

Aplicaciones de las P-matrices a modelos matemáticos



Beatriz Marín Irigaray
Trabajo de fin del grado de Matemáticas
Universidad de Zaragoza

Abstract

Chemistry, a science that relies significantly with mathematics, uses the exact sciences to simplify processes, as we will see that it happens with chemical reactions, where through some types of matrices and some of their properties, we may know some of the characteristics of chemical reactions, which otherwise it would be much more complicated to analyze. The class of matrices in this job are closely related with P -matrices. We recall that a P -matrix is a square matrix in which all principal minors are positive. Therefore, we start by presenting some important properties and subclasses of P -matrices. Later we will include a model for applying these matrices to the chemistry.

In the first part of the work (corresponding to Chapter 1) we will focus on the mathematical concepts that we will be need, as well as the presentation of important subclasses of P -matrices which we have played a key role in many mathematical models. We will provide characterizations of these subclasses that will facilitate the job. Also we will announce some subclasses of P -matrices that play an important role in computer aided geometric design, and other areas, as in economy with the classical model of Leontief.

In the second part of the work (corresponding to Chapter 2) we will focus on applying P -matrices to chemical reactions and we will see the importance of mathematics in other scientific fields, such as the chemistry. We will see that the Jacobian matrices of chemical reaction systems have more structure than the arbitrary dynamical systems. Under certain assumptions, we will see a condition in the structure of the reaction that it will be guarantees that a system of chemical reactions has its Jacobian of a particular class, called $P_0^{(-)}$ -matrices. This condition can be easily checked algorithmically, and it implies the absence of multiple equilibria provided there will be appropriate outflow conditions. You can establish a weaker condition to the previous mentioned, considering mass reaction systems reactions. Therefore, under appropriate conditions, we can not have multiple steady equilibria.

In this summary, it is important mentioning some definitions that will help us to understand the subsequent results. Some important result will be also recalled.

Given a real matrix $A = (a_{ij})_{1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n}$, we denote by $A(\alpha_1, \dots, \alpha_l | \beta_1, \dots, \beta_l)$ the **submatrix** of A that uses rows $\alpha_1, \dots, \alpha_l$ and columns β_1, \dots, β_l . A **minor** is the determinant of a square submatrix. If $A(\alpha | \gamma)$ is a square submatrix of A (ie, $|\alpha| = |\gamma|$), then $A[\alpha | \gamma]$ will be the corresponding minor; ie, $A[\alpha | \gamma] = \det(A(\alpha | \gamma))$. A **principal submatrix** of A is a submatrix containing the same set of index of rows and columns. They are of the form $A(\alpha | \alpha)$, and we denote $A(\alpha)$. A **principal minor** of a matrix is the determinant of a principal submatrix. $A[\alpha]$ is the principal minor of the matrix $A(\alpha)$.

The most important definition in this paper is that definition of **P -matrices**, which are the square matrices in which all principal minors are positive; ie, $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ such that $A[\alpha] > 0$. The problem of determining whether a given matrix is a P -matrix is very important, but is generally, NP (no polynomial); ie, the computational cost of testing whether P -matrix admits no polynomial expression. An important characterization of P -matrices is that a matrix A is a P -matrix iff for any nonzero vector y there is some index i such that $y_i(Ay)_i > 0$.

If $-A$ is a P -matrix, then we say that A is a $P^{(-)}$ -**matrix**. These matrices are also called NP matrix. A characterization of the $P^{(-)}$ -matrices is that A is a $P^{(-)}$ -matrix iff for any nonzero vector y there is some index i such that $y_i(Ay)_i < 0$. In other words, a $P^{(-)}$ -matrix maps each nonzero vector y out of any orthants in which it lies.

A class of P -matrices that contains the P -matrices is given by the class of **P_0 -matrices**, which

are all those matrices whose principal minors are non-negative; ie, $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ tal que $A[\alpha] \geq 0$. Similary, A is a $P_0^{(-)}$ -**matrix** if $-A$ is a P_0 -matrix.

Let's see the definition of Z -matrix. The **Z -matrices** are square matrices in which all extradiagonales (off-diagonal elements) are nonpositive; ie, $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ such that $a_{ij} \leq 0 \quad \forall i \neq j$.

Within the P -matrices, an important subclass are the **M -matrices**, which are those matrices that are Z -matrices and P -matrices; ie, matrices whose off-diagonal elements are positive and all its principal minors are positive. So, they are the matrices $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ such that $a_{ij} \leq 0 \quad \forall i \neq j$ and $A[\alpha] > 0$ for all α . Curiously, it is interesting to remark that there are more than 50 equivalent conditions to M -matrices; some of the most important characterization are the following: A is a Z -matrix and it exist A^{-1} which satisfies $A^{-1} \geq 0$. Another important characterization is that A is a Z -matrix with positive diagonal and there is a positive diagonal matrix D such that AD is strictly diagonally dominant.

There is a formula that will be very useful and relates the minors of a product of matrices with minors of the factors and it's called **Cauchy-Binet formula**, which is stated follows: Let A, B matrix $n \times n$. Then:

$$(AB)[\alpha|\beta] = \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, n\} \\ |\gamma|=k}} A[\alpha|\gamma] \cdot A[\gamma|\beta]$$

Also, it's important to recall the **Perron-Frobenius Theorem** for nonnegative matrices. If A is a square matrix $A_{n \times n}$ with eigenvalues $\lambda_1, \dots, \lambda_n$, $\rho(A) = \max_{1 \leq i \leq n} |\lambda_i|$ is the spectral radius of a square matrix $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$. The Perron-Frobenius Theorem states that if $A \geq 0$, then $\lambda_1 = \rho(A) \geq 0$ is an eigenvalue of A and we can take as associated eigenvector $X_1 \geq 0$.

Continuing with subclasses of P -matrices, it can be mentioned the class of **strictly diagonally dominant**, matrices with positive diagonal. A matrix $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ is called strictly diagonally dominant by rows, when for all rows, the absolute value of the diagonal element is strictly greater than the sum of the absolute values of the other elements of its row; that is, if

$$|a_{i,i}| > \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{i,j}|, \quad \forall i = \{1, \dots, n\}$$

Similarly it can be defined the strictly diagonally dominant by columns. A is strictly diagonally dominant if it is strictly diagonally dominant by rows or columns. Strictly diagonal dominant matrices by rows with positive diagonal entries are P -matrices.

Following with subclasses of P -matrices, we can mention other two subclasses. Thus, a matrix A is **totally positive** (TP) if all its minors are non-negative. Furthermore, a matrix A is **strictly totally positive** (STP) if all its minors are positive. It is easy to check that the nonsingular TP matrices are P -matrices. The TP matrices have applications in many fields such as Approximation Theory, Statistics, Combinatorics and Computer Aided Geometric Design.

The P -matrices have a great importance since they are used in many mathematical models. Let's mention some classic models where P -matrices play an important role. The Input-Output Model is an economic model developed by Wassily Leontief (1905-1999), which is known as Leontief model. The fundamental purpose of the model is to analyze the interdependence of the various economic sectors in an economy. This model uses M -matrices. Another important application, which has been already mentioned with TP matrices deals with computer aided geometric design (CAGD). In computer aided design, the control polygon determines the design of a curve. If we want that the shape properties of the curve mimic the control polygon we need require that all collocation matrices of the basics functions are TP.

There are several results relating properties of functions with injectivity. Regarding P -matrices, there is a result stating that if the Jacobian of a function is a P -matrix (or a $P^{(-)}$ -matrix), this guarantees injectivity of the function or any rectangular region of \mathbb{R}^n . The result for all of \mathbb{R}^n also follows from the geometric fact that $P^{(-)}$ -matrices map vectors out of the orthants in which they lie. Thus, for a fixed nonzero vector y , every $P^{(-)}$ matrix must rotate y by at least some angle $\theta > \theta_y > 0$, where θ_y is

the infimum of the angular distance from y to an orthant to which y does not belong; thus for any unit vector y and any set of $P^{(-)}$ matrices $A(x)$:

$$\sup_x \left\langle y, \frac{A(x)y}{|A(x)y|} \right\rangle < \cos \theta_y < 1$$

This condition on the Jacobian of a function guarantees global injectivity of the function. There exists another result that weakens the conditions needed for injectivity: If the Jacobian of a function is a nonsingular P_0 -matrix (called a «weak P -matrix»), this guarantees injectivity of the function on any rectangular region of \mathbb{R}^n .

Before finishing these definitions of matrices, we see two very important definitions. A square matrix is sign-nonsingular (**SNS**) if the sign of its determinant is nonzero and can be determined from the signs of its entries. It's easy to check that any matrix 2×2 with a single negative, positive or zero entry is SNS. On the other hand, a 2×2 matrix with two positive and two negatives entries is not SNS.

The other important definition is that a (not necessarily square) matrix S will be termed strongly sign determined (**SSD**) if all square submatrices of S are either SNS or singular.

For the last subclass of matrices it is important to define the S_- matrix: given a matrix S , we define S_- to be the matrix S with all positive entries replaced with zeroes. Now, we can define the last subclass of matrices. We say that a matrix S is weakly sign determined **WSD** if every square submatrix \tilde{S} of S satisfies $\det(\tilde{S}) \det(\tilde{S}_-) \geq 0$.

We collect a few easy results on SSD and WSD matrices that are needed for the arguments in this text. The first trivial result is that if a matrix S is SSD, then so is $-S$. In particular, given any square submatrix $S(\alpha|\gamma)$ that is SNS:

$$\text{sign}(\det(-S(\alpha|\gamma))) = (-1)^{|\alpha|} \text{sign}(\det(S(\alpha|\gamma)))$$

On the other hand, if $S(\alpha|\gamma)$ is singular, then so is $-S(\alpha|\gamma)$.

Two immediate consequences of this result are the following: any submatrix of an SSD(WSD) matrix is SSD (WSD) and swapping rows/columns of a matrix does not alter whether it is SSD (WSD).

Let's see a result which is a trivial consequence of the definitions and the properties of determinants. So, let S be any square matrix. Multiply some column or row in S by a scalar constant to get a new matrix \tilde{S} . Then, if S is SNS or singular, so is \tilde{S} .

It's important to mention a result states that it is possible to augment matrices in certain simple ways and preserve the SSD property. So, let S be an SSD matrix. Augment S with a single column (row) which is a scalar multiple of some column (row) of S to get a new matrix S_{aug} . Then S_{aug} is SSD.

Let's mention a result that shows that the set of WSD matrices contains to set of SSD matrices. However, it is easy to find examples of matrices that are not SNS, but if WSD.

In order to complete this set of results on matrices WSD and SSD, it is important to add two results that are useful from an algorithmic point of view because they can considerably reduce the computational effort involved in calculating whether a matrix is SSD, WSD or not. For the first result, we have S an SSD matrix. Let S_{aug} be the matrix S with a row/column containing at most one nonzero element added. Then S_{aug} is SSD. For other important result, we have S a matrix that is not SSD. Let S_{dim} be the matrix S with some rows/columns containing no more than one nonzero element removed. Then S_{dim} is not SSD.

We studied an application of the P -matrices to systems of chemical reactions and chemical reactions derived systems.

For this purpose, let's recall some basic definitions that will be used to understand the model. Thus, a **chemical reaction** is all thermodynamic process in which one or more substances (called reactants), for effect of an energy factor, transform, changing its molecular structure and its links with other substances called products. These substances can be elements or compounds. The symbolic representation of the chemical reactions are called chemical equations.

Let's call **reversible chemical reaction** to the chemical reaction in which the reaction products recombine to generate reagents. Similarly an **irreversible chemical reaction** is a chemical reaction that occurs in virtually one-way.

From the concepts defined above, let's derive the definition of chemical reaction systems. A **chemical reaction system** in which n reactants participate in m reactions has dynamics governed by the ordinary differential equation:

$$\dot{x} = Sv(x)$$

where:

$x = [x_1, \dots, x_n]^T$ is the nonnegative n -vector of reactant concentrations,

$v = [v_1, \dots, v_m]$ is the m -vector of reaction rates,

and S is the $n \times m$ stoichiometric matrix.

The equation defines a dynamical system on \mathbb{R}_+^n .

A **stoichiometric matrix** S $n \times m$ is a matrix where n is the number of chemical species and m the number of chemical reactions. A chemical species may be defined as a set of chemically identical molecular entities.

Returning to the definition of chemical reaction system, the entries in S are constants (generally integers) with $|S_{ij}|$ describing how many molecules of substrate i are involved in reaction j . The sign of S_{ij} reflects an arbitrary choice of direction for the reaction, with no implication of reversibility of irreversibility. We will generally assume that substrates occur only on one side of a reaction:

- If $S_{ij} < 0$, we will say that substrate i occurs on the «left-hand side» of reaction j .
- If $S_{ij} > 0$, we will say that substrate i occurs on the «right-hand side» of reaction j .

S describes a linear mapping between the reaction rates and the time derivatives of the concentrations, and any steady states of the ordinary differential equation must correspond to reaction rates lying in the kernel of S .

Also, it's important in the definition of chemical reaction system, the matrix $V(x)$, which is an $m \times n$ matrix defined by $V_{ij}(x) = \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$, describes the dependence of the reaction rates on the concentrations. For later notational convenience we will write V . The Jacobian of the ordinary differential equation is then SV and corresponds to the product of these matrices.

