém je

velice blízko rovnováhy, takže $\frac{A - A_R}{A_R} \rightarrow 0$. Potom podle věty o limitách platí: $\lim \ln(1 + x) = x$,

pro $x \rightarrow 0$. Takže za tohoto předpokladu se pro sílu X_A

získá: $X_A = \frac{A - A_R}{A_R} \Rightarrow A = A_R \cdot (1 + X_A) = A_R \cdot X_A^*$ a podobně i pro další koncentrace

$$B = B_R \cdot X_B^* \quad \text{a} \quad C = C_R \cdot X_C^*$$

Po dosažení za aktuální koncentrace do systému kinetických rovnic získáme:

$$J_A = - (k_1 + k'_3) \cdot A_R \cdot X_A^* + k'_1 \cdot B_R \cdot X_B^* + k_3 \cdot C_R \cdot X_C^*$$

$$J_B = k_1 \cdot A_R \cdot X_A^* - (k'_1 + k_2) \cdot B_R \cdot X_B^* + k'_2 \cdot C_R \cdot X_C^*$$

$$J_C = k'_3 \cdot A_R \cdot X_A^* + k_2 \cdot B_R \cdot X_B^* - (k'_2 + k_3) \cdot C_R \cdot X_C^*$$

Nyní na náš systém použijeme **fenomenologické rovnice**, takže získáme:

$$J_A = L_{11} \cdot X_A^* + L_{12} \cdot X_B^* + L_{13} \cdot X_C^*$$

$$J_B = L_{21} \cdot X_A^* + L_{22} \cdot X_B^* + L_{23} \cdot X_C^*$$

$$J_C = L_{31} \cdot X_A^* + L_{32} \cdot X_B^* + L_{33} \cdot X_C^*$$

Prostým porovnáním obou výrazů pak pro fenomenologické koeficienty získáme:

$$L_{11} = - (k_1 + k'_3) \cdot A_R, \quad L_{22} = - (k'_1 + k_2) \cdot B_R, \quad L_{33} = - (k'_2 + k_3) \cdot C_R$$

U těchto přímých fenomenologických koeficientů ovšem je požadavek, **že musí být > 0**, což zde není splněno. Pro křížové koeficienty pak získáme:

$$L_{12} = k'_1 \cdot B_R \quad L_{13} = k_3 \cdot C_R \quad L_{21} = k_1 \cdot A_R \quad L_{23} = k'_2 \cdot C_R \quad L_{31} = k'_3 \cdot A_R \quad L_{32} = k_2 \cdot B_R$$

Nyní můžeme ověřit, zda bude platit Onsagerův princip reciprocity, kdy musí platit:

$$L_{12} = L_{21} \Rightarrow k'_1 \cdot B_R = k_1 \cdot A_R \Rightarrow \frac{k_1}{k'_1} = \frac{B_R}{A_R} = K_I$$

$$L_{23} = L_{32} \Rightarrow k'_2 \cdot C_R = k_2 \cdot B_R \Rightarrow \frac{k_2}{k'_2} = \frac{C_R}{B_R} = K_{II}$$

$$L_{13} = L_{31} \Rightarrow k'_3 \cdot C_R = k_3 \cdot A_R \Rightarrow \frac{k_3}{k'_3} = \frac{A_R}{C_R} = K_{III}$$

kde K_I , K_{II} a K_{III} jsou skutečně rovnovážné konstanty uvedeného systému. I když jsme uvažovali, že systém je v podstatě diferenciálně blízko rovnováhy a je potvrzena platnost Onsagerových vztahů, lze asi jen těžko tvrdit, že ho lze popsat pomocí fenomenologických rovnic a to z důvodu, že vztahy pro přímé fenomenologické koeficienty neodpovídají požadavkům.

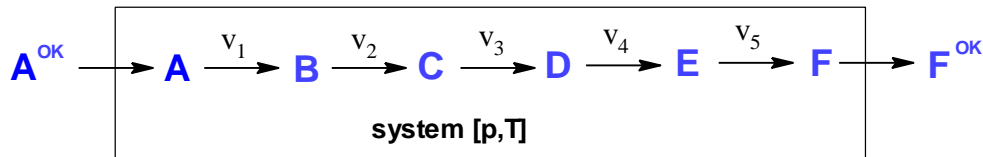
3 PRODUKCE ENTROPIE A STACIONÁRNÍ STAV

Jak již bylo uvedeno, stacionární stav je stav, kdy veličiny které ho popisují jsou v různých místech systému různé, ale **nemění se s časem**. Tak např. teplota, koncentrace látek, entropie atd. jsou v systému v různých místech různé, ale s časem se nemění. Tento stav je v reálném světě dost běžný a zejména biologové často uvažují že studované systémy, jsou v stacionárním stavu. Rovnovážný stav, kdy se veličiny popisující systém též s časem nemění, ale jsou stejné pro celý systém je ovšem v reálném světě jen obtížně realizovatelný. I v dokonale izolovaném systému může díky vše pronikajícímu kosmickému záření docházet k různým změnám, takže o rovnovážném stavu nelze vlastně hovořit. Nyní je ale otázka, jak rovnovážný stav odlišit od stacionárního stavu. Metoda, že systém se izoluje a pak se pozoruje, zda v něm dochází k nějakým změnám, je sice teoreticky správná, ale je problém ji v praxi realizovat. Je jasné, že pokud po izolaci systému v něm bude docházet k toku tepla a hmoty, pak systém byl ve stacionárním stavu a díky různým teplotám a koncentracím dochází k těmto tokům. Pokud byl systém v rovnovážném stavu, pak k těmto tokům ovšem nemůže docházet. Chyběla ale nějaká fyzikální veličina, která by rovnovážný stav odlišila od stacionárního stavu. Jak zjistila bruselská škola vedená I. Prigoginem, tak právě produkce entropie je veličinou, která je schopná rozlišit rovnovážný stav od stacionárního.

Již jsme si odvodili, že $P_S \geq 0$, kdy = platí pro rovnováhu a > pro jakýkoliv irreversibilní a tedy reálný proces. A při **stacionárním stavu** platí, že P_S (stacionární) = P_S (minimální)

Takže ve stacionárním stavu produkce entropie dosahuje svého minima.

Této skutečnosti využijeme při studiu zajímavého systému, kdy do systému vstupuje jistá látka, v systému proběhne pět následných reakcí a koncová látka ze systému vystoupí.



Koncentrace látek A a F v okolí, tedy A^{OK} a F^{OK} jsou konstantní. Látka A tedy do systému vstupuje např. difuzí, v systému pak proběhne pět následných reakcí o rychlostech v_1, \dots, v_5 a koncová látka F ze systému, např. opět difuzí, vystoupí. Jedná se zde o 7 dějů, 5 chemických reakcí a 2 difuze. Pro změny koncentrací jednotlivých látek tedy můžeme psát:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d_e n_A}{dt} + \frac{d_i n_A}{dt}, \quad \text{ale} \quad \frac{d_i n_A}{dt} = -v_1 \quad \text{takže} \quad \frac{dn_A}{dt} = \frac{d_e n_A}{dt} - v_1$$

$$\frac{dn_B}{dt} = v_1 - v_2, \quad \frac{dn_C}{dt} = v_2 - v_3, \quad \frac{dn_D}{dt} = v_3 - v_4, \quad \frac{dn_E}{dt} = v_4 - v_5, \quad \frac{dn_F}{dt} = v_5 + \frac{d_e n_F}{dt}$$

Pro produkci entropie P_S platí:

$$P_S = \sum_i v_i \cdot \frac{A_i}{T}, \quad \text{takže nyní musíme určit afinity } A \text{ všech sedmi dějů:}$$

$$A_A = \mu_A^{ok} - \mu_A, \quad A_F = \mu_F - \mu_F^{ok} \quad \text{pro difuzi do a ze systému}$$

Pro chemické reakce v systému:

$$A_1 = \mu_A - \mu_B, \quad A_2 = \mu_B - \mu_C, \quad A_3 = \mu_C - \mu_D, \quad A_4 = \mu_D - \mu_E, \quad A_5 = \mu_E - \mu_F$$

Celková afinita: $A_{celk} = \sum_1^7 A_i = \mu_A^{ok} - \mu_F^{ok} = (\mu_A^0 + RT \cdot \ln[A]^{ok} - \mu_F^0 - RT \cdot \ln[F]^{ok})$, (za předpokladu,

že aktivitní koeficienty $\gamma_A = \gamma_F = 1$)

kde $[A]^{ok}$ a $[F]^{ok}$ jsou, jak již bylo uvedeno, konstantní. Jelikož předpokládáme, že celý proces probíhá při $[p, T]$ tak je zřejmé, že celková afinita je **konstantní**.

Nyní za předpokladu, že uvedené chemické reakce jsou dostatečně pomalé, budeme na studovaný systém aplikovat fenomenologické rovnice. Jedná se tedy o sedm toků a sil:

$$v_1 = J_1 = L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{12} \cdot \frac{A_2}{T} + L_{13} \cdot \frac{A_3}{T} + \dots + L_{17} \cdot \frac{A_7}{T} = \sum_{j=1}^7 L_{1j} \cdot \frac{A_j}{T}$$

$$v_2 = J_2 = L_{21} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{22} \cdot \frac{A_2}{T} + L_{23} \cdot \frac{A_3}{T} + \dots + L_{27} \cdot \frac{A_7}{T} = \sum_{j=1}^7 L_{2j} \cdot \frac{A_j}{T}$$

:

$$v_7 = J_7 = L_{71} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{72} \cdot \frac{A_2}{T} + L_{73} \cdot \frac{A_3}{T} + \dots + L_{77} \cdot \frac{A_7}{T} = \sum_{j=1}^7 L_{7j} \cdot \frac{A_j}{T}$$

Takže pro obecný tok J_i platí, že $J_i = \sum_{j=1}^7 L_{ij} \cdot \frac{A_j}{T}$ a protože $P_S = \sum_{i=1}^7 J_i \cdot \frac{A_i}{T}$, pak

$$P_S = \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 L_{ij} \cdot \frac{A_i}{T} \cdot \frac{A_j}{T} \quad \text{což je tak zvaná kvadratická forma}$$

Nyní budeme předpokládat, že uvedený systém se dostal do **stacionárního stavu**. To znamená, že

$$P_S = P_S \text{ (minimální)} \Rightarrow dP_S = 0 \Rightarrow d\left(\sum_i \sum_j L_{ij} \cdot \frac{A_i}{T} \cdot \frac{A_j}{T}\right) = 0$$

Protože kvadratická forma je poněkud speciální matematický tvar, ukážeme si její diferenciaci na jednoduchém případě. Budeme uvažovat 3 toky: J_1, J_2, J_3 a k nim odpovídající síly X_1, X_2 , a X_3 .

$P_S = J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 + J_3 \cdot X_3$ a pro toky můžeme psát:

$$J_1 = L_{11} \cdot X_1 + L_{12} \cdot X_2 + L_{13} \cdot X_3$$

$$J_2 = L_{21} \cdot X_1 + L_{22} \cdot X_2 + L_{23} \cdot X_3$$

$$J_3 = L_{31} \cdot X_1 + L_{32} \cdot X_2 + L_{33} \cdot X_3 \quad \text{takže pro } P_S \text{ bude platit:}$$

$$P_S = (L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + L_{13}X_3)X_1 + (L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + L_{23}X_3)X_2 + (L_{31}X_1 + L_{32}X_2 + L_{33}X_3)X_3$$

po roznásobení a úpravě za předpokladu platnosti **Onsagerova vztahu**, že $L_{ij} = L_{ji}$ se získá

$$P_S = L_{11} \cdot X_1^2 + 2 \cdot L_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + 2 \cdot L_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + 2 \cdot L_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + L_{22} \cdot X_2^2 + L_{33} \cdot X_3^2$$

Je jasné, že $P_S = f(X_1, X_2, X_3)$, takže pro diferenciál dP_S platí:

$$dP_S = \frac{\partial P_S}{\partial X_1} \cdot dX_1 + \frac{\partial P_S}{\partial X_2} \cdot dX_2 + \frac{\partial P_S}{\partial X_3} \cdot dX_3$$

$$dP_S = (2 \cdot L_{11} \cdot X_1 + 2 \cdot L_{12} \cdot X_2 + 2 \cdot L_{13} \cdot X_3) \cdot dX_1 + (2 \cdot L_{21} \cdot X_1 + 2 \cdot L_{22} \cdot X_2 + 2 \cdot L_{23} \cdot X_3) \cdot dX_2 + (2 \cdot L_{31} \cdot X_1 + 2 \cdot L_{32} \cdot X_2 + 2 \cdot L_{33} \cdot X_3) \cdot dX_3$$

$$dP_S = 2 \sum_{j=1}^3 L_{1j} \cdot X_j \cdot dX_1 + 2 \sum_{j=1}^3 L_{2j} \cdot X_j \cdot dX_2 + 2 \sum_{j=1}^3 L_{3j} \cdot X_j \cdot dX_3 \quad \text{nebo ještě stručněji:}$$

$$dP_S = 2 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 L_{ij} \cdot X_j \cdot dX_i$$

Takže pro náš případ sedmi toků a sil budeme psát:

$$dP_S = 2 \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 L_{ij} \cdot X_j \cdot dX_i = 0, \text{ neboť se jedná o extrém a to o minimum. Protože se jedná o extrém}$$

funkce o více nezávisle proměnných (zde 7), je vždy nutné velice pečlivě analyzovat, zda mezi těmito proměnnými není nějaká vazba, zda nejsou spojeny v tak zvaných vedlejších podmínkách.

Protože

$$X_j = \frac{A_j}{T} \quad \text{a} \quad X_i = \frac{A_i}{T} \quad \text{a zjistili jsme, že } \frac{A_{\text{celk}}}{T} = \sum_{i=1}^7 \frac{A_i}{T} = \text{konstanta, pak dostáváme}$$

$$\sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 L_{ij} \cdot \frac{A_j}{T} \cdot d\left(\frac{A_i}{T}\right) = 0 \quad \text{- hlavní podmínka extrému a}$$

$$\sum_{i=1}^7 \frac{A_i}{T} = \text{konstanta} \quad \text{- vedlejší podmínka (jen jedna)}$$

Podle Lagrangeovy metody určování vázaného extrému funkce o více nezávislých proměnných:

$$1) \text{ Diferencujeme a anulujeme vedlejší podmínku: } \sum_{i=1}^7 d\left(\frac{A_i}{T}\right) = 0$$

2) Násobíme ji neurčitým koeficientem, např. λ , a přičteme k hlavní podmínce.

$$\left(\lambda + \sum_{j=1}^7 L_{ij} \cdot \frac{A_j}{T}\right) \cdot \sum_{i=1}^7 d\left(\frac{A_i}{T}\right) = 0$$

Takže pro všechny hodnoty $i = 1, 2, 3, \dots, 7$ platí:

$$\lambda + \sum_{j=1}^7 L_{ij} \cdot \frac{A_j}{T} = 0 \quad \text{takže}$$

$$i = 1 \quad -\lambda = L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{12} \cdot \frac{A_2}{T} + \dots L_{17} \cdot \frac{A_7}{T} = J_1 = v_1$$

$$i = 2 \quad -\lambda = L_{21} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{22} \cdot \frac{A_2}{T} + \dots L_{27} \cdot \frac{A_7}{T} = J_2 = v_2$$

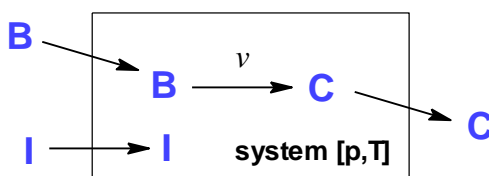
:

$$i = 7 \quad -\lambda = L_{71} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{72} \cdot \frac{A_2}{T} + \dots L_{77} \cdot \frac{A_7}{T} = J_7 = v_7$$

Z uvedeného systému rovnic je jasné, že ve stacionárním stavu jsou všechny toky J_1, J_2, \dots, J_7 a tím i všechny rychlosti v_1, v_2, \dots, v_7 stejné, z čehož vyplývá, že počty molů všech látek jsou v tomto stavu konstantní a tedy nezávisí na čase.

3.1 Spolupůsobení difuze inertní látky a chemické reakce

Prostudujeme systém, který je důležitý v biologii, kdy do systému kde probíhá jedna reakce vstupuje další látka, která je ale inertní a samotné reakce se nezúčastňuje. Modelem může být nějaká nesmírně jednoduchá (a tedy neexistující buňka).



Takže naše „buňka“ přijímá z okolí látku B , např. potravu, tu spotřebuje v chemické reakci, odpadu C se zbaví a kromě toho z okolí do „buňky“ vstupuje inertní látka I , která se ale reakce nezúčastňuje. Jedná se tedy o 4 děje, tři transporty hmoty (např. difuzí) a jednu chemickou reakci. Pro produkci entropie můžeme tedy psát:

$$P_S = \frac{A_1}{T} \cdot \frac{d_e n_B}{dt} + \frac{A_2}{T} \cdot \frac{d_e n_C}{dt} + \frac{A_3}{T} \cdot \frac{d_e n_I}{dt} + \frac{A_4}{T} \cdot v_r, \text{ kde } v_r \text{ je rychlost reakce}$$

Pro jednotlivé afinity lze psát: $A_1 = \mu_B^{ok} - \mu_B$, $A_2 = \mu_C - \mu_C^{ok}$, $A_3 = \mu_I^{ok} - \mu_I$, $A_4 = \mu_B - \mu_C$

Nyní všechny 4 toky popíšeme pomocí fenomenologických rovnic. Tento problém řešil Prigogin a použil dvou různých způsobů:

$$1. J_B = \frac{d_e n_B}{dt} = L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{12} \cdot \frac{A_3}{T} \qquad J_I = \frac{d_e n_I}{dt} = L_{21} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{22} \cdot \frac{A_3}{T}$$

Zde předpokládá spolupůsobení difuzí látek B a I .

$$J_C = \frac{d_e n_C}{dt} = L_C \cdot \frac{A_2}{T} \qquad J_r = v_r = L_r \cdot \frac{A_4}{T}$$

Pro diferenciální změny počtu molů látek platí:

$$\frac{dn_B}{dt} = \frac{d_e n_B}{dt} - v_r; \qquad \frac{dn_C}{dt} = \frac{d_e n_C}{dt} + v_r; \qquad \frac{dn_I}{dt} = \frac{d_e n_I}{dt}$$

Nyní budeme předpokládat, že v naší „buňce“ se ustavil **stacionární stav**. To znamená, jak již víme z předchozí kapitoly, že počty molů všech látek nezávisí na čase.

$$\text{Stacionární stav: } \frac{d_e n_B}{dt} = v_r; \qquad \frac{d_e n_C}{dt} = -v_r; \qquad \frac{d_e n_I}{dt} = 0$$

Takže ve stacionárním stavu pro fenomenologické rovnice dostáváme:

$$L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{12} \cdot \frac{A_3}{T} = v_r$$

$$L_{21} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{22} \cdot \frac{A_3}{T} = 0 \Rightarrow \frac{A_3}{T} = -\frac{L_{21}}{L_{22}} \cdot \frac{A_1}{T}$$

$$L_C \cdot \frac{A_2}{T} = -v_r \qquad v_r = L_r \cdot \frac{A_4}{T}$$

$$L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{12} \cdot \left(-\frac{L_{21}}{L_{22}} \cdot \frac{A_1}{T}\right) = v_r \Rightarrow \frac{A_1}{T} = \frac{v_r}{L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}}}$$

Protože výraz $L_{11} - L_{12}^2/L_{22}$ je vždy kladný, pak je jasné, že v stacionárním stavu znaménko u A_1 je určeno znaménkem rychlosti reakce v_r . Pokud reakce probíhá \longrightarrow směrem, pak $v_r > 0$ a i $A_1 = \mu_B^{ok} - \mu_B > 0$. Pokud μ_0 pro látku B jsou stejné v okolí i v „buňce“, pak $a_B^{ok} > a_B$ v „buňce“. Nyní ovšem do problému vstupují aktivitní koeficienty γ látky B . Pokud jsou stejné jak v okolí, tak i v „buňce“, tak $[B]^{ok} > [B]$ v „buňce“, což je ovšem v naprostém souladu s běžnou zkušeností: v „buňce“ probíhá reakce, kdy látka B ubývá a je tedy z okolí, kde je její koncentrace větší, doplňována difuzí.

Pokud reakce bude probíhat v opačném směru, pak v_r a i A_1 jsou < 0 a díky tomu, že látka B v reakci nyní vzniká a bude difundovat ven z „buňky“ do okolí, kde je její koncentrace menší.

$$\text{Pro } (A_3/T) \text{ jsme odvodili: } \frac{A_3}{T} = -\frac{L_{12}}{L_{22}} \cdot \frac{A_1}{T} \qquad (\text{kde } L_{12} = L_{21}) \text{ a po dosazení za } \frac{A_1}{T}$$

$$\frac{A_3}{T} = -\frac{\frac{L_{12}}{L_{22}}}{L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}}} \cdot v_r ; \text{ což je výsledek překvapující, protože afinita } A_3 = \mu_I^{ok} - \mu_I \text{ byla}$$

v fenomenologických rovnicích spojena s difuzí látky B , ale ne s chemickou reakcí probíhající v „buňce“. Zde o znaménku A_3 rozhoduje nejen znaménko u rychlosti v_r , ale i znaménko L_{12} . Takže **ve stacionárním stavu**, je afinita inertní látky I určována rychlostí chemické reakce, se kterou ale zjevně nesouvisí. Tento jev se nazývá **stacionární spolupůsobení**.

Uvedený problém řešil Prigogin ještě dalším způsobem:

2. Zde předpokládá, spolupůsobení všech tří sil na tocích J_B , J_I a J_C .

$$J_B = \frac{d_e n_B}{dt} = L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{12} \cdot \frac{A_2}{T} + L_{13} \cdot \frac{A_3}{T} = v_r \quad \text{ve stacionárním stavu}$$

$$J_C = \frac{d_e n_C}{dt} = L_{21} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{22} \cdot \frac{A_2}{T} + L_{23} \cdot \frac{A_3}{T} = -v_r \quad \text{ve stacionárním stavu}$$

$$J_I = \frac{d_e n_I}{dt} = L_{31} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{32} \cdot \frac{A_2}{T} + L_{33} \cdot \frac{A_3}{T} = 0 \quad \text{ve stacionárním stavu}$$

$$v_r = L_r \cdot \frac{A_4}{T}$$

A za předpokladu platnosti vztahů $L_{ij} = L_{ji}$ odvodil Prigogin výraz pro $\frac{A_1}{T}$:

$\frac{A_1}{T} = \frac{1}{D} \cdot (L_{22} \cdot L_{33} - L_{12} \cdot L_{23} - L_{23}^2 + L_{13} \cdot L_{22}) \cdot v_r$, kde D je determinant fenomenologických koeficientů

$$D = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{vmatrix} > 0$$

V jistých případech je ale možné, že závorka na pravé straně rovnice je záporná, takže pro $v_r > 0$ je A_1 je záporná. To znamená, že i když reakce probíhá v \longrightarrow směru je afinita $A_I = \mu_B^{ok} - \mu_B$ záporná. To by mohlo znamenat, že difuze látky B do systému probíhá proti svému gradientu, tedy že probíhá z místa o menší koncentraci do místa o větší koncentraci. Toto pozoroval a popsal Hearon již na počátku 50.let minulého století, že v biologických systémech běžně dochází k zcela překvapivému toku látek z míst o nižší koncentraci do míst o vyšší koncentraci.

3.2 Časová změna produkce entropie

Nyní budeme zkoumat, jak se P_S mění s časem. Pro jednoduchost budeme předpokládat, že v systému probíhají pouze dvě chemické reakce:

Reakce č. 1: v_1 - tok; A_1/T - síla

Reakce č. 2: v_2 - tok; A_2/T - síla

Potom $P_S = v_1 \cdot \frac{A_1}{T} + v_2 \cdot \frac{A_2}{T}$ a za předpokladu fenomenologických vztahů pak platí

$$v_1 = L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{12} \cdot \frac{A_2}{T}; \quad v_2 = L_{21} \cdot \frac{A_1}{T} + L_{22} \cdot \frac{A_2}{T}, \quad \text{takže pro } P_S \text{ platí } (L_{12} = L_{21})$$

$$P_S = L_{11} \cdot \frac{A_1^2}{T^2} + 2 \cdot L_{12} \cdot \frac{A_1}{T} \cdot \frac{A_2}{T} + L_{22} \cdot \frac{A_2^2}{T^2}$$

Budeme hledat časovou závislost P_S , tedy $\frac{dP_S}{dt}$; je nutné si uvědomit, že obě $\frac{A}{T}$ jsou funkcí času.

$$\frac{dP_S}{dt} = (2 \cdot L_{11} \cdot \frac{A_1}{T} + 2 \cdot L_{12} \cdot \frac{A_2}{T}) \cdot \frac{d(\frac{A_1}{T})}{dt} + (2 \cdot L_{12} \cdot \frac{A_1}{T} + 2 \cdot L_{22} \cdot \frac{A_2}{T}) \cdot \frac{d(\frac{A_2}{T})}{dt}, \quad \text{takže platí, že}$$

$$\frac{1}{2} \frac{dP_S}{dt} = v_1 \cdot \frac{d(\frac{A_1}{T})}{dt} + v_2 \cdot \frac{d(\frac{A_2}{T})}{dt}$$

Při $[p, T]$ jsou afinity funkcí reakčního obratu ξ a protože předpokládáme dvě reakce bude platit, že $A_1(\xi_1, \xi_2)$ a $A_2(\xi_1, \xi_2)$ – obě reakce mohou být nějakým způsobem propojené, např. spřažené.

$$\frac{dA_1}{dt} = \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1}\right) \cdot \frac{d\xi_1}{dt} + \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_2}\right) \cdot \frac{d\xi_2}{dt} = v_1 \cdot \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1}\right) + v_2 \cdot \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_2}\right)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_1}\right) \cdot \frac{d\xi_1}{dt} + \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2}\right) \cdot \frac{d\xi_2}{dt} = v_1 \cdot \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_1}\right) + v_2 \cdot \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2}\right), \quad \text{takže po dosazení a úpravě se získá}$$

$$\frac{1}{2} \frac{dP_S}{dt} = \frac{v_1}{T} \left[\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} \cdot v_1 + \frac{\partial A_1}{\partial \xi_2} \cdot v_2 \right] + \frac{v_2}{T} \left[\frac{\partial A_2}{\partial \xi_1} \cdot v_1 + \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} \cdot v_2 \right]$$

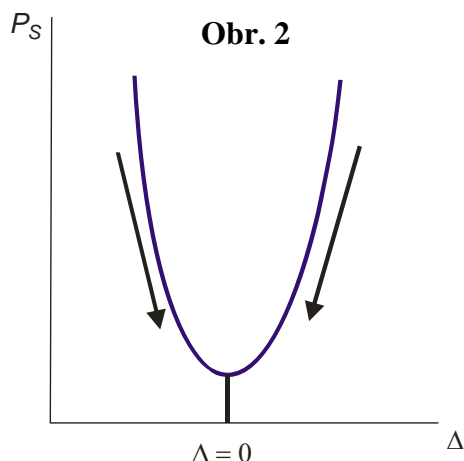
A tento výraz je **vždy záporný**, protože P_S vždy klesá a to buď do rovnováhy ($P_S = 0$) nebo do stacionárního stavu, kde je P_S minimální.

3.3 Oblast použití lineární termodynamiky

Naskýtá se ovšem otázka pro jaké systémy a pro jaké procesy lze k jejich popisu použít lineární závislosti toků na jejich silách a tedy fenomenologických rovnic. Zkušenost říká, že pokud systém je ve stavu nedaleko rovnováhy a děje v něm probíhající jsou dostatečně pomalé, pak fenomenologické rovnice poskytují výborné výsledky. Byly použity na:

- 1) Popis difuze a toku tepla (ale při nevelkém teplotním spádu)
- 2) Popis některých viskózních jevů
- 3) Popis některých elektrolytických jevů, jako tok iontů v elektrickém poli. **1**

V oblasti působení lineární termodynamiky jsme dokázali, že ve stacionárním stavu je P_S ve svém **minimu (viz obr. 2)**



kde Δ je parametr charakterizující vzdálenost systému od stacionárního stavu

To ovšem znamená, že pokud se takovýto systém dostane do stacionárního stavu, pak ho již **nikdy nemůže samovolně opustit a nemůže se tedy dále vyvíjet**. Samozřejmě, že díky nevyhnutelným fluktuacím a perturbacím (poruchám) systém toto minimum opouští, ale okamžitě se do něho opět vrátí.

4 Nelineární termodynamika/synergetika

V této a v dalších kapitolách se budeme věnovat systémům, které:

- 1) Jsou otevřené
- 2) Jsou daleko od rovnovážného stavu
- 3) Reakce a děje v nich probíhající popisují nelineární diferenciální rovnice
- 4) Důležitou roli hrají fluktuace, perturbace a zpětné vazby.

Je tedy jasné, že na tyto systémy již nelze aplikovat fenomenologické rovnice – tedy lineární závislost toků na silách. Pro produkci entropie ovšem stále platí obecný vztah, že $P_S = \sum J_i \cdot X_i$, ale bude důležité zjistit, jak se P_S bude chovat v stacionárním stavu. V této nelineární termodynamice **hrají stacionární stavy dominantní roli**.

4.1 Evoluční kritérium

Evoluční kritérium popisuje obecné chování P_S ve stacionárním stavu.

$$P_S = \sum J_i \cdot X_i \quad \Rightarrow \quad dP_S = \sum J_i \cdot dX_i + \sum X_i \cdot dJ_i = dP_X + dP_J$$

$$dP_X = \sum J_i \cdot dX_i \leq 0, \quad \text{kdy = platí pro stacionární stav}$$

Toto je tak zvané **evoluční kritérium odvozené Glansdorffem a Prigoginem**. Má zcela obecnou platnost a platí ovšem i pro lineární systémy. Jeho platnost si můžeme ilustrovat na jednoduchém příkladu jedné chemické reakce:



$$P_S = v \cdot \frac{A}{T}, \quad \text{kde } v \text{ je rychlost reakce a } A \text{ afinita reakce. Potom}$$

$$dP_X = v \cdot d\left(\frac{A}{T}\right) = \frac{v}{T} dA \quad \text{pro [T]}$$

$$A = v_A \cdot \mu_A + v_B \cdot \mu_B - v_C \cdot \mu_C - v_D \cdot \mu_D =$$

$$= -(v_C \cdot \mu_0^C + v_D \cdot \mu_0^D - v_A \cdot \mu_0^A - v_B \cdot \mu_0^B) - RT \cdot \ln \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}} = RT \cdot \ln K_a(p, T) - RT \cdot \ln \bar{K}$$

kde $\bar{K} = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D}}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B}}$, kde ovšem uvedené aktivity jsou **aktivity v nerovnovážném stavu**.

Pak při [p, T] $dA = -RT \frac{d\bar{K}}{\bar{K}}$, takže $dP_X = \frac{v}{\bar{K}} \cdot R \cdot d\bar{K}$

- 1) Reakce probíhá ve směru \longrightarrow , takže $v > 0$, koncentrace a aktivity produktů rostou, takže $d\bar{K} > 0 \Rightarrow dP_X < 0$
- 2) Reakce probíhá ve směru \longleftarrow , takže $v < 0$, koncentrace a aktivity produktů klesají, takže $d\bar{K} < 0 \Rightarrow dP_X < 0$

Potom, jak již bylo uvedeno $dP_S = dP_X + dP_J$. Ale **ve stacionárním stavu je $dP_X = 0$, takže pro dP_S (stacionární stav) = $\sum X_i \cdot dJ_i = \sum \frac{A_i}{T} \cdot dv_i$ pro chemické reakce**. Je tedy zřejmé, že u **nelineárních procesů je ve stacionárním stavu $dP_S \neq 0$ a není v minimu, systém tedy může stacionární stav opustit a dále se rozvíjet**.

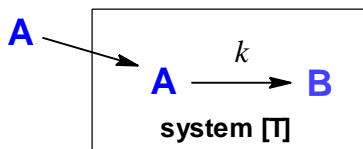
4.2 Stacionární stavy v reakční kinetice

Pokud systém dospěje do stacionárního stavu, pak pro všechny jeho složky X_i , platí, že $\frac{dX_i}{dt} = 0$.

