



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CONTROL Y SISTEMAS DINÁMICOS

**“Sobre la equivalencia dinámica entre redes de reacción
química respecto de la sensibilidad de constantes
cinéticas a factores externos”**

Tesis que presenta
Juan Ismael Padrón Páez

Para obtener el grado de
Maestro en Control y Sistemas Dinámicos

Director de la Tesis:
Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores

San Luis Potosí, S.L.P., Mayo de 2014



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Sobre la equivalencia dinámica entre redes de reacción química respecto de la sensibilidad de constantes cinéticas a factores externos**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Control y Sistemas Dinámicos fue elaborada por **Juan Ismael Padrón Páez** y aprobada el **16 de mayo de 2014** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Matemáticas Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores
(Director)

Dr. Eric Campos Cantón
(Sinodal)

Dr. Juan Gonzalo Barajas Ramírez
(Sinodal)

Dr. Francisco Cruz Ordaz Salazar
(Sinodal)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en la División de Matemáticas Aplicadas del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. 424373).



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 007 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Control y Sistemas Dinámicos está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 16 días del mes de mayo del año 2014, se reunió a las 09:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Francisco Cruz Ordaz Salazar	Presidente	UPS LP
Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores	Secretario	IPICYT
Dr. Eric Campos Cantón	Sinodal	IPICYT
Dr. Juan Gonzalo Barajas Ramírez	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CONTROL Y SISTEMAS DINÁMICOS

sustentó el C.

Juan Ismael Padrón Páez

sobre la Tesis intitulada:

Sobre la equivalencia dinámica entre redes de reacción química respecto de la sensibilidad de constantes cinéticas a factores externos

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Alejandro Ricardo Femat Flores

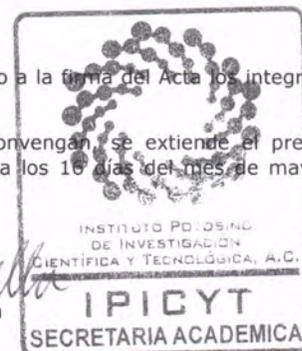
El Jurado, después de deliberar, determinó

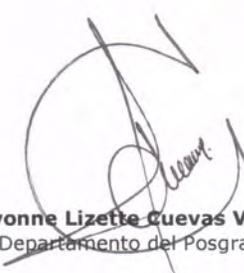
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 10:52 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 16 días del mes de mayo de 2014.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico




Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

A MI FAMILIA Y PARA EL AMOR DE MI VIDA.

AGRADECIMIENTOS

A mi Familia, gracias por apoyarme en todo momento, por los valores de me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida. Sobre todo a mi madre por ser un excelente ejemplo de vida.

De manera muy especial quiero agradecer a mi hermosa novia Aide; aunque suene a pleonasma, gracias por permitirme formar parte de tu vida, gracias por tu amor, gracias por ser como eres, gracias por ser la mujer con los mejores sentimientos que he conocido, gracias por ayudarme con las correcciones, gracias por aguantarme, pero sobre todo gracias por motivarme a hacer las cosas de la mejor manera. ¡¡Lo logramos hermosa!! y recuerda tu trunkis...

A mi asesor de tesis, el Dr. Ricardo Femat por la confianza, orientación y ayuda que me brindó para la realización de este trabajo, por su apoyo, los conocimientos y experiencia.

A mis sinodales, Dr. Barajas, Dr. Campos, Dr. Ordaz, gracias por sus consejos, comentarios y por el tiempo que me han dedicado para leer este trabajo.

A todos mis profesores de la maestría que me enseñaron tanto de la profesión como de la vida, impulsándome siempre a seguir adelante.

A mis compañeros y amigos del IPICYT. Omar, Luis, Anzo, Hectorín, el Robert, Pablito, Bahia, Adrianita, Ernesto, Erick, Angeles, Nelly, gracias por compartir un poco de su vida y estar siempre en las buenas y en las malas, jamás los olvidaré.

TABLA DE CONTENIDO

Contenido	Página
Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Tabla de contenido	vii
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	x
Anexos	xiii
Notación	xiv
Abreviaturas	xiv
Resumen	xv
Abstract	xvi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Motivación	2
1.1.1 Sensibilidad de la constante cinética de reacción	7
1.2 Estado actual del conocimiento	14
1.3 Descripción de la tesis	16
1.3.1 Hipótesis	16
1.3.2 Objetivo	17
1.3.3 Planteamiento	17
1.3.4 Caso de estudio: química del agua	17
2. PRELIMINARES MATEMÁTICOS	21

Contenido	Página
2.1 Red de reacción química	21
2.2 Cinética de reacción	23
2.3 Ecuaciones diferenciales asociadas a la RRQ	24
2.4 Equivalencia dinámica	27
2.5 Análisis estequiométrico de redes	31
2.6 Comentarios sobre el capítulo	36
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
3.1 Redes de Reacción Química	37
3.2 Análisis de equivalencia dinámica	40
3.3 Estados estacionarios de una RRQ como un cono convexo	59
3.4 Relación entre equivalencia dinámica y análisis estequiométrico de redes	72
3.5 Observaciones finales	87
4. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	89
ANEXOS	
Apéndice A	91
Apéndice B	92
Apéndice C	103
Apéndice D	110
BIBLIOGRAFÍA	113

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1.1	Efecto del pH en la constante de la velocidad de reacción (k), T=308 K [5].	12
1.2	Intervalo de pH y reacción global para cada Red de Reacción Química generada a partir de la Figura 1.5.	18
3.1	Tipo de equivalencia dinámica entre las diferentes combinaciones de las RRQ del sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$	58
A.1	Constante de acides (pK_a) para el sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$ en solución acuosa a 25°C [1].	91

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Sensibilidad de x_1 y x_2 en relación al parámetro k_1	9
1.2	Sensibilidad de x_1 y x_2 en relación al parámetro k_2	10
1.3	$\log k$ contra pH para el sistema (1.20).	12
1.4	Tiempo para el 5% de la hidrólisis del pirofosfato (sal de sodio) en 1% de solución [1].	13
1.5	Diagrama de especiación del sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$, en función de la concentración (M) y pH .	19
2.1	Grafo del mecanismo (2.1).	22
2.2	Grafo de la RRQ (2.1) utilizando el complejo nulo para un sistema abierto (RTA) considerando x_3 y x_4 fijas.	26
2.3	Representación esquemática de un cono convexo caracterizado por seis corrientes extremas en el espacio de tasa de reacción v_1, v_2 y v_3 .	34
2.4	Representación esquemática del cono convexo formado por cinco corrientes extremas de la RRQ (2.1). a) Proyección en el espacio de tasa de reacción v_1, v_2 y v_3 y b) proyección en el espacio de tasa de reacción v_4, v_5 y v_6 .	36

Figura	Página
3.1 Grafo asociado a la RRQ ₃ , considerando el complejo nulo.	39
3.2 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por seis corrientes extremas de dimensión ocho de la RRQ ₁ (Figura B.1): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 y c) v_6, v_7, v_8 .	60
3.3 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por siete corrientes extremas de dimensión diez de la RRQ ₂ (Figura B.2): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_6, v_7, v_8 ; d) v_7, v_8, v_9 y e) v_8, v_9, v_{10} .	61
3.4 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por ocho corrientes extremas de dimensión doce de la RRQ ₃ (Figura 3.1): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_7, v_8, v_9 ; d) v_8, v_9, v_{10} y e) v_{10}, v_{11}, v_{12} .	62
3.5 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por ocho corrientes extremas de dimensión doce de la RRQ ₄ (Figura B.3): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_7, v_8, v_9 ; d) v_8, v_9, v_{10} y e) v_{10}, v_{11}, v_{12} .	63
3.6 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por ocho corrientes extremas de dimensión doce de la RRQ ₅ (Figura B.4): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_7, v_8, v_9 ; d) v_{10}, v_{11}, v_{12} .	64

Figura		Página
3.7	Intersección de RRQ_2 con RRQ_3 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_1, v_2, v_3 .	66
3.8	Intersección de RRQ_3 con RRQ_4 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_4, v_5, v_6 .	67
3.9	Intersección de RRQ_3 con RRQ_4 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_7, v_8, v_9 .	67
3.10	Intersección de RRQ_3 con RRQ_5 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_4, v_5, v_6 .	68
3.11	Intersección de RRQ_3 con RRQ_5 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_7, v_8, v_9 .	68
3.12	Intersección de RRQ_4 con RRQ_5 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_1, v_2, v_3 .	69
3.13	Intersección de RRQ_4 con RRQ_5 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_4, v_5, v_6 .	69
3.14	Intersección de RRQ_4 con RRQ_5 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_7, v_8, v_9 .	70
3.15	Intersección de RRQ_4 con RRQ_5 en la proyección del espacio de tasa de reacción v_{10}, v_{11}, v_{12} .	70
B.1	Grafo asociado a la RRQ_1 considerando el complejo nulo.	93

Figura		Página
B.2	Grafo asociado a la RRQ ₂ considerando el complejo nulo.	95
B.3	Grafo asociado a la RRQ ₄ considerando el complejo nulo.	98
B.4	Grafo asociado a la RRQ ₅ considerando el complejo nulo.	101

ANEXOS

Anexo		Página
A	Constante de disociación ácida (pK_a)	91
B	Redes de reacción química.	92
C	Corrientes extremas y rutas de reacción para cada RRQ.	103
D	Tasa de reacción en estado estacionario en coordenadas convexas.	110

NOTACIÓN

N : Matriz estequiométrica.

\mathbb{R}_+ : El conjunto de números reales positivos.

$\bar{\mathbb{R}}_+$: El conjunto de números reales no negativos.

$\bar{\mathbb{Z}}_+$: El conjunto de números enteros no negativos.

\mathbb{Z} : El conjunto de números enteros.

X_i : Especies química

x : El vector de concentración de especies químicas.

x_e : El vector de concentración de especies químicas en el punto de equilibrio.

x_{ee} : El vector de concentración de especies químicas en estado estacionario.

k_j : Constante cinética de reacción.

v : Vector de tasa de reacción.

v_{ee} : Vector de tasa de reacción en estado estacionario.

z : Vector de las concentraciones de especies químicas transformadas en el espacio tangente.

Φ : Difeomorfismo.

Φ^{-1} : Inversa del difeomorfismo.

$C_{v(x,k)}$: Cono convexo en el espacio de tasa de reacción.

E : Matriz de corrientes extremas.

Ψ : Homeomorfismo.

Ψ^{-1} : Inversa del homeomorfismo.

v_{ee}^* : Imagen de la función Ψ

ABREVIATURAS

RRQ: Red de Reacción Química.

AER: Análisis Estequimétrico de Redes.

RTA: Reactor de Tanque Agitado.

pK_a : Constante de disociación ácida.

RESUMEN

El dogma fundamental de la cinética química establece que puede existir más de una Red de Reacción Química (RRQ) que representa la realidad experimental en reacciones. Más aún, estas RRQ no necesariamente comparten el mismo número de especies y/o reacciones químicas. Si bien esto ha motivado estudios y teorías, existen algunos sistemas de reacción que son relevantes y de los cuales aún hay preguntas abiertas. Específicamente, en cinética química, el valor de la constante cinética de reacción es determinante para conocer la dinámica de una RRQ, y es dependiente de algunos parámetros externos a la RRQ misma, como por ejemplo, temperatura, presión, pH, entre otros.

En este trabajo conjuntamos la teoría de “Análisis Estequiométrico de Redes” (AER) con la de geometría diferencial de sistemas gobernados por campos vectoriales continuos, relativos a RRQ, para estudiar el efecto que la constante cinética de reacción tiene con respecto al dogma fundamental de la cinética química. De acuerdo a la primera los estados estacionarios de una RRQ están contenidos en un cono convexo, cuyos lados representan las rutas posibles de reactivos a productos globales. En ese sentido se considera que el cono convexo contiene parte de la dinámica del sistema, donde la dinámica está gobernada por ecuaciones diferenciales ordinarias derivadas de ley de acción de masas. Mientras que la segunda teoría permite construir difeomorfismos en la noción de equivalencia dinámica entre RRQ. Aquí se investiga, si existe, la intersección entre los conos convexos asociados a dos RRQ, que implique la existencia del difeomorfismo en esa intersección, entonces las RRQ del sistema serán dinámicamente equivalentes, para los valores de las constantes cinéticas de reacción en la región que se intersectan estas RRQ. Como ejemplo se presenta el sistema ácido fosfórico-carbonato de calcio ($H_3PO_4 - CaCO_3$), que sustentado en la teoría de “Química del Agua”, presenta cinco RRQ.

Palabras clave: Dogma fundamental de la cinética química, constante cinética de reacción, Análisis Estequiométrico de Redes y equivalencia dinámica.

ABSTRACT

The fundamental dogma of chemical kinetics states that there might be more than one Chemical Reaction Network (RRQ, by Spanish acronyms) that represents the experimental reality on reactions. Moreover, these RRQ not necessarily share the same number of chemical species and/or reaction. While this has motivated studies and theories, there are some reaction systems that are relevant and which are still open questions. Specifically, in chemical kinetics, the value of the reaction rate constant is decisive to know the dynamics of the RRQ, and is dependent on some external parameters of the RRQ itself, for example, temperature, pressure, pH, among others.

In this work we combine the theory of “Stoichiometric Network Analysis” (AER, by Spanish acronyms) with differential geometry of systems governed by continuous vector fields, relating to RRQ, in order to study the effect of the reaction rate constant with regard to the fundamental dogma of chemical kinetics. According to the first the steady states of a RRQ are contained in a convex cone, whose edges represent the possible routes from global reactants to products. In that sense it is considered that the convex cone contains part of the system dynamics, where the dynamics is governed by ordinary differential equations derived from mass action kinetics. While the second allows to construct diffeomorphisms on the notion of dynamical equivalence between RRQ. Here we investigate, if there is, the intersection between two convex cones associated to RRQ, which imply the existence of the diffeomorphism in that intersection, then the RRQ of the system will be dynamically equivalent, for those values of the reaction rate constants in the intersecting region of these RRQ. As an example, we present the system phosphoric acid-calcium carbonate ($H_3PO_4 - CaCO_3$), which is sustained in the theory of “Water Chemistry”, gives five RRQ.

Key words: Fundamental dogma of chemical kinetics, dynamical equivalence, Stoichiometric Network Analysis and reaction rate constant.

Capítulo 1

“INTRODUCCIÓN”

El dogma fundamental de la cinética química puede verse como: más de una RRQ explica los datos experimentales. Aquellas RRQ validadas experimentalmente no necesariamente son del mismo tamaño, es decir, pueden diferir entre ellas en el número de especies y/o reacciones químicas [6]. Sin embargo, las ecuaciones diferenciales ordinarias que se derivan de las RRQ candidatas, son capaces de reproducir el comportamiento experimental para un conjunto apropiado de parámetros, representados por las constantes cinéticas de reacción en las respectivas RRQ [7]. La equivalencia dinámica entre RRQ aborda esta temática [15], basada en la composición de mapeos difeomorficos, construidos por medio de derivadas de Lie [3,9,22] de una función de salida observable a lo largo del campo vectorial, definido por el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias inducidas por la RRQ. Particularmente, la equivalencia dinámica tiene sentido cuando ambas RRQ representan la misma reacción global, pero es general ya que permite construir la equivalencia entre RRQ [15]. A pesar de esto, no está claro cuál es el efecto que las constantes cinéticas de reacción tienen con respecto de la equivalencia dinámica. Todavía más, no se considera que las constantes cinéticas puedan tener diferentes valores dependiendo de las condiciones de operación, es decir, que sean sensibles a cambios de parámetros externos.

Este trabajo se enfoca en estudiar la relación que guarda, el espacio de tasa de reacción y el cambio de coordenadas basado en derivadas de Lie, con la finalidad de conocer cuando es posible, la correspondencia entre el conjunto de constantes cinéticas de reacción de dos RRQ, incluso cuando la sensibilidad paramétrica (k) hace que estas RRQ sean diferentes. Para esto, se utiliza la teoría de Análisis Estequiométrico de Redes (AER) [19], la cual nos proporciona características cualitativas de la dinámica de un RRQ, a través de los estados estacionarios que están contenidos en un cono convexo en el espacio de tasa de reacción. Así, dos RRQ comparten valores de las constantes cinéticas de reacción, cuando la

intersección de sus conos convexos asociados es posible. Para ilustrar este enfoque empleamos el sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$, caracterizado por cinco RRQ.

1.1 Motivación

Al estudiar un mecanismo de reacción (RRQ) se busca identificar las especies y reacciones químicas que lo conforman, así como los valores de constantes cinéticas de reacción que se ajustan a los resultados experimentales. Sin embargo, el conjunto de especies y reacciones químicas para un mecanismo de reacción dado no es necesariamente único. Este hecho es conocido como el dogma fundamental de la cinética química [6]: más de un mecanismo de reacción puede explicar la reacción global observada.

Mediante un ejemplo, se aclara lo que entendemos por reacción global y como las ecuaciones diferenciales ordinarias correspondientes se derivan al asumir ley de acción de masas para una RRQ. Consideremos la siguiente reacción:



La ruta por la que se lleva a cabo (1.1) consta de las reacciones:



donde A , B y C representan especies químicas. El símbolo “ \rightleftharpoons ” en (1.2), indica una reacción reversible; es una forma condensada de expresar que ambas reacciones, $A + B \rightarrow AB$ y $AB \rightarrow A + B$, se llevan a cabo a una tasa codificada por las constantes cinéticas de reacción, k_1 y k_2 , respectivamente. La reacción (1.2) nos indica que una molécula de A se combina con una molécula de B para formar una molécula de AB en la reacción directa (\rightarrow) y en la reacción inversa (\leftarrow) una molécula de AB se parte en una molécula de A y una molécula de B , así como

(1.3) nos dice que una molécula de AB se transforma en una molécula de C . Cuando una especie química se encuentra del lado izquierdo de la flecha de reacción (\rightarrow) es llamada reactivo y en el caso que se encuentre del lado derecho es llamada producto. Las reacciones (1.2) y (1.3) se conocen como reacciones elementales; ya que ocurren en un solo paso [26]. Si se combinan varias reacciones elementales para dar paso a un proceso químico global entonces estas reacciones conforman un mecanismo de reacción o RRQ. Por esto, (1.2) y (1.3) son una RRQ para (1.1), la cual se conoce como reacción global.

Es pertinente ilustrar como la RRQ (1.2)-(1.3) da lugar a un conjunto asociado de ecuaciones diferenciales ordinarias derivadas de ley de acción de masas. Con referencia a lo mencionado, consideremos que el balance de materia para una especie química en el sistema de reacción es [26]:

$$\textit{Acumulación} = \textit{Entrada} - \textit{Salida} \pm \textit{Generación o Consumo} \quad (1.4)$$

La *Acumulación* se refiere al cambio de concentración de una especie química durante el tiempo de operación del sistema. En química la concentración (en unidades apropiadas) de una especie química se denota con “[]”, es decir, $[A]$, $[B]$ y $[C]$ son las concentraciones de A , B y C en (1.1), respectivamente. Los términos de *Entrada* y *Salida* se asocian al flujo de materia (concentración) de una especie química que entra o sale del sistema en el tiempo de operación, respectivamente. Finalmente, *Generación o Consumo* está relacionado con la tasa de cambio de la concentración de una especie química con respecto al tiempo, debida a las reacciones en que participa una especie química para una RRQ y se conoce como tasa de reacción que se denota por v_j para la j -ésima reacción. Generalmente, se encuentra experimentalmente que la tasa de reacción v_j , es proporcional a la concentración de los reactantes a alguna potencia y a un parámetro de reacción que se nombra como constante cinética de reacción k . Una reacción en la cual la potencia de cada reactante es igual a su coeficiente estequiométrico se dice que obedece ley de acción de masas o se comporta de acuerdo a cinética de acción

de masas [6]. La tasa de reacción es una función de las propiedades de los materiales que reaccionan y las condiciones de reacción (es decir, concentración de las especies, la temperatura, la presión o el tipo de catalizador, si lo hay) en un punto del sistema. La tasa de reacción es independiente del tipo de reactor en el cual se efectúa la reacción [26]. De lo anterior es posible expresar (1.4):

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = F_E - F_S \pm v_g \quad (1.5)$$

donde $x_i(t)$ es la concentración instantánea de la especie i , F_E y F_S son el flujo de $x_i(t)$ a la entrada y a la salida respectivamente y v_g aglutina las diferentes tasas de reacción asociadas a la especie i de la siguiente forma:

$$v_g = \sum_{j=1}^r c_j v_j \quad (1.6)$$

donde c_j es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la j -ésima reacción, v_j es la tasa de reacción de la especie i en la j -ésima reacción y r es el número de reacciones en la RRQ. Si asumimos, que las reacciones elementales de la RRQ (1.2)-(1.3) se comportan de acuerdo a cinética de acción de masas entonces la forma de las tasas de reacción para estas reacciones se puede deducir de las mismas reacciones. Denotemos la concentración de la especies químicas de la RRQ (1.2)-(1.3) como: $x_1(t) = [A]$, $x_2(t) = [B]$, $x_3(t) = [AB]$ y $x_4(t) = [C]$. Así, la tasa de reacción de la reacción directa en (1.2) está dada por $k_1 x_1 x_2$, ya que los coeficientes estequiométricos para cada reactante es uno y para la reacción inversa en (1.2) se tiene $k_2 x_3$, porque solo depende de una molécula de la especie AB . La tasa de reacción en (1.3) está en función del reactivo AB , por lo que tenemos $k_3 x_3$.

Supongamos que RRQ (1.2)-(1.3) ocurre en un reactor de lote isotérmico, entonces el balance de materia en (1.5) se reescribe para una operación sin intercambio de materia con los alrededores (cerrada):

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = \pm v_g \quad (1.7)$$

Estamos en posición de formular la ecuaciones diferenciales ordinarias que obedecen ley de acción de masas para las concentraciones de las especies químicas de la RRQ (1.2)-(1.3). Solo resta identificar si consumimos (-) o generamos (+) moléculas para cada especie química que pertenece a la RRQ: si la especie actúa como reactivo entonces consumimos moléculas y generamos moléculas cuando la especie es un producto. De esta convención y el balance de materia en (1.7) se tiene:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1(t)}{dt} &= \dot{x}_1 = -k_1x_1x_2 + k_2x_3 \\ \frac{dx_2(t)}{dt} &= \dot{x}_2 = -k_1x_1x_2 + k_2x_3 \\ \frac{dx_3(t)}{dt} &= \dot{x}_3 = k_1x_1x_2 - k_2x_3 - k_3x_3 \\ \frac{dx_4(t)}{dt} &= \dot{x}_4 = k_3x_3 \end{aligned} \quad (1.8)$$

Entonces el sistema de ecuaciones (1.8), constituye el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias regidas por ley de acción de masas inducidas por la RRQ (1.2)-(1.3).

Ahora, supongamos que existe un camino alternativo para la reacción global (1.1), dado por:



Es sencillo comprobar la participación de cinco especies a través de cuatro reacciones en la RRQ (1.9), tiene una especie química y una reacción adicional con respecto a la RRQ (1.2)-(1.3). Identificamos a las concentraciones de las especies químicas de la RRQ (1.9) por $x_1 = [A]$, $x_2 = [B]$, $x_3 = [AB]$, $x_4 = [C]$ y $x_5 = [D]$. Al asumir ley de acción de masas el sistema de ecuaciones diferenciales asociado es:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -k_1x_1x_2 + k_2x_3 \\ \dot{x}_2 &= -k_1x_1x_2 + k_2x_3 \\ \dot{x}_3 &= k_1x_1x_2 - k_2x_3 - k_3x_3 \\ \dot{x}_4 &= k_4x_5 \\ \dot{x}_5 &= k_3x_3 - k_4x_5 \end{aligned} \tag{1.10}$$

Por lo tanto, la RRQ (1.2)-(1.3) y la RRQ (1.9) especifican dos posibles rutas que nos llevan a la misma reacción global (1.1), como establece el dogma fundamental de la cinética química. Más aún, el conjunto de ecuaciones diferenciales que obedecen ley de acción de masas obtenidas para cada RRQ dadas por (1.8) y (1.10) respectivamente, son distintas, además que son de diferente dimensión. Esta situación se puede analizar mediante el concepto de equivalencia dinámica entre RRQ [15].

Ahora, supongamos que tenemos dos RRQ que son equivalentes dinámicamente y sus parámetros son sensibles a condiciones de operación. Entonces, estudiar de qué manera influyen estos parámetros en el sistema se vuelve relevante, sobre todo las constantes cinéticas de reacción, las cuales son determinantes para describir la dinámica de una RRQ.

Con la intención de clarifica la idea de sensibilidad, a continuación se hace notar la diferencia entre sensibilidad paramétrica en el ambiente de sistemas dinámicos y la noción que se presenta en este trabajo.

1.1.1 Sensibilidad de la constante cinética de reacción

En el contexto de sistemas dinámicos es posible realizar un análisis de sensibilidad paramétrica [3], con la finalidad de conocer el efecto que los parámetros tienen en la solución de un campo vectorial dado. Este análisis es una herramienta matemática utilizada en el campo de la cinética química [24,25], ya que los modelos se basan generalmente en ecuaciones diferenciales. Algunos de los parámetros que usualmente se estudian son constantes cinéticas de reacción, constantes termodinámicas, condiciones iniciales, condiciones de operación, entre otras. Ahora, se ilustra el procedimiento descrito en [3] aplicado al modelo dinámico de un reactor de lote isotérmico, en donde tiene lugar la reacción elemental reversible:



Denotemos la concentración de las especies químicas de (1.11) como $x_1 = [A]$, $x_2 = [B]$. El campo vectorial $f(x, p)$ de una reacción elemental está regido por ley de acción de masas, por lo tanto las ecuaciones diferenciales asociadas para (1.11) son:

$$f(x, p) = \dot{x} = \begin{bmatrix} -k_1 x_1 + k_2 x_2 \\ k_1 x_1 - k_2 x_2 \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

donde $x = (x_1, x_2)^T \in \mathbb{R}_+^2$ es el vector de concentración de especies químicas y $p \in \mathbb{R}_+^2$ es el vector de parámetros, para este caso $p = [k_1, k_2]^T$ y se tomaron como valores nominales $p_0 = [2, 1]^T$. Se obtienen las matrices Jacobianas asociadas a estados y parámetros denotadas por $[\partial f / \partial x]$ y $[\partial f / \partial p]$, respectivamente:

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \begin{bmatrix} -k_1 & k_2 \\ k_1 & -k_2 \end{bmatrix} \quad (1.13)$$

$$\frac{\partial f}{\partial p} = \begin{bmatrix} -x_1 & x_2 \\ x_1 & -x_2 \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

Evaluando las matrices Jacobianas en los valores nominales de parámetros $k_1 = 2$ y $k_2 = 1$ se tiene:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{nominal} = \begin{bmatrix} -2 & 1 \\ 2 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial p} \right|_{nominal} = \begin{bmatrix} -x_1 & x_2 \\ x_1 & -x_2 \end{bmatrix} \quad (1.16)$$

La ecuación de sensibilidad $\dot{S}(t)$ y la función de sensibilidad $S(t)$ están dadas por:

$$\dot{S}(t) = \left[\frac{\partial f(x, p)}{\partial x} \right]_{p=p_0} S(t) + \left[\frac{\partial f(x, p)}{\partial p} \right]_{p=p_0} \quad (1.17)$$

$$S(t) = \begin{bmatrix} x_3 & x_5 \\ x_4 & x_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \partial x_1 / \partial k_1 & \partial x_1 / \partial k_2 \\ \partial x_2 / \partial k_1 & \partial x_2 / \partial k_2 \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

En donde la función de sensibilidad $S(t)$ proporciona una estimación de primer orden de las variaciones de los parámetros en la solución del sistema. Para calcular $S(t)$ se resuelve un sistema de ecuaciones diferenciales aumentado, conformado por el campo vectorial del sistema más la ecuación de sensibilidad ambas con valores de parámetros nominales, para este caso específico:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -k_1 x_1 + k_2 x_2, & x_1(0) &= 1 \\ \dot{x}_2 &= k_1 x_1 - k_2 x_2, & x_2(0) &= 0 \\ \dot{x}_3 &= -2x_3 + x_4 - x_1, & x_3(0) &= 0 \\ \dot{x}_4 &= 2x_3 - x_4 + x_1, & x_4(0) &= 0 \\ \dot{x}_5 &= -2x_5 + x_6 + x_2, & x_5(0) &= 0 \\ \dot{x}_6 &= 2x_5 - x_6 - x_2, & x_6(0) &= 0 \end{aligned} \quad (1.19)$$

La solución del sistema aumentado (1.19) con respecto a la función de sensibilidad se muestra en las Figuras 1.1 y 1.2. Las curvas de estas Figuras que

tienen crecimiento positivo, indican que el parámetro hará más sensible a las soluciones si se considera un incremento del parámetro con respecto a su valor nominal. En cambio, si las curvas muestran un crecimiento negativo, esto implica que un decremento en el valor del parámetro causara una mayor sensibilidad de las soluciones. Esto es consistente con lo que ocurre en una reacción reversible, cuando solo la concentración inicial de una de las especies químicas es distinta de cero [1,2], ya que para la reacción en el sentido directo (\rightarrow) entre mayor sea el valor de la constante cinética de reacción (k_1), la evolución en el tiempo de la especie que actúa como reactivo (x_1) se ve desfavorecida y como consecuencia la variación de la concentración en el tiempo de la especie que hace de producto (x_2) es favorecida (véase Figura 1.1). En lo que respecta a la reacción en el sentido inverso (\leftarrow) al disminuir el valor de k_2 , la concentración de B en el tiempo (x_2) se beneficia y como resultado la evolución en el tiempo de la concentración de A (x_1) se perjudica (véase Figura 1.2).

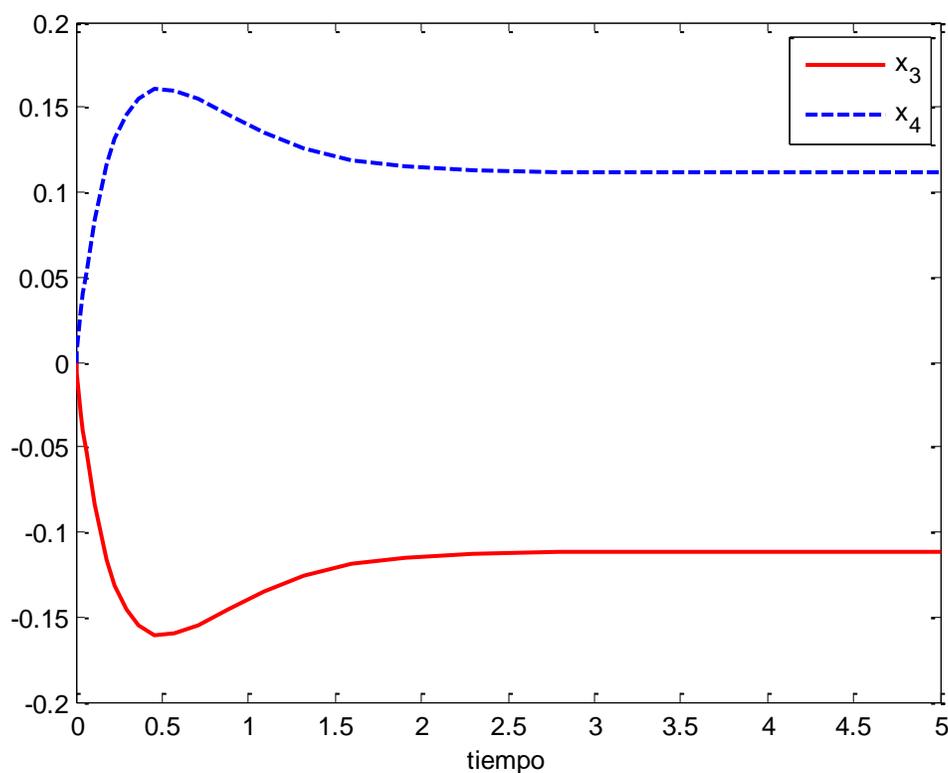


Figura 1.1 Sensibilidad de x_1 y x_2 en relación al parámetro k_1 .

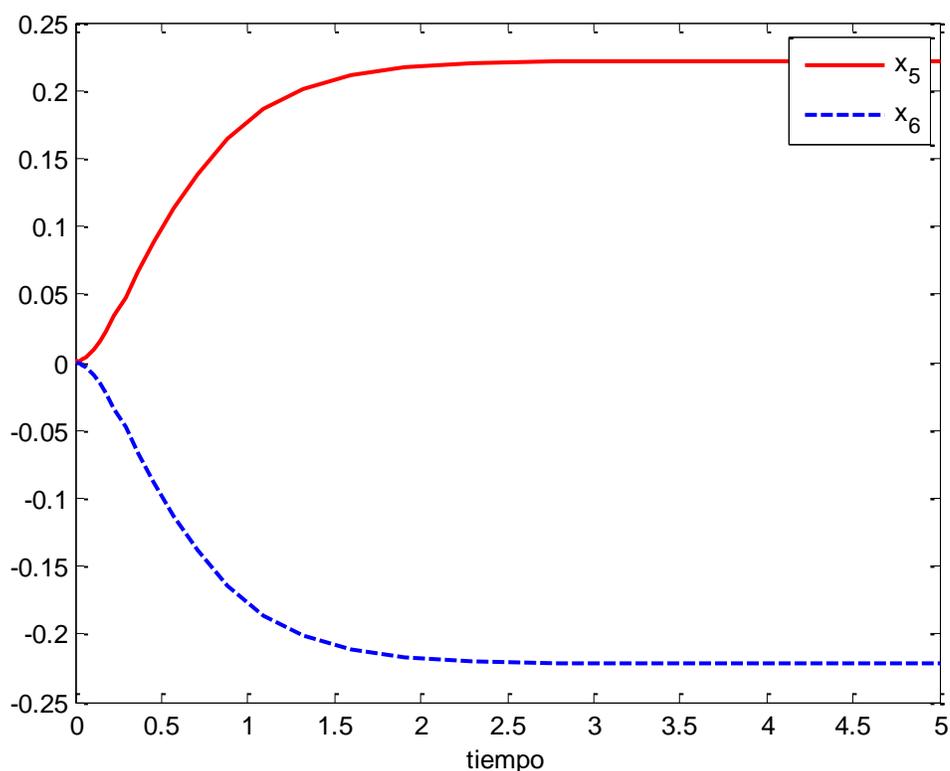
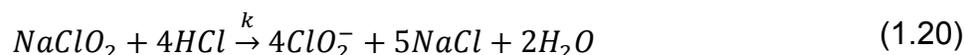


Figura 1.2 Sensibilidad de x_1 y x_2 en relación al parámetro k_2 .

Aunque el análisis de sensibilidad paramétrica es una herramienta matemática útil para estudiar el desempeño de las constantes cinéticas de reacción en una RRQ [24,25], en este trabajo abordaremos su sensibilidad desde un punto de vista diferente, y diremos que la constante cinética de reacción es “sensible”, cuando su valor numérico dependa de alguno(s) de los parámetros que funcionan como condiciones de operación (parámetros externos), por ejemplo, temperatura, presión y pH. En el caso de la temperatura, existe una ecuación conocida como la ley de Arrhenius para reacciones irreversibles y si las reacciones son reversibles se puede optar por la relación de Van’t Hoff [1,2].

En la Química del Agua se conocen relaciones que hacen explícita la dependencia de la constante cinética de reacción con respecto al pH, en algunos casos está involucrada con la catálisis homogénea ácido-base [4]. A continuación se presentan un par de ejemplos que describen lo anterior:

Ejemplo 1. La descomposición del clorato de sodio ($NaClO_2$) es catalizada por cloruros, con una tasa de reacción de primer orden con respecto al clorato ClO_2^- y la dependencia de la constante cinética es de primer orden con respecto a la concentración de protones (H^+), para la siguiente reacción global [5]:



Generalmente la dependencia de k con respecto al pH en reacciones catalizadas homogéneamente por un ácido se expresa [4]:

$$k = k_{H^+} [H^+]^b \quad (1.21)$$

donde $k_{H^+} \in \mathbb{R}_+$ es la constante cinética que considera el efecto del catalizador (protón) y $b \in \mathbb{R}_+$ es el orden con respecto a la concentración de protones. Esta ecuación (1.21) se linealiza de la forma siguiente:

$$\log k = \log k_{H^+} + b \log [H^+] \quad (1.22)$$

Recordando la definición de $pH = -\log [H^+]$, (1.22) se reescribe como:

$$\log k = \log k_{H^+} - b pH \quad (1.23)$$

La representación gráfica de la ecuación (1.23) con los datos de la Tabla 1.1 se presenta en la Figura 1.3, la cual entrega la relación lineal que existe entre el $\log k$ y el pH para este sistema. Finalmente la expresión de la tasa de reacción:

$$v = k [ClO_2^-] \quad (1.24)$$

Al sustituir la ecuación para k en (1.24):

$$v = k_{H^+} [H^+] [ClO_2^-] \quad (1.25)$$

De la ecuación (1.21) se tiene que k es una función de la concentración de H^+ , es decir, existe una relación indirecta de la dependencia de k con respecto al pH.

Tabla 1.1 Efecto del pH en la constante cinética de reacción (k), $T=308\text{ K}$ [5].

pH	k (min^{-1})
2.0	0.0353
2.5	0.0113
3.0	0.0038

De acuerdo a la Tabla 1.1 las condiciones ácidas ($\text{pH}<7$) favorecen la producción de cloratos ClO_2^- dado por (1.25) y de (1.21) se sabe que esta reacción es catalizada por la concentración de protones, en otras palabras, la abundancia de H^+ proporciona condiciones adecuadas para que la reacción se lleve a cabo con mayor rapidez.