Let's see what we mean with no autocatalytic reaction system. We call a **reaction system nonautocatalytic (NAC)** if the stoichiometric matrix S and the matrix V^T have opposite sign structures in the following sense:

$$\begin{aligned} S_{ij}V_{ji} &\leq 0 \quad \forall i, j \\ &\text{and} \\ S_{ij} &= 0 \Rightarrow V_{ji} = 0 \end{aligned}$$

These assumptions are quite general; they mean that if a substrate is used up (created) in a reaction, then increasing the concentration of this substrate, while holding all others constant, cannot cause the reaction rate to decrease (increase). Further, if a substrate does not participate in a reaction, then it is not allowed to influence the reaction rate. As we allow $S_{ij}V_{ji} = 0$, even when $S_{ij} \neq 0$, irreversible reactions are implicitly allowed by this definition. The assumption that the system is NAC provided that a reactant occurs only on one side of a reaction. It is possible to violate this condition, for example with reactions such as $A + B \rightleftharpoons 2A$, where perhaps for small concentrations of A net flux is to the right, while for large concentrations it is to the left. Sometimes, in practice, such reactions actually represent the amalgamation of several NAC reactions. For example, the above system might actually represent $A + B \rightleftharpoons C$, $C \rightleftharpoons 2A$, where C is some short-lived intermediate complex. If a reaction can be rewritten in this way, then it becomes amenable to the presented analysis.

Since we have included some results on mass action systems, we define these systems here. Let v_j be the set of indices of the reactants on the left-hand side of the j th reaction, and ρ_j be the set

of indices of the reactants on the right-hand side of the j th reaction. Further, let L_{ij} be the number of molecules of substrate i occurring on the left-hand side of the j th reaction, and R_{ij} be the number of molecules of substrate i occurring on the right-hand side of the j th reaction. Then for a **mass action system**, the reaction rate v_j for the j th reaction takes the form:

$$v_j = k_j \prod_{i \in v_j} x_i^{L_{ij}} - k_{-j} \prod_{i \in \rho_j} x_i^{R_{ij}}$$

where k_j and k_{-j} are nonnegative constants, known as the forward and backward rate constant for the j th reaction.

When the reaction is NAC, this can be rewritten in terms of entries in the stoichiometric matrix to get:

$$v_j = k_j \prod_{i \in v_j} x_i^{-S_{ij}} - k_{-j} \prod_{i \in \rho_j} x_i^{S_{ij}}$$

We can clearly write a single reversible reaction as two irreversible reactions.

Using these definitions, let's now see the relationship between the P -matrices and chemical reaction system through some important results. Perhaps the most important result of this work is mentioned below. If the stoichiometric matrix S of an NAC reaction system is SSD, then the Jacobian $J = SV$ is a P_0^- -matrix.

A natural question that arises is whether there could be a weaker condition on the stoichiometric matrix which would still always ensure a $P_0^{(-)}$ Jacobian. The answer is that there is no weaker condition guaranteeing a $P_0^{(-)}$ Jacobian. So, assume that the stoichiometric matrix S of an NAC system is not SSD. Then there is some choice of V for which SV is not a $P_0^{(-)}$ -matrix.

We could state the above two results together as the following result. Consider an $n \times m$ matrix A . Then A is SSD iff AB is a P_0 -matrix for every $m \times n$ matrix B which satisfies $A_{ij}B_{ji} \geq 0$ and $A_{ij} = 0 \Rightarrow B_{ji} = 0$.

Although the discussion so far has been of $P_0^{(-)}$ -matrices, of these results we can deduce that if S is SSD, for $\alpha = \{1, \dots, n\}$, then there is some γ such that $S[\alpha|\gamma]$ and $V[\gamma|\alpha]$ are both nonzero, then J is in fact nonsingular $P_0^{(-)}$. Besides, we can deduce that if for every α , there is some γ such that $S[\alpha|\gamma]$ and $V[\gamma|\alpha]$ are both nonzero, then J is in fact a $P^{(-)}$ -matrix.

Let's see a particular type of chemical reaction systems called CFSTR. The continuous stirred tank reactor (CSTR) composed of a tank with an almost perfect agitation, in which there is a continuous flow of reactant materials and from which comes out continuously reacted material (material produced). A CFSTR system can be written as

$$\dot{x} = q(x_{in} - x) + Sv(x)$$

where:

S refer to the stoichiometric matrix of the «true» reactions in a CFSTR (excluding the inflow and outflow process)

q is a positive scalar representing the flow rate through the reactor

x_{in} is a nonnegative vector representing the «feed» concentration.

From the definition of CFSTR system, you can draw conclusions about such systems. So, assume that all the reactions in a CFSTR are NAC. If the stoichiometric matrix S is SSD, then the Jacobian of the system is a $P^{(-)}$ -matrix.

For CFSTR systems the result of system NAC can be strengthened: If the stoichiometric matrix of true reactions in a CFSTR system is not SSD, and hence the Jacobian can fail to be a $P^{(-)}$ -matrix, then it can in fact be singular.

Let's now see another important result. Assume that all the reactions in a CFSTR are NAC, and that the stoichiometric matrix of true reactions, S , is not SSD. Then there is some choice of entries in V

for which $\det(J)$ has sign $(-1)^{n+1}$ and therefore it can't be $P^{(-)}$ -matrix. This result is more important than it may at first seem because we can deduce an important consequence from it.

Learning mass action systems, it is possible to prove stronger results about mass action systems than arbitrary reaction systems because the matrix V has additional structure beyond its sign structure. To formulate the results that follow we need to note that any mass action system can be written as a system of irreversible reactions by considering any reversible reaction as two irreversible reactions. So, an important result is that consider the stoichiometric matrix S of an NAC mass action reaction system written as a system of irreversible reactions. If S is WSD, then the Jacobian $J := SV$ is a $P_0^{(-)}$ matrix. An immediate consequence of this result, assume that all the reactions in a CFSTR are NAC mass action reactions. If the stoichiometric matrix S of the system written as a set of irreversible reactions is WSD, then the Jacobian of the system is a $P^{(-)}$ -matrix.

There is a result showing that the condition of being WSD is necessary to guarantee that the Jacobian of a mass action system will be a $P_0^{(-)}$ -matrix. So, assume that the stoichiometric matrix S of an NAC mass action system written as a set of irreversible reactions is not WSD. Then there is some choice of rate constants k_i for which $J := SV$ is not a $P_0^{(-)}$ -matrix. For mass action systems, the condition of being WSD is thus necessary to guarantee that the Jacobian will be a $P_0^{(-)}$ -matrix.

Another important result is that assuming that the stoichiometric matrix S of the true reactions in a NAC mass action CFSTR system written as a set of irreversible reactions is not WSD. Then there is some choice of flow rate q , rate constants k_i , and concentrations x_i for which $\det(J)$ has sign $(-1)^{n+1}$ (i.e., the "wrong" sign). This final result shows that if S is not WSD, then for some choices of rate constants and flow rate the Jacobian of a CFSTR system will be singular. Thus the property of S being WSD is both sufficient and necessary to ensure that the Jacobian of an NAC mass action CFSTR system is always nonsingular. It is also sufficient and necessary to ensure that the Jacobian is always a $P^{(-)}$ -matrix. From this result, we can conclude that checking whether S is WSD is computationally equivalent to checking whether all $n \times n$ submatrices \tilde{T} of $S_f = [S] - I_n$ satisfy $\det(\tilde{T}) \det(\tilde{T}_-) \geq 0$.

Before he had seen that the set of matrices WSD contains the set of matrices SSD. We are now ready to say that the stoichiometric matrix of a system of chemical reactions is SSD when written as a system of irreversible chemical reactions, in which case it is also WSD.

Let's see a result that is very useful in practice that extend from SSD matrices to WSD matrices. Let S_r refer to the stoichiometric matrix of a system of reactions, and S_{ir} refer to the stoichiometric matrix of the system written as a set of irreversible reactions. Let α be the set of rows in S_r containing a unique nonnegative entry, and γ be the set of columns in S_r containing a single element. Let S_{dim} be the matrix S_{ir} with rows from α and columns from γ deleted. Then S_{ir} is WSD iff S_{dim} is WSD. This final lemma means that for checking whether a non-SSD matrix is actually WSD one can first remove rows corresponding to reactants which occur only in one (perhaps reversible) reaction from the stoichiometric matrix before checking the matrix.

Now, let's see one of the reasons for the importance of the P -matrices in a chemical reaction. We know that determining whether or not a chemical reaction supports multiple equilibria is a very difficult task. The Jacobian criterion (see [8]) allows us to determine whether a Jacobian matrix admits multiple steady equilibria or not. Thus, if the chemical reaction verifies the Jacobian criterion, then it has not multiple equilibria. Therefore, a chemical reaction that fails the Jacobian criterion is a necessary condition for admitting multiple steady equilibria. Given a chemical reaction, it has a large computational to prove, if the Jacobian criterion is satisfied. With a simple inspection one, we can easily see if it admits multiple steady equilibria in some cases. Thus, if all species of a CFSTR have total molecularity less than or equal to two, then it passes the Jacobian criterion, and therefore, it does not admit multiple steady equilibria; referring with the total molecularity species, to a number of reactions in which no flow occurs where reversible reactions are counted only once and each occurrence of the species has its stoichiometry coefficient. Another trivial case occurs if a CFSTR contains a self-catalyzing reaction, then it fails the Jacobian criterion, and thus may have multiple steady equilibria. There is also another way to rule out multiple equilibria. If all of a chemical reaction networks have no negative

orientation, $O_r(G_i) \geq 0$, then the chemical reaction can not admit multiple steady equilibria. There exist a method of reducing the Jacobian criterion for chemical reactions, which has a very complicated algorithm. Turning to the P -matrices, another way to answer the question of whether a chemical reaction admits multiple steady equilibria is: If the reactions in a CFSTR system are NAC, and the stoichiometric matrix S is SSD, then the system does not admit multiple steady equilibria.

Before finishing the summary, it is important to mention some computational considerations. Although it is easy to write down algorithms to check whether a given matrix is SSD or WSD, the actual computation involves checking a large number of submatrices, and can be lengthy if the reaction network is large. Since large stoichiometric matrices are in general highly sparse, considerable speed-up can be achieved by using algorithms to identify submatrices which have (identically) zero determinant without actually attempting to compute the determinant. Similarly, intelligent algorithms should avoid recomputation of the determinants of matrices when they occur as submatrices in larger matrices. Another technique that can speed up the classification of a matrix as SSD or WSD relies on the fact that it is possible to ignore all substrates occurring in only one reaction. This greatly shortens the calculations in many real examples.

We now provide the layout of the paper. In section 1.2, we will present some basic notations, some matrix results and some class of P -matrices that are very important as M -matrices. In section 1.3, we will extend these concepts with characterizations of these types of matrices. In subsection 1.3.1, we will mention some important properties of P -matrices. In subsection 1.3.2, we will analyze some important subclasses of P -matrices. We will begin with the class of strictly diagonal dominant matrices with positive diagonal. We will continue with the M -matrices, which contain the intersection of the previous class with Z -matrices. We will also present the totally positive matrices, which have an important application in computer aided geometric design as we will discuss in the subsection 1.3.3. We will also include the classical model of Leontief, which it has an importance in economics, and a model that relates the P -matrices with the Jacobian matrix and the injectivity of the matrix in subsection 1.3.4. In section 1.4, we will define other important types of matrices related with P -matrices, which are sign-nonsingular matrices, strongly sign determined and weakly sign determined in subsection 1.4.1, and we will see their most important properties, in subsection 1.4.2. These matrices will play an important role in the second chapter.

In the second chapter, we will study an application of P -matrices to the chemical reaction systems and related systems of chemical reaction. We will develop a model presented in [7], taking into account other related model and given in [6]. In section 2.2 we will see some important notations and in section 2.3 we will present the definition of chemical reaction system. We will also see the relationship of P -matrices with some types of chemical reactions, such as NAC reaction systems, in section 2.4, the CFSTR systems, in section 2.5, and mass action systems, in section 2.6. We will focus on showing some very important theorems in chemistry that will help us to relate the associated matrices to a chemical reaction system with the mathematical concepts mentioned in the previous chapter. In Section 2.7, we will focus on explaining different ways to analyze whether a chemical reaction supports multiple equilibria or it can be ruled out, and we will see the importance of mathematics in chemical reactions. In section 2.8, we will give some computational considerations in order to reduce the computational effort. Finally, in section 2.9, we will see some examples to understand the concepts and theorems explained throughout the chapter.

Prólogo

La química, una ciencia que se apoya de manera importante en las matemáticas y recurre a las ciencias exactas para simplificar procesos, tal y como se verá que sucede con las reacciones químicas, donde a través de unos tipos de matrices y algunas de sus propiedades, es posible conocer algunas de las características de las reacciones químicas, que de otra manera sería mucho más complicado de analizar. Las clases de matrices presentadas en este trabajo están muy relacionadas con las llamadas P -matrices. Recordemos que una P -matriz es una matriz cuadrada en la que todos los menores principales son positivos. Por tanto, comenzaremos este trabajo presentando algunas propiedades y subclases importantes de P -matrices. Posteriormente incluiremos un modelo de aplicación de estas matrices a la química.

En la primera parte del trabajo (correspondiente al capítulo 1) nos centraremos en los conceptos matemáticos que se necesitarán, así como en la presentación de importantes subclases de P -matrices que han jugado un papel clave en muchos modelos matemáticos. Se proporcionarán caracterizaciones de estas subclases que nos facilitarán el trabajo. También anunciaremos que algunas subclases de P -matrices juegan un papel muy importante en el diseño geométrico asistido por ordenador y otros ámbitos como en la economía con el modelo clásico de Leontief.