Stacionární stav/stavy jsou v otevřených systémech zcela běžné a kinetika těchto reakcí je značně rozdílná od kinetiky v uzavřených systémech. Nyní si projdeme několik reakčních systémů:

4.2.1 Jeden stacionární stav – jedna komponenta

Komponenta **A** je do systému přidávána s konstantní rychlostí r . Potom pro změnu koncentrace látky **A** platí:

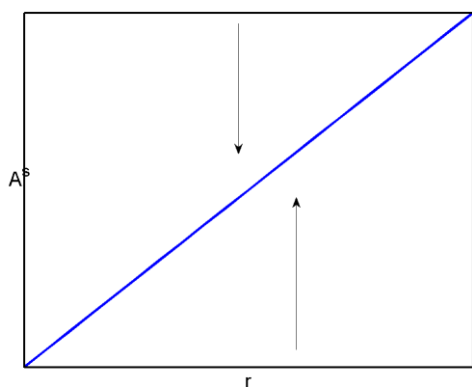


$$\frac{dA}{dt} = -k \cdot A + r;$$

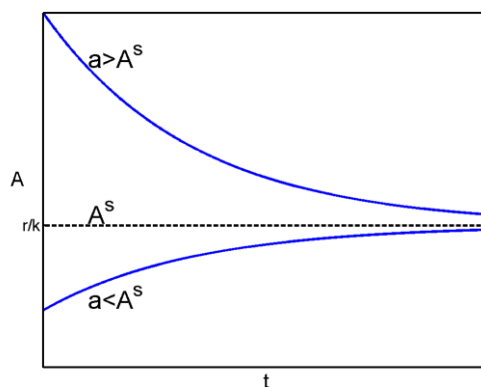
takže pokud systém dospěje do stacionárního stavu, pak

$$\frac{dA}{dt} = 0 \quad \text{a} \quad A^S = \frac{r}{k}$$

Protože předpokládáme [T], pak ovšem i rychlostní konstanta $k = \text{konst.}$, takže nastavitelným parametrem je rychlost přidávání látky **A** do systému. Jak je zřejmé z obr. 3, tak závislost A^S na r je přímka.



Obr. 3



Obr. 4

Diferenciálně kinetická rovnice pro A je zcela jednoduchá:

$$\int_a^A \frac{dA}{r - k \cdot A} = \int_0^t dt \Rightarrow -\frac{1}{k} \cdot [\ln(r - k \cdot A)]_a^A = t \Rightarrow \ln \frac{r - k \cdot A}{r - k \cdot a} = -k \cdot t \Rightarrow A = \frac{r - (r - k \cdot a) \cdot e^{-k \cdot t}}{k}$$

Pro $t = 0$ $A = a$; $\lim_{t \rightarrow \infty} A = \frac{r}{k} = A^S$ (pro $t \rightarrow \infty$), takže: $A = A^S - (A^S - a) \cdot e^{-k \cdot t}$

Průběh závislostí koncentrace látky **A** na čase je na obr. 4. Nyní ještě musíme určit, zda stacionární stav je stabilní, či ne. Toto lze nejlépe určit z původní diferenciální rovnice:

$$\frac{dA}{dt} = r - k \cdot A = k \cdot (A^S - A)$$

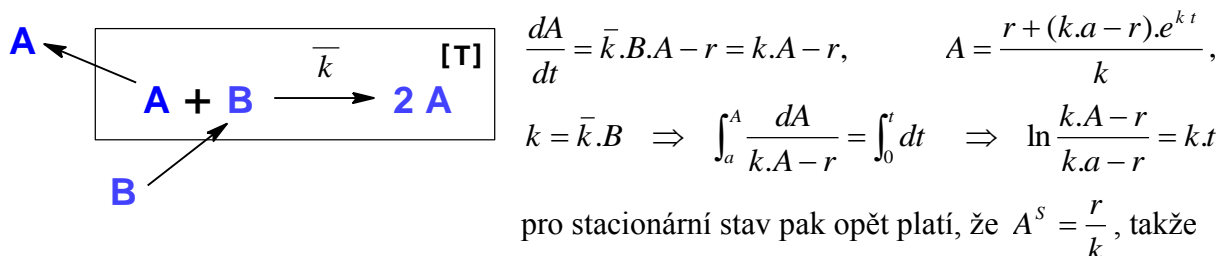
1. Pokud $A > A^S$, pak $\frac{dA}{dt} < 0 \Rightarrow$ **A s časem klesá do A^S**

2. Pokud $A < A^S$, pak $\frac{dA}{dt} > 0 \Rightarrow$ **A s časem roste do A^S**

Takže tento **stacionární stav je stabilní a pokud systém z tohoto stavu díky fluktuacím nebo poruchám „vyskočí“, pak se vždy do něho vrátí**. Toto je znázorněno pomocí šipek na obr. č. 3. Z uvedených vztahů je jasné, že u tohoto systému je stacionární stav zcela nevyhnutelný.

4.2.2 Jeden stacionární stav – dvě komponenty

Jedná se o autokatalytický systém, kdy do systému je kontinuálně přidávána látka **B** tak, že její koncentrace je **konstantní**. Látka **A** je ze systému odváděna s konstantní rychlostí **r**. Toto je ale jen obtížně realizovatelné, snad jedině pokud by látka **A** byla odpařována nebo se adsorbovala/absorbovala na přidávaném sorbentu. Potom pro diferenciální změnu koncentrace látky **A** platí:

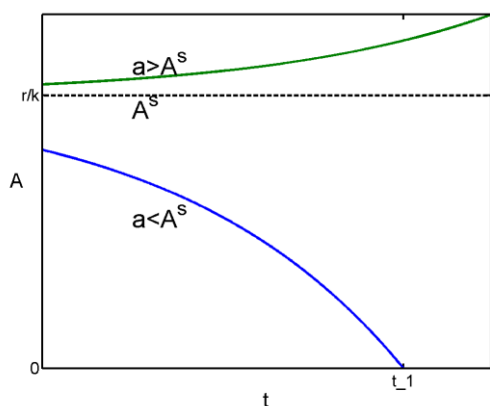


$A = A^S + (a - A^S) \cdot e^{k \cdot t}$, závislost **A** na čase ovšem závisí na velikosti počáteční koncentrace **a**.

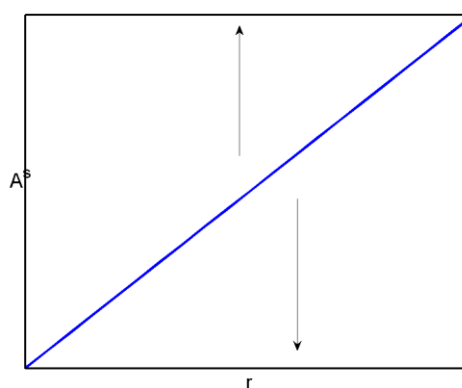
1. pro $a > A^S$ koncentrace látky **A** s časem exponenciálně roste
2. pro $a = A^S$ v podstatě jediná možnost, kdy látka **A** může dosáhnout stacionárního stavu
3. pro $a < A^S$ koncentrace látky **A** s časem klesá, v čase t_1 klesne do nuly

$$t_1 = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{A^S}{A^S - a}$$

Na obr. 5 jsou uvedeny závislosti koncentrace látky **A** na čase, na obr. 6 pak závislost A^S na rychlosti odběru látky **A** ze systému.



Obr. 5



Obr. 6

Nyní ještě zjistíme, zda stacionární stav je stabilní:

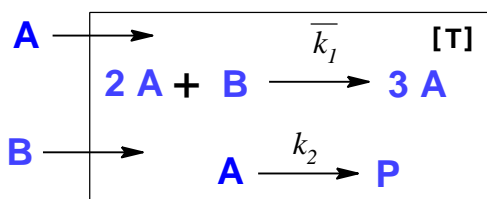
$$\frac{dA}{dt} = k(A - A^S), \text{ takže:}$$

1. pro $A > A^S$ je $\frac{dA}{dt} > 0 \Rightarrow$ koncentrace látky **A** s časem stále roste
2. pro $A < A^S$ je $\frac{dA}{dt} < 0 \Rightarrow$ koncentrace látky **A** s časem klesá až do nuly

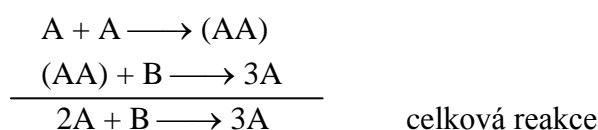
Takže je jasné, že tento stacionární stav je **nestabilní** a látka **A** se do něho může dostat jedině tak, že počáteční koncentrace **a** se navolí rovná A^S . Ovšem při nevyhnutelných fluktuacích v systému látka **A** z tohoto nestabilního stavu „vypadne“ a buď její koncentrace exponenciálně poroste nebo klesne do nuly, jak je zřejmé z obr. č. 6. Tento reakční systém je v podstatě pouze hypotetický, protože je asi nemožné zajistit naprosto konstantní odvod látky **A** ze systému.

4.2.3 Dva stacionární stavy – dvě komponenty

V tomto případě ovšem diferenciálně-kinetická rovnice musí mít tvar kvadratického trojčlenu. Může se jednat např. o reakce



kde látka **A** je do systému přidávána s konstantní rychlostí **r**, látka **B** je do systému přidávána takovým způsobem, že její koncentrace je **konstantní**. Je zde ovšem problém a to je trimolekulární reakce, protože z hlediska klasické reakční kinetiky jsou takovéto reakce silně nepravděpodobné a téměř vyloučené. Skutečností ale je, že tyto reakce se často objevují ve známých modelech, jako je BRUSSELÁTOR (budeme se jím zabývat později) nebo při popisu proslulé Bělousov-Žabotinského reakce. Autoři to vysvětlují tak, že reakční mechanismus je složitější, např. u našeho modelu:



takže výsledná reakce vlastně simuluje reakci III. řádu. Potom pro látku **A** můžeme psát diferenciálně-kinetickou rovnici:

$$\frac{dA}{dt} = 3\bar{k}_1 \cdot B \cdot A^2 - k_2 \cdot A + r = k_1 \cdot A^2 - k_2 \cdot A + r, \quad \text{kde } k_1 = 3k_1^* \cdot B,$$

Ve stacionárním stavu ovšem musí platit: $k_1 \cdot (A^S)^2 - k_2 \cdot A^S + r = 0$

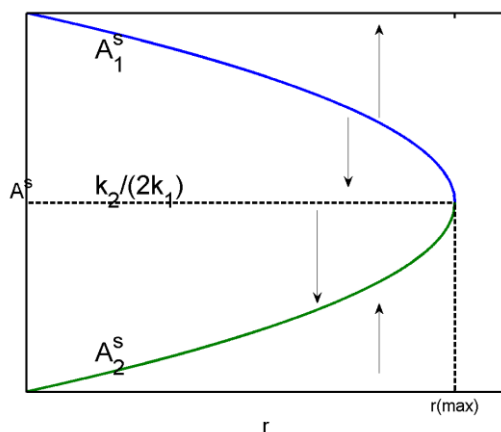
Pro stacionární stav tedy máme kvadratickou rovnici s 2 kořeny:

$$A_{1,2}^S = \frac{k_2 \pm \sqrt{k_2^2 - 4 \cdot k_1 \cdot r}}{2k_1}; \text{ u našeho systému opět předpokládáme [T], takže i rychlostní konstanty}$$

jsou konstantní, takže jediný volitelný parametr je **r**. Protože do úvahy připadají pouze reálné hodnoty A^S , pak je jasné, že

$$k_2^2 - 4 \cdot k_1 \cdot r \geq 0 \quad \Rightarrow \quad r(\text{max}) = \frac{k_2^2}{4 \cdot k_1}$$

Pro $r = r(\text{max})$ pak $A_1^S = A_2^S = \frac{k_2}{2k_1}$. Možný průběh závislostí A_1^S a A_2^S na **r** je na obr. č. 7



Obr. 7

Diferenciální rovnici pro A upravíme na tvar:

$$\frac{1}{k_1} \frac{dA}{dt} = A^2 - \frac{k_2}{k_1} \cdot A + \frac{r}{k_1} = (A - A_1^S) \cdot (A - A_2^S) \Rightarrow \frac{dA}{(A - A_1^S) \cdot (A - A_2^S)} = k_1 \cdot dt$$

Výraz na levé straně rovnice vyjádříme přes parciální zlomky

$$\frac{1}{(A - A_1^S) \cdot (A - A_2^S)} = \frac{X}{A - A_1^S} + \frac{Y}{A - A_2^S} \Rightarrow X \cdot (A - A_2^S) + Y \cdot (A - A_1^S) = 1$$

$A \cdot (X + Y) - X \cdot A_2^S - Y \cdot A_1^S = 1 + 0 \cdot A$ porovnáním součinitelů na levé a pravé straně rovnice získáme:

$$X + Y = 0 \quad \text{a} \quad X \cdot A_2^S + Y \cdot A_1^S = -1, \quad \text{takže}$$

$$X = \frac{1}{A_1^S - A_2^S}, \quad Y = -\frac{1}{A_1^S - A_2^S}$$

$$\frac{1}{A_1^S - A_2^S} \cdot \int_a^A \frac{dA}{A - A_1^S} - \frac{1}{A_1^S - A_2^S} \cdot \int_a^A \frac{dA}{A - A_2^S} = k_1 \cdot \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{A_1^S - A_2^S} \cdot \left[\ln \frac{A - A_1^S}{A - A_2^S} \right]_a^A = k_1 \cdot t$$

$$\ln \left[\frac{A - A_1^S}{A - A_2^S} \cdot \frac{a - A_2^S}{a - A_1^S} \right] = (A_1^S - A_2^S) \cdot k_1 \cdot t \quad \text{takže po malé úpravě se získá}$$

$$A = \frac{A_2^S \cdot \frac{a - A_1^S}{a - A_2^S} \cdot e^{\Psi t} - A_1^S}{\frac{a - A_1^S}{a - A_2^S} \cdot e^{\Psi t} - 1}, \quad \text{kde } \Psi = (A_1^S - A_2^S) \cdot k_1 \geq 0$$

Nyní ovšem musíme prozkoumat, zda jmenovatel posledního výrazu nemůže, pro nějaký reálný čas, být roven nule.

$$\frac{a - A_1^S}{a - A_2^S} \cdot e^{\Psi t} = 1 \Rightarrow t^* = \frac{1}{\Psi} \cdot \ln \frac{a - A_2^S}{a - A_1^S}; \quad \text{je zřejmé, že rozhodující úlohu hraje poč. konc. } a$$

1. $a > A_1^S > A_2^S$ potom pro tuto hodnotu času t^* : $A \rightarrow \infty$
2. $a = A_1^S > A_2^S$ potom $A = A_1^S$ a je to jediná možnost, jak systém může dospět do stacionárního stavu č. 1

3. $A_1^S > a > A_2^S$ potom výraz $\frac{a - A_1^S}{a - A_2^S} = -\Theta$ ($\Theta > 0$) a je tedy záporný, takže

$$A = \frac{A_1^S + A_2^S \cdot \Theta \cdot e^{\Psi t}}{1 + \Theta \cdot e^{\Psi t}} \quad \text{a pro } t \rightarrow \infty, \text{ pak } A = A_2^S$$

4. $a = A_2^S$ pak $A = A_2^S$ a systém je stále ve stacionárním stavu č. 2

5. $a < A_2^S$ pak pro $t \rightarrow \infty$ je $A = A_2^S$

Je tedy zřejmé, že závislosti koncentrace látky A na čase budou mít různé průběhy podle velikosti počáteční koncentrace a , jsou uvedeny na obr. č. 8

Stability obou stacionárních stavů ověříme opět z původní diferenciální rovnice pro A :

$$\frac{1}{k_1} \cdot \frac{dA}{dt} = (A - A_1^S) \cdot (A - A_2^S)$$

1. $A > A_1^S \Rightarrow \frac{1}{k_1} \frac{dA}{dt} = (+) \cdot (+) = (+) \Rightarrow$ koncentrace látky A s časem roste a pro

$t=t^*$ se blíží nekonečnu, potom ale „přeskočí“ do $-\infty$ a asymptoticky se blíží do A_2^S

2. $A_2^S < A < A_1^S \Rightarrow \frac{1}{k_1} \frac{dA}{dt} = (-) \cdot (+) = (-) \Rightarrow$ koncentrace látky A s časem klesá a

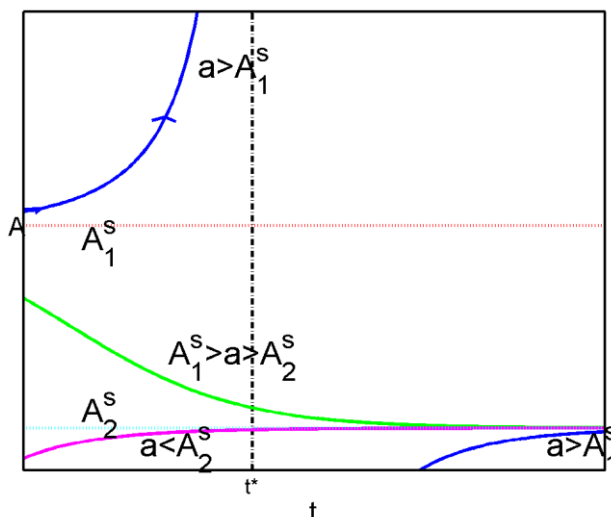
asymptoticky se blíží do A_2^S

3. $A < A_2^S \Rightarrow \frac{1}{k_1} \frac{dA}{dt} = (-) \cdot (-) = (+) \Rightarrow$ koncentrace látky A s časem roste a

asymptoticky se blíží do A_2^S

Je tedy jasné, že stacionární stav A_1^S je nestabilní a systém se do něho může dostat jedině tak, že se zvolí počáteční koncentrace $a = A_1^S$. Ovšem opět díky nevyhnutelným fluktuacím v systému látka A buď začne růst nade všechny meze nebo klesne do A_2^S . Stacionární stav A_2^S je ovšem stabilní a systém s rostoucím časem **vždy skončí v tomto stavu**. Stabilita obou stacionárních stavů je na obr. č. 7 opět vyjádřena šipkami.

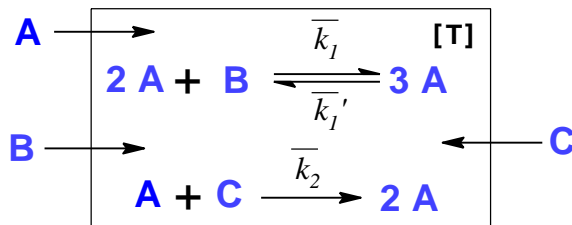
Z uvedené analýzy je jasné, že tento systém je čistě **hypotetický** a že se jedná jen o zajímavý matematický model, neboť je naprosto nereálné, aby koncentrace vstupní látky A v reálném čase vzrostla do nekonečna a aby se po přeskočení do mínus nekonečna limitně blížila do A_2^S . Podobné modely (jak uvidíme později), se ale používají při popisu změn populace živých systémů.



Obr. 8

4.2.4 Tři stacionární stavy – tři komponenty

V tomto případě je ovšem nutné, aby v diferenciálně kinetické rovnici byl polynom 3. stupně. Může jít např. o systém, kdy látka **A** je do systému přidávána s konstantní rychlostí **r** a látky **B** a **C** jsou přidávány do systému tak, aby jejich koncentrace byly **konstantní**.



Potom pro látku **A** můžeme psát:

$$\frac{dA}{dt} = 3\bar{k}_1 \cdot B \cdot A^2 - 3\bar{k}_1' A^3 + 2\bar{k}_2 \cdot A \cdot C + r \quad \text{nebo} \quad \frac{dA}{dt} = k_1 \cdot A^2 - k_1' \cdot A^3 + k_2 \cdot A + r$$

Pokud systém dospěje do stacionárního stavu, pak musí platit:

$$k_1 (A^S)^2 - k_1' (A^S)^3 + k_2 A^S + r = 0$$

Jedná se o algebraickou rovnici 3. stupně, která má tři kořeny; pak jsou dvě možnosti:

- Všechny tři jsou reálné
- Jeden je reálný a dva jsou komplexně sdružené.

Fyzikální smysl má případ tří reálných kořenů A_1^S , A_2^S , A_3^S . Diferenciální rovnice pro uvedený systém má potom obecný tvar

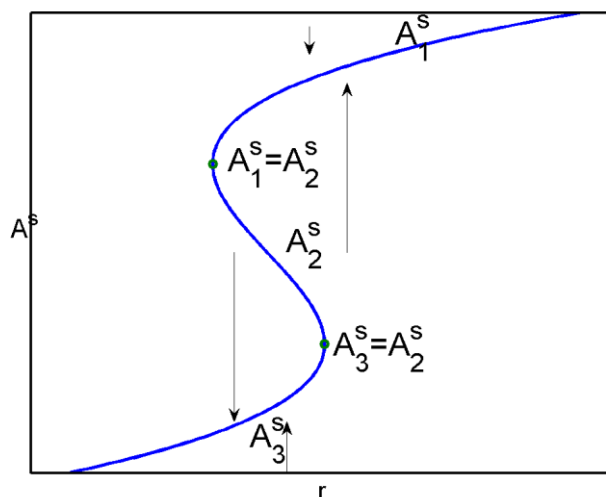
$$-\frac{dA}{dt} = A^3 + a_1 A^2 + a_2 A + a_3 = (A - A_1^S)(A - A_2^S)(A - A_3^S), \quad \text{takže po separaci}$$

$$\frac{dA}{(A - A_1^S)(A - A_2^S)(A - A_3^S)} = -dt$$

Výraz na levé straně rovnice lze opět rozložit na parciální zlomky, takže se po integraci získá:

$$-t = [X \ln(A - A_1^S) + Y \ln(A - A_2^S) + Z \ln(A - A_3^S)]_a^A$$

A zde bude, kromě velice příznivých hodnot X , Y a Z , nemožné vyjádřit explicitně koncentraci látky **A** na čase. Možný průběh stacionárních stavů A_1^S , A_2^S a A_3^S na hodnotách a_{ij} polynomu 3. stupně v diferenciální rovnici je na obr. č. 9.



Obr. 9

Nyní můžeme analyzovat stabilitu jednotlivých stacionárních stavů:

$$\frac{dA}{dt} = -(A - A_1^S) \cdot (A - A_2^S) \cdot (A - A_3^S)$$

$$1. \quad A > A_1^S \quad \Rightarrow \quad \frac{dA}{dt} = -(+) \cdot (+) \cdot (+) = (-) \Rightarrow \quad \text{koncentrace látky } A \text{ s časem klesá do } A_1^S$$

$$2. \quad A_1^S > A > A_2^S \quad \Rightarrow \quad \frac{dA}{dt} = -(-) \cdot (+) \cdot (+) = (+) \Rightarrow \quad \text{koncentrace látky } A \text{ roste do } A_1^S$$

$$3. \quad A_2^S > A > A_3^S \quad \Rightarrow \quad \frac{dA}{dt} = -(-) \cdot (-) \cdot (+) = (-) \Rightarrow \quad \text{koncentrace látky } A \text{ klesá do } A_3^S$$

$$4. \quad A < A_3^S \quad \Rightarrow \quad \frac{dA}{dt} = -(-) \cdot (-) \cdot (-) = (+) \Rightarrow \quad \text{koncentrace látky } A \text{ roste do } A_3^S$$

Takže je zřejmé, že stacionární stavy A_1^S a A_3^S jsou **stabilní**, zatímco stacionární stav A_2^S je **nestabilní**. Stabilita jednotlivých stacionárních stavů je na obr. č. 9 určena šipkami. Zde nastává zajímavá situace, kdy systém ve stacionárních stavech A_3^S se vhodnou změnou parametrů a_{ij} bude pohybovat po této křivce, až dosáhne stavu, kdy $A_3^S = A_2^S$. Tím se ovšem dostává na nestabilní křivku A_2^S a díky fluktuacím může přeskočit na stabilní stacionární stavy A_1^S . Nyní opět vhodnou volbou parametrů a_{ij} se systém bude pohybovat po stabilních stacionárních stavech A_1^S , až do bodu $A_1^S = A_2^S$. Tím se systém ale dostává na nestabilní stacionární stavy A_2^S a díky fluktuacím může přeskočit na stabilní stacionární stavy A_3^S . Takže cesta „tam“ je zcela jiná, než cesta „zpátky“.

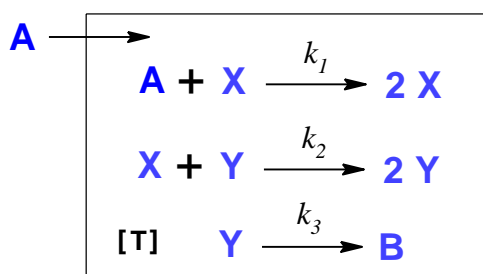
5 CHEMICKÉ OSCILACE

Až do konce 50.let byla chemická veřejnost přesvědčena, že v chemických reagujících systémech nemůže docházet k periodickým změnám koncentrací reagujících látek. Sice již v roce 1921 popsal Bray oscilační charakter látek, který pozoroval při katalytickém rozkladu H_2O_2 v prostředí HIO_3/I_2 , ale práce nevzbudila žádný velký ohlas.

Až v roce 1958 publikoval Bělousov asi nejznámější a nejvýraznější oscilační reakci v homogenním prostředí a to oxidaci kyseliny citronové pomocí KBrO_3 , v přítomnosti H_2SO_4 a $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ iontů. Později Žabotinský dokázal, že kyselinu citronovou lze nahradit kyselinou malonovou a brommalonovou. V původně homogenním roztoku vznikají výrazné několika-barevné spirály, které se různě proplétají, ruší nebo zesilují. Celá reakce poskytuje skutečně mimořádný pohled. V systému dochází k tomu, co později Prigogin nazval „SELF-ORGANIZATION“. To znamená, že v původním homogenním roztoku – tedy neuspořádaném systému vlivem chemických reakcí dochází k samovolné tvorbě **prostorově a časově vysoce uspořádaných struktur**. V roce 1920 publikoval A.Lotka práci, ve které matematicky popsal model, ve kterém dochází k netlumeným kmitům koncentrací reagujících látek. Pokud práce vůbec vzbudila nějaký ohlas, tak většinou negativní. V této době ještě chemická veřejnost, na chemické oscilace, nebyla připravena.

5.1 Model dle Lotky a Volterra

Tento model byl myšlen čistě teoreticky a nepopisoval žádný skutečný děj.



Jedná se tedy o poměrně jednoduchý otevřený model, kdy do systému je přidávána látka **A** tak, že její koncentrace je **konstantní**.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot X - k_2 \cdot X \cdot Y \qquad \frac{dY}{dt} = k_2 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y$$

V stacionárním stavu platí: $k_1 \cdot A \cdot X^S - k_2 \cdot X^S \cdot Y^S = 0$ a $k_2 \cdot X^S \cdot Y^S - k_3 \cdot Y^S = 0$

$X^S \cdot (k_1 \cdot A - k_2 \cdot Y^S) = 0$ a $Y^S \cdot (k_2 \cdot X^S - k_3) = 0$, takže se získají dva stacionární stavy:

$X^S = Y^S = 0$ což je triviální a nezajímavé řešení a $X^S = \frac{k_3}{k_2}$, $Y^S = \frac{k_1 \cdot A}{k_2}$. Ale řešení, které

v dalších postupech použijeme. Integrovat uvedené diferenciálně - kinetické rovnice a získat tak závislosti **X** a **Y** na čase je ale bohužel nemožné, protože se jedná o **nelineární diferenciální rovnice**. Již v druhé polovině 18. století dokázal L. Euler, že tyto systémy nemají řešení, protože neexistují elementární funkce (a každá i sebe složitější funkce je funkcí elementární), které by těmto nelineárním diferenciálním rovnicím vyhovovaly. Je ovšem možné, s dobrým programem, provést numerické řešení diferenciálních rovnic, někdy se ale stává, že se v tomto řešení jaksi „ztratí“ důležité vlastnosti systému. Jedná se ale o systém otevřený, a jak jsme již viděli, má stacionární stav. A my provedeme analýzu, abychom zjistili, jak se náš systém **bude chovat v bezprostřední blízkosti tohoto stacionárního stavu, po stránce matematické – singulárního bodu**.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot X - k_2 \cdot X \cdot Y = F(X, Y) \qquad \frac{dY}{dt} = k_2 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y = Q(X, Y)$$

Tyto funkce rozvineme do Taylorovy řady v okolí **singulárního bodu (stacionárního stavu)**:

$$F(X, Y) = F(S, S) + \frac{1}{1!} \left[\frac{\partial F(S, S)}{\partial X} \cdot (X - X^S) + \frac{\partial F(S, S)}{\partial Y} \cdot (Y - Y^S) \right] +$$

$$\frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 F(S, S)}{\partial X^2} \cdot (X - X^S)^2 + 2 \cdot \frac{\partial^2 F(S, S)}{\partial X \cdot \partial Y} \cdot (X - X^S) \cdot (Y - Y^S) + \frac{\partial^2 F(S, S)}{\partial Y^2} \cdot (Y - Y^S)^2 \right] +$$

$$\frac{1}{3!} \left[\frac{\partial^3 F(S, S)}{\partial X^3} \cdot (X - X^S)^3 + \dots \right] + \dots$$

$F(S, S)$, $\frac{\partial F(S, S)}{\partial X}$ atd. jsou funkce $F(X, Y)$ a její derivace v **stacionárním stavu/singulárním bodu a jsou to konstanty**.