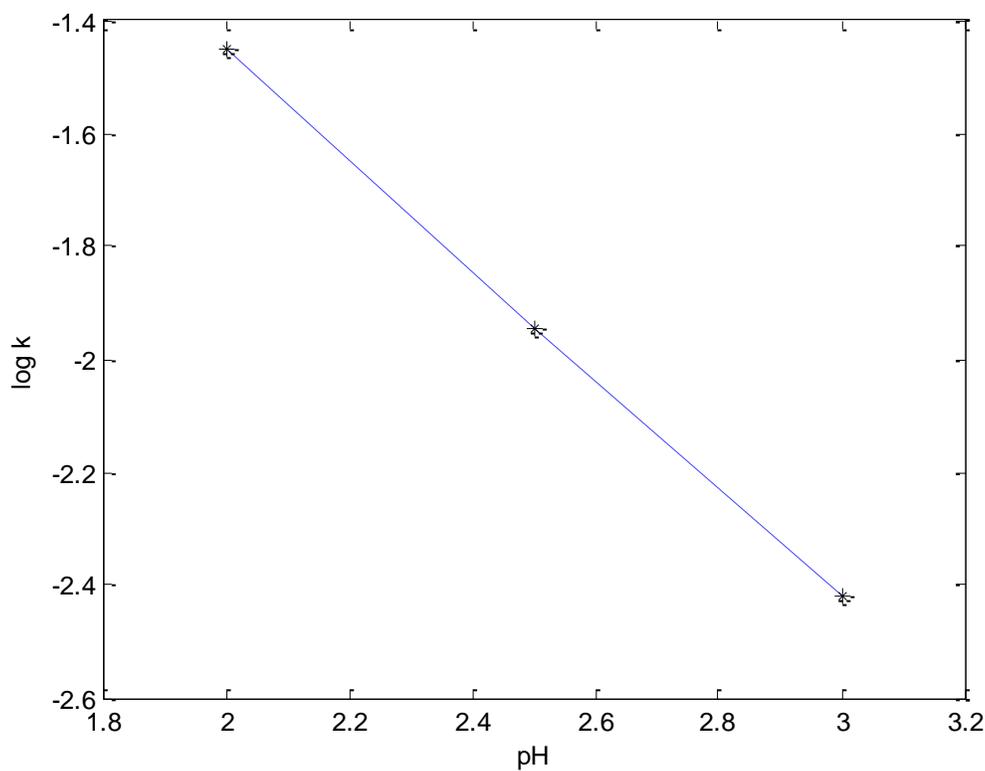


Figura 1.3 $\log k$ contra pH para el sistema (1.20).

Ejemplo 2. La hidrólisis del pirofosfato ($P_2O_7^{-4}$) se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción [1]:



En la Figura 1.4 se presenta como la variación del pH y la temperatura afecta el tiempo de conversión del pirofosfato a fosfato ácido. A medida que disminuye el pH y la temperatura aumenta, la reacción de hidrólisis ocurre en menor tiempo. Si consideramos una reacción isotérmica, entonces las condiciones ácidas (pH=4) permiten que esta reacción sea catalizada por la concentración de protones y el valor de la constante cinética de reacción sigue la ecuación (1.21) con $b = 1$. La tasa de reacción de consumo para (1.26) se expresa en función del pirofosfato ($P_2O_7^{-4}$) como:

$$v = k[P_2O_7^{-4}] \quad (1.27)$$

Este par de ejemplos hacen evidente la dependencia de la constante cinética de reacción (k) con respecto al pH y por consiguiente la dinámica del sistema es función de este parámetro. Todavía más, de (1.23) sabemos que la dependencia del $\log k$ es lineal con respecto al pH (Figura 1.3).

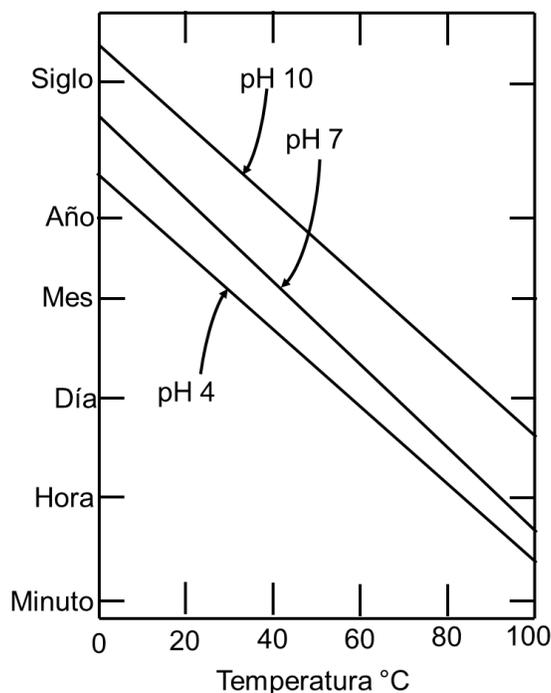


Figura 1.4 Tiempo para el 5% de la hidrólisis del pirofosfato (sal de sodio) en 1% de solución [1].

1.2 Estado actual del conocimiento

En esta sección se presenta un panorama general de los diferentes enfoques que se han propuesto para abordar el dogma fundamental de la cinética química [6,7] y sus posibles aplicaciones en el estudio de la dinámica de una RRQ.

Evans y colaboradores [8], asumen que la indistinguibilidad estructural representa el problema de determinar la unicidad de la parametrización, o estructura del modelo, a partir del comportamiento entrada-salida. Se puede comprobar indistinguibilidad estructural para modelos competitivos (RRQ) con una salida dada (Corolario 4 en [8]). El enfoque involucra construir, cuando sea posible, un mapeo suave entre las trayectorias de dos modelos candidatos. Si cualquiera de los modelos satisface un criterio de observabilidad [9], es factible utilizar derivadas de Lie de la salida para construir la transformación que hace a dos RRQ indistinguibles desde sus salidas. Como caso de estudio en [10] Schnell y colaboradores analizaron la distinguibilidad entre dos RRQ que modelan reacciones enzimáticas con un solo sustrato (Michaelis-Menten y Henri) para distintas funciones de salida y concluyen que la función de salida seleccionada es determinante para establecer indistinguibilidad estructural entre dos RRQ. Este enfoque no está restringido a ecuaciones diferenciales derivadas de ley de acción de masa, sin embargo, el campo vectorial debe ser de la misma dimensión. En [7] Craciun y Pantea, se refieren al término confundibilidad cuando dos RRQ son capaces de producir las mismas ecuaciones diferenciales que obedecen ley de acción de masas para alguna elección apropiada de valores de las constantes cinéticas de reacción. Además, proveen condiciones necesarias y suficientes (Teorema 4.4 en [7]), donde la clave reside en que el espacio generado por los vectores asociados a los complejos de origen (aquellos que funcionan como reactivos) sea no vacío en ambas RRQ y se requiere que las especies sean las mismas. Por lo que, la confundibilidad se centra en encontrar condiciones para obtener la función identidad (ambas RRQ son representadas por ecuaciones diferenciales idénticas), haciendo uso de transformaciones lineales basadas en análisis convexo [23]. En contraste a este enfoque, para la indistinguibilidad

estructural el mapeo suave requerido es no trivial y no está restringido a ser lineal, de hecho, si el campo vectorial que cumple con la condición de observabilidad [9] es no lineal, entonces este será un mapeo no lineal.

Jhonston y Siegel [11], estudiaron la estabilidad local de RRQ cuyas ecuaciones diferenciales se derivan de ley de acción de masas. Ellos llaman conjugados a dos sistemas de ecuaciones diferenciales si existe un mapeo, el cual toma trayectorias de un sistema en las trayectorias del otro. En particular, se enfocan en el subconjunto de sistemas lineales conjugados (mapeo lineal). Proponen que si una RRQ con dinámica desconocida es linealmente conjugada a una red con dinámica conocida, las propiedades de la segunda aplicaran también a la primera. Entonces explotan el concepto de complejo de origen para construir una segunda RRQ objetivo derivada de la primera RRQ, la cual es un conjugado lineal de la primera con la propiedad de estabilidad local (RRQ débilmente reversible [12]) y como consecuencia la RRQ original es estable localmente. El número de complejos y reacciones puede ser diferente, sin embargo, el número de especies debe ser el mismo.

En los trabajos de Szederkényi y colaboradores [13,14], se reporta que dos o más RRQ son dinámicamente equivalentes si sus ecuaciones diferenciales derivadas de asumir ley de acción de masas son iguales considerando las mismas especies. Haciendo uso de programación lineal es posible encontrar realizaciones dispersas y densas de una RRQ para un conjunto fijo de complejos. Una realización dispersa es una RRQ con el mínimo número de reacciones que son necesarias para la descripción exacta de la dinámica correspondiente. Por otro lado, una realización densa contiene el máximo número de reacciones necesarias para la descripción de la dinámica original. Mientras que las realizaciones dispersas son generalmente no únicas, las realizaciones densas son únicas, y esta contiene cada RRQ dinámicamente equivalente como un subgrafo propio. El algoritmo reportado en [13] tiene la finalidad de encontrar realizaciones de RRQ que exhiban estabilidad local. A diferencia del trabajo propuesto en [11] todos los complejos se pueden

considerar para construir una realización, no solo los compuestos de origen. Por otro lado en [15] Méndez y Femat, definieron el concepto de equivalencia dinámica entre RRQ modeladas por ecuaciones diferenciales ordinarias (no necesariamente derivadas de ley de acción de masas o de la misma dimensión), como la composición de funciones difeomórficas construidas con las derivadas de Lie de una función de salida, que asignan la evolución temporal de las concentraciones de las especies químicas de una RRQ a otra, y viceversa. Así, dadas dos RRQ, es posible expresar lo estados de una como función de la otra y viceversa. Este enfoque presenta como caso de estudio las RRQ que modelan la reacción Bealóúsov-Zhabotinsky (BZ), en específico los llamados Brusselator y Oregonator, además de una RRQ que no sigue ley de acción de masas propuesta en [16], nombrada modelo D. Es importante mencionar que las RRQ no están restringidas a ser de la misma dimensión y la funciones de salida entre RRQ pueden ser diferentes. Más aún, las RRQ serán dinámicamente equivalentes de manera completa si tienen el mismo número de estados y en caso contrario serán dinámicamente equivalentes de manera parcial.

Los enfoques anteriormente descritos centran su atención en la estructura de las RRQ a analizar, dejando de lado el efecto que la constante cinética puede tener. Por esta razón, en este trabajo se propone estudiar la dinámica del sistema en el espacio de tasa de reacción y cómo se relaciona este análisis con el espacio de concentración de especies.

1.3 Descripción de la tesis

1.3.1 Hipótesis

Existe un conjunto de k que admite la equivalencia dinámica entre RRQ, aun cuando las k son sensibles a factores externos π , es decir, $k = k(\pi)$ con $k(\pi)$ continua en $\pi \in \mathbb{R}^p$.

1.3.2 Objetivo

Analizar el efecto que la sensibilidad de la constante cinética de reacción k tiene en la dinámica de una RRQ en el espacio de tasa de reacción, con respecto a la equivalencia dinámica entre más de una RRQ en un mismo proceso químico global.

1.3.3 Planteamiento

Se considera una sistema de reacción global cuyas constantes cinéticas de reacción son sensibles a cambios de parámetros externos (π), es decir, de este sistema se puede obtener una RRQ₁ a un parámetro π_1 y una RRQ₂ a un parámetro π_2 no necesariamente de la misma dimensión. Construyendo un difeomorfismo usando las derivadas de Lie de uno de los estados del sistema, para cada una de las RRQ, y al componer estos difeomorfismos se verifica la equivalencia dinámica entre RRQ. Ahora, se estudian las diferentes RRQ en el espacio de tasa de reacción usando la teoría de AER, la cual nos permite representar los estados estacionarios de una RRQ como un cono convexo. Si existe equivalencia entre la dinámica de dos RRQ, entonces los conos convexos asociados a cada una de estas RRQ se intersectan en una región del espacio de tasa de reacción. Finalmente, analizamos la relación que hay entre el cambio de coordenadas dado por las derivadas de Lie y el espacio de tasa de reacción donde el cono convexo se forma, para delimitar la región de correspondencia entre sus mapeos asociados.

1.3.4 Caso de estudio: química del agua

Basados en la idea de sensibilidad expuesta en la Sección 1.1.1, se toma un sistema ácido-base que presenta dependencia de las constantes cinéticas de reacción a los valores de pH, este es $H_3PO_4 - CaCO_3$ [1,2]. En este trabajo, nos enfocaremos en el análisis desde el punto de vista matemático de un conjunto de RRQ. Para esto utilizamos lo que en química se conoce como “diagrama de

especiación”. Este diagrama describe los compuestos presentes en un sistema como función del pH y la concentración [1,2]. El diagrama de especiación del sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$ se presenta en la Figura 1.5, para obtener el diagrama de especiación se utilizó el software HySS, en donde es suficiente con introducir los valores del logaritmo negativo de la constante de disociación ácida (pKa) e intervalos de los parámetros que se desean en el gráfico (concentración y pH). Los valores de pKa usados para la simulación se presentan en el Anexo A, además los intervalos que se consideraron son: 0-1 M, 0-14 para la concentración y el pH, respectivamente.

En la Figura 1.5 se muestran las siete especies que constituyen el sistema en cuestión, estas son: ácido fosfórico (H_3PO_4), fosfato diácido ($H_2PO_4^-$), fosfato ácido (HPO_4^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}), carbonato de calcio ($CaCO_3$), bicarbonato (HCO_3^-) y ácido carbónico (H_2CO_3). Además es posible extraer información para determinar las diferentes RRQ que posee el sistema, tomando en cuenta que para algunos intervalos de pH solo existe una cierta cantidad de compuestos. Esto se debe a que la concentración de las demás especies se considera cero. Entonces, el punto donde desaparece alguno(s) de los compuestos delimita una RRQ de otra, para el sistema en estudio se obtienen cinco RRQ y en la Tabla 1.2 se presenta el intervalo de pH para el cual son válidas, así como su correspondiente reacción global.

Tabla 1.2: Intervalo de pH y reacción global para cada Red de Reacción Química generada a partir de la Figura 1.5.

RRQ	Intervalo de pH	Reacción global
1	0 – 4	$2H_3PO_4 + CaCO_3 \longrightarrow H_2CO_3 + Ca(H_2PO_4)_2$
2	4.1 – 5	$2H_3PO_4 + CaCO_3 \longrightarrow H_2CO_3 + Ca(H_2PO_4)_2$
3	5.1- 8.4	$H_3PO_4 + CaCO_3 \longrightarrow H_2CO_3 + CaHPO_4$
4	8.5 – 10.4	$H_3PO_4 + 2CaCO_3 \longrightarrow CaHPO_4 + Ca(HCO_3)_2$
5	10.5 – 14	$2H_3PO_4 + 6CaCO_3 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3Ca(HCO_3)_2$

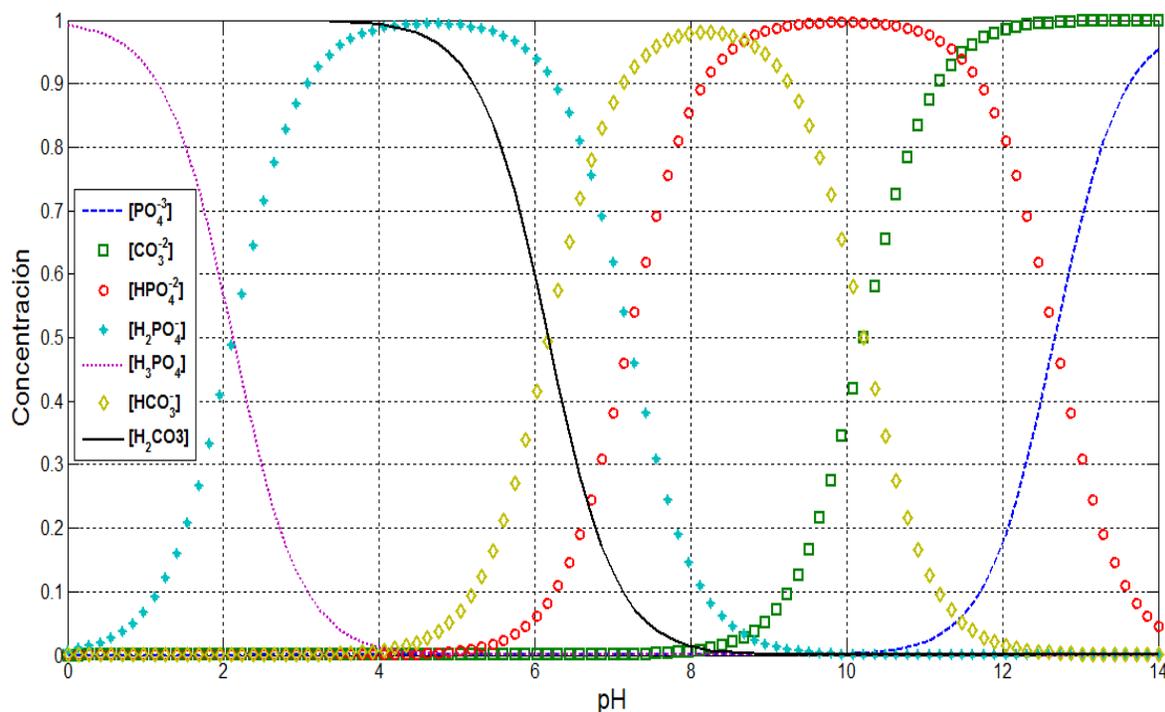


Figura 1.5 Diagrama de especiación del sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$, en función de la concentración (M) y pH.

El Capítulo 2 proporciona las herramientas matemáticas con las cuales se modelan las RRQ, junto con sus ecuaciones diferenciales ordinarias asociadas. Además de un par de teorías basadas en RRQ, la primera es la noción de equivalencia dinámica entre RRQ y la segunda es el AER. En el Capítulo 3 se ponen en práctica las teorías del Capítulo 2 para el sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$, también se presenta la relación propuesta entre estas teorías. Las conclusiones y trabajo futuro se encuentran en el Capítulo 4.

Capítulo 2

“PRELIMINARES MATEMÁTICOS”

2.1 Red de reacción química

Un mecanismo de reacción química describe las secuencias de eventos moleculares o reacciones elementales que especifican como una reacción química se lleva a cabo [6]. La formalización matemática de un mecanismo de reacción es lo que se conoce como “Red de Reacción Química” (RRQ) y se define:

Definición 2.1.1 [17,18] Una RRQ consiste de:

- 1- Un conjunto S de especies en la RRQ
- 2- Un conjunto $C \subset \mathbb{R}_+^s$ de complejos en la RRQ.
- 3- Un conjunto $\mathcal{R} \subset C \times C$ de reacciones, con las siguientes propiedades:
 - (a) $(u, u) \notin \mathcal{R}$ para cualquier $u \in \mathcal{R}$.
 - (b) Para cada $u \in C$ existe $u' \in C$ tal que $(u, u') \in \mathcal{R}$ o $(u', u) \in \mathcal{R}$.

El conjunto de complejos es una combinación lineal de las especies químicas que actúan como reactivos y/o productos. La cardinalidad de los conjuntos de una RRQ se denota por s, c y r , respectivamente. Para ilustrar la definición anterior, consideremos la siguiente RRQ [19]:



Denotaremos a las especies de (2.1) como: $X_1 = X$, $X_2 = Y$, $X_3 = A$, $X_4 = B$ y los conjuntos formados para esta RRQ son: $S = \{X_1, X_2, X_3, X_4\}$, con $s = 4$. $C = \{X_1, X_2, X_3, X_4\}$, con $c = 4$. Nótese que los complejos solo son considerados una vez aunque en el mecanismo de reacción estos intervengan en más de una ocasión, por ejemplo, el complejo X_3 aparece en la primera y segunda reacción. El

conjunto de reacciones $\mathcal{R} = \{X_3 \rightarrow X_1, X_3 \rightarrow X_2, X_1 \rightarrow X_2, X_2 \rightarrow X_1, X_1 \rightarrow X_4, X_2 \rightarrow X_4\}$, con $r = 6$. Una forma de representar una RRQ es por medio de grafos dirigidos [18,19], donde el conjunto de vértices son los complejos y el conjunto de enlaces son las reacciones. En la Figura 2.1 se presenta el grafo para (2.1).

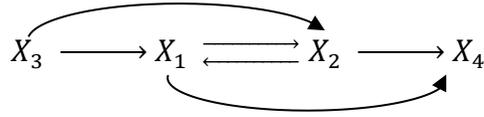
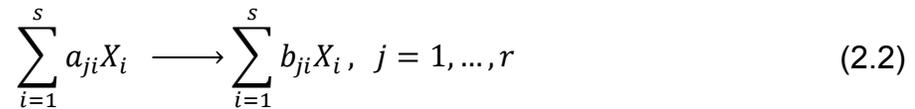


Figura 2.1 Grafo del mecanismo (2.1).

Las reacciones elementales de una RRQ tienen la siguiente forma [13]:



donde X_i son las especies químicas y a_{ji}, b_{ji} son enteros no negativos, llamados coeficientes estequiométricos arreglados en matrices $A, B \in \overline{\mathbb{Z}}_+^{r \times s}$. La matriz estequiométrica $N \in \mathbb{Z}^{s \times r}$; la cual representa las interacciones moleculares entre las distintas especies que intervienen en las reacciones de la RRQ, se define como:

$$N = (B - A)^T \quad (2.3)$$

donde T denota la operación transpuesta de matrices. Para (2.1) $A, B \in \overline{\mathbb{Z}}_+^{6 \times 4}$ y las matrices son:

$$A = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

Generando la matriz $N \in \mathbb{Z}^{4 \times 6}$ como:

$$N = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

En general, N no tiene rango completo, esto indica que existen relaciones de conservación y son aquellas combinaciones lineales de la composición de las especies que se mantienen invariantes para todo tiempo. Existen $s - d$ relaciones de conservación con $d = \text{rango}(N)$. Para (2.1) $s = 4$ y se puede verificar que $d = 3$, por lo tanto, existe solo una relación de conservación. Esta se obtiene como:

$$W^T \cdot x(t) = \omega \quad (2.6)$$

con $W^T \cdot N = 0$ para una $W \in \mathbb{R}^{s \times (s-d)}$, donde $\omega \in \mathbb{R}_+^{(s-d)}$ y $x(t) \in \mathbb{R}_+^s$ es el vector de concentración de especies químicas. Obteniendo para (2.1) la siguiente relación de conservación:

$$x_1(t) + x_2(t) + x_3(t) + x_4(t) = \omega, \forall t \geq 0 \quad (2.7)$$

Entonces, las relaciones de conservación pueden ser usadas para reducir el número de ecuaciones diferenciales ordinarias gobernadas por ley de acción de masas para una RRQ; para este caso particular, en una.

2.2 Cinética de reacción

La tasa de cambio de consumo de reactivos y generación de productos en un mecanismo de reacción, se estudia a partir de la cinética de reacción definida por las reacciones elementales de la RRQ expresada como:

$$v_j(x(t), k) = k_j \phi_j(x(t)), \quad j = 1, \dots, r \quad (2.8)$$

donde $v_j \in \mathbb{R}_+$ es la tasa de reacción (velocidad de reacción), k_j es la constante cinética de reacción (constante de velocidad de reacción), consideraremos que k_j es un escalar positivo $k_j \in \mathbb{R}_+, \forall t \geq 0$. La función escalar ϕ_j , se obtiene al asumir que la RRQ sigue ley de acción de masas, la cual nos dice que la tasa de reacción es proporcional (constante cinética de reacción (k_j)) al producto de las concentraciones de los reactivos elevados a sus coeficientes estequiométricos (a_{ji}). De manera matemática:

$$\phi_j(x(t)) = \prod_{i=1}^s x_i^{a_{ji}}(t), \quad j = 1, \dots, r \quad (2.9)$$

donde $x(t) = (x_1(t), \dots, x_s(t))^T$ es el vector de concentración de especies, que pertenece al ortante no negativo, $\bar{\mathbb{R}}_+^s = \mathbb{R}_+^s \cup \{0\}$. Por brevedad se omitirá la dependencia explícita del tiempo para $x_i(t)$ de aquí en adelante. La forma vectorial de la ecuación (2.8) es la siguiente:

$$v(x, k) = \text{diag}(k)\phi(x) \quad (2.10)$$

donde $v \in \mathbb{R}_+^r$, $\phi(x) \in \mathbb{R}_+^r$ y $\text{diag}(k) \in \mathbb{R}_+^{r \times r}$ es una matriz diagonal con el vector de constantes cinéticas de reacción $k = (k_1, \dots, k_r)^T$ en la diagonal principal. Para la RRQ (2.1) el vector de tasa de reacción que obedece ley de acción de masas es el siguiente:

$$v(x, k) = (k_1 x_3, k_2 x_3, k_3 x_2, k_4 x_1, k_5 x_1, k_6 x_2)^T \quad (2.11)$$

2.3 Ecuaciones diferenciales asociadas a la RRQ

La dinámica de una RRQ en fase líquida dentro de un reactor isotérmico, para una operación cerrada con agitación y volumen constante se describe por ecuaciones diferenciales ordinarias de la siguiente manera [15, 19]:

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = N \cdot v(x, k) = f(x, k), \quad x(0) \geq 0 \quad (2.12)$$

donde $f: \bar{\mathbb{R}}_+^s \times \mathbb{R}_+^r \rightarrow \mathbb{R}_+^s$. Si $v(x, k)$ se deriva de la ecuación (2.10), entonces estas ecuaciones diferenciales obedecen ley de acción de masas. Por ejemplo, consideremos que se cuenta con una cantidad suficiente de reactivos para que la RRQ (2.1) se lleve a cabo en una operación cerrada; es decir, que no existe intercambio de materia entre el sistema y sus alrededores.

Entonces la dinámica (2.12) de (2.1) puede ser escrita como sigue:

$$\dot{x}_1 = k_1 x_3 + k_3 x_2 - k_4 x_1 - k_5 x_1 \quad (2.13)$$

$$\dot{x}_2 = k_2 x_3 - k_3 x_2 + k_4 x_1 - k_6 x_2 \quad (2.14)$$

$$\dot{x}_3 = -k_1 x_3 - k_2 x_3 \quad (2.15)$$

$$\dot{x}_4 = k_5 x_1 + k_6 x_2 \quad (2.16)$$

donde $x = (x_1, x_2, x_3, x_4)^T \in \mathbb{R}_+^4$. Para el caso en donde la operación es abierta, es decir, la operación en un Reactor de Tanque Agitado (RTA) en donde existe intercambio de materia entre el sistema y sus alrededores, es necesario incluir el término “complejo nulo” (\emptyset). Este no tiene participación alguna en la dinámica, ya que no es una especie química con una fila asociada a las matrices, A o B , es el vector cero en \mathbb{R}^s ; simplemente enfatiza el hecho de que una especie química entra o sale del reactor por medio de pseudo-reacciones. Para considerar la entrada de la especie al reactor se utiliza $\emptyset \rightarrow X_i$, cuya tasa de alimentación tiene la forma $F \cdot x_i^e$, donde F es la velocidad de tasa de alimentación y x_i^e la concentración de X_i en la corriente de alimentación. Ambos son considerados como invariantes en tiempo, entonces pueden ser expresados como una constante cinética de reacción, esto es $k_j^e = F \cdot x_i^e$. Por otra parte, cuando una especie es retirada del reactor se agrega la pseudo-reacción $X_i \rightarrow \emptyset$ cuya tasa de reacción está dada como $k_j x_i(t)$, donde k_j puede ser considerada como la tasa de agotamiento de X_i desde el reactor.

Además el complejo nulo se usa en caso que la concentración de alguna de las especies de una RRQ sea considerada fija. Por ejemplo, para x_3, x_4 de la RRQ (2.1) se considera que toman valores relativamente grandes en comparación a las demás especies, por esto se suponen constantes durante el proceso [19], denotados x_3^* y x_4^* . Es posible reescribir la tasa de reacción para aquellas reacciones en las que participan estas especies como reactivos de la siguiente forma $k_j = k'_j x_i^*$ con k'_j como la constante cinética de la j -ésima reacción y x_i^* es la concentración fija de X_i durante el tiempo de operación. Bajo esta consideración, se usa el complejo nulo para la operación del sistema (2.1) en un reactor abierto (RTA) y se obtiene la RRQ de interés representada en el siguiente grafo:

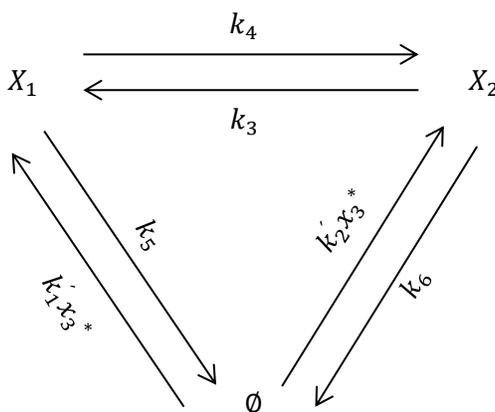


Figura 2.2 Grafo de la RRQ (2.1) utilizando el complejo nulo para un sistema abierto (RTA) considerando x_3 y x_4 fijas.

donde $k_1 = k'_1 x_3^*$, $k_2 = k'_2 x_3^*$, así las especies X_3 y X_4 ya no son consideradas para la RRQ de la Figura 2.2. Es importante hacer notar que la Figura 2.2 es la representación de un grafo dirigido con peso [17,18], en donde las constantes de velocidad de reacción son los pesos asignados a los enlaces.

La matriz estequiométrica, el vector de velocidad de reacción y las ecuaciones diferenciales obtenidas para la Figura 2.2 son los siguientes:

$$N = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

$$v(k, x) = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 x_2 \\ k_4 x_1 \\ k_5 x_1 \\ k_6 x_2 \end{bmatrix} \quad (2.18)$$

$$\dot{x}_1 = k_1 + k_3 x_2 - k_4 x_1 - k_5 x_1 \quad (2.19)$$

$$\dot{x}_2 = k_2 - k_3 x_2 + k_4 x_1 - k_6 \quad (2.20)$$

Para este caso N tiene rango completo con respecto a las filas, por lo que no existen relaciones de conservación.

2.4 Equivalencia dinámica

En esta sección se presenta la composición de mapeos difeomorficos como criterio de equivalencia dinámica entre dos campos vectoriales inducidos por diferentes RRQ [15]. Los mapeos difeomorficos son construidos por medio de derivadas de Lie, con las cuales se construye un espacio tangente al campo vectorial. Estos mapeos, mediante sus inversas, hacen posible expresar las concentraciones de especies químicas de ambas RRQ como función de la otra, punto a punto a lo largo del tiempo en una región del espacio de estados. Antes de definir formalmente la equivalencia dinámica se presenta el concepto de difeomorfismo así como la metodología de construcción por medio de derivadas de Lie.

Definición 2.4.1 Una función $\Phi: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$, definida en una región $\Omega \subseteq \mathbb{R}^n$, se denomina difeomorfismo si es suave, y su inversa Φ^{-1} existe y es suave en todo punto de Ω .

Si la región Ω es el espacio completo \mathbb{R}^n , entonces $\Phi(x)$ es un difeomorfismo global, de otra manera, se le llama difeomorfismo local, es decir, la transformación está definida en una vecindad finita para un punto dado. Puesto que el dominio físicamente realizable para una RRQ es el ortante no negativo ($\overline{\mathbb{R}_+^n}$), entonces una función $\Phi(x)$ construida en base a un campo vectorial derivado de ley de acción de masas, define un difeomorfismo local para un subconjunto del dominio físicamente realizable ($\Phi(x) \subseteq \overline{\mathbb{R}_+^n}$) si cumple con la definición 2.4.1. Así, dada una función no lineal $\Phi(x)$, es posible verificar si es un difeomorfismo local usando el siguiente lema:

Lema 2.4.2 [22] Sea $\Phi(x)$ una función suave definida en una región Ω en \mathbb{R}^n . Si la matriz Jacobiana $\frac{d\Phi(x)}{dx}$ es no singular en un punto $x = x_0$ de Ω , entonces $\Phi(x)$ define un difeomorfismo local en una subregión de Ω .

Para presentar el procedimiento de construcción, consideremos un campo vectorial inducido por una RRQ, $\dot{x} = f(x, k)$ y la existencia de una función de salida que es suave $y = h(x)$, donde $h: \mathbb{R}^s \rightarrow \mathbb{R}$. En particular, para reacciones químicas, cualquier concentración medible de especie química o una combinación (no)lineal de ellas será válida como función de salida. Una transformación de coordenadas (difeomorfismo) $z = \Phi(x)$ alrededor de x_0 se puede construir usando derivadas de Lie de la siguiente manera [3,9,22]:

$$z = \Phi(x) = \left(h(x), L_f h(x), \dots, L_f^{s-1} h(x) \right)^T \quad (2.21)$$

donde s es la dimensión del vector de concentración de las especies químicas, $x = (x_1, \dots, x_s)$. La derivada de Lie de la salida o función observable $y = h(x)$ a lo largo del campo vectorial, $f(x, k)$, es definida como:

$$L_f h(x) = \sum_{i=1}^s \frac{\partial h(x)}{\partial x_i} f_i(x, k) \quad (2.22)$$

Las derivadas de orden superior se obtienen de manera recursiva, como sigue:

$$L_f^n h(x) = \frac{\partial(L_f^{n-1} h(x))}{\partial x} f(x, k) \quad (2.23)$$

donde n es el orden de la derivada, además $L_f^0 h(x) = h(x)$.

Ahora, considere dos campos vectoriales inducidos por RRQ con sus respectivas funciones observables dados como $x = f(x, k)$, $y = h(x)$ y $\tilde{x} = \tilde{f}(\tilde{x}, k')$, $\tilde{y} = \tilde{h}(\tilde{x})$. Además considere los mapeos Φ y $\tilde{\Phi}$ asociados a las RRQ, podemos asumir que $\Phi(x) = \tilde{\Phi}(\tilde{x})$ y como consecuencia tenemos que $x(t) = \Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x}(t))$ en un sentido, y $\tilde{x}(t) = \tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x(t))$, en el otro sentido. Lo anterior quiere decir que los estados de una RRQ pueden ser expresados en función de los estados de la otra RRQ y viceversa, ya que sus trayectorias coinciden a través de la composición de mapeos. Formalmente, el concepto de equivalencia dinámica se define:

Definición 2.4.3 [15] Dos campos vectoriales , $f(x, k)$, $x \in \bar{\mathbb{R}}_+^s$, $k \in \mathbb{R}_+^r$ y $\tilde{f}(\tilde{x}, k')$, $\tilde{x} \in \bar{\mathbb{R}}_+^{s'}$, $k' \in \mathbb{R}_+^{r'}$, para $x_0 \in \bar{\mathbb{R}}_+^s$ y $\tilde{x}_0 \in \bar{\mathbb{R}}_+^{s'}$, con s, r no necesariamente igual a s', r' , inducido por RRQ son dinámicamente equivalentes si existe $\Phi, \tilde{\Phi} \in \bar{\mathbb{R}}_+^s$ y $k \in \mathbb{R}_+^r$, $k' \in \mathbb{R}_+^{r'}$ tal que $x(t) = \Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x}(t))$, $\Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}: \mathbb{R}^s \rightarrow \bar{\mathbb{R}}_+^s$, o $\tilde{x}(t) = \tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x(t))$, $\tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi: \mathbb{R}^s \rightarrow \bar{\mathbb{R}}_+^{s'}$, para toda $t \geq 0$, con $\Phi, \tilde{\Phi}$ como mapeos difeomorficos. Además,

- Si $s = s'$ entonces f y \tilde{f} son dinámicamente equivalentes de manera completa.
- Si $s \neq s'$ entonces f y \tilde{f} son dinámicamente equivalentes de manera parcial.