En la segunda parte del trabajo (correspondiente al capítulo 2) nos centraremos en aplicar las P -matrices a las reacciones químicas y se verá la importancia de las matemáticas en otros campos científicos, como es la química. Veremos que las matrices jacobianas de los sistemas de reacciones químicas tienen más estructura que las de los sistemas dinámicos arbitrarios. Bajo ciertas hipótesis, veremos una condición en la estructura de la reacción que garantiza que un sistema de reacciones químicas tiene su jacobiana de una clase particular, llamadas $P_0^{(-)}$ -matrices. Esta condición puede ser algorítmicamente fácil de comprobar, e implica la ausencia de equilibrios múltiples, siempre y cuando haya condiciones de flujo de salida apropiadas. Se puede establecer una condición más débil a la citada anteriormente, considerando sistemas de reacciones de acción de masas. Por tanto, en condiciones de salida apropiadas, no se puede tener equilibrios múltiples.

Índice general

Abstract	III
Prólogo	XI
1. Las P-matrices y algunas aplicaciones	1
1.1. Introducción	1
1.2. Algunas notaciones básicas y resultados matriciales	1
1.3. P -matrices y clases de matrices relacionadas	2
1.3.1. Definiciones y propiedades	2
1.3.2. Subclases de las P -matrices	3
1.3.3. Algunos modelos clásicos con P -matrices	5
1.3.4. Matriz jacobiana y $P^{(-)}$ -matrices	6
1.4. Matrices SNS y signo determinadas	6
1.4.1. Definiciones y ejemplos	6
1.4.2. Propiedades de las matrices SSD Y WSD	8
2. Aplicación de las P-matrices a las reacciones químicas	11
2.1. Introducción	11
2.2. Algunos conceptos básicos de la química	11
2.3. Sistemas de reacciones químicas	12
2.4. $P^{(-)}$ -matrices y los sistemas de reacción NAC	14
2.5. $P^{(-)}$ -matrices y los sistemas CFSTR	16
2.6. $P^{(-)}$ -matrices y sistemas de acción de masas.	18
2.7. Equilibrios múltiples	22
2.8. Consideraciones computacionales.	22
2.9. Ejemplos	23
2.9.1. Ejemplos de [6]	23
2.9.2. Sistemas que son WSD pero no SSD.	28
2.9.3. Sistema de reacción química como un sistema reversible e irreversible.	29
2.9.4. Reacciones autocatalíticas.	30
Referencias	31

Capítulo 1

Las P -matrices y algunas aplicaciones

1.1. Introducción

Una P -matriz es una matriz cuadrada en la que todos los menores principales son positivos. En este capítulo primero nos centraremos en presentar los conceptos matemáticos importantes que se utilizarán a lo largo del trabajo, así como algunas aplicaciones importantes.

En la sección 1.2, presentaremos notaciones básicas, algunos resultados matriciales y algunos tipos de P -matrices que son muy importantes como las M -matrices. En la sección 1.3, ampliaremos estos conceptos con caracterizaciones de estos tipos de matrices. En la subsección 1.3.1, mencionaremos algunas propiedades importantes de las P -matrices. En la subsección 1.3.2 analizaremos algunas subclases importantes de P -matrices. Comenzaremos con la clase de matrices estrictamente diagonal dominantes con diagonal positiva. Continuaremos con las M -matrices, que contiene a la intersección de la anterior con las Z -matrices. También presentaremos las matrices totalmente positivas que tendrán una aplicación importante en el diseño geométrico asistido por ordenador como se comentará en la subsección 1.3.3. También incluiremos el modelo clásico de Leontief, que tiene su importancia en economía, y un modelo que relaciona las P -matrices con la matriz jacobiana y la inyectividad de dicha matriz, en la subsección 1.3.4, definiendo la inyectividad de la matriz. Para terminar este capítulo, en la sección 1.4, definiremos otros tipos importantes de matrices relacionadas con las P -matrices, que son las matrices signo-no singular y las signo fuertemente y débilmente determinadas en la subsección 1.4.1, y veremos sus propiedades más importantes, en la subsección 1.4.2. Estas matrices jugarán un papel muy importante en el segundo capítulo.

1.2. Algunas notaciones básicas y resultados matriciales

Introducimos algunas notaciones básicas y definiciones que se usarán a lo largo del trabajo, además de algunos resultados matriciales básicos.

Sea $A = (a_{ij})_{1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n}$ una matriz real. Se denota $A(\alpha_1, \dots, \alpha_l | \beta_1, \dots, \beta_l)$ a la **submatriz** de A que usa filas $\alpha_1, \dots, \alpha_l$ y columnas β_1, \dots, β_l . Un **menor** es el determinante de una submatriz cuadrada. Si $A(\alpha | \gamma)$ es una submatriz cuadrada de A (es decir, $|\alpha| = |\gamma|$), entonces $A[\alpha | \gamma]$ será su menor correspondiente; es decir, $A[\alpha | \gamma] = \det(A(\alpha | \gamma))$.

Una **submatriz principal** de A es una submatriz que contiene el mismo conjunto de índices en filas y columnas. Son de la forma $A(\alpha | \alpha)$, que se denota como $A(\alpha)$. Una submatriz principal de la forma $A(1, \dots, k)$ se llama **submatriz principal directora** de orden k . Un **menor principal** de una matriz es el determinante de una submatriz principal. $A[\alpha]$ es el menor principal correspondiente a la matriz $A(\alpha)$. Un **menor principal director** de una matriz es el determinante de una submatriz principal directora.

Una matriz $A = (a_{ij})_{1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n}$ es una **matriz no negativa** si todas sus entradas son no negativas; es decir, si $a_{ij} \geq 0$. Se denota $A \geq 0$. $A = (a_{ij})_{1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n}$ es una **matriz positiva** si todas sus

entradas son estrictamente positivas; es decir, si $a_{ij} > 0$. Se denota $A > 0$.

Veamos ahora las definiciones de Z -matrices, P -matrices y M -matrices:

Definición 1.2.1. Las **Z -matrices** son matrices cuadradas en la que todas sus extradiagonales (elementos fuera de la diagonal) son menores o igual que cero; es decir, $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ tal que $a_{ij} \leq 0 \ \forall i \neq j$.

Pasamos a definir la clase principal de matrices.

Definición 1.2.2. Llamamos **P -matrices** a las matrices cuadradas en las que todos los menores principales son positivos; es decir, $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ tal que $A[\alpha] > 0$. Si $-A$ es una P -matriz, entonces diremos que A es una $P^{(-)}$ -matriz. Estas matrices también se llaman NP matrices.

Dentro de las P -matrices, una subclase muy importante la forman las M -matrices.

Definición 1.2.3. Las **M -matrices** son precisamente aquellas matrices que son Z -matrices y P -matrices; es decir, matrices cuyos elementos fuera de la diagonal son no positivos y todos sus menores principales son positivos. Así, son las matrices $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ tal que $a_{ij} \leq 0 \ \forall i \neq j$ y $A[\alpha] > 0$. Análogamente a las P -matrices, se definen las $M^{(-)}$ -matrices, que son matrices que son $Z^{(-)}$ -matrices y $P^{(-)}$ -matrices.

Una clase que contiene a las P -matrices son las P_0 -matrices, que son todas aquellas matrices cuyos menores principales son no negativos; es decir, $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ tal que $A[\alpha] \geq 0$. Del mismo modo, A es una $P_0^{(-)}$ -matriz si $-A$ es una P_0 -matriz.

Una fórmula que será muy útil en este trabajo relaciona los menores de una matriz producto con los menores de las matrices factores y se llama Fórmula de Cauchy-Binet, véase fórmula (1.13) de [1]. La recordamos a continuación:

Teorema 1.2.4 (Fórmula de Cauchy-Binet). Sea A, B matrices $n \times n$. Entonces:

$$(AB)[\alpha|\beta] = \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, n\} \\ |\gamma| = k}} A[\alpha|\gamma] \cdot A[\gamma|\beta]$$

Terminamos esta sección con el importante teorema de Perron-Frobenius para matrices no negativas, que garantiza la no inyectividad de su valor propio dominante y de su vector propio asociado. Denotaremos con $\rho(A) = \max_{1 \leq i \leq n} |\lambda_i|$ al radio espectral de una matriz cuadrada $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$.

Teorema 1.2.5 (Teorema de Perron-Frobenius). Sea $A_{n \times n}$ con valores propios $\lambda_1, \dots, \lambda_n$. Si $A \geq 0$, entonces $\lambda_1 = \rho(A) \geq 0$ es valor propio de A y se puede tomar como vector propio asociado $X_1 \geq 0$.

1.3. P -matrices y clases de matrices relacionadas

1.3.1. Definiciones y propiedades

Recordamos que las P -matrices son aquellas matrices cuadradas en las que todos los menores principales son positivos. Estas matrices son obviamente no singulares.

El problema de comprobar si una matriz dada es una P -matriz es muy importante, pero es, en general, NP (no polinómico); es decir, el coste computacional de comprobar que es P -matriz no admite expresión polinómica. Destaquemos que las P -matrices juegan un papel muy importante en Programación Lineal. De hecho, caracterizan las clases de matrices para que el llamado problema de complementariedad lineal siempre posea solución única. (véase cap 10 de [2]).

Otra caracterización importante de las P -matrices es que una matriz A es una P -matriz si para cualquier vector no nulo y , existe algún índice i tal que $y_i(Ay)_i > 0$.

1.3.2. Subclases de las P -matrices

Las P -matrices contienen otras clases importantes de matrices, tales como las matrices definidas positivas y las M -matrices no singulares. Estas subclases, con otras que presentaremos en esta sección, juegan un papel muy importante en muchos modelos matemáticos.

Hemos visto que si $-A$ es una P -matriz, entonces diremos que A es una $P^{(-)}$ -matriz. En general, A es una matriz tal que $-A$ pertenece a una clase C , entonces diremos que A pertenece a la clase $C^{(-)}$. Si A es una $P^{(-)}$ -matriz, significa que cada $k \times k$ menor principal de A tiene signo $(-1)^k$.

De ello se deduce inmediatamente que una matriz A es una $P^{(-)}$ -matriz si para cualquier vector no nulo y , existe algún índice i tal que $y_i(Ay)_i < 0$. En otras palabras, una $P^{(-)}$ -matriz lleva cada vector no nulo y fuera del octante en la que se encuentra (como los octantes comparten límites, el vector y puede encontrarse en varios octantes a la vez).

Otra clase importante de matrices, que contiene a las P -matrices, son las P_0 -matrices que son todas aquellas matrices cuyos menores principales son no negativos. Del mismo modo, A es una $P_0^{(-)}$ -matriz si $-A$ es una P_0 -matriz. Como podemos observar, una matriz A es una P_0 -matriz si para cualquier vector no nulo y , existe algún índice i tal que $y_i(Ay)_i \geq 0$. Análogamente, una matriz A es una $P_0^{(-)}$ -matriz si para cualquier vector no nulo y , existe algún índice i tal que $y_i(Ay)_i \leq 0$. Por definición, las matrices P_0 y $P_0^{(-)}$ pueden ser singulares.

Pasamos a introducir y comentar tres subclases importantes de P -matrices: las matrices estrictamente diagonal dominantes con diagonal positiva, las M -matrices y las matrices totalmente positivas no singulares.

Matriz estrictamente diagonal dominantes con diagonal positiva

Definición 1.3.1. Una matriz $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ se llama **estrictamente diagonal dominante por filas**, cuando para todas las filas, el valor absoluto del elemento de la diagonal de esa fila es estrictamente mayor que la suma de los valores absolutos del resto de elementos de esa fila; es decir, si

$$|a_{ii}| > \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{ij}|, \quad \forall i = \{1, \dots, n\}$$

Análogamente, una matriz $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ se llama **estrictamente diagonal dominante por columnas**, cuando para todas las columnas, el valor absoluto del elemento de la entrada diagonal de esa columna es estrictamente mayor que la suma de los valores absolutos del resto de elementos de esa columna. Finalmente, A es estrictamente diagonal dominante si lo es por filas o por columnas.

Veamos que las matrices estrictamente diagonal dominantes tienen determinante positivo.

Teorema 1.3.2. Sea $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ con $a_{ii} > \sum_{j \neq i} |a_{ij}| \quad \forall i = 1, \dots, n$. Entonces, $\det A > 0$.

Demostración. Si construimos los discos de Gerschgorin por filas, están en el semiplano complejo con parte real positiva ya que los centros están en la semirrecta real positiva y los radios son menores que la distancia de los centros al origen: $\operatorname{Re} \lambda_i > 0 \quad i = 1, \dots, n$.

Si $\lambda_i \in \mathbb{R} \Rightarrow \lambda_i > 0$. En caso contrario, son valores propios λ_i y su conjugado $\bar{\lambda}_i$ y se tiene que $\lambda_i \bar{\lambda}_i = (\operatorname{Re} \lambda_i)^2 + (\operatorname{Im} \lambda_i)^2 > 0$. Luego $\det A = \prod_{j=1}^n \lambda_j > 0$. \square

Como consecuencia del resultado anterior obtenemos que las matrices estrictamente diagonal dominantes por filas son P -matrices.

Corolario 1.3.3. Sea $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$ con $a_{ii} > \sum_{j \neq i} |a_{ij}|$ para todo $i = 1, \dots, n$. Entonces, A es P -matriz.

M -matrices

Como ya hemos visto en la sección anterior, las Z -matrices son matrices cuadradas en la que todas sus extradiagonales son menores o igual que cero y las M -matrices son precisamente aquellas matrices que son Z -matrices y P -matrices; es decir, matrices cuyos elementos fuera de la diagonal son no positivos y todos sus menores principales son positivos. Así las M -matrices son de la forma:

$$\begin{bmatrix} a_{11} & -a_{12} & -a_{13} & \cdots & -a_{1n} \\ -a_{21} & a_{22} & -a_{23} & \cdots & -a_{2n} \\ -a_{31} & -a_{32} & a_{33} & \cdots & -a_{3n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -a_{n1} & -a_{n2} & -a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

donde los a_{ij} con $i \neq j$ son no negativos, y los $a_{ii} > 0$ para todo $i = 1, \dots, n$.