Bezprostřední blízkost singulárního bodu znamená, že $X - X^S$ a $Y - Y^S$ jsou veličiny velice malé, takže $X - X^S = x$ a $Y - Y^S = y$, kdy $x \rightarrow 0$ a $y \rightarrow 0 \Rightarrow (X - X^S)^n$ a $(Y - Y^S)^n$ se rovnají 0 pro $n \geq 2$ a $(X - X^S)^p \cdot (Y - Y^S)^q = 0$ pro $p, q \geq 1$. $F(S, S) = 0$

Po tomto zjednodušení pak pro funkci $F(X, Y)$ můžeme psát:

$$F(X, Y) = \frac{\partial F(S, S)}{\partial X} \cdot x + \frac{\partial F(S, S)}{\partial Y} \cdot y \qquad \text{a obdobně pro funkci } Q(X, Y)$$

$$Q(X, Y) = \frac{\partial Q(S, S)}{\partial X} \cdot x + \frac{\partial Q(S, S)}{\partial Y} \cdot y$$

$$F(X, Y) = k_1 A \cdot X - k_2 \cdot X \cdot Y \Rightarrow \frac{\partial F}{\partial X} = k_1 \cdot A - k_2 \cdot Y \Rightarrow \frac{\partial F(S, S)}{\partial X} = k_1 \cdot A - k_2 \cdot Y^S = k_1 A - k_2 \cdot \frac{k_1 \cdot A}{k_2} = 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial Y} = -k_2 \cdot X \Rightarrow \frac{\partial F(S, S)}{\partial Y} = -k_2 \cdot X^S = -k_2 \cdot \frac{k_3}{k_2} = -k_3 \qquad \text{a obdobně pro funkci } Q(X, Y)$$

$$Q(X, Y) = k_2 \cdot X \cdot Y - k_3 \cdot Y \Rightarrow \frac{\partial Q}{\partial X} = k_2 \cdot Y \Rightarrow \frac{\partial Q(S, S)}{\partial X} = k_2 \cdot Y^S = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_2} A = k_1 A$$

$$\frac{\partial Q}{\partial Y} = k_2 \cdot X - k_3 \Rightarrow \frac{\partial Q(S, S)}{\partial Y} = k_2 \cdot X^S - k_3 = k_2 \cdot \frac{k_3}{k_2} - k_3 = 0$$

Takže naše **nelineární diferenciální rovnice můžeme přepsat ve tvaru**:

$$\frac{d}{dt}(X^S + x) = 0 \cdot x - k_3 \cdot y = \frac{dx}{dt} \qquad \text{a} \qquad \frac{d}{dt}(Y^S + y) = k_1 A \cdot x + 0 \cdot y = \frac{dy}{dt}$$

tím jsme získali **dvě lineární diferenciální rovnice**. Řešení lineárních diferenciálních rovnic opět stanovil L. Euler a to ve formě: $x = x_0 \cdot e^{\omega \cdot t}$ a $y = y_0 \cdot e^{\omega \cdot t}$, kde x_0 a y_0 jsou konstanty. Hodnotu ω určíme tak, že za x a y dosadíme do diferenciálních rovnic

$$x_0 \cdot \omega \cdot e^{\omega \cdot t} = -k_3 \cdot y_0 \cdot e^{\omega \cdot t} \qquad \text{a} \qquad y_0 \cdot \omega \cdot e^{\omega \cdot t} = k_1 \cdot A \cdot x_0 \cdot e^{\omega \cdot t} \qquad \text{po úpravě}$$

$$x_0 \cdot \omega + k_3 \cdot y_0 = 0 \qquad \text{a} \qquad k_1 \cdot A \cdot x_0 - y_0 \cdot \omega = 0$$

Tyto dvě algebraické rovnice je výhodné vyjádřit v maticovém tvaru:

$$\begin{pmatrix} \omega & k_3 \\ k_1 A & -\omega \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Pokud je součin dvou matic roven nule, pak minimálně jedna z matic je matice **singulární, což znamená, že její determinant je roven nule**. Determinant může mít pouze čtvercová matice, takže

$$\begin{vmatrix} \omega & k_3 \\ k_1 A & -\omega \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow \omega^2 - k_1 k_3 A = 0 \Rightarrow \omega_{1,2} = \pm i \beta t \quad \text{kde} \quad \beta = (k_1 \cdot k_3 \cdot A)^{1/2}$$

Pro x i y jsou dvě řešení a celkové obecné řešení je jejich lineární kombinací, takže:

$$x = X - X^S = C_1 \cdot e^{i\beta t} + C_2 \cdot e^{-i\beta t} \quad \text{a} \quad y = Y - Y^S = D_1 \cdot e^{i\beta t} + D_2 \cdot e^{-i\beta t}$$

$$X = X^S + (C_1 + C_2) \cdot \cos \beta t + i(C_1 - C_2) \cdot \sin \beta t$$

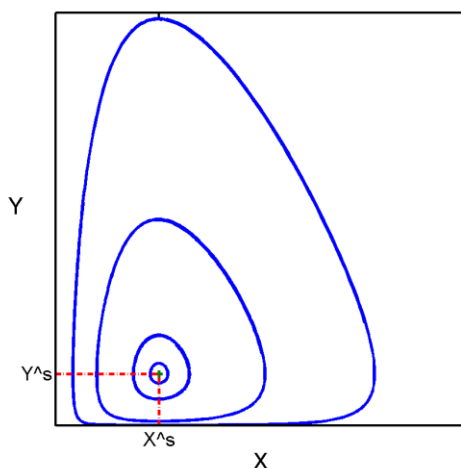
$$Y = Y^S + (D_1 + D_2) \cdot \cos \beta t + i(D_1 - D_2) \cdot \sin \beta t$$

Protože koncentrace X a Y musí být reálná čísla, pak $C_1 = C_2$ a $D_1 = D_2$ – integrační konstanty.

Potom získáváme:

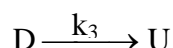
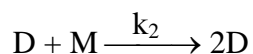
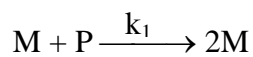
$$X = X^S + C \cdot \cos \beta t \quad Y = Y^S + D \cdot \cos \beta t$$

V těsném okolí singulárního bodu (stacionárního stavu) tedy koncentrace látek X a Y oscilují a jedná se o **netlumené oscilace**. Při vynesení koncentrací Y oproti X se získají kružnice, okolo singulárního bodu, v závislosti na velikosti integračních konstant C a D , jak je vidět na obr. č. 10. Tento stacionární stav se nazývá **STŘED**. Je ovšem nutno mít na paměti, že tyto kružnice mají poloměry, které se blíží nule, protože se **pohybujeme jen a jen v těsné blízkost singulárního bodu** [X^S, Y^S]. Pro větší vzdálenosti již naše lineární diferenciální rovnice neplatí.



Obr. 10

V polovině 30. let minulého století použil V. Volterra Lotkův model k popisu vztahu „dravec – kořist“. Můžeme si to představit jako dravci (např. draví ptáci) – myši(kořist) ve formě:



Tyto rovnice se čtou takto: aby se myš M mohla rozmnožit, pak potřebuje potravu P . Aby se dravec D mohl rozmnožit, pak potřebuje ulovit myš. A dravci, přes rychlostní konstantu k_3 , přirozeně ubývají - přirozený úhyn. Za předpokladu, že potravina pro myši P je konstanta, pak platí, podobně jako v modelu dle Lotky:

$$\frac{dM}{dt} = k_1 \cdot M \cdot P - k_2 \cdot D \cdot M \quad \text{a} \quad \frac{dD}{dt} = k_2 \cdot D \cdot M - k_3 \cdot D$$

Je to samozřejmě Lotkův model, čili nelineární diferenciální rovnice. Je zde ovšem možnost tyto rovnice podělit, takže se získá rovnice typu „koncentrace – koncentrace“.

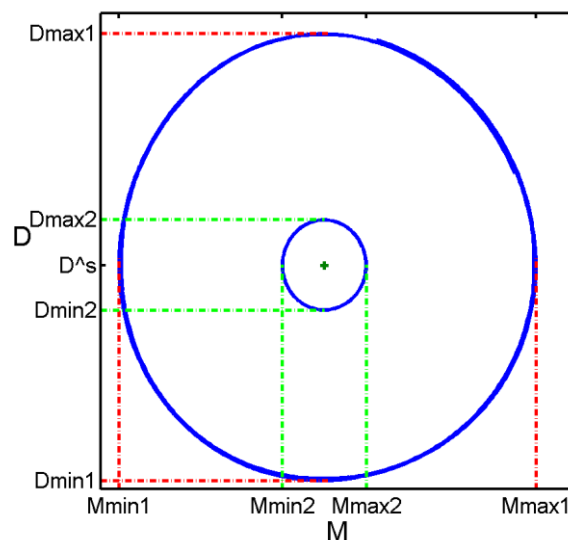
$$\frac{dM}{dD} = \frac{M \cdot (k_1 P - k_2 \cdot D)}{D \cdot (k_2 \cdot M - k_3)} \Rightarrow \frac{k_2 M - k_3}{M} \cdot dM = \frac{k_1 P - k_2 \cdot D}{D} \cdot dD \Rightarrow \int \frac{k_2 M - k_3}{M} \cdot dM = \int \frac{k_1 P - k_2 D}{D} \cdot dD + C$$

a po integraci

$$k_2 \cdot M - k_3 \cdot \ln M = k_1 \cdot P \cdot \ln D - k_2 \cdot D + C \quad \text{a po malé úpravě se získá transcendentní rovnice}$$

$$k_2(M + D) - k_3 \cdot \ln M - k_1 \cdot P \cdot \ln D = C$$

kde C je integrační konstanta. V. Volterra pro různé hodnoty C napočítal hodnoty M a D , což v době, kdy nebyly ani mechanické kalkulačky, byl jistě úctyhodný výkon a zjistil, že řešení v $Y - X$ diagramu jsou uzavřené křivky - **orbity**, jak je vidět na obr. č. 11 (dvě různé integrační konstanty).



Obr. 11

To, že lineární řešení v těsné blízkosti singulárního bodu v $X - Y$ diagramu je prakticky zcela stejné nebo velice podobné řešení nelineárních rovnic v $X - Y$ diagramu je ale dost vyjíměčné a nevyskytuje se často.

Tento model dle Lotky a Volterry potěšil biology, kteří se domnívali, že by tak mohli matematicky popisovat populační trendy u dravců (např. draví ptáci) a jejich kořisti (např. myši). Toto si projdeme u větší orbity a začneme v bodě $[M^S, D(\min)]$. To znamená, že např. v čase t_0 je počet myší M^S a počet dravců je v minimu $D(\min)$. S pokračujícím časem stoupá počet myší (pohyb proti směru hodinových ručiček), ale i počet dravců – je dán hojností potravy. V čase t_1 ale počet myší dosáhne maxima = $M(\max)$, ale potom počet myší začíná klesat – jejich stavy jsou plněny vysokým počtem dravců, jejich počet ale stále roste – je zde jistá setrvačnost daná např. tím, že páry dravců mají nadprůměrný počet vajíček. V čase t_2 počet dravců dosáhne svého maxima $D(\max)$ a jejich počet začíná klesat, stejně tak jako počet myší. Dravci nejsou např. schopni uživit všechny své mladé. V čase t_3 počet myší dosáhne svého minima $M(\min)$, ale protože počet dravců stále klesá, tak počet myší začíná růst a v čase t_4 počet dravců dosáhne svého minima $D(\min)$. Cyklus je tak uzavřen. Celý cyklus – jeho perioda trvá 5 – 7 let.

Bohužel bylo ale zjištěno, že i při malých změnách rychlostních konstant k_1 , k_2 a k_3 a i při nevelkých a tedy v přírodě reálných změnách hodnot P (potrava myši) - dochází i k nevelkým změnám integrační konstanty C (např. z hodnoty 2,493 na 2,636). Jenže i tato malá změna integrační konstanty má za následek prudkou změnu doby periody, např. z 6 let na 11 let, což je ale biologického hlediska nemožné. Takže tento model není možné na populační trendy použít.

Závěrem lze ale říci, že i když se doposud nepodařilo najít systém, na který by bylo možné model dle Lotky a Volterra aplikovat, je prvním modelem, který matematicky popsal periodické změny koncentrací jednotlivých komponent.

5.2 Linearizace nelineárních diferenciálních rovnic

Jak již bylo uvedeno studujeme takové systémy, ve kterých probíhají děje/reakce, které lze popsat pouze pomocí nelineárních diferenciálních rovnic. Tyto ale nelze v uzavřeném tvaru, tedy metodou matematické analýzy, řešit. Prostě neexistují funkce, které by rovnice splňovaly. My se soustředíme na řešení těchto rovnic v těsném okolí singulárního bodu/stacionárního stavu, tak jak jsme to provedli v minulé kapitole, jenže nyní linearizaci budeme studovat obecně. Předpokládejme, že tedy studujeme otevřený systém ve kterém probíhají chemické reakce, ale pouze **dvě komponenty např. X a Y závisí na čase, koncentrace ostatních látek jsou konstantní**. Potom můžeme psát:

$$\frac{dX}{dt} = F(X, Y) \qquad \frac{dY}{dt} = Q(X, Y)$$

Kde obě funkce $F(X, Y)$ a $Q(X, Y)$ jsou **nelineární**. Aby bylo řešení uvedených diferenciálních rovnic (např. numerické) **jednoznačné v čase**, pak obě funkce $F(X, Y)$ a $Q(X, Y)$ musí být **spojité a splňovat Lipschitzovy podmínky**. Protože ve většině případů se jedná o diferenciálně-kinetické rovnice (popis reakčních mechanismů), je tato podmínka splněna. Protože se jedná o otevřený systém, pak lze čekat, že tam bude alespoň jeden stacionární stav, takže bude platit:

$$\frac{dX^s}{dt} = F(X^s, Y^s) = 0 \quad a \quad \frac{dY^s}{dt} = Q(X^s, Y^s) = 0$$

Z uvedených rovnic je nutné (často velmi komplikovaně a pracně) vypočítat X^s a Y^s - tedy polohu singulárního bodu/stacionárního stavu.

Nyní obě funkce rozvineme do Taylorovy řady v těsném okolí bodu $[X^s, Y^s]$. Jak již bylo uvedeno, výrazy $(X - X^s)^n$, $(Y - Y^s)^n$, $(X - X^s)^l \cdot (Y - Y^s)^k = 0$ pro $n \geq 2$, $l, k \geq 1$

$X - X^s = x \rightarrow 0$, $Y - Y^s = y \rightarrow 0$ Takže získáme rovnice:

$$\frac{d}{dt}(x + X^s) = \frac{dx}{dt} = \frac{\partial F(S, S)}{\partial X} \cdot x + \frac{\partial F(S, S)}{\partial Y} \cdot y \qquad \frac{d}{dt}(y + Y^s) = \frac{dy}{dt} = \frac{\partial Q(S, S)}{\partial X} \cdot x + \frac{\partial Q(S, S)}{\partial Y} \cdot y$$

Získali jsme tak dvě **lineární diferenciální rovnice** kde derivace ve stacionárním stavu (S, S) jsou ovšem **konstanty**, které si označíme jako:

$a_{11} = \frac{\partial F(S, S)}{\partial X}$	$a_{12} = \frac{\partial F(S, S)}{\partial Y}$	$a_{21} = \frac{\partial Q(S, S)}{\partial X}$	$a_{22} = \frac{\partial Q(S, S)}{\partial Y}$
--	--	--	--

$$\frac{dx}{dt} = a_{11} \cdot x + a_{12} \cdot y$$

$$\frac{dy}{dt} = a_{21} \cdot x + a_{22} \cdot y$$

Při použití Eulerova řešení, $x = x_0 \cdot e^{\omega \cdot t}$ a $y = y_0 \cdot e^{\omega \cdot t}$, kde x_0 a y_0 jsou konstanty, určíme parametr ω dosazením řešení do našich rovnic:

$$x_0 \cdot \omega \cdot e^{\omega \cdot t} = a_{11} \cdot x_0 \cdot e^{\omega \cdot t} + a_{12} \cdot y_0 \cdot e^{\omega \cdot t}$$

$$y_0 \cdot \omega \cdot e^{\omega \cdot t} = a_{21} \cdot x_0 \cdot e^{\omega \cdot t} + a_{22} \cdot y_0 \cdot e^{\omega \cdot t} \quad \text{a po malé úpravě}$$

$$x_0 \cdot (a_{11} - \omega) + a_{12} \cdot y_0 = 0$$

$$a_{21} \cdot x_0 + y_0 \cdot (a_{22} - \omega) = 0 \quad \text{což lze vyjádřit v maticovém zápisu jako}$$

$$\begin{pmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \omega \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Jak již bylo uvedeno, znamená to, že alespoň jedna matice musí být singulární, takže její determinant musí být roven nule.

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \omega \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (a_{11} - \omega) \cdot (a_{22} - \omega) - a_{21} a_{12} = 0$$

$$\omega^2 - \omega(a_{11} + a_{22}) + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 0$$

$$\omega^2 + b\omega + c = 0$$

$$b = -(a_{11} + a_{22})$$

$$c = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

Takže jsme získali pro ω kvadratickou rovnici, kdy o hodnotách ω_1 a ω_2 rozhodují veličiny b a c . Uvedená kvadratická rovnice je tak zvaná **charakteristická rovnice**

$$\omega_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4c)}}{2}$$

rozhodující význam pro $\omega_{1,2}$ má ovšem vztah: $b^2 - 4c$ **oproti nule:**

Pokud $b^2 - 4c \geq 0$, pak jsou oba kořeny reálné, pokud $b^2 - 4c < 0$, pak jsou kořeny komplexně združené. Nyní si provedeme analýzu různých hodnot kořenů $\omega_{1,2}$ a jejich dopad na řešení uvedených lineárních rovnic.

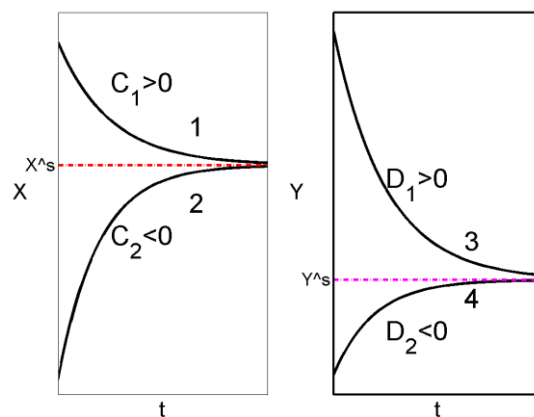
1. $b^2 - 4c \geq 0$; $b > 0$; $c > 0 \Rightarrow \omega_1 < 0$; $\omega_2 < 0$

Potom jsou ovšem dvě řešení:

$$x_1 = e^{\omega(1) \cdot t}; \quad x_2 = e^{\omega(2) \cdot t}; \quad X_1 = X^S + C_1 \cdot e^{\omega(1) \cdot t}; \quad X_2 = X^S + C_2 \cdot e^{\omega(2) \cdot t} \quad \text{a obdobně}$$

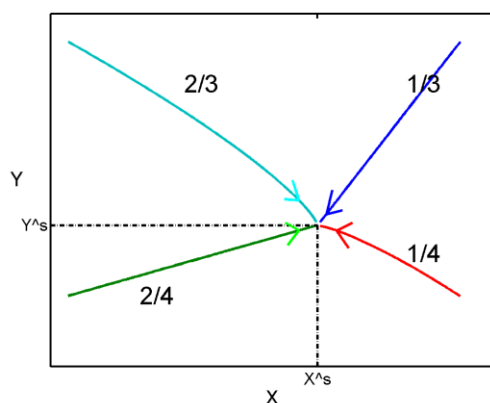
$$Y_1 = Y^S + D_1 \cdot e^{\omega(1) \cdot t}; \quad Y_2 = Y^S + D_2 \cdot e^{\omega(2) \cdot t}$$

kde C_i a D_i jsou konstanty. Závislosti X a Y na čase jsou na obr. č.12



Obr. 12

Při vynesení závislosti Y oproti X získáme **průběh reakčních trajektorií** nebo tak zvaný **fázový portrét reakce**, jak lze vidět z obr. č. 13.



Obr. 13

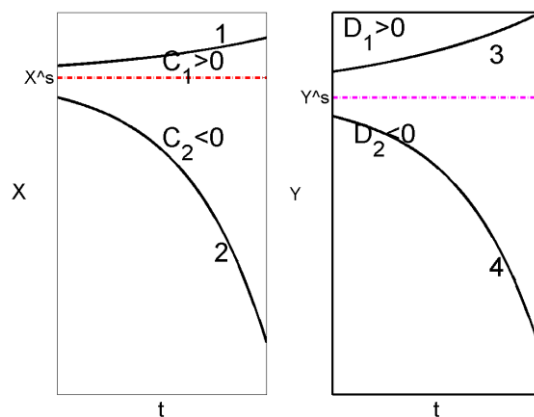
Jedná se o monotónní přibližování koncentrací do stacionárního stavu. Záporné exponenty ženu koncentrace do stacionárního stavu. Označení 1/3 je kombinace křivek 1 a 3 na obr. č. 12. a obdobně. Tento **stacionární stav** je jasně **stabilní** a nazývá se **stabilní uzel, označení (N) – anglicky nod**. V tomto případě, **system vždy skončí v tomto stabilním uzlu a pokud se z něho dostane, pak se vždy do něho vrátí**.

2. $b^2 - 4c \geq 0; \quad b < 0; \quad c > 0 \quad \Rightarrow \omega_1 > 0; \quad \omega_2 > 0$

Podobně jako v minulém případě máme vždy dvě řešení:

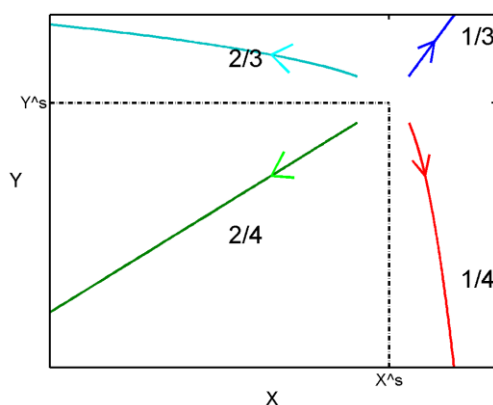
$$\begin{aligned} X_1 &= X^S + C_1 \cdot e^{\omega(1).t}; & X_2 &= X^S + C_2 \cdot e^{\omega(2).t} & \text{a podobně} \\ Y_1 &= Y^S + D_1 \cdot e^{\omega(1).t}; & Y_2 &= Y^S + D_2 \cdot e^{\omega(2).t} \end{aligned}$$

Nyní ovšem jsou exponenty kladné, takže dochází u koncentrací buď k neomezenému růstu nebo poklesu do nuly, jak je vidět na obr. č. 14.



Obr. 14

Na obr. č. 15 je uveden průběh reakčních trajektorií/fázový portrét reakce.



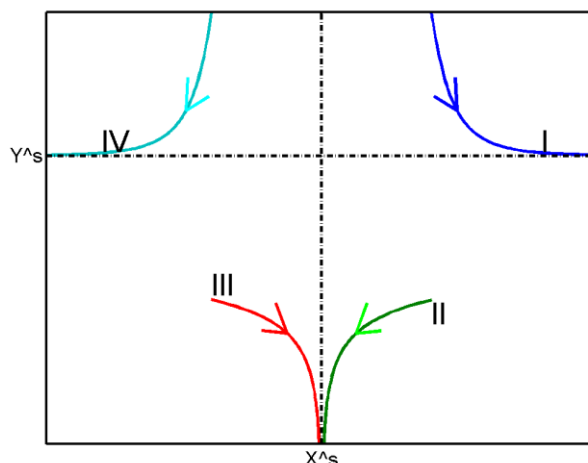
Obr. 15

Tento stacionární stav je jasně **nestabilní** a systém se do něho může dostat jedině v případě, že integrační konstanta C_i nebo D_i je rovná **nule**. Ovšem díky fluktuacím a poruchám se systém v tomto stavu nemůže udržet a jakmile z něho „vyskočí“, tak se do něho už **nemůže vrátit**. Tento stacionární stav se nazývá **nestabilní uzel** a jedná se zde o **monotónní vzdalování koncentrací od singulárního bodu**.

3. $b^2 - 4c \geq 0; \quad b \neq 0; \quad c < 0 \quad \Rightarrow \omega_1 > 0; \quad \omega_2 < 0$

$$X = X^S + C_1 \cdot e^{\omega(1) \cdot t} + C_2 \cdot e^{\omega(2) \cdot t} \quad Y = Y^S + D_1 \cdot e^{\omega(1) \cdot t} + D_2 \cdot e^{\omega(2) \cdot t}$$

Průběh X a Y koncentrací v závislosti na čase je poměrně komplikovaný a lze říci, že je to hra integračních konstant C_i a D_i tedy jejich kladných a záporných hodnot. Průběh reakčních trajektorií je uveden na obr. č. 16.



Obr. 16

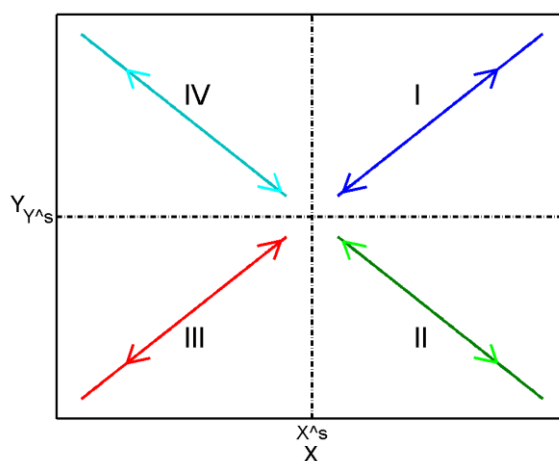
Oblast	$X =$	$Y =$	X se blíží	Y se blíží
I	$X^s + C_1.e^{\omega(1).t}$	$Y^s + D_1.e^{\omega(2).t}$	∞	Y^s
II	$X^s + C_2.e^{\omega(2).t}$	$Y^s + D_2.e^{\omega(1).t}$	X^s	0
III	$X^s + C_3.e^{\omega(2).t}$	$Y^s + D_3.e^{\omega(1).t}$	X^s	0
IV	$X^s + C_4.e^{\omega(1).t}$	$Y^s + D_4.e^{\omega(2).t}$	0	Y^s

pro C_i a $D_i > 0$

Tento stacionární stav je jasně **nestabilní a nazývá se sedlo/saddle a značí se (S)**. Systém se může do stacionárního stavu dostat jedině při nulové hodnotě integrační konstanty, ale není schopen se v něm udržet. Jedná se o nemonotónní chod koncentrací s časem.

4. $b^2 - 4c = 0, \quad b \neq 0 \quad \Rightarrow \omega_1 = \omega_2 = \omega_{12} = -b/2$

Průběh závislostí koncentrací X a Y na čase je podobný, jako v případě 1 a 2. Reakční trajektorie jsou přímky, jak lze vidět na obr. č. 17.



Obr. 17

Tento stacionární stav je buď stabilní hvězdicový/stelární uzel ($\omega_{12} < 0$) nebo nestabilní hvězdicový/ stelární uzel ($\omega_{12} > 0$).

5. $b^2 - 4c < 0; \quad b > 0; \quad c > 0 \quad \Rightarrow \omega_{1,2} = -b/2 \pm i.\beta; \quad \beta = (b^2 - 4c)^{0,5}/2$

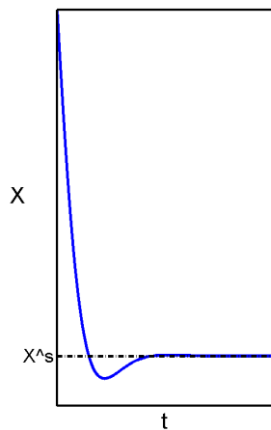
$$X = X^S + C_1 e^{-b/2.t} \cdot e^{i\beta.t} + C_2 e^{-b/2.t} \cdot e^{-i\beta.t} = X^S + e^{-b/2.t} \cdot [(C_1 + C_2) \cdot \cos\beta.t + i(C_1 - C_2) \cdot \sin\beta.t]$$

$$Y = Y^S + e^{-b/2.t} \cdot [(D_1 + D_2) \cdot \cos\beta.t + i(D_1 - D_2) \cdot \sin\beta.t]$$

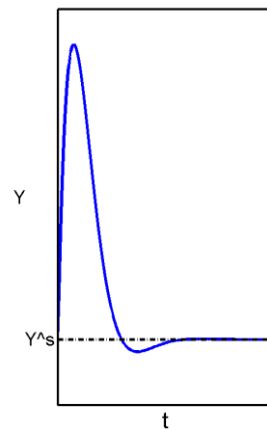
Protože koncentrace musí být reálná čísla, pak $C_1 = C_2$ a $D_1 = D_2$, takže:

$$X = X^S + C \cdot e^{-b/2.t} \cdot \cos\beta.t; \quad Y = Y^S + D \cdot e^{-b/2.t} \cdot \cos\beta.t$$

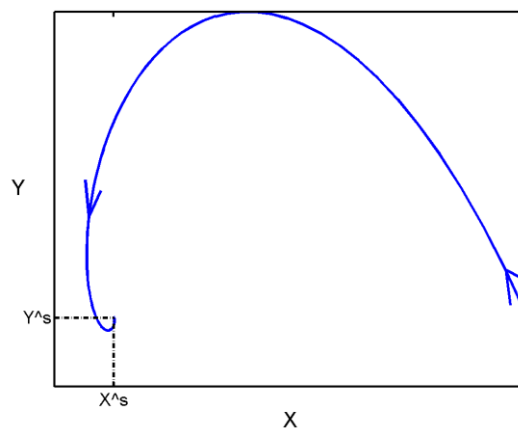
Koncentrace látek X i Y tedy s časem **oscilují** a jedná se o **tlumené oscilace**, způsobené členem $e^{-b/2.t}$, který po jisté době oscilace zcela zlikviduje. Průběh závislostí koncentrací X a Y na čase je uveden na obr. č.18.a, b.



Obr. 18a



Obr. 18b



Obr. 19

Reakční trajektorie tvoří zavírající se **spirálu** (jak je zřejmé z obr. č. 19). **Jedná se tedy o stabilní stacionární stav, který se nazývá stabilní ohnisko/focus a značí se (F).**

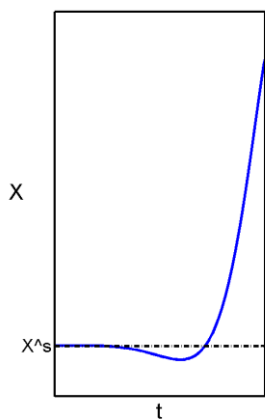
6. $b^2 - 4c < 0; \quad b < 0; \quad c > 0 \quad \Rightarrow \omega_{1,2} = -b/2 \pm i.\beta$

tedy stejné výrazy jako v minulém případě, jenže nyní je $b < 0$. Pro X a Y můžeme opět psát:

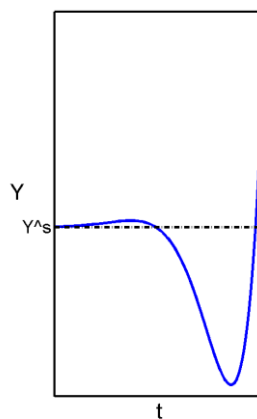
$$X = X^S + C \cdot e^{-b/2.t} \cdot \cos\beta.t = X^S + C \cdot e^{\lambda.t} \cdot \cos\beta.t$$

$$Y = Y^S + D \cdot e^{-b/2.t} \cdot \cos\beta.t = Y^S + D \cdot e^{\lambda.t} \cdot \cos\beta.t; \quad \lambda (= -b/2) > 0$$

Je tedy zřejmé, že koncentrace látek X a Y opět oscilují s časem, ovšem na rozdíl od minulého případu se jedná o oscilace s **rostoucí amplitudou, což zajišťuje vztah $e^{\lambda.t}$, kdy $\lambda > 0$** , jak je vidět na obr. č. 20.a, b.



Obr. 20a



Obr. 20b

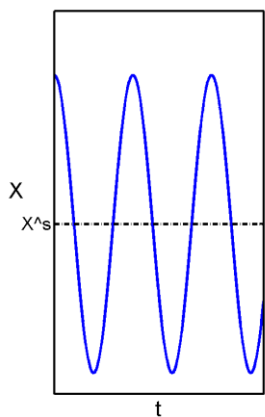
Reakční trajektorie tvoří opět spirálu, stejně jako na obr. č. 19, jenže nyní se jedná o **spirálu rozvíjející se z singulárního bodu**. Tento stacionární stav je tedy **nestabilní a nazývá se nestabilní ohnisko/focus a značí se (F)**.

7. $b = 0, c > 0 \Rightarrow \omega_1 = i.\sqrt{c}, \omega_2 = -i.\sqrt{c},$

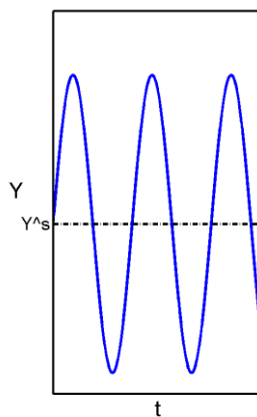
kořeny kvadratické rovnice jsou tedy ryze imaginární. Potom:

$$X = X^s + C.\cos(c)^{0,5}.t \quad Y = Y^s + D.\cos(c)^{0,5}.t$$

Koncentrace X a Y opět s časem oscilují, nyní se ale jedná o **netlumené kmity se stále stejnou amplitudou**, jak je znázorněno na obr. č. 21.a, b.

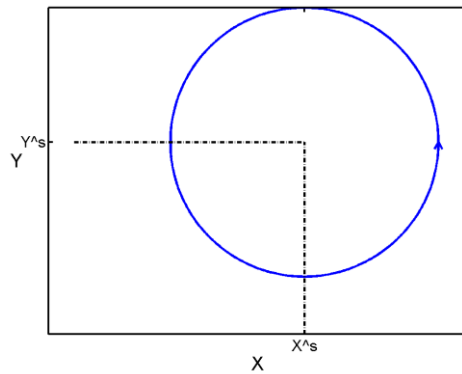


Obr. 21a



Obr. 21b

Reakční trajektorie tvoří uzavřené křivky **orbity** okolo singulárního bodu – viz obr. č. 22. Tento stacionární stav je **stabilní a nazývá se střed/centre a značí se (C)**.