A continuación se ilustra el concepto de equivalencia dinámica con dos campos vectoriales inducidos por diferentes RRQ [15]. Primero tomemos al Brusselator:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= k_1 x_1^2 x_2 - k_2 x_1 - k_3 x_1 + k_4 \\ \dot{x}_2 &= -k_1 x_1^2 x_2 + k_2 x_1\end{aligned}\tag{2.24}$$

donde $x = (x_1, x_2)^T \in \mathbb{R}_+^2$. El segundo campo vectorial es inducido por el sistema mínimo derivado de ley de acción de masas con ciclo límite [15]:

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{x}}_1 &= k'_1 - k'_2 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2^2 \\ \dot{\tilde{x}}_2 &= k'_2 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2^2 - k'_3 \tilde{x}_2\end{aligned}\tag{2.25}$$

donde $\tilde{x} = (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2)^T \in \mathbb{R}_+^2$. Tomemos $y = h(x) = x_1, \tilde{y} = \tilde{h}(\tilde{x}) = \tilde{x}_2$ como funciones observables para las ecuaciones (2.24) y (2.25) respectivamente. Calculando las derivadas de Lie para construir $\Phi(x) = (h(x), L_f h(x))^T$ el cual está definido en $\Omega = \{(x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2 | x_1 > 0\}$. Por otro lado, el mapeo $\tilde{\Phi}(\tilde{x}) = (h(\tilde{x}), L_{\tilde{f}} h(\tilde{x}))^T$ que corresponde al segundo campo vectorial es válido en el dominio $\tilde{\Omega} = \{(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3, \tilde{x}_4) \in \mathbb{R}^4 | (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) > 0\}$.

$$\begin{aligned}z_1 &= h(x) = x_1 \\ z_2 &= L_f h(x) = k_1 x_1^2 x_2 - k_2 x_1 - k_3 x_1 + k_4\end{aligned}\tag{2.26}$$

$$\begin{aligned}\tilde{z}_1 &= h(\tilde{x}) = \tilde{x}_2 \\ \tilde{z}_2 &= L_{\tilde{f}} h(\tilde{x}) = k'_2 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2^2 - k'_3 \tilde{x}_2\end{aligned}\tag{2.27}$$

Los mapeos inversos asociados son:

$$\begin{aligned}x_1 &= \phi_1^{-1} = z_1 \\ x_2 &= \phi_2^{-1} = \frac{z_2 + (k_2 + k_3)z_1 - k_4}{k_1 z_1^2}\end{aligned}\tag{2.28}$$

$$\begin{aligned}\tilde{x}_1 &= \tilde{\Phi}_1^{-1} = \frac{k'_3 \tilde{z}_1 + \tilde{z}_2}{k'_2 \tilde{z}_1^2} \\ \tilde{x}_2 &= \tilde{\Phi}_2^{-1} = \tilde{z}_1\end{aligned}\quad (2.29)$$

Entonces, resolviendo la equivalencia $z \equiv \tilde{z} \Rightarrow \Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x})$ es posible componer los mapeos para obtener $x = \Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x})$:

$$\begin{aligned}x_1 &= \tilde{x}_2 \\ x_2 &= \frac{k'_2 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2^2 + (k_2 + k_3 - k'_3) \tilde{x}_2 - k_4}{k_1 \tilde{x}_2^2}\end{aligned}\quad (2.30)$$

En el otro sentido $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x)$:

$$\begin{aligned}\tilde{x}_1 &= \frac{k_1 x_1^2 x_2 + (k'_3 - k_2 - k_3) x_1 + k_4}{k'_2 \tilde{x}_1^2} \\ \tilde{x}_2 &= x_1\end{aligned}\quad (2.31)$$

Mediante la composición de difeomorfismos dados por (2.30) y (2.31) es posible mapear trayectorias desde el espacio de concentración de especies del Brusselator al espacio de concentración de especies del sistema mínimo derivado de ley de acción de masas con ciclo límite, y viceversa. Esto es, $\Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x}): \tilde{\Omega} \rightarrow \Omega$ y $\tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x): \Omega \rightarrow \tilde{\Omega}$. Se concluye que $\Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x}) \Rightarrow x = \Phi^{-1}(\tilde{z})$ y $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1}(z)$. Por esto, el Brusselator y el sistema mínimo derivado de ley de acción de masas con ciclo límite son dinámicamente equivalentes de manera completa.

2.5 Análisis estequiométrico de redes

El Análisis Estequiométrico de Redes (AER) se caracteriza por analizar la dinámica del sistema en el espacio de tasa de reacción en estado estacionario, esto impone la restricción:

$$N \cdot v(x, k) = 0 \quad (2.32)$$

donde las tasas de reacción pertenecen a la intersección del espacio nulo ($ker(N)$) con el ortante positivo de reacción (\mathbb{R}_+^r), formando un cono convexo poliédrico $C_{v(x,k)}$ [19], como se representa en la Figura 2.3. El conjunto único y mínimo de vectores generadores de $C_{v(x,k)}$ son llamados corrientes extremas y son arregladas en la matriz $E \in \overline{\mathbb{R}}_+^{r \times l}$ como columnas, donde $l \geq dim(ker(N))$ [19]. Antes de expresar formalmente al cono convexo poliédrico $C_{v(x,k)}$ se definen los conceptos conjunto convexo, cono, cono convexo y conjunto convexo poliédrico, además de ciertos resultados que entregan condiciones para las cuales se genera el cono convexo poliédrico más pequeño:

Definición 2.5.1[23] Un subconjunto C de \mathbb{R}^n se dice que es convexo si $(1 - \lambda)x + \lambda y \in C$ cuando $x \in C$, $y \in C$ y $0 < \lambda < 1$.

Definición 2.5.2 [23] Un subconjunto K de \mathbb{R}^n se llama cono si es cerrado bajo la multiplicación de un escalar no negativo, es decir, $\lambda x \in K$ cuando $x \in K$ y $\lambda \geq 0$.

Definición 2.5.3 [23] Un cono convexo es un conjunto convexo no vacío que es cerrado bajo la multiplicación de un escalar no negativo.

Definición 2.5.4 [23] Un conjunto que puede ser expresado como la intersección de un número finito de semiespacios cerrados de \mathbb{R}^n se llama conjunto convexo poliédrico.

Corolario 2.5.5 [23] Sea $b_i \in \mathbb{R}^n$ para $i \in I$, donde I es un conjunto arbitrario finito. Entonces

$$K = \{x \in \mathbb{R}^n \mid \langle x, b_i \rangle \geq 0, i \in I\} \quad (2.33)$$

es un cono convexo, con $\langle x, b_i \rangle$ como el producto interno de vectores.

Corolario 2.5.6 [23] Sea S un subconjunto arbitrario de \mathbb{R}^n , y sea K el conjunto de todas las combinaciones lineales con coeficientes no negativos de S . Entonces K es el cono convexo más pequeño que incluye a S .

El cono convexo K se conoce como el cono convexo generado por S y se denota por:

$$Cone S = \left\{ \sum_{i=1}^{\kappa} \lambda_{\kappa} x_{\kappa} : \lambda_{\kappa} \geq 0 \right\} \quad (2.34)$$

donde κ es la cardinalidad del conjunto K .

Corolario 2.5.7 [23] Si C es un conjunto convexo poliédrico que contiene el origen, el cono convexo generado por C es poliédrico.

De las Definiciones (2.5.1-2.5.4) y los Corolarios (2.5.5-2.5.7) se tiene que:

$$C_{v(x,k)} = \{v(x, k) \in \overline{\mathbb{R}}_+^r \mid N \cdot v(x, k) = 0, v(x, k) \geq 0\} \quad (2.35)$$

$$= \{ker(N) \cap \overline{\mathbb{R}}_+^r\} \quad (2.36)$$

$$= \left\{ \sum_{p=1}^l j_p E_p \geq 0, \forall p \right\} \quad (2.37)$$

El conjunto de $E_p \in \mathbb{R}_+^r$ representan las posibles rutas de reactivos globales a productos globales en estado estacionario en la RRQ y los $j_p \in \overline{\mathbb{R}}_+$ llamados parámetros convexos cuantifican la influencia de una corriente extrema. Las entradas diferentes de cero para las corrientes extremas denotan subredes para las cuales puede existir un estado estacionario [19]. La tasa de reacción puede ser expresada como combinación lineal de los parámetros convexos como sigue:

$$v(j) = \sum_{p=1}^l j_p E_p \quad (2.38)$$

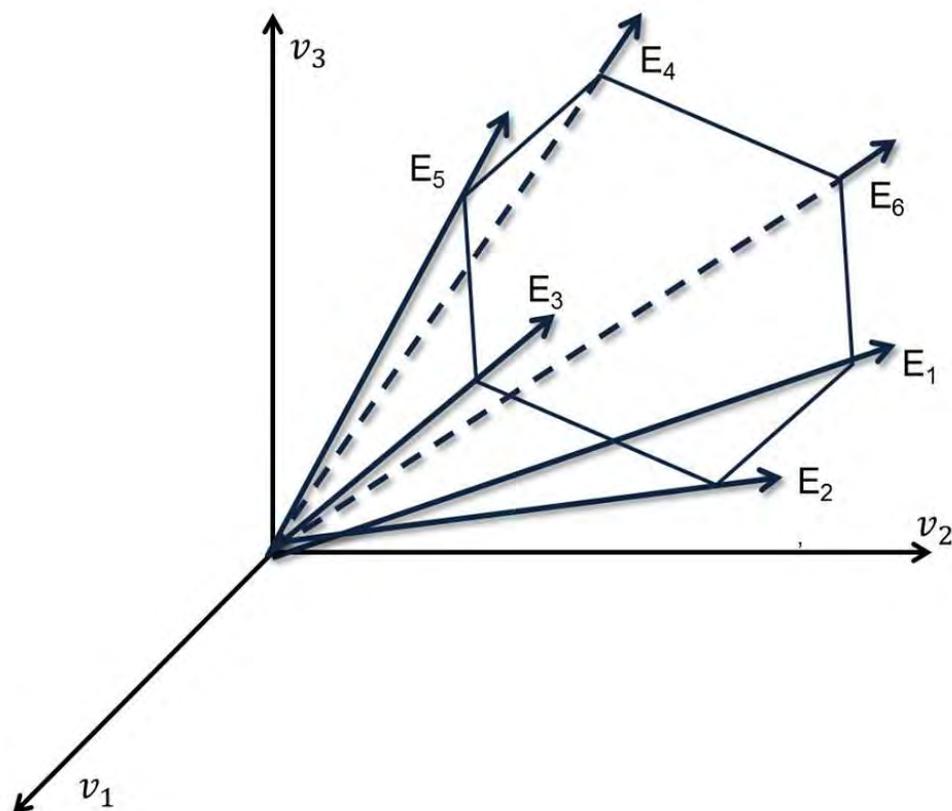
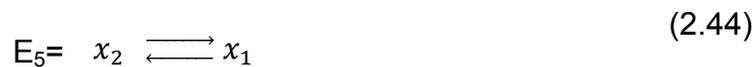


Figura 2.3 Representación esquemática de un cono convexo caracterizado por seis corrientes extremas en el espacio de tasa de reacción v_1 , v_2 y v_3 .

En este trabajo las corrientes extremas se calcularon con el programa CellNetAnalyzer [20]. Con fines ilustrativos tomemos el grafo de la Figura 2.2 cuyas corrientes extremas son:

$$E = \begin{matrix} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} (R_1) \\ (R_2) \\ (R_3) \\ (R_4) \\ (R_5) \\ (R_6) \end{matrix} \end{matrix} \quad (2.39)$$

Una forma de expresar a las columnas de la matriz E , es como rutas de reactivos a productos en estado estacionario, para la RRQ de la Figura 2.2:



La representación geométrica [19,21] de la Figura 2.2 en el espacio de tasa de reacción se presenta en la Figura 2.4.

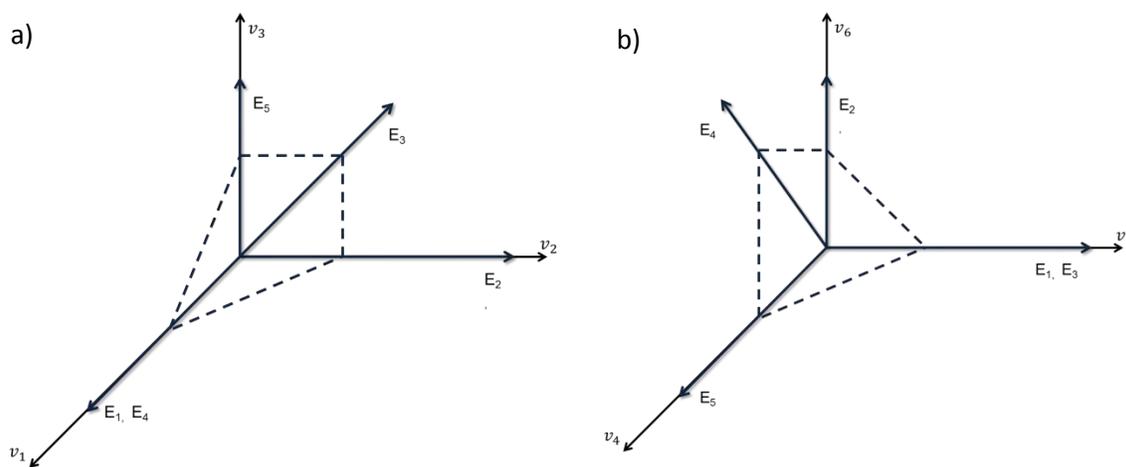


Figura 2.4 Representación esquemática del cono convexo formado por cinco corrientes extremas de la RRQ descrita por la Figura 2.2. a) Proyección en el espacio de tasa de reacción v_1, v_2 y v_3 y b) Proyección en el espacio de tasa de reacción v_4, v_5 y v_6 .

Es importante señalar que no es necesario especificar valores de las constantes cinéticas de reacción para determinar comportamiento cualitativo de la dinámica de una RRQ, tales como, existencia de múltiples equilibrios, oscilaciones, bifurcaciones y hasta caos [19]. Sin embargo, no cualquier valor de las constantes cinéticas hace posible esto [19]. Como los estados estacionarios son las características dinámicas más importantes de una RRQ [19], parte de la dinámica de una RRQ está contenida en un cono convexo poliédrico $C_{v(x,k)}$, con el conjunto de k_j que satisfacen (2.32) y (2.38).

2.6 Comentarios sobre el Capítulo.

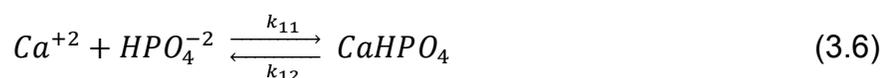
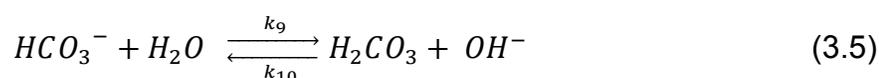
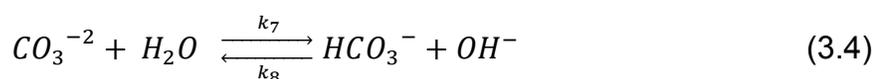
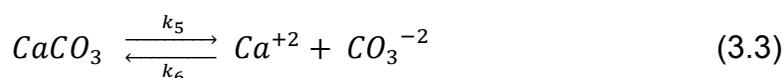
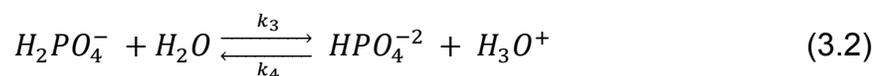
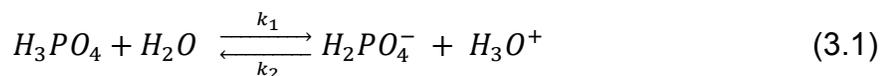
Las herramientas matemáticas para modelar RRQ han sido establecidas. En particular, se obtienen las ecuaciones diferenciales ordinarias al asumir ley de acción de masas para un reactor isotérmico, en una operación cerrada con agitación y volumen constante. Se formaliza el concepto de equivalencia dinámica entre RRQ, derivado de la composición del cambio de coordenadas basado en derivadas de Lie. Además del formalismo matemático del AER basado en teoría de grafos y teoría de conjuntos convexos, el cual asume condiciones de estado estacionario.

Capítulo 3

“ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS”

3.1 Redes de Reacción Química

Para obtener las RRQ características del sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$, se utilizó el diagrama de especiación de la Figura 1.5 y se aplicó la Teoría sobre Química del Agua [1,2], específicamente lo relacionado con reacciones ácido-base y reacciones de disociación. El procedimiento a seguir se ilustra con la RRQ₃ correspondiente al intervalo de pH 5.1-8.4.



Si llevamos a cabo esta RRQ (3.1)-(3.7) en un sistema abierto (RTA) se puede asumir que la concentración de algunas especies durante el tiempo de operación permanece constante bajo las siguientes consideraciones:

1. Que la tasa de cambio de reactivos y productos globales tiende a cero, es decir, la concentración de la especie es tal que, su variación respecto al tiempo es despreciable en comparación a las demás especies.

2. Al tratarse de una solución acuosa la concentración del agua no varía a través de tiempo, en otras palabras, la evolución en el tiempo de la concentración del agua se aproxima a cero.
3. Las condiciones de operación (parámetros externos), como temperatura, presión y pH se mantienen constantes, se considera que la concentración del ión hidronio (H_3O^+) y el radical hidroxilo (OH^-) no cambia.

En base a lo anterior, las especies presentes en la RRQ₃ se clasifican como sigue:

Variables	Constantes	
$x_1 = [Ca^{+2}]$	$A = [H_3PO_4]$	$E = [H_2CO_3]$
$x_2 = [CO_3^{-2}]$	$B = [H_2O]$	$G = [OH^-]$
$x_3 = [H_2PO_4^-]$	$C = [H_3O^+]$	$H = [CaHPO_4]$
$x_4 = [HCO_3^-]$	$D = [CaCO_3]$	
$x_5 = [HPO_4^{-2}]$		

Haciendo uso de lo desarrollado en el Capítulo 2, se genera el grafo (Figura 3.1), la matriz estequiometria (N), el vector de tasa de reacción (v) y las ecuaciones diferenciales ($f(x, k)$) asociadas a la RRQ₃.

$$N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

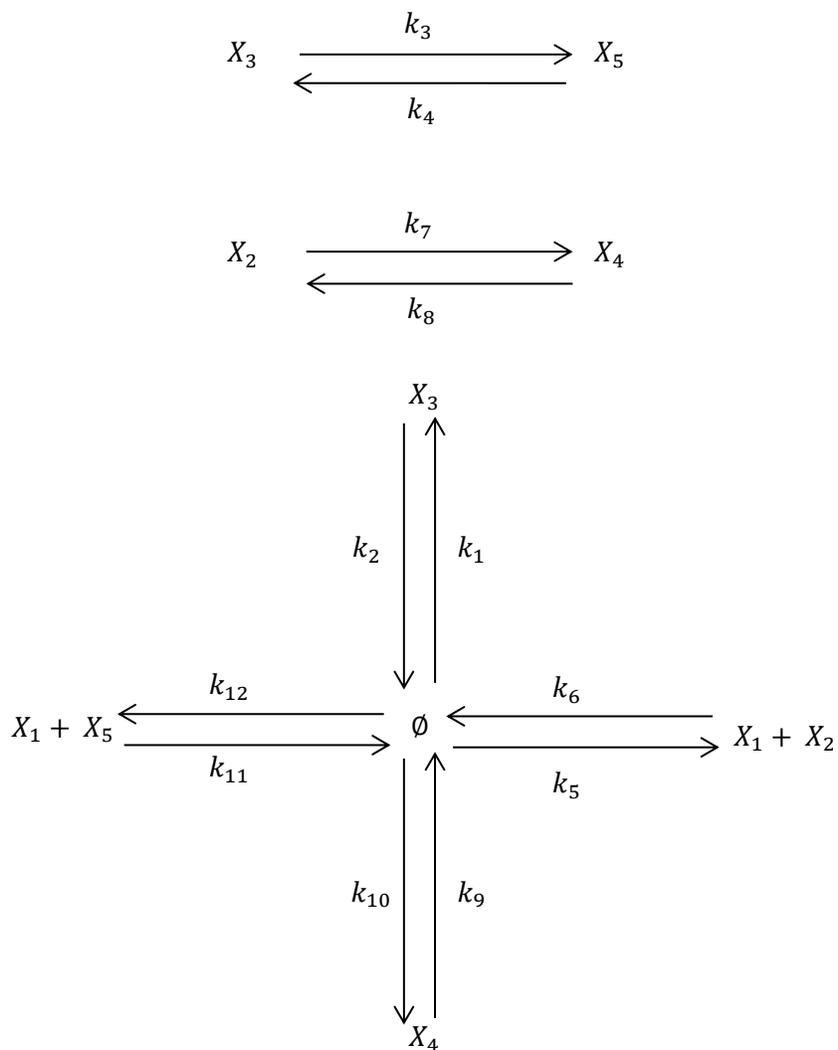


Figura 3.1 Grafo asociado a la RRQ₃, considerando el complejo nulo.

De la Figura 3.1 se tiene que; $k_1 = k'_1AB$, $k_2 = k'_2C$, $k_3 = k'_3B$, $k_4 = k'_4C$, $k_5 = k'_5D$, $k_7 = k'_7B$, $k_8 = k'_8G$, $k_9 = k'_9B$, $k_{10} = k'_{10}EG$, $k_{12} = k'_{12}H$, y el vector v , se define como:

$$v = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ v_6 \\ v_7 \\ v_8 \\ v_9 \\ v_{10} \\ v_{11} \\ v_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 x_3 \\ k_3 x_3 \\ k_4 x_5 \\ k_5 \\ k_6 x_1 x_2 \\ k_7 x_2 \\ k_8 x_4 \\ k_9 x_4 \\ k_{10} \\ k_{11} x_1 x_5 \\ k_{12} \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

las ecuaciones diferenciales son:

$$f(x, k) = \dot{x} = \begin{bmatrix} k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_{11} x_1 x_5 + k_{12} \\ k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_7 x_2 + k_8 x_4 \\ k_1 - k_2 x_3 - k_3 x_3 + k_4 x_5 \\ k_7 x_2 - k_8 x_4 - k_9 x_4 + k_{10} \\ k_3 x_3 - k_4 x_5 - k_{11} x_1 x_5 + k_{12} \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

En el Anexo B se presenta lo desarrollado en esta Sección para las RRQ restantes.

3.2 Análisis de equivalencia dinámica

La aplicación del concepto de equivalencia dinámica para el caso de estudio, es decir, el sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$ se presenta para cuatro combinaciones entre las cinco RRQ características del sistema, obtenidas del diagrama de especiación (Figura 1.5). Es importante señalar que los campos vectoriales $f(x, k)$ asociados a las RRQ del sistema, son diferentes entre sí, ya que sus vectores de tasas de reacción (v) y sus matrices estequiométricas (N) no son iguales, es decir, la dinámica que describe a cada una de las RRQ del sistema tiene distinta dimensión y/o parámetros. Para enfatizar sus diferencias se denota a uno de los campos vectoriales como $\tilde{f}(\tilde{x}, k')$. Los campos vectoriales de las RRQ son tomados del Anexo B y la ecuación (3.10).

Equivalencia dinámica entre RRQ_1 y RRQ_2 :

Consideremos que el campo vectorial asociado a RRQ_1 es $f(x, k)$ con $f: \mathbb{R}_+^3 \times \mathbb{R}_+^8 \rightarrow \mathbb{R}_+^3$ y el campo vectorial asociado a RRQ_2 es $\tilde{f}(\tilde{x}, k')$ con $\tilde{f}: \mathbb{R}_+^4 \times \mathbb{R}_+^{10} \rightarrow \mathbb{R}_+^4$, por lo que tenemos:

$$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= k_3 - k_4 x_1 x_2 - k_7 x_1 x_3^2 + k_8 \\ \dot{x}_2 &= k_3 - k_4 x_1 x_2 - k_5 x_2 + k_6 \\ \dot{x}_3 &= k_1 - k_2 x_3 - 2k_7 x_1 x_3^2 + 2k_8\end{aligned}\tag{3.11}$$

$$\begin{aligned}\dot{\tilde{x}}_1 &= k'_3 - k'_4 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_3^2 + k'_{10} \\ \dot{\tilde{x}}_2 &= k'_3 - k'_4 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_5 \tilde{x}_2 + k'_6 \tilde{x}_4 \\ \dot{\tilde{x}}_3 &= k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - 2k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_3^2 + 2k'_{10} \\ \dot{\tilde{x}}_4 &= k'_5 \tilde{x}_2 - k'_6 \tilde{x}_4 - k'_7 \tilde{x}_4 + k'_8\end{aligned}\tag{3.12}$$

Tomemos a $y = h(x) = x_2, \tilde{y} = h(\tilde{x}) = \tilde{x}_4$ como funciones observables para las ecuaciones (3.11) y (3.12), respectivamente. Calculando las derivadas de Lie para construir $\Phi(x) = (h(x), L_f h(x), L_f^2 h(x))^T$ el cual está bien definido en el dominio $\Omega = \{(x_1, x_2, x_3) \in \mathbb{R}^3 | (x_1, x_2, x_3) > 0\}$.

$$\begin{aligned}h(x) &= x_2 \\ L_f h(x) &= k_3 - k_4 x_1 x_2 - k_5 x_2 + k_6 \\ L_f^2 h(x) &= k_4^2 x_1 x_2^2 - k_3 k_4 x_2 + k_4 k_7 x_1 x_2 x_3^2 - k_4 k_8 x_2 + k_4^2 x_1^2 x_2 - \\ &\quad k_3 k_4 x_1 + 2k_4 k_5 x_1 x_2 - k_4 k_6 x_1 - k_3 k_5 + k_5^2 x_2 - k_5 k_6\end{aligned}\tag{3.13}$$

Por otro lado $\tilde{\Phi}(\tilde{x}) = (h(\tilde{x}), L_{\tilde{f}} h(\tilde{x}), L_{\tilde{f}}^2 h(\tilde{x}), L_{\tilde{f}}^3 h(\tilde{x}))^T$, el cual es válido en el dominio $\tilde{\Omega} = \{(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3, \tilde{x}_4) \in \mathbb{R}^4 | (\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3) > 0\}$.

$$\begin{aligned}
 h(\tilde{x}) &= \tilde{x}_4 \\
 L_f h(\tilde{x}) &= k'_5 \tilde{x}_2 - k'_6 \tilde{x}_4 - k'_7 \tilde{x}_4 + k'_8 \\
 L_f^2 h(\tilde{x}) &= k'_5(k'_3 - k'_4 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_5 \tilde{x}_2 + k'_6 \tilde{x}_4) - \\
 &\quad (k'_6 + k'_7)(k'_5 \tilde{x}_2 - k'_6 \tilde{x}_4 - k'_7 \tilde{x}_4 + k'_8) \\
 L_f^3 h(\tilde{x}) &= (k'_5 k'_6 + (k'_6 + k'_7)^2)(k'_8 + k'_5 \tilde{x}_2 - k'_6 \tilde{x}_4 - k'_7 \tilde{x}_4) - (k'_5(k'_6 + \\
 &\quad k'_7) + k'_5(k'_5 + k'_4 \tilde{x}_1))(k'_3 - k'_5 \tilde{x}_2 + k'_6 \tilde{x}_4 - k'_4 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2) - \\
 &\quad k'_4 k'_5 \tilde{x}_2 (k'_{10} + k'_3 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_3^2 - k'_4 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2)
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Los mapeos inversos asociados $\Phi^{-1}(z)$ y $\tilde{\Phi}^{-1}(\tilde{z})$ son como sigue:

$$\begin{aligned}
 x_1 = \phi_1^{-1} &= \frac{k_3 - k_5 z_1 + k_6 - z_2}{k_4 z_1} \\
 x_2 = \phi_2^{-1} &= z_1 \\
 x_3 = \phi_3^{-1} &= ((z_3 + (k_5 + k_4 \alpha)(k_3 + k_6 - k_5 z_1 - k_4 \alpha z_1) + \\
 &\quad k_4 z_1 (k_3 + k_8 - k_4 \alpha z_1)) / (k_4 k_7 (\alpha z_1)))^{1/2}
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

con $\alpha = (k_3 - k_5 z_1 + k_6 - z_2) / (k_4 z_1)$.

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_1 = \tilde{\phi}_1^{-1} &= (k'_5(k'_3 - k'_5 \beta + k'_6 \tilde{z}_1) - \tilde{z}_3 - (k'_6 + k'_7)(k'_5 \beta - \\
 &\quad k'_6 \tilde{z}_1 - k'_7 \tilde{z}_1 + k'_8)) / (k'_4 k'_5 \beta) \\
 \tilde{x}_2 = \tilde{\phi}_2^{-1} &= (\tilde{z}_2 + k'_6 \tilde{z}_1 + k'_7 \tilde{z}_1 - k'_8) / k'_5 \\
 \tilde{x}_3 = \tilde{\phi}_3^{-1} &= ((\tilde{z}_4 - (k'_5 k'_6 + (k'_6 + k'_7)^2)(k'_8 + k'_5 \beta - k'_6 \tilde{z}_1 - k'_7 \tilde{z}_1) + \\
 &\quad (k'_5(k'_6 + k'_7) + k'_5(k'_5 + k'_4 \gamma))(k'_3 - k'_5 \beta + k'_6 \tilde{z}_1 - k'_4 \gamma \beta) + \\
 &\quad k'_4 k'_5 \beta (k'_{10} + k'_3 - k'_4 \gamma \beta)) / (k'_4 k'_5 k'_9 \gamma \beta))^{1/2} \\
 \tilde{x}_4 = \tilde{\phi}_4^{-1} &= \tilde{z}_1
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

con $\beta = \tilde{x}_2$ y $\gamma = \tilde{x}_1$. Entonces, resolviendo $z \equiv \tilde{z} \Rightarrow \Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x})$, es posible componer los mapeos para obtener $x = \Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x})$:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= (k_3 - k_5\tilde{x}_4 + k_6 - k'_5\tilde{x}_2 - k'_6\tilde{x}_4 - k'_7\tilde{x}_4 + k'_8)/k_4\tilde{x}_4 \\
 x_2 &= \tilde{x}_4 \\
 x_3 &= ((k'_5(k'_3 - k'_4\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k'_5\tilde{x}_2 + k'_6\tilde{x}_4) - (k'_6 + k'_7)(k'_5\tilde{x}_2 - \\
 &\quad k'_6\tilde{x}_4 - k'_7\tilde{x}_4 + k'_8) + (k_5 + k_4\tilde{\alpha})(k_3 + k_6 - k_5\tilde{x}_4 - \\
 &\quad k_4\tilde{\alpha}\tilde{x}_4) + k_4z_1(k_3 + k_8 - k_4\tilde{\alpha}\tilde{x}_4))/(k_4k_7(\tilde{\alpha}\tilde{x}_4))^{1/2}
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

con $\tilde{\alpha} = (k_3 - k_5\tilde{x}_4 + k_6 - k'_5\tilde{x}_2 - k'_6\tilde{x}_4 - k'_7\tilde{x}_4 + k'_8)/(k_4\tilde{x}_4)$. En el otro sentido $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x)$:

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_1 &= (k'_5(k'_3 - k'_5\tilde{\beta} + k'_6x_2) - (k'_6 + k'_7)(k'_5\tilde{\beta} - k'_6x_2 - k'_7x_2 + \\
 &\quad k'_8) + (k_5 + k_4x_1)(k_3 + k_6 - k_5x_2 - k_4x_1x_2) + k_4x_2(k_3 + \\
 &\quad k_8 - k_4x_1x_2))/(k'_4k'_5\tilde{\beta}) \\
 \tilde{x}_2 &= (k_3 - k_4x_1x_2 - k_5x_2 + k_6 + k'_6x_2 + k'_7x_2 - k'_8)/k'_5 \\
 \tilde{x}_3 &= (((k'_5k'_6 + (k'_6 + k'_7)^2)(k'_8 + k'_5\tilde{\beta} - k'_6x_2 - k'_7x_2) + \\
 &\quad (k'_5(k'_6 + k'_7) + (k'_5(k'_5 + k'_4\tilde{\gamma}))(k'_3 - k'_5\tilde{\beta} + k'_6x_2 - \\
 &\quad k'_4\tilde{\gamma}\tilde{\beta}) + k'_4k'_5\tilde{\beta}(k'_{10} + k'_3 - k'_4\tilde{\gamma}\tilde{\beta}))/k'_4k'_5k'_9\tilde{\gamma}\tilde{\beta}))^{1/2} \\
 \tilde{x}_4 &= x_2
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

con $\tilde{\beta} = \tilde{x}_2$ y $\tilde{\gamma} = \tilde{x}_1$. Como la RRQ_2 tiene un estado más que la RRQ_1 se asume que $\tilde{z}_4 = 0$ para (3.18), es decir, cuando las RRQ sean de diferente dimensión, $\Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x})$ solo es válida para el número máximo de estados que comparten las RRQ . Se concluye que $\Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x}) \Rightarrow x = \Phi^{-1}(\tilde{z})$ y $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1}(z)$.

Equivalencia dinámica entre RRQ₂ y RRQ₃:

El campo vectorial asociado a RRQ₃ es $f(x, k)$ con $f: \mathbb{R}_+^5 \times \mathbb{R}_+^{12} \rightarrow \mathbb{R}_+^5$ y el campo vectorial asociado a RRQ₂ es $\tilde{f}(\tilde{x}, k')$ con $\tilde{f}: \mathbb{R}_+^4 \times \mathbb{R}_+^{10} \rightarrow \mathbb{R}_+^4$ dados por las ecuaciones (3.10) y (3.12), respectivamente. Consideremos la misma función observable para RRQ₂ como en el caso anterior $\tilde{y} = h(\tilde{x}) = \tilde{x}_4$. En cambio para RRQ₃ tomemos a $y = h(x) = x_3$, cuyo mapeo difeomorfo es:

$$z = \Phi(x) = \left(h(x), L_f h(x), L_f^2 h(x), L_f^3 h(x), L_f^4 h(x) \right)^T \quad (3.19)$$

donde:

$$\begin{aligned} h(x) &= x_3 \\ L_f h(x) &= k_1 - k_2 x_3 - k_3 x_3 + k_4 x_5 \\ L_f^2 h(x) &= k_4(k_{12} + k_3 x_3 - k_4 x_5 - k_{11} x_1 x_5) - (k_2 + k_3)(k_1 - \\ &\quad k_2 x_3 - k_3 x_3 + k_4 x_5) \\ L_f^3 h(x) &= (k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2 x_3 - k_3 x_3 + k_4 x_5) - \\ &\quad (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11} x_1))(k_{12} + k_3 x_3 - k_4 x_5 - \\ &\quad k_{11} x_1 x_5) - k_{11} k_4 x_5 (k_{12} + k_5 - k_{11} x_1 x_5 - k_6 x_1 x_2) \\ L_f^4 h(x) &= (k_{11} x_5 (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11} x_1)) - k_4 k_{11} (k_{12} + \\ &\quad k_3 x_3 - k_4 x_5 - k_{11} x_1 x_5) + k_4 k_{11} x_5 (k_{11} x_5 + k_6 x_2))(k_{12} + \\ &\quad k_5 - k_{11} x_1 x_5 - k_6 x_1 x_2) - (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\ &\quad k_{11} x_1)) + (k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3))(k_1 - k_2 x_3 - \\ &\quad k_3 x_3 + k_4 x_5) + (k_{12} + k_3 x_3 - k_4 x_5 - k_{11} x_1 x_5)((k_4 + \\ &\quad k_{11} x_1)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11} x_1)) + k_4(k_3 k_4 + \\ &\quad (k_2 + k_3)^2) - k_4 k_{11} (k_{12} + k_5 - k_{11} x_1 x_5 - k_6 x_1 x_2) + \\ &\quad k_4 k_{11}^2 x_1 x_5) + k_4 k_6 k_{11} x_1 x_5 (k_5 - k_7 x_2 + k_8 x_4 - k_6 x_1 x_2) \end{aligned} \quad (3.20)$$

El cual está bien definido para el conjunto $\Omega = \{(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \in \mathbb{R}^5 \mid (x_1, x_5) > 0\}$.