Como curiosidad, es interesante saber que hay más de 50 condiciones equivalentes para hablar de M -matrices. (Véase [2]). Algunas de las condiciones equivalentes más importantes se nombran a continuación.

Teorema 1.3.4. *Sea A una Z -matriz $n \times n$. Entonces, son equivalentes:*

1. A es una M -matriz.
2. Todos los menores principales directores de A son positivos.
3. $\operatorname{Re} \lambda > 0$ para todo valor propio λ de A .
4. A es no singular y para cada $x \neq 0$, existe una matriz diagonal positiva D tal que $x^t D x \neq 0$ y $x^t A D x > 0$.
5. A es no singular y $x \neq 0$. Si $y = Ax$, entonces para algún subíndice i se tiene $x_i \neq 0$ y $x_i y_i > 0$.
6. La suma de todos los menores principales $k \times k$ para $k = 1, \dots, n$ de A son positivos.
7. A es no singular y todos los menores principales de A son no negativos.
8. A es no singular y $A + D$ es no singular para cualquier matriz diagonal positiva D .
9. Existe una matriz triangular inferior L y una matriz triangular superior U con las diagonales positivas tal que $A = LU$.
10. Existe A^{-1} y se verifica $A^{-1} \geq 0$.
11. A es monótona; es decir, $Ax \geq 0 \Rightarrow x \geq 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}$.
12. A tiene diagonal positiva y existe una matriz diagonal positiva D tal que AD es estrictamente diagonal dominante.

La definición más habitual de M -matriz en los libros es la de Z -matriz que verifica la equivalencia (10) del teorema anterior; es decir, Z -matrices con inversa no negativa. La equivalencia (12) del teorema anterior muestra que las M -matrices contienen a las Z -matrices estrictamente diagonal dominantes con diagonal positiva, que es una subclase de P -matrices considerada anteriormente. Las M -matrices presentan importantes aplicaciones en sistemas dinámicos, análisis numérico, programación lineal y en economía.

Matrices totalmente positivas

A continuación, vamos a definir dos tipos de matrices que son subclases de las *P*-matrices.

Definición 1.3.5.

Una matriz A es **totalmente positiva** (TP) si todos sus menores son no negativos.

Una matriz A es **estrictamente totalmente positiva** (STP) si todos sus menores son positivos.

El siguiente resultado muestra que las matrices TP no singulares son *P*-matrices. (véase corolario 3.9 de [1]).

Teorema 1.3.6. *Si A es TP no singular. Entonces todos los menores principales son positivos.*

Las matrices TP tienen aplicaciones en campos muy diversos como en la Teoría de Aproximación, Estadística, Combinatoria, Diseño geométrico asistido por ordenador. Véase [1], [5], [3].

El siguiente resultado muestra que, en realidad, basta la positividad de un número reducido para garantizar que una matriz es STP.

Teorema 1.3.7. *Sea A una matriz cuadrada. A es STP si y solo si todos los menores de A que usan columnas iniciales y filas consecutivas son positivos y todos los menores de A que usan filas iniciales y columnas consecutivas son positivos.*

Veamos ahora una caracterización de las matrices totalmente positivas no singulares. Véase [4].

Teorema 1.3.8. *Sea A una matriz cuadrada. Entonces, son equivalentes:*

- (I) A es TP no singular.
- (II) Todos los menores de A que usan columnas iniciales son no negativos, todos los menores que usan filas iniciales son no negativos y todos los menores principales directores son positivos.
- (III) $A = LU$ con L , U triangular inferior y superior respectivamente, no singulares y TP.

1.3.3. Algunos modelos clásicos con *P*-matrices

Las *P*-matrices tienen una gran importancia ya que se usa en muchos modelos matemáticos. Como ilustraremos más adelante, las *P*-matrices tienen una gran importancia en las reacciones químicas. Veamos ahora algunos modelos clásicos donde juegan un importante papel las *P*-matrices.

Modelo de Leontief en economía

El Modelo Input-Output es un modelo económico desarrollado por Wassily Leontief (1905-1999) por el que obtuvo un Premio Nobel en el año 1973. A menudo es denominado como modelo de Leontief. El propósito fundamental del modelo es analizar la interdependencia de los distintos sectores económicos en una economía. En la actualidad es uno de los modelos económicos más empleados en economía.

Veamos una versión simplificada del modelo. Sea $A = (a_{ij})_{1 \leq i, j \leq n}$, $A \geq 0$, donde n es el número de productos, a_{ij} es la cantidad de producto necesario para fabricar una unidad de producto j . Sea p el vector de la producción bruta. Entonces Ap indica la cantidad de cada producto consumida en el proceso productivo. La matriz $A \geq 0$ se llama matriz de consumo, o también conocida como matriz input-output. Hay que ver si se puede satisfacer siempre el vector demanda. Así, dado $y \geq 0$, veamos si $\exists p$ tal que $p - Ap = y$. Observemos que $y = (I - A)p$. La condición necesaria y suficiente para que exista un único $p \geq 0$ (diagnóstico positivo) es que $(I - A)$ sea no singular y además $(I - A)^{-1} \geq 0$. Por el Teorema 1.3.4, esto equivale a que $I - A$ sea una *M*-matriz.

Caractericemos ahora la situación cuando el valor propio dominante $\lambda_1 \geq 0$ y su vector propio asociado $X_1 \geq 0$ cuyas existencias están garantizadas por el teorema 1.2.5 ya que $A \geq 0$. Para saber si se puede satisfacer la demanda, nos fijaremos en el valor propio dominante λ_1 de la matriz A . Tenemos los siguientes casos:

1. Si $\lambda_1 > 1$: diagnóstico negativo. No se satisface la demanda porque no se verifica la condición $(I - A)^{-1} \geq 0$ ya que $(I - A)^{-1}X_1 = (1 - \lambda_1)^{-1}X_1$ y esto contradice que $(I - A)^{-1} \geq 0$.
2. Si $\lambda_1 = 1$: diagnóstico negativo porque no habrá solución única. En este caso tenemos que $I - A$ es singular y por tanto no existe inversa.
3. Si $\lambda_1 < 1$: diagnóstico positivo. Se satisface la demanda ya que $(I - A)^{-1} = I + A + A^2 + \dots$ y se verifica que es no negativo porque todas las matrices A, A^2, \dots lo son.

Modelización geométrica

Una aplicación importante de este tipo de matrices es el diseño geométrico asistido por ordenador (C.A.G.D.). En diseño asistido por ordenador, un polígono de control determina el diseño de una curva. Para que las propiedades de forma de la curva imiten las del polígono de control hace falta que la base del espacio de funciones, tenga todas sus matrices de colocación TP. De ahí deriva la gran importancia de estas matrices en este campo. (véase [5])

1.3.4. Matriz jacobiana y $P^{(-)}$ -matrices

Existen varios resultados que relacionan propiedades de las funciones con la inyectividad, véase [6]. Aunque sabemos que la no singularidad de la matriz jacobiana no implica la inyectividad global de las funciones polinómicas arbitrarias; existe un teorema conocido de Hadamard que afirma que la no singularidad de la jacobiana asegura la inyectividad global, siempre que la función esté bien definida; es decir, la imagen inversa de todo conjunto compacto es compacto. Recientemente, se han establecido condiciones que aseguran cuando una función es globalmente inyectiva.

En cuanto a las P -matrices, existe un resultado que dice que si la matriz jacobiana de una función es una P -matriz (o una $P^{(-)}$ -matriz), esto garantiza la inyectividad de la función en cualquier región rectangular de \mathbb{R}^n . El resultado se puede ampliar a todo \mathbb{R}^n , que también se deduce del hecho geométrico mencionado en la sección anterior, que dice que las $P^{(-)}$ matrices lleva cada vector no nulo y fuera del octante en la que se encuentra. Por lo tanto, para un vector fijo y distinto de cero, cada $P^{(-)}$ matriz debe girar por lo menos un cierto ángulo $\theta > \theta_y > 0$, donde θ_y es la ínfima distancia angular de y a una octante a los que y no pertenece; por lo que para cualquier vector unitario y , y cualquier conjunto de $P^{(-)}$ matrices $A(x)$, se tiene:

$$\sup_x \left\langle y, \frac{A(x)y}{|A(x)y|} \right\rangle < \cos \theta_y < 1$$

Esta condición en la jacobiana garantiza la inyectividad global de la función.

También existe otro resultado que debilita la condición necesaria para la inyectividad: Si la jacobiana de una función es una P_0 -matriz no singular (que se denominada una « P -matriz débil»), este garantiza la inyectividad de la función en cualquier región rectangular de \mathbb{R}^n . Este resultado también es válido para una $P_0^{(-)}$ -matriz.

1.4. Matrices SNS y signo determinadas

1.4.1. Definiciones y ejemplos

Comenzamos con la definición principal de este apartado.

Definición 1.4.1. Una matriz cuadrada es «signo-no singular» (del inglés *sign-nonsingular*, **SNS** de forma abreviada) si el signo de su determinante es distinto de cero y se puede determinar a partir de los signos de sus entradas.

Vamos a ilustrar este concepto con una matriz 2×2 genérica y observaremos que cualquier matriz 2×2 con una sola entrada negativa, positiva, o cero es SNS. Por otra parte, una matriz 2×2 con dos entradas positivas y dos entradas negativas no es SNS. Vamos a desarrollar estos casos de matrices. Sean $a, b, c, d \geq 0$ y A con $\det A \neq 0$. Vamos a considerar las siguientes posibilidades de la única entrada negativa, positiva o nula. Así, tenemos los siguientes casos:

1. La entrada se encuentra en el lugar $(1, 1)$:

$$a) A = \begin{pmatrix} -a & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = -ad - bc < 0$$

$$b) A = \begin{pmatrix} a & -b \\ -c & -d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = -ad - bc < 0$$

$$c) A = \begin{pmatrix} 0 & b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = -bc < 0$$

2. La entrada se encuentra en el lugar $(1, 2)$

$$a) A = \begin{pmatrix} a & -b \\ c & d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = ad + bc > 0$$

$$b) A = \begin{pmatrix} -a & b \\ -c & -d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = ad + bc > 0$$

$$c) A = \begin{pmatrix} a & 0 \\ c & d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = ad > 0$$

3. La entrada se encuentra en el lugar $(2, 1)$:

$$a) A = \begin{pmatrix} a & b \\ -c & d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = ad + bc > 0$$

$$b) A = \begin{pmatrix} -a & -b \\ c & -d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = ad + bc > 0$$

$$c) A = \begin{pmatrix} a & b \\ 0 & d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = ad > 0$$

4. La entrada se encuentra en el lugar $(2, 2)$:

$$a) A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & -d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = -ad - bc < 0$$

$$b) A = \begin{pmatrix} -a & -b \\ -c & d \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = -ad - bc < 0$$

$$c) A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & 0 \end{pmatrix}, \quad 0 \neq |A| = -bc < 0$$

Vemos también que si no se dan estos casos, la matriz no es SNS: Si $A = \begin{pmatrix} a & b \\ -c & -d \end{pmatrix}$, con las entradas $a, b, c, d \geq 0$ y $0 \neq |A| = -ad + bc$. Este determinante ya no tiene determinado el signo. La matriz A no es SNS.

Pasamos a definir otra clase de matrices que usaremos en el siguiente Capítulo.

Definición 1.4.2. Una matriz S (no necesariamente cuadrada) se denomina «signo fuertemente determinada» (del inglés, *strongly sign determined*, **SSD** de forma abreviada) si todas las submatrices cuadradas de S son SNS o singulares.

Dada una matriz S , definimos S_- como la matriz S con todas las entradas positivas reemplazadas por ceros.

Definición 1.4.3. Una matriz S es «débilmente signo determinada» (del inglés, *weakly sign determined*, **WSD** de forma abreviada) si para cada submatriz cuadrada \tilde{S} de S se satisface $\det(\tilde{S})\det(\tilde{S}_-) \geq 0$.

La siguiente definición también será útil posteriormente.

Definición 1.4.4. Una matriz de S determina una «clase cualitativa» de todas las matrices con entradas con el mismo signo de S y se denota como $Q(S)$.

Una matriz es SNS si el signo del determinante es el mismo para cada matriz de su clase cualitativa. Es útil pensar en las $Q(S)$ como una matriz con las entradas consistentes en ceros y las variables de signo constante, y así el $\det(Q(S))$ es un polinomio con estas variables. Si $\det(Q(S))$ es distinto de cero, entonces es una suma de monomios, cada uno de los cuales es positivo o negativo. También tiene sentido para referirse a $\overline{Q(S)}$ como la clausura de $Q(S)$ (considerándolo como un conjunto de matrices), y $\det(\overline{Q(S)})$ es el mismo polinomio que $\det(Q(S))$, con variables que ahora pueden tomar el valor cero.

1.4.2. Propiedades de las matrices SSD Y WSD

Veamos algunos resultados sencillos de matrices SSD Y WSD que son necesarios para algunos argumentos del trabajo. Comencemos con un primer lema de demostración inmediata.

Lema 1.4.5. Si una matriz S es SSD, también lo es $-S$.

En particular, dada cualquier submatriz cuadrada $S(\alpha|\gamma)$ que sea SNS:

$$\text{sign}(\det(-S(\alpha|\gamma))) = (-1)^{|\alpha|} \text{sign}(\det(S(\alpha|\gamma)))$$

Por otro lado, si $S(\alpha|\gamma)$ es singular, entonces también lo es $-S(\alpha|\gamma)$.

Veamos ahora dos lemas que son consecuencias inmediatas que se deducen también de la definición de SSD.