Obr. 22

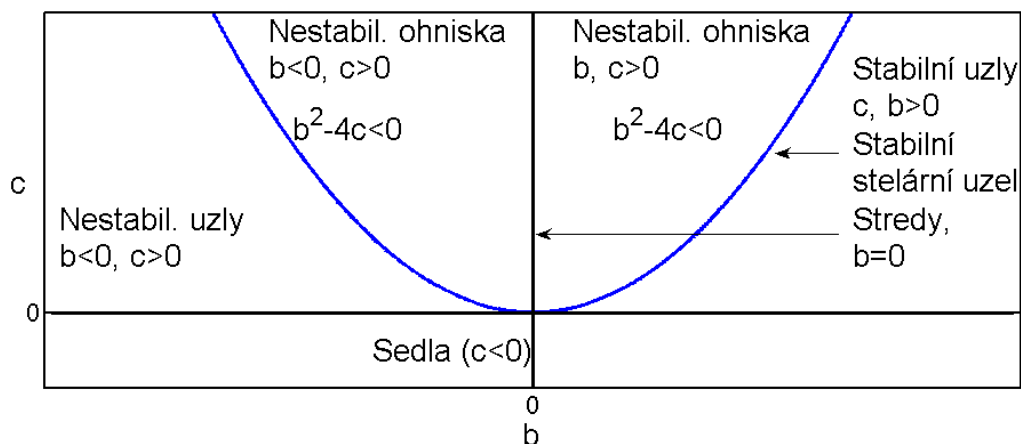
Z uvedené analýzy je zřejmé, že stacionární stav/singulární bod je stabilní jedině v případě $\text{Re}(\omega_{1,2}) < 0$ (čti, reálná část ω) - to znamená stabilní: **uzel, stelární uzel, ohnisko a střed** (zde $\text{Re}(\omega_{1,2}) = 0$). Pokud $\text{Re}(\omega_i) > 0$, pak se jedná o **nestabilní stacionární stav: uzel, stelární uzel, ohnisko, sedlo**. Určujícími parametry jsou koeficienty b a c kvadratické rovnice:

$$\omega^2 + b\omega + c = 0$$

kde $b = -(a_{11} + a_{22})$; $c = a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21}$, a a_{ij} jsou derivace původních nelineárních funkcí $F(X,Y)$ a $Q(X,Y)$ v singulárním bodu. Nyní musíme vzít v úvahu tak zvanou **stabilitu řešení**. Budeme předpokládat, že $b = 0, c > 0 \Rightarrow$ **stacionární stav je střed**. Jenže u reálného systému podléhajícímu vlivu okolí, různým fluktuacím a perturbacím nebude asi jednoduché tento stav trvale udržet, takže hodnota b se může třeba jen nepatrně změnit do $+$ nebo $-$ hodnot, což má ale za následek okamžitou změnu reakčních trajektorií a i stability celého systému. Systém „přeskočí“, ze středu do stabilního nebo nestabilního ohniska.

Podobná situace je i u vztahu $b^2 - 4c$. Tento výraz může být roven nule nebo být větší nebo menší než nula. Pokud je roven nule, pak se jedná o stabilní nebo nestabilní stelární uzel. Pokud ale jeho hodnota je menší než nula, pak oba kořeny jsou komplexní. Zde opět i nepatrné změny okolo nuly mají za následek výrazné změny v chování systému. Tato **stabilita řešení**, též se uvádí **strukturní stabilita či nestabilita** má značný význam zejména v biologii – nelineární biologické systémy, kdy i nepatrná změna v okolí stacionárního stavu může způsobit např. nekontrolovatelný růst systému – přemnožení nebo naopak vyhynutí tohoto biologického systému.

Graficky lze výhodně zobrazit oblasti existence různých stacionárních stavů v rovině c, b jak je vidět na obr. č. 23.



Obr. 23

Body obou větví paraboly $c=b^2/4$ a **souřadných os b, c** jsou vytvořeny z tak zvaných **bifurkačních bodů** (tak je nazval I.Prigogin a toto označení se vžilo) a znamená to, že v těchto bodech se systém jakoby může „rozhodnout“ jakým směrem se bude dále vyvíjet. My se stále zabýváme tak zvanou **deterministickou termodynamikou**, tedy předpokládáme, pevné hodnoty b a c a že např. $b = 0$.

Ovšem kromě této termodynamiky existuje ještě další, tak zvaná **stochastická nebo pravděpodobnostní termodynamika**, která řeší s jakou pravděpodobností se systém v určitém bifurkačním bodu dále bude chovat a jakou cestu si „vybere“.

5.3 Stabilita stacionárních stavů

Stabilita stacionárního stavu **linearizovaného systému** je určena pomocí Ljapunovových kritérií:

Aby byl **stacionární stav stabilní**, pak musí existovat taková $\delta > 0$ a $\varepsilon > 0$, že platí

$$|X(t_0) - X^S| < \delta \quad \text{a} \quad |Y(t_0) - Y^S| < \delta \quad \text{pro libovolný čas } t \text{ pak platit}$$

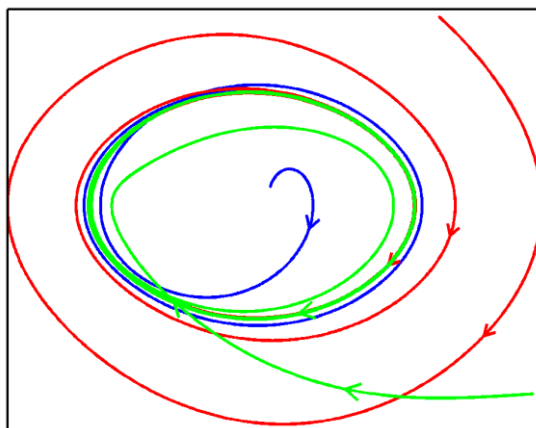
$$|X(t_0) - X^S| < \varepsilon \quad \text{a} \quad |Y(t_0) - Y^S| < \varepsilon$$

Pokud platí, že $\lim_{t \rightarrow \infty} |X(t_0) - X^S| = 0$ a $\lim_{t \rightarrow \infty} |Y(t_0) - Y^S| = 0$ pro $t \rightarrow \infty$

Pak je stacionární stav **asymptoticky stabilní**. Dále Ljapunov dokázal, že pokud je stacionární stav v linearizovaném systému nestabilní, pak je nestabilní i v původním nelineárním systému. Pokud je stacionární stav v lineárním systému asymptoticky stabilní, pak je asymptoticky stabilní i v původním nelineárním systému. Pokud je stacionární stav v lineárním systému stabilní, ale ne asymptoticky, pak Ljapunovovo kritérium není schopno určit stabilitu stacionárního stavu v původním nelineárním řešení. Zkušenost ale říká, že je nejčastěji nestabilní.

Nyní je otázka, co se se systémem stane, pokud je stacionární stav nestabilní: nestabilní uzel, sedlo, nestabilní ohnisko. V podstatě jsou tři možnosti:

1. Systém se téměř explozivně rozvíjí. U živých systémů se jedná o populační explozi, jako je např. případ sarančat, kdy (nejčastěji Afrika, Kazachstán atd.), často v odlehle oblasti dojde k přemnožení sarančat, která ale v této etapě ještě nemají křídla. S růstem jejich koncentrace roste i množství feromonů, který vylučují, což má za následek, že další generace již křídla mají. Potom celé hejno a odstartuje (má až stovky milionů jedinců) a prakticky zlikviduje veškerou úrodu v celé oblasti.
2. Potom, co systém „vyskočí“ z nestabilního stacionárního stavu, skončí v dalším stacionárním stavu, který je ale stabilní.
3. Vytvoří se tak zvaný **limitní cyklus**. Toto platí zejména v případě nestabilního ohniska, kdy po několika závitech rozvíjející se spirály se vytvoří **uzavřená křivka – limitní cyklus**, jak je vidět na obr. č. 24.



Obr. 24

Tento limitní cyklus okolo stacionárního/stacionárních stavů je velice stabilní a pokud systém z něho díky perturbacím a fluktuacím vyskočí, opět se do něho navrátí. Existenci limitního cyklu nelze ale předpovědět z linearizovaného řešení, ale pouze při řešení původních nelineárních diferenciálních rovnic. H.Poincaré stanovil podmínku pro existenci limitního cyklu: Uvnitř jeho oblasti musí být alespoň jeden singulární bod a musí platit rovnice:

$$N(\text{počet uzlů}) + F(\text{ohniska}) + C(\text{středy}) - S(\text{sedla}) = 1$$

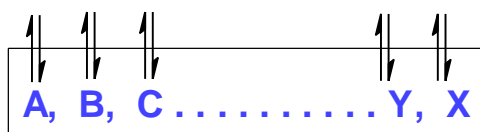
Pokud tedy se jedná o jeden singulární bod a je to sedlo, pak se limitní cyklus nemůže vytvořit.

V závěru kapitoly je **nutno zdůraznit, že:**

- 1) Linearizace původních nelineárních diferenciálních rovnic je **naprosto nezastupitelný** matematický postup, který **naprosto jasně** ukáže chování systému v těsném okolí singulárního/stacionárního bodu/bodů. Teprve po tomto je ovšem nutné použít nějaký kvalitní matematický program a řešit chování systému ve větší vzdálenosti od singulárního bodu – tedy řešit nelineární diferenciální rovnice.
- 2) Na druhé straně je nutné si uvědomit, že toto lineární řešení **platí jen v těsném okolí singulárního bodu** a tedy na grafy reakčních trajektorií (fázové portréty reakcí) se vlastně díváme jakoby **pod silnou lupou nebo dokonce pod mikroskopem, protože jsme předpokládali, že $X - X^S = x$ a $Y - Y^S = y$ a x, y se blíží nule.**

6 BILANCE HMOTY V OTEVŘENÉM SYSTÉMU

Budeme studovat otevřený systém, který se skládá z celé řady látek, kdy každá z nich se může vyměňovat s okolím a kromě toho v systému probíhá r - chemických reakcí.



Pro koncentraci např. látky A nelze psát $c_A = \frac{n_A}{V}$, protože to platí **jen** pro případ, kdy koncentrace $c_A \neq f(x,y,z)$. U našeho otevřeného systému ale musíme předpokládat, že $c_A(x,y,z,t)$, tedy že je funkcí nejen místa (souřadnic) ale i času. Takže

$$c_A = \frac{dn_A}{dV} \Rightarrow dn_A = c_A(x, y, z, t) \cdot dV = c_A(\vec{r}, t) \cdot dV \Rightarrow n_A = \iiint_V c_A(\vec{r}, t) \cdot dV$$

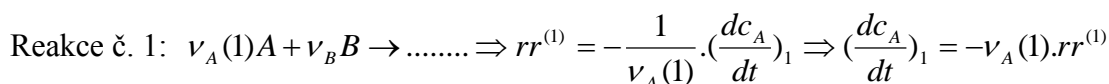
Nyní nás bude zajímat celková časová změna počtu molů látky A , takže provedeme derivaci n_A podle času.

$$\frac{dn_A}{dt} = \iiint_V \frac{\partial c_A(\vec{r}, t)}{\partial t} \cdot dV = \frac{d_e n_A}{dt} + \frac{d_i n_A}{dt}, \quad \text{kde}$$

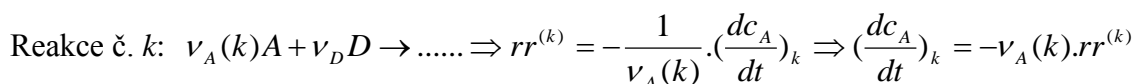
$\frac{d_e n_A}{dt}$ je **externí** změna počtu molů látky A , způsobená výměnou s okolím

$\frac{d_i n_A}{dt}$ je **interní** změna počtu molů látky A , způsobená chemickými reakcemi v systému (kterých se látka A zúčastní).

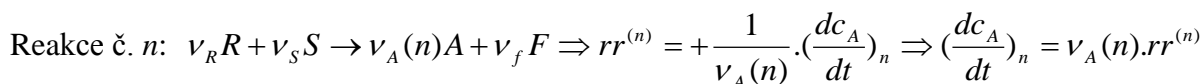
Vyjádření $\frac{d_i n_A}{dt}$: budeme předpokládat, že v systému probíhají následující chemické reakce:



:



:



kde $rr^{(k)}$ je rychlost k -té reakce

Potom pro celkovou změnu $\left(\frac{dc_A}{dt}\right)_{CELK} = \sum \left(\frac{dc_A}{dt}\right)_j = \sum_{j=1}^{r-\text{reakce}} \nu_A(j) \cdot rr^{(j)}$ kdy

$\nu_A = +$ pro produkty a $\nu_A = -$ pro reaktanty

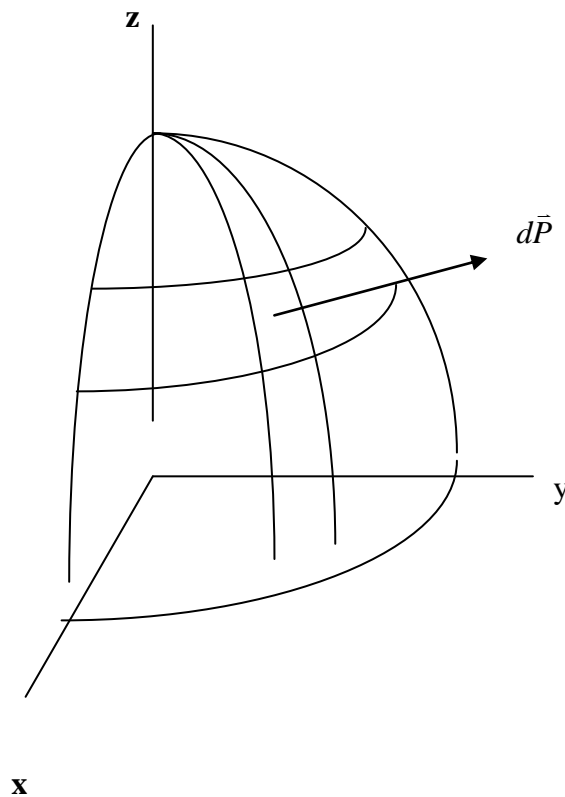
$$\text{ale } c_A = \frac{n_A}{V}, \quad \text{takže } \frac{d}{dt} \left(\frac{n_A}{V}\right) = \sum_{j=1}^r \nu_A(j) \cdot rr^{(j)} \Rightarrow \frac{dn_A}{dt} = \sum_{j=1}^r \nu_A(j) \cdot rr^{(j)} \cdot V$$

Rychlost obecné reakce $rr^{(j)}$ se opět bude místo od místa měnit, podobně jako koncentrace, takže výraz pro celkovou časovou změnu počtu molů látky **v diferenciálním objemu dV bude**

$$\frac{dn_A}{dt} = \sum v_A(j) \cdot rr^{(j)} \cdot dV \text{ a pro celkovou změnu počtu molů látky } A \text{ v objemu } V \text{ pak:}$$

$$\frac{d_i n_A}{dt} = \iiint_V \sum_{j=1}^r v_A(j) \cdot rr^{(j)} \cdot dV$$

Vyjádření $\frac{d_i n_A}{dt}$ [mol/sec]: Nyní musíme určit vztah pro časovou změnu počtu molů látky A způsobenou výměnou s okolím, přes plochu Ω ohraničující/obepínající studovaný systém. Zavedeme veličinu \vec{J}_A - hustota toku látky A s rozměrem [mol/m².sec] a je to vektor. Budeme předpokládat, že studovaný systém má tvar koule, jak je znázorněno na obr. č. 25



Obr. 25

Na kulové ploše dva „poledníky“ a dvě „rovnoběžky“ nám vymezí diferenciální plochu dP [m²] a z této plochy vychází tak zvaný **orientovaný vektor plochy $d\vec{P}$** , který má tyto vlastnosti:

- 1) Míří **ven** z našeho systému
- 2) Je **kolmý** na plochu dP
- 3) Jeho absolutní hodnota $|d\vec{P}| = \text{plocha } dP$
- 4) Jeho rozměr je [m²]

Potom součin dvou vektorů $d\vec{P} \cdot \vec{J}_A$ [mol/sec] představuje počet molů látky **A**, co za 1 sec. projde diferenciální plochou dP . Pro určení celkového toku látky **A** přes plochu ohraničující náš systém musíme ovšem provést součet přes celou plochu Ω . Takže získáme vztah:

$$\frac{d_e n_A}{dt} = - \iint_{\Omega} \vec{J}_A \cdot d\vec{P} \quad , \text{ kde znaménko (-) respektuje, že vektor } d\vec{P} \text{ míří } \mathbf{ven} \text{ z plochy}$$

Po dosazení do bilanční rovnice za interní i externí změny počtu molů látky **A** se tak získá:

$$\frac{dn_A}{dt} = \iiint_V \frac{\partial c_A(\vec{r}, t)}{\partial t} dV = - \iint_{\Omega} \vec{J}_A \cdot d\vec{P} + \iiint_V \sum_{j=1}^r v_A(j) \cdot rr^{(j)} \cdot dV$$

Jedná se o nesmírně komplikovanou diferenciálně- integrální rovnici, kdy dva integrály jsou přes objem a jeden integrál je plošný. Abychom se zbavili tohoto plošného integrálu použijeme Gauss-Ostrogradského rovnici:

$$\iint_{\Omega} \vec{J}_A \cdot d\vec{P} = \iiint_V \text{div} \vec{J}_A \cdot dV \quad \text{takže po dosazení se získá}$$

$$\iiint_V \left[\frac{\partial c_A(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_A - \sum_{j=1}^r v_A(j) \cdot rr^{(j)} \right] dV = 0 \quad =>$$

$$\boxed{\frac{\partial c_A(\vec{r}, t)}{\partial t} + \text{div} \vec{J}_A - \sum_{j=1}^r v_A(j) \cdot rr^{(j)} = 0}$$

což je **bilanční rovnice pro látku A (a ovšem i pro ostatní látky) ve studovaném otevřeném systému**. Jedná se o velice komplikovanou parciální diferenciální rovnici, kterou lze řešit jen za jistých zjednodušujících podmínek. Výraz $\text{div} J_A$ lze výhodně vyjádřit pomocí vektorového operátoru ∇ - Hamiltonův operátor „nabla“.

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \cdot i + \frac{\partial}{\partial y} \cdot j + \frac{\partial}{\partial z} \cdot k \quad \text{a je to vektor. Tento operátor je možné použít:}$$

1. Součin se skalárem, např. s teplotou $T(x,y,z)$:

$$\nabla \cdot T(x, y, z) = \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot i + \frac{\partial}{\partial y} \cdot j + \frac{\partial}{\partial z} \cdot k \right) \cdot T(x, y, z) = \frac{\partial T}{\partial x} \cdot i + \frac{\partial T}{\partial y} \cdot j + \frac{\partial T}{\partial z} \cdot k = \text{grad} T(x, y, z)$$

a je to **vektor** – tepelný spád

2. Skalární součin s vektorem, např. s hustotou toku $\vec{J} = J_x \cdot i + J_y \cdot j + J_z \cdot k$

$$\nabla \cdot \vec{J} = \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot i + \frac{\partial}{\partial y} \cdot j + \frac{\partial}{\partial z} \cdot k \right) \cdot (J_x \cdot i + J_y \cdot j + J_z \cdot k) = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = \text{div} \vec{J}$$

(divergence vektoru J) a je to **skalár**

3. Vektorový součin s vektorem, např. s hustotou toku \vec{J} :

$$\nabla \times \vec{J} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ J_x & J_y & J_z \end{vmatrix} = \text{rot } \vec{J} \quad (\text{rotace vektoru } J) \text{ a je to } \mathbf{vektor} \text{ (výraz je determinant)}$$

Pokud tedy použijeme ∇ -operátor, pak **bilanční rovnice bude mít tvar:**

$$\boxed{\frac{\partial c_f(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J}_f - \sum_{j=1}^r v_f(j) \cdot r r^{(j)} = 0} \quad \text{pro } f = A, B, \dots, Z.$$

6.1 Aplikace bilanční rovnice na jednoduchý systém

Bilanční rovnice budeme aplikovat na systém, kde:

1. Výměna hmoty s okolím se děje pouze **difuzí**
2. Koncentrace látek A, B, C, ..., Z v systému nejsou příliš vysoké, takže **lze na ně aplikovat I. i II. Fickův zákon.**

Jak již bylo uvedeno, hustota toku (např. látky A) je vektor $\vec{J} = J_x i + J_y j + J_z k$ a má rozměr [mol/m².sec]. Pro I. Fickův zákon pro difuzi ve směru osy **x** platí:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = -\bar{D} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x \quad \text{s rozměrem [mol/m}^3 \cdot \text{sec]}; \text{ celou rovnici vynásobíme } \cdot x$$

$$x \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = x \cdot -\bar{D} \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x \quad \text{ale levá strana rovnice má nyní rozměr [mol/m}^2 \cdot \text{sec]} = J_x, \text{ takže}$$

$$J_x = -D_x \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x; \text{ a obdobně} \quad J_y = -D_y \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_y; \quad J_z = -D_z \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_z, \text{ kde } D_x, D_y \text{ a } D_z \text{ jsou}$$

difuzní koeficienty pro difuzi ve směru os x, y a z s rozměrem [m²/sec]. Pro hustotu toku pak můžeme psát

$$\vec{J} = -D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} i + \frac{\partial c}{\partial y} j + \frac{\partial c}{\partial z} k\right) = -D \cdot \nabla c; \quad \text{za předpokladu, že } D_x = D_y = D_z = D$$

Pro libovolnou látku můžeme tedy psát bilanční rovnici

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot (-D \cdot \nabla c) + \sum_{j=1}^r v(j) \cdot r r^{(j)} = D \cdot \nabla^2 c + \sum_{j=1}^r v(j) \cdot r r^{(j)} \quad \text{kde}$$

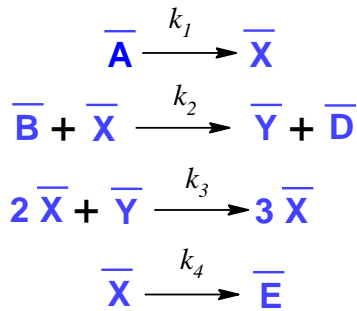
$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k\right) \cdot \left(\frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k\right) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \Delta \text{ (Laplaceův operátor)}$$

7 MODELÝ

V této kapitole budeme studovat některé modely, které popisují systémy, ve kterých samovolně a tedy irreversibilně dochází k vytváření uspořádaných struktur, tedy k tomu, co Prigogin nazývá self-organisation.

7.1 Brusselator

Jedná se o případ dvou reagujících komponent, který byl vyvinut na bruselské universitě autory I. Prigoginem a G. Nicolisem a v povědomí chemické veřejnosti je veden pod názvem Brusselator.



V původním originálním modelu Brusselátoru jsou všechny reakce vratné. Pro jednoduchost ale budeme uvažovat pouze jednosměrné reakce.

Systém je otevřený, látky A i B jsou udržovány na konstantních hodnotách. S časem se mění pouze látky $X(t)$ a $Y(t)$, které se s okolím vyměňují difúzí. Jejich koncentrace ale není vysoká, takže lze aplikovat Fickovy zákony pro difúzi. Bilanční rovnice mají tedy tvar:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \bar{X}}{\partial t} &= k_1 \bar{A} - k_2 \bar{X} \bar{B} + k_3 \bar{X}^2 \bar{Y} - k_4 \bar{X} + D_X \cdot \nabla^2 \bar{X} \\
 \frac{\partial \bar{Y}}{\partial t} &= k_2 \bar{B} \bar{X} - k_3 \bar{X}^2 \bar{Y} + D_Y \cdot \nabla^2 \bar{Y}
 \end{aligned}$$

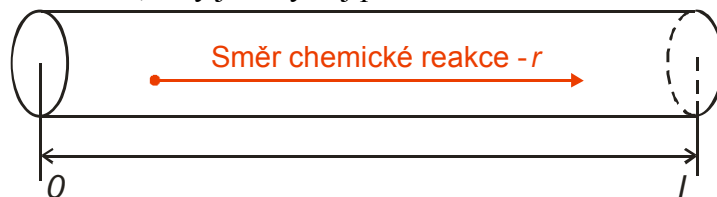
Ve snaze získat bezrozměrné diferenciální rovnice autoři použili následující substituce:

$$t = k_4 \bar{t}; \quad X = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{0.5} \bar{X}; \quad Y = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{0.5} \bar{Y}; \quad A = \left(\frac{k_1^2 \cdot k_3}{k_4^3}\right)^{0.5} \bar{A}; \quad B = \frac{k_2}{k_4} \bar{B}; \quad D_{1,2} = \frac{D_{X,Y}}{k_4}$$

Po jejich dosazení se získají bilanční rovnice:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial X}{\partial t} &= A - (B + 1) \cdot X + X^2 \cdot Y + D_1 \cdot \nabla^2 X \\
 \frac{\partial Y}{\partial t} &= B \cdot X - X^2 \cdot Y + D_2 \cdot \nabla^2 Y
 \end{aligned}$$

Všechny veličiny v rovnicích mají rozměr [1]. Jedná se ovšem o **nelineární parciální diferenciální rovnice**, které lze řešit pouze numericky. Případ zjednodušíme předpokladem, že difuze látek X i Y probíhají pouze v jednom směru, tedy jakoby děj probíhal v trubce ve směru r a délka trubky je l .



takže $X(r,t)$, $Y(r,t)$, kde r může být souřadnice x , y nebo z .

Protože je systém otevřený, pak lze čekat že se v něm vytvoří stacionární stav, kdy časové derivace X i Y budou rovny nule.

$$\left(\frac{\partial X(r,t)}{\partial t}\right)^s = A - (B+1).X^s + (X^s)^2.Y^s = 0$$

$$\left(\frac{\partial Y(r,t)}{\partial t}\right)^s = B.X^s - (X^s)^2.Y^s = 0$$

$\nabla^2 X^s = \nabla^2 Y^s = 0$, protože X^s a Y^s jsou konstanty.

Snadným obratem zjistíme, že $X^s = A$; $Y^s = B/A$

Dále budeme předpokládat, že na hranicích našeho systému platí:

$X(r=0,t) = X(r=1,t) = X^s$ a $Y(r=0,t) = Y(r=1,t) = Y^s$, což jsou tak zvané Dirichletovy podmínky. A podobně jako v kapitole 5 budeme tyto nelineární rovnice linearizovat a hledat tak jejich řešení v **těsném okolí singulárního bodu**. Zavedeme si opět funkce $F(X,Y)$ a $Q(X,Y)$:

$$F(X,Y) = A - (B+1).X + X^2.Y; \quad Q(X,Y) = B.X - X^2.Y$$

Obě funkce rozvineme do Taylorovy řady a budeme opět uvažovat, že $(X - X^s)^n$ a $(Y - Y^s)^n = 0$, pro $n \geq 2$. Potom:

$$F(X,Y) = F(X^s, Y^s) + \frac{\partial F(S)}{\partial X} .(X - X^s) + \frac{\partial F(S)}{\partial Y} .(Y - Y^s)$$

$$Q(X,Y) = Q(X^s, Y^s) + \frac{\partial Q(S)}{\partial X} .(X - X^s) + \frac{\partial Q(S)}{\partial Y} .(Y - Y^s)$$

$$F(X^s, Y^s) = Q(X^s, Y^s) = 0, \quad \text{a} \quad X - X^s = x(r,t) \rightarrow 0; \quad Y - Y^s = y(r,t) \rightarrow 0$$

$$\frac{\partial F}{\partial X} = -(B+1) + 2X.Y \Rightarrow \frac{\partial F(S)}{\partial X} = -B-1 + 2.A.(B/A) = B-1$$

$$\frac{\partial F}{\partial Y} = X^2 \Rightarrow \frac{\partial F(S)}{\partial Y} = A^2$$

$$\frac{\partial Q}{\partial X} = B - 2X.Y \Rightarrow \frac{\partial Q(S)}{\partial X} = B - 2.A.(B/A) = -B$$

$$\frac{\partial Q}{\partial Y} = -X^2 \Rightarrow \frac{\partial Q(S)}{\partial Y} = -A^2$$

Takže získáme rovnice:

$$\frac{\partial x(r,t)}{\partial t} = (B-1).x + A^2.y + D_1.\nabla^2 x(r,t)$$

$$\frac{\partial y(r,t)}{\partial t} = -B.x - A^2.y + D_2.\nabla^2 y(r,t)$$

Takto jsme získali **lineární parciální diferenciální rovnice**. Obě funkce $x(r,t)$ a $y(r,t)$ jsou funkcemi dvou nezávisle proměnných. Z hlediska matematické analýzy existuje pouze jeden způsob řešení takového typu rovnic a to je Fouriérova metoda, která ale předpokládá, že řešení, tedy $x(r,t)$ a $y(r,t)$ je vždy dáno součinem dvou funkcí, vždy o jedné proměnné. Takže

$$x(r,t) = \bar{x}(t).\rho(r) \quad \text{a} \quad y(r,t) = \bar{y}(t).\rho(r) \quad \text{- návrh řešení}$$

Je překvapující, že funkce $\rho(r)$ je pro $x(r,t)$ a $y(r,t)$ stejná. Kromě tohoto, dost násilného návrhu řešení, jistě existuje celá řada dalších řešení, bohužel neexistuje ale žádná metoda, jak řešení najít.