El mapeo inverso asociado $\Phi^{-1}(z) = (\phi_1^{-1}, \phi_2^{-1}, \phi_3^{-1}, \phi_4^{-1}, \phi_5^{-1})$ es como sigue:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= (-z_3 + k_4(k_{12} + k_3z_1 - k_4\delta) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2z_1 - k_3z_1 + k_4\delta))/(k_4k_{11}\delta) \\
 x_2 &= (z_4 - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_1 - k_3z_1 + k_4\delta) + k_4k_{11}\delta(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta))(k_{12} + k_3z_1 - k_4 - k_{11}\eta\delta))/(k_4k_6k_{11}\eta\delta) \\
 x_3 &= z_1 \\
 x_4 &= (z_5 + (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta)) + (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3))(k_1 - k_2z_1 - k_3z_1 + k_4\delta) - (k_{11}\delta(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta)) - k_4k_{11}(k_{12} + k_3z_1 - k_4\delta - k_{11}\eta\delta) + k_4k_{11}\delta(k_{11}\delta + k_6\theta))(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta - k_6\eta\theta) - (k_{12} + k_3z_1 - k_4\delta - k_{11}\eta\delta)((k_4 + k_{11}\eta)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta)) + k_4(k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2) - k_4k_{11}(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta - k_6\eta\theta) + k_4k_{11}^2\eta\delta) - k_4k_6k_{11}\eta\delta(k_5 - k_7\theta - k_6\eta\theta))/(k_4k_6k_8k_{11}\eta\delta) \\
 x_5 &= (z_2 - k_1 + k_2z_1 + k_3z_1)/k_4
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

con $\delta = x_5$, $\eta = x_1$ y $\theta = x_2$. Resolviendo la equivalencia $z \equiv \tilde{z} \Rightarrow \Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x})$, se pueden componer los mapeos de las ecuaciones (3.21) y (3.14) para obtener $x = \Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x})$:

$$\begin{aligned}
 x_1 &= (k_4(k_{12} + k_3\tilde{x}_4 - k_4\tilde{\delta}) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2\tilde{x}_4 - k_3\tilde{x}_4 + k_4\tilde{\delta}) - k'_5(k'_3 - k'_4\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k'_5\tilde{x}_2 + k'_6\tilde{x}_4) + (k'_6 + k'_7)(k'_5\tilde{x}_2 - k'_6\tilde{x}_4 - k'_7\tilde{x}_4 + k'_8))/(k_4k_{11}\tilde{\delta}) \\
 x_2 &= ((k_4k_{11}\tilde{\delta}(k_{12} + k_5 - k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta}) - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2\tilde{x}_4 - k_3\tilde{x}_4 + k_4\tilde{\delta}) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\tilde{\eta}))(k_{12} + k_3\tilde{x}_4 - k_4\tilde{\delta} - k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta}) + (k'_5k'_6 + (k'_6 + k'_7)^2)(k'_8 + k'_5\tilde{x}_2 - k'_6\tilde{x}_4 - k'_7\tilde{x}_4) - (k'_5(k'_6 + k'_7) + k'_5(k'_5 + k'_4\tilde{x}_1))(k'_3 - k'_5\tilde{x}_2 + k'_6\tilde{x}_4 - k'_4\tilde{x}_1\tilde{x}_2) - k'_4k'_5\tilde{x}_2(k'_{10} + k'_3 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_3^2 - k'_4\tilde{x}_1\tilde{x}_2))/(k_4k_6k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta}) \\
 x_3 &= \tilde{x}_4
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}
 x_4 = & ((k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\tilde{\eta}))) + (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + \\
 & k_3))(k_1 - k_2\tilde{x}_4 - k_3\tilde{x}_4 + k_4\tilde{\delta}) - (k_{11}\tilde{\delta}(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 & k_{11}\tilde{\eta})) - k_4k_{11}(k_{12} + k_3\tilde{x}_4 - k_4\tilde{\delta} - k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta}) + k_4k_{11}\tilde{\delta}(k_{11}\tilde{\delta} + \\
 & k_6\tilde{\theta}))(k_{12} + k_5 - k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta} - k_6\tilde{\eta}\tilde{\theta}) - (k_{12} + k_3\tilde{x}_4 - k_4\tilde{\delta} - \\
 & k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta})((k_4 + k_{11}\tilde{\eta})(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\tilde{\eta})) + k_4(k_3k_4 + \\
 & (k_2 + k_3)^2) - k_4k_{11}(k_{12} + k_5 - k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta} - k_6\tilde{\eta}\tilde{\theta}) + k_4k_{11}^2\tilde{\eta}\tilde{\delta}) - \\
 & k_4k_6k_{11}\tilde{\eta}\tilde{\delta}(k_5 - k_7\tilde{\theta} - k_6\tilde{\eta}\tilde{\theta}))/k_4 \\
 x_5 = & (k'_5\tilde{x}_2 - k'_6\tilde{x}_4 - k'_7\tilde{x}_4 + k'_8 - k_1 + k_2\tilde{x}_4 + k_3\tilde{x}_4)/k_4
 \end{aligned}$$

con $\tilde{\delta} = x_5$, $\tilde{\eta} = x_1$ y $\tilde{\theta} = x_2$. Para este caso se asume que $z_5 = 0$ en (3.22), ya que las RRQ son de distinta dimensión, en otras palabras, $\Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x})$ solo es válida para cuatro estados entre la RRQ₂ y RRQ₃. Ahora, se tiene la composición en el otro sentido $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x)$ al componer (3.16) y (3.20):

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_1 = & (k'_5(k'_3 - k'_5\lambda + k'_6x_3) - (k'_6 + k'_7)(k'_5\lambda - k'_6x_3 - k'_7x_3 + \\
 & k'_8) - k_4(k_{12} + k_3x_3 - k_4x_5 - k_{11}x_1x_5) + (k_2 + k_3)(k_1 - \\
 & k_2x_3 - k_3x_3 + k_4x_5))/k'_4k'_5\lambda \\
 \tilde{x}_2 = & (k_1 - k_2x_3 - k_3x_3 + k_4x_5 + k'_6x_3 + k'_7x_3 - k'_8)/k'_5 \\
 \tilde{x}_3 = & ((k'_4k'_5\lambda(k'_{10} + k'_3 - k'_4\mu\lambda) - (k'_5k'_6 + (k'_6 + k'_7)^2)(k'_8 + k'_5\lambda - \\
 & k'_6x_3 - k_7x_3) + (k'_5(k'_6 + k'_7) + k'_5(k'_5 + k'_4\mu))(k'_3 - k'_5\lambda + \\
 & k'_6x_3 - k'_4\mu\lambda) - k_{11}k_4x_5(k_{12} + k_5 - k_{11}x_1x_5 - k_6x_1x_2) - \\
 & (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}x_1))(k_{12} + k_3x_3 - k_4x_5 - \\
 & k_{11}x_1x_5) + (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2x_3 - k_3x_3 + \\
 & k_4x_5))/k'_4k'_5k'_9\mu\lambda)^{1/2} \\
 \tilde{x}_4 = & x_3
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

con $\lambda = \tilde{x}_2$ y $\mu = \tilde{x}_1$. De lo anterior, $\Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x}) \Rightarrow x = \Phi^{-1}(\tilde{z})$ y $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1}(z)$.

Equivalencia dinámica entre RRQ₃ y RRQ₄:

La dinámica para RRQ₃ es $f(x, k)$ con $f: \mathbb{R}_+^5 \times \mathbb{R}_+^{12} \rightarrow \mathbb{R}_+^5$ dada por la ecuación (3.10) y para RRQ₄ es $\tilde{f}(\tilde{x}, k')$ con $\tilde{f}: \mathbb{R}_+^5 \times \mathbb{R}_+^{12} \rightarrow \mathbb{R}_+^5$ dada por la ecuación siguiente:

$$\begin{aligned}
 \dot{\tilde{x}}_1 &= k'_5 - k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5 + k'_{10} - k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + k'_{12} \\
 \dot{\tilde{x}}_2 &= k'_5 - k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_7 \tilde{x}_2 + k'_8 \tilde{x}_4 \\
 \dot{\tilde{x}}_3 &= k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - k'_3 \tilde{x}_3 + k'_4 \tilde{x}_5 \\
 \dot{\tilde{x}}_4 &= k'_7 \tilde{x}_2 - k'_8 \tilde{x}_4 - 2k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + 2k'_{12} \\
 \dot{\tilde{x}}_5 &= k'_3 \tilde{x}_3 - k'_4 \tilde{x}_5 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5 + k'_{10}
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Tomemos al mismo estado como función observable en ambas RRQ, es decir, $y = h(x) = x_3$ y $\tilde{y} = h(\tilde{x}) = \tilde{x}_3$. El mapeo $\tilde{\Phi}(\tilde{x})$ para RRQ₄ tiene la forma:

$$\tilde{z} = \tilde{\Phi}(\tilde{x}) = \left(h(\tilde{x}), L_f h(\tilde{x}), L_f^2 h(\tilde{x}), L_f^3 h(\tilde{x}), L_f^4 h(\tilde{x}) \right)^T \tag{3.25}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 h(\tilde{x}) &= \tilde{x}_3 \\
 L_f h(\tilde{x}) &= k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - k'_3 \tilde{x}_3 + k'_4 \tilde{x}_5 \\
 L_f^2 h(\tilde{x}) &= k'_4 (k'_{10} + k'_3 \tilde{x}_3 - k'_4 \tilde{x}_5 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) - (k'_2 + k'_3) (k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - k'_3 \tilde{x}_3 + k'_4 \tilde{x}_5) \\
 L_f^3 h(\tilde{x}) &= (k'_3 k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2) (k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - k'_3 \tilde{x}_3 + k'_4 \tilde{x}_5) - (k'_4 (k'_2 + k'_3) + k'_4 (k'_4 + k'_9 \tilde{x}_1)) (k'_{10} + k'_3 \tilde{x}_3 - k'_4 \tilde{x}_5 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) - k'_4 k'_9 \tilde{x}_5 (k'_{10} + k'_{12} - k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5)
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

$$\begin{aligned}
 L_f^4 h(\tilde{x}) = & (k'_{10} + k'_3 \tilde{x}_3 - k'_4 \tilde{x}_5 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5)((k'_4 + k'_9 \tilde{x}_1)(k'_4(k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4(k'_4 + k'_9 \tilde{x}_1)) + k'_4(k'_3 k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2) - k'_4 k'_9(k'_{10} + k'_{12} - \\
 & k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) + k'_4 k_9'^2 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) - \\
 & (k'_3(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9 \tilde{x}_1)) + (k'_3 k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_2 + \\
 & k'_3))(k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - k'_3 \tilde{x}_3 + k'_4 \tilde{x}_5) + (k'_9 \tilde{x}_5(k'_4(k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4(k'_4 + k'_9 \tilde{x}_1)) - k'_4 k'_9(k'_{10} + k'_3 \tilde{x}_3 - k'_4 \tilde{x}_5 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) + \\
 & k'_4 k'_9 \tilde{x}_5(k'_{11} \tilde{x}_4^2 + k'_6 \tilde{x}_2 + k'_9 \tilde{x}_5))(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + k'_5 - \\
 & k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) + k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5(k'_5 - k'_7 \tilde{x}_2 + k'_8 \tilde{x}_4 - \\
 & k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2) + 2k'_4 k'_9 k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4 \tilde{x}_5(2k'_{12} - k'_8 \tilde{x}_4 - 2k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + k'_7 \tilde{x}_2)
 \end{aligned}$$

el cual es válido en el dominio $\tilde{\Omega} = \{(\tilde{x}_1, \tilde{x}_2, \tilde{x}_3, \tilde{x}_4, \tilde{x}_5) \in \mathbb{R}^5 \mid (\tilde{x}_1, \tilde{x}_5) > 0, \tilde{x}_2 \neq \tilde{x}_2^*\}$, con $\tilde{x}_2^* = (4k'_7 k_{11}'^2 \tilde{x}_4^2 - 2k_6'^2 k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4 + 12k_6' k_{11}'^2 \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + 4k_6' k_8' k'_{11} \tilde{x}_4 - k_6'^2 k_8' - 4k_6' k'_{11} k'_{12} - 2k_6' k_7' k'_{11} \tilde{x}_4) / (2k_6' k_7' k'_{11})$.

El mapeo inverso asociado $\tilde{\Phi}^{-1}(\tilde{z}) = (\tilde{\phi}_1^{-1}, \tilde{\phi}_2^{-1}, \tilde{\phi}_3^{-1}, \tilde{\phi}_4^{-1}, \tilde{\phi}_5^{-1})$ es:

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_1 = & (-\tilde{z}_3 + k'_4(k'_{10} + k'_3 \tilde{z}_1 - k'_4 \tilde{\lambda}) - (k'_2 + k'_3)(k'_1 - k'_2 \tilde{z}_1 - k'_3 \tilde{z}_1 + \\
 & k'_4 \tilde{\lambda})) / (k'_4 k'_9 \tilde{\lambda}) \\
 \tilde{x}_2 = & ((k'_{10} + k'_3 \tilde{z}_1 - k'_4 \tilde{\lambda} - k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda})(k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{\mu}) - (k'_9 \tilde{\lambda}(k'_4(k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4(k'_4 + k'_9 \tilde{\mu})) - k'_4 k'_9(k'_{10} + k'_3 \tilde{z}_1 - k'_4 \tilde{\lambda} - k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}) + \\
 & k'_4 k'_9 \tilde{\lambda}(k'_{11} \tilde{\xi}^2 + k'_9 \tilde{\lambda}))(k'_6 \tilde{\mu}) + k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{\lambda}(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11} \tilde{\mu} \tilde{\xi}^2 + \\
 & k'_5 - k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}) - k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}(k'_7 + k'_6 \tilde{\mu}) + 2k'_4 k_7' k'_9 k'_{11} \tilde{\mu} \tilde{\xi} \tilde{\lambda} + \\
 & (((k'_9 \tilde{\lambda}(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9 \tilde{\mu})) - k'_4 k'_9(k'_{10} + k'_3 \tilde{z}_1 - \\
 & k'_4 \tilde{\lambda} - k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}) + k'_4 k'_9 \tilde{\lambda}(k'_{11} \tilde{\xi}^2 + k'_9 \tilde{\lambda}))(k'_6 \tilde{\mu}) - k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{\lambda}(k'_{10} + \\
 & k'_{12} - k'_{11} \tilde{\mu} \tilde{\xi}^2 + k'_5 - k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}) - (k'_{10} + k'_3 \tilde{z}_1 - k'_4 \tilde{\lambda} - \\
 & k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda})(k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{\mu}) + k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}(k'_7 + k'_6 \tilde{\mu}) - 2k'_4 k_7' k'_9 k'_{11} \tilde{\mu} \tilde{\xi} \tilde{\lambda})^2 - \\
 & (4k'_4 k_6'^2 k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda})(\tilde{z}_5 - (k'_{10} + k'_3 \tilde{z}_1 - k'_4 \tilde{\lambda} - k'_9 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}))(k'_4 + \\
 & k'_9 \tilde{\mu})(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9 \tilde{\mu})) + k'_4(k'_3 k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2) - \\
 & k'_4 k'_9(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11} \tilde{\mu} \tilde{\xi}^2 + k'_5 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}) + k'_4 k_9'^2 \tilde{\mu} \tilde{\lambda}) + \\
 & (k'_3(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9 \tilde{\mu})) + (k'_3 k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_2 +
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

$$\begin{aligned}
 & k'_3))(k'_1 - k'_2\tilde{z}_1 - k'_3\tilde{z}_1 + k'_4\tilde{\lambda}) - (k'_9\tilde{\lambda}(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + \\
 & k'_9\tilde{\mu})) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_3\tilde{z}_1 - k'_4\tilde{\lambda} - k'_9\tilde{\mu}\tilde{\lambda}) + k'_4k'_9\tilde{\lambda}(k'_{11}\tilde{\xi}^2 + \\
 & k'_9\tilde{\lambda}))(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tilde{\mu}\tilde{\xi}^2 + k'_5 - k'_9\tilde{\mu}\tilde{\lambda}) - k'_4k'_6k'_9\tilde{\mu}\tilde{\lambda}(k'_5 + k'_8\tilde{\xi}) - \\
 & 2k'_4k'_9k'_{11}\tilde{\mu}\tilde{\xi}\tilde{\lambda}(2k'_{12} - k'_8\tilde{\xi} - 2k'_{11}\tilde{\mu}\tilde{\xi}^2)))^{1/2}/(2k'_4k'^2_6k'_9\tilde{\mu}\tilde{\lambda}) \\
 \tilde{x}_3 &= \tilde{z}_1 \\
 \tilde{x}_4 &= ((\tilde{z}_4 - (k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_1 - k'_2\tilde{z}_1 - k'_3\tilde{z}_1 + k'_4\tilde{\lambda}) + (k'_4(k'_2 + \\
 & k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{\mu}))(k'_{10} + k'_3\tilde{z}_1 - k'_4\tilde{\lambda} - k'_9\tilde{\mu}\tilde{\lambda}) + k'_4k'_9\tilde{\lambda}(k'_{10} + \\
 & k'_{12} - k'_6\tilde{\mu}\tilde{\rho} + k'_5 - k'_9\tilde{\mu}\tilde{\lambda}))/k'_4k'_9k'_{11}\tilde{\mu}\tilde{\lambda}))^{1/2} \\
 \tilde{x}_5 &= (\tilde{z}_2 - k'_1 + k'_2\tilde{z}_1 + k'_3\tilde{z}_1)/k'_4
 \end{aligned}$$

Con $\tilde{\lambda} = \tilde{x}_5$, $\tilde{\mu} = \tilde{x}_1$, $\tilde{\xi} = \tilde{x}_4$ y $\tilde{\rho} = \tilde{x}_2$. Entonces, se resuelve la equivalencia $z \equiv \tilde{z} \Rightarrow \Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x})$, para obtener $x = \Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x})$ al componer (3.21) y (3.26):

$$\begin{aligned}
 x_1 &= (-k'_4(k'_{10} + k'_3\tilde{x}_3 - k'_4\tilde{x}_5 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) + (k'_2 + k'_3)(k'_1 - k'_2\tilde{x}_3 - \\
 & k'_3\tilde{x}_3 + k'_4\tilde{x}_5) + k_4(k_{12} + k_3\tilde{x}_3 - k_4\xi) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2\tilde{x}_3 - \\
 & k_3\tilde{x}_3 + k_4\xi))/(k_4k_{11}\xi) \\
 x_2 &= ((k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_1 - k'_2\tilde{x}_3 - k'_3\tilde{x}_3 + k'_4\tilde{x}_5) - (k'_4(k'_2 + \\
 & k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{x}_1))(k'_{10} + k'_3\tilde{x}_3 - k'_4\tilde{x}_5 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) - \\
 & k'_4k'_9\tilde{x}_5(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tilde{x}_1\tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) - \\
 & (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2\tilde{x}_3 - k_3\tilde{x}_3 + k_4\xi) + k_4k_{11}\xi(k_{12} + \\
 & k_5 - k_{11}\rho\xi) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\rho))(k_{12} + k_3\tilde{x}_3 - \\
 & k_4 - k_{11}\rho\xi))/(k_4k_6k_{11}\rho\xi) \tag{3.28} \\
 x_3 &= \tilde{x}_3 \\
 x_4 &= ((k'_{10} + k'_3\tilde{x}_3 - k'_4\tilde{x}_5 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5)((k'_4 + k'_9\tilde{x}_1)(k'_4(k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{x}_1)) + k'_4(k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_{12} - \\
 & k'_{11}\tilde{x}_1\tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) + k'_4k'^2_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) - \\
 & (k'_3(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{x}_1)) + (k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_2 +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & k_3)) (k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - k'_3 \tilde{x}_3 + k'_4 \tilde{x}_5) + (k'_9 \tilde{x}_5 (k'_4 (k'_2 + k'_3) + k'_4 (k'_4 + \\
 & k'_9 \tilde{x}_1)) - k'_4 k'_9 (k'_{10} + k'_3 \tilde{x}_3 - k'_4 \tilde{x}_5 - k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) + k'_4 k'_9 \tilde{x}_5 (k'_{11} \tilde{x}_4^2 + \\
 & k'_6 \tilde{x}_2 + k'_9 \tilde{x}_5)) (k'_{10} + k'_{12} - k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2 - \\
 & k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5) + k'_4 k'_6 k'_9 \tilde{x}_1 \tilde{x}_5 (k'_5 - k'_7 \tilde{x}_2 + k'_8 \tilde{x}_4 - k'_6 \tilde{x}_1 \tilde{x}_2) + \\
 & 2k'_4 k'_9 k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4 \tilde{x}_5 (2k'_{12} - k'_8 \tilde{x}_4 - 2k'_{11} \tilde{x}_1 \tilde{x}_4^2 + k'_7 \tilde{x}_2) + \\
 & (k_3 (k_4 (k_2 + k_3) + k_4 (k_4 + k_{11} \rho)) + (k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2) (k_2 + \\
 & k_3)) (k_1 - k_2 \tilde{x}_3 - k_3 \tilde{x}_3 + k_4 \xi) - (k_{11} \xi (k_4 (k_2 + k_3) + k_4 (k_4 + \\
 & k_{11} \rho)) - k_4 k_{11} (k_{12} + k_3 \tilde{x}_3 - k_4 \xi - k_{11} \rho \xi) + k_4 k_{11} \xi (k_{11} \xi + \\
 & k_6 \sigma)) (k_{12} + k_5 - k_{11} \rho \xi - k_6 \rho \sigma) - (k_{12} + k_3 \tilde{x}_3 - k_4 \xi - \\
 & k_{11} \rho \xi) ((k_4 + k_{11} \rho) (k_4 (k_2 + k_3) + k_4 (k_4 + k_{11} \rho)) + k_4 (k_3 k_4 + \\
 & (k_2 + k_3)^2) - k_4 k_{11} (k_{12} + k_5 - k_{11} \rho \xi - k_6 \rho \sigma) + k_4 k_{11}^2 \rho \xi) - \\
 & k_4 k_6 k_{11} \rho \xi (k_5 - k_7 \sigma - k_6 \rho \sigma)) / (k_4 k_6 k_8 k_{11} \rho \xi)
 \end{aligned}$$

$$x_5 = (k'_1 - k'_2 \tilde{x}_3 - k'_3 \tilde{x}_3 + k'_4 \tilde{x}_5 - k_1 + k_2 \tilde{x}_3 + k_3 \tilde{x}_3) / k_4$$

con $\xi = x_5$, $\rho = x_1$ y $\sigma = x_2$. En el otro sentido $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x)$, se componen los mapeos de las ecuaciones (3.27) y (3.20):

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_1 = & (-k_4 (k_{12} + k_3 x_3 - k_4 x_5 - k_{11} x_1 x_5) + (k_2 + k_3) (k_1 - k_2 x_3 - \\
 & k_3 x_3 + k_4 x_5) + k'_4 (k'_{10} + k'_3 x_3 - k'_4 \varepsilon) - (k'_2 + k'_3) (k'_1 - k'_2 x_3 - \\
 & k'_3 x_3 + k'_4 \varepsilon)) / (k'_4 k'_9 \varepsilon) \\
 \tilde{x}_2 = & ((k'_{10} + k'_3 x_3 - k'_4 \varepsilon - k'_9 \tau \varepsilon) (k'_4 k'_6 k'_9 \tau) - (k'_9 \varepsilon (k'_4 (k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4 (k'_4 + k'_9 \tau)) - k'_4 k'_9 (k'_{10} + k'_3 x_3 - k'_4 \varepsilon - k'_9 \tau \varepsilon) + k'_4 k'_9 \varepsilon (k'_{11} \pi^2 + \\
 & k'_9 \varepsilon)) (k'_6 \tau) + k'_4 k'_6 k'_9 \varepsilon (k'_{10} + k'_{12} - k'_{11} \tau \pi^2 + k'_5 - k'_9 \tau \varepsilon) - \\
 & k'_4 k'_6 k'_9 \tau \varepsilon (k'_7 + k'_6 \tau) + 2k'_4 k'_7 k'_9 k'_{11} \tau \pi \varepsilon + (((k'_9 \varepsilon (k'_4 (k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4 (k'_4 + k'_9 \tau)) - k'_4 k'_9 (k'_{10} + k'_3 x_3 - k'_4 \varepsilon - k'_9 \tau \varepsilon) + k'_4 k'_9 \varepsilon (k'_{11} \pi^2 + \\
 & k'_9 \varepsilon)) (k'_6 \tau) - k'_4 k'_6 k'_9 \varepsilon (k'_{10} + k'_{12} - k'_{11} \tau \pi^2 + k'_5 - k'_9 \tau \varepsilon) - (k'_{10} + \\
 & k'_3 x_3 - k'_4 \varepsilon - k'_9 \tau \varepsilon) (k'_4 k'_6 k'_9 \tau) + k'_4 k'_6 k'_9 \tau \varepsilon (k'_7 + k'_6 \tau) - \\
 & 2k'_4 k'_7 k'_9 k'_{11} \tau \pi \varepsilon)^2 - (4k'_4 k'_6^2 k'_9 \tau \varepsilon) ((k_{11} x_5 (k_4 (k_2 + k_3) + k_4 (k_4 +
 \end{aligned} \tag{3.29}$$

$$\begin{aligned}
 & k_{11}x_1)) - k_4k_{11}(k_{12} + k_3x_3 - k_4x_5 - k_{11}x_1x_5) + k_4k_{11}x_5(k_{11}x_5 + \\
 & k_6x_2))(k_{12} + k_5 - k_{11}x_1x_5 - k_6x_1x_2) - (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 & k_{11}x_1)) + (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3))(k_1 - k_2x_3 - k_3x_3 + \\
 & k_4x_5) + (k_{12} + k_3x_3 - k_4x_5 - k_{11}x_1x_5)((k_4 + k_{11}x_1)(k_4(k_2 + \\
 & k_3) + k_4(k_4 + k_{11}x_1)) + k_4(k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2) - k_4k_{11}(k_{12} + \\
 & k_5 - k_{11}x_1x_5 - k_6x_1x_2) + k_4k_{11}^2x_1x_5) + k_4k_6k_{11}x_1x_5(k_5 - k_7x_2 + \\
 & k_8x_4 - k_6x_1x_2) - (k'_{10} + k'_3x_3 - k'_4\varepsilon - k'_9\tau\varepsilon)((k'_4 + k'_9\tau)(k'_4(k'_2 + \\
 & k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tau)) + k'_4(k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_{12} - \\
 & k'_{11}\tau\pi^2 + k'_5\tau\varepsilon) + k'_4k'_9{}^2\tau\varepsilon) + (k'_3(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tau)) + \\
 & (k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_2 + k'_3))(k'_1 - k'_2x_3 - k'_3x_3 + k'_4\varepsilon) - \\
 & (k'_9\varepsilon(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tau)) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_3x_3 - k'_4\varepsilon - \\
 & k'_9\tau\varepsilon) + k'_4k'_9\varepsilon(k'_{11}\pi^2 + k'_9\varepsilon))(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tau\pi^2 + k'_5 - k'_9\tau\varepsilon) - \\
 & k'_4k'_6k'_9\tau\varepsilon(k'_5 + k'_8\pi) - 2k'_4k'_9k'_{11}\tau\pi\varepsilon(2k'_{12} - k'_8\xi - \\
 & 2k'_{11}\tau\pi^2)))^{1/2})/(2k'_4k'_6{}^2k'_9\tau\varepsilon)
 \end{aligned}$$

$$\tilde{x}_3 = x_3$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_4 = & (((k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2x_3 - k_3x_3 + k_4x_5) - (k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(k_4 + k_{11}x_1))(k_{12} + k_3x_3 - k_4x_5 - k_{11}x_1x_5) - k_{11}k_4x_5(k_{12} + \\
 & k_5 - k_{11}x_1x_5 - k_6x_1x_2) - (k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_1 - k'_2x_3 - k'_3x_3 + \\
 & k'_4\varepsilon) + (k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tau))(k'_{10} + k'_3x_3 - k'_4\varepsilon - k'_9\tau\varepsilon) + \\
 & k'_4k'_9\varepsilon(k'_{10} + k'_{12} - k'_6\tau\varepsilon + k'_5 - k'_9\tau\varepsilon))/(k'_4k'_9k'_{11}\tau\varepsilon))^{1/2}
 \end{aligned}$$

$$\tilde{x}_5 = (k_1 - k_2x_3 - k_3x_3 + k_4x_5 - k'_1 + k'_2x_3 + k'_3x_3)/(k'_4)$$

con $\varepsilon = \tilde{x}_5$, $\tau = \tilde{x}_1$, $\pi = \tilde{x}_4$ y $\omega = \tilde{x}_2$. Por lo tanto, $\Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x}) \Rightarrow x = \Phi^{-1}(\tilde{z})$ y $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1}(z)$.

Equivalencia dinámica entre RRQ₄ y RRQ₅:

El campo vectorial asociado a RRQ₄ es $\tilde{f}(\tilde{x}, k')$ con $\tilde{f}: \mathbb{R}_+^5 \times \mathbb{R}_+^{12} \rightarrow \mathbb{R}_+^5$ dado por la ecuación (3.24) y el campo vectorial asociado a RRQ₅ es $f(x, k)$ con $f: \mathbb{R}_+^5 \times \mathbb{R}_+^{12} \rightarrow \mathbb{R}_+^5$ dado por:

$$\begin{aligned}
 \dot{x}_1 &= k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_9 x_1 x_3^2 + k_{10} \\
 &\quad - 3k_{11} x_1^3 x_5^2 + 3k_{12} \\
 \dot{x}_2 &= k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_7 x_2 + k_8 x_3 \\
 \dot{x}_3 &= k_7 x_2 - k_8 x_3 - 2k_9 x_1 x_3^2 + 2k_{10} \\
 \dot{x}_4 &= k_1 - k_2 x_4 - k_3 x_4 + k_4 x_5 \\
 \dot{x}_5 &= k_3 x_4 - k_4 x_5 - 2k_{11} x_1^3 x_5^2 + 2k_{12}
 \end{aligned} \tag{3.30}$$

Consideremos la misma función observable para RRQ₄ como en el caso anterior $\tilde{y} = h(\tilde{x}) = \tilde{x}_3$ y para RRQ₅ tomemos a $y = h(x) = x_4$, tenemos:

$$z = \Phi(x) = \left(h(x), L_f h(x), L_f^2 h(x), L_f^3 h(x), L_f^4 h(x) \right)^T \tag{3.31}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 h(x) &= x_4 \\
 L_f h(x) &= k_1 - k_2 x_4 - k_3 x_4 + k_4 x_5 \\
 L_f^2 h(x) &= k_4(k_3 x_4 + 2k_{12} - k_4 x_5 - 2k_{11} x_1^3 x_5^2) - (k_2 + k_3)(k_1 - \\
 &\quad k_2 x_4 - k_3 x_4 + k_4 x_5) \\
 L_f^3 h(x) &= (k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2 x_4 - k_3 x_4 + k_4 x_5) - (k_4(k_2 + \\
 &\quad k_3) + k_4(4k_{11} x_1^3 x_5 + k_4))(k_3 x_4 + 2k_{12} - k_4 x_5 - \\
 &\quad 2k_{11} x_1^3 x_5^2) - 6k_4 k_{11} x_1^2 x_5^2 (k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_9 x_1 x_3^2 + \\
 &\quad k_{10} - 3k_{11} x_1^3 x_5^2 + 3k_{12})
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

$$\begin{aligned}
 L_f^4 h(x) = & (k_3 x_4 + 2k_{12} - k_4 x_5 - 2k_{11} x_1^3 x_5^2)((k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(4k_{11} x_1^3 x_5 + k_4))(4k_{11} x_1^3 x_5^2 + k_4) + k_4(k_3 k_4 + \\
 & (k_2 + k_3)^2) - 4k_4 k_{11} x_1^3 (k_3 x_4 + 2k_{12} - k_4 x_5 - 2k_{11} x_1^3 x_5^2) + \\
 & 36k_4 k_{11}^2 x_1^5 x_5^3 - 12k_4 k_{11} x_1^2 x_5 (k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_9 x_1 x_3^2 + \\
 & k_{10} - 3k_{11} x_1^3 x_5^2 + 3k_{12})) + (6k_{11} x_1^2 x_5^2 (k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(4k_{11} x_1^3 x_5 + k_4)) + 6k_4 k_{11} x_1^2 x_5^2 (9k_{11} x_1^2 x_5^2 + k_9 x_3^2 + \\
 & k_6 x_2) - 12k_4 k_{11} x_1^2 x_5 (k_3 x_4 + 2k_{12} - k_4 x_5 - 2k_{11} x_1^3 x_5^2) - \\
 & 12k_4 k_{11} x_1 x_5^2 (k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_9 x_1 x_3^2 + k_{10} - 3k_{11} x_1^3 x_5^2 + \\
 & 3k_{12}))(k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_9 x_1 x_3^2 + k_{10} - 3k_{11} x_1^3 x_5^2 + \\
 & 3k_{12}) - ((k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3) + k_3(k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(4k_{11} x_1^3 x_5 + k_4)))(k_1 - k_2 x_4 - k_3 x_4 + k_4 x_5) + \\
 & 6k_4 k_6 k_{11} x_1^3 x_5^2 (k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_7 x_2 + k_8 x_3) + \\
 & 12k_4 k_9 k_{11} x_1^3 x_3 x_5^2 (k_7 x_2 - k_8 x_3 - 2k_9 x_1 x_3^2 + 2k_{10})
 \end{aligned}$$

el cual está bien definido en $\Omega = \{(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5) \in \mathbb{R}^5 \mid (x_1, x_5) > 0, x_2 \neq x_2^*\}$, con $x_2^* = (4k_7 k_9^2 x_3^2 + 12k_6 k_9^2 x_1 x_3^2 - k_6^2 k_8 - 4k_6 k_9 k_{10} - 2k_6 k_7 k_9 x_3 + 4k_6 k_8 k_9 x_3 - 2k_6^2 k_9 x_1 x_3)/(2k_6 k_7 k_9)$

El mapeo inverso asociado $\Phi^{-1}(z) = (\phi_1^{-1}, \phi_2^{-1}, \phi_3^{-1}, \phi_4^{-1}, \phi_5^{-1})$ es como sigue:

$$\begin{aligned}
 x_1 = & ((-z_3 + k_4(k_3 z_1 + 2k_{12} - k_4 \mathfrak{b}) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2 z_1 - \\
 & k_3 z_1 + k_4 \mathfrak{b}))/ (2k_4 k_{11} \mathfrak{b}^2))^{1/3} \\
 x_2 = & (-k_6 c(6k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4)) - \\
 & 12k_4 k_{11} c \mathfrak{b}^2 (k_{10} + k_5 + 3k_{12} - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_9 c d^2) + \\
 & 6k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (9k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 + k_9 d^2) - 12k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b} (2k_{12} - \\
 & 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_4 \mathfrak{b} + k_3 z_1)) + 12k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b} (2k_{12} - \\
 & 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_4 \mathfrak{b} + k_3 z_1) - 6k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 (k_7 + k_6 c) + \\
 & 18k_4 k_6 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_5 + k_{10} + 3k_{12} - k_9 c d^2 - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2) + \\
 & 12k_4 k_7 k_9 k_{11} c^3 d \mathfrak{b}^2 + ((k_6 c(6k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4)) - 12k_4 k_{11} c \mathfrak{b}^2 (k_{10} + k_5 + 3k_{12} -
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

$$\begin{aligned}
& 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 - k_9cd^2) + 6k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(9k_{11}c^2\mathfrak{b}^2 + k_9d^2) - \\
& 12k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}(2k_{12} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 - k_4\mathfrak{b} + k_3z_1)) - \\
& 12k_4k_6k_{11}c^3\mathfrak{b}(2k_{12} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 - k_4\mathfrak{b} + k_3z_1) + \\
& 6k_4k_6k_{11}c^3\mathfrak{b}^2(k_7 + k_6c) - 18k_4k_6k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_5 + k_{10} + \\
& 3k_{12} - k_9cd^2 - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) - 12k_4k_7k_9k_{11}c^3d\mathfrak{b}^2)^2 - \\
& (72k_4k_6^2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2)(z_5 - (k_3z_1 + 2k_{12} - k_4\mathfrak{b} - \\
& 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2((k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4))(4k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + \\
& k_4) + k_4(k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2) - 4k_4k_{11}c^3(k_3z_1 + 2k_{12} - \\
& k_4\mathfrak{b} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) + 36k_4k_{11}^2c^5\mathfrak{b}^3 - 12k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}(k_5 - \\
& k_9cd^2 + k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + 3k_{12}))) - \\
& (6k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4)) + \\
& 6k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(9k_{11}c^2\mathfrak{b}^2 + k_9d^2) - 12k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}(k_3z_1 + \\
& 2k_{12} - k_4\mathfrak{b} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) - 12k_4k_{11}c\mathfrak{b}^2(k_5 - k_9cd^2 + \\
& k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + 3k_{12}))(k_5 - k_9cd^2 + k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + \\
& 3k_{12}) + ((k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3) + k_3(k_4(k_2 + k_3) + \\
& k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4)))(k_1 - k_2z_1 - k_3z_1 + k_4\mathfrak{b}) - \\
& 6k_4k_6k_{11}c^3\mathfrak{b}^2(k_5 + k_8d) - 12k_4k_9k_{11}c^3d\mathfrak{b}^2(2k_{10} - k_8d - \\
& 2k_9cd^2)))^{1/2})/(36k_4k_6^2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) \\
x_3 = & ((z_4 - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_1 - k_3z_1 + k_4\mathfrak{b}) + \\
& (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4))(k_3z_1 + 2k_{12} - k_4\mathfrak{b} - \\
& 2k_{11}c^3) + 6k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_5 - k_6ca + k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + \\
& 3k_{12}))/((6k_4k_9k_{11}c^3\mathfrak{b}^2))^{1/2} \\
x_4 = & z_1 \\
x_5 = & (z_2 - k_1 + k_2z_1 + k_3z_1)/(k_4)
\end{aligned}$$

con $\mathfrak{b} = x_5, c = x_1, d = x_3$ y $a = x_2$. Se resuelve $z \equiv \tilde{z} \Rightarrow \Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x})$ para obtener $x = \Phi^{-1} \circ \tilde{\Phi}(\tilde{x})$, dado por la composición de (3.33) y (3.26):

$$\begin{aligned}
x_1 &= ((-k'_4(k'_{10} + k'_3\tilde{x}_3 - k'_4\tilde{x}_5 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) + (k'_2 + k'_3)(k'_1 - k'_2\tilde{x}_3 - \\
&\quad k'_3\tilde{x}_3 + k'_4\tilde{x}_5) + k_4(k_3\tilde{x}_3 + 2k_{12} - k_4e) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2\tilde{x}_3 - \\
&\quad k_3\tilde{x}_3 + k_4e))/(2k_4k_{11}e^2))^{1/3} \\
x_2 &= (-k_6\mathfrak{f}(6k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}\mathfrak{f}^3e + k_4)) - \\
&\quad 12k_4k_{11}\mathfrak{f}e^2(k_{10} + k_5 + 3k_{12} - 3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 - k_9\mathfrak{g}^2) + \\
&\quad 6k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(9k_{11}\mathfrak{f}^2e^2 + k_9\mathfrak{g}^2) - 12k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e(2k_{12} - \\
&\quad 2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 - k_4e + k_3\tilde{x}_3)) + 12k_4k_6k_{11}\mathfrak{f}^3e(2k_{12} - 2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 - \\
&\quad k_4e + k_3\tilde{x}_3) - 6k_4k_6k_{11}\mathfrak{f}^3e^2(k_7 + k_6\mathfrak{f}) + 18k_4k_6k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(k_5 + \\
&\quad k_{10} + 3k_{12} - k_9\mathfrak{g}^2 - 3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2) + 12k_4k_7k_9k_{11}\mathfrak{f}^3\mathfrak{g}e^2 + \\
&\quad ((k_6\mathfrak{f}(6k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}\mathfrak{f}^3e + k_4)) - \\
&\quad 12k_4k_{11}\mathfrak{f}e^2(k_{10} + k_5 + 3k_{12} - 3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 - k_9\mathfrak{g}^2) + \\
&\quad 6k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(9k_{11}\mathfrak{f}^2e^2 + k_9\mathfrak{g}^2) - 12k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e(2k_{12} - 2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 - \\
&\quad k_4e + k_3\tilde{x}_3)) - 12k_4k_6k_{11}\mathfrak{f}^3e(2k_{12} - 2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 - k_4e + k_3\tilde{x}_3) + \\
&\quad 6k_4k_6k_{11}\mathfrak{f}^3e^2(k_7 + k_6\mathfrak{f}) - 18k_4k_6k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(k_5 + k_{10} + 3k_{12} - \\
&\quad k_9\mathfrak{g}^2 - 3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2) - 12k_4k_7k_9k_{11}\mathfrak{f}^3\mathfrak{g}e^2)^2 - \\
&\quad (72k_4k_6^2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2)((k'_{10} + k'_3\tilde{x}_3 - k'_4\tilde{x}_5 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5)((k'_4 + \\
&\quad k'_9\tilde{x}_1)(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{x}_1)) + k'_4(k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2) - \\
&\quad k'_4k'_9(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tilde{x}_1\tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) + k'_4k'_9{}^2\tilde{x}_1\tilde{x}_5) - \\
&\quad (k'_3(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{x}_1)) + (k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_2 + \\
&\quad k'_3))(k'_1 - k'_2\tilde{x}_3 - k'_3\tilde{x}_3 + k'_4\tilde{x}_5) + (k'_9\tilde{x}_5(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + \\
&\quad k'_9\tilde{x}_1)) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_3\tilde{x}_3 - k'_4\tilde{x}_5 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) + k'_4k'_9\tilde{x}_5(k'_{11}\tilde{x}_4^2 + \\
&\quad k'_6\tilde{x}_2 + k'_9\tilde{x}_5))(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tilde{x}_1\tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) + \\
&\quad k'_4k'_6k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5(k'_5 - k'_7\tilde{x}_2 + k'_8\tilde{x}_4 - k'_6\tilde{x}_1\tilde{x}_2) + 2k'_4k'_9k'_{11}\tilde{x}_1\tilde{x}_4\tilde{x}_5(2k'_{12} - \\
&\quad k'_8\tilde{x}_4 - 2k'_{11}\tilde{x}_1\tilde{x}_4^2 + k'_7\tilde{x}_2) - (k_3\tilde{x}_3 + 2k_{12} - k_4e - \\
&\quad 2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2((k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}\mathfrak{f}^3e + k_4))(4k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 + k_4) + \\
&\quad k_4(k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2) - 4k_4k_{11}\mathfrak{f}^3(k_3\tilde{x}_3 + 2k_{12} - k_4e - \\
&\quad 2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2) + 36k_4k_{11}^2\mathfrak{f}^5e^3 - 12k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e(k_5 - k_9\mathfrak{g}^2 + k_{10} - \\
&\quad 3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 + 3k_{12})) - (6k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}\mathfrak{f}^3e + \\
&\quad k_4)) + 6k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(9k_{11}\mathfrak{f}^2e^2 + k_9\mathfrak{g}^2) - 12k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e(k_3\tilde{x}_3 + \\
&\quad 2k_{12} - k_4e - 2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2) - 12k_4k_{11}\mathfrak{f}e^2(k_5 - k_9\mathfrak{g}^2 + k_{10} -
\end{aligned}
\tag{3.34}$$

$$\begin{aligned}
 & (3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 + 3k_{12}))(k_5 - k_9\mathfrak{f}\mathfrak{g}^2 + k_{10} - 3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 + 3k_{12}) + \\
 & ((k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3) + k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}\mathfrak{f}^3e + \\
 & k_4)))(k_1 - k_2\tilde{x}_3 - k_3\tilde{x}_3 + k_4e) - 6k_4k_6k_{11}\mathfrak{f}^3e^2(k_5 + k_8\mathfrak{g}) - \\
 & 12k_4k_9k_{11}\mathfrak{f}^3\mathfrak{g}e^2(2k_{10} - k_8d - 2k_9\mathfrak{f}\mathfrak{g}^2)))^{1/2}/(36k_4k_6^2k_{11}\mathfrak{f}^3e^2) \\
 x_3 = & (((k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_1 - k'_2\tilde{x}_3 - k'_3\tilde{x}_3 + k'_4\tilde{x}_5) - (k'_4(k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{x}_1)))(k'_{10} + k'_3\tilde{x}_3 - k'_4\tilde{x}_5 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) - k'_4k'_9\tilde{x}_5(k'_{10} + k'_{12} - \\
 & k'_{11}\tilde{x}_1\tilde{x}_4^2 + k'_5 - k'_6\tilde{x}_1\tilde{x}_2 - k'_9\tilde{x}_1\tilde{x}_5) - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - \\
 & k_2\tilde{x}_3 - k_3\tilde{x}_3 + k_4e) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}\mathfrak{f}^3e + k_4))(k_3\tilde{x}_3 + \\
 & 2k_{12} - k_4e - 2k_{11}\mathfrak{f}^3) + 6k_4k_{11}\mathfrak{f}^2e^2(k_5 - k_6\mathfrak{f}\mathfrak{h} + k_{10} - \\
 & 3k_{11}\mathfrak{f}^3e^2 + 3k_{12}))/((6k_4k_9k_{11}\mathfrak{f}^3e^2))^{1/2} \\
 x_4 = & \tilde{x}_3 \\
 x_5 = & (k'_1 - k'_2\tilde{x}_3 - k'_3\tilde{x}_3 + k'_4\tilde{x}_5 - k_1 + k_2\tilde{x}_3 + k_3\tilde{x}_3)/(k_4)
 \end{aligned}$$

con $e = x_5$, $\mathfrak{f} = x_1$, $\mathfrak{g} = x_3$ y $\mathfrak{h} = x_2$. En el otro sentido $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1} \circ \Phi(x)$, se tiene la composición de (3.27) y (3.32):