Lema 1.4.6. Cualquier submatriz de una matriz SSD (WSD) es también SSD (WSD).

Lema 1.4.7. Cualquier intercambio de filas y/o columnas en una matriz SSD (WSD) no altera estas propiedades, y lo seguirán siendo.

El resultado que se ve a continuación es una consecuencia trivial de las definiciones y las propiedades de los determinantes.

Lema 1.4.8. Sea S una matriz cuadrada. Tomamos como \tilde{S} la matriz que resulta de multiplicar alguna columna o fila en S por un escalar constante. Entonces, si S es SNS o singular, \tilde{S} también lo será.

El siguiente resultado nos dice que se puede ampliar las matrices de ciertas maneras simples de modo que preserven la propiedad SSD.

Lema 1.4.9. Sea S una matriz SSD. Tomamos como S_{aug} la matriz que resulta de ampliar la matriz S con una sola columna (fila) que es un múltiplo escalar de alguna columna (fila) de S . Entonces S_{aug} es también una matriz SSD.

Demostración. Cualquier submatriz cuadrada de S_{aug} puede ser

1. submatriz de S , en cuyo caso es SNS o singular porque S es SSD.
2. una submatriz cuadrada de S con una columna/fila multiplicada por un escalar, en cuyo caso es SNS o singular por el Lema anterior.
3. tal que contenga tanto la columna/fila original y su múltiplo y por lo tanto es singular.

□

Este resultado no es válido si usamos una matriz WSD, en lugar de una matriz SSD; aunque por definición cualquier submatriz de una matriz WSD es WSD, las matrices ampliadas de una matriz WSD no son necesariamente WSD. Veamos un ejemplo de una matriz que sea WSD, y su matriz ampliada no sea WSD. Sea así, A una matriz y B su matriz ampliada, que tienen la forma:

$$A = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} -2 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

- Veamos que A es WSD: Sea A y su respectiva A_- :

$$A = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad A_- = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Es claro que el determinante de A_- es nulo. Luego se cumple $(\det A) \cdot (\det A_-) \geq 0$, y por tanto A es WSD.

- Veamos que B no es WSD: Sea B y su respectiva B_- :

$$B = \begin{bmatrix} -2 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad B_- = \begin{bmatrix} -2 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

Tomamos la submatriz \tilde{S} de B y su respectiva \tilde{S}_-

$$\tilde{S} = \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_- = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$(\det \tilde{S}) \cdot (\det \tilde{S}_-) = (2 - 1) \cdot (0 - 1) = -1 < 0. \text{ Así } S \text{ no es WSD y por tanto, } B \text{ no es WSD.}$$

El siguiente resultado muestra que el conjunto de matrices WSD contiene el conjunto de matrices SSD.

Lema 1.4.10. Sea S una matriz SNS o una matriz singular y sea S_- la matriz obtenida de S cambiando todas las entradas positivas por 0. Entonces $\det(S) \det(S_-) \geq 0$.

Demostración. Si S es singular, el resultado es trivial. Así, suponemos que S es SNS. Consideramos la familia de matrices $S_p = (1 - p)S + pS_-$ con $p \in [0, 1]$ Por la definición de SNS, si S es SNS, entonces S_p está en la misma clase cualitativa que S para $p \in [0, 1)$. Por la continuidad del determinante, $\det S_-$ tiene el mismo signo que $\det S$ o es singular. □

En este lema se muestra que toda matriz SSD es WSD. Ambas no son equivalentes, sin embargo, veamos un ejemplo de una matriz que no es SNS, pero sí es WSD. Sea la matriz

$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -2 & 1 \end{pmatrix}$$

\tilde{S} no es ni SNS ni singular, pero sí satisface la condición $\det(\tilde{S}) \det(\tilde{S}_-) \geq 0$, luego \tilde{S} es WSD.

Los resultados siguientes son útiles desde el punto de vista algorítmico ya que se puede reducir el esfuerzo computacional involucrado en calcular si una matriz es SSD, WSD o no.

Lema 1.4.11. Sea S una matriz SSD. Sea S_{aug} la matriz de S con una fila/columna que contiene a lo sumo un elemento distinto de cero. Entonces S_{aug} es SSD.

Demostración. Cualquier submatriz cuadrada de S_{aug} es de la forma:

1. una submatriz de S , por lo tanto SNS o singular.
2. un solo elemento y por lo tanto, es trivial que es SNS o singular.
3. una submatriz de S aumentada con una fila/columna adicional que contiene como máximo un elemento distinto de cero. En este caso, el determinante es cero o es el producto de un elemento distinto de cero y el determinante de una submatriz de S , que es SNS o singular.

□

De este resultado se sigue inmediatamente:

Lema 1.4.12. Sea S una matriz que no es SSD. Sea S_{dim} la matriz S eliminando filas/columnas que no contiene más de un elemento distinto de cero. Entonces S_{dim} no es SSD.

Demostración. Supongamos que S_{dim} es SSD. Una submatriz cuadrada de S puede ser:

1. monomial: a lo más con una entrada no nula por fila y colocadas dichas entradas en distintas columnas.
2. una submatriz de S_{dim} .
3. una submatriz de S_{dim} aumentada con filas/columnas que no contengan más de un elemento distinto de cero.

En los dos primeros casos, es trivial que la submatriz cuadrada es SNS o singular. El tercer caso se sigue de la aplicación reiterada del Lema 1.4.11. En consecuencia, S será SSD que contradice la hipótesis y se prueba el resultado. □

El lema 1.4.12 reduce el esfuerzo computacional de la comprobación de si una matriz es SSD, porque permite eliminar las filas de S que contiene un solo elemento.

El resultado anterior también se extiende a las matrices WSD, como veremos en el Capítulo 2 en el lema 2.6.5 porque lo aplicaremos en el caso de las reacciones químicas. Esto reducirá el esfuerzo computacional implicado en comprobar si una matriz para la que se ha demostrado no ser SSD, es WSD.

Capítulo 2

Aplicación de las P-matrices a las reacciones químicas

2.1. Introducción

En este segundo capítulo, vamos a estudiar una aplicación de las P -matrices a los sistemas de reacciones químicas y sistemas derivados de las reacciones químicas. Desarrollamos un modelo presentado en [7], teniendo en cuenta otro relacionado y dado en [6]. Primero se verán, en la sección 2.2, algunas notaciones importantes y en la sección 2.3, se expone la definición de sistema de reacción química. También veremos la relación de las P -matrices con algunos tipos de reacciones químicas, como son los sistemas de reacción NAC, en la sección 2.4, los sistemas CFSTR, en la sección 2.5, y los sistemas de acción de masas, en la sección 2.6. Nos centraremos en mostrar algunos teoremas muy importantes en la química que nos servirán para relacionar las matrices asociadas a un sistema de reacción química, con los conceptos matemáticos mencionados en el Capítulo anterior. En la sección 2.7, nos centraremos en explicar diferentes formas de analizar si una reacción química admite equilibrios múltiples o se pueden descartar, y veremos la importancia de las matemáticas en las reacciones químicas. En la sección 2.8 se nombrará algunas consideraciones computacionales con el fin de reducir el esfuerzo computacional. Para terminar el capítulo y el trabajo, en la sección 2.9, se verán algunos ejemplos que servirán para entender los conceptos y teoremas explicados a lo largo del capítulo.

2.2. Algunos conceptos básicos de la química

Vamos a definir algunos conceptos elementales de química que se utilizarán.

Definición 2.2.1. Una *sustancia* es un material homogéneo constituido por un solo componente y con las mismas propiedades intensivas en todos sus puntos.

Algunos ejemplos de sustancias son la sal, azúcar, agua. En cambio, si tenemos un sistema formado por sal y agua, estaremos en presencia de dos sustancias y su composición puede ser variable, al gusto de cada uno. A cada una de las sustancias que forman los sistemas le llamamos componente.

Definición 2.2.2. Un *reactivo o reactante* es, en química, toda sustancia que interactúa con otra en una reacción química y que da lugar a otras sustancias de propiedades, características y conformación distinta, denominadas productos de reacción o simplemente productos.

Definición 2.2.3. Una *reacción química* es todo proceso termodinámico en el cual una o más sustancias (llamadas reactantes), por efecto de un factor energético, se transforman, cambiando su estructura molecular y sus enlaces, en otras sustancias llamadas productos. Esas sustancias pueden ser elementos o compuestos. A la representación simbólica de las reacciones químicas se les llama ecuaciones químicas.

Los productos obtenidos a partir de ciertos tipos de reactivos dependen de las condiciones bajo las que se da la reacción química. No obstante, tras un estudio cuidadoso se comprueba que, aunque los productos pueden variar según cambien las condiciones, determinadas cantidades permanecen constantes en cualquier reacción química. Estas cantidades constantes, las magnitudes conservadas, incluyen el número de cada tipo de átomo presente, la carga eléctrica y la masa total.

Definición 2.2.4. La **concentración de los reactivos** es la proporción o relación que hay de los reactivos de la sustancia química.

Definición 2.2.5. Se define la **velocidad de reacción**, como la cantidad de reactivo que se consume, o la de producto que se forma, por unidad de volumen en la unidad de tiempo.

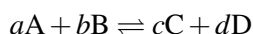
En las reacciones químicas simples, sólo la concentración de los reactivos afecta la velocidad de reacción junto con la temperatura, pero en reacciones químicas más complejas la velocidad también puede depender de la concentración de uno o más productos. La presencia de un catalizador también afecta la velocidad de reacción química; en este caso puede aumentar su velocidad.

Definición 2.2.6. Una **matriz estequiométrica** S $n \times m$ es una matriz donde n es el número de especies químicas y m el número de reacciones químicas. Una especie química puede definirse como un conjunto de entidades moleculares químicamente idénticas.

Definición 2.2.7. El **sustrato** es una especie química que se considera, de forma explícita, objeto de la acción de otros reactivos.

Definición 2.2.8. Se llama **reacción química reversible** a la reacción química en la cual los productos de la reacción vuelven a combinarse para generar los reactivos.

Este tipo de reacción química se representa con una doble flecha, donde la flecha indica el sentido de la reacción. Esta ecuación representa una reacción química directa (hacia la derecha) que ocurre simultáneamente con una reacción química inversa (hacia la izquierda):



donde a, b, c, d representan el número de moles relativos de los reactivos A, B y de los productos C, D respectivamente y se los llama coeficientes estequiométricos.

Definición 2.2.9. Una **reacción química irreversible** es una reacción química que ocurre prácticamente en un solo sentido. En este tipo de reacciones, la velocidad de la reacción inversa es despreciable respecto de la velocidad de la reacción directa. Y en algunas reacciones prácticamente nula.

2.3. Sistemas de reacciones químicas

Una vez definidos los conceptos de la sección anterior, veamos la definición de sistemas de reacciones químicas.

Definición 2.3.1. Un **sistema de reacción química** en la que n reactantes participan en m reacciones tiene una dinámica determinada por la ecuación diferencial ordinaria:

$$\dot{x} = Sv(x) \tag{2.1}$$

donde:

$x = [x_1, \dots, x_n]^T$ es un n vector no negativo de las concentraciones de reactivos.

$v = [v_1, \dots, v_m]$ es el m vector de las velocidades de reacción.

y S es la matriz estequiométrica $n \times m$.

La ecuación define un sistema dinámico en \mathbb{R}_+^n (el octante no negativo en \mathbb{R}^n). Las entradas en S son constantes (normalmente, números enteros) donde $|S_{ij}|$ describe cuántas moléculas del sustrato i están en la reacción química j . El signo de S_{ij} refleja una elección arbitraria de la dirección de la reacción química, sin que ello implique la reversibilidad o irreversibilidad.

Por lo general, se asume que los sustratos se producen sólo en un lado de la reacción química:

- Si $S_{ij} < 0$, diremos que el sustrato i ocurre en el "lado izquierdo" de la reacción química j .
- Si $S_{ij} > 0$, diremos que el sustrato i ocurre en el "lado derecho" de la reacción química j .

La ecuación (2.1) sirve para representar tanto un sistema cerrado de reacción química (donde no hay entrada o salida de los reactivos) o un sistema abierto de reacción química. Para un sistema abierto, se permite que algunas de las reacciones químicas no tengan «lado izquierdo» o «lado derecho». Nos referiremos a las reacciones químicas que no implican ninguna entrada o salida como reacciones «reales».

S describe una aplicación lineal entre las tasas de reacción y las derivadas temporales de las concentraciones, y cualquier estado de equilibrio de la ecuación diferencial debe corresponder a las velocidades de reacción que están en el núcleo. Por lo tanto, un núcleo no trivial significa que hay estados de equilibrio que corresponden a las velocidades de reacción distintas de cero.

Definición 2.3.2. La matriz $V(x)$, que es $m \times n$, definida por $V_{ij}(x) = \frac{\partial v_j}{\partial x_i}$ describe la dependencia de las velocidades de reacción en las concentraciones. Por notación, escribiremos V , en vez de $V(x)$. La matriz jacobiana de la ecuación diferencial (2.1) se denota por SV y corresponde al producto de dichas matrices.

Veamos cómo podemos simplificar la clase de reacción química un poco.

Definición 2.3.3. Llamamos **sistema de reacción no autocatalítica (NAC)** si la matriz estequiométrica S y la matriz V^T tienen estructuras de signos opuestos en el sentido siguiente:

$$\begin{aligned} S_{ij}V_{ji} &\leq 0 \quad \forall i, j \\ &\text{y} \\ S_{ij} = 0 &\Rightarrow V_{ji} = 0 \end{aligned}$$

Estas suposiciones son muy generales; significan que si un sustrato se agota (o se crea) en una reacción química, entonces se incrementa la concentración de este sustrato, y todos los demás se mantienen constantes, y no puede causar que la velocidad de reacción disminuya (o aumente). Además, si un sustrato no participa en una reacción química, no puede influir en la velocidad de reacción. Como permitimos que $S_{ij}V_{ji} = 0$, incluso cuando $S_{ij} \neq 0$, entonces las reacciones irreversibles se permiten de forma implícita en esta definición.