Takto navržená řešení dosadíme do našich diferenciálních rovnic“

1. Pro $x(r,t)$

$$\rho(r) \cdot \frac{d\bar{x}}{dt} = (B-1) \cdot \bar{x}(t) \cdot \rho(r) + A^2 \cdot \bar{y}(t) \cdot \rho(r) + D_1 \cdot \bar{x}(t) \cdot \frac{d^2 \rho}{dr^2}$$

a nyní celou rovnici vydělíme výrazem $\bar{x}(t) \cdot \rho(r)$ a získáme tak:

$$\frac{1}{\bar{x}(t)} \cdot \frac{d\bar{x}}{dt} = (B-1) + A^2 \cdot \frac{\bar{y}(t)}{\bar{x}(t)} + D_1 \cdot \frac{1}{\rho(r)} \cdot \frac{d^2 \rho}{dr^2} \quad \text{a upravíme do vztahu}$$

$$\frac{1}{\bar{x}(t)} \cdot \frac{d\bar{x}}{dt} - (B-1) - A^2 \cdot \frac{\bar{y}(t)}{\bar{x}(t)} = \frac{D_1}{\rho(r)} \cdot \frac{d^2 \rho}{dr^2}$$

Takže jsme získali velmi zajímavou rovnici, kde na levé straně rovnice vystupuje komplikovaný výraz (diferenciální rovnice) pro nezávisle proměnnou - čas a na pravé straně diferenciální rovnice pro zcela jinou proměnnou – prostorovou souřadnici. Jak dokázal Fourier toto platí pouze za jednoho předpokladu a to, obě rovnice se **rovnají konstantě**. A právě toto je podstata geniálního Fourierova triku, že místo jedné parciální diferenciální rovnice s dvěma proměnnými získáme dvě obyčejné diferenciální rovnice. Někdy se říká, že původní rovnice se rozštěpí na dvě rovnice. Takže můžeme psát:

$$\frac{1}{\bar{x}(t)} \cdot \frac{d\bar{x}}{dt} - (B-1) - A^2 \cdot \frac{\bar{y}(t)}{\bar{x}(t)} = -\alpha^2 \quad \text{a} \quad \frac{D_1}{\rho(r)} \cdot \frac{d^2 \rho}{dr^2} = -\alpha^2$$

kde α je **konstanta** a znaménko – je proto, aby řešení nerostlo nade všechny meze. Druhou rovnici využijeme k určení funkce $\rho(r)$. Jedná se o obyčejnou diferenciální rovnici II. řádu s konstantními koeficienty, takže **řešení, dle Eulera**, budeme hledat ve tvaru: $\rho(r) = e^{\psi r}$, kde ψ je zatím neznámá konstanta, kterou určíme dosazením řešení do naší dif. rovnice.

$$\frac{d^2 \rho}{dr^2} = -\frac{\alpha^2}{D_1} \cdot \rho(r) \quad \text{takže po dosazení řešení se získá:}$$

$$\psi^2 \cdot e^{\psi \cdot r} = -(\alpha^2/D_1) \cdot e^{\psi \cdot r} \quad \Rightarrow \quad \psi_{1,2} = \pm i \cdot \sqrt{\frac{\alpha^2}{D_1}} = \pm i \cdot \beta, \quad \beta = (\alpha^2/D)^{0,5}$$

$$\rho(r) = C_1 \cdot e^{i \cdot \beta \cdot r} + C_2 \cdot e^{-i \cdot \beta \cdot r} = (C_1 + C_2) \cdot \cos \beta r + i \cdot (C_1 - C_2) \cdot \sin \beta r$$

C_1 a C_2 jsou integrační konstanty, které ale mohou být:

- 1) Obě reálné a pak $C_1 - C_2 = 0$
- 2) Obě ryze imaginární a pak $C_1 + C_2 = 0$, protože funkce $\rho(r)$ je reálná funkce

Potom pro $x(r,t)$ platí: $x(r,t) = \bar{x}(t) \cdot [(C_1 + C_2) \cdot \cos \beta r + i \cdot (C_1 - C_2) \cdot \sin \beta r]$

Tyto konstanty určíme z okrajových podmínek, kdy platí, že:

$$X(r=0,t) = X(r=1,t) = X^S \quad \Rightarrow \quad x(r=0,t) = x(r=1,t) = 0, \text{ takže}$$

$$0 = [(C_1 + C_2) \cdot \cos 0 + i \cdot (C_1 - C_2) \cdot \sin 0] \quad \Rightarrow \quad C_1 + C_2 = 0, \quad \text{protože } \bar{x}(t) \neq 0$$

$$0 = \bar{x}(t) \cdot i \cdot (C_1 - C_2) \cdot \sin \beta \cdot 1 \quad \Rightarrow \quad C_1, C_2 \text{ jsou ryze imaginární a } \beta \cdot 1 = n\pi, \text{ kdy } n = 1, 2, 3, \dots$$

Takže získáme: $\beta = n \cdot \pi / l$

$$x(r,t) = \bar{x}(t) \cdot C_1 \cdot \sin \frac{n \cdot \pi}{l} \cdot r \quad \text{a obdobně} \quad y(r,t) = \bar{y}(t) \cdot C_2 \cdot \sin \frac{n \cdot \pi}{l} \cdot r$$

Je tedy jasné, že řešení $x(r,t)$ a $y(r,t)$ **osciluje**

Pro funkce $\bar{x}(t)$ a $\bar{y}(t)$ lze opět očekávat, že budou ve tvaru: $\bar{x}(t) = x_0 \cdot e^{\omega \cdot t}$ a $\bar{y}(t) = y_0 \cdot e^{\omega \cdot t}$

Takže bude platit, že: $x(r,t) = C_1 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin \frac{n\pi}{l} \cdot r$ a $y(r,t) = C_2 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin \frac{n\pi}{l} \cdot r$, kde $C_1 \cdot x_0 = C_1$ a $C_2 \cdot y_0 = C_2$. Nyní musíme určit hodnotu ω , což provedeme tak, že tyto funkce dosadíme do systému linearizovaných rovnic

$$\frac{\partial x}{\partial t} = (B-1) \cdot x + A^2 \cdot y + D_1 \cdot \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \quad \frac{\partial y}{\partial t} = -B \cdot x - A^2 \cdot y + D_2 \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}$$

$$\omega \cdot C_1 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l) = (B-1) \cdot C_1 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l) + A^2 \cdot C_2 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l) - D_1 \cdot C_1 \cdot (n\pi/l)^2 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l)$$

$$\omega \cdot C_2 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l) = -B \cdot C_1 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l) - A^2 \cdot C_2 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l) - D_2 \cdot C_2 \cdot (n\pi/l)^2 \cdot e^{\omega \cdot t} \cdot \sin(n\pi r/l)$$

Po krácení pak získáme:

$$\omega \cdot C_1 = (B-1) \cdot C_1 + A^2 \cdot C_2 - D_1 \cdot C_1 \cdot \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2$$

$$\omega \cdot C_2 = -B \cdot C_1 - A^2 \cdot C_2 - D_2 \cdot C_2 \cdot \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \quad \text{a po úpravě}$$

$$C_1 \cdot [B-1 - D_1 \cdot \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 - \omega] + A^2 \cdot C_2 = 0$$

$$B \cdot C_1 + C_2 \cdot [A^2 + D_2 \cdot \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 + \omega] = 0$$

a v maticovém vyjádření:
$$\begin{pmatrix} \alpha_n - \omega & A^2 \\ B & \beta_n + \omega \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0$$

kde: $\alpha_n = B - 1 - D_1 \cdot (n\pi/l)^2$ a $\beta_n = A^2 + D_2 \cdot (n\pi/l)^2$

Součin dvou matic je nulový, takže první matice musí být singulární, její determinant se musí rovnat nule

$$\begin{vmatrix} \alpha_n - \omega & A^2 \\ B & \beta_n + \omega \end{vmatrix} = 0 \quad \text{a po jeho provedení se získá **charakteristická rovnice**}$$

$$\omega^2 + \omega \cdot (\beta_n - \alpha_n) + A^2 \cdot B - \alpha_n \cdot \beta_n = 0$$

Pro ω je to kvadratická rovnice, která má ovšem dva kořeny a dvě hlavní možnosti:

- 1) Oba kořeny ω_1 a ω_2 jsou reálné
- 2) Oba kořeny jsou komplexní a to komplexně sdružené, takže $\omega_1 = \zeta + i \cdot \eta$ a $\omega_2 = \zeta - i \cdot \eta$

$$\omega_{1,2} = \frac{\alpha_n - \beta_n \pm \sqrt{(\alpha_n + \beta_n)^2 - 4A^2 \cdot B}}{2}$$

- 1) Prostudujeme, jaký vliv na kořeny kvadratické rovnice budou mít vysoké hodnoty n :

V diskriminantu: $d_i = (\alpha_n + \beta_n)^2 - 4A^2 \cdot B$ pro vysoké hodnoty n bude platit, že $(\alpha_n + \beta_n)^2 \gg 4A^2 \cdot B$, takže pro kořeny můžeme psát:

$$\omega_{1,2} = \frac{\alpha_n - \beta_n \pm (\alpha_n + \beta_n)}{2} = \begin{cases} \alpha_n < 0 \quad (\text{pro vysoké hodnoty } n) \\ -\beta_n < 0 \end{cases}$$

Takže pro vysoké hodnoty n je $\omega_1 < 0$, $\omega_2 < 0$ a tyto vysoké hodnoty řešení stabilizují, protože pro celková řešení $X(r,t)$, $Y(r,t)$ platí:

$$X(r,t) = X^S + (C_1 \cdot e^{\omega(1) \cdot t} + C_2 \cdot e^{\omega(2) \cdot t}) \cdot \sin(n\pi r/l)$$

$$Y(r,t) = Y^S + (C_1 \cdot e^{\omega(1) \cdot t} + C_2' \cdot e^{\omega(2) \cdot t}) \cdot \sin(n\pi r/l)$$

S rostoucím časem $X \rightarrow X^S$ a $Y \rightarrow Y^S$

Stacionární stav je tedy stabilní a jedná se o **stabilní uzel**.

2) Aby kořeny charakteristické rovnice byly komplexně sdružené, pak musí platit:

$$(\alpha_n + \beta_n)^2 - 4A^2 \cdot B < 0 \Rightarrow [(\alpha_n + \beta_n) + 2A \cdot \sqrt{B}] \cdot [(\alpha_n + \beta_n) - 2A \cdot \sqrt{B}] < 0 \Rightarrow$$

$$\alpha_n + \beta_n + 2A \cdot \sqrt{B} > 0 \quad \text{a} \quad \alpha_n + \beta_n - 2A \cdot \sqrt{B} < 0 \Rightarrow 2A \cdot \sqrt{B} > \alpha_n + \beta_n \Rightarrow$$

$$2A \cdot \sqrt{B} > A^2 + B - 1 + (n\pi/l)^2 \cdot (D_2 - D_1) \quad \text{takže lze upravit}$$

$$1 + (n\pi/l)^2 \cdot (D_1 - D_2) > A^2 - 2A \cdot \sqrt{B} + B = (A - \sqrt{B})^2 \Rightarrow 1 + (n\pi/l)^2 \cdot (D_1 - D_2) = \gamma > 0$$

$$\gamma > (A - \sqrt{B})^2 \Rightarrow (A - \sqrt{B})^2 - \gamma < 0 \Rightarrow [A - \sqrt{B} - \sqrt{\gamma}] \cdot [A - \sqrt{B} + \sqrt{\gamma}] < 0 \Rightarrow$$

$$A - \sqrt{B} - \sqrt{\gamma} < 0 \quad \text{a} \quad A - \sqrt{B} + \sqrt{\gamma} > 0 \Rightarrow A - \sqrt{\gamma} < \sqrt{B} < A + \sqrt{\gamma}$$

Jak již bylo uvedeno na počátku této kapitoly, **koncentrace B je konstantní, je však možné ji měnit, takže se jedná o nastavitelný parametr.** Takže, aby $\omega_{1,2}$ byly komplexně sdružené, pak musí být splněné nerovnosti

$$A - \sqrt{\gamma} < \sqrt{B} < A + \sqrt{\gamma} \quad \text{a} \quad \gamma = 1 + (n\pi/l)^2 \cdot (D_1 - D_2) > 0$$

Takže lze psát: $\omega_1 = \zeta + i \cdot \eta$; $\omega_2 = \zeta - i \cdot \eta$ a pro $X(r,t)$ a $Y(r,t)$ pak platí:

$$X(r,t) = X^S + e^{\zeta \cdot t} \cdot [C_1 \cdot e^{i\eta \cdot t} + C_2 \cdot e^{-i\eta \cdot t}] \cdot \sin(n\pi r/l)$$

$$Y(r,t) = Y^S + e^{\zeta \cdot t} \cdot [D_1 \cdot e^{i\eta \cdot t} + D_2 \cdot e^{-i\eta \cdot t}] \cdot \sin(n\pi r/l) \quad \text{nebo po vyjádření exponencií}$$

$$X(r,t) = X^S + C \cdot e^{\zeta \cdot t} \cdot \cos \eta t \cdot \sin(n\pi r/l)$$

$$Y(r,t) = Y^S + D \cdot e^{\zeta \cdot t} \cdot \cos \eta t \cdot \sin(n\pi r/l) \quad \text{za předpokladu, že } C_1 = C_2 \quad \text{a} \quad D_1 = D_2$$

Řešení $X(r,t)$ a $Y(r,t)$ osciluje a to nejen se souřadnicí r , ale i s časem. O typu oscilace rozhodne $\text{Re}(\omega_{1,2})$, tedy ζ . Pro ζ jsou tři možnosti:

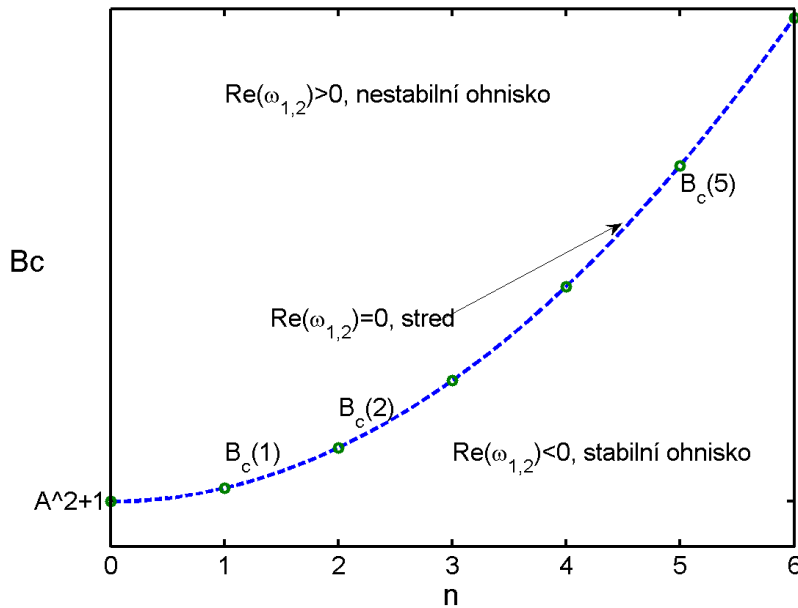
- 1) $\zeta = 0$, potom ω_1 i ω_2 jsou ryze imaginární, stacionární stav je stabilní a z hlediska času se jedná o netlumené kmity se stejnou amplitudou
- 2) $\zeta < 0$, tlumené kmity a pro větší hodnoty t pak $X(r,t) \rightarrow X^S$ a $Y(r,t) \rightarrow Y^S$, stacionární stav je tedy stabilní – stabilní ohnisko
- 3) $\zeta > 0$, kmity s rostoucí amplitudou. Stacionární stav je jasně nestabilní, kladný exponent zvětšuje amplitudu kmitů – nestabilní ohnisko

Předělem je tedy hodnota ζ oproti nule. Pro $\zeta = 0$ platí, že $\alpha_n - \beta_n = 0 \Rightarrow$

$$B - 1 - A^2 - \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot (D_1 + D_2) = 0, \quad \text{takže pro předělovou (kritickou) hodnotu } B \text{ platí:}$$

$$B_C = 1 + A^2 + \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot (D_1 + D_2)$$

Hodnota B_C tedy jasně závisí na hodnotách přirozených čísel n , jak je zřejmé z obr. č. 26



Obr. 26

Body $B_C(1), B_C(2), B_C(3) \dots B_C(n)$ na křivce jsou tak zvané **bifurkační body**, které rozdělují rovinu \mathbf{n}, \mathbf{B}_C na zcela různé oblasti. Samotná křivka je ovšem pouze hypotetická, protože \mathbf{n} mohou nabýt pouze celých hodnot.

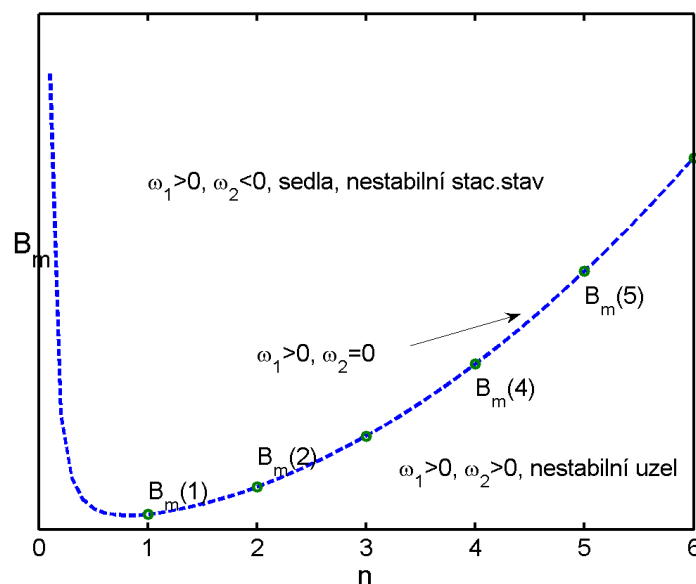
Aby ω_1 i ω_2 byly reálné a aby alespoň jeden kořen např. $\omega_1 > 0$, pak musí platit:

$$\alpha_n \cdot \beta_n - A^2 \cdot B > 0, \text{ neboť pro } \omega_1 > 0 \text{ musí platit, že } \alpha_n - \beta_n + \sqrt{(\alpha_n + \beta_n)^2 - 4A^2 \cdot B} > 0$$

$$\alpha_n^2 + 2\alpha_n \cdot \beta_n + \beta_n^2 - 4A^2 \cdot B > \beta_n^2 - 2\alpha_n \cdot \beta_n + \alpha_n^2 \Rightarrow \alpha_n \cdot \beta_n > A^2 \cdot B \text{ a po dosazení za } \alpha_n \text{ a } \beta_n$$

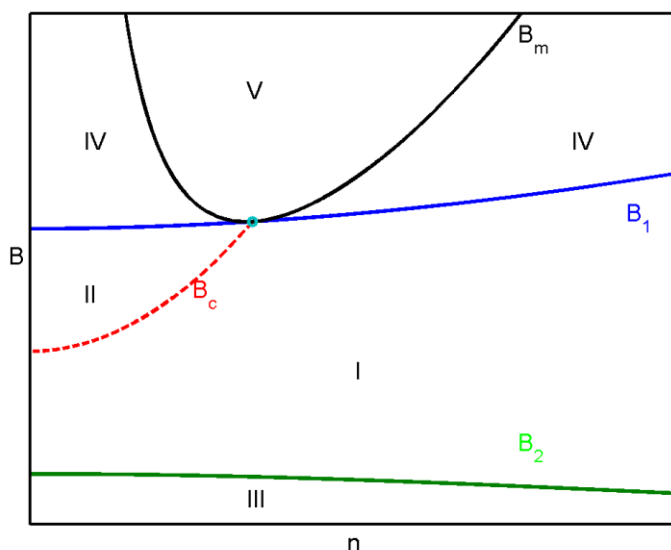
$$\text{a po úpravě se získá vztah pro nastavitelnou koncentraci } B: B > +A^2 \cdot \frac{D_1}{D_2} + \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \cdot D_1 + \frac{A^2 \cdot l^2}{(n\pi)^2 \cdot D_2};$$

pro tyto hodnoty B je $\omega_1 > 0$ a $\omega_2 < 0$, takže stacionární stav je **nestabilní a jedná se o sedlo**. Pokud $B = B_m$ (mezni), kdy $B_m =$ pravá strana poslední rovnice, pak získáme „křivku“, která rozděljuje rovinu \mathbf{n}, \mathbf{B}_m na dvě části, jak je zřejmé z obr. č. 27.



Obr. 27

Body $B_m(1), B_m(2), \dots, B_m(n)$ jsou opět **bifurkační body**, které rozdělují rovinu \mathbf{n}, \mathbf{B}_m na dvě oblasti. Celková závislost koncentrace \mathbf{B} na \mathbf{n} je uvedena na obr. č. 28.



Obr. 28

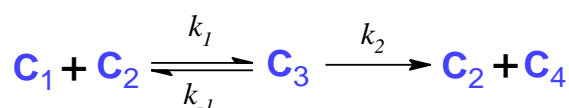
kde $B_1 = A + \sqrt{\gamma}$, $B_2 = A - \sqrt{\gamma}$ a oblasti:

- I. $B < B_C \Rightarrow \text{Re}(\omega_{1,2}) = \zeta < 0$, **stabilní ohnisko**, $B = B_C \Rightarrow \zeta = 0$, **střed**
- II. $B > B_C \Rightarrow \text{Re}(\omega_{1,2}) = \zeta > 0$ **nestabilní ohnisko**
- III. $B < B_2$, $\omega_1 < 0, \omega_2 < 0$ **stabilní uzel**
- IV. $B < B_m$, $\omega_1 > 0, \omega_2 > 0$ **nestabilní uzel**
- V. $B > B_m$, $\omega_1 > 0, \omega_2 < 0$ **sedlo**

Je třeba ale mít na paměti, že uvedené závislosti platí **jen a jen v těsném okolí stacionárního stavu a o chování systému mimo toto okolí nemáme žádné informace**. Numerickým řešením bylo zjištěno, že v případě nestabilního uzlu se vytvoří **limitní cyklus**. Z provedené analýzy je jasné, že o chování systému rozhoduje **nastavitelná velikost koncentrace látky B**. Tento model tedy popisuje složité chování systému, šíření koncentračních vln, jak bylo dokázáno numerickým řešením parciálních diferenciálních rovnic a ve světě si získal zasloužený ohlas a uznání.

7.2 Kinetika enzymů

Tento model byl zpracován Michaelisem a Mentenovou již v roce 1913 a je stále používán, protože byl mnohokrát experimentálně potvrzen a v enzymové kinetice je široce využíván. Enzymy působí jako katalyzátory a to často jako naprosto selektivní katalyzátory při reakci proteinů a v živých systémech jsou naprosto nezastupitelné. Autoři navrhli poměrně jednoduché reakční schéma:



C_1 - nějaký substrát

C_2 - enzym

C_3 - aktivovaný komplex

C_4 – produkt

Pro uvedené látky můžeme psát diferenciálně-kinetické rovnice:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 + k_{-1} \cdot C_3 + J(C_1), \quad \text{kde } J(C_1) \text{ je přítok látky } C_1 \text{ do systému}$$

$$\frac{dC_2}{dt} = -k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 + k_2 \cdot C_3 + k_{-1} \cdot C_3$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 - k_2 \cdot C_3 - k_{-1} \cdot C_3; \quad \frac{dC_4}{dt} = k_2 \cdot C_3$$

$$\frac{dC_2}{dt} + \frac{dC_3}{dt} = 0 \Rightarrow dC_2 + dC_3 = 0 \Rightarrow C_2 + C_3 = C_0 \text{ (konstanta)} \Rightarrow C_2 = C_0 - C_3$$

A po dosazení se získá rovnice:

$$\frac{dC_3}{dt} = k_1 \cdot C_1 \cdot C_0 - C_3 \cdot (k_1 \cdot C_1 + k_{-1} + k_2) \quad \text{a u tohoto komplexu autoři předpokládají, že je ve}$$

stacionárním stavu $\Rightarrow dC_3/dt = 0 \Rightarrow k_1 \cdot C_1 \cdot C_0 - C_3 \cdot (k_1 \cdot C_1 + k_{-1} + k_2) = 0$

$$C_3 = \frac{C_1 \cdot C_0}{C_1 + K_M} \quad \text{kde } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \text{ je Michaelisova konstanta}$$

Potom pro substrát C_1 platí:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 \cdot C_1 \cdot C_0 + C_3 \cdot (k_1 \cdot C_1 + k_{-1}) + J(C_1) \quad \text{a po dosazení za } C_3, K_M \text{ a úpravě dostaneme}$$

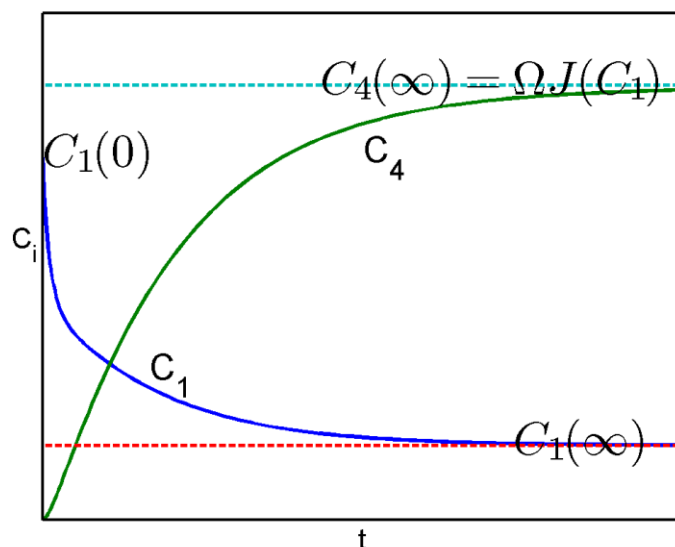
$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{k_2 \cdot C_0 \cdot C_1}{C_1 + K_M} + J(C_1); \quad \text{pokud se nepřihlédne k neznámému členu } J(C_1) \text{ je rovnice snadno}$$

integrovatelná. Z výrazu je jasné, že koncentrace substrátu C_1 s časem klesá ($dC_1/dt < 0$).

$$\int_{C_1(0)}^{C_1(t)} \frac{C_1 + K_M}{C_1} dC_1 = -k_2 \cdot C_0 \cdot \int_0^t dt \Rightarrow C_1 - C_1^0 + K_M \cdot \ln \frac{C_1}{C_1^0} = -k_2 \cdot C_0 \cdot t, \quad \text{takže pro } C_1 \text{ se získá}$$

$$\text{transcendentní rovnice: } C_1 + K_M \ln C_1 = C_1^0 + K_M \cdot \ln C_1^0 - k_2 \cdot C_0 \cdot t$$

Z experimentů bylo ale známo, že koncentrace C_1 neklesne až na nulu, ale pouze na jistou konstantní hodnotu, jak je vidět na obr. č. 29.



Obr. 29

To bylo vysvětleno tak, že u rovnice $\frac{dC_1}{dt} = -\frac{k_2 \cdot C_0 \cdot C_1}{C_1 + K_M} + J(C_1)$ je pro větší hodnoty času

$$\text{uvažováno, že } C_1 = \text{konst.} \Rightarrow J(C_1) = \frac{k_2 \cdot C_0 \cdot C_1}{C_1 + K_M} \Rightarrow C_1 = \frac{J(C_1) \cdot K_M}{k_2 \cdot C_0 - J(C_1)}$$

Pro koncový produkt C_4 platí $\frac{dC_4}{dt} = k_2 \cdot C_3 = k_2 \cdot \frac{C_0 \cdot C_1}{C_1 + K_M}$; pokud, pro větší hodnoty času, budeme

předpokládat konstantnost C_1 , pak pro C_4 po integraci získáme výraz $C_4 = k_2 \cdot \frac{C_0 \cdot C_1}{C_1 + K_M} \cdot t$ což je

v podstatě rovnice přímky. Jelikož ale ve většině případů je tento produkt (v živých organismech) zase spotřebováván, pak dosahuje též ustálené koncentrace. Matematicky je tento fakt vyjádřen jako

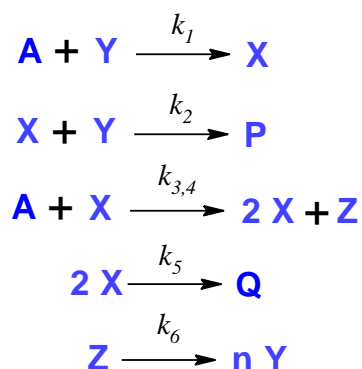
$$\frac{dC_4}{dt} = k_2 \cdot \frac{C_0 \cdot C_1}{C_1 + K_M} - \frac{C_4}{\Omega} \quad \text{kde } \Omega \text{ představuje odpor prostředí proti spotřebě/odtoku produktu } C_4.$$

Pokud C_4 dosáhne ustálené koncentrace, pak $\frac{dC_4}{dt} = 0 \Rightarrow C_4 = k_2 \cdot \Omega \cdot \frac{C_0 \cdot C_1}{C_1 + K_M}$ a po dosazení za C_1

a úpravě pak $C_4 = \Omega \cdot J(C_1)$ - saturovaná hodnota produktu C_4 .

7.3 Oregonator

Jedná se o velice komplikovaný model, který obsahuje tři časově proměnné veličiny a byl vytvořen R.J. Fieldem a R.M. Noyesem na oregonské universitě ve snaze matematicky popsat Bélousov-Žabotinského reakce. Skládá se z pěti kroků a neobsahuje trimolekulární reakce.



Kde: $X = [\text{HBrO}_2]$, $Y = [\text{Br}^-]$, $Z = 2.[\text{Ce}^{4+}]$ a tyto veličiny jsou funkcemi času. Koncentrace látek A , P , Q jsou udržovány na konstantních hodnotách. Všechny rychlostní konstanty, kromě k_6 byly získány z experimentů a jsou známé; ν – je stechiometrický koeficient a stejně jako k_6 je považován za nastavitelný parametr. Pro $X(t)$, $Y(t)$ a $Z(t)$ lze tedy psát diferenciálně kinetické rovnice:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot Y - k_2 \cdot X \cdot Y + k_{3,4} \cdot A \cdot X - k_5 \cdot X^2$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1 \cdot A \cdot Y - k_2 \cdot X \cdot Y + \nu \cdot k_6 \cdot Z;$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_{3,4} \cdot A \cdot X - k_6 \cdot Z$$

Jedná se o **systém nelineárních diferenciálních rovnic**, bez uvažování difuze.

Vhodnými substitucemi převedli autoři systém diferenciálních rovnic na rovnice **bezrozměrné**, ve formě:

$$\frac{dx}{d\tau} = s \cdot (y - x \cdot y + x - qx^2) = F(x, y, z)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{1}{s} \cdot (-y - x \cdot y + z \cdot \nu) = Q(x, y, z)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = w \cdot (x - z) = P(x, y, z) \quad s, q, w \text{ jsou konstanty}$$

Získané rovnice jsou opět nelineární, takže je nelze analyticky řešit. Jedná se o otevřený systém, v němž lze očekávat stacionární stav. V tomto stavu ovšem se uvedené rovnice musejí rovnat nule. Řešením se získá:

$$x^S = z^S \quad \text{a} \quad y^S = \frac{\nu \cdot x^S}{1 + x^S}, \quad (\text{kde } x^S \text{ je dost komplikovaný výraz})$$

a reakční trajektorie se nyní již nepohybují v rovině jako v případě dvou proměnných, ale v prostoru, okolo tohoto stacionárního stavu/singulárního bodu. Nás opět bude zajímat řešení diferenciálních rovnic v **těsném okolí stacionárního stavu** a proto rovnice opět linearizujeme rozvojem do Taylorových řad v okolí singulárního bodu. Takže pro funkci $F(x,y,z)$ platí:

$$F(x, y, z) = F(S) + \left[\frac{\partial F(S)}{\partial x} \cdot (x - x^S) + \frac{\partial F(S)}{\partial y} \cdot (y - y^S) + \frac{\partial F(S)}{\partial z} \cdot (z - z^S) \right]$$

kdy (S) znamená stacionární stav. Opět budeme uvažovat: $x - x^S = \bar{x} \rightarrow 0$, $y - y^S = \bar{y} \rightarrow 0$, $z - z^S = \bar{z} \rightarrow 0$, takže vyšší mocniny $(x - x^S)$, $(y - y^S)$ a $(z - z^S)$ v Taylorově řadě se rovnají nule. Stejným způsobem rozvedeme i funkce $Q(x,y,z)$ a $P(x,y,z)$. Takže získáme:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = s \cdot (-y + 1 - 2q \cdot x) \Rightarrow \frac{\partial F(S)}{\partial x} = s \cdot (1 - y^S - 2q \cdot x^S)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = s \cdot (1-x) \Rightarrow \frac{\partial F(S)}{\partial y} = s \cdot (1-x^S)$$

$$\frac{\partial F}{\partial z} = 0 \Rightarrow \frac{\partial F(S)}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{1}{s} \cdot (-y) \Rightarrow \frac{\partial Q(S)}{\partial x} = -\frac{y^S}{s}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial y} = \frac{1}{s} \cdot (-1-x) \Rightarrow \frac{\partial Q(S)}{\partial y} = -\frac{1+x^S}{s}$$

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{v}{s} \Rightarrow \frac{\partial Q(S)}{\partial z} = \frac{v}{s}$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = w \Rightarrow \frac{\partial P(S)}{\partial x} = w$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \Rightarrow \frac{\partial P(S)}{\partial y} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -w \Rightarrow \frac{\partial P(S)}{\partial z} = -w$$

Po dosazení za $x = x^S + \bar{x}$, $y = y^S + \bar{y}$ a $z = z^S + \bar{z}$ získáme **lineární diferenciální rovnice**:

$$\frac{d\bar{x}}{d\tau} = s \cdot (1 - y^S - 2q \cdot x^S) \cdot \bar{x} + s \cdot (1 - x^S) \cdot \bar{y} + 0 \cdot \bar{z}$$

$$\frac{d\bar{y}}{d\tau} = -\frac{y^S}{s} \cdot \bar{x} - \frac{1+x^S}{s} \cdot \bar{y} + \frac{v}{s} \cdot \bar{z}$$

$$\frac{d\bar{z}}{d\tau} = w \cdot \bar{x} + 0 \cdot \bar{y} - w \cdot \bar{z}$$

Pro větší přehled zavedeme nové veličiny (v maticovém zápisu):

$$a_{11} = s \cdot (1 - y^S - 2q \cdot x^S); \quad a_{12} = s \cdot (1 - x^S); \quad a_{13} = 0$$

$$a_{21} = -\frac{y^S}{s}; \quad a_{22} = -\frac{1+x^S}{s}; \quad a_{23} = \frac{v}{s}$$

$$a_{31} = w; \quad a_{32} = 0; \quad a_{33} = -w$$

Takže získáme lineární diferenciální rovnice v novém, jednodušším zápisu:

$$\frac{d\bar{x}}{d\tau} = a_{11} \cdot \bar{x} + a_{12} \cdot \bar{y} + a_{13} \cdot \bar{z}$$

$$\frac{d\bar{y}}{d\tau} = a_{21} \cdot \bar{x} + a_{22} \cdot \bar{y} + a_{23} \cdot \bar{z}$$

$$\frac{d\bar{z}}{d\tau} = a_{31} \cdot \bar{x} + a_{32} \cdot \bar{y} + a_{33} \cdot \bar{z}$$

Je jasné, že řešením tohoto systému rovnic budou opět exponenciální funkce:

$$\bar{x} = x_0 \cdot \exp(\omega\tau); \quad \bar{y} = y_0 \cdot \exp(\omega\tau); \quad \bar{z} = z_0 \cdot \exp(\omega\tau) \quad \text{kde } x_0, y_0, z_0 \text{ jsou konstanty}$$

Hodnotu ω získáme opět dosazením navrženého řešení do uvedených diferenciálních rovnic:

$$\omega \cdot x_0 \cdot \exp(\omega \tau) = a_{11} \cdot x_0 \cdot \exp(\omega \tau) + a_{12} \cdot y_0 \cdot \exp(\omega \tau) + a_{13} \cdot z_0 \cdot \exp(\omega \tau)$$

$$\omega \cdot y_0 \cdot \exp(\omega \tau) = a_{21} \cdot x_0 \cdot \exp(\omega \tau) + a_{22} \cdot y_0 \cdot \exp(\omega \tau) + a_{23} \cdot z_0 \cdot \exp(\omega \tau)$$

$$\omega \cdot z_0 \cdot \exp(\omega \tau) = a_{31} \cdot x_0 \cdot \exp(\omega \tau) + a_{32} \cdot y_0 \cdot \exp(\omega \tau) + a_{33} \cdot z_0 \cdot \exp(\omega \tau)$$

A po úpravě:

$$(a_{11} - \omega) \cdot x_0 + a_{12} \cdot y_0 + a_{13} \cdot z_0 = 0$$

$$a_{21} \cdot x_0 + (a_{22} - \omega) \cdot y_0 + a_{23} \cdot z_0 = 0$$

$$a_{31} \cdot x_0 + a_{32} \cdot y_0 + (a_{33} - \omega) \cdot z_0 = 0$$

Tyto algebraické rovnice jsou často vyjádřeny ve výhodnějším maticovém zápisu jako

$$\begin{pmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \omega & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = 0$$

Z pravidel maticové algebry plyne, že alespoň jedna matice musí být **singulární**, tedy její determinant se musí rovnat **nule**. Takže musí platit:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \omega & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} - \omega & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \omega \end{vmatrix} = 0$$

Po rozvinutí determinantu a úpravě se pro ω získá algebraická rovnice třetího stupně – **charakteristická rovnice**

$$\omega^3 + \alpha \omega^2 + \beta \omega + \gamma = 0$$

kde α , β a γ jsou komplikované výrazy v a_{ij} . Rovnice třetího stupně má ovšem tři kořeny a v podstatě mohou nastat dva základní případy:

1. $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ - jsou reálné
2. ω_1 - reálný, ω_2 a ω_3 - komplexně sdružené kořeny, tedy $\omega_2 = \zeta + i\eta$, $\omega_3 = \zeta - i\eta$

Obecně tedy pro **řešení v jen a jen v těsném okolí singulárního bodu** můžeme psát:

$$x = x^S + C_1 \cdot \exp(\omega_1 \tau) + C_2 \cdot \exp(\omega_2 \tau) + C_3 \cdot \exp(\omega_3 \tau)$$

$$y = y^S + D_1 \cdot \exp(\omega_1 \tau) + D_2 \cdot \exp(\omega_2 \tau) + D_3 \cdot \exp(\omega_3 \tau)$$

$$z = z^S + B_1 \cdot \exp(\omega_1 \tau) + B_2 \cdot \exp(\omega_2 \tau) + B_3 \cdot \exp(\omega_3 \tau)$$

kde B_i , C_i a D_i jsou integrační konstanty.