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_1 = & (-k_4(k_3x_4 + 2k_{12} - k_4x_5 - 2k_{11}x_1^3x_5^2) + (k_2 + k_3)(k_1 - k_2x_4 - \\
 & k_3x_4 + k_4x_5) + k'_4(k'_{10} + k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathfrak{b}}) - (k'_2 + k'_3)(k'_1 - k'_2x_4 - \\
 & k'_3x_4 + k'_4\tilde{\mathfrak{b}}))/(k'_4k'_9\tilde{\mathfrak{b}}) \\
 \tilde{x}_2 = & ((k'_{10} + k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathfrak{b}} - k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}(k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathfrak{c}}) - (k'_9\tilde{\mathfrak{b}}(k'_4(k'_2 + k'_3) + \\
 & k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{\mathfrak{c}})) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathfrak{b}} - k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}) + \\
 & k'_4k'_9\tilde{\mathfrak{b}}(k'_{11}\tilde{\mathfrak{d}}^2 + k'_9\tilde{\mathfrak{b}}))(k'_6\tilde{\mathfrak{c}}) + k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathfrak{b}}(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{d}}^2 + \\
 & k'_5 - k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}) - k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}(k'_7 + k'_6\tilde{\mathfrak{c}}) + 2k'_4k'_7k'_9k'_{11}\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{d}}\tilde{\mathfrak{b}} + \\
 & (((k'_9\tilde{\mathfrak{b}}(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{\mathfrak{c}})) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathfrak{b}} - \\
 & k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}) + k'_4k'_9\tilde{\mathfrak{b}}(k'_{11}\tilde{\mathfrak{d}}^2 + k'_9\tilde{\mathfrak{b}}))(k'_6\tilde{\mathfrak{c}}) - k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathfrak{b}}(k'_{10} + k'_{12} - \\
 & k'_{11}\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{d}}^2 + k'_5 - k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}) - (k'_{10} + k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathfrak{b}} - k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}})(k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathfrak{c}}) + \\
 & k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}}(k'_7 + k'_6\tilde{\mathfrak{c}}) - 2k'_4k'_7k'_9k'_{11}\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{d}}\tilde{\mathfrak{b}})^2 - \\
 & (4k'_4k'_6^2k'_9\tilde{\mathfrak{c}}\tilde{\mathfrak{b}})((k_3x_4 + 2k_{12} - k_4x_5 - 2k_{11}x_1^3x_5^2)((k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(4k_{11}x_1^3x_5 + k_4))(4k_{11}x_1^3x_5^2 + k_4) + k_4(k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2) -
 \end{aligned} \tag{3.35}$$

$$\begin{aligned}
 & 4k_4k_{11}x_1^3(k_3x_4 + 2k_{12} - k_4x_5 - 2k_{11}x_1^3x_5^2) + 36k_4k_{11}^2x_1^5x_5^3 - \\
 & 12k_4k_{11}x_1^2x_5(k_5 - k_6x_1x_2 - k_9x_1x_3^2 + k_{10} - 3k_{11}x_1^3x_5^2 + \\
 & 3k_{12})) + (6k_{11}x_1^2x_5^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}x_1^3x_5 + k_4)) + \\
 & 6k_4k_{11}x_1^2x_5^2(9k_{11}x_1^2x_5^2 + k_9x_3^2 + k_6x_2) - 12k_4k_{11}x_1^2x_5(k_3x_4 + \\
 & 2k_{12} - k_4x_5 - 2k_{11}x_1^3x_5^2) - 12k_4k_{11}x_1x_5^2(k_5 - k_6x_1x_2 - \\
 & k_9x_1x_3^2 + k_{10} - 3k_{11}x_1^3x_5^2 + 3k_{12}))(k_5 - k_6x_1x_2 - k_9x_1x_3^2 + \\
 & k_{10} - 3k_{11}x_1^3x_5^2 + 3k_{12}) - ((k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3) + \\
 & k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}x_1^3x_5 + k_4)))(k_1 - k_2x_4 - k_3x_4 + \\
 & k_4x_5) + 6k_4k_6k_{11}x_1^3x_5^2(k_5 - k_6x_1x_2 - k_7x_2 + k_8x_3) + \\
 & 12k_4k_9k_{11}x_1^3x_3x_5^2(k_7x_2 - k_8x_3 - 2k_9x_1x_3^2 + 2k_{10}) - (k'_{10} + \\
 & k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathcal{B}} - k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}})((k'_4 + k'_9\tilde{\mathcal{C}})(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{\mathcal{C}})) + \\
 & k'_4(k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{D}}^2 + k'_5\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}} + \\
 & k'_4k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}}) + (k'_3(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{\mathcal{C}})) + (k'_3k'_4 + \\
 & (k'_2 + k'_3)^2)(k'_2 + k'_3))(k'_1 - k'_2x_4 - k'_3x_4 + k'_4\tilde{\mathcal{B}}) - \\
 & (k'_9\tilde{\mathcal{B}}(k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{\mathcal{C}})) - k'_4k'_9(k'_{10} + k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathcal{B}} - \\
 & k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}}) + k'_4k'_9\tilde{\mathcal{B}}(k'_{11}\tilde{\mathcal{D}}^2 + k'_9\tilde{\mathcal{B}}))(k'_{10} + k'_{12} - k'_{11}\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{D}}^2 + k'_5 - \\
 & k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}}) - k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}}(k'_5 + k'_8\tilde{\mathcal{D}}) - 2k'_4k'_9k'_{11}\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{D}}\tilde{\mathcal{B}}(2k'_{12} - k'_8\tilde{\mathcal{D}} - \\
 & 2k'_{11}\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{D}}^2)))^{1/2})/(2k'_4k'_6k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}})
 \end{aligned}$$

$$\tilde{x}_3 = x_4$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{x}_4 = & (((k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2x_4 - k_3x_4 + k_4x_5) - (k_4(k_2 + \\
 & k_3) + k_4(4k_{11}x_1^3x_5 + k_4))(k_3x_4 + 2k_{12} - k_4x_5 - 2k_{11}x_1^3x_5^2) - \\
 & 6k_4k_{11}x_1^2x_5^2(k_5 - k_6x_1x_2 - k_9x_1x_3^2 + k_{10} - 3k_{11}x_1^3x_5^2 + \\
 & 3k_{12}) - (k'_3k'_4 + (k'_2 + k'_3)^2)(k'_1 - k'_2x_4 - k'_3x_4 + k'_4\tilde{\mathcal{B}}) + \\
 & (k'_4(k'_2 + k'_3) + k'_4(k'_4 + k'_9\tilde{\mathcal{C}}))(k'_{10} + k'_3x_4 - k'_4\tilde{\mathcal{B}} - k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}}) + \\
 & k'_4k'_9\tilde{\mathcal{B}}(k'_{10} + k'_{12} - k'_6\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}} + k'_5 - k'_9\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}}))/(k'_4k'_9k'_{11}\tilde{\mathcal{C}}\tilde{\mathcal{B}}))^{1/2}
 \end{aligned}$$

$$\tilde{x}_5 = (k_1 - k_2x_4 - k_3x_4 + k_4x_5 - k'_1 + k'_2x_4 + k'_3x_4)/(k'_4)$$

con $\tilde{\mathcal{B}} = \tilde{x}_5$, $\tilde{\mathcal{C}} = \tilde{x}_1$, $\tilde{\mathcal{D}} = \tilde{x}_4$ y $\tilde{\mathcal{E}} = \tilde{x}_2$. Entonces, $\Phi(x) \equiv \tilde{\Phi}(\tilde{x}) \Rightarrow x = \Phi^{-1}(\tilde{z})$ y $\tilde{x} = \tilde{\Phi}^{-1}(z)$.

En base a las combinaciones anteriormente descritas, se pueden distinguir dos posibles escenarios: (1) El campo vectorial entre RRQ es de la misma dimensión o (2) El campo vectorial entre RRQ es de diferente dimensión. En el primero, se encuentran las RRQ₃-RRQ₅ que tienen cinco estados, de las cuales se consideran dos combinaciones diferentes entre RRQ, estas son RRQ₃ con RRQ₄ y RRQ₄ con RRQ₅. En ambas, la equivalencia dinámica es completa (Definición 2.4.3). Para el segundo escenario, tenemos las combinaciones restantes, RRQ₁ con RRQ₂ y RRQ₂ con RRQ₃, estas son dinámicamente equivalentes de manera parcial acorde a la Definición 2.4.3, ya que el sistema de menor dimensión puede estar contenido en el de mayor dimensión, entonces solo tendremos una proyección del espacio completo (mayor dimensión) después de haber compuesto los mapeos difeomorficos.

Aunque no se presentan todas las combinaciones posibles entre las cinco RRQ del sistema, en teoría serán dinámicamente equivalentes mientras los mapeos $\Phi(x)$ y $\tilde{\Phi}(\tilde{x})$ no pierdan dimensión, en otras palabras, si se encuentran las regiones en las que los mapeos $\Phi(x)$ y $\tilde{\Phi}(\tilde{x})$ preservan dimensión, la composición entre ellos es factible, por lo tanto, las RRQ asociadas a los mapeos difeomorficos serán dinámicamente equivalentes.

Por esto, tenemos las condiciones en que las RRQ características del sistema son dinámicamente equivalentes. En la tabla 3.1 Se resumen las diferentes combinaciones entre RRQ y el tipo de equivalencia que presentan.

Tabla 3.1 Tipo de equivalencia dinámica entre las diferentes combinaciones de las RRQ del sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$.

Combinación	Tipo de equivalencia dinámica
RRQ ₁ con RRQ ₂	Parcial
RRQ ₂ con RRQ ₃	Parcial
RRQ ₃ con RRQ ₄	Completa
RRQ ₄ con RRQ ₅	Completa

Además es importante hacer notar que el hecho de que más de una RRQ tengan o no la misma reacción global no representa una limitante ya que para este sistema ($H_3PO_4 - CaCO_3$) la mayoría de las RRQ que lo componen; excepto RRQ₁ y RRQ₂, tiene distintas reacciones globales, lo que confirma que la equivalencia dinámica no está limitada a la misma reacción global, más bien, está relacionada con las especies presentes en la red de reacción química así como el tipo de sistema de reacción, en otras palabras, existe la posibilidad que dos redes de reacción química sean dinámicamente equivalentes aun cuando su reacción global nos sea la misma mientras compartan algunas especies y las reacciones sean derivadas del mismo tipo de sistema de reacción (por ejemplo acido-base).

3.3 Estados estacionarios de una RRQ como un cono convexo

Aplicando la teoría de AER se obtienen las corrientes extremas (Anexo C) que generan el cono convexo $C_{v(x,k)}$. Las proyecciones del espacio de tasa de reacción para las RRQ del sistema, se presentan en las Figuras 3.2-3.6. Los lados del cono convexo están representados por las corrientes extremas (E_p) y su dimensión depende de la cantidad de reacciones presentes en el mecanismo.

Para cada RRQ se captan como máximo cuatro lados del cono, esto porque algunas de las corrientes en esas proyecciones pertenecen al origen.

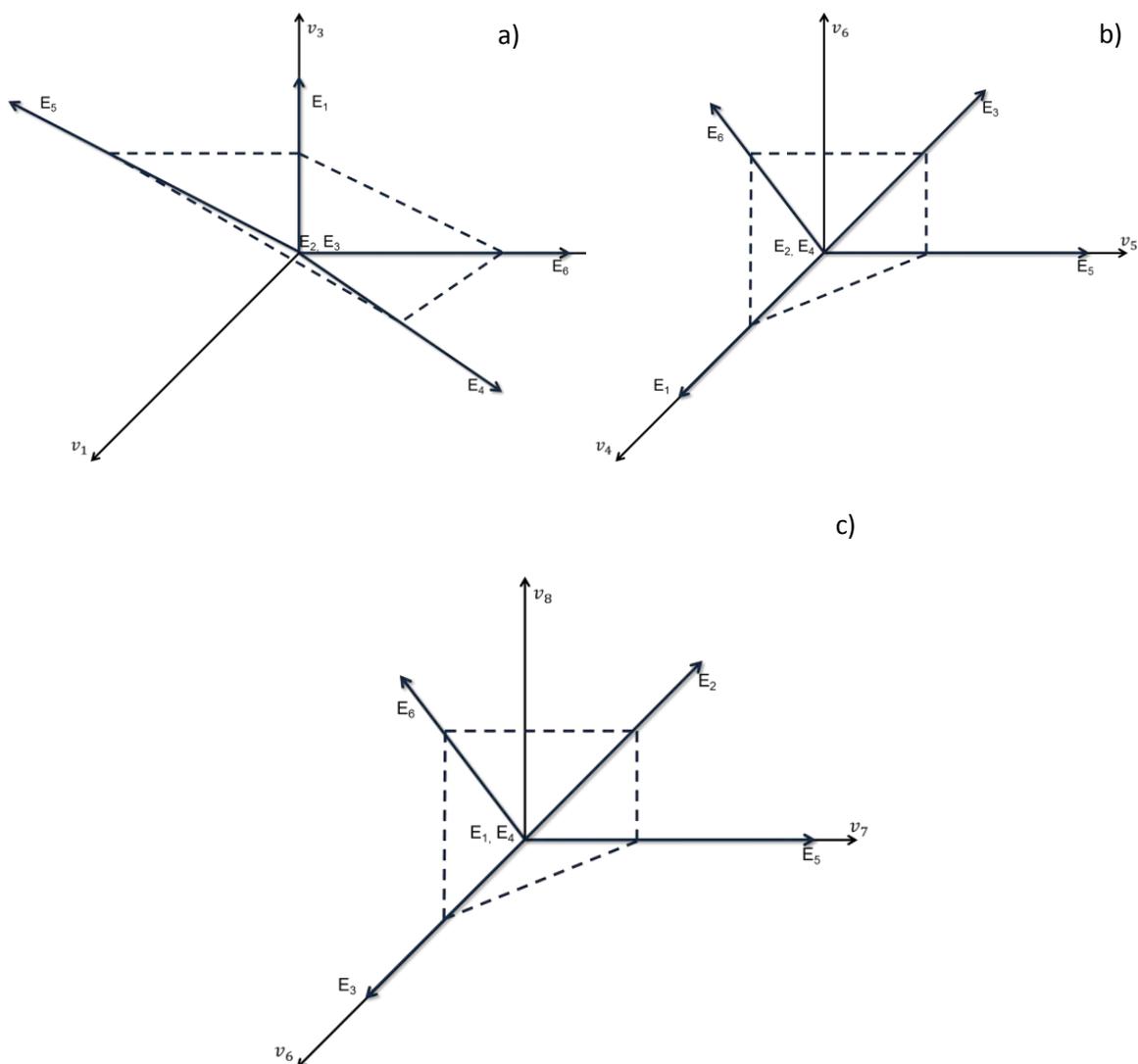


Figura 3.2 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por seis corrientes extremas de dimensión ocho de la RRQ_1 (Figura B.1): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 y c) v_6, v_7, v_8 .

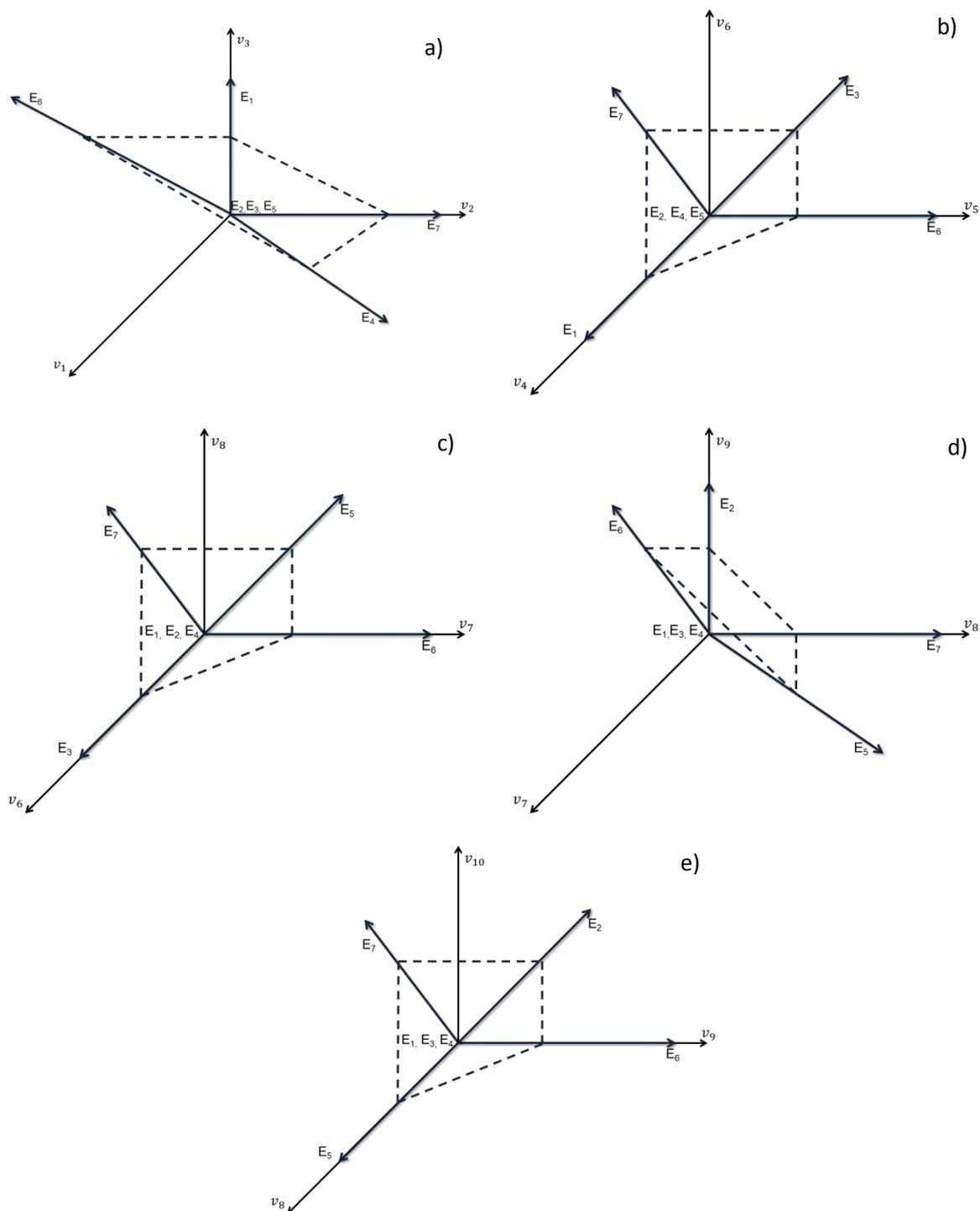


Figura 3.3 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por siete corrientes extremas de dimensión diez de la RRQ₂ (Figura B.2): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_6, v_7, v_8 ; d) v_7, v_8, v_9 y e) v_8, v_9, v_{10} .

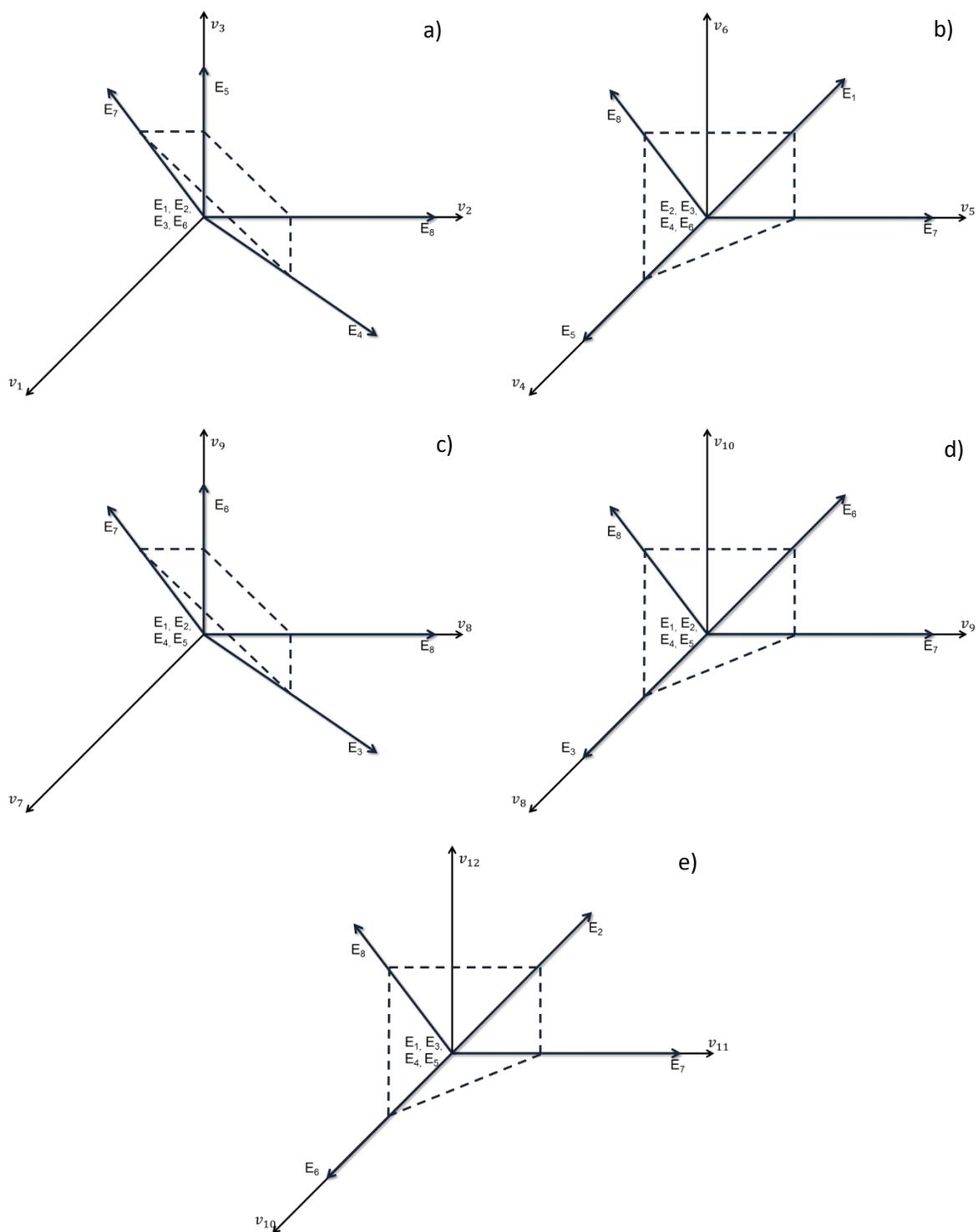


Figura 3.4 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por ocho corrientes extremas de dimensión doce de la RRQ₃ (Figura 3.1): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_7, v_8, v_9 ; d) v_8, v_9, v_{10} y e) v_{10}, v_{11}, v_{12} .

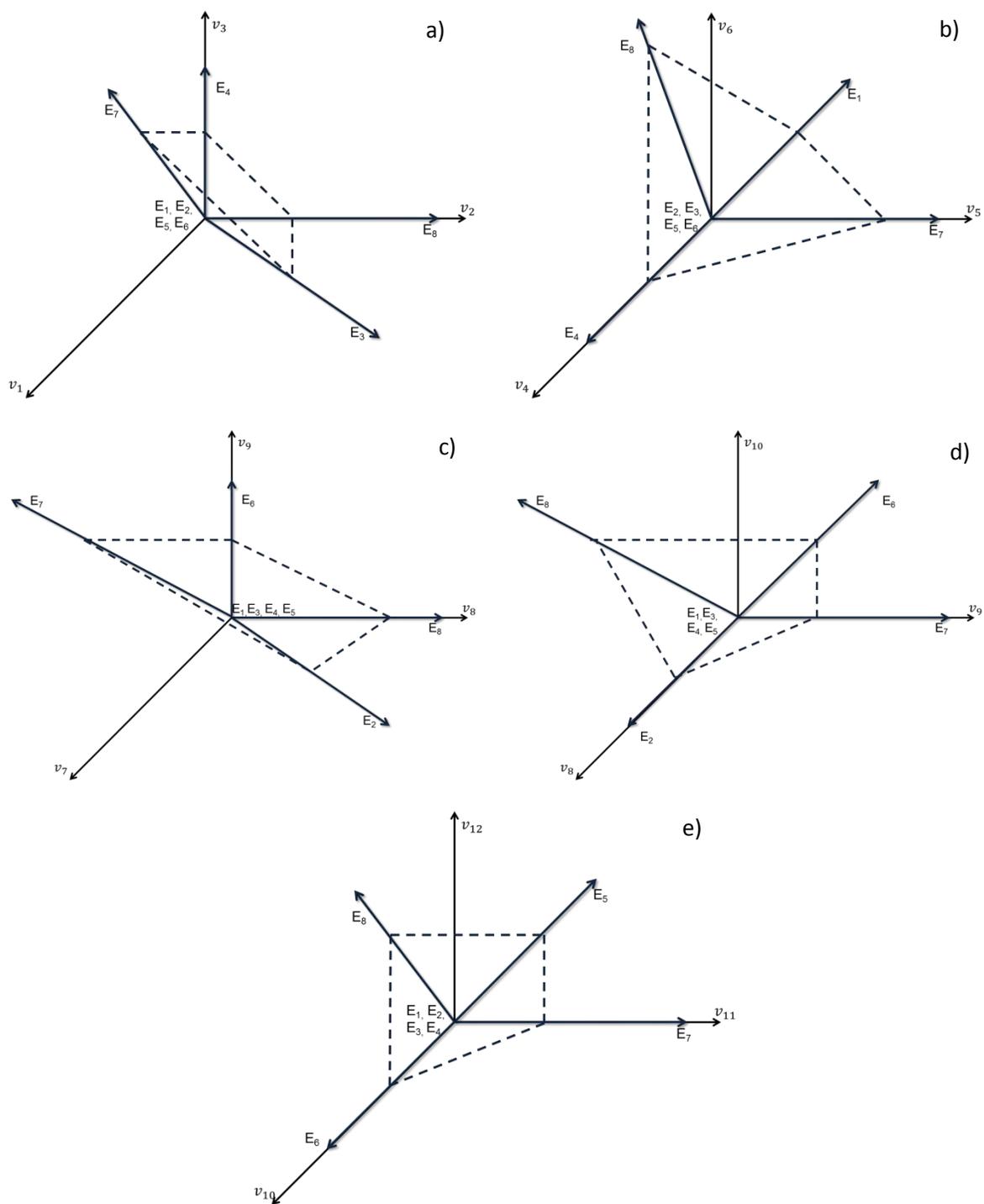


Figura 3.5 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por ocho corrientes extremas de dimensión doce de la RRQ₄ (Figura B.3): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_7, v_8, v_9 ; d) v_8, v_9, v_{10} y e) v_{10}, v_{11}, v_{12} .

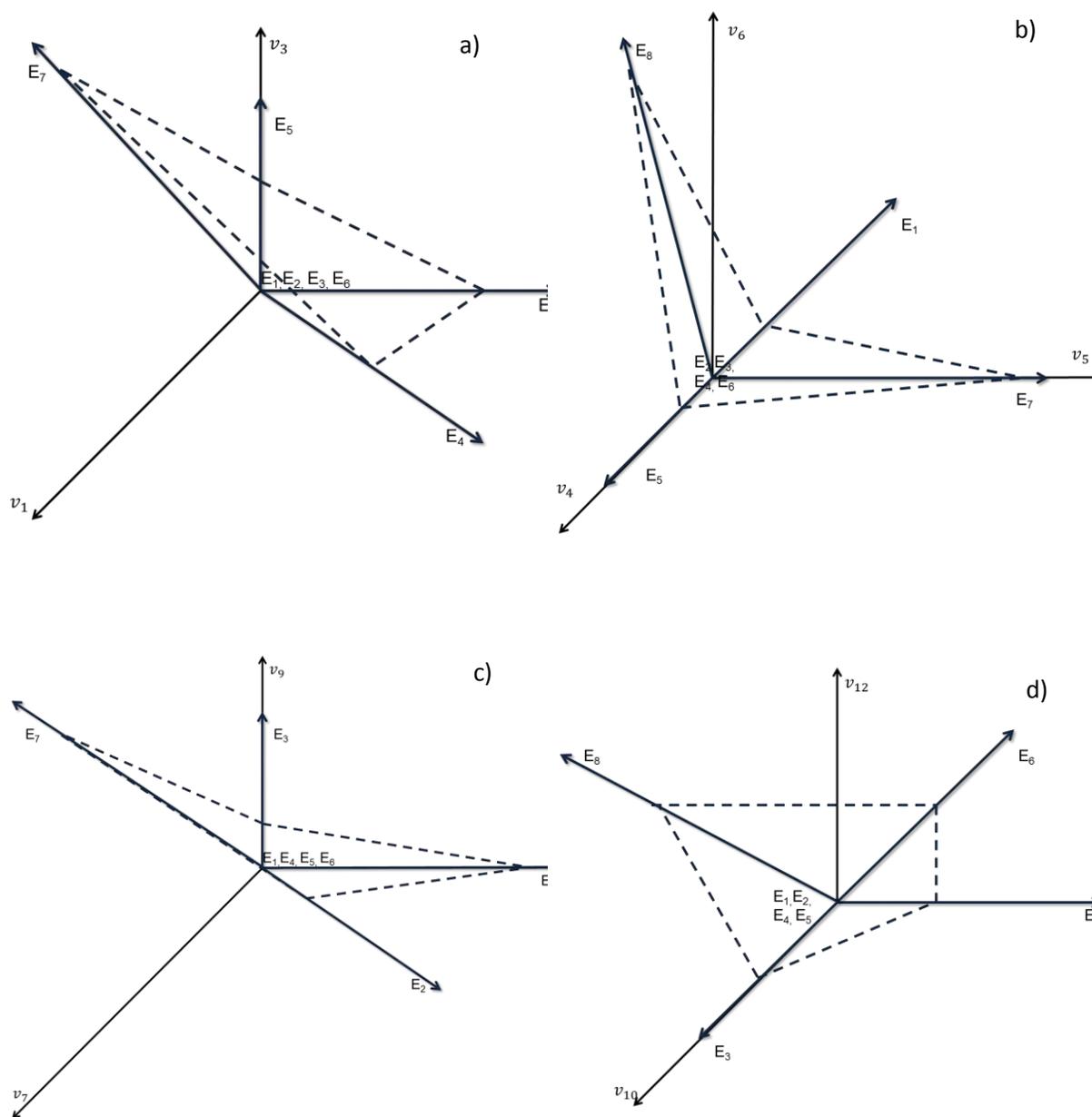


Figura 3.6 Proyecciones del cono convexo en el espacio de tasa de reacción caracterizado por ocho corrientes extremas de dimensión doce de la RRQ₅ (Figura B.4): a) v_1, v_2, v_3 ; b) v_4, v_5, v_6 ; c) v_7, v_8, v_9 y d) v_{10}, v_{11}, v_{12} .

Se realizaron los solapamientos de las proyecciones de conos convexos en el espacio de tasa de reacción entre las RRQ del sistema, con la finalidad de observar si es posible la intersección entre ellas, lo cual implicaría que existen parámetros (k_j) que permiten que estas RRQ tengan el mismo comportamiento cualitativo en una vecindad de los estados estacionarios (puntos de equilibrio) que comparten. Esto es posible porque el conjunto de estados estacionarios de una RRQ es un cono convexo $C_{v(x,k)}$ en el espacio de tasa de reacción [19].

Las superposiciones se llevan a cabo en el mismo espacio de tasa de reacción, es decir, si la proyección es en el espacio v_1, v_2, v_3 , solo pueden hacerse comparaciones entre RRQ para este espacio.

Traslape RRQ₁:

Comparando las proyecciones de la Figura 3.2 con las de la Figura 3.3 se tiene que, RRQ₁ está incluida en RRQ₂, por lo tanto, se omite la comparación con las otras RRQ y las intersecciones para RRQ₁ se pueden inferir de RRQ₂.

Traslape RRQ₂:

En la Figura 3.7, se muestra en color gris la intersección en el espacio v_1, v_2, v_3 de RRQ₂ con RRQ₃. Se observa que el espacio está delimitado por RRQ₃ y las proyecciones en las tasas de reacción $v_4 - v_{10}$ son las mismas que en RRQ₃ dadas por las Figuras 3.3 y 3.4, por esto, se omite la comparación con las demás redes y las intersecciones de RRQ₃ se inferirán para RRQ₂.