Nosotros supondremos que el sistema NAC es válido para los sistemas de acción de masas siempre que un reactivo se produzca sólo en un lado de la reacción química. A veces no es necesario tener en cuenta esta condición; por ejemplo, en reacciones químicas del tipo $A + B \rightleftharpoons 2A$ donde quizás un pequeño flujo de la concentración de A pasa hacia la derecha, mientras que para grandes concentraciones pasa a la izquierda. En la práctica, este tipo de reacciones químicas normalmente representan la fusión de varias reacciones NAC. Por ejemplo, el sistema anterior en realidad podría representar $A + B \rightleftharpoons C$, $C \rightleftharpoons 2A$, donde C es un intermedio complejo de corta duración. Si una reacción química se puede reescribir de esta manera, entonces es susceptible al análisis que presentamos.

La suposición de que una reacción química es NAC significa que cada sustrato interactúa con las reacciones químicas en las que participa de la siguiente manera:

- Si se genera en la reacción química, entonces se inhibe la reacción química.
- Si se utiliza en la reacción química, entonces se activa la reacción química.

La mayoría de los resultados de este trabajo son independientes de las formas funcionales elegidas para la dinámica de reacción química, además de lo descrito anteriormente sobre la suposición de que las reacciones químicas son NAC. Sin embargo, algunos de los resultados que motivaron son los de Craciun y Feinberg, véase [6] sobre la posibilidad de equilibrios múltiples en sistemas de acción de masas, y las técnicas que presentan para deducir la ausencia de equilibrios múltiples de la estructura de la red de reacción química, véase [8].

Puesto que hemos incluido los sistemas de acción de masas en algunos resultados, vamos a definirlo.

Definición 2.3.4. Sea Γ_j el conjunto de índices de los reactivos en el lado izquierdo de la reacción química j -ésima, y sea ρ_j el conjunto de índices de los reactivos en el lado derecho de la reacción química j -ésima. Además, sea L_{ij} el número de moléculas del sustrato i que se producen en el lado izquierdo de la reacción química j -ésima, y sea R_{ij} el número de moléculas del sustrato i que se producen en el lado derecho de la reacción química j -ésima. Entonces, para un **sistema de acción de masas**, la velocidad de reacción v_j para la reacción química j -ésima viene dada por:

$$v_j = k_j \prod_{i \in \Gamma_j} x_i^{L_{ij}} - k_{-j} \prod_{i \in \rho_j} x_i^{R_{ij}}$$

donde k_j y k_{-j} son constantes no negativas, conocidas como las constantes de velocidad hacia delante y hacia atrás para la reacción química j -ésima.

Cuando la reacción es NAC, esta fórmula puede ser reescrita en términos de entradas de la matriz estequiométrica como:

$$v_j = k_j \prod_{i \in \Gamma_j} x_i^{-S_{ij}} - k_{-j} \prod_{i \in \rho_j} x_i^{S_{ij}}$$

Así, podemos escribir una sola reacción química reversible como dos reacciones químicas irreversibles.

2.4. $P^{(-)}$ -matrices y los sistemas de reacción NAC

En este apartado vamos a estudiar la relación entre las $P^{(-)}$ -matrices y los sistemas de reacción química dados por la ecuación diferencial (2.1).

Veremos un resultado con unas condiciones suficientes para la matriz estequiométrica S , que asegura que la matriz jacobiana será una $P_0^{(-)}$ -matriz, condición de interés en las aplicaciones químicas. Esta condición suficiente puede ser también una condición necesaria.

Recordamos primero que una matriz de S determina una «clase cualitativa» de todas las matrices con entradas con el mismo signo de S y se denota como $Q(S)$. Una matriz es SNS si el signo del determinante es el mismo para cada matriz de su clase cualitativa. Es útil pensar en las $Q(S)$ como una matriz con las entradas consistentes en ceros y las variables de signo constante, y así el $\det(Q(S))$ es un polinomio con estas variables. Si $\det(Q(S))$ es distinto de cero, entonces es una suma de monomios, cada uno de los cuales es positivo o negativo. También tiene sentido para referirse a $Q(S)$ como la clausura de $Q(S)$ (considerándolo como un conjunto de matrices), y $\det(Q(S))$ es el mismo polinomio que $\det(Q(S))$, con variables que ahora pueden tomar el valor cero. En esta terminología, un sistema de reacción es NAC si $V \in \overline{Q(-S^T)}$.

Para las demostraciones que siguen en este apartado, es conveniente establecer las convenciones de notación siguientes.

- Con la matriz S nos referiremos a una matriz estequiométrica.
- Como estamos interesados en las matrices NAC, los sistemas de reacción química de esta sección, dada una matriz de S , es útil usar V para referirnos a la clausura de toda la clase $\overline{Q(-S^T)}$.

- Del mismo modo, con $V[\gamma|\alpha]$ nos referiremos al $\det(\overline{Q(-S(\alpha|\gamma))})$.
- Si nos referimos a una «elección de V » serán unas matrices particulares en $Q(-S^T)$.
- Los objetos definidos como productos tendrán el significado apropiado, por ejemplo, un objeto de la forma $S[\alpha|\gamma]V[\gamma|\alpha]$ es de nuevo un polinomio.

Ahora podemos presentar nuestro primer teorema importante de este capítulo.

Teorema 2.4.1. *Si la matriz estequiométrica S de un sistema de reacción NAC es SSD, entonces la jacobiana $J := SV$ es una P_0^- -matriz.*

Demostración. Veamos que SV es una P_0^- -matriz. Recordamos que una matriz A es P_0^- -matriz si $-A$ tiene todos sus menores principales no negativos.

Sea $J[\alpha]$ el menor principal de J que corresponde a la submatriz con filas y columnas $\alpha \subset \{1, \dots, n\}$. Por la fórmula de Cauchy-Binet, véase (1.2.4), tenemos

$$J[\alpha] = (SV)[\alpha] = \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\gamma| = |\alpha|}} S[\alpha|\gamma]V[\gamma|\alpha] \quad (2.2)$$

Como el sistema de reacción es NAC (S y V^T estructuras de signos opuestas) y S es SSD ($\det S \neq 0$ y se puede determinar por los signos de las entradas). Por ser S una matriz SSD, para cada γ , puede ser que $J[\alpha|\gamma] = 0$ o bien que $S(\alpha, \gamma)$ es SNS.

Si $S(\alpha, \gamma)$ es SNS, como S y V^T tienen estructuras de signos opuestos, deducimos por (1.4.5) que

$$\text{sign}(V[\gamma|\alpha]) = (-1)^{|\alpha|} \text{sign}(S[\alpha|\gamma])$$

Así, $J[\alpha]$ es el sumatorio de términos 2.2, cada uno de los cuales es o bien 0 ($S[\alpha, \gamma] = 0$) o bien de signo $(-1)^{|\alpha|}$.

$$\text{sign}(S[\alpha|\gamma]) \cdot \text{sign}(V[\gamma|\alpha]) = \text{sign}S[\alpha|\gamma] \cdot (-1)^{|\alpha|} \cdot \text{sign}S[\alpha|\gamma] = (-1)^{|\alpha|}$$

Por tanto, ó $J[\alpha] = 0$ o tiene signo $\text{sign}(J[\alpha]) = (-1)^{|\alpha|}$ ya que todos los coeficientes tienen el mismo signo. En consecuencia, SV es una P_0^- -matriz. \square

Una pregunta natural que surge es si existe algún tipo de condición más débil en la matriz estequiométrica que asegure la existencia de la jacobiana $P_0^{(-)}$. El siguiente resultado da una respuesta negativa.

Teorema 2.4.2. *Supongamos que la matriz estequiométrica S de un sistema NAC no es SSD. Entonces, existe alguna matriz V para la cual la matriz SV no es una $P_0^{(-)}$ -matriz.*

Demostración. Como S no es SSD, hay conjuntos $\alpha_0 \subset \{1, \dots, n\}$, $\gamma_0 \subset \{1, \dots, n\}$ con $|\alpha_0| = |\gamma_0|$ tal que $S(\alpha_0|\gamma_0)$ no es ni SNS ni singular. Tenemos de nuevo por la fórmula de Cauchy-Binet, véase (1.2.4)

$$J[\alpha_0] = \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\gamma| = |\alpha_0|}} S[\alpha_0|\gamma]V[\gamma|\alpha_0]$$

Como $S(\alpha_0|\gamma_0)$ no es SNS y por ser un sistema NAC, S y V^T tienen estructuras de signos opuestas. $V[\gamma_0|\alpha_0]$ contiene términos positivos y negativos. $V[\gamma_0|\alpha_0]$ tiene un término t tal que $S[\alpha_0|\gamma_0]t$ tiene signo «equivocado» $(-1)^{|\alpha_0|+1}$ (con objeto de que SV pudiera ser $P_0^{(-)}$ -matriz).

Pero t es solo un término del determinante de una submatriz de V ; es decir, un producto de las entradas de V . Cambiamos todas las entradas de V que no figura en t por 0. Como los determinantes son polinomios homogéneos en las entradas de una matriz, y puesto que no hay ninguna entrada con exponente superior a 1, todos los términos de $J[\alpha_0]$ diferentes de $S[\alpha_0|\gamma_0]t$ son nulos. Así $J[\alpha_0] = S[\alpha_0|\gamma_0]$ que tiene signo $(-1)^{|\alpha_0|+1}$. Por lo tanto, $J := SV$ no es una $P_0^{(-)}$ -matriz.

Por continuidad, como el conjunto de matrices que no son $P_0^{(-)}$ -matrices son un conjunto abierto, ampliando el resultado, el argumento sigue siendo válido si las entradas en V que no figura en t son suficientemente pequeñas, aunque no sean cero. \square

Podemos unir los dos resultados anteriores, como el siguiente corolario.

Corolario 2.4.3. *Sea A una matriz $n \times m$. Entonces A es SSD si AB es una P_0 -matriz para cada matriz B $m \times n$ que satisface $A_{ij}B_{ji} \geq 0$ y $A_{ij} = 0 \Rightarrow B_{ji} = 0$.*

Demostración. La demostración es inmediata a partir de los dos resultados anteriores. \square

Aunque hasta ahora nos hemos centrado en $P_0^{(-)}$ -matrices, de estos resultados y de sus demostraciones se puede deducir dos proposiciones, que se enunciarán sin demostración:

Proposición 2.4.4. *Sea S matriz SSD tal que para cada $\alpha = \{1, \dots, n\}$, hay algún γ tal que $S[\alpha|\gamma]$ y $V[\gamma|\alpha]$ son ambos determinantes distintos de cero, entonces J es una $P_0^{(-)}$ -matriz no singular.*

Proposición 2.4.5. *Para cada α , existe algún γ tal que $S[\alpha|\gamma]$ y $V[\gamma|\alpha]$ que son ambos distinto de cero, entonces J es una $P^{(-)}$ -matriz.*

Estas dos proposiciones enunciadas surgen a menudo en la práctica debido a que hay procesos de entrada y salida que contribuyen a los términos en la diagonal de SV .

Corolario 2.4.6. *Si una matriz estequiométrica S no es SSD, entonces hay algún submatriz cuadrada $S(\alpha|\gamma)$ tal que $\det(Q(S(\alpha|\gamma)))$ y por tanto $V[\gamma|\alpha]$ tienen un elemento positivo y uno negativo.*

2.5. $P^{(-)}$ -matrices y los sistemas CFSTR

Veamos ahora un tipo particular de sistemas de reacciones químicas llamados CFSTR.

Definición 2.5.1. *El reactor de tanque agitado continuo (CSTR) consta de un tanque con una agitación casi perfecta, en el que hay un flujo continuo de materiales reaccionantes y desde el cual sale continuamente el material que ha reaccionado (material producido). El propósito de lograr una buena agitación es lograr que en el interior del tanque se produzca una buena mezcla de los materiales, con el fin de asegurar que todo el volumen del recipiente se utilice para llevar cabo la reacción química, y que no existan o queden espacios muertos. Un sistema CFSTR se puede escribir como*

$$\dot{x} = q(x_{in} - x) + Sv(x)$$

donde:

S se refiere a la matriz estequiométrica de las «verdaderas» reacciones en un CFSTR (excluyendo los procesos de entrada y de salida)

q es un escalar positivo que representa la tasa de flujo a través del reactor

x_{in} es un vector no negativo que representa la concentración de «alimentación».

Volviendo a los lemas de la sección anterior, en el flujo continuo de reactores agitados (CFSTRs) como se presenta en [6] tiene propiedades que aseguran que para la tasa de flujo distinto de cero, cualquier matriz jacobiana es una $P^{(-)}$ -matriz.

A partir de la definición de sistema CFSTR, se puede sacar conclusiones sobre este tipo de sistemas. Veamos el siguiente resultado.

Teorema 2.5.2. *Supongamos que todas las reacciones químicas en un sistema CFSTR son NAC. Si la matriz estequiométrica S es SSD, entonces la jacobiana del sistema es una $P^{(-)}$ -matriz.*

Demostración. La matriz total estequiométrica S_f de un sistema CFSTR se puede escribir en bloques de la forma:

$$S_f = [S] - I_n$$

donde S es la matriz de las reacciones químicas verdaderas e I_n es la matriz unidad $n \times n$.