Detailní řešení pro různé hodnoty ω , jako v případě Brusselatoru, nebudeme provádět, protože je zde nejméně 30 různých možností a lze říci, že tato řešení přímo „botnají“ a přesahují rámec těchto učebních textů. Ovšem podobně jako v případě Brusselatoru může singulární bod být:

Uzel (N) - stabilní, nestabilní, stelární

Ohnisko (F) - stabilní, nestabilní

Střed (C) – je stabilní

Sedlo (S) - je nestabilní.

Řešením **nelineárních diferenciálních rovnic** autoři zjistili, že v systému dochází k vytvoření **stabilního limitního cyklu** a to dle hodnoty ν , pokud se jeho hodnota pohybuje v intervalu $\langle 0,50; 2,41 \rangle$

8 EKO-SYSTÉMY

V této kapitole se budeme snažit popsat chování biologických systémů (eko-systémy), to znamená jejich růst, pokles (zánik) a vzájemnou interakci pomocí aparátu chemické kinetiky. V podstatě se jedná o studium tak zvaných disipativních (vysoce uspořádaných) struktur a systémů, u kterých se uvažují autokatalytické děje, které často hrají rozhodující úlohu. Nejdříve je nutné odvodit rychlostní rovnice popisující interakce uvnitř systému a též rovnice popisující interakci okolí s studovaným systémem. Při studiu dynamických procesů uvnitř systému musíme zpravidla uvažovat 3 různé typy procesů.

- 1) **Procesy s genetickým původem:** Protože studované jednotky systému jsou živí tvorové (kolonie bakterií, společenský hmyz), pak ovšem dochází s frekvencí k_1 k jejich reprodukci a s frekvencí k_2 k jejich úhynu. Dále zde hrají velkou roli **mutace**, kdy občas, ale nevyhnutelně, dochází k tvorbě druhově nových jednotek, které pak následně mohou změnit podstatu původního systému – například ho zlikvidovat. Tyto mutace – jedná se o genovou variaci, jsou zcela náhodné a probíhají v nepředvídatelném směru.
- 2) **Procesy zahrnující konkurenci:** Nejčastěji jsou tyto procesy vyvolávané nedostatkem surovin nutných pro růst a přežití systému, tedy „potravin“. Potom růst jistého organismu probíhá na účet organismů jiných. Právě tato omezenost zdrojů, v přírodě zcela obvyklá, má za následek **saturaci** růstu. Tato konkurence může být typu: kořist – různé typy dravců; různé typy mravenců, krysa – potkan. Je zajímavé, že ve městech zřejmě potkan vyhubil krysy, protože má větší natalitu a je větší a silnější. Po matematické stránce ale, všechny typy konkurence představují nelineární člen v diferenciálních rovnicích.
- 3) **Řídící procesy:** Tyto procesy zajišťují koordinaci činností systému v prostoru a času. Často se jedná o zpětné vazby a to velmi složité, které řídí a to ať již přímo nebo nepřímo růst požadované části populace nebo její přesun – tedy děje naprosto nutné pro přežití systému. Jako příklad lze uvést tvorbu „vojáků“ v mraveništi nebo termišti. Příkladem přímo neuvěřitelně dokonalé koordinace přesunu systému je případ motolice jaterní. Jedná se o drobnohledné živočichy, které parazitují v játrech ovcí a mohou ohrozit celý chov. K jejich rozmnožení ale může docházet jen venku na trávě, takže se musí dostat z ovce ven. „Prodifundují“ tedy do žaludečního traktu ovce, což může být ale problém z hlediska pH, protože pH v játrech a zažívacím traktu ovce může být dost různé, a s trusem se dostanou ven. Tam dojde k jejich rozmnožení, původní generace zahyne, ale nová generace se potřebuje dostat zase do ovce. Napadne tedy okolo pobíhající mravenec, dostane se do jejich mozku a způsobí, že mravenec vyšplhá na nejvyšší stéblo trávy v jeho okolí, tam se zakousne a paralyzován tam zůstává viset. A to je již velká pravděpodobnost, že ho ovce spase. Potom z zažívacího traktu ovce „prodifunduje“ do jejích jater. Kruh je uzavřen.
- 4) **Komunikační procesy:** Body 1 – 3 v podstatě popisují procesy/děje probíhající v jistém omezeném objemu systému. Je ale nutno respektovat skutečnost, že jednotliví členové populace (nebo celé populace) komunikují mezi sebou a to často i na dost velké vzdálenosti. Většinou se jedná o chemickou komunikaci, například feromony, které si jako komunikační prostředek vytvořil hmyz. Jako příklad lze uvést sarančata, která se soustředí v jistém místě a nemají křídla. Vydávají jistý zápach-feromony, jehož intenzita s rostoucím počtem jedinců roste a nakonec způsobí, že další generace již křídla má. Podobně termity při stavbě termišť

vydávají jistý zápach, jeho intenzita opět roste s počtem termitů a láká další termity nesoucí stavební materiál na toto místo.

Nyní začneme studovat a matematicky popisovat procesy probíhající uvnitř eko-systémů

8.1 Triviální model

Budeme studovat systém, společenství, který se skládá ze stejného druhu a počet jeho jedinců je X . Mají k dispozici konstantní množství potravy A . Potom pro jejich reprodukci lze navrhnout vztah:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{růst}} = k_1 \cdot X \cdot A \quad \text{a} \quad \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{úbytek}} = -k_2 \cdot X \quad \text{a celkově} \quad \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{celk}} = k_1 \cdot A \cdot X - k_2 \cdot X$$

kde k_1 odpovídá frekvenci jejich zrodu a k_2 frekvenci jejich úhynu. Po chemické stránce se jedná o reakce $A + X \longrightarrow 2X$ (rychlostní konstanta k_1), $X \longrightarrow P$ (rychlostní konstanta k_2)

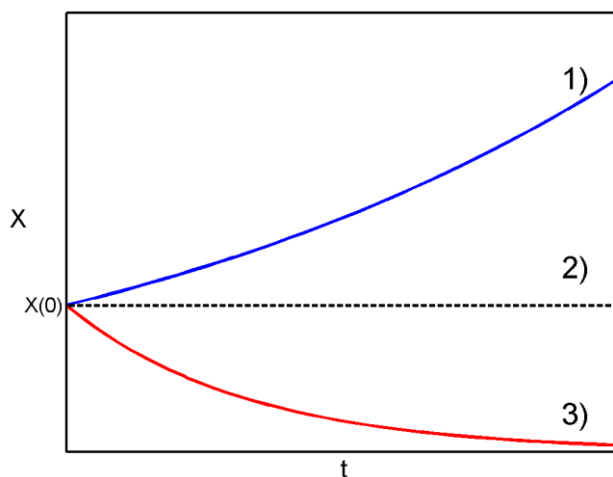
Jedná se diferenciální rovnici, kterou lze snadno řešit:

$$\frac{dX}{X} = (k_1 \cdot A - k_2) \cdot dt \Rightarrow \int_{X(0)}^X \frac{dX}{X} = (k_1 \cdot A - k_2) \cdot \int_0^t dt \Rightarrow X = X_0 \cdot e^{(k_1 \cdot A - k_2) t}$$

Závislost X oproti t je určena exponentem $(k_1 \cdot A - k_2)$, kdy:

- 1) $k_1 \cdot A - k_2 > 0 \Rightarrow X$ s časem neomezeně roste – např. populační záplava králíků v Austrálii
- 2) $k_1 \cdot A - k_2 = 0 \Rightarrow X = X_0$, tj. počátečnímu množství; tento stav je ale dlouhodobě neudržitelný. Stačí nepatrná změna ve velikosti rychlostních konstant nebo množství potravy A (tyto změny jsou v přírodě naprosto jisté) a tato populace buď bude růst nebo vymizí.
- 3) $k_1 \cdot A - k_2 < 0 \Rightarrow X$ s rostoucím časem bude klesat do nuly, to znamená, že uvedená populace díky nedostatku potravy a nepříznivému poměru frekvencí zrodu a úhynu vymizí. Což je v přírodě zřejmě velmi obvyklý jev.

Uvedené závislosti jsou na obr. č. 30.



Obr. 30

8.2 Verhulstův model

Opět budeme předpokládat jeden druh, počet jedinců je X , ale množství potravy A již není konstantní, ale dochází k její recyklaci. Jedná se o organickou látku, která může být vytvářena i z uhynulých jedinců sledovaného druhu. Takže pro potravu lze psát:

$-\frac{dA}{dt} = k_1 \cdot A \cdot X$ je úbytek potravy daný spotřebou a $\frac{dA}{dt} = k_2 \cdot X$ je růst množství potravy daný

úhynem našeho druhu. Potom pro celkovou změnu látky A:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 \cdot A \cdot X + k_2 \cdot X \text{ a pro reprodukci studovaného druhu } \frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot X - k_2 \cdot X$$

Z uvedených vztahů plyne, že $dA + dX = 0 \Rightarrow A + X = C$ (konstanta). Takže pro reprodukci platí

$$\boxed{\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot X \cdot (C - X) - k_2 \cdot X} \quad \text{což je Verhulstova rovnice logistického růstu}$$

Jedná se o velice úspěšnou rovnici, která byla mnohými autory využita při popisu populačních trendů. Výraz $(C - X)$ je tak zvaný **saturační člen**. Protože sledovaný systém je složen z živých jedinců, pak nutně musí být otevřený, takže lze očekávat vytvoření stacionárního stavu, kdy platí

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)^s = k_1 \cdot X^s \cdot (C - X^s) - k_2 \cdot X^s = 0 \Rightarrow X^s = C - \frac{k_2}{k_1}; \text{ druhé řešení } X^s = 0 \text{ není zajímavé.}$$

Takže naši rovnici lze přepsat ve formě: $\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot X \cdot (X^s - X)$ a lze ji snadno integrovat

$$\int_{X(0)}^X \frac{dX}{X \cdot (X^s - X)} = k_1 \cdot \int_0^t dt; \text{ integrál na levé straně rovnice lze snadno rozložit na parciální zlomky}$$

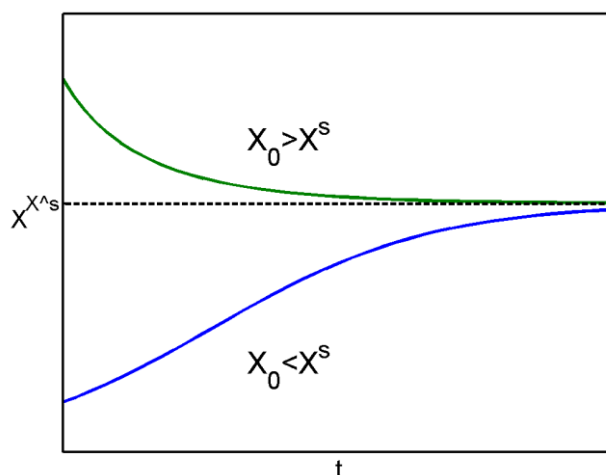
$$\frac{1}{X \cdot (X^s - X)} = \frac{1}{X^s} \cdot \left(\frac{1}{X} + \frac{1}{X^s - X} \right); \quad \text{takže} \quad k_1 \cdot t = \frac{1}{X^s} \cdot \left[\ln \frac{X}{X^s - X} \right]_{X(0)}^X$$

$$k_1 X^s \cdot t = \ln \left[\frac{X}{X^s - X} \cdot \frac{X^s - X_0}{X_0} \right], \quad \text{po úpravě získáme}$$

$$\boxed{X = \frac{X^s \cdot \frac{X_0}{X^s - X_0} \cdot \exp(k_1 \cdot X^s \cdot t)}{1 + \frac{X_0}{X^s - X_0} \cdot \exp(k_1 \cdot X^s \cdot t)}}$$

Pro $X^s - X_0 > 0$ pak $\lim_{t \rightarrow \infty} X(t) = X^s$ $X^s - X_0 < 0$ pak $\lim_{t \rightarrow \infty} X(t) = X^s$

takže řešení je asymptoticky stabilní a jeho průběh je znázorněn na obr. č. 31



Obr. 31

V případě více interagujících druhů ve společenství se Verhulstova rovnice dost komplikuje na tvar:

$$\frac{dX_i}{dt} = k_i^1 \cdot X_i \cdot (C - \sum \beta_{ij} \cdot X_j) - k_i^2 \cdot X_i - F_C(X_j) + F_R(X_j) + F_M(X_i, X_j) \quad \text{kde}$$

F_C je funkce popisující konkurenci v systému

F_R je funkce popisující regulaci/řízení

F_M je funkce popisující migraci nebo obecně pohyb populace

k_i^1 je frekvence zrodu druhu i

k_i^2 je frekvence úhynu druhu i

β_{ij} je potravinový překryv mezi jednotlivými druhy (bude zpracováno později)

8.3 Evoluce eko-systémů/mutace

Při studiu evoluce eko-systémů, tedy živých společenství, je nutno uvažovat 4 faktory:

- 1) Reprodukce jedinců jistého/jistých druhů
- 2) Selekcí řízenou/ovlivňovanou konkurencí
- 3) Vliv mutantů a mutací
- 4) Vliv zpětné vazby

Darwinismus předpokládá, že mutace je založena na náhodné a nepředvídatelné genetické změně. V systému/společenství jistého druhu, například mravenců nebo termitů se náhle objeví nový druh a to díky náhodnému působení nějakého, často neznámého, faktoru. Budeme předpokládat, že původní systém se dostal v čase t_1 do stacionárního stavu. Z matematického hlediska je možné tohoto stavu dosáhnout až v nekonečném čase. Ovšem v reálné situaci je možné předpokládat, že tohoto stavu je **prakticky** dosaženo právě v čase t_1 . V tomto čase se ale v systému již vytvořilo dost značné množství mutantů Y a to v množství C_1 . Musíme předpokládat značné množství, protože používané rovnice chemické kinetiky jsou odvozeny a platné pouze pro makromnožství. Za předpokladu omezeného množství surovin (potravin) lze pro původní populaci použít rozšířenou Verhulstovu rovnici (platí pro $t \geq t_1$)

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot X \cdot (N_1 - X - \beta \cdot Y) - d_1 \cdot X \quad \text{a pro mutanty:} \quad \frac{dY}{dt} = k_2 \cdot Y \cdot (N_2 - Y - \beta \cdot X) - d_2 \cdot Y$$

kde: k_i je rychlost/frekvence jejich reprodukce

X a Y je počet původní populace a počet mutantů

d_i je rychlost/frekvence jejich úhynu

β je faktor potravinového překryvu mezi druhy X a Y . $0 \leq \beta \leq 1$; pokud $\beta = 0$, pak každá populace používá naprosto jiný druh potravin, pokud $\beta = 1$, pak obě populace používají naprosto stejný druh potravin. Lze předpokládat, že ve většině případů: $0 < \beta < 1$

N_1 a N_2 jsou konstanty, kdy $N_1 = A + X$ a $N_2 = A + Y$

Získané diferenciální rovnice pro původní populaci a pro mutanty jsou ovšem nelineární, takže je nelze analyticky řešit. Sledovaný systém je ale otevřený, takže lze očekávat vytvoření stacionárního stavu/stavů. Pak bude platit:

$$X^S \cdot [k_1 \cdot (N_1 - X^S - \beta \cdot Y^S) - d_1] = 0 \quad \text{a} \quad Y^S \cdot [k_2 \cdot (N_2 - Y^S - \beta \cdot X^S) - d_2] = 0$$

Z různých možností vybereme dva stacionární stavy: $X_1^S = N_1 - \frac{d_1}{k_1}$; $Y_1^S = 0$

$$X_2^S = 0; \quad Y_2^S = N_2 - \frac{d_2}{k_2}$$

Nelineární diferenciální rovnice linearizujeme v okolí prvního stacionárního stavu.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot N_1 \cdot X - k_1 \cdot X^2 - k_1 \cdot \beta \cdot X \cdot Y - d_1 \cdot X = F(X, Y)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 \cdot N_2 \cdot Y - k_2 \cdot Y^2 - k_2 \cdot \beta \cdot X \cdot Y - d_2 \cdot Y = Q(X, Y)$$

rovnice ovšem platí jen pro $t \geq t_1$

a obě funkce rozvineme do Taylorovy řady v okolí prvního stacionárního stavu $X^S = N_1 - \frac{d_1}{k_1}; Y^S = 0$

$$\frac{\partial F}{\partial X} = k_1 \cdot N_1 - 2k_1 \cdot X - k_1 \cdot \beta \cdot Y - d_1 \Rightarrow \frac{\partial F(S, S)}{\partial X} = k_1 \cdot (N_1 - \frac{d_1}{k_1} - 2X^S) = -k_1 \cdot X^S$$

$$\frac{\partial F}{\partial Y} = -k_1 \cdot \beta \cdot X \Rightarrow \frac{\partial F(S, S)}{\partial Y} = -k_1 \cdot \beta \cdot X^S$$

$$\frac{\partial Q}{\partial X} = -k_2 \cdot \beta \cdot Y \Rightarrow \frac{\partial Q(S, S)}{\partial X} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial Y} = k_2 \cdot N_2 - 2k_2 \cdot Y - k_2 \cdot \beta \cdot X - d_2 \Rightarrow \frac{\partial Q(S, S)}{\partial Y} = k_2 \cdot (N_2 - \frac{d_2}{k_2}) - k_2 \cdot \beta \cdot X^S = k_2 \cdot Y_2^S - k_2 \cdot \beta \cdot X_1^S$$

Opět platí, že $X - X^S = \bar{x} \rightarrow 0$ a $Y - Y^S = \bar{y} \rightarrow 0$ a

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\partial F(S, S)}{\partial X} \cdot \bar{x} + \frac{\partial F(S, S)}{\partial Y} \cdot \bar{y} \quad \frac{d\bar{y}}{dt} = \frac{\partial Q(S, S)}{\partial X} \cdot \bar{x} + \frac{\partial Q(S, S)}{\partial Y} \cdot \bar{y} \quad \text{takže po dosazení}$$

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -k_1 \cdot X_1^S \cdot \bar{x} - k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot \bar{y} \quad \frac{d\bar{y}}{dt} = 0 \cdot \bar{x} + [k_2 \cdot Y_2^S - k_2 \cdot \beta \cdot X_1^S] \cdot \bar{y}$$

Druhou rovnici lze snadno integrovat: $\int_{C(1)}^{\bar{y}} \frac{d\bar{y}}{\bar{y}} = (k_2 \cdot Y_2^S - k_2 \cdot \beta \cdot X_1^S) \cdot \int_{t(1)}^t dt \Rightarrow$

$$\bar{y} = C_1 \cdot \exp[k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot (t - t_1)]$$

U mutantů jsme předpokládali, že v čase t_1 je již v systému (poněkud záhadně) jejich množství C_1 a protože $Y - Y_1^S = \bar{y} = C_1$, protože $Y_1^S = 0$

O chování mutantů rozhoduje člen $k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S)$:

$$1) Y_2^S - \beta \cdot X_1^S = 0 \Rightarrow Y_2^S = \beta \cdot X_1^S \Rightarrow N_2 - \frac{d_2}{k_2} = \beta \cdot (N_1 - \frac{d_1}{k_1}) \Rightarrow \bar{y} = Y = C_1 \text{ a množství mutantů}$$

se s časem nebude měnit. Tento stav je ovšem v přírodě jen stěží udržitelný, protože hodnoty $N_1, N_2, \beta, k_1, k_2, d_1, d_2$ nutně podléhají fluktuacím a budou se měnit.

$$2) Y_2^S - \beta \cdot X_1^S < 0 \Rightarrow \text{populace mutantů s rostoucím časem vyhyne}$$

$$3) Y_2^S - \beta \cdot X_1^S > 0 \Rightarrow \text{populace mutantů bude exponenciálně růst.}$$

Zde je ovšem problém. Řešení lineárních rovnic poskytuje informace **jen pro bezprostřední okolí stacionárního stavu; na tomto předpokladu bylo řešení postaveno**. Numerickým řešením **původních nelineárních rovnic** bylo ale zjištěno, že v řadě případů – pro jisté hodnoty N_i, k_i, d_i a β , jsou získané funkce značně podobné funkcím, získaným z linearizovaného řešení. Na tomto,

poněkud nejistém předpokladu, budeme tedy zobecňovat získané výsledky i na případy vzdálené od stacionárního stavu.

Rovnice pro původní populaci je ovšem komplikovanější. Po dosazení za \bar{y} se získá:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -k_1 \cdot X_1^S \cdot \bar{x} - k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot C_1 \cdot \exp[k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot (t - t_1)]$$

Jedná se o lineární diferenciální rovnici, kterou budeme řešit metodou variace konstanty. Takže:

$$\int \frac{d\bar{x}}{\bar{x}} = -k_1 \cdot X_1^S \cdot \int dt + \ln \gamma \Rightarrow \ln \bar{x} = -k_1 \cdot X_1^S \cdot t + \ln \gamma \Rightarrow \bar{x} = \gamma \cdot \exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot t)$$

kde γ by byla konstanta, pokud by v rovnici chyběl další člen, který je funkcí času. Tento člen ale v naší rovnici vystupuje a proto γ již není konstanta, ale je funkcí času $\gamma(t)$ - variace konstanty.

Naše řešení má potom tvar

$\bar{x} = \gamma(t) \cdot \exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot t)$; hodnotu $\gamma(t)$ určíme dosazením za \bar{x} do naší rovnice:

$$\frac{d\gamma}{dt} \cdot \exp \Omega t - k_1 \cdot X_1^S \cdot \gamma(t) \cdot \exp \Omega t = -k_1 \cdot X_1^S \cdot \gamma(t) \cdot \exp \Omega t - k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot C_1 \cdot \exp[k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot (t - t_1)]$$

kde $\Omega = -k_1 \cdot X_1^S$

$$d\gamma = -k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot C_1 \cdot \exp[-k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot t_1] \cdot \exp[(k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) + k_1 \cdot X_1^S) \cdot t] \cdot dt$$

$$\gamma = -k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot C_1 \cdot \exp[-k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot t_1] \int \exp[(k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) + k_1 \cdot X_1^S) \cdot t] \cdot dt + K$$

kde K je integrační konstanta

$$\gamma = -\frac{k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot C_1 \cdot \exp[-k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot t_1]}{k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) + k_1 \cdot X_1^S} \cdot \exp[k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) + k_1 \cdot X_1^S] \cdot t + K$$

$\bar{x} = \gamma(t) \cdot \exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot t) = (K + \Lambda) \cdot \exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot t)$, kde Λ je složitý výraz na pravé straně rovnice.

Integrační konstantu K určíme z podmínky, že pro $t = t_1$ je $X = X_1^S \Rightarrow \bar{x} = 0$

Po jednoduchých, ale pracných úpravách získáme vztah pro \bar{x}

$$\bar{x} = \frac{k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot C_1}{k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) + k_1 \cdot X_1^S} \cdot [\exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot (t - t_1)) - \exp(k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot (t - t_1))]]$$

$$\bar{y} = C_1 \cdot \exp[k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot (t - t_1)]$$

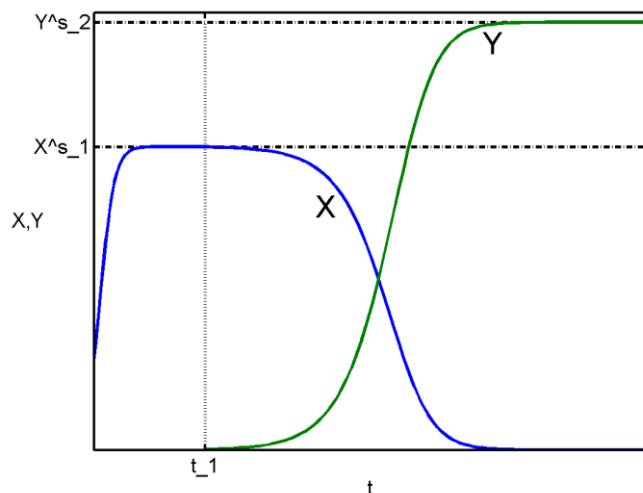
Tyto vztahy pro \bar{x} a \bar{y} platí **ovšem jen pro $t \geq t_1$** . Z uvedených vztahů je jasné, že rozhodující význam pro průběh závislostí \bar{x} a \bar{y} na čase má vztah $(Y_2^S - X_1^S \cdot \beta)$:

1) $(Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) > 0 \Rightarrow \bar{y}$ s časem neomezeně roste, ovšem za předpokladu, že naše řešení platí i pro oblasti vzdálené od stacionárního stavu; \bar{x} naopak s časem klesá, protože druhá exponenciála je větší než první a protože $X = X^S + \bar{x}$, pak v jistém čase $t = t_2$ původní populace X klesne do nuly, tedy vyhyne. Potom

$$X = X^S + \bar{x} = 0 \Rightarrow -X_1^S = \frac{k_1 \cdot \beta \cdot X_1^S \cdot C_1}{k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) + k_1 \cdot X_1^S} \cdot [\exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot (t_2 - t_1)) - \exp(k_2 \cdot (Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) \cdot (t_2 - t_1))]]$$

a pro konkrétní hodnoty veličin lze, sice pracně, čas t_2 vypočítat. Pro malé hodnoty X lze pro mutanty napsat Verhulstovu rovnici ve formě

$\frac{dY}{dt} = k_2 \cdot Y \cdot (N_2 - Y) - d_2 \cdot Y$, protože $X \rightarrow 0$; potom $Y_2^S = N_2 - \frac{d_2}{k_2}$; průběh možných časových závislostí je na obr. č. 32.



Obr. 32

Mutanti zlikvidují původní populaci X tak, že jí prostě „vyjí“. Jedná se jasný případ selekce způsobený konkurencí, podle Darwinovy teorie o přežití silnějšího. Pokud by $\beta = 0$, pak ovšem nedochází k žádné konkurenci v boji o potraviny. Původní populace a mutanti mají zcela jiný druh potravin a oba druhy se budou rozvíjet zcela nezávisle na sobě do svých stacionárních stavů.

2) $(Y_2^S - \beta \cdot X_1^S) < 0$; zavedeme substituci: $Y_2^S - \beta \cdot X_1^S = -\rho$ ($\rho > 0$) potom

$$X = X_1^S + \frac{k_1 \cdot X_1^S \cdot \beta \cdot C_1}{k_1 \cdot X_1^S - k_2 \cdot \rho} \left[\exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot (t - t_1)) - \exp(-k_2 \cdot \rho \cdot (t - t_1)) \right]$$

$$Y = Y_1^S + C_1 \cdot \exp(-k_2 \cdot \rho \cdot (t - t_1))$$

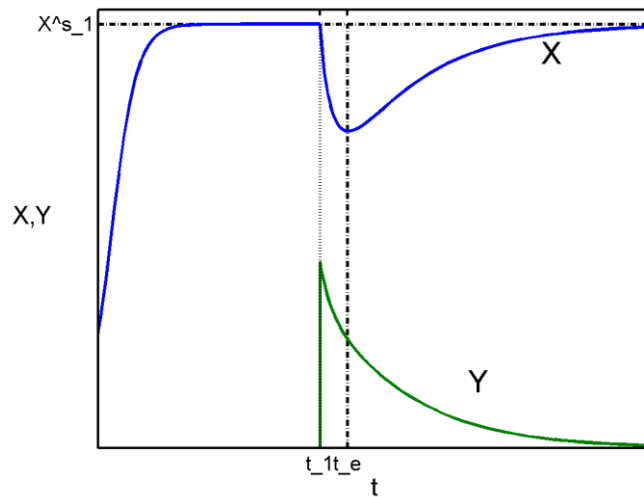
U populace X je jasné, že pro $t = t_1$ je $X = X_1^S$; ovšem s rostoucím časem obě exponenciely klesnou do nuly, takže $X =$ opět $X_1^S \Rightarrow$ funkce X prochází extrémem. Potom

$$\frac{dX}{dt} = \Psi \left[-k_1 \cdot X_1^S \cdot \exp(-k_1 \cdot X_1^S \cdot (t_e - t_1)) + k_2 \cdot \rho \cdot \exp(-k_2 \cdot \rho \cdot (t_e - t_1)) \right] = 0$$

kde Ψ je součinitel u hranaté závorky. Po jednoduché úpravě získáme

$$t_e = \frac{1}{k_1 \cdot X_1^S - k_2 \cdot \rho} \cdot \ln \frac{k_1 \cdot X_1^S}{k_2 \cdot \rho} + t_1$$

Z druhé derivace plyne, že tento extrém je minimum. Populace X tedy díky konkurenci mutantů projde jistou krizí, její počet při t_e klesne do minima, ale po překonání této krize se opět dostane do stacionárního stavu, jak je vidět na obr. č. 33. S populací mutantů to ale vypadá dost beznadějně a pokud $Y_1^S = 0$, pak zcela jistě vyhyne. Z uvedené analýzy plyne, že přežití obou populací je možné pouze při $\beta = 0$, tedy žádná společná potrava a obě populace se budou vyvíjet zcela nezávisle na sobě. Pokud ale $\beta = 1$, pak přežije jen ta populace, která bude mít příhodnější hodnoty N , k a d . V případě $0 < \beta < 1$ přežijí obě populace které si vzájemně konkurují.



Obr. 33

S populaci mutantů to vypadá špatně, akutně jim hrozí vyhynutí, ovšem v přírodě není nikdy nic definitivní. Je tedy možné, že starší kmene mutantů se sešli, posoudili situaci, zkontrolovali lineární i nelineární diferenciální rovnice a vymysleli vynikající trik – **dělbou práce**.