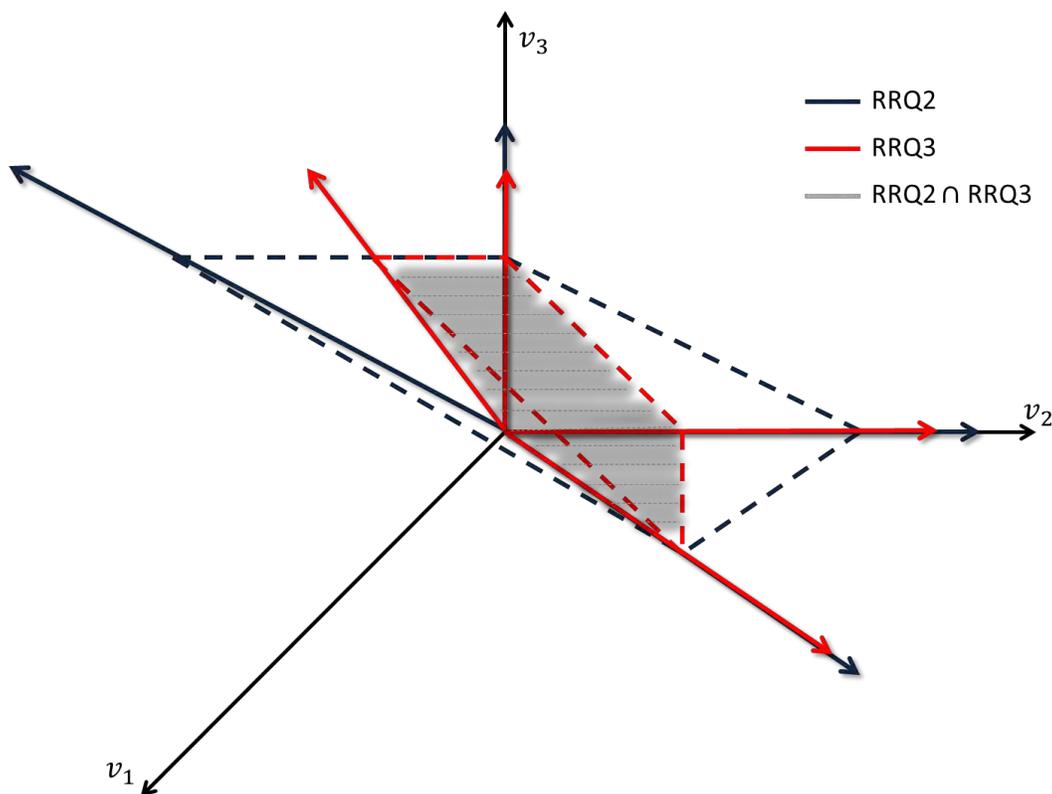


Figura 3.7 Intersección de RRQ_2 con RRQ_3 en la proyección del espacio tasa de reacción v_1, v_2, v_3 .

Traslape RRQ_3 :

Al comparar las Figuras 3.4 y 3.5, se observa que las proyecciones a) y e) son las mismas, por lo tanto, las intersecciones de RRQ_3 se infieren de RRQ_4 pero solo para este subespacio de tasa de reacción ($v_1, v_2, v_3, v_{10}, v_{11}, v_{12}$). En lo que respecta a las otras proyecciones ((v_4, v_5, v_6) y (v_7, v_8, v_9)), se presentan en las Figuras 3.8-3.9 y 3.10-3.11 para la intersección con RRQ_4 y RRQ_5 .

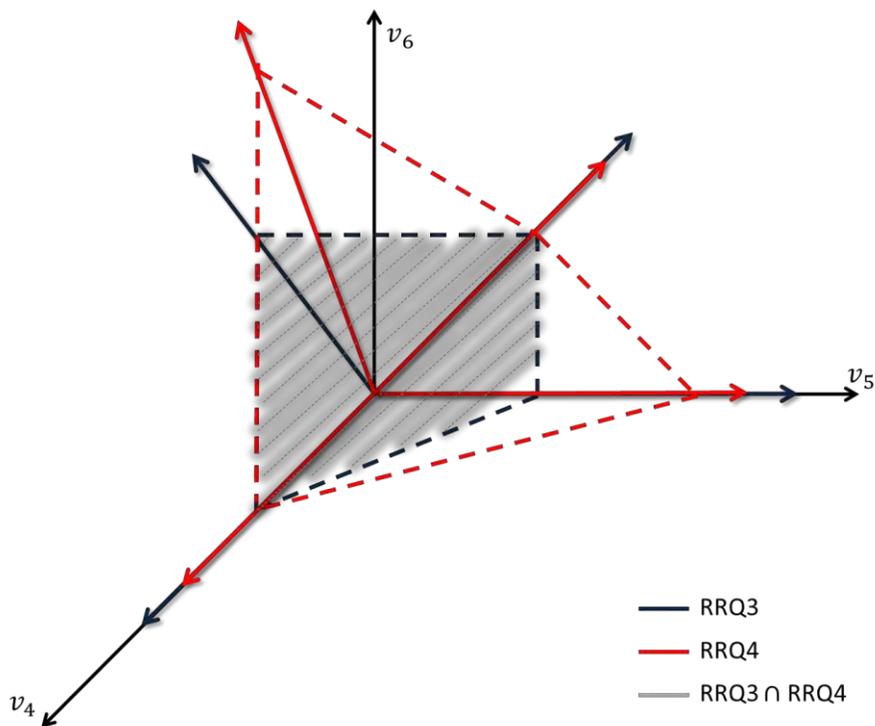


Figura 3.8 Intersección de RRQ₃ con RRQ₄ en la proyección del espacio tasa de reacción v_4, v_5, v_6 .

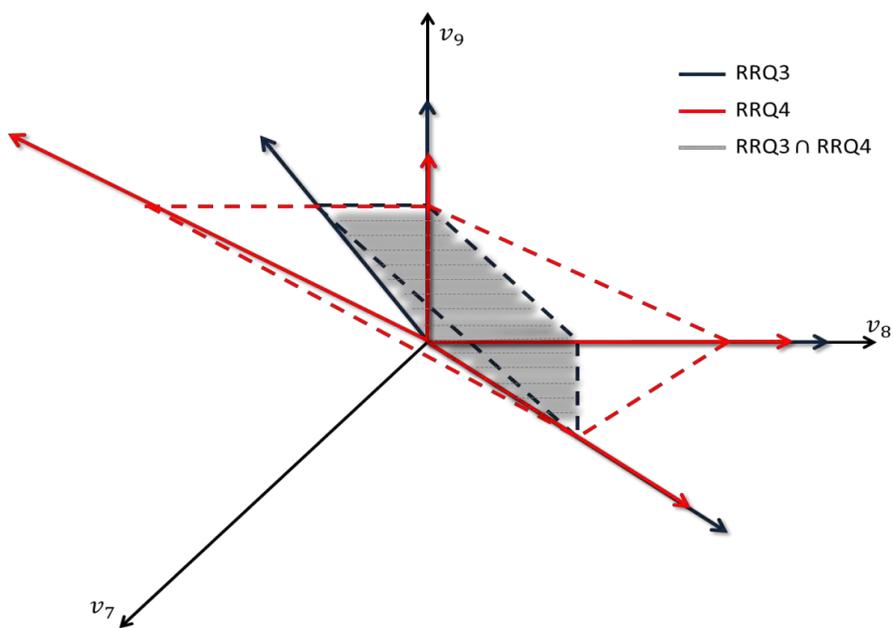


Figura 3.9 Intersección de RRQ₃ con RRQ₄ en la proyección del espacio tasa de reacción v_7, v_8, v_9 .

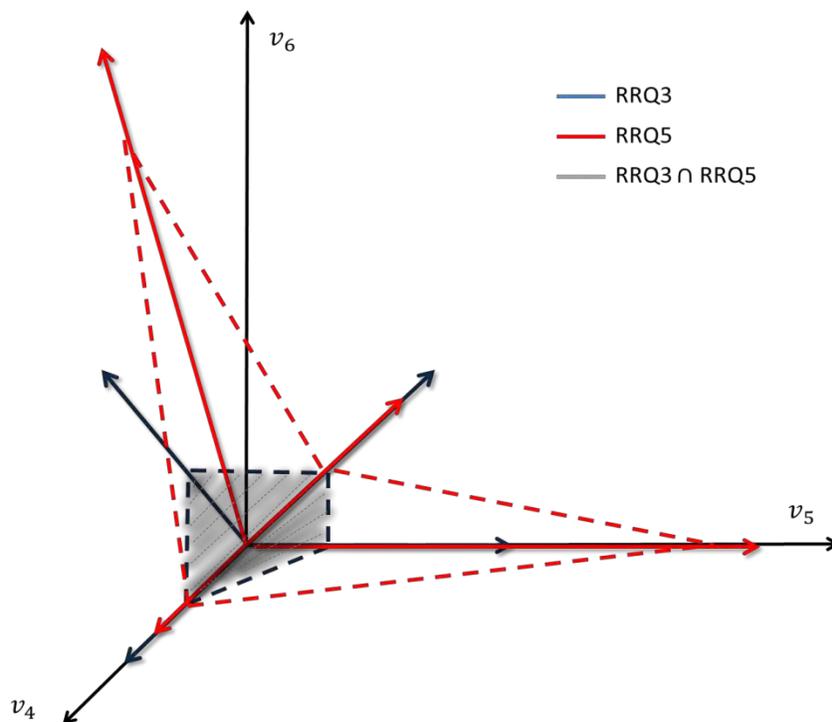


Figura 3.10 Intersección de RRQ_3 con RRQ_5 en la proyección del espacio tasa de reacción v_4, v_5, v_6 .

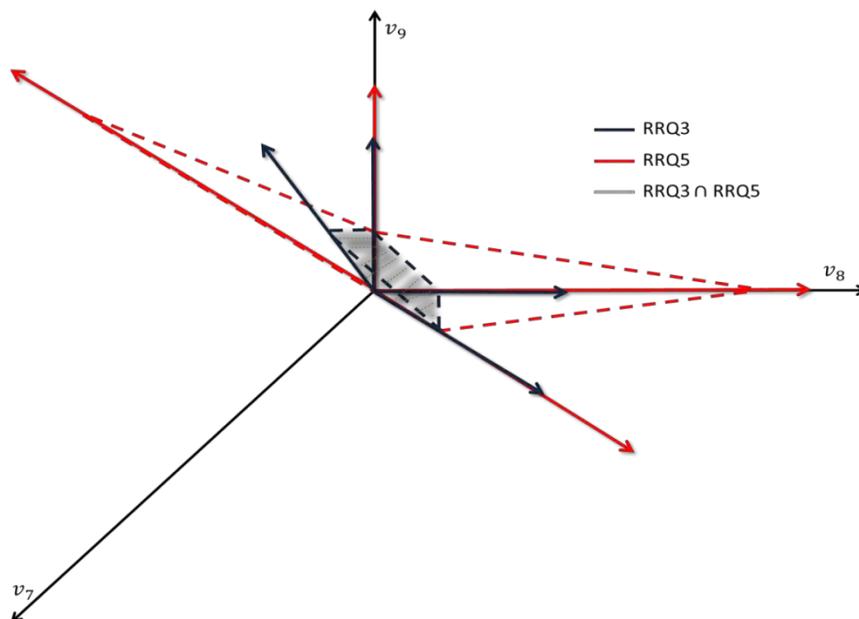


Figura 3.11 Intersección de RRQ_3 con RRQ_5 en la proyección del espacio tasa de reacción v_7, v_8, v_9 .

Traslape RRQ₄:

Los traslapes entre las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran a continuación:

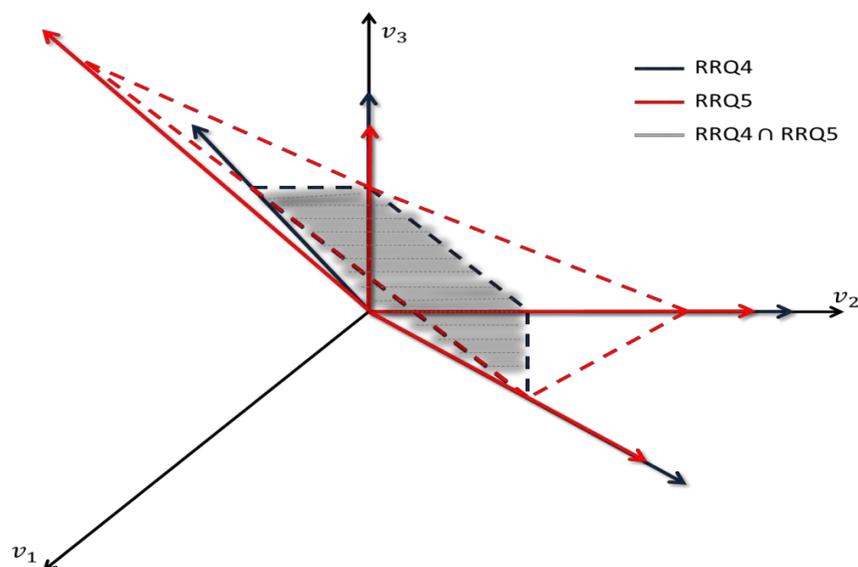


Figura 3.12 Intersección de RRQ₄ con RRQ₅ en la proyección del espacio tasa de reacción v_1, v_2, v_3 .

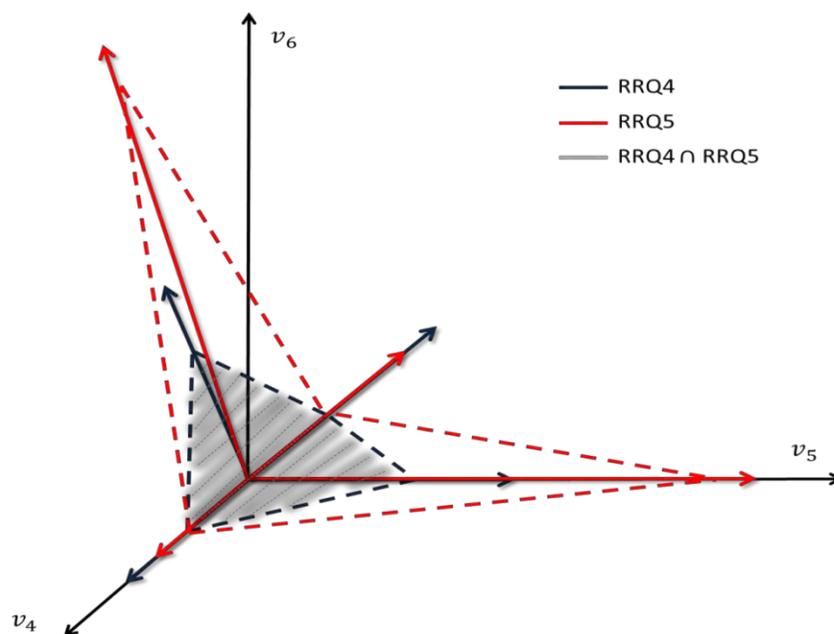


Figura 3.13 Intersección de RRQ₄ con RRQ₅ en la proyección del espacio tasa de reacción v_4, v_5, v_6 .

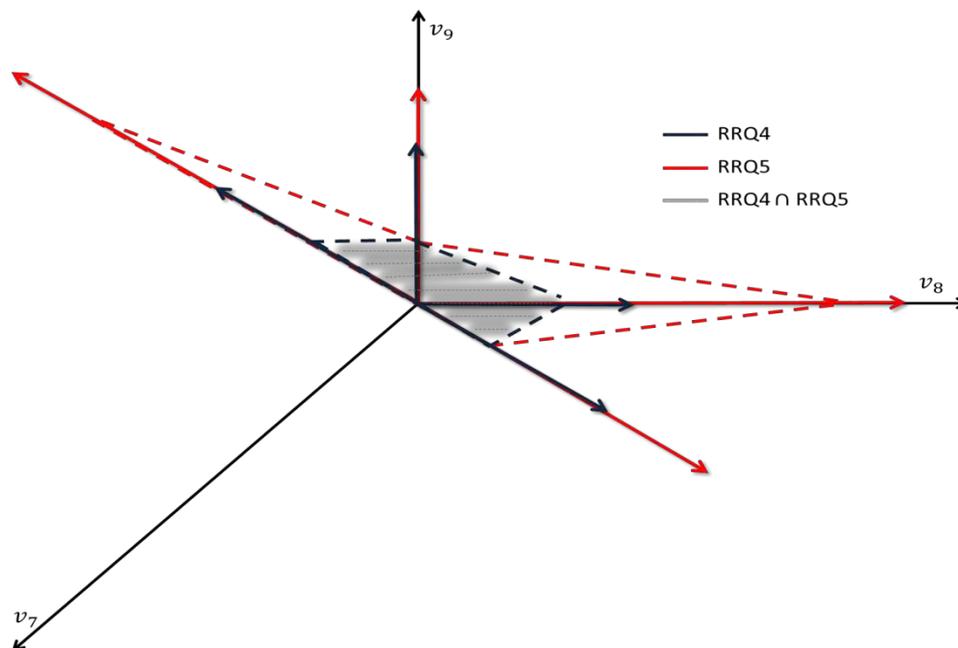


Figura 3.14 Intersección de RRQ_4 con RRQ_5 en la proyección del espacio tasa de reacción v_7, v_8, v_9 .

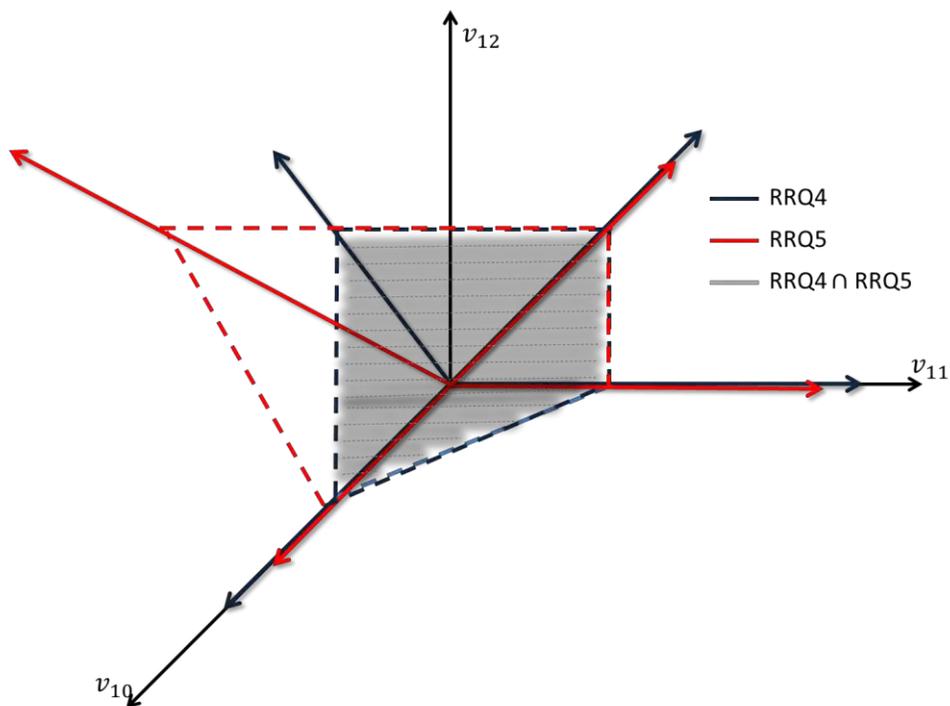


Figura 3.15 Intersección de RRQ_4 con RRQ_5 en la proyección del espacio tasa de reacción v_{10}, v_{11}, v_{12} .

De lo anterior se pueden considerar dos posibles escenarios: (1) El espacio de tasa de reacción es de la misma dimensión en ambas RRQ o (2) El espacio de tasa de reacción es de diferente dimensión entre dos RRQ. En el primero, tenemos a las RRQ₃-RRQ₅ que cuentan con doce reacciones, y de las Figuras 3.8-3.15 se observa que existen intersecciones entre los conos convexos, esto quiere decir que se tienen los mismos estados estacionarios (puntos de equilibrio), para los valores de las constantes cinéticas de reacción en la región de intersección. Debido a que los estados estacionarios de un RRQ están contenidos en su cono convexo asociado, más aún, cada punto dentro de $C_{v(x,k)}$ es potencialmente un estado estacionario de la RRQ [19]. Para el segundo escenario, tenemos que el sistema con menor dimensión se encuentra incluido en el de mayor dimensión, como en RRQ₁ con RRQ₂ (Figuras 3.2-3.3), donde podemos notar que el cono convexo generado por ambas, restringido al subespacio de menor dimensión (RRQ₁) es el mismo, esto también se observa cuando se realizan los traslapes con los conos de las RRQ del escenario 1 (Figura 3.7). Entonces, asumiremos que el conjunto de estados estacionarios es el mismo entre las RRQ que se comparan, pero en un subespacio (como en equivalencia dinámica) definido por la RRQ con el espacio de menor dimensión.

Este par de escenarios hacen recordar el concepto de equivalencia dinámica de la sección anterior, sin embargo, aquí se considera al espacio de tasa de reacción en vez del espacio de estados, ya que el interés radica en el efecto que el parámetro cinético (k) tiene con respecto a la equivalencia dinámica. Por lo tanto, diremos que las RRQ cuyos conos convexos se intersecten en el mismo espacio de tasa de reacción, tienen el mismo conjunto de puntos de equilibrio para los valores de k que pertenecen a la región de intersección y como consecuencia su dinámica cualitativa alrededor de estos puntos de equilibrio será la misma. Cuando el espacio de tasa de reacción es de distinta dimensión en ambas RRQ, se considerará que comparten puntos de equilibrio en un espacio con la dimensión de la RRQ con menos reacciones.

3.4 Relación entre equivalencia dinámica y análisis estequiométrico de redes

Conforme a lo expuesto en las secciones precedentes (3.2 y 3.3), se propone unir el concepto de equivalencia dinámica y la teoría de AER, con la finalidad de conocer bajo qué condiciones las constantes cinéticas de reacción permiten que dos RRQ sean dinámicamente equivalentes. La forma en que decidimos hacerlo, es componiendo los mapeos homeomorficos asociados al cambio de coordenadas basado en derivadas de Lie y el AER, respectivamente. Lo anterior, quiere decir que estudiaremos la composición de estas funciones en estado estacionario (independientes del tiempo), ya que el AER impone esta restricción (Sección 2.5). Como un difeomorfismo es un homeomorfismo diferenciable junto con su inversa, se toma el difeomorfismo basado en derivadas de Lie que se obtiene en la equivalencia dinámica con la diferencia de que en este caso, el mapeo $\Phi(x)$ no será dependiente del tiempo, en otras palabras, se tomara como una función evaluada en el punto de equilibrio $\Phi(x_e)$. Por otro lado, para el AER se construye una función $\Psi(x_{ee})$, basada en la tasa de reacción en estado estacionario en coordenadas convexas (Anexo D), la cual debe de tener solución única con respecto a las concentraciones en estado estacionario x_{ee} y debe satisfacer las condiciones de Lema 2.4.1, con la diferencia de que $\Psi(x_{ee})$ es una función continua que definirá un homeomorfismo local en una región $\mathcal{D} \subseteq \mathbb{R}_+^s$. Esto es posible porque la tasa de reacción en estado estacionario v_{ee} satisface [19]:

$$v_{ee} = v(j) = v(x_e, k) \quad (3.36)$$

Expresado en términos de las ecuaciones (2.10) y (2.38) tenemos:

$$v_{ee} = \sum_{p=1}^l j_p E_p = \text{diag}(k)\phi(x_{ee}) \quad (3.37)$$

De acuerdo a la ecuación (3.36), cualquier problema de cinética química en estado estacionario puede ser tratado en parámetros convexas (j_p) o en parámetros

cinéticos (k_j) de manera indistinta [19]. Por lo que, construimos el mapeo $\Psi(x_{ee})$ partiendo de las tasas de reacción en estado estacionario ($v(x_e, k)$) para las diferentes RRQ del sistema (Anexo B y la ecuación (3.9)), posteriormente analizamos las condiciones para las cuales $\Psi(x_{ee})$ tiene solución única con respecto a x_{ee} y el dominio (\mathcal{D}) en el que se cumplen las condiciones del Lema 2.4.1. Es importante hacer notar, que la imagen de la función $\Psi(x_{ee})$ es un subespacio del vector de tasas de reacción en estado estacionario v_{ee} , la cual denotaremos como v_{ee}^* , sin embargo, v_{ee} se puede obtener de manera indirecta a partir de v_{ee}^* , el dominio en que $\Psi(x_{ee})$ define un homeomorfismo (\mathcal{D}) y la ecuación (3.37).

Entonces, dados los homeomorfismos $\Phi(x_e)$ y $\Psi(x_{ee})$, es posible componerlos mientras la concentración en estado estacionario sea la misma en ambos mapeos ($x_e = x_{ee}$), esto implica que tenemos $z_e = \Phi(x_e) \circ \Psi^{-1}$ en un sentido y en el otro $v_{ee}^* = \Psi(x_{ee}) \circ \Phi^{-1}$. La condición sobre la concentración siempre se cumple, ya que esta composición se realiza para la misma RRQ, representada por diferentes transformaciones.

Ahora, se presenta el procedimiento a seguir con las cinco RRQ características del sistema, los mapeos $\Phi(x_e)$ y Φ^{-1} son tomados de la Sección 3.2:

RRQ₁

Es posible definir una función para los estados de la RRQ₁ a partir de las tasas de reacción en estado estacionario, la cual denotamos por $\Psi(x_{ee})$ y es como sigue:

$$\begin{aligned} v_{2ee} &= k_2 x_{3ee} \\ v_{4ee} &= k_4 x_{1ee} x_{2ee} \\ v_{5ee} &= k_5 x_{2ee} \end{aligned} \tag{3.38}$$

Este mapeo $\Psi(x_{ee})$, es un homeomorfismo en el dominio $\mathcal{D} = \{(x_{1ee}, x_{2ee}, x_{3ee}) \in \mathbb{R}^3 | x_{1ee} = (k_2^2 v_{7ee}) / (k_7 v_{2ee}^2)\}$. Su inversa $\Psi^{-1}(v_{ee}^*)$ es:

$$\begin{aligned}
 x_{1ee} &= \frac{k_5 v_{4ee}}{k_4 v_{5ee}} \\
 x_{2ee} &= \frac{v_{5ee}}{k_5} \\
 x_{3ee} &= \frac{v_{2ee}}{k_2}
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

Resolviendo la equivalencia $x_e \equiv x_{ee} \Rightarrow \Phi^{-1} \equiv \Psi^{-1}$, es posible componer los mapeos para obtener $z_e = \Phi(x_e) \circ \Psi^{-1}$ y en el otro sentido $v_{ee}^* = \Psi(x_{ee}) \circ \Phi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 z_{1e} &= v_{5ee}/k_5 \\
 z_{2e} &= k_3 - v_{4ee} - v_{5ee} + k_6 \\
 z_{3e} &= (k_4/k_5)v_{4ee}v_{5ee} - k_3k_4(v_{5ee}/k_5) + (k_7/k_2^2)v_{4ee}v_{2ee}^2 - \\
 &\quad k_4k_8(v_{5ee}/k_5) + k_5(v_{4ee}^2/v_{5ee}) - k_3k_5(v_{4ee}/v_{5ee}) + \\
 &\quad 2k_5v_{4ee} - k_5k_6(v_{4ee}/v_{5ee}) - k_3k_5 + k_5v_{5ee} - k_5k_6 \\
 v_{2ee} &= k_2((z_{3e} + (k_5 + k_4\alpha)(k_3 + k_6 - k_5z_{1e} - k_4\alpha z_{1e}) + \\
 &\quad k_4z_{1e}(k_3 + k_8 - k_4\alpha z_{1e}))/k_4k_7(\alpha z_{1e}))^{1/2} \\
 v_{4ee} &= k_3 - k_5z_{1e} + k_6 - z_{2e} \\
 v_{5ee} &= k_5z_{1e}
 \end{aligned} \tag{3.40}$$

donde $\alpha = (k_3 - k_5z_{1e} + k_6 - z_{2e})/(k_4z_{1e})$

RRQ₂

La función $\Psi(x_{ee})$ para RRQ₂ es:

$$\begin{aligned}
 v_{2ee} &= k_2x_{3ee} \\
 v_{4ee} &= k_4x_{1ee}x_{2ee} \\
 v_{5ee} &= k_5x_{2ee} \\
 v_{6ee} &= k_6x_{4ee}
 \end{aligned} \tag{3.42}$$

Es un homeomorfismo en el dominio $\mathcal{D} = \{(x_{1ee}, x_{2ee}, x_{3ee}, x_{4ee}) \in \mathbb{R}^4 \mid x_{1ee} = (k_2^2v_{9ee})/(k_9v_{2ee}^2), x_{4ee} = v_{7ee}/k_7\}$. Cuya función inversa $\Psi^{-1}(v_{ee}^*)$ es:

$$\begin{aligned}
 x_{1ee} &= \frac{k_5 v_{4ee}}{k_4 v_{5ee}} \\
 x_{2ee} &= \frac{v_{5ee}}{k_5} \\
 x_{3ee} &= \frac{v_{2ee}}{k_2} \\
 x_{4ee} &= \frac{v_{6ee}}{k_6}
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

Resolviendo la equivalencia $x_e \equiv x_{ee} \Rightarrow \Phi^{-1} \equiv \Psi^{-1}$, se tiene en un sentido la composición $z_e = \Phi(x_e) \circ \Psi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 z_{1e} &= v_{6ee}/k_6 \\
 z_{2e} &= v_{5ee} - v_{6ee} - (k_7/k_6)v_{6ee} + k_8 \\
 z_{3e} &= k_5(k_3 - v_{4ee} - v_{5ee} + v_{6ee}) - (k_6 + k_7)(v_{5ee} - \\
 &\quad v_{6ee} - (k_7/k_6)v_{6ee} + k_8) \\
 z_{4e} &= (k_5 k_6 + (k_6 + k_7)^2)(v_{5ee} - v_{6ee} - (k_7/k_6)v_{6ee} + k_8) - \\
 &\quad (k_5(k_6 + k_7) + k_5(k_5 + k_5(v_{4ee}/v_{5ee}))) (k_3 - v_{4ee} - v_{5ee} + \\
 &\quad v_{6ee}) - k_4 v_{5ee} (k_{10} + k_3 - (k_5 k_9 v_{2ee}^2 v_{4ee} / k_2^2 k_4 v_{5ee}) - v_{4ee})
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

En el otro sentido $v_{ee}^* = \Psi(x_{ee}) \circ \Phi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 v_{2ee} &= k_2((z_{4e} - (k_5 k_6 + (k_6 + k_7)^2)(k_8 + k_5 \ell - k_6 z_{1e} - k_7 z_{1e}) + \\
 &\quad (k_5(k_6 + k_7) + k_5(k_5 + k_4 m))(k_3 - k_5 \ell + k_6 z_{1e} - k_4 \ell m) + \\
 &\quad k_4 k_5 \ell (k_{10} + k_3 - k_4 \ell m)) / (k_4 k_5 k_9 \ell m))^{1/2} \\
 v_{4ee} &= (k_5(k_3 - k_5 \ell + k_6 z_{1e}) - z_{3e} - (k_6 + k_7)(k_5 \ell - \\
 &\quad k_6 z_{1e} - k_7 z_{1e} + k_8)) / (k_5) \\
 v_{5ee} &= z_{2e} + k_6 z_{1e} + k_7 z_{1e} - k_8 \\
 v_{6ee} &= k_6 z_{1e}
 \end{aligned} \tag{3.45}$$

donde $\ell = (z_{2e} + k_6 z_{1e} + k_7 z_{1e} - k_8) / (k_5)$ y $m = (k_5(k_3 - k_5 \ell + k_6 z_{1e}) - z_{3e} - (k_6 + k_7)(k_5 \ell - k_6 z_{1e} - k_7 z_{1e} + k_8)) / (k_4 k_5 \ell)$.

RRQ₃

Para RRQ₃ se tiene la función $\Psi(x_{ee})$:

$$\begin{aligned}
 v_{2ee} &= k_2 x_{3ee} \\
 v_{4ee} &= k_4 x_{5ee} \\
 v_{6ee} &= k_6 x_{1ee} x_{2ee} \\
 v_{7ee} &= k_7 x_{2ee} \\
 v_{8ee} &= k_8 x_{4ee}
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Esta es un homeomorfismo en el dominio $\mathcal{D} = \{(x_{1ee}, x_{2ee}, x_{3ee}, x_{4ee}, x_{5ee}) \in \mathbb{R}^5 \mid x_{1ee} = (k_4 v_{11ee}) / (k_{11} v_{4ee}), x_{3ee} = v_{3ee} / k_3, x_{4ee} = v_{9ee} / k_9\}$. Su inversa asociada:

$$\begin{aligned}
 x_{1ee} &= \frac{k_7 v_{6ee}}{k_6 v_{7ee}} \\
 x_{2ee} &= \frac{v_{7ee}}{k_7} \\
 x_{3ee} &= \frac{v_{2ee}}{k_2} \\
 x_{4ee} &= \frac{v_{8ee}}{k_8} \\
 x_{5ee} &= \frac{v_{4ee}}{k_4}
 \end{aligned} \tag{3.47}$$

Resolviendo la equivalencia $x_e \equiv x_{ee} \Rightarrow \Phi^{-1} \equiv \Psi^{-1}$. En un sentido se tiene la composición $z_e = \Phi(x_e) \circ \Psi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 z_{1e} &= v_{2ee} / k_2 \\
 z_{2e} &= k_1 - v_{2ee} - (k_3 / k_2) v_{2ee} + v_{4ee} \\
 z_{3e} &= k_4 (k_{12} + (k_3 / k_2) v_{2ee} - v_{4ee} - (k_7 k_{11} v_{4ee} v_{6ee}) / (k_4 k_6 v_{7ee})) - \\
 &\quad (k_2 + k_3) (k_1 - v_{2ee} - (k_3 / k_2) v_{2ee} + v_{4ee})
 \end{aligned} \tag{3.48}$$

$$\begin{aligned}
 z_{4e} &= (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - v_{2ee} - (k_3/k_2)v_{2ee} + v_{4ee}) - \\
 &\quad (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + (k_7k_{11}v_{6ee})/(k_6v_{7ee}))) (k_{12} + \\
 &\quad (k_3/k_2)v_{2ee} - v_{4ee} - (k_7k_{11}v_{4ee}v_{6ee})/(k_4k_6v_{7ee})) - \\
 &\quad k_{11}v_{4ee}(k_{12} + k_5 - (k_7k_{11}v_{4ee}v_{6ee})/(k_4k_6v_{7ee}) - v_{6ee}) \\
 z_{5e} &= ((k_{11}v_{4ee}/k_4)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + (k_7k_{11}v_{6ee})/k_6v_{7ee}))) - \\
 &\quad k_4k_{11}(k_{12} + (k_3v_{2ee}/k_2) - v_{4ee} - (k_7k_{11}v_{4ee}v_{6ee})/k_4k_6v_{7ee})) + \\
 &\quad k_{11}v_{4ee}((k_{11}v_{4ee}/k_4) + (k_6v_{7ee}/k_7))(k_{12} + k_5 - \\
 &\quad (k_7k_{11}v_{4ee}v_{6ee})/k_4k_6v_{7ee}) - v_{6ee}) - (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 &\quad (k_7k_{11}v_{6ee})/k_6v_{7ee}))) + (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3))(k_1 - \\
 &\quad v_{2ee} - (k_3v_{2ee}/k_2) + v_{4ee}) + (k_{12} + (k_3v_{2ee}/k_2) - v_{4ee} - \\
 &\quad (k_7k_{11}v_{4ee}v_{6ee})/k_4k_6v_{7ee}))((k_4 + (k_7k_{11}v_{6ee})/k_6v_{7ee}))(k_4(k_2 + \\
 &\quad k_3)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + (k_7k_{11}v_{6ee})/k_6v_{7ee}))) + k_4(k_3k_4 + \\
 &\quad (k_2 + k_3)^2) - k_4k_{11}(k_{12} + k_5 - (k_7k_{11}v_{4ee}v_{6ee})/k_4k_6v_{7ee}) - \\
 &\quad v_{6ee}) + (k_7k_{11}^2v_{4ee}v_{6ee}/k_6v_{7ee})) + (k_7k_{11}v_{4ee}v_{6ee}/v_{7ee})(k_5 - \\
 &\quad v_{7ee} + v_{8ee} - v_{6ee})
 \end{aligned}$$

En el otro sentido $v_{ee}^* = \Psi(x_{ee}) \circ \Phi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 v_{2ee} &= k_2z_{1e} \\
 v_{4ee} &= z_{2e} - k_1 + k_2z_{1e} + k_3z_{1e} \\
 v_{6ee} &= (z_{4e} - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\delta) + \\
 &\quad k_4k_{11}\delta(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 &\quad k_{11}\eta))(k_{12} + k_3z_{1e} - k_4 - k_{11}\eta\delta))/(k_4k_{11}\delta) \\
 v_{7ee} &= k_7(z_{4e} - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\delta) + \\
 &\quad k_4k_{11}\delta(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 &\quad k_{11}\eta))(k_{12} + k_3z_{1e} - k_4 - k_{11}\eta\delta))/(k_4k_6k_{11}\eta\delta)
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

$$v_{8ee} = (z_{5e} + (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta)) + (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3))(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\delta) - (k_{11}\delta(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta)) - k_4k_{11}(k_{12} + k_3z_{1e} - k_4\delta - k_{11}\eta\delta) + k_4k_{11}\delta(k_{11}\delta + k_6\theta))(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta - k_6\eta\theta) - (k_{12} + k_3z_{1e} - k_4\delta - k_{11}\eta\delta)((k_4 + k_{11}\eta)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta)) + k_4(k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2) - k_4k_{11}(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta - k_6\eta\theta) + k_4k_{11}^2\eta\delta) - k_4k_6k_{11}\eta\delta(k_5 - k_7\theta - k_6\eta\theta))/(k_4k_6k_{11}\eta\delta)$$

con $\delta = (z_{2e} - k_1 + k_2z_{1e} + k_3z_{1e})/(k_4)$, $\eta = (-z_{3e} + k_4(k_{12} + k_3z_{1e} - k_4\delta) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\delta))/(k_4k_{11}\delta)$ y $\theta = (z_{4e} - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\delta) + k_4k_{11}\delta(k_{12} + k_5 - k_{11}\eta\delta) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_{11}\eta))(k_{12} + k_3z_{1e} - k_4\delta - k_{11}\eta\delta))/(k_4k_6k_{11}\eta\delta)$