Análogamente, definimos V_f como:

$$V_f = \left[\frac{V}{qI_n} \right]$$

La matriz jacobiana del sistema es

$$J \equiv S_f V_f = -qI_n + SV$$

Como las reacciones son NAC y S es SSD, por el Teorema 2.4.1, SV es una $P_0^{(-)}$ -matriz.

Por una caracterización de P -matrices, una matriz A es una $P_0^{(-)}$ -matriz si para cualquier vector no nulo y existe algún índice i tal que $y_i(Ay)_i \geq 0$, y del mismo modo se trata de una P -matriz si para cualquier vector no nulo y existe algún índice i tal que $y_i(Ay)_i > 0$. Así la suma de cualquier $P_0^{(-)}$ -matriz más una matriz diagonal negativa es una $P^{(-)}$ -matriz. Por tanto, J es una $P^{(-)}$ -matriz. \square

Para los sistemas CFSTR, el resultado presentado en el Teorema 2.4.2 se puede fortalecer en el siguiente sentido: Si la matriz estequiométrica de las reacciones químicas verdaderas en un sistema CFSTR no es SSD, y por lo tanto la matriz jacobiana puede dejar de ser una $P^{(-)}$ -matriz, entonces la matriz puede ser singular.

Teorema 2.5.3. *Supongamos que todas las reacciones químicas en un sistema CFSTR son NAC, y que la matriz estequiométrica de las reacciones químicas verdaderas, S , no es SSD. Entonces, existe alguna matriz V para la cual el $\det(J)$ tiene signo $(-1)^{n+1}$ (y, por tanto, no puede ser $P^{(-)}$ -matriz).*

Demostración. El resultado es válido cuando haya un término de signo «erróneo» en la expansión del determinante, y este término domine a todos los demás términos.

Como en la demostración del Teorema 2.4.2, cuando S no es SSD, esto implica la existencia de conjuntos $\alpha_o \subset \{1, \dots, n\}, \gamma_o \subset \{1, \dots, m\}$ con $|\alpha_o| = |\gamma_o|$ tal que $V[\gamma_o|\alpha_o]$ contiene un término t tales que $S[\alpha_o|\gamma_o]t$ tiene signo $(-1)^{|\alpha_o|+1}$.

Sea S_f y V_f definidas como en la demostración del Teorema 2.5.2:

$$S_f = [S] - I_n; \quad V_f = \left[\frac{V}{qI_n} \right]; \quad J \equiv S_f V_f = -qI + SV$$

La estructura de S_f y V_f significa que hay un término en $\det(S_f V_f)$ de la forma $(-q)^{n-|\alpha_o|} S[\alpha_o|\gamma_o]t$, que es de signo $(-1)^{n+1}$. Como el determinante de cualquier submatriz de V_f es un polinomio homogéneo en las entradas de V_f , y no hay ninguna entrada de V que pueda aparecer más de una vez en cualquier término, suponiendo que todas las entradas de V distintas de las que se producen en t sea cero garantiza que

$$\det(S_f V_f) = (-q)^{n-|\alpha_o|} S[\alpha_o|\gamma_o]t + \text{términos de orden superior en } q.$$

Eligiendo cualquier valor fijado para las entradas en t , entonces para q suficientemente pequeño, el término de orden más bajo $(-q)^{n-|\alpha_o|} S[\alpha_o|\gamma_o]t$ es el término dominante en esta expresión, y por lo tanto, $\det(S_f V_f)$ tiene signo $(-1)^{n+1}$. Como en la demostración del Teorema 2.4.2, por continuidad, el resultado es cierto para entradas pequeñas y no nulas de V_f . \square

Este último teorema es más importante de lo que puede parecer a primera vista porque de él se puede deducir una consecuencia muy importante.

Teorema 2.5.4. *Para un sistema CFSTR que tiene matriz jacobiana no singular (para todas las entradas de V) es equivalente a la inyectividad del sistema.*

El teorema anterior implica que al comprobar si un sistema es necesariamente inyectivo, en lugar de comprobar si S es SSD, se puede comprobar si todas las submatrices $n \times n$ de S_f son SNS o singular. Aunque a primera vista, la segunda parece más fácil, los dos problemas son equivalentes porque el cálculo de los factores determinantes de todas las submatrices $n \times n$ de S_f requiere el cálculo de los factores determinantes de los submatrices cuadradas de S .

2.6. $P^{(-)}$ -matrices y sistemas de acción de masas.

En esta sección presentamos algunos resultados sobre los sistemas de acción de masas. Es posible demostrar resultados más sólidos acerca de los sistemas de acción de masas que de los sistemas de reacción química arbitrarios porque la matriz V tiene una estructura adicional más allá de su estructura de signo. Nuestra preocupación ahora es la cuestión de cuándo un sistema de reacciones químicas, como resultado de su estructura combinada con la suposición de la dinámica de la acción de masas, genera una matriz jacobiana $P_0^{(-)}$ (o, en el caso de los sistemas CFSTR, una $P^{(-)}$ -matriz jacobiana).

Si un sustrato nunca se produce en ambos lados de cualquier reacción química, entonces la forma de acción de masas garantiza que todas las reacciones químicas son NAC, por lo que si la matriz estequiométrica S es SSD, esto asegurará que la matriz jacobiana es $P_0^{(-)}$. Mostramos, sin embargo, que en el caso de los sistemas de acción de masas es posible debilitar la condición de que S debe ser SSD y aún así obtener una matriz jacobiana $P_0^{(-)}$.

Se puede demostrar fácilmente que los sistemas de acción de masas son **inyectivos** si sus matrices jacobianas son no singulares para todos los valores positivos de las constantes de velocidad y las concentraciones, véase [6]. Sin embargo, por ahora, nosotros somos incapaces de hacer afirmaciones sobre la inyectividad de reacciones autocatalíticas utilizando nuestras técnicas debido a que la matriz estequiométrica «pierde información» acerca de las reacciones químicas que tienen el mismo sustrato en ambos lados de la ecuación -que codifica sólo la producción neta o la pérdida de un sustrato en una reacción química, en lugar de las cantidades absolutas de cada lado de una reacción química.

Para formular los resultados a seguir necesitamos tener en cuenta que cualquier sistema de acción de masas se puede escribir como un sistema de reacciones químicas irreversibles considerando cualquier reacción química reversible como dos reacciones químicas irreversibles. Por el Lema 1.4.9 del capítulo anterior, reescribir el sistema de esta manera no afecta a si la matriz estequiométrica es SSD.

Los resultados de esa sección muestran que la elección de la forma de ordenar el conjunto de sustratos o reacciones químicas no afecta si la matriz estequiométrica es WSD o no. Sin embargo, como veremos más adelante, para la elección al representar una reacción reversible como dos irreversibles puede afectar si la matriz estequiométrica es WSD o no.

Ahora podemos reformular el Teorema 2.4.1 para sistemas de acción de masas.

Teorema 2.6.1. *Consideramos la matriz estequiométrica S de un sistema de reacción de acción de masas NAC escrito como un sistema de reacciones químicas irreversibles. Si S es WSD, entonces la matriz jacobiana $J := SV$ es una $P_0^{(-)}$ -matriz.*

Demostración. La velocidad de reacción para la i -ésima reacción es de la forma

$$v_i = k_i \prod_{j \in \Gamma_i} x_j^{-S_{ji}}$$

donde k_i es la constante de velocidad para la reacción química i -ésima y Γ_i es el conjunto de índices de los reactivos en el lado izquierdo de la i -ésima reacción.

Las entradas de V son de la forma

$$V_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \begin{cases} k_i \prod_{j \in \Gamma_i} x_j^{-S_{ji}-1} = \frac{-S_{ji}}{x_j} v_i & \text{si } j \in \Gamma_i \\ 0 & \text{si } j \notin \Gamma_i \end{cases}$$

Definimos S_- como la matriz S con todas las entradas positivas reemplazadas por ceros. Además, sea D_x la matriz diagonal positiva $n \times n$ con entradas $\frac{1}{x_j}$ en la diagonal (definida cuando $x_j > 0$ para todo j). Y sea D_v la matriz diagonal positiva $m \times m$ con entradas v_i en la diagonal. Con esta notación, la matriz V puede ser escrita como

$$V = -D_v S_-^T D_x$$

(está definida solo cuando todos los $x_j > 0$).

Consideramos un menor arbitrario de V , $V[\gamma|\alpha]$ con $\alpha \subset \{1, \dots, n\}$ y $\gamma \subset \{1, \dots, m\}$, y $|\alpha| = |\gamma|$.

Aplicando la fórmula de Cauchy-Binet, véase (1.2.4), y el hecho de que sólo los menores principales de una matriz diagonal son distintos de cero:

$$V[\gamma|\alpha] = (-1)^{|\alpha|} D_v[\gamma] S_-^T[\gamma|\alpha] D_x[\alpha]$$

Así, un menor de la matriz jacobiana toma la forma

$$\begin{aligned} J[\alpha] &= (SV)[\alpha] \stackrel{C-B}{=} \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\alpha| = |\gamma|}} S[\alpha|\gamma] V[\gamma|\alpha] \stackrel{V[\gamma|\alpha]}{=} (-1)^{|\alpha|} \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\alpha| = |\gamma|}} S[\alpha|\gamma] D_v[\gamma] S_-^T[\gamma|\alpha] D_x[\alpha] = \\ &= \stackrel{S_-^T[\gamma|\alpha] = S_-[\alpha|\gamma]}{=} (-1)^{|\alpha|} D_x[\alpha] \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\alpha| = |\gamma|}} S[\alpha|\gamma] S_-[\alpha|\gamma] D_v[\gamma] \end{aligned}$$

Como D_x y D_v son matrices diagonales positivas, $D_x[\alpha]$ y $D_v[\gamma]$ son positivas. Así, $J[\alpha]$ tiene signo $(-1)^{|\alpha|}$ o es cero, si $S[\alpha|\gamma]$ y $S_-[\alpha|\gamma]$ tienen el mismo signo (o uno de ellos es cero).

Por lo visto anteriormente, si S es WSD, entonces la matriz jacobiana de un sistema de acción de masas es una $P_0^{(-)}$ -matriz en el interior del octante positivo. Sin embargo, el conjunto de $P_0^{(-)}$ -matrices es cerrado, y como la matriz jacobiana depende con continuidad de los valores de x_i , la matriz debe ser $P_0^{(-)}$. \square

El siguiente corolario es inmediato.

Corolario 2.6.2. *Supongamos que todas las reacciones químicas de un sistema CFSTR son reacciones de acción de masas NAC. Si la matriz estequiométrica S del sistema escrito como un conjunto de reacciones químicas irreversibles es WSD, entonces la matriz jacobiana del sistema es una $P^{(-)}$ -matriz.*

Demostración. La demostración es análoga a la del Teorema 2.5.2: una $P_0^{(-)}$ -matriz más una matriz diagonal negativa es una $P^{(-)}$ -matriz. \square

Hay una especie de inverso del Teorema 2.6.1 que demuestra que la condición de ser WSD es necesaria para garantizar que la matriz jacobiana de un sistema de acción de masas será una $P_0^{(-)}$ -matriz.

Teorema 2.6.3. *Supongamos que la matriz estequiométrica S de un sistema de acción de masas NAC escrito como un conjunto de reacciones químicas irreversibles no es WSD. Entonces existe una elección de las constantes de velocidad k_i para las cuales $J := SV$ no es una $P_0^{(-)}$ -matriz.*

Demostración. Si S no es WSD, entonces $S[\alpha_0|\gamma_0]S_-[\alpha_0|\gamma_0] < 0$ para algún $\alpha_0 \subset \{1, \dots, n\}$, $\gamma_0 \subset \{1, \dots, m\}$ con $|\alpha_0| = |\gamma_0|$. Tenemos así

$$J[\alpha_0] = (-1)^{|\alpha_0|} D_x[\alpha_0] \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\gamma| = |\alpha_0|}} S[\alpha_0|\gamma] S_-[\alpha_0|\gamma] D_v[\gamma]$$

Como $D_v[\gamma] = \prod_{j \in \gamma} v_j$, eligiendo $k_j = 0$ para todo $j \notin \gamma_0$ y $k_j \neq 0$ para todo $j \in \gamma_0$, implica que $D_v[\gamma] = 0$ para $\gamma \not\subseteq \gamma_0$. Así, con estas elección

$$J[\alpha_0] = (-1)^{|\alpha_0|} D_x[\alpha_0] S[\alpha_0|\gamma_0] S_-[\alpha_0|\gamma_0] D_v[\gamma_0]$$

que tiene signo $(-1)^{|\alpha_0|+1}$ en el interior del octante positivo. Por continuidad, $J[\alpha_0]$ sigue teniendo signo $(-1)^{|\alpha_0|+1}$ en alguna región del ortante positivo cuando k_j , $j \notin \gamma_0$, es pequeño, pero distinto de cero. \square

Para los sistemas de acción de masas, la condición de ser WSD la matriz estequiométrica es por lo tanto necesaria para garantizar que la matriz jacobiana será una $P_0^{(-)}$ -matriz. De hecho, en el caso de los sistemas de acción de masas CFSTR es análogo al resultado general del Teorema 2.5.3: la propiedad de S de ser WSD es necesaria para garantizar que la matriz jacobiana sea no P_0 -matriz.