8.4 Dělbou práce

Podstata tohoto triku přírody je, že mutanti si rozdělí práce: jistá část – **dělníci (W)** – provádí údržbu kolonie (mraveniště, termiště), stará se a pečuje o potomky (kukly) atd., a přitom v potravinách konkuruje s původní populací X. Druhá část – **vojáci (S)** – má jediný úkol: napadat a likvidovat členy populace X. Další výhodou je, že vojáci nekonkurují v potravinách se svými dělníky. Budeme předpokládat, že v čase t_2 populace X dosahuje hodnoty X_1^S a mutanti se rozdělí na dělníky a vojáky. Potom za předpokladu platnosti Verhulstových rovnic a $\beta = 1$ bude platit:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot X \cdot (N_1 - X - W) - d_1 \cdot X - \rho \cdot X \cdot S$$

$$\frac{dW}{dt} = k_2 \cdot W \cdot (N_2 - W - X) - d_2 \cdot W$$

$$\frac{dS}{dt} = k_3 \cdot S \cdot X - d_3 \cdot S$$

kde: k_i - frekvence rození i-tého druhu
 d_i - frekvence úhynu i-tého druhu
 ρ - frekvence srážek/setkání mezi X a S

Uvedené diferenciální rovnice platí ovšem pro $t \geq t_2$

Protože dělníci W se musí starat i o kukly, pak ještě dodáme nutnou podmínku a to, pokud $W < W(\min)$, pak $k_3 \rightarrow 0$; při poklesu dělníků pod jistou minimální hodnotu již „nestíhají“ se starat o kukly a nebudou se tedy rodit vojáci.

System je otevřený a proto lze očekávat vytvoření stacionárního stavu/stavů. Potom platí:

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)^S = \left(\frac{dW}{dt}\right)^S = \left(\frac{dS}{dt}\right)^S = 0 \Rightarrow$$

$$X^S \cdot [k_1 \cdot (N_1 - X^S - W^S) - d_1 - \rho \cdot S^S] = 0$$

$$W^S \cdot [k_2 \cdot (N_2 - W^S - X^S) - d_2] = 0$$

$$S^S \cdot [k_3 \cdot X^S - d_3] = 0$$

Je zřejmé, že bude existovat celá řada možných stacionárních stavů a to až již stabilních nebo nestabilních.

8.4.1 Jednoduchý stacionární stav

Vybereme jednoduchý stacionární stav, kdy $X^S = N_1 - \frac{d_1}{k_1}$, $W^S = S^S = 0$ a budeme předpokládat,

že $N_1 - \frac{d_1}{k_1} > N_2 - \frac{d_2}{k_2}$. I když $\beta = 1$ (úplný překryv potravin), pak N_1 nemusí být stejné jako N_2 ,

protože např. druh X je více pohyblivý a získává potraviny z většího regionu.

Uvedený systém diferenciálních rovnic je ovšem nelineární, takže budeme muset opět linearizovat v okolí zvoleného singulárního bodu/stacionárního stavu.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot X \cdot (N_1 - X - W) - d_1 \cdot X - \rho \cdot X \cdot S = F(X, W, S)$$

$$\frac{dW}{dt} = k_2 \cdot W \cdot (N_2 - W - X) - d_2 \cdot W = Q(X, W, S)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_3 \cdot S \cdot X - d_3 \cdot S = P(X, W, S)$$

Všechny tři funkce rozvineme do Taylorovy řady v těsném okolí stacionárního stavu:

$$F(X, W, S) = F(S.S) + \frac{\partial F(S.S)}{\partial X} \cdot (X - X^S) + \frac{\partial F(S.S)}{\partial W} \cdot (W - W^S) + \frac{\partial F(S.S)}{\partial S} \cdot (S - S^S)$$

Stejně tak rozvineme i funkce $Q(X, W, S)$ a $P(X, W, S)$. Symbol (S.S) znamená stacionární stav. Opět budeme předpokládat, že $X - X^S = \bar{x} \rightarrow 0$; $W - W^S = \bar{w} \rightarrow 0$; $S - S^S = \bar{s} \rightarrow 0$, takže vyšší mocniny ($X - X^S$), ($W - W^S$) a ($S - S^S$) = 0

$$\frac{\partial F}{\partial X} = k_1 \cdot (N_1 - X - W) - k_1 \cdot X - d_1 - \rho \cdot S \Rightarrow \frac{\partial F(S.S)}{\partial X} = -k_1 \cdot X^S$$

$$\frac{\partial F}{\partial W} = -k_1 \cdot X \Rightarrow \frac{\partial F(S.S)}{\partial W} = -k_1 \cdot X^S$$

$$\frac{\partial F}{\partial S} = -\rho \cdot X \Rightarrow \frac{\partial F(S.S)}{\partial S} = -\rho \cdot X^S$$

$$\frac{\partial Q}{\partial X} = -k_2 \cdot W \Rightarrow \frac{\partial Q(S.S)}{\partial X} = -k_2 \cdot W^S = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial W} = k_2 \cdot (N_2 - W - X) - k_2 \cdot W - d_2 \Rightarrow \frac{\partial Q(S.S)}{\partial W} = k_2 \cdot (N_2 - \frac{d_2}{k_2}) - k_2 \cdot X^S$$

$$\frac{\partial Q}{\partial S} = 0 \Rightarrow \frac{\partial Q(S.S)}{\partial S} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial X} = k_3 \cdot S \Rightarrow \frac{\partial P(S,S)}{\partial X} = k_3 \cdot S^S = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial W} = 0 \Rightarrow \frac{\partial P(S,S)}{\partial W} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial S} = k_3 \cdot X - d_3 \Rightarrow \frac{\partial P(S,S)}{\partial S} = k_3 \cdot X^S - d_3$$

Protože $X = X^S + \bar{x}$; $W = 0 + \bar{w}$; $S = 0 + \bar{s} \Rightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{d\bar{x}}{dt}$; $\frac{dW}{dt} = \frac{d\bar{w}}{dt}$; $\frac{dS}{dt} = \frac{d\bar{s}}{dt}$, po dosazení do

linearizovaných dif. rovnic dostáváme:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \frac{\partial F(S,S)}{\partial X} \cdot \bar{x} + \frac{\partial F(S,S)}{\partial W} \cdot \bar{w} + \frac{\partial F(S,S)}{\partial S} \cdot \bar{s}$$

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = \frac{\partial Q(S,S)}{\partial X} \cdot \bar{x} + \frac{\partial Q(S,S)}{\partial W} \cdot \bar{w} + \frac{\partial Q(S,S)}{\partial S} \cdot \bar{s}$$

$$\frac{d\bar{s}}{dt} = \frac{\partial P(S,S)}{\partial X} \cdot \bar{x} + \frac{\partial P(S,S)}{\partial W} \cdot \bar{w} + \frac{\partial P(S,S)}{\partial S} \cdot \bar{s} \quad \text{a po dosazení za parciální derivace}$$

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -k_1 \cdot X^S \cdot \bar{x} - k_1 \cdot X^S \cdot \bar{w} - \rho \cdot X^S \cdot \bar{s}$$

$$\frac{d\bar{w}}{dt} = k_2 \cdot (\delta_2 - X^S) \cdot \bar{w}; \quad \text{kde } \delta_2 = N_2 - \frac{d_2}{k_2}$$

$$\frac{d\bar{s}}{dt} = (k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot \bar{s}$$

Poslední dvě rovnice lze snadno řešit:

$$\int_{s(p)}^s \frac{d\bar{s}}{\bar{s}} = (k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot \int_{t(2)}^t dt \Rightarrow \bar{s} = \bar{s}(p) \cdot \exp(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot (t - t_2)$$

$$\int_{w(p)}^w \frac{d\bar{w}}{\bar{w}} = k_2 \cdot (\delta_2 - X^S) \cdot \int_{t(2)}^t dt \Rightarrow \bar{w} = \bar{w}(p) \cdot \exp[-k_2 \cdot (X^S - \delta_2) \cdot (t - t_2)]$$

Předpokládáme, jak již bylo uvedeno, že $X^S = (N_1 - \frac{d_1}{k_1}) > \delta_2 = (N_2 - \frac{d_2}{k_2})$

Rovnice pro \bar{x} je ovšem složitější a po dosazení za \bar{w} a \bar{s} získáme:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -k_1 \cdot X^S \cdot \bar{x} - k_1 \cdot X^S \cdot \bar{w}(p) \cdot \exp[-k_2 \cdot (X^S - \delta_2) \cdot (t - t_2)] - \rho \cdot X^S \cdot \bar{s}(p) \cdot \exp(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot (t - t_2)$$

Jedná se o **lineární diferenciální rovnici**, kterou opět budeme řešit Lagrangeovou metodou variace konstanty. V prvním kroku zanedbáme druhý a třetí výraz na pravé straně rovnice – tedy funkce nezávisle proměnné t .

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = -k_1 \cdot X^S \cdot \bar{x} \Rightarrow \frac{d\bar{x}}{\bar{x}} = -k_1 \cdot X^S \cdot dt \Rightarrow \ln \bar{x} = -k_1 \cdot X^S \cdot t + \ln \gamma \Rightarrow \bar{x} = \gamma \cdot \exp(-k_1 \cdot X^S \cdot t)$$

kde γ je integrační konstanta. Ovšem druhý a třetí výraz v naší rovnici existuje, tak podle Lagrange γ již není konstanta, ale je funkcí času, tedy $\gamma(t)$. Takže řešení je ve tvaru

$$\bar{x} = \gamma(t) \cdot \exp(-k_1 \cdot X^S \cdot t)$$

a toto řešení – pro určení funkce $\gamma(t)$ - dosadíme do naší lineární diferenciální rovnice:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{dt} \cdot \exp(-k_1 \cdot X^S \cdot t) - \gamma(t) \cdot k_1 \cdot X^S \cdot \exp(-k_1 \cdot X^S \cdot t) = & -k_1 \cdot X^S \cdot \gamma(t) \cdot \exp(-k_1 \cdot X^S \cdot t) - \\ & -k_1 \cdot X^S \cdot \bar{w}(p) \cdot \exp[-k_2 \cdot (X^S - \delta_2) \cdot (t - t_2)] - \rho \cdot X^S \cdot \bar{s}(p) \cdot \exp(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot (t - t_2) \end{aligned}$$

Výraz lze upravit:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{dt} = & -k_1 \cdot X^S \cdot \bar{w}(p) \cdot \exp[k_2 \cdot (X^S - \delta_2) \cdot t_2] \exp[(k_1 \cdot X^S - k_2 \cdot (X^S - \delta_2)) \cdot t] - \\ & - \rho \cdot X^S \cdot \bar{s}(p) \cdot \exp[-(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot t_2] \exp[(k_1 + k_3) \cdot X^S - d_3] \cdot t \end{aligned}$$

a po integraci

$$\begin{aligned} \gamma(t) = & -\frac{k_1 \cdot X^S \cdot \bar{w}(p) \cdot \exp[k_2 \cdot (X^S - \delta_2) \cdot t_2]}{k_1 \cdot X^S - k_2 \cdot (X^S - \delta_2)} \cdot \exp[(k_1 \cdot X^S - k_2 \cdot (X^S - \delta_2)) \cdot t] - \\ & - \frac{\rho \cdot X^S \cdot \bar{s}(p) \cdot \exp[-(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot t_2]}{(k_1 + k_3) \cdot X^S - d_3} \cdot \exp[(k_1 + k_3) \cdot X^S - d_3] \cdot t + K \end{aligned}$$

kde K je již skutečná integrační konstanta; ale $\bar{x} = \gamma(t) \cdot \exp(-k_1 \cdot X^S \cdot t)$, $\bar{x} = (K + \Omega) \cdot \exp(-k_1 \cdot X^S \cdot t)$, kde Ω je velice komplikovaný výraz na pravé straně minulé rovnice. Integrační konstantu K určíme pro čas $t = t_2$, kdy $X = X^S \Rightarrow \bar{x} = 0$. Potom ji dosadíme do výrazu pro \bar{x} . Po sice snadných, ale úmorných úpravách se získá:

$$\begin{aligned} X = X^S \left[1 - \frac{\rho \cdot \bar{s}(p) \cdot \exp(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot (t - t_2)}{(k_1 + k_3) \cdot X^S - d_3} \right] - X^S \cdot \frac{k_1 \cdot \bar{w}(p) \cdot \exp[-k_2 \cdot (X^S - \delta_2) \cdot (t - t_2)]}{k_1 \cdot X^S - k_2 \cdot (X^S - \delta_2)} + \\ + X^S \left[\frac{k_1 \cdot \bar{w}(p)}{k_1 \cdot X^S - k_2 \cdot (X^S - \delta_2)} + \frac{\rho \cdot \bar{s}(p)}{(k_1 + k_3) \cdot X^S - d_3} \right] \exp[-k_1 \cdot X^S \cdot (t - t_2)] \end{aligned}$$

$$W = 0 + \bar{w}(p) \cdot \exp[-k_2 \cdot (X^S - \delta_2) \cdot (t - t_2)]$$

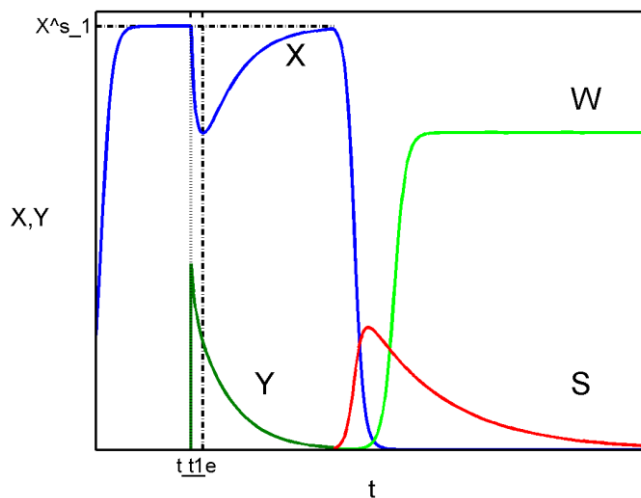
$$S = 0 + \bar{s}(p) \cdot \exp(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot (t - t_2)$$

Z odvozených vztahů pro stacionární stav $X^S = N_1 - \frac{d_1}{k_1}$; $W^S = S^S = 0$ je zřejmé, že:

- 1) Původní populace X bude s rostoucím časem vymírat a to vyhlazena vojáky a „vyjedena“ dělníky. Kladná exponenciála v prvním členu vztahu pro X „stáhne“ hodnotu X do nuly.
- 2) Ovšem počet dělníků taky klesá a při větších hodnotách času bude roven nule.
- 3) Počet vojáků sice roste, ale jak již bylo uvedeno, při poklesu dělníků pod jistou hodnotu, se vojáci přestanou rodit, protože dělníci „nestíhají“ se starat o kukly.

Pokud by hodnota k_3 prudce klesla, pak má populace X velkou šanci na přežití, protože exponent $(k_3 \cdot X^S - d_3) \cdot (t - t_2)$ by mohl přejít na $-d_3 \cdot (t - t_2)$. S rostoucím časem všechny exponenciály by vymizely a X by dosáhla opět hodnoty X^S . Možné průběhy závislosti jednotlivých druhů na čase

jsou na obr. č. 34. Všechny tyto úvahy ovšem platí jen za poněkud nejistého předpokladu, že řešení lineárních rovnic je platné i pro stavy vzdálené od singulárního bodu.



Obr. 34

8.4.2 Komplikovanější stacionární stavy

Nyní budeme studovat další, již komplikovanější stacionární stav, kdy:

$$X^s = \frac{d_3}{k_3}; \quad W^s = (N_2 - \frac{d_2}{k_2}) - \frac{d_3}{k_3} = \delta_2 - \frac{d_3}{k_3} \geq 0; \quad S^s = \frac{k_1}{\rho} \cdot (\delta_1 - \delta_2) \geq 0; \quad \delta_1 = (N_1 - \frac{d_1}{k_1})$$

Potom parciální derivace funkcí $F(X,W,S)$, $Q(X,W,S)$ a $P(X,W,S)$ v uvedeném singulárním bodu poskytují hodnoty:

$$\frac{\partial F(S)}{\partial X} = -k_1 \cdot X^s = -k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3}$$

$$\frac{\partial F(S)}{\partial W} = -k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3}$$

$$\frac{\partial F(S)}{\partial S} = -\rho \cdot \frac{d_3}{k_3}$$

$$\frac{\partial Q(S)}{\partial X} = -k_2 \cdot (\delta_2 - \frac{d_3}{k_3})$$

$$\frac{\partial Q(S)}{\partial W} = k_2 \cdot (-\delta_2 + \frac{d_3}{k_3})$$

$$\frac{\partial Q(S)}{\partial S} = 0$$

$$\frac{\partial P(S)}{\partial X} = k_3 \cdot \frac{k_1}{\rho} \cdot (\delta_1 - \delta_2)$$

$$\frac{\partial P(S)}{\partial W} = 0; \quad \frac{\partial P(S)}{\partial S} = 0$$

Linearizovaná forma našich diferenciálních rovnic má tvar (platí pro $t \geq t_2$)

$$\begin{aligned}\frac{d\bar{x}}{dt} &= -k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} \cdot \bar{x} - k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} \bar{w} - \rho \cdot \frac{d_3}{k_3} \bar{s} \\ \frac{d\bar{w}}{dt} &= -k_2 \cdot \left(\delta_2 - \frac{d_3}{k_3}\right) \cdot \bar{x} + k_2 \cdot \left(-\delta_2 + \frac{d_3}{k_3}\right) \cdot \bar{w} \\ \frac{d\bar{s}}{dt} &= k_3 \cdot \frac{k_1}{\rho} \cdot (\delta_1 - \delta_2) \cdot \bar{x}\end{aligned}$$

Kde $\bar{x} = X - X^S$; $\bar{w} = W - W^S$; $\bar{s} = S - S^S$

Uvedený systém lineárních diferenciálních rovnic již nelze jednoduše řešit jako v minulé kapitole, takže budeme muset použít Eulerovu metodu, kdy pro jednotlivá řešení bude platit:

$$\bar{x} = C_1 \cdot e^{\lambda t}; \quad \bar{w} = C_2 \cdot e^{\lambda t}; \quad \bar{s} = C_3 \cdot e^{\lambda t}, \quad \text{kde } C_i \text{ jsou integrační konstanty}$$

Pro určení λ dosadíme „nastřelená“ řešení do našich diferenciálních rovnic:

$$\lambda \cdot C_1 \cdot \exp(\lambda t) = -k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} \cdot C_1 \cdot \exp(\lambda t) - k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} \cdot C_2 \cdot \exp(\lambda t) - \rho \cdot \frac{d_3}{k_3} \cdot C_3 \cdot \exp(\lambda t)$$

$$\lambda \cdot C_2 \cdot \exp(\lambda t) = -k_2 \cdot \left(\delta_2 - \frac{d_3}{k_3}\right) \cdot C_1 \cdot \exp(\lambda t) + k_2 \cdot \left(-\delta_2 + \frac{d_3}{k_3}\right) \cdot C_2 \cdot \exp(\lambda t)$$

$$\lambda \cdot C_3 \cdot \exp(\lambda t) = k_3 \cdot \frac{k_1}{\rho} \cdot (\delta_1 - \delta_2) \cdot C_1 \cdot \exp(\lambda t)$$

A po krácení a úpravě:

$$\left(k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} + \lambda\right) \cdot C_1 + k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} \cdot C_2 + \rho \cdot \frac{d_3}{k_3} \cdot C_3 = 0$$

$$-k_2 \cdot \left(\delta_2 - \frac{d_3}{k_3}\right) \cdot C_1 + \left[k_2 \cdot \left(-\delta_2 + \frac{d_3}{k_3}\right) - \lambda\right] \cdot C_2 + 0 \cdot C_3 = 0$$

$$k_3 \cdot \frac{k_1}{\rho} \cdot (\delta_1 - \delta_2) \cdot C_1 + 0 \cdot C_2 - \lambda \cdot C_3 = 0$$

V maticovém zápisu:

$$\begin{pmatrix} k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} + \lambda & k_1 \cdot \frac{d_3}{k_3} & \rho \cdot \frac{d_3}{k_3} \\ -k_2 \cdot \left(\delta_2 - \frac{d_3}{k_3}\right) & k_2 \cdot \left(-\delta_2 + \frac{d_3}{k_3}\right) - \lambda & 0 \\ k_3 \cdot \frac{k_1}{\rho} \cdot (\delta_1 - \delta_2) & 0 & -\lambda \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0$$

První matice ovšem musí být singulární, takže její determinant se musí rovnat nule. Po jeho rozvinutí (dostí pracným) a úpravě se získá **charakteristická rovnice** pro λ typu:

$$\lambda^3 + a_1 \cdot \lambda^2 + a_2 \cdot \lambda + a_3 = 0$$

kde a_1, a_2, a_3 obsahují komplikované vztahy mezi k_i, d_i, δ_i a ρ . Jedná se o algebraickou rovnici třetího stupně, která má tři kořeny, se základními možnostmi:

1) $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ - jsou reálná čísla

2) λ_1 - reálný kořen, $\lambda_{2,3} = \xi \pm i.\eta$ - komplexně sdružené kořeny

Analýza charakteristické rovnice je velice komplikovaná, ovšem řešení mají obecné tvary:

$$X = X^S + C_1 \cdot \exp(\lambda_1 t) + C_2 \cdot \exp(\lambda_2 t) + C_3 \cdot \exp(\lambda_3 t)$$

$$W = W^S + D_1 \cdot \exp(\lambda_1 t) + D_2 \cdot \exp(\lambda_2 t) + D_3 \cdot \exp(\lambda_3 t)$$

$$S = S^S + K_1 \cdot \exp(\lambda_1 t) + K_2 \cdot \exp(\lambda_2 t) + K_3 \cdot \exp(\lambda_3 t)$$

Závislosti X , W , a S na čase jsou ovšem nejen závislé na hodnotách λ_1, λ_2 a λ_3 ale i na hodnotách integračních konstant C_i, D_i a K_i . Vlastní analýza však přesahuje rámec těchto učebních textů.

9 PREBIOTICKÁ EVOLUCE

Současná teorie evoluce je kombinací poznatků získaných molekulární biologii (začátek v roce 1952) a původní Darwinovy teorie o vývoji druhů. Evoluce je považována za výsledek náhodných fluktuací-mutací, což jsou vlastně „chyby“ při replikaci genetického kódu. Tyto chyby díky vnějšímu působení a perturbacím (poruchám) jsou nepředvídatelné a naprosto nevyhnutelné. Podle současných poznatků prebiotická evoluce asi probíhala v těchto krocích:

- 1) Asi před $4,7 \cdot 10^9$ roky, kdy Země byla již v podstatě zformována se ve vodách začaly tvořit zprvu jednoduché, potom ale již složité organické látky. Atmosféra Země byla ovšem tehdy zcela jiná než dnes a byla složena z H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 , HCN a $HCHO$. V atmosféře zcela chyběl kyslík. Zároveň probíhaly horotvorné procesy a zuřily proudké bouře. A za těchto podmínek se začaly vytvářet již složité organické látky, jak ve svém velice zajímavém experimentu v roce 1953 dokázal S. Miller. Ten ve skleněné nádobě s vodou vytvořil atmosféru složenou z CH_4 , NH_3 , H_2O a H_2 . Do baňky byly zasunuty dvě wolframové elektrody, mezi kterými stále probíhaly elektrické výboje. Pokus trval jeden týden a pak provedl analýzu kapalně fáze. Získal asi 20 velice složitých organických látek, mezi jinými i močovinu a dokonce i aminokyseliny. Tyto jsou již základními kameny života, protože proteiny ve všech živých organismech jsou vytvořeny z 20ti různých aminokyselin. Průměrný protein je vytvořen z 150 – 180 aminokyselin, které ale v řetězci proteinu musí být seřazené pouze jedním jediným způsobem. Připomíná to jakýsi vlak vytvořený z asi 150 vagonů, kdy ale např. spací vagon musí být zařazen jen a jen za jídelní vůz. Např. u lidského hemoglobinu, pokud místo „vagonu“-valinu (aminokyselina) je „vagon“ glutaminové kyseliny (aminokyselina), pak tato fluktuace se projeví jako anémie – nebezpečná krevní nemoc.
- 2) Tyto organické molekuly potom postupně začaly vytvářet polymery a bio-polymery, jako jsou proteiny, enzymy a nukleové kyseliny. Výchozí koncentrace látek pro biopolymery ale asi nebyly vysoké, takže již v tomto stadiu docházelo asi k tvrdé konkurenci biopolymerů o tyto výchozí látky. Podle Darwinovy teorie přežily pouze nejodolnější a zřejmě nejdokonalejší a neadaptabilnější biopolymery. Tento jev se nazývá „selektivní tlak“. Matematicky to lze popsat(jednoduchý model) jako konkurenci dvou tvořících se polymerů o základní stavební jednotky. Za předpokladu omezeného množství monomerů A a B probíhá reakce



Jenže díky náhodné poruše(perturbaci) se začne tvořit polymer



A jak dokázala bruselská škola, za jistých podmínek „přežije“ pouze jeden polymer.

- 3) V této době a to asi před $3,5 - 3,6 \cdot 10^9$ roky se asi vytvořil zatím primitivní genetický kód, což je schopnost akumulace informací z vlastní minulosti a opětné využití této zkušenosti. A došlo ke vzniku prvních jednobuněčných organismů, jak bylo experimentálně prokázáno. Příroda pak skoro $3 \cdot 10^9$ let experimentovala, než se jí podařilo vyvinout vícebuněčné organismy. Polymery/biopolymery tedy vznikaly z monomerů, jako aminokyselin, cukrů atd. Nutně ovšem muselo docházet k polymeraci a kondenzaci těchto monomerů, kdy ale muselo být splněno:
 - a) Musí docházet k autokatalytickým reakcím a tím je zajištěna schopnost sebereprodukce/self-reproduction.

- b) Zdaleka ne každá makromolekula může být prekurzorem živého systému, ale jen ty, co vykazují požadované informační vlastnosti. Již na této, ještě primitivní bázi tedy dochází k selekci molekul. Podle Darwinovy teorie „přežijí“ jen nejdokonalejší molekuly. Hlavním problémem je vytvoření informace, tedy vytvoření řádu z chaosu.

Na konci šedesátých let minulého století Fox experimentálně studoval self-organization v polypeptických řetězcích vytvářených tepelnou polykondenzací 18 aminokyselin, běžných v živých organismech. Získal tak řetězce s dost vyjímečnými vlastnostmi-Foxovy protenoidy, které se chovaly dost podobně jako enzymy. Tyto protenoidy byly dokonce schopné vytvářet jakési mikrokuličky/koacerváty vysoce uspořádané a od okolí oddělené „slupkou“ podobnou membráně. Fox se domníval, že získal jakési pre-biologické prekurzory buněk.

Matematickou teorii self-organization vytvořil M. Eigen. Předpokládal systém monomerů a polymerů/biopolymerů, který je od okolí oddělen membránou, která propouští pouze monomery a ředidlo. O tomto systému předpokládal, že vykazuje:

Metabolismus – tedy pravidelný přísun látek o vysoké Gibbsově energii, které při svém rozkladu umožňují chemické reakce v systému. Jako příklad lze uvést adenosin trifosfát (ATP), který je pokládán za jakýsi hlavní „motor“ chemických reakcí v živých systémech.

Self-reproduction – tedy autokatalytické reakce zajišťující replikaci polymerů/biopolymerů

Mutagenezi – tedy procesy, při kterých jsou produkováni mutanti

Systém obsahuje polymery n_1, n_2, n_3, \dots o koncentracích x_1, x_2, x_3, \dots . Potom pro časovou změnu polymeru n_i Eigen navrhnul rovnici:

$$\frac{dx_i}{dt} = (A_i \cdot Q_i - D_i) \cdot x_i + \sum_{j=1}^n \varphi_{ij} \cdot x_j - \Phi_{0i} \cdot x_i$$

kde: A_i ... je rychlost tvorby polymeru n_i

D_i ... je rychlost rozkladu polymeru n_i

Q_i ... je „faktor kvality“, tedy veličina posuzující schopnost přesné replikace polymeru n_i ;

$0 \leq Q_i \leq 1$... pokud $Q_i = 1$, pak replikace jsou bez chyb; $1 - Q_i$ je míra chyb;

φ_{ij} ... je funkce posuzující fakt, že díky chybám látka n_i vzniká i z látek, kdy by měla vzniknout látka n_j

toto lze vyjádřit jako: $A_i \cdot (1 - Q_i) x_i = \sum_{j=1}^n \varphi_{ij} \cdot x_j$

Φ_{0i} ... je veličina posuzující rychlost zředování látky n_i , tedy obsahuje fakt, že jak systém narůstá, tak koncentrace látky n_i je stále modifikována

Nyní je nutno též specifikovat jistá omezení působící v systému. Za předpokladu, že přítok monomerů do systému je v podstatě konstantní, pak by mělo platit, že

$$\sum_{i=1}^n x_i = \text{konstanta (podle Eigena)}$$

V tomto je obsažena i podmínka konkurence, vzrůst koncentrace x_i nutně musí snižovat koncentrace dalších látek. Z poslední rovnice vyplývá, že

$$\sum \frac{dx_i}{dt} = \frac{d}{dt} \sum x_i = \sum (A_i \cdot Q_i - D_i) \cdot x_i + \sum \sum \varphi_{ij} \cdot x_j - \sum \Phi_{0i} \cdot x_i = 0$$

a zároveň platí, že

$$\sum A_i \cdot (1 - Q_i) \cdot x_i = \sum \sum \varphi_{ij} \cdot x_j ; \quad \text{takže po roznásobení}$$

$\sum A_i \cdot Q_i \cdot x_i - \sum D_i \cdot x_i + \sum \sum \varphi_{ij} \cdot x_j - \sum \Phi_{0i} \cdot x_i = 0$ a po jednoduché úpravě se získá

$\sum (A_i - D_i) \cdot x_i = \sum \Phi_{0i} \cdot x_i$ a za předpokladu, že: $\Phi_{01} = \Phi_{02} = \dots = \Phi_0$ pak

$\Phi_0 = \frac{\sum (A_i - D_i) \cdot x_i}{\sum x_i}$ a pokud zavedeme novou veličinu E_i - produktivitu tvorby látky n_i jako

$E_i = A_i - D_i$ pak $\Phi_0 = \frac{\sum E_i x_i}{\sum x_i} = \bar{E}_i$ - střední produktivita látky n_i

Pro tvorbu látky n_i tedy lze psát:

$$\frac{dx_i}{dt} = (A_i \cdot Q_i - D_i) \cdot x_i - \Phi_0 \cdot x_i + \sum \varphi_{ij} \cdot x_j = (A_i \cdot Q_i - D_i - \Phi_0) \cdot x_i + \sum \varphi_{ij} \cdot x_j \quad \text{nebo}$$

$$\frac{dx_i}{dt} = (W_i - \bar{E}) \cdot x_i + \sum \varphi_{ij} \cdot x_j, \quad \text{kde } W_i = A_i \cdot Q_i - D_i \text{ je „selektivní hodnota/faktor“}$$

Z rovnice je zřejmé, že k největšímu růstu koncentrace x_i dochází při vysokých hodnotách W_i , tyto polymery jsou replikovány nejrychleji, jejich počet v daném systému roste, ovšem na účet jiných polymerů – ty „vymírají“. Toto bylo potvrzeno při numerickém řešení uvedených rovnic, kdy byly uvažovány 4 hodnoty W : 1; 4; 9; 10 a „přežil“ pouze polymer o hodnotě $W = 10$.

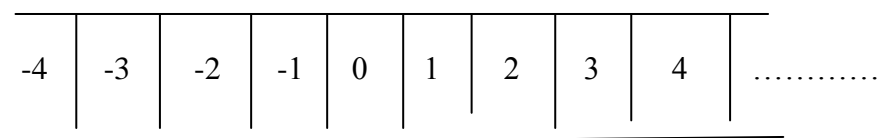
Je zřejmé, že systém se dále rozvíjí v důsledku chyb jen tehdy, pokud je dostatečně stabilní. Lze tedy předpokládat, že cílem prebiotické evoluce bylo vyvinout systém, který by byl maximálně odolný vůči vlastním chybám při replikaci a vůči fluktuacím/mutacím (buňka se nemůže měnit příliš rychle na jiný typ). Toto hledání optimální stability a poučení se z vlastní minulosti může být příklad Darwinova „přežití nejsilnějšího“. Konečným produktem by měl být systém vlastními mechanizmy, které minimalizují vlastní chyby – prekurzor (předchůdce) genetického kódu.