RRQ₄

Es posible definir una función $\Psi(x_{ee})$ en el espacio de tasas de reacción:

$$\begin{aligned} v_{2ee} &= k_2x_{3ee} \\ v_{4ee} &= k_4x_{5ee} \\ v_{6ee} &= k_6x_{1ee}x_{2ee} \\ v_{7ee} &= k_7x_{2ee} \\ v_{8ee} &= k_8x_{4ee} \end{aligned} \tag{3.50}$$

Es un homeomorfismo en el dominio $\mathcal{D} = \{(x_{1ee}, x_{2ee}, x_{3ee}, x_{4ee}, x_{5ee}) \in \mathbb{R}^5 \mid x_{1ee} = (k_4v_{9ee})/(k_9v_{4ee}) = (k_8^2v_{11ee})/(k_{11}v_{8ee}^2), x_{3ee} = v_{3ee}/k_3\}$. Con la función inversa $\Psi^{-1}(v_{ee}^*)$:

$$\begin{aligned}
 x_{1ee} &= \frac{k_7 v_{6ee}}{k_6 v_{7ee}} \\
 x_{2ee} &= \frac{v_{7ee}}{k_7} \\
 x_{3ee} &= \frac{v_{2ee}}{k_2} \\
 x_{4ee} &= \frac{v_{8ee}}{k_8} \\
 x_{5ee} &= \frac{v_{4ee}}{k_4}
 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Resolviendo la equivalencia $x_e \equiv x_{ee} \Rightarrow \Phi^{-1} \equiv \Psi^{-1}$. En un sentido se tiene la composición $z_e = \Phi(x_e) \circ \Psi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 z_{1e} &= v_{2ee}/k_2 \\
 z_{2e} &= k_1 - v_{2ee} - (k_3 v_{2ee}/k_2) + v_{4ee} \\
 z_{3e} &= k_4(k_{10} + (k_3 v_{2ee}/k_2) - v_{4ee} - (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee}/k_4 k_6 v_{7ee})) - \\
 &\quad (k_2 + k_3)(k_1 - v_{2ee} - (k_3 v_{2ee}/k_2) + v_{4ee}) \\
 z_{4e} &= (k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - v_{2ee} - (k_3 v_{2ee}/k_2) + v_{4ee}) - \\
 &\quad (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + (k_7 k_9 v_{6ee}/k_6 v_{7ee}))) (k_{10} + \\
 &\quad (k_3 v_{2ee}/k_2) - v_{4ee} - (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee}/k_4 k_6 v_{7ee})) - \\
 &\quad k_9 v_{4ee} (k_{10} + k_{12} - (k_7 k_{11} v_{6ee} v_{8ee}^2/k_6 k_8^2 v_{7ee}) + k_5 - v_{6ee} - \\
 &\quad (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee}/k_4 k_6 v_{7ee})) \\
 z_{5e} &= (k_{10} + (k_3 v_{2ee}/k_2) - v_{4ee} - (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee}/k_4 k_6 v_{7ee})) ((k_4 + \\
 &\quad (k_7 k_9 v_{6ee}/k_6 v_{7ee})) (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 &\quad (k_7 k_9 v_{6ee}/k_6 v_{7ee}))) + k_4(k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2) - k_4 k_9 (k_{10} + \\
 &\quad k_{12} - (k_7 k_{11} v_{6ee} v_{8ee}^2/k_6 k_8^2 v_{7ee}) + k_5 - v_{6ee} - \\
 &\quad (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee}/k_4 k_6 v_{7ee})) + (k_7 k_9^2 v_{4ee} v_{6ee}/k_6 v_{7ee})) - \\
 &\quad (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + (k_7 k_9 v_{6ee}/k_6 v_{7ee})))) + (k_3 k_4 + \\
 &\quad (k_2 + k_3)^2)(k_3 + k_3))(k_1 - v_{2ee} - (k_3 v_{2ee}/k_2) + v_{4ee}) + \\
 &\quad ((k_9 v_{4ee}/k_4)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + (k_7 k_9 v_{6ee}/k_6 v_{7ee})))) - \\
 &\quad k_4 k_9 (k_{10} + (k_3 v_{2ee}/k_2) - v_{4ee} - (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee}/k_4 k_6 v_{7ee})) + \\
 &\quad k_9 v_{4ee} ((k_{11} v_{8ee}^2/k_8^2) + (k_6 v_{7ee}/k_7) + (k_9 v_{4ee}/k_4))(k_{10} +
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

$$\begin{aligned}
 & k_{12} - (k_7 k_{11} v_{6ee} v_{8ee}^2 / k_6 k_8^2 v_{7ee}) + k_5 - v_{6ee} - \\
 & (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee} / k_4 k_6 v_{7ee}) + (k_7 k_9 v_{4ee} v_{6ee} / v_{7ee})(k_5 - v_{7ee} + \\
 & v_{8ee} - v_{6ee}) + 2(k_9 k_7 k_{11} v_{4ee} v_{6ee} v_{8ee} / k_6 k_8 v_{7ee})(2k_{12} - \\
 & v_{8ee} - 2(k_7 k_{11} v_{6ee} v_{8ee}^2 / k_6 k_8^2 v_{7ee}) + v_{7ee})
 \end{aligned}$$

En el otro sentido $v_{ee}^* = \Psi(x_{ee}) \circ \Phi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 v_{2ee} &= k_2 z_{1e} \\
 v_{4ee} &= z_{2e} - k_1 + k_2 z_{1e} + k_3 z_{1e} \\
 v_{6ee} &= ((k_{10} + k_3 z_{1e} - k_4 \sigma - k_9 p \sigma)(k_4 k_6 k_9 p) - (k_9 \sigma(k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(k_4 + k_9 p))) - k_4 k_9(k_{10} + k_3 z_{1e} - k_4 \sigma - k_9 p \sigma) + \\
 & k_4 k_9 \sigma(k_{11} q^2 + k_9 \sigma))(k_6 p) + k_4 k_6 k_9 \sigma(k_{10} + k_{12} - k_{11} p q^2 + \\
 & k_5 - k_9 p \sigma) - k_4 k_6 k_9 p \sigma(k_7 + k_6 p) + 2k_4 k_7 k_9 k_{11} p q \sigma + \\
 & (((k_9 \sigma(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_9 p))) - k_4 k_9(k_{10} + k_3 z_{1e} - k_4 \sigma - \\
 & k_9 p \sigma) + k_4 k_9 \sigma(k_{11} q^2 + k_9 \sigma))(k_6 p) - k_4 k_6 k_9 \sigma(k_{10} + k_{12} - \\
 & k_{11} p q^2 + k_5 - k_9 p \sigma) - (k_{10} + k_3 z_{1e} - k_4 \sigma - k_9 p \sigma)(k_4 k_6 k_9 p) + \\
 & k_4 k_6 k_9 p \sigma(k_7 + k_6 p) - 2k_4 k_7 k_9 k_{11} p q \sigma)^2 - (4k_4 k_6^2 k_9 p \sigma)(z_{5e} - \\
 & (k_{10} + k_3 z_{1e} - k_4 \sigma - k_9 p \sigma)((k_4 + k_9 p)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 & k_9 p))) + k_4(k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2) - k_4 k_9(k_{10} + k_{12} - k_{11} p q^2 + \\
 & k_5 p \sigma) + k_4 k_9^2 p \sigma) + (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_9 p))) + (k_3 k_4 + \\
 & (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3))(k_1 - k_2 z_{1e} - k_3 z_{1e} + k_4 \sigma) - (k_9 \sigma(k_4(k_2 + \\
 & k_3) + k_4(k_4 + k_9 p)) - k_4 k_9(k_{10} + k_3 z_{1e} - k_4 \sigma - k_9 p \sigma) + \\
 & k_4 k_9 \sigma(k_{11} q^2 + k_9 \sigma))(k_{10} + k_{12} - k_{11} p q^2 + k_5 - k_9 p \sigma) - \\
 & k_4 k_6 k_9 p \sigma(k_5 + k_8 q) - 2k_4 k_7 k_9 k_{11} p q \sigma(2k_{12} - k_8 q - \\
 & 2k_{11} p q^2)))^{1/2}) / (2k_4 k_6 k_9 \sigma)
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

$$\begin{aligned}
 v_{7ee} = & k_7((k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - k_9p\sigma)(k_4k_6k_9p) - (k_9\sigma(k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4(k_4 + k_9p))) - k_4k_9(k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - k_9p\sigma) + \\
 & k_4k_9\sigma(k_{11}q^2 + k_9\sigma))(k_6p) + k_4k_6k_9\sigma(k_{10} + k_{12} - k_{11}pq^2 + \\
 & k_5 - k_9p\sigma) - k_4k_6k_9p\sigma(k_7 + k_6p) + 2k_4k_7k_9k_{11}pq\sigma + \\
 & (((k_9\sigma(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_9p))) - k_4k_9(k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - \\
 & k_9p\sigma) + k_4k_9\sigma(k_{11}q^2 + k_9\sigma))(k_6p) - k_4k_6k_9\sigma(k_{10} + k_{12} - \\
 & k_{11}pq^2 + k_5 - k_9p\sigma) - (k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - k_9p\sigma)(k_4k_6k_9p) + \\
 & k_4k_6k_9p\sigma(k_7 + k_6p) - 2k_4k_7k_9k_{11}pq\sigma)^2 - (4k_4k_6^2k_9p\sigma)(z_{5e} - \\
 & (k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - k_9p\sigma)((k_4 + k_9p)(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + \\
 & k_9p))) + k_4(k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2) - k_4k_9(k_{10} + k_{12} - k_{11}pq^2 + \\
 & k_5p\sigma) + k_4k_9^2p\sigma) + (k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_9p))) + (k_3k_4 + \\
 & (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3))(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\sigma) - (k_9\sigma(k_4(k_2 + \\
 & k_3) + k_4(k_4 + k_9p))) - k_4k_9(k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - k_9p\sigma) + \\
 & k_4k_9\sigma(k_{11}q^2 + k_9\sigma))(k_{10} + k_{12} - k_{11}pq^2 + k_5 - k_9p\sigma) - \\
 & k_4k_6k_9p\sigma(k_5 + k_8q) - 2k_4k_7k_9k_{11}pq\sigma(2k_{12} - k_8q - \\
 & 2k_{11}pq^2)))^{1/2}/(2k_4k_6^2k_9p\sigma)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 v_{8ee} = & k_8((z_{4e} - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\sigma) + \\
 & (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_9p)))(k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - k_9p\sigma) + \\
 & k_4k_9\sigma(k_{10} + k_{12} - k_6pw + k_5 - k_9p\sigma))/(k_4k_9k_{11}p\sigma))^{1/2}
 \end{aligned}$$

con $\sigma = (z_{2e} - k_1 + k_2z_{1e} + k_3z_{1e})/(k_4)$, $p = (-z_{3e} + k_4(k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\sigma))/(k_4k_9\sigma)$, $q = ((z_{4e} - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\sigma) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(k_4 + k_9p)))(k_{10} + k_3z_{1e} - k_4\sigma - k_9p\sigma) + k_4k_9\sigma(k_{10} + k_{12} - k_6pw + k_5 - k_9p\sigma))/(k_4k_9k_{11}p\sigma))^{1/2}$, $w = v_{7ee}/k_7$.

RRQ₅

Es posible definir una función a partir de las concentraciones en estado estacionario $\Psi(x_{ee})$:

$$\begin{aligned}
 v_{2ee} &= k_2 x_{4ee} \\
 v_{4ee} &= k_4 x_{5ee} \\
 v_{6ee} &= k_6 x_{1ee} x_{2ee} \\
 v_{7ee} &= k_7 x_{2ee} \\
 v_{8ee} &= k_8 x_{3ee}
 \end{aligned} \tag{3.54}$$

Es un homeomorfismo en el dominio $\mathcal{D} = \{(x_{1ee}, x_{2ee}, x_{3ee}, x_{4ee}, x_{5ee}) \in \mathbb{R}^5 \mid x_{1ee} = (k_8^2 v_{9ee}) / (k_9 v_{8ee}^2) = ((k_4^2 v_{11ee}) / (k_{11} v_{4ee}^2))^{1/3}, x_{4ee} = v_{3ee} / k_3\}$. Con la inversa $\Psi^{-1}(v_{ee}^*)$:

$$\begin{aligned}
 x_{1ee} &= \frac{k_7 v_{6ee}}{k_6 v_{7ee}} \\
 x_{2ee} &= \frac{v_{7ee}}{k_7} \\
 x_{3ee} &= \frac{v_{8ee}}{k_8} \\
 x_{4ee} &= \frac{v_{2ee}}{k_2} \\
 x_{5ee} &= \frac{v_{4ee}}{k_4}
 \end{aligned} \tag{3.55}$$

Resolviendo la equivalencia $x_e \equiv x_{ee} \Rightarrow \Phi^{-1} \equiv \Psi^{-1}$. En un sentido se tiene la composición $z_e = \Phi(x_e) \circ \Psi^{-1}$:

$$\begin{aligned}
 z_{1e} &= v_{2ee} / k_2 \\
 z_{2e} &= k_1 - v_{2ee} - (k_3 v_{2ee} / k_2) + v_{4ee} \\
 z_{3e} &= k_4 ((k_3 v_{2ee} / k_2) + 2k_{12} - v_{4ee} - (2k_7^3 k_{11} v_{4ee}^2 v_{6ee}^3 / k_4^2 k_6^3 v_{7ee}^3)) - \\
 &\quad (k_2 + k_3)(k_1 - v_{2ee} - (k_3 v_{2ee} / k_2) + v_{4ee}) \\
 z_{4e} &= (k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - v_{2ee} - (k_3 v_{2ee} / k_2) + v_{4ee}) -
 \end{aligned} \tag{3.56}$$

$$\begin{aligned}
 & (k_4(k_2 + k_3) + k_4((4k_7^3k_{11}v_{4ee}v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + \\
 & k_4))((k_3v_{2ee}/k_2) + 2k_{12} - v_{4ee} - \\
 & (2k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3)) - (6k_7^2k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^2/k_4k_6^2v_{7ee}^2)(k_5 - \\
 & v_{6ee} - (k_7k_9v_{6ee}v_{8ee}^2/k_6k_8^2v_{7ee}) + k_{10} - \\
 & (3k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + 3k_{12}) \\
 z_{5e} = & ((k_3v_{2ee}/k_2) + 2k_{12} - v_{4ee} - \\
 & (2k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3))((k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4((4k_7^3k_{11}v_{4ee}v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + \\
 & k_4))((4k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + k_4) + k_4(k_3k_4 + \\
 & (k_2 + k_3)^2) - (4k_4k_7^3k_{11}v_{6ee}^3/k_6^3v_{7ee}^3)((k_3v_{2ee}/k_2) + 2k_{12} - \\
 & v_{4ee} - (2k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3)) + \\
 & (36k_7^5k_{11}^2v_{4ee}^3v_{6ee}^5/k_4^2k_6^5v_{7ee}^5) - (12k_7^2k_{11}v_{4ee}v_{6ee}^2/k_6^2v_{7ee}^2)(k_5 - \\
 & v_{6ee} - (k_7k_9v_{6ee}v_{8ee}^2/k_6k_8^2v_{7ee}) + k_{10} - \\
 & (3k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + 3k_{12})) + \\
 & (6k_{11}x_1^2x_5^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}x_1^3x_5 + k_4)) + \\
 & (6k_7^2k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^2/k_4k_6^2v_{7ee}^2)((9k_7^2k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^2/k_4^2k_6^2v_{7ee}^2) + \\
 & (k_9v_{8ee}^2/k_8^2) + (k_6v_{7ee}/k_7)) - \\
 & (12k_7^2k_{11}v_{4ee}v_{6ee}^2/k_6^2v_{7ee}^2)((k_3v_{2ee}/k_2) + 2k_{12} - v_{4ee} - \\
 & (2k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3)) - (12k_7k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}/k_4k_6v_{7ee})(k_5 - \\
 & v_{6ee} - (k_7k_9v_{6ee}v_{8ee}^2/k_6k_8^2v_{7ee}) + k_{10} - \\
 & (3k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + 3k_{12}))(k_5 - v_{6ee} - \\
 & (k_7k_9v_{6ee}v_{8ee}^2/k_6k_8^2v_{7ee}) + k_{10} - (3k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + \\
 & 3k_{12}) - ((k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3) + k_3(k_4(k_2 + k_3) + \\
 & k_4((4k_7^3k_{11}v_{4ee}v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3) + k_4)))(k_1 - v_{2ee} - (k_3v_{2ee}/k_2) + \\
 & v_{4ee}) + (6k_7^3k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3/k_4k_6^3v_{7ee}^3)(k_5 - v_{6ee} - v_{7ee} + v_{8ee}) + \\
 & (12k_7^3k_9k_{11}v_{4ee}^2v_{6ee}^3v_{8ee}/k_4k_6^3k_8v_{7ee}^3)(v_{7ee} - v_{8ee} - \\
 & (2k_7k_9v_{6ee}v_{8ee}^2/k_6k_8^2v_{7ee}) + 2k_{10})
 \end{aligned}$$

En el otro sentido $v_{ee}^* = \Psi(x_{ee}) \circ \Phi^{-1}$:

$$v_{2ee} = k_2 z_{1e}$$

$$v_{4ee} = z_{2e} - k_1 + k_2 z_{1e} + k_3 z_{1e}$$

$$v_{6ee} = (-k_6 c(6k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4)) - 12k_4 k_{11} c \mathfrak{b}^2 (k_{10} + k_5 + 3k_{12} - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_9 c d^2) + 6k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (9k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 + k_9 d^2) - 12k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b} (2k_{12} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_4 \mathfrak{b} + k_3 z_{1e})) + 12k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b} (2k_{12} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_4 \mathfrak{b} + k_3 z_{1e}) - 6k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 (k_7 + k_6 c) + 18k_4 k_6 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_5 + k_{10} + 3k_{12} - k_9 c d^2 - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2) + 12k_4 k_7 k_9 k_{11} c^3 d \mathfrak{b}^2 + ((k_6 c(6k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4)) - 12k_4 k_{11} c \mathfrak{b}^2 (k_{10} + k_5 + 3k_{12} - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_9 c d^2) + 6k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (9k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 + k_9 d^2) - 12k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b} (2k_{12} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_4 \mathfrak{b} + k_3 z_{1e})) - 12k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b} (2k_{12} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_4 \mathfrak{b} + k_3 z_{1e}) + 6k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 (k_7 + k_6 c) - 18k_4 k_6 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_5 + k_{10} + 3k_{12} - k_9 c d^2 - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2) - 12k_4 k_7 k_9 k_{11} c^3 d \mathfrak{b}^2)^2 - (72k_4 k_6^2 k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2) (z_{5e} - (k_3 z_{1e} + 2k_{12} - k_4 \mathfrak{b} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 ((k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4)) (4k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 + k_4) + k_4(k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2) - 4k_4 k_{11} c^3 (k_3 z_{1e} + 2k_{12} - k_4 \mathfrak{b} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2) + 36k_4 k_{11}^2 c^5 \mathfrak{b}^3 - 12k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b} (k_5 - k_9 c d^2 + k_{10} - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 + 3k_{12})) - (6k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4)) + 6k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (9k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 + k_9 d^2) - 12k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b} (k_3 z_{1e} + 2k_{12} - k_4 \mathfrak{b} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2) - 12k_4 k_{11} c \mathfrak{b}^2 (k_5 - k_9 c d^2 + k_{10} - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 + 3k_{12})) (k_5 - k_9 c d^2 + k_{10} - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 + 3k_{12}) + ((k_3 k_4 + (k_2 + k_3)^2) (k_2 + k_3) + k_3 (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4))) (k_1 - k_2 z_{1e} - k_3 z_{1e} + k_4 \mathfrak{b}) - 6k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 (k_5 + k_8 d) - 12k_4 k_9 k_{11} c^3 d \mathfrak{b}^2 (2k_{10} - k_8 d - 2k_9 c d^2)))^{1/2}) / (36k_4 k_6 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2) \tag{3.57}$$

$$v_{7ee} = k_7 (-k_6 c(6k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11} c^3 \mathfrak{b} + k_4)) - 12k_4 k_{11} c \mathfrak{b}^2 (k_{10} + k_5 + 3k_{12} - 3k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_9 c d^2) + 6k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 (9k_{11} c^2 \mathfrak{b}^2 + k_9 d^2) - 12k_4 k_{11} c^2 \mathfrak{b} (2k_{12} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 - k_4 \mathfrak{b} + k_3 z_{1e})) + 12k_4 k_6 k_{11} c^3 \mathfrak{b} (2k_{12} - 2k_{11} c^3 \mathfrak{b}^2 -$$

$$\begin{aligned}
 & k_4\mathfrak{b} + k_3z_{1e}) - 6k_4k_6k_{11}c^3\mathfrak{b}^2(k_7 + k_6c) + 18k_4k_6k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_5 + \\
 & k_{10} + 3k_{12} - k_9cd^2 - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) + 12k_4k_7k_9k_{11}c^3d\mathfrak{b}^2 + \\
 & ((k_6c(6k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4))) - \\
 & 12k_4k_{11}c\mathfrak{b}^2(k_{10} + k_5 + 3k_{12} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 - k_9cd^2) + \\
 & 6k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(9k_{11}c^2\mathfrak{b}^2 + k_9d^2) - 12k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}(2k_{12} - \\
 & 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 - k_4\mathfrak{b} + k_3z_{1e})) - 12k_4k_6k_{11}c^3\mathfrak{b}(2k_{12} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 - \\
 & k_4\mathfrak{b} + k_3z_{1e}) + 6k_4k_6k_{11}c^3\mathfrak{b}^2(k_7 + k_6c) - 18k_4k_6k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_5 + \\
 & k_{10} + 3k_{12} - k_9cd^2 - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) - 12k_4k_7k_9k_{11}c^3d\mathfrak{b}^2)^2 - \\
 & (72k_4k_6^2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2)(z_{5e} - (k_3z_{1e} + 2k_{12} - k_4\mathfrak{b} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2((k_4(k_2 + \\
 & k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4))(4k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + k_4) + k_4(k_3k_4 + \\
 & (k_2 + k_3)^2) - 4k_4k_{11}c^3(k_3z_{1e} + 2k_{12} - k_4\mathfrak{b} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) + \\
 & 36k_4k_{11}^2c^5\mathfrak{b}^3 - 12k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}(k_5 - k_9cd^2 + k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + \\
 & 3k_{12})) - (6k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4))) + \\
 & 6k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(9k_{11}c^2\mathfrak{b}^2 + k_9d^2) - 12k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}(k_3z_{1e} + 2k_{12} - \\
 & k_4\mathfrak{b} - 2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) - 12k_4k_{11}c\mathfrak{b}^2(k_5 - k_9cd^2 + k_{10} - \\
 & 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + 3k_{12}))(k_5 - k_9cd^2 + k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + 3k_{12}) + \\
 & ((k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_2 + k_3) + k_3(k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + \\
 & k_4)))(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\mathfrak{b}) - 6k_4k_6k_{11}c^3\mathfrak{b}^2(k_5 + k_8d) - \\
 & 12k_4k_9k_{11}c^3d\mathfrak{b}^2(2k_{10} - k_8d - 2k_9cd^2)))^{1/2}/(36k_4k_6^2k_{11}c^3\mathfrak{b}^2) \\
 v_{8ee} = & k_8((z_{4e} - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\mathfrak{b}) + \\
 & (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4))(k_3z_{1e} + 2k_{12} - k_4\mathfrak{b} - \\
 & 2k_{11}c^3) + 6k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_5 - k_6ca + k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + \\
 & 3k_{12}))/ (6k_4k_9k_{11}c^3\mathfrak{b}^2))^{1/2}
 \end{aligned}$$

Con $\mathfrak{b} = (z_{2e} - k_1 + k_2z_{1e} + k_3z_{1e})/(k_4)$, $c = ((-z_{3e} + k_4(k_3z_{1e} + 2k_{12} - k_4\mathfrak{b}) - (k_2 + k_3)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\mathfrak{b}))/ (2k_4k_{11}\mathfrak{b}^2))^{1/3}$, $d = ((z_{4e} - (k_3k_4 + (k_2 + k_3)^2)(k_1 - k_2z_{1e} - k_3z_{1e} + k_4\mathfrak{b}) + (k_4(k_2 + k_3) + k_4(4k_{11}c^3\mathfrak{b} + k_4))(k_3z_{1e} + 2k_{12} - k_4\mathfrak{b} - 2k_{11}c^3) + 6k_4k_{11}c^2\mathfrak{b}^2(k_5 - k_6ca + k_{10} - 3k_{11}c^3\mathfrak{b}^2 + 3k_{12}))/ (6k_4k_9k_{11}c^3\mathfrak{b}^2))^{1/2}$, $a = v_{7ee}/k_7$.

A través de la composición de estos mapeos, es posible expresar un subespacio de las tasas de reacción en estado estacionario (v_{ee}^*), en el espacio de cambio de coordenadas derivado de geometría diferencial en un sentido y en el otro sentido se expresa el cambio de coordenadas en un subespacio de la tasa de reacción para una RRQ dada, además con las tasas de reacción en estado estacionario del dominio \mathcal{D} y la ecuación (3.37) es posible conocer las tasas de reacción no consideradas en v_{ee}^* . De esta manera sabremos cual es el conjunto de puntos de equilibrio relacionados entre una y otra transformación ($x_e = x_{ee}$), en otras palabras sabremos cual es la región del cono convexo que comparten la tasa de reacción en estado estacionario y los estados del cambio de coordenadas.

Como consecuencia conoceremos el conjunto de constantes cinéticas de reacción que tienen en común estas transformaciones para una RRQ dada. Si agregamos el hecho de que las RRQ del sistema ácido fosfórico-carbonato de calcio, comparten puntos de equilibrio para los valores de k que pertenecen a la región de intersección entre conos convexos asociados a las RRQ y que son dinámicamente equivalentes bajo la suposición $\Phi(x) = \tilde{\Phi}(\tilde{x})$. Entonces, el conjunto de constantes cinéticas de reacción que hacen posible la equivalencia dinámica entre RRQ, son las contenidas en la región de composición entre el cambio de coordenadas y el espacio de tasa de reacción en estado estacionario.

Dicho de otra manera, cuando dos RRQ son dinámicamente equivalentes de manera completa, existe una relación entre el conjunto de parámetros cinéticos de ambas RRQ que permite la equivalencia dinámica, la cual pertenece a la región de intersección de sus conos convexos ($x_e = x_{ee}$). Para el caso de equivalencia dinámica parcial, las RRQ que se comparan solo estarán relacionadas con un subconjunto de k asociadas a los puntos de equilibrio del espacio de menor dimensión, es decir, aquellas k que pertenecen al subespacio de intersección de los conos convexos asociados a las RRQ.

3.5 Observaciones finales

Quizá el principal inconveniente de la composición de mapeos para expresar los estados de una RRQ como función de una segunda RRQ, es que resultan expresiones algebraicas complicadas. En el mismo sentido, para el AER no es posible visualizar los conos convexos en su espacio completo, ya que la dimensión del espacio es mayor a tres. Pero, la equivalencia dinámica entre RRQ permite comprender el dogma fundamental de cinética química desde el punto de vista de la dinámica asociada a las RRQ, así como el AER posibilita estudiar la dinámica cualitativa de una RRQ en estado estacionario. Además, la composición de los homeomorfismos asociados al AER y la geometría diferencial, proporciona la región en la que los parámetros cinéticos entre RRQ están relacionados, por esto conocemos de qué manera intervienen estos parámetros en la equivalencia dinámica.

Capítulo 4

“CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO”

Las RRQ del sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$ son dinámicamente equivalentes, a pesar de que las constantes cinéticas de reacción son sensibles a cambios de pH. Esto es posible bajo la composición de mapeos difeomorficos contruidos por medio de derivadas de Lie. Específicamente, las combinaciones de las RRQ con diferente número de estados presentan equivalencia dinámica parcial y en caso contrario, las RRQ son dinámicamente equivalentes de manera completa. Por otro lado, el AER permite representar el conjunto de puntos de equilibrio de una RRQ, como un cono convexo en el espacio de tasa de reacción. Por esto, parte de la dinámica de una RRQ se encuentra dentro del cono convexo. Así, dos RRQ con características dinámicas similares compartirán una región de intersección, para sus conos convexos asociados en el espacio de tasa de reacción, y consecuentemente están relacionados los valores de las constantes cinéticas de reacción en ambas RRQ, para el espacio completo de la tasa de reacción cuando las RRQ tienen el mismo número de reacciones o en un subespacio de la tasas de reacción si las RRQ tiene distinto número de reacciones. Lo anterior se ejemplifica con las diferentes RRQ del caso de estudio.

Hasta el momento sabemos que la equivalencia dinámica entre RRQ del sistema es factible, y el conjunto de puntos de equilibrio que tienen en común estas RRQ se localiza en la intersección de sus conos convexos. Entonces, al combinar este par de ideas resulta que el conjunto de constantes cinéticas de reacción, que permiten la equivalencia dinámica entre RRQ, es el contenido en la región de intersección de los conos convexos de estas RRQ. Esto se basa en la suposición $\Phi(x) = \tilde{\Phi}(\tilde{x})$, así como en la composición del cambio de coordenadas y el espacio de tasa de reacción, para el cual se cumple que $x_e = x_{ee}$, en otras palabras mientras las RRQ tengan los mismos puntos de equilibrio y se considere que los difeomorfismos son iguales entre RRQ, cuando estos mapeos se evalúan en los estados x y \tilde{x} respectivamente, la composición $z_e = \Phi(x_e) \circ \Psi^{-1}$ en un sentido y

$v_{ee}^* = \Psi(x_{ee}) \circ \Phi^{-1}$ en el otro, está asegurada no solo para la misma RRQ sino para las diferentes RRQ del sistema que pueden ser de la misma o distinta dimensión. De esta manera, las k que parametrizan el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias que obedecen ley de acción de masa entre RRQ, se encuentra en la región de intersección de sus conos convexos asociados y son tales que el conjunto de soluciones de estas ecuaciones diferenciales ordinarias converge a los estados estacionarios que tienen en común estas RRQ en el espacio de estados, el cual no es necesariamente de la misma dimensión en ambas RRQ.

Así, nos acercamos un poco más a la comprensión del dogma fundamental de la cinética química desde el punto de vista dinámico, ya que analizar las diferencias paramétricas y su dependencia a factores externos, amplía el panorama acerca de las condiciones que se pueden o no cumplir para que dos o más RRQ representen la misma realidad experimental, es decir, la concentración de las especies químicas y su evolución temporal no son los únicos elementos a considerar, debido a que estos pueden estar influenciados por otros condicionantes.

A futuro se considera un análisis matemático y numérico sobre la región de intersección de los conos convexos asociados a RRQ para precisar los valores de constantes cinéticas de reacción que permiten la equivalencia dinámica entre RRQ. Además de realizar un estudio que incluya la posibilidad de tener ecuaciones diferenciales derivadas de una ley cinética general, por ejemplo, la ley cinética de Michaelis-Menten, para extender el trabajo. De esta manera, se podría mejorar el entendimiento del dogma fundamental de la cinética química desde el punto de vista dinámico y sus posibles consecuencias.

ANEXO A

“Constante de disociación ácida (pK_a)”

TABLA A.1. Constantes de acides (pK_a) para el sistema $H_3PO_4 - CaCO_3$ en solución acuosa a 25°C [1].

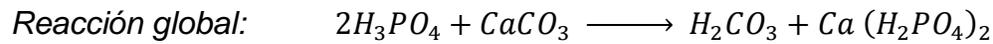
Reacción	$-\log K_a = pK_a$
$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$	2.1
$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$	7.2
$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$	12.3
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$	6.3
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$	10.3

ANEXO B

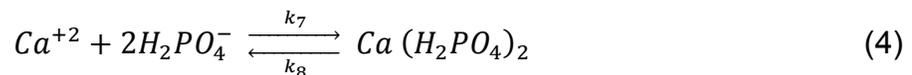
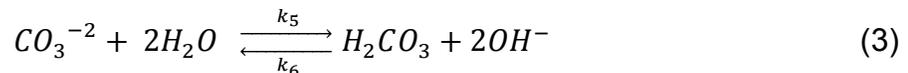
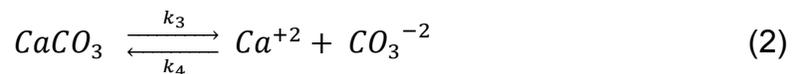
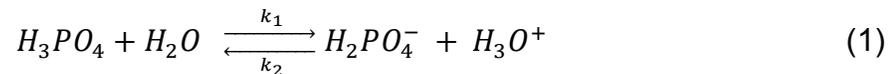
“REDES DE REACCIÓN QUÍMICA”

B.1. RRQ₁

Mecanismo 1: intervalo pH: 0-4



Mecanismo de reacción:



Variables

$$x_1 = [Ca^{+2}]$$

$$x_2 = [CO_3^{-2}]$$

$$x_3 = [H_2PO_4^-]$$

Constantes

$$A = [H_3PO_4]$$

$$B = [H_2O]$$

$$C = [H_3O^+]$$

$$D = [CaCO_3]$$

$$E = [H_2CO_3]$$

$$F = [Ca(H_2PO_4)_2]$$

$$G = [OH^-]$$

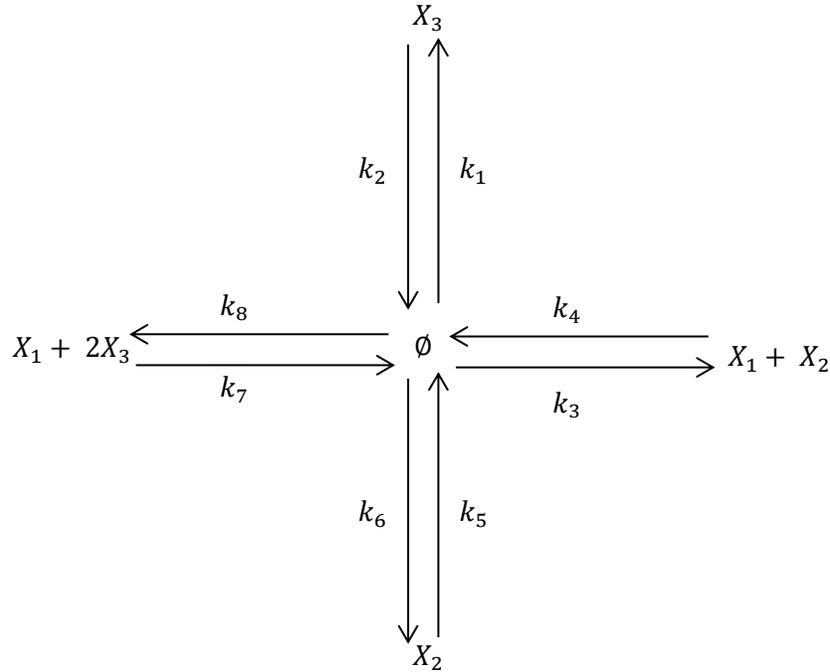


Figura B.1. Grafo asociado a la RRQ₁, considerando el complejo nulo.

$$N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 2 \end{bmatrix}$$

Considerando de la figura B.1 que; $k_1 = k'_1 AB$, $k_2 = k'_2 C$, $k_3 = k'_3 D$, $k_5 = k'_5 B^2$, $k_6 = k'_6 EG^2$, $k_8 = k'_8 F$, el vector v , se define como:

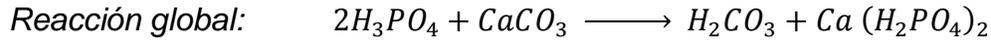
$$v = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ v_6 \\ v_7 \\ v_8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 x_3 \\ k_3 \\ k_4 x_1 x_2 \\ k_5 x_2 \\ k_6 \\ k_7 x_1 x_3^2 \\ k_8 \end{bmatrix}$$

Y las ecuaciones diferenciales serian:

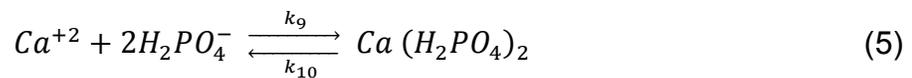
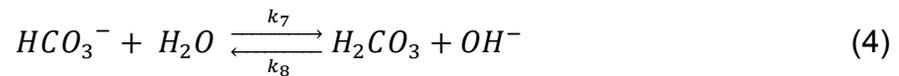
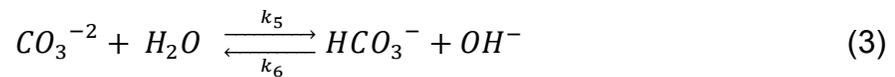
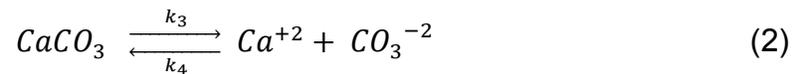
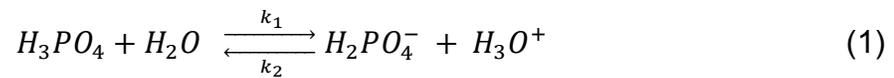
$$f(x, k) = \dot{x} = N \cdot v = \begin{bmatrix} k_3 - k_4 x_1 x_2 - k_7 x_1 x_3^2 + k_8 \\ k_3 - k_4 x_1 x_2 - k_5 x_2 + k_6 \\ k_1 - k_2 x_3 - 2k_7 x_1 x_3^2 + 2k_8 \end{bmatrix}$$

B.2. RRQ₂

Mecanismo 2: intervalo pH: 4.1 ~ 5



Mecanismo de reacción:



Variables

$$x_1 = [Ca^{+2}]$$

$$x_2 = [CO_3^{-2}]$$

$$x_3 = [H_2PO_4^-]$$

$$x_4 = [HCO_3^-]$$

Constantes

$$A = [H_3PO_4]$$

$$B = [H_2O]$$

$$C = [H_3O^+]$$

$$D = [CaCO_3]$$

$$E = [H_2CO_3]$$

$$F = [Ca(H_2PO_4)_2]$$

$$G = [OH^-]$$

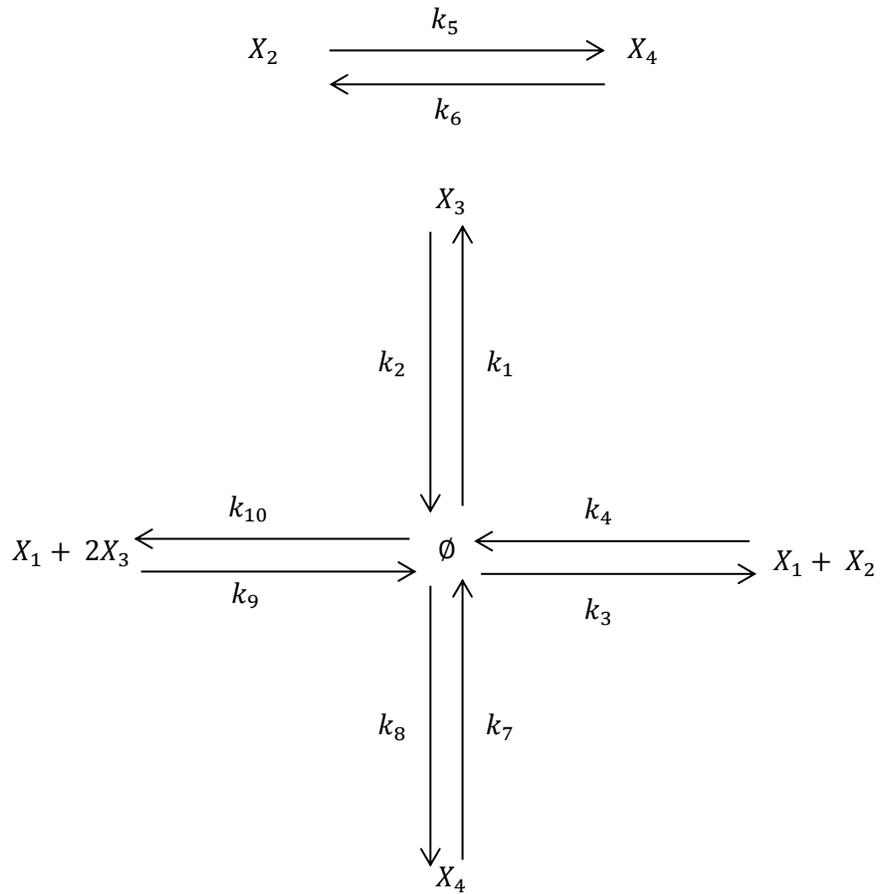


Figura B.2. Grafo asociado a la RRQ_2 , considerando el complejo nulo.

$$N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Considerando de la figura B.2 que; $k_1 = k'_1 AB$, $k_2 = k'_2 C$, $k_3 = k'_3 D$, $k_5 = k'_5 B$,
 $k_6 = k'_6 G$, $k_7 = k'_7 B$, $k_8 = k'_8 EG$, $k_{10} = k'_{10} F$, el vector v , se define como:

$$v = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ v_6 \\ v_7 \\ v_8 \\ v_9 \\ v_{10} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 x_3 \\ k_3 \\ k_4 x_1 x_2 \\ k_5 x_2 \\ k_6 x_4 \\ k_7 x_4 \\ k_8 \\ k_9 x_1 x_3^2 \\ k_{10} \end{bmatrix}$$

Y las ecuaciones diferenciales serian:

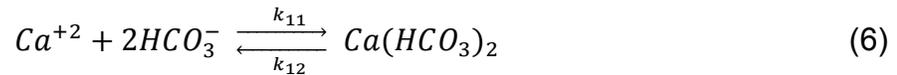
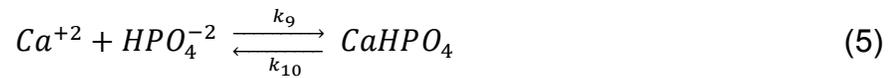
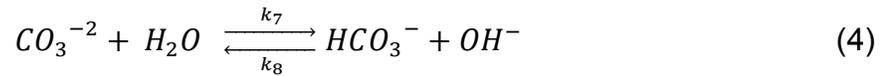
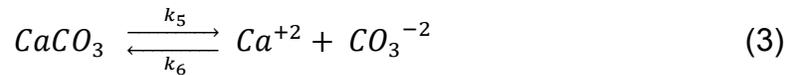
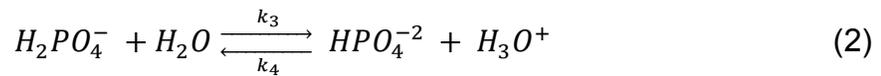
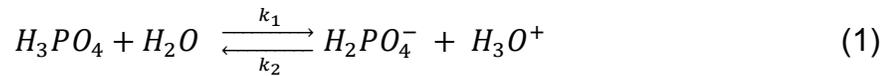
$$f(x, k) = \dot{x} = N \cdot v = \begin{bmatrix} k_3 - k_4 x_1 x_2 - k_9 x_1 x_3^2 + k_{10} \\ k_3 - k_4 x_1 x_2 - k_5 x_2 + k_6 x_4 \\ k_1 - k_2 x_3 - 2k_9 x_1 x_3^2 + 2k_{10} \\ k_5 x_2 - k_6 x_4 - k_7 x_4 + k_8 \end{bmatrix}$$

B.3. RRQ₄

Mecanismo 4: intervalo pH: ~8.4 – 10.4



Mecanismo de reacción:



Variables

$$x_1 = [Ca^{+2}]$$

$$x_2 = [CO_3^{-2}]$$

$$x_3 = [H_2PO_4^-]$$

$$x_4 = [HCO_3^-]$$

$$x_5 = [HPO_4^{2-}]$$

Constantes

$$A = [H_3PO_4]$$

$$B = [H_2O]$$

$$C = [H_3O^+]$$

$$D = [CaCO_3]$$

$$G = [OH^-]$$

$$H = [CaHPO_4]$$

$$I = [Ca(HCO_3)_2]$$

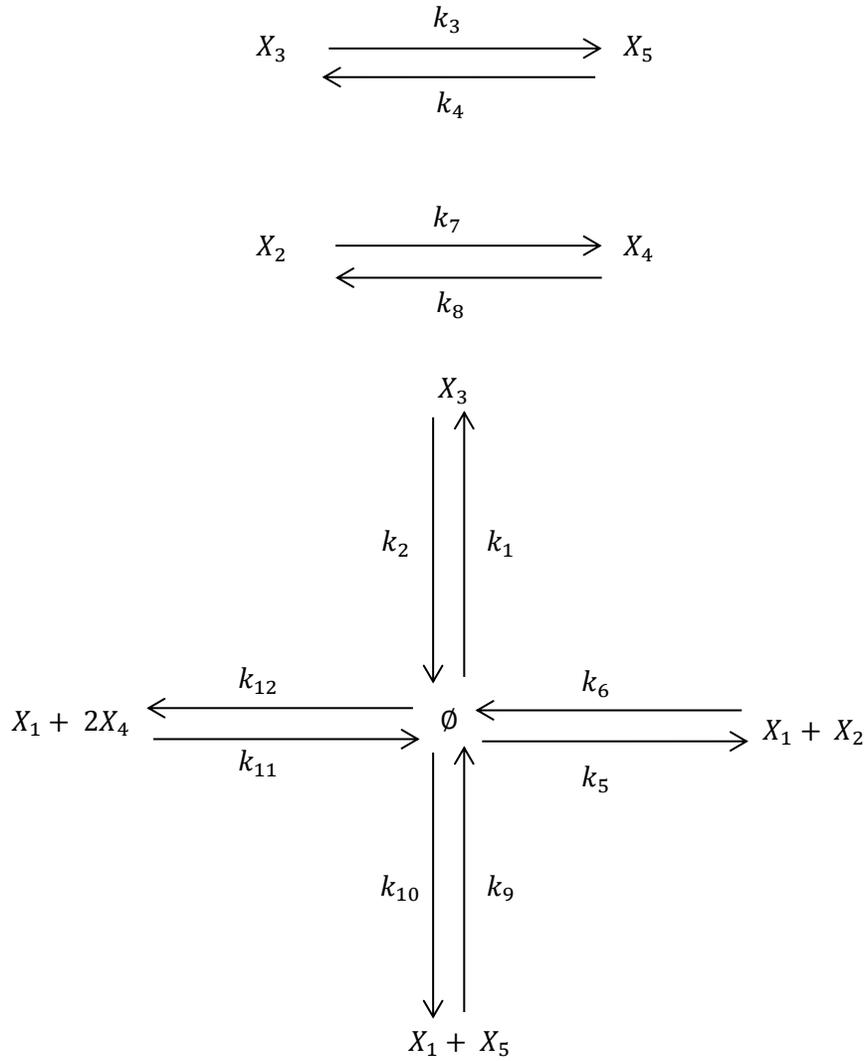


Figura B.3. Grafo asociado a la RRQ₄, considerando el complejo nulo.

$$N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -2 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Considerando de la figura B.3 que; $k_1 = k'_1AB$, $k_2 = k'_2C$, $k_3 = k'_3B$, $k_4 = k'_4C$, $k_5 = k'_5D$, $k_7 = k'_7B$, $k_8 = k'_8G$, $k_{10} = k'_{10}H$, $k_{12} = k'_{12}I$, el vector v , se define como:

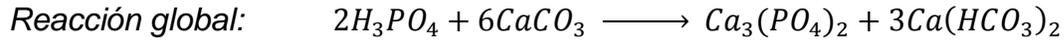
$$v = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ v_6 \\ v_7 \\ v_8 \\ v_9 \\ v_{10} \\ v_{11} \\ v_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2x_3 \\ k_3x_3 \\ k_4x_5 \\ k_5 \\ k_6x_1x_2 \\ k_7x_2 \\ k_8x_4 \\ k_9x_1x_5 \\ k_{10} \\ k_{11}x_1x_4^2 \\ k_{12} \end{bmatrix}$$

Y las ecuaciones diferenciales serian:

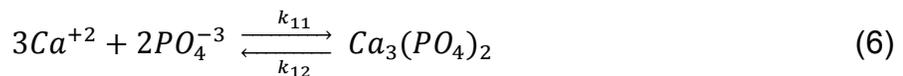
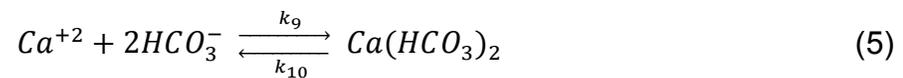
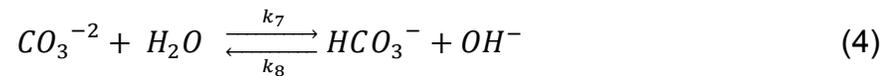
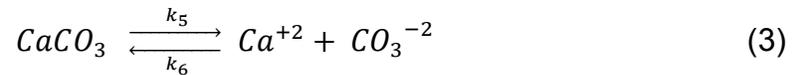
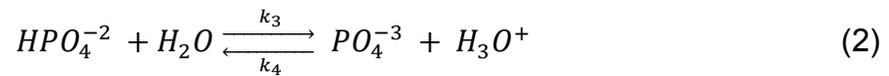
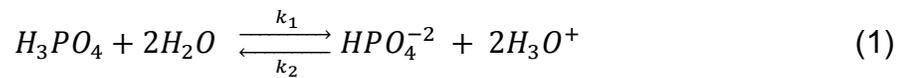
$$f(x, k) = \dot{x} = N \cdot v = \begin{bmatrix} k_5 - k_6x_1x_2 - k_9x_1x_5 + k_{10} - k_{11}x_1x_4^2 + k_{12} \\ k_5 - k_6x_1x_2 - k_7x_2 + k_8x_4 \\ k_1 - k_2x_3 - k_3x_3 + k_4x_5 \\ k_7x_2 - k_8x_4 - 2k_{11}x_1x_4^2 + 2k_{12} \\ k_3x_3 - k_4x_5 - k_9x_1x_5 + k_{10} \end{bmatrix}$$

B.4. RRQ₅

Mecanismo 5: intervalo pH: 10.4 – 14



Mecanismo de reacción:



Variables

$$x_1 = [Ca^{+2}]$$

$$x_2 = [CO_3^{-2}]$$

$$x_3 = [HCO_3^{-}]$$

$$x_4 = [HPO_4^{-2}]$$

$$x_5 = [PO_4^{-3}]$$

Constantes

$$A = [H_3PO_4]$$

$$B = [H_2O]$$

$$C = [H_3O^+]$$

$$D = [CaCO_3]$$

$$G = [OH^{-}]$$

$$I = [Ca(HCO_3)_2]$$

$$J = [Ca_3(PO_4)_2]$$

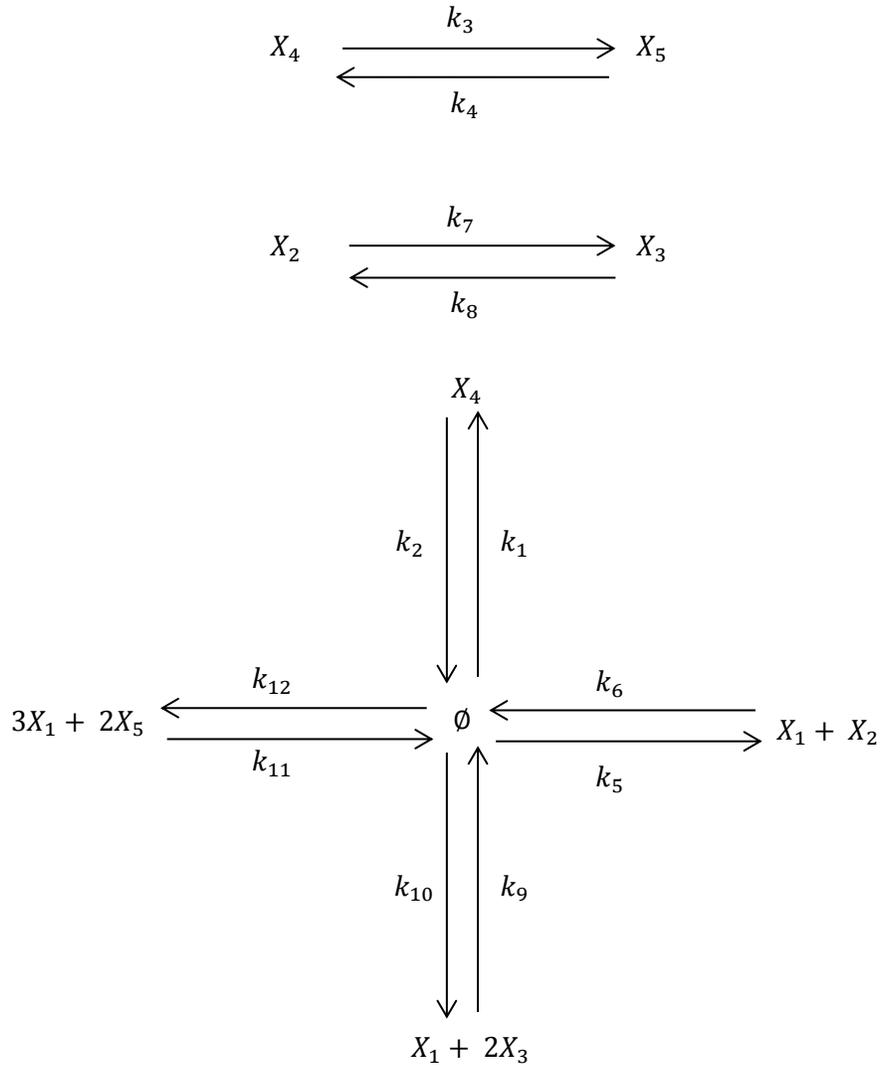


Figura B.4. Grafo asociado a la RRQ₅, considerando el complejo nulo.

$$N = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & -3 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -2 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 2 \end{bmatrix}$$

Considerando de la figura B.4 que; $k_1 = k'_1 AB^2$, $k_2 = k'_2 C^2$, $k_3 = k'_3 B$, $k_4 = k'_4 C$,
 $k_5 = k'_5 D$, $k_7 = k'_7 B$, $k_8 = k'_8 G$, $k_{10} = k'_{10} I$, $k_{12} = k'_{12} J$, el vector v , se define como:

$$v = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \\ v_6 \\ v_7 \\ v_8 \\ v_9 \\ v_{10} \\ v_{11} \\ v_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 \\ k_2 x_4 \\ k_3 x_4 \\ k_4 x_5 \\ k_5 \\ k_6 x_1 x_2 \\ k_7 x_2 \\ k_8 x_3 \\ k_9 x_1 x_3^2 \\ k_{10} \\ k_{11} x_1^3 x_5^2 \\ k_{12} \end{bmatrix}$$

Y las ecuaciones diferenciales serian:

$$f(x, k) = \dot{x} = N \cdot v = \begin{bmatrix} k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_9 x_1 x_3^2 + k_{10} - 3k_{11} x_1^3 x_5^2 + 3k_{12} \\ k_5 - k_6 x_1 x_2 - k_7 x_2 + k_8 x_3 \\ k_7 x_2 - k_8 x_3 - 2k_9 x_1 x_3^2 + 2k_{10} \\ k_1 - k_2 x_4 - k_3 x_4 + k_4 x_5 \\ k_3 x_4 - k_4 x_5 - 2k_{11} x_1^3 x_5^2 + 2k_{12} \end{bmatrix}$$

ANEXO C

“CORRIENTES EXTREMAS Y RUTAS DE REACCIÓN PARA CADA RRQ”

C.1. RRQ₁

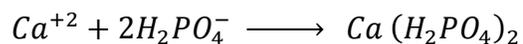
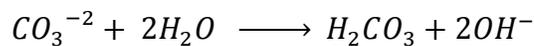
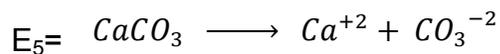
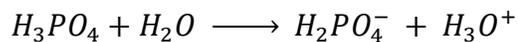
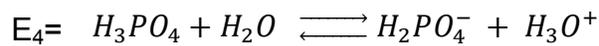
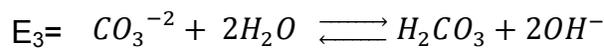
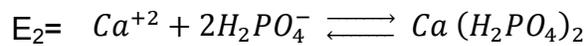
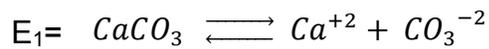
Corrientes extremas:

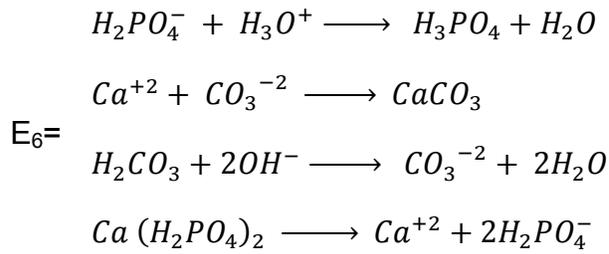
$$E = \begin{matrix} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{matrix} (R_1) \\ (R_2) \\ (R_3) \\ (R_4) \\ (R_5) \\ (R_6) \\ (R_7) \\ (R_8) \end{matrix} \end{matrix}$$

Con:

$$j \in \mathbb{R}^{6 \times 1} \quad E \in \mathbb{R}^{8 \times 6}$$

En donde las diferentes rutas son:





C.2. RRQ₂

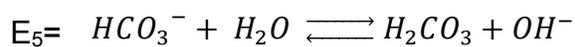
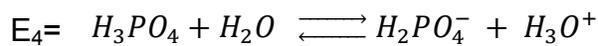
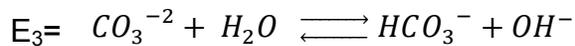
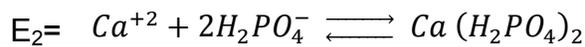
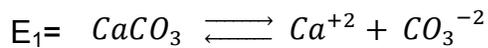
Corrientes extremas:

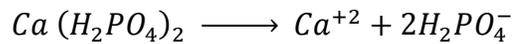
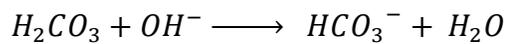
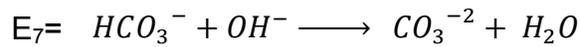
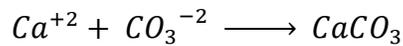
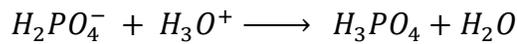
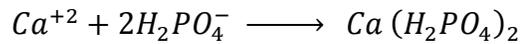
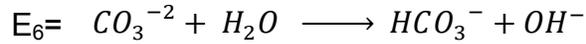
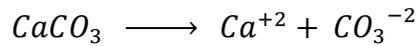
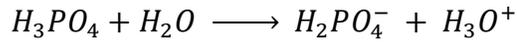
$$E = \begin{matrix} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 & E_7 \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{matrix} (R_1) \\ (R_2) \\ (R_3) \\ (R_4) \\ (R_5) \\ (R_6) \\ (R_7) \\ (R_8) \\ (R_9) \\ (R_{10}) \end{matrix} \end{matrix}$$

Con:

$$j \in \mathbb{R}^{7 \times 1} \quad E \in \mathbb{R}^{10 \times 7}$$

En donde las diferentes rutas son:





C.3. RRQ₃

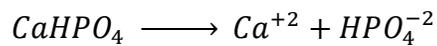
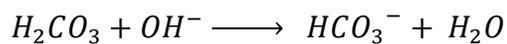
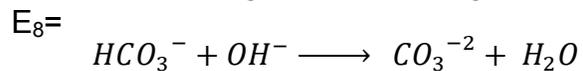
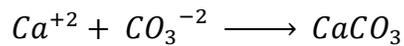
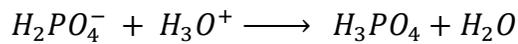
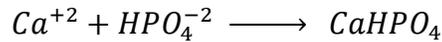
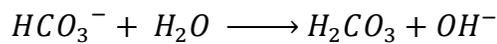
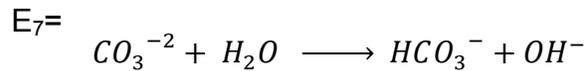
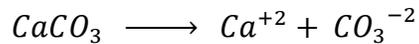
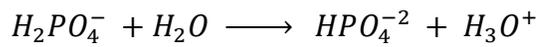
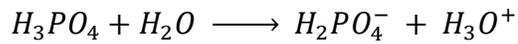
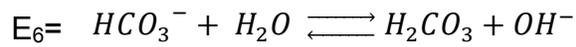
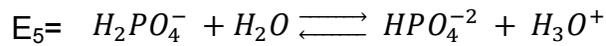
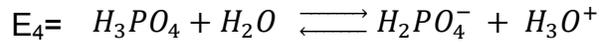
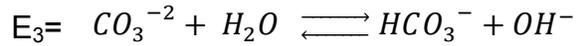
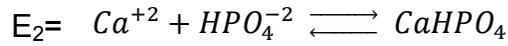
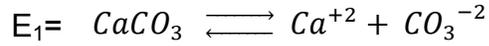
Corrientes extremas:

$$E = \begin{matrix} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 & E_7 & E_8 \\ \left[\begin{array}{cccccccc} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right. & \begin{array}{l} (R_1) \\ (R_2) \\ (R_3) \\ (R_4) \\ (R_5) \\ (R_6) \\ (R_7) \\ (R_8) \\ (R_9) \\ (R_{10}) \\ (R_{11}) \\ (R_{12}) \end{array} \end{matrix}$$

Con:

$$j \in \mathbb{R}^{8 \times 1} \quad E \in \mathbb{R}^{12 \times 8}$$

En donde las diferentes rutas son:



C.4. RRQ₄

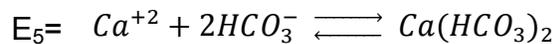
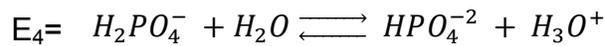
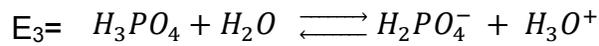
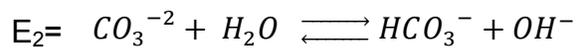
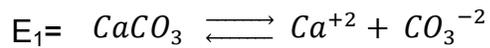
Corrientes extremas:

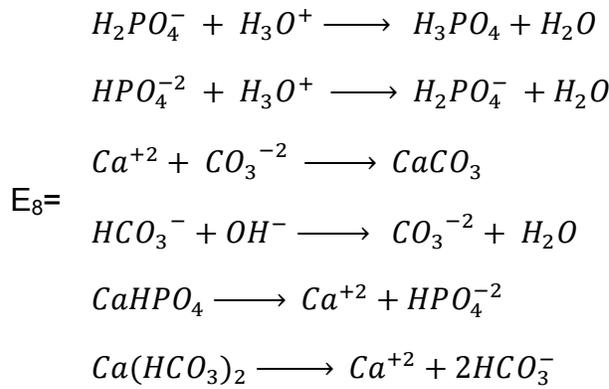
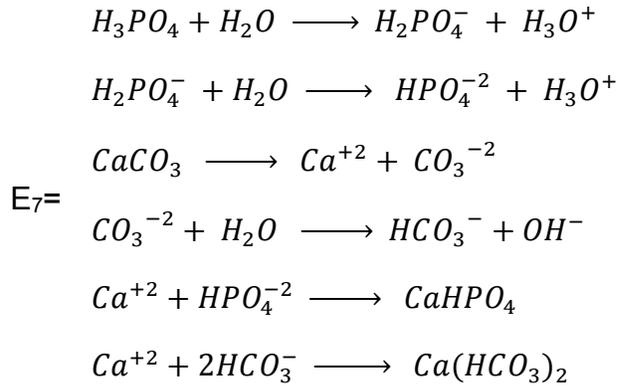
$$E = \begin{array}{cccccccc|l} E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 & E_7 & E_8 & \\ \hline 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & (R_1) \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & (R_2) \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & (R_3) \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & (R_4) \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & (R_5) \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & (R_6) \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & (R_7) \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & (R_8) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & (R_9) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & (R_{10}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & (R_{11}) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & (R_{12}) \end{array}$$

Con:

$$j \in \mathbb{R}^{8 \times 1} \quad E \in \mathbb{R}^{12 \times 8}$$

En donde las diferentes rutas son:





C.5. RRQ₅

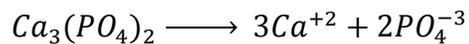
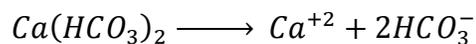
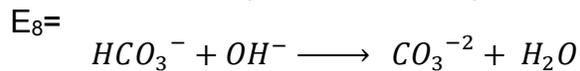
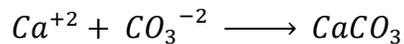
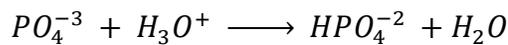
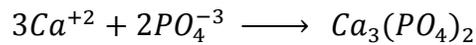
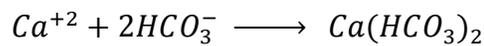
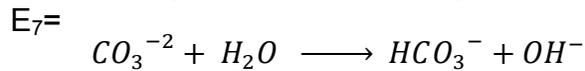
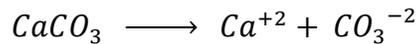
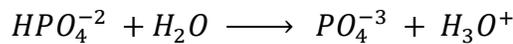
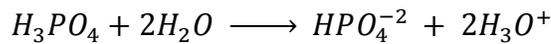
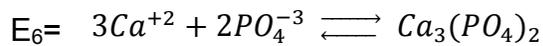
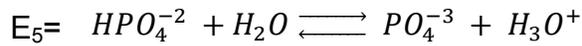
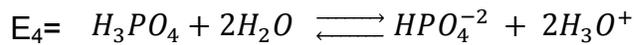
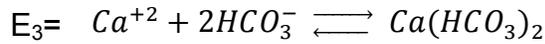
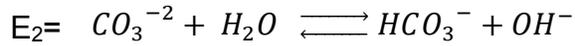
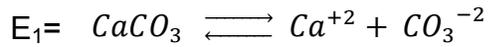
Corrientes extremas:

$$E = \begin{matrix} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 & E_5 & E_6 & E_7 & E_8 \\ \left[\begin{array}{cccccccc} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{array} \right] & \begin{array}{l} (R_1) \\ (R_2) \\ (R_3) \\ (R_4) \\ (R_5) \\ (R_6) \\ (R_7) \\ (R_8) \\ (R_9) \\ (R_{10}) \\ (R_{11}) \\ (R_{12}) \end{array}
 \end{matrix}$$

Con:

$$j \in \mathbb{R}^{8 \times 1} \quad E \in \mathbb{R}^{12 \times 8}$$

En donde las diferentes rutas son:



ANEXO D

“TASA DE REACCIÓN EN ESTADO ESTACIONARIO EN COORDENADAS CONVEXAS”

D.1. RRQ₁

$$\begin{aligned}
 v_{1ee} &= j_4 + 2j_5 = k_1 \\
 v_{2ee} &= j_4 + 2j_6 = k_2 x_{3ee} \\
 v_{3ee} &= j_1 + j_5 = k_3 \\
 v_{4ee} &= j_1 + j_6 = k_4 x_{1ee} x_{2ee} \\
 v_{5ee} &= j_3 + j_5 = k_5 x_{2ee} \\
 v_{6ee} &= j_3 + j_6 = k_6 \\
 v_{7ee} &= j_2 + j_5 = k_7 x_{1ee} x_{3ee}^2 \\
 v_{8ee} &= j_2 + j_6 = k_8
 \end{aligned}$$

D.2. RRQ₂

$$\begin{aligned}
 v_{1ee} &= j_4 + 2j_6 = k_1 \\
 v_{2ee} &= j_4 + 2j_7 = k_2 x_{3ee} \\
 v_{3ee} &= j_1 + j_6 = k_3 \\
 v_{4ee} &= j_1 + j_7 = k_4 x_{1ee} x_{2ee} \\
 v_{5ee} &= j_3 + j_6 = k_5 x_{2ee} \\
 v_{6ee} &= j_3 + j_7 = k_6 x_{4ee} \\
 v_{7ee} &= j_5 + j_6 = k_7 x_{4ee} \\
 v_{8ee} &= j_5 + j_7 = k_8 \\
 v_{9ee} &= j_2 + j_6 = k_9 x_{1ee} x_{3ee}^2 \\
 v_{10ee} &= j_2 + j_7 = k_{10}
 \end{aligned}$$

D.3. RRQ₃

$$\begin{aligned}
v_{1ee} &= j_4 + j_7 = k_1 \\
v_{2ee} &= j_4 + j_8 = k_2 x_{3ee} \\
v_{3ee} &= j_5 + j_7 = k_3 x_{3ee} \\
v_{4ee} &= j_5 + j_8 = k_4 x_{5ee} \\
v_{5ee} &= j_1 + j_7 = k_5 \\
v_{6ee} &= j_1 + j_8 = k_6 x_{1ee} x_{2ee} \\
v_{7ee} &= j_3 + j_7 = k_7 x_{2ee} \\
v_{8ee} &= j_3 + j_8 = k_8 x_{4ee} \\
v_{9ee} &= j_6 + j_7 = k_9 x_{4ee} \\
v_{10ee} &= j_6 + j_8 = k_{10} \\
v_{11ee} &= j_2 + j_7 = k_{11} x_{1ee} x_{5ee} \\
v_{12ee} &= j_2 + j_8 = k_{12}
\end{aligned}$$

D.4. RRQ₄

$$\begin{aligned}
v_{1ee} &= j_3 + j_7 = k_1 \\
v_{2ee} &= j_3 + j_8 = k_2 x_{3ee} \\
v_{3ee} &= j_4 + j_7 = k_3 x_{3ee} \\
v_{4ee} &= j_4 + j_8 = k_4 x_{5ee} \\
v_{5ee} &= j_1 + 2j_7 = k_5 \\
v_{6ee} &= j_1 + 2j_8 = k_6 x_{1ee} x_{2ee} \\
v_{7ee} &= j_2 + 2j_7 = k_7 x_{2ee} \\
v_{8ee} &= j_2 + 2j_8 = k_8 x_{4ee} \\
v_{9ee} &= j_6 + j_7 = k_9 x_{1ee} x_{5ee} \\
v_{10ee} &= j_6 + j_8 = k_{10} \\
v_{11ee} &= j_5 + j_7 = k_{11} x_{1ee} x_{4ee}^2 \\
v_{12ee} &= j_5 + j_8 = k_{12}
\end{aligned}$$

D.5. RRQ₅

$$\begin{aligned}
v_{1ee} &= j_4 + 2j_7 = k_1 \\
v_{2ee} &= j_4 + 2j_8 = k_2 x_{4ee} \\
v_{3ee} &= j_5 + 2j_7 = k_3 x_{4ee} \\
v_{4ee} &= j_5 + 2j_8 = k_4 x_{5ee} \\
v_{5ee} &= j_1 + 6j_7 = k_5 \\
v_{6ee} &= j_1 + 6j_8 = k_6 x_{1ee} x_{2ee} \\
v_{7ee} &= j_2 + 6j_7 = k_7 x_{2ee} \\
v_{8ee} &= j_2 + 6j_8 = k_8 x_{3ee} \\
v_{9ee} &= j_3 + 3j_7 = k_9 x_{1ee} x_{3ee}^2 \\
v_{10ee} &= j_3 + 3j_8 = k_{10} \\
v_{11ee} &= j_6 + j_7 = k_{11} x_{1ee}^3 x_{5ee}^2 \\
v_{12ee} &= j_6 + j_8 = k_{12}
\end{aligned}$$

Bibliografía

- [1] V. L. Snoeyink y D. Jenkins, Water chemistry, Wiley, 2da edición, 1980.
- [2] D. Langmuir, Aqueous environmental, Prentice Hall, 1997.
- [3] H. K. Khalil, Nonlinear systems, Prentice Hall, 3era edición, 2002.
- [4] S. K. Upadhyay, Chemical kinetics and reaction dynamics, Springer-Anamaya, 2007.
- [5] B. R. Deshwal, H-D. Jo y H-K. Lee, Reaction kinetics of decomposition of acidic sodium chlorite, Can. J. Chem. Eng., 82, 619-623, 2004.
- [6] I. R. Epstein y J. A. Pojman, An introduction to nonlinear chemical dynamics, Oxford University Press, 1998.
- [7] G. Craciun and C. Pantea. Identifiability of chemical reaction networks. J. Math. Chem., 44:244-259, 2008.
- [8] N. D. Evans, M. J. Chappell, M. J. Chapman y K. R. Godfrey, Structural indistinguishability between uncontrolled (autonomous) nonlinear analytic systems, Automatica, 40:1947-1953, 2004.
- [9] A. Isidori, Nonlinear control systems, Springer-Verlag, 3era edición, 1995.
- [10] S. Schenll, M.J. Chappell, N. D. Evans y M. R. Roussel, The mechanism distinguishability problem in biochemical kinetics: the single-enzyme, single-substrate reaction as a case study, C.R. Biologies, 329:51-61,2006.
- [11] M. D. Johnston y D. Siegel, Linear conjugacy of chemical reaction networks, J. Math. Chem., 49:1263-1282, 2011.

- [12] M. Feinberg, Complex balancing in general kinetic systems, *Arch. Rational Mech. Anal.*, 49:187-194, 1972.
- [13] G. Szederkényi y K. M. Hangos, Finding complex balanced and detailed balanced realizations of chemical reaction networks, *J. Math. Chem.*, 49:1163-1179, 2011.
- [14] G. Szederkényi, J. R. Banga y A. A. Alonso, Inference of complex biological networks: distinguishability issues and optimization-based solutions, *BMC Systems Biology*, 5(177), 2011.
- [15] J. M. Méndez y R. Femat, Dynamic equivalence in tangent spaces from vector fields of chemical reaction networks, *Chemical Engineering Science*, 83:50-55, 2012.
- [16] L. Gyorgy y R. J. Field, Simple models of deterministic chaos in the Belousov-Zhavorinsky reaction, *J. Phys. Chem.*, 95:6594-6602, 1991.
- [17] M. Feinberg, Lectures on Chemical Reaction Networks, written version of lectures given at the Mathematics Research Center, University of Wisconsin, 1979. Available online from www.crnt.osu.edu/LecturesOnReactionNetworks.
- [18] M. Feinberg, Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors-I. The deficiency zero and deficiency one theorems. *Chemical Engineering Science*, 42:2229-2268, 1987.
- [19] B. L. Clarke, Stoichiometric network analysis, *Cell Biophysics*, 12:237-253, 1988.
- [20] S. Klamt y A. Kamp, CellNetAnalyzer, Max Planck Institute, Magdeburg, An interactive program in Matlab, available upon request, 2012.

- [21] C. Wagner y R. Urbanczik, The geometry of the flux cone of a metabolic network, *Biophysical Journal*, 89: 3837–3845, 2005.
- [22] J. J. E. Slotine y W. Li, *Applied nonlinear control*, Prentice-Hall, 1991.
- [23] R. T. Rockafellar, *Convex analysis*, Princeton University Press, 1970.
- [24] H. Rabitz, M. Kramer y D. Dacol, Sensitivity analysis in chemical kinetics, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 34: 419-461, 1983.
- [25] T. Turányi, Sensitivity analysis of complex kinetic systems: tools and applications, *Journal of Mathematical Chemistry*, 5: 203-248, 1990.
- [26] H. S. Fogler, *Elements of chemical reaction engineering*, Prentice Hall, 4ta edición, 2006.