Teorema 2.6.4. *Supongamos que la matriz estequiométrica S de las verdaderas reacciones químicas en un sistema CFSTR de acción de masas NAC escrito como un conjunto de reacciones químicas irreversibles no es WSD. Entonces para alguna velocidad de flujo q , con constantes de velocidad k_i , y concentraciones x_i para el que $\det(J)$ tiene signo $(-1)^{n+1}$ (es decir, signo «equivocado»).*

Idea de la demostración. La demostración es un poco más difícil que la prueba equivalente para los sistemas generales, pero de nuevo, el resultado se sigue siempre y cuando haya un término de signo erróneo en la expansión del determinante, y este término puede dominar a todos los términos de la expansión. Como S no es WSD, $S[\alpha_0|\gamma_0]S_-[\alpha_0|\gamma_0] < 0$ para algún conjunto $\alpha_0 \subset \{1, \dots, m\}$, $\gamma_0 \subset \{1, \dots, m\}$ con $|\alpha_0| = |\gamma_0|$. La matriz jacobiana es $J = SV - qI$, y el determinante de la jacobiana es $\det(J) = \det(SV - qI)$. Ampliando esto, tenemos

$$\begin{aligned} \det(J) &= \det(SV - qI) = \sum_{j=0}^n (-1)^j q^j \sum_{\substack{\alpha \subset \{1, \dots, n\} \\ |\alpha| = n-j}} SV[\alpha] \\ &\stackrel{\text{dem 2.6.3}}{=} \sum_{j=0}^n (-1)^j q^j \sum_{\substack{\alpha \subset \{1, \dots, n\} \\ |\alpha| = n-j}} (-1)^{n-j} D_x[\alpha] \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\gamma| = |\alpha|}} S[\alpha|\gamma] S_-[\alpha|\gamma] D_v[\gamma] \\ &= (-1)^n \sum_{j=0}^n q^j \sum_{\substack{\alpha \subset \{1, \dots, n\} \\ |\alpha| = n-j}} D_x[\alpha] \sum_{\substack{\gamma \subset \{1, \dots, m\} \\ |\gamma| = |\alpha|}} S[\alpha|\gamma] S_-[\alpha|\gamma] D_v[\gamma] \end{aligned}$$

Ajustando todos los $k_i \notin \gamma_0$ igual a 0, obtenemos

$$\det(J = SV - qI) = (-1)^n q^{n-|\gamma_0|} D_v[\gamma_0] \sum_{\substack{\alpha \subset \{1, \dots, n\} \\ |\alpha| = |\gamma_0|}} D_x[\alpha] S[\alpha|\gamma_0] S_-[\alpha|\gamma_0]$$

+ términos de orden superior en q

Sabemos que $S[\alpha_0|\gamma_0]S_-[\alpha_0|\gamma_0] < 0$. Como $D_x[\alpha] = \prod_{i \in \alpha} x_i^{-1}$ valores de i , para $i \in \alpha_0$ y aumentando los valores de x_i para $i \notin \alpha_0$ podemos hacer $D_x[\alpha_0]$ mucho grande que $D_x[\alpha]$ para cualquier $\alpha \neq \alpha_0$ en la suma anterior, lo que garantiza que el término

$$D_v[\gamma_0] D_x[\alpha_0] S[\alpha_0|\gamma_0] S_-[\alpha_0|\gamma_0]$$

es el término dominante del coeficiente de $q^{n-|\gamma_0|}$ y por lo tanto este coeficiente tiene signo $(-1)^{n+1}$. (Nota: al aumentar los valores de $x_i \notin \alpha_0$ afecta, pero nunca disminuye, el tamaño de $D_x[\alpha_0]D_v[\gamma_0]$). Una vez visto que los coeficientes de $q^{n-|\gamma_0|}$ tienen signo $(-1)^{n+1}$, podemos elegir q suficientemente pequeño, con lo que el término de orden $q^{n-|\gamma_0|}$ sea el término dominante en $\det(SV - qI)$. Así, para q pequeño, pequeños valores de $x_i \in \alpha_0$ (y todos los demás x_i suficientemente grandes), el mayor $k_i \in \gamma_0$ (y todos los demás k_i suficientemente pequeños) podemos asegurar que $\det(SV - qI)$ tiene signo $(-1)^{n+1}$. \square

Con este resultado, vemos que si S no es WSD, entonces para alguna constante de velocidad y velocidad de flujo, la matriz jacobiana de un sistema CFSTR será singular. Por lo tanto la propiedad de S de ser WSD es a la vez una condición suficiente y necesaria para asegurar que la jacobiana de un sistema CFSTR de acción de masas NAC es siempre no singular. También es condición suficiente y necesaria para asegurar que la matriz jacobiana es siempre una $P^{(-)}$ -matriz y por lo tanto que el sistema es inyectivo. Por tanto, estos hechos implican la no singularidad de la matriz jacobiana de un sistema CFSTR de acción de masas NAC es equivalente a la inyectividad para estos sistemas. Este teorema se superpone con el Teorema 3.3 en [6]: Ambos teoremas se basan en el hecho de que para los polinomios que definen los determinantes en sistemas positivos CFSTR de los coeficientes numéricos, es necesario garantizar la positividad del polinomio.

Hay otras relaciones estrechas con los teoremas de aquí y los de [6]. En el Teorema 3.1 de [6] se demuestra directamente que los sistemas de acción de masas son inyectivos si sus matrices jacobianas son no singulares para todos los valores positivos de las constantes de velocidad y las concentraciones. Como acabamos de ver, llegamos a la misma conclusión para los sistemas NAC a través de una ruta diferente: hemos demostrado que la condición de que la matriz S es WSD es equivalente tanto a la inyectividad y a la no singularidad de la matriz jacobiana en los sistemas CFSTR, en el Teorema 2.5.4 y por lo tanto que estos dos son a sí mismos equivalentes.

Una diferencia aparente entre estos resultados y los de [6] se encuentra en el hecho de que, en el Teorema 3.2 de [6], sólo se necesitan los factores determinantes de submatrices de la matriz $n \times n$ estequiométrica completas, mientras que cuando hay que mirar la condición de WSD tenemos que comprobar todas las submatrices cuadradas de la matriz estequiométrica. Sin embargo, esta diferencia es sólo aparente, y la observación que hicimos acerca de los sistemas generales se aplica de nuevo aquí: comprobar que S es WSD es computacionalmente equivalente a comprobar que todas las submatrices $\tilde{T} \ n \times n$ de $S_f = [S] - I_n$ satisfacen $\det(\tilde{T}) \det(\tilde{T}_-) \geq 0$.

En el capítulo 1, véase Lema 1.4.10 hemos visto que el conjunto de matrices WSD contiene el conjunto de matrices SSD. Ahora ya estamos en condiciones de decir que la matriz estequiométrica de un sistema de reacciones químicas es SSD cuando se escribe como un sistema de reacciones químicas irreversibles, en cuyo caso es también WSD.

El siguiente lema es muy útil en la práctica, y extiende el Lema 1.4.12 (válido para matrices SSD) a la clase de matrices WSD.

Lema 2.6.5. *Sea S_r referida a la matriz estequiométrica de un sistema de reacciones químicas, y S_{ir} referida a la matriz estequiométrica del sistema escrito como un conjunto de reacciones químicas irreversibles. Sea α el conjunto de filas de S_r que contienen un solo elemento distinto de cero y γ el conjunto de columnas de S_r que contienen un solo elemento distinto de cero. Sea S_{dim} la matriz de S_{ir} con filas α y columnas γ eliminadas. Entonces S_{ir} es WSD si y solo si S_{dim} es WSD.*

Demostración.

\Leftarrow) Trivial por ser S_{dim} una submatriz de S_{ir} .

\Rightarrow) Supongamos que S_{ir} no es WSD, y consideramos una submatriz cuadrada T de S_{ir} que no cumple $\det(T) \det(T_-) \geq 0$. Cualquier elemento de T que no sea de S_{dim} debe estar en las filas/columnas de T que contiene un solo elemento distinto de cero, ya que si se encuentran en las filas que contienen

un único elemento positivo y un único elemento negativo, dos columnas de T serán múltiplos la una de la otra y, por tanto, T será singular. Además, los elementos distintos de cero de T que no sean de S_{dim} deben ser negativos, ya que sino T_- contendría una fila de ceros y por lo tanto sería singular. La única manera de que $\det(T)$ sea distinto de cero es si se toma la forma del producto de estos elementos negativos con el determinante de una submatriz \tilde{T} de S_{dim} . Análogamente, $\det(T_-)$ debe tener la forma del producto de estos elementos negativos con el determinante de T_- . Así $\det(T)\det(T_-)$ es un múltiplo positivo de $\det(\tilde{T})\det(\tilde{T}_-)$, lo que implica que $\det(\tilde{T})\det(\tilde{T}_-) < 0$. Así S_{dim} no es WSD. \square

Este lema dice que la comprobación de si una matriz no es SSD es en realidad WSD una lata eliminar primero las filas correspondientes a los reactivos que se producen sólo en una reacción química (tal vez reversible) de la matriz estequiométrica antes de comprobar los sistemas de reacción química.

2.7. Equilibrios múltiples

En esta sección, veremos un motivo de la importancia de las P -matrices en una reacción química. Sabemos que determinar si una reacción química admite equilibrios múltiples o no, es una tarea muy difícil. El criterio de la jacobiana, véase [8], permite determinar si una matriz admite equilibrios múltiples o no. Así, si la reacción química pasa el criterio de la jacobiana, no tiene equilibrios múltiples. Por tanto, que una reacción química falle el criterio de la jacobiana es una condición necesaria para admitir equilibrios múltiples. Dada una reacción química, es muy costoso demostrar químicamente si admite el criterio de la jacobiana o no. Con una simple inspección se puede saber fácilmente si admite equilibrios múltiples en algunos casos. Así, si todas las especies de un CFSTR tiene molecularidad total igual o menor que dos, entonces pasa el criterio de la jacobiana, y por tanto, no admite equilibrios múltiples; refiriéndose con molecularidad total de una especie a la cantidad de reacciones sin flujo en las que aparece, donde las reacciones reversibles se cuenta sólo una vez y cada aparición de la especie se cuenta con su coeficiente de estequiometría.

Otro caso trivial es una reacción autocatalítica en un sistema CFSTR, ya que siempre falla el criterio de la jacobiana, y por tanto, puede haber equilibrios múltiples.

También hay otra forma de descartar equilibrios múltiples, que se verá mas adelante con un ejemplo. Si todas las redes de una reacción química tienen orientación no negativa, $O_r(G_i) \geq 0$, entonces la reacción química no admite equilibrios múltiples.

Existe un método de reducción del criterio de la jacobiana para las reacciones químicas, que tiene un algoritmo muy complicado. Lo ilustraremos en la sección 2.9 con una reacción química, sin profundizar teóricamente.

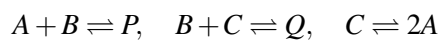
Volviendo al tema de las P -matrices, otra forma para responder a la pregunta de si una reacción química admite equilibrios múltiples es la siguiente:

Teorema 2.7.1. *Si las reacciones químicas en un sistema CFSTR son NAC, y la matriz estequiométrica S es SSD, entonces el sistema no admite equilibrios múltiples.*

2.8. Consideraciones computacionales.

Aunque es fácil escribir el algoritmos para comprobar si una matriz dada es SSD o WSD, el cálculo real requiere la comprobación de un gran número de submatrices, y puede ser largo si la reacción química es grande. Como las grandes matrices estequiométricas son, en general, altamente dispersas, se puede lograr una velocidad considerable mediante el uso de algoritmos para identificar submatrices que tienen determinante cero sin intentar calcular el determinante. Del mismo modo, los algoritmos inteligentes deben evitar el recálculo de los determinantes de matrices cuando se producen como submatrices en matrices más grandes.

Otra técnica que puede acelerar la clasificación de una matriz como SSD o WSD se basa en el hecho de que es posible ignorar todos los sustratos que se producen en una sola reacción química, como se muestra en los lemas 2.4.1, 2.4.2 y 2.6.5. Esto disminuye el esfuerzo computacional en muchos ejemplos. Considerar el ejemplo:



que tiene matriz estequiométrica, en formas reversibles e irreversibles,

$$S_r = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad S_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 2 & -2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Como P y Q sólo se producen en una sola reacción química, al comprobar si el sistema es SSD y WSD, respectivamente, basta con comprobar las matrices reducidas

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 2 & -2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

lo que reduce considerablemente el esfuerzo computacional.

2.9. Ejemplos

Presentamos algunos ejemplos para ilustrar la teoría explicada en las secciones anteriores.

2.9.1. Ejemplos de [6]

El hecho de que una matriz estequiométrica S sea SSD es más común de lo que podría parecer a primera vista.

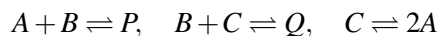
Sistemas de reacciones químicas	SSD	WSD
(i) $A + B \rightleftharpoons P$ $B + C \rightleftharpoons Q$ $C \rightleftharpoons 2A$	no SSD	no WSD
(ii) $A + B \rightleftharpoons P$ $B + C \rightleftharpoons Q$ $C + D \rightleftharpoons R$ $D \rightleftharpoons 2A$	SSD	WSD
(iii) $A + B \rightleftharpoons P$ $B + C \rightleftharpoons Q$ $C + D \rightleftharpoons R$ $D + E \rightleftharpoons S$ $E \rightleftharpoons 2A$	no SSD	no WSD
(iv) $A + B \rightleftharpoons P$ $B + C \rightleftharpoons Q$ $C \rightleftharpoons A$	SSD	WSD
(v) $A + B \rightleftharpoons F$ $A + C \rightleftharpoons G$ $C + D \rightleftharpoons B$ $C + E \rightleftharpoons D$	no SSD	no WSD
(vi) $A + B \rightleftharpoons C$ $X \rightleftharpoons 2A + D$ $2A + D \rightleftharpoons Y$ $D \rightleftharpoons C + W$ $B + D \rightleftharpoons Z$	SSD	WSD

Tabla 2.1: Comportamiento de algunos sistemas de reacción química que se presentaron en [6].

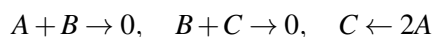