10 STOCHASTICKÝ POPIS SYSTÉMŮ

Při řešení eko-systémů jsme používali diferenciálně-kinetické rovnice, které ovšem byly vyvinuty pro chemické reakce, za účasti velkého počtu reagujících molekul. I při koncentracích μ molů se počty molekul pohybují řádově v oboru 10^{17} molekul. Je tedy otázka, zda tyto rovnice lze použít i pro systémy jako jsou kolonie bakterií/termiště/mraveniště, kdy počty jedinců tvořících tyto systémy se pohybují v rozmezí cca $60 \cdot 10^3 - 10^6$. Podíváme se tedy na řešení eko-systémů a dalších problémů z hlediska stochastického/pravděpodobnostního. Toto hledisko je též uplatňováno při rozhodování o tom, jak se systém bude chovat v bifurkačních bodech, kdy jakoby se systém rozhodoval jak se zachová, tedy jak se bude dále vyvíjet.

10.1 Model náhodných skoků/kroků

Budeme řešit případ kuličky ●, která skáče buď doprava (+ směr) nebo doleva (- směr), v řadě krabiček, ale vždy může skočit **jen do sousední krabičky, tedy jen o jeden skok**.



Naším cílem bude vyvinout rovnici pro **P** (pravděpodobnost), že po $(n+1)$ skocích bude ● v krabičce m , kdy $m = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \dots$

Tuto pravděpodobnost budeme značit $P(m; n+1)$. Protože ● skáče vždy **jen o jedno místo**, pak po

n – skocích musí být v

$\begin{cases} \nearrow \\ \searrow \end{cases}$

$(m-1)$ krabičce $P(m-1; n)$
 $(m+1)$ krabičce $P(m+1; n)$

Je jasné, že $P(m; n+1)$ se bude skládat ze dvou částí, vyplývajících z dvou možností **+**, **-** skoků. Takže:

Pro **+** skok: $P(m; n+1) = w(m; m-1) \cdot P(m-1; n)$

kde $w(m; m-1)$ je pravděpodobnost přeskočení z $(m-1)$ do m – té krabičky

Pro **-** skok: $P(m; n+1) = w(m; m+1) \cdot P(m+1; n)$

kde $w(m; m+1)$ je pravděpodobnost přeskočení z $(m+1)$ do m – té krabičky

Potom:

$$P(m; n+1) = w(m; m-1) \cdot P(m-1; n) + w(m; m+1) \cdot P(m+1; n)$$

A platí, že $w(m; m-1) + w(m; m+1) = 1$; obecně $w(m; m') = \begin{cases} 1/2 & \text{pro } m' = m \pm 1 \\ 0 & \text{všechny ostatní} \end{cases}$

Nyní vztah pro $P(m; n+1)$ podělíme časem τ (v podstatě jde o dobu jednoho přeskočení)

$$\frac{P(m; n+1)}{\tau} = \bar{w}(m; m-1) \cdot P(m-1; n) + \bar{w}(m; m+1) \cdot P(m+1; n)$$

kde $\bar{w}(m; m \pm 1)$ je rychlost pravděpodobného přechodu z $(m \pm 1)$ do m – té krabičky:

$$\frac{w(m, m \pm 1)}{\tau} = \bar{w}(m, m \pm 1)$$

Podobně můžeme napsat vztah pro $P(m, n)$ za jednotku času

$$\frac{P(m, n)}{\tau} = \bar{w}(m+1, m) \cdot P(m, n) + \bar{w}(m-1, m) \cdot P(m, n), \text{ kdy } \bullet \text{ skáče z } m\text{-té do } (m \pm 1) \text{ krabičky}$$

Obě rovnice od sebe odečteme:

$$\frac{P(m, n+1) - P(m, n)}{\tau} = \bar{w}(m, m-1) \cdot P(m-1, n) + \bar{w}(m, m+1) \cdot P(m+1, n) - [\bar{w}(m+1, m) + \bar{w}(m-1, m)] \cdot P(m, n)$$

Za předpokladu, že n nabývá vysokých hodnot, pak jednička-tedy rozdíl mezi počtem skoků je zanedbatelný, takže za rozdíl časových pravděpodobností můžeme dosadit

$$\frac{P(m, n+1) - P(m, n)}{\tau} \approx \frac{d\hat{P}(m, t)}{dt}; \quad \text{kdy } \hat{P} \text{ znamená, že diskrétní veličinu } n \text{ (počet skoků) jsme}$$

zaměnili za spojitý čas a to přes vztah $n \cdot \tau = t \Rightarrow n = \frac{t}{\tau}$ a pak $P\left(m, \frac{t}{\tau}\right) \rightarrow \hat{P}(m, t)$

Takže pro náš problém získáváme rovnici

$$\frac{d\hat{P}(m, t)}{dt} = \bar{w}(m, m-1) \cdot \hat{P}(m-1, t) + \bar{w}(m, m+1) \cdot \hat{P}(m+1, t) - [\bar{w}(m+1, m) + \bar{w}(m-1, m)] \cdot \hat{P}(m, t)$$

Uvedená rovnice se nazývá **řídící rovnice (master equation)** a stochasticky popisuje časovou změnu P -tedy distribuci pravděpodobnosti pro případ náhodných skoků kuličky, vždy o jedno místo. Pokud dojde ke stavu, kdy počet $+$ skoků za jednotku času se rovná počtu $-$ skoků za jednotku času, pak je systém ve stacionárním stavu a ovšem $\hat{P}(m, t)$ na čase nezávisí, takže:

$$\frac{d\hat{P}(m, t)}{dt} = 0. \text{ Zde obecně platí, že } \bar{w}(m, m') \cdot P(m', n) = \bar{w}(m', m) \cdot P(m, n), \text{ což se nazývá } \mathbf{princip}$$

detailní rovnováhy.

Původní problém, tedy určení pravděpodobnosti, že po jistém počtu ± 1 skoků bude kulička v jisté krabici, řešil jako první B. Pascal, údajně jako vzpomínku, kdy jako malý kluk pozoroval opilé námořníky vrávorající z přístavní krčmy.

10.2 Master equation v obecném případě

Budeme studovat systém, jehož vlastnosti závisí na nezávisle proměnných $n_1, n_2, n_3, \dots, n_r$, kdy ale n_i mohou nabývat pouze hodnot $0, 1, 2, \dots$, pro $i = 1, 2, 3, \dots, r$. Pokud použijeme tak zvaný **r – rozměrný fázový prostor** (zcela běžný např. v statistické termodynamice), pak uvedený prostor má **r – souřadných os na sebe kolmých** ($n_1, n_2, n_3, \dots, n_r$). Každý bod v tomto r -rozměrném prostoru, např. bod A o souřadnicích $n_1(A), n_2(A), n_3(A), \dots, n_r(A)$ představuje **určitý (kvantový) stav systému**. Díky dějům v systému probíhajících lze říci, že bod představující jistý stav systému je značně „neklidný“ a obrovskou rychlostí se v tomto r -rozměrném prostoru pohybuje. Pro časovou změnu pravděpodobnosti $P(m, t)$, tedy pravděpodobnosti, že v čase t je bod v místě m bude platit:

$$\frac{dP(m, t)}{dt} = \text{rychlost „přítoku“ bodů ze všech možných míst } m' \text{ do bodu } m - \text{ rychlost „odtoku“}$$

z bodu m do všech možných míst m' .

$$\text{rychlost „přítoku“} = \sum_{m'} w(m, m') \cdot P(m', t)$$

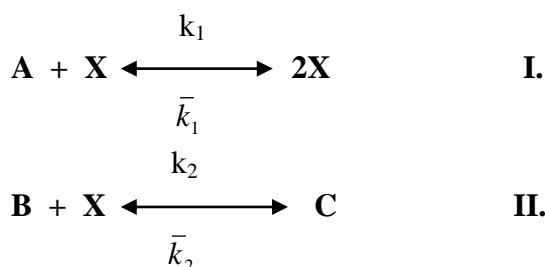
rychlost „odtoku“ = $P(m, t) \cdot \sum_{m'} w(m', m)$, takže pro $\frac{dP(m, t)}{dt}$ se získá **master equation**

$$\frac{dP(m, t)}{dt} = \sum_{m'} w(m, m') \cdot P(m', t) - P(m, t) \cdot \sum_{m'} w(m', m)$$

Rovnice je zdánlivě jednoduchá, ale klíčovým problémem je určení pravděpodobností přechodu $w(m', m)$ a $w(m, m')$. Většinou je nutné použít vztahy z kvantové statistiky.

10.3 Stochastický popis chemických reakcí

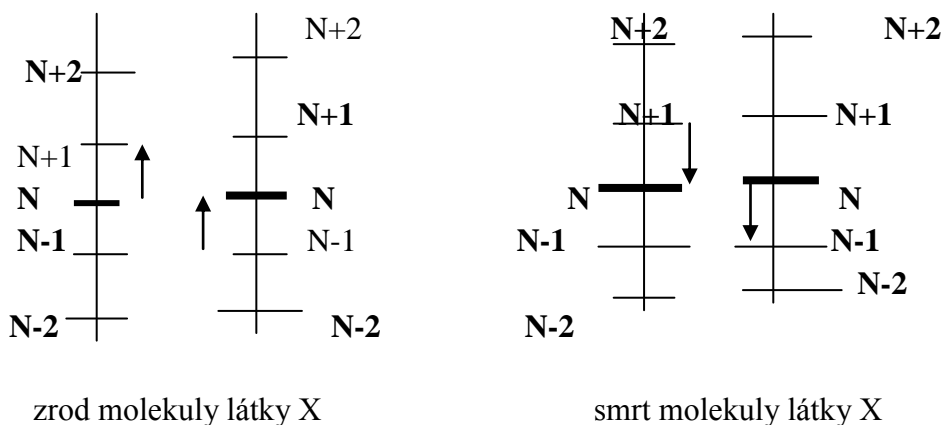
Jak již bylo uvedeno na počátku kapitoly 10, budeme se snažit o popis chemických reakcí jiným způsobem než je použití diferenciálně kinetických rovnic. Budeme popisovat reakce



Soustředíme se na molekuly látky X – v jistém čase jich bude N a budeme analyzovat, jak se počet molekul okolo tohoto počtu N bude měnit. Použijeme termíny:

zrod molekuly látky X - to znamená, přírůstek o 1 molekulu **okolo počtu N**

smrt molekuly látky X - to znamená úbytek o 1 molekulu **okolo počtu N** (viz obrázek)



Nyní se pokusíme odvodit master equation pro náš systém reakcí; **balance je prováděna pro N -tou hladinu (počet molekul)**.

$P(N, t)$ je pravděpodobnost, že v čase t je v systému N molekul látky X .

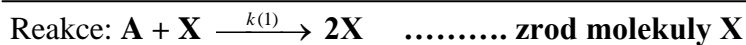
Reakce $\text{B} + \text{X} \xleftarrow{\bar{k}(2)} \text{C} \dots$ **zrod molekuly látky X**

$$\frac{dP(N, t)}{dt} = w_{II}(N, N-1) \cdot P(N-1, t) - w_{II}(N+1, N) \cdot P(N, t)$$

kde první člen představuje „přítok“ molekuly na hladinu N a druhý člen pak „odtok“ molekuly z hladiny N . $w_{II}(N, N-1)$, $w_{II}(N+1, N)$ jsou pravděpodobnosti přechodu molekuly mezi hladinami



$$\frac{dP(N,t)}{dt} = w_{II}(N, N+1) \cdot P(N+1, t) - w_{II}(N-1, N) \cdot P(N, t)$$



$$\frac{dP(N,t)}{dt} = w_I(N, N-1) \cdot P(N-1, t) - w_I(N+1, N) \cdot P(N, t)$$



$$\frac{dP(N,t)}{dt} = w_I(N, N+1) \cdot P(N+1, t) - w_I(N-1, N) \cdot P(N, t)$$

Takže celkově

$$\begin{aligned} \frac{dP(N,t)}{dt} = & P(N-1, t) \cdot [w_{II}(N, N-1) + w_I(N, N-1)] + P(N+1, t) \cdot [w_{II}(N, N+1) + w_I(N, N+1)] - \\ & - P(N, t) \cdot [w_I(N-1, N) + w_{II}(N-1, N) + w_I(N+1, N) + w_{II}(N+1, N)] \end{aligned}$$

Zavedeme: $\bar{w}(N, N-1) = w_I(N, N-1) + w_{II}(N, N-1)$

$$\bar{w}(N, N+1) = w_I(N, N+1) + w_{II}(N, N+1)$$

$$\bar{w}(N-1, N) = w_I(N-1, N) + w_{II}(N-1, N)$$

$$\bar{w}(N+1, N) = w_I(N+1, N) + w_{II}(N+1, N)$$

Takže po úpravách získáme vztah:

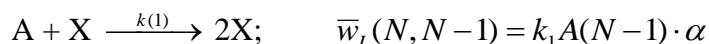
$$\frac{dP(N,t)}{dt} = P(N-1, t) \cdot \bar{w}(N, N-1) + P(N+1, t) \cdot \bar{w}(N, N+1) - P(N, t) \cdot [\bar{w}(N-1, N) + \bar{w}(N+1, N)]$$

což je **master equation/řídící rovnice** pro náš systém čtyř reakcí.

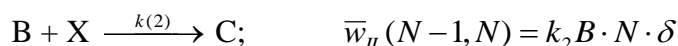
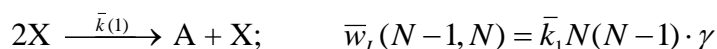
Průměrný počet molekul látky X označíme $\langle N \rangle$. Z pravděpodobnostního/stochastického hlediska je potom rychlost reakce definována jako

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = \bar{w}(N, N-1) - \bar{w}(N-1, N); \text{ kdy první člen je } \mathbf{zrod} \text{ molekuly a druhý člen je } \mathbf{smrt} \text{ molekuly}$$

$\bar{w}(N, N-1)$ - zrod molekuly látky X ; ta vzniká v reakcích:



$\bar{w}(N-1, N)$ - smrt molekuly látky X ; ta zaniká v reakcích:



Veličiny $\frac{d\langle N \rangle}{dt}$; $\bar{w}(N, N-1)$; $\bar{w}(N-1, N)$ mají rozměr $\left[\frac{\text{molekuly}}{\text{sec}} \right]$, takže nejprve musíme určit rozměry rychlostních konstant k_i a \bar{k}_i a podle nich i součinitele α ; β ; γ ; δ , aby stochastická rovnice „seděla“ i rozměrově

Rozměry rychlostních konstant asi bude nejlepší určit z kinetických rovnic, kdy ale koncentrace látek **A**, **B**, **X** a **C** vyjádříme jako $\left[\frac{\text{molekuly}}{m^3} \right]$.

Potom pro první rovnici: $A + X \xrightarrow{k(1)} 2X$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot X \Rightarrow \frac{\text{molekul}}{m^3 \cdot \text{sec}} = k_1 \cdot \left(\frac{\text{molekul}}{m^3} \right)^2 \Rightarrow k_1 = \left[\frac{m^3}{\text{molekul} \cdot \text{sec}} \right]$$

Druhá rovnice: $2X \xrightarrow{\bar{k}(1)} A + X$, takže

$$\frac{dX}{dt} = -\bar{k}_1 \cdot X^2 \Rightarrow \frac{\text{molekul}}{m^3 \cdot \text{sec}} = \bar{k}_1 \cdot \left(\frac{\text{molekul}}{m^3} \right)^2 \Rightarrow \bar{k}_1 = \left[\frac{m^3}{\text{molekul} \cdot \text{sec}} \right]$$

Třetí rovnice: $B + X \xrightarrow{k(2)} C$ $\frac{dX}{dt} = -k_2 \cdot B \cdot X \Rightarrow k_2 = \left[\frac{m^3}{\text{molekul} \cdot \text{sec}} \right]$

Čtvrtá rovnice: $C \xrightarrow{\bar{k}(2)} B + X$ $\frac{dX}{dt} = \bar{k}_2 \cdot C \Rightarrow \left[\frac{\text{molekul}}{m^3 \cdot \text{sec}} \right] = \bar{k}_2 \cdot \left[\frac{\text{molekul}}{m^3} \right] \Rightarrow \bar{k}_2 = \left[\frac{1}{\text{sec}} \right]$

Nyní již můžeme určit velikosti součinitelů $\alpha, \beta, \gamma, a \delta$.

$$\bar{w}_I(N, N-1) = k_1 \cdot A \cdot (N-1) \cdot \alpha \Rightarrow \frac{\text{molekul}}{\text{sec}} = \frac{m^3}{\text{molekul} \cdot \text{sec}} \cdot \frac{\text{molekul}}{m^3} \cdot \text{molekul} \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

$$\bar{w}_{II}(N, N-1) = \bar{k}_2 \cdot C \cdot \beta \Rightarrow \frac{\text{molekul}}{\text{sec}} = \frac{1}{\text{sec}} \cdot \frac{\text{molekul}}{m^3} \cdot \beta \Rightarrow \beta = [m^3] = V$$

$$\bar{w}_I(N-1, N) = \bar{k}_1 \cdot N \cdot (N-1) \cdot \gamma \Rightarrow \frac{\text{molekul}}{\text{sec}} = \frac{m^3}{\text{molekul} \cdot \text{sec}} \cdot \text{molekul} \cdot \text{molekul} \cdot \gamma \Rightarrow \gamma = \left[\frac{1}{m^3} \right]$$

$$\bar{w}_{II}(N-1, N) = k_2 \cdot B \cdot N \cdot \delta \Rightarrow \frac{\text{molekul}}{\text{sec}} = \frac{m^3}{\text{molekul} \cdot \text{sec}} \cdot \left(\frac{\text{molekul}}{m^3} \right) \cdot \text{molekul} \cdot \delta \Rightarrow \delta = [1]$$

Takže, jak již bylo uvedeno,

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = \text{zrod molekuly} - \text{smrt molekuly} =$$

$$\bar{w}_I(N, N-1) + \bar{w}_{II}(N, N-1) - [\bar{w}_I(N-1, N) + \bar{w}_{II}(N-1, N)] \text{ a po dosazení}$$

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = k_1 \cdot A \cdot (N-1) + \bar{k}_2 \cdot C \cdot V - \left[\bar{k}_1 \cdot \frac{N \cdot (N-1)}{V} + k_2 \cdot B \cdot N \right] \text{ a po úpravě}$$

$$\frac{d\langle N \rangle}{dt} = V \cdot \left[k_1 \cdot A \cdot \frac{N}{V} + \bar{k}_2 \cdot C \right] - V \cdot \left[\bar{k}_1 \cdot \frac{N^2}{V^2} + k_2 \cdot B \cdot \frac{N}{V} \right]; \text{ pro velké } N \text{ platí, že } N-1 \approx N \text{ a po podělení } V$$

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \cdot A \cdot X + \bar{k}_2 \cdot C - \bar{k}_1 \cdot X^2 - k_2 \cdot B \cdot X, \quad \text{kde } X \text{ je } \left[\frac{\text{molekul}}{m^3} \right]$$

Takže jsme získali stejnou rovnici, jako při klasickém kinetickém vyjádření.

Stochastický přístup řešení termodynamických problémů je naprosto nezastupitelný a tvoří nedílnou součást ireversibilní termodynamiky/synergetiky.

11 DODATEK – TENZOROVÝ POČET

I když v těchto učebních textech jsme nepoužili tenzorový počet, pouze na str. 8 byla krátká poznámka o tenzorech, je skutečností, že většina monografií věnovaná ireversibilní termodynamice je postavena na tenzorovém, přesněji řečeno, dyádovém počtu. Tento dodatek tedy bude věnován stručnému návodu zacházení s dyádami. Jednotlivé matematické věty budou uváděny bez důkazů a slouží jako návod k praktickému použití dyád. Je tedy možné se na tuto kapitolu dívat jako na jakousi „matematickou kuchařku“.

Jak již bylo uvedeno, dyáda je tenzor druhého řádu a má tedy $3^2 = 9$ komponent.

Věta č. 1: dyáda může vzniknout **tenzorovým součinem** dvou vektorů

$$\vec{a} = a_1 \cdot i + a_2 \cdot j + a_3 \cdot k; \quad \vec{b} = b_1 \cdot i + b_2 \cdot j + b_3 \cdot k, \quad \text{kde } i, j, k \text{ jsou jednotkové vektory}$$

$$\text{potom } \vec{a} \otimes \vec{b} = (a_1 i + a_2 j + a_3 k) \otimes (b_1 i + b_2 j + b_3 k) =$$

$$a_1 b_1 i \cdot i + a_1 b_2 i \cdot j + a_1 b_3 i \cdot k + a_2 b_1 j \cdot i + a_2 b_2 j \cdot j + a_2 b_3 j \cdot k + a_3 b_1 k \cdot i + a_3 b_2 k \cdot j + a_3 b_3 k \cdot k$$

kde \otimes je znak pro tenzorový součin

$ii, ij, kj \dots$ jsou jednotky dyády a platí, $ij \neq ji$; vlastní \otimes součin je klasický součin dvou trojčlenů, jen je nutné **dodržovat pořadí jednotkových vektorů**. Ne ovšem každá dyáda vznikla tenzorovým součinem dvou vektorů.

Samotnou dyádu budeme zapisovat buď tak jak to je uvedeno - jako výsledek součinu nebo ve tvaru připomínající matice. Takže naši dyádu lze napsat ve tvaru

$$\begin{bmatrix} a_1 \cdot b_1 & a_1 \cdot b_2 & a_1 \cdot b_3 \\ a_2 \cdot b_1 & a_2 \cdot b_2 & a_2 \cdot b_3 \\ a_3 \cdot b_1 & a_3 \cdot b_2 & a_3 \cdot b_3 \end{bmatrix} = \tilde{D} = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{21} & D_{22} & D_{23} \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} \end{bmatrix} \quad \text{kdy vlnovka nad písmenem značí dyádu}$$

$D_{ij} = a_i \cdot b_j$ a hranaté závorky značí dyádu

Věta č. 2: součet dvou dyád je opět dyáda, takže

$$\tilde{R} + \tilde{S} = \tilde{T}, \quad \text{kde } T_{ij} = R_{ij} + S_{ij}$$

Věta č. 3: součin skaláru (α) a dyády je opět dyáda

$$\alpha \cdot \tilde{D} = \tilde{B}, \quad \text{kde } B_{ij} = \alpha \cdot D_{ij}$$

Věta č. 4: skalární součin (dot product) vektoru \vec{A} a dyády \tilde{D} je vektor. Zde záleží na pořadí takže $\vec{A} \cdot \tilde{D} = \vec{B}$ a $\tilde{D} \cdot \vec{A} = \vec{C}$, kde vektory \vec{B} a \vec{C} jsou ale různé.

Při této operaci je možné použít pravidel maticového součinu, takže

$$\vec{A} \cdot \tilde{D} = \vec{B}, \quad \tilde{D} \cdot \vec{A} = \vec{C}; \quad \text{způsob skalárního součinu si ukážeme na příkladu}$$

$$\vec{A} = 2i + j - 2k; \quad \tilde{D} = 5ii - ik + 3jk + 2ki = \begin{bmatrix} 5 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 3 \\ 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{takže}$$

$$\vec{A} \cdot \tilde{D} = (2 \ 1 \ -2) \cdot \begin{bmatrix} 5 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 3 \\ 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} = (6 \ 0 \ 1) = 6i + 0 \cdot j + k = \text{vektor } \vec{B}$$

$$\tilde{D} \cdot \vec{A} = \begin{bmatrix} 5 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 3 \\ 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 12 \\ -6 \\ 4 \end{pmatrix} = 12i - 6j + 4k = \text{vektor } \vec{C}$$

Věta č. 5: Skalární součin (dot product) dvou dyád je dyáda

$$\tilde{T} \cdot \tilde{S} = \tilde{R} \text{ a obecně } \tilde{T} \cdot \tilde{S} \neq \tilde{S} \cdot \tilde{T}$$

tento součin je opět postaven na maticovém součinu a platí, že pro $\tilde{R} = \tilde{T} \cdot \tilde{S}$ pak

$$R_{ij} = \sum_{k=1}^3 T_{ik} \cdot S_{kj}, \text{ takže } R_{11} = T_{11} \cdot S_{11} + T_{12} \cdot S_{21} + T_{13} \cdot S_{31}; R_{12} = T_{11} \cdot S_{12} + T_{12} \cdot S_{22} + T_{13} \cdot S_{32}$$

$$R_{32} = T_{31} \cdot S_{12} + T_{32} \cdot S_{22} + T_{33} \cdot S_{32} \text{ atd. } \Rightarrow \text{jasně maticový součin, takže}$$

$$\tilde{R} = \tilde{T} \cdot \tilde{S} = \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{bmatrix} \text{ provede se maticový součin} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix}$$

Věta č. 6: Dvojitý součin (double dot product) dvou dyád je skalár

$$\tilde{T} : \tilde{S} = \tilde{S} : \tilde{T} = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 S_{ij} \cdot T_{ji} = \alpha \text{ (skalár)}. \text{ Opět je výhodné použít maticového počtu a to tak,}$$

že obě dyády se maticově vynásobí a sečtou se prvky na hlavní diagonále dyády.

Příklad: $\tilde{S} = 2ii + 3ik - kj$ a $\tilde{T} = 5ii - ik + 3jk + 2ki$, potom pro $\tilde{S} : \tilde{T}$ platí:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} : \begin{bmatrix} 5 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 3 \\ 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ provede se součin matic} = \begin{bmatrix} 16 & * & * \\ * & 0 & * \\ * & * & -3 \end{bmatrix}$$

Prvky mimo hlavní diagonálu nemají význam a proto nebyly počítány a jsou označeny jako *. Potom výsledek: součinu je $16 + 0 + (-3) = 13$

Dvojitý součin může vzniknout skalárním součinem dvou vektorů a dyády jako $\vec{A} \cdot \tilde{T} \cdot \vec{B} = \tilde{T} : (\vec{A}\vec{B}) = (\vec{A}\vec{B}) : \tilde{T} = \text{skalár}$, $(\vec{A}\vec{B})$ je dyáda vzniklá součinem vektorů \vec{A} a \vec{B} .

Věta č. 7: Vektorový součin (cross product) vektoru a dyády je dyáda

$$\vec{A} \times \tilde{T} = \tilde{S} \text{ ale } \tilde{T} \times \vec{A} = \tilde{R}; \text{ pokud ale dyáda vznikla tenzorovým součinem dvou vektorů } \vec{A}, \vec{B} \text{ pak } (\vec{A}\vec{B}) \times \vec{C} = \vec{A}(\vec{B} \times \vec{C}) \text{ a } \vec{C} \times (\vec{A}\vec{B}) = (\vec{C} \times \vec{A})\vec{B}$$

U těchto vektorových součinů je nutné si dát pozor na jednotkové vektory a jednotkové dyády. Pro nejčastěji používaný pravotočivý souřadný systém platí, že:

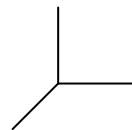
$$(ii) \times i = i(i \times i) = 0$$

$$(ij) \times i = i(j \times i) = -ik \quad i \times (ii) = (i \times i)i = 0$$

$$(kj) \times i = k(j \times i) = -kk \quad i \times (ji) = (i \times j)i = ik$$

$$(ik) \times j = i(k \times j) = -ii \text{ atd.} \quad k \times (jk) = (k \times j)k = -ik \text{ atd.}$$

protože $i \times i = j \times j = k \times k = 0$ a $i \times j = k$; $i \times k = -j$; $j \times i = -k$ atd.



Použití Hamiltonova vektorového operátoru: $\nabla = \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k$

Věta č. 8.: Tenzorový součin těchto operátorů $\nabla \otimes \nabla = \nabla \nabla$ což je dyádový operátor

$$\begin{aligned} \nabla \otimes \nabla = & \left(\frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k \right) \otimes \left(\frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\partial}{\partial z} k \right) = ii \frac{\partial^2}{\partial x^2} + ij \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + ik \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} + \\ & + ji \frac{\partial^2}{\partial y \partial x} + jj \frac{\partial^2}{\partial y^2} + jk \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} + \\ & + ki \frac{\partial^2}{\partial z \partial x} + kj \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} + kk \frac{\partial^2}{\partial z^2} \end{aligned}$$

Věta č. 9: Pro tenzorový součin operátoru ∇ a vektoru \vec{A} platí $\nabla \otimes \vec{A} = \text{Grad } \vec{A}$ a je to dyáda

$$\text{Grad } \vec{A} = ii \frac{\partial A_1}{\partial x} + ij \frac{\partial A_2}{\partial x} + ik \frac{\partial A_3}{\partial x} + ji \frac{\partial A_1}{\partial y} + jj \frac{\partial A_2}{\partial y} + jk \frac{\partial A_3}{\partial y} + ki \frac{\partial A_1}{\partial z} + kj \frac{\partial A_2}{\partial z} + kk \frac{\partial A_3}{\partial z}$$

Věta č. 10: Skalární součin (dot product) $\nabla \cdot \vec{T} = \text{div } \vec{T}$ (divergence \vec{T}) a je to vektor

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \vec{T} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \quad \frac{\partial}{\partial y} \quad \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & T_{13} \\ T_{21} & T_{22} & T_{23} \\ T_{31} & T_{32} & T_{33} \end{bmatrix} = \\ &= \left(\frac{\partial T_{11}}{\partial x} + \frac{\partial T_{21}}{\partial y} + \frac{\partial T_{31}}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial T_{12}}{\partial x} + \frac{\partial T_{22}}{\partial y} + \frac{\partial T_{32}}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial T_{13}}{\partial x} + \frac{\partial T_{23}}{\partial y} + \frac{\partial T_{33}}{\partial z} \right) = \\ &= i \left(\frac{\partial T_{11}}{\partial x} + \frac{\partial T_{21}}{\partial y} + \frac{\partial T_{31}}{\partial z} \right) + j \left(\frac{\partial T_{12}}{\partial x} + \frac{\partial T_{22}}{\partial y} + \frac{\partial T_{32}}{\partial z} \right) + k \left(\frac{\partial T_{13}}{\partial x} + \frac{\partial T_{23}}{\partial y} + \frac{\partial T_{33}}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

pro skalární součiny mezi jednotkovými vektory a jednotkovými dyádami platí:

$$\begin{array}{ll} \text{(ii).}i = i(i.i) = i & i.\text{(ii)} = (i.i)i = i \\ \text{(ij).}i = i(j.i) = 0 & i.\text{(ij)} = (i.i)j = j \\ \text{(ji).}i = j(i.i) = j & i.\text{(ji)} = (i.j)i = 0 \\ \text{atd.} & \text{atd.} \end{array}$$

Věta č. 11: Pokud dyáda vznikla tenzorovým součinem vektorů \vec{A} a \vec{B} , pak $\text{div } (AB) = \nabla \cdot (AB) = (\vec{A} \cdot \nabla) \cdot \vec{B} + (\vec{B} \otimes \nabla) \cdot \vec{A}$, což je vztah v dyádové matematice často využívaný.

12 POUŽITÁ LITERATURA

1. Prigogine I.: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes* (ruský překlad); Izdatelstvo Inostrannoj Literatury, Moskva (1960)
2. Volkenshtein M. V.: *Biophysics*; Mir Publishers, Moscow
3. Nicolis G., Prigogine I.: *Self-Organization in Nonequilibrium Systéme*; Wiley New York (1977)
4. Haken H.: *Synergetics (An Introduction)*; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo (1983)
5. Fitts D.D.: *Nonequilibrium Thermodynamics*; McGraw-Hill Book Company, INC.(1962)

Název	Irreverzibilní termodynamika
Autoři	Martin Hájek, Jaroslav Machek
Vydavatel	Univerzita Pardubice
Určeno pro	studenty Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice
Odpovědný redaktor	doc. Ing. Zdeněk Palatý, CSc.
Stran	91
Vydání	první
Forma vydání	e-kniha (pdf)

ISBN 978-80-7395-907-4 (pdf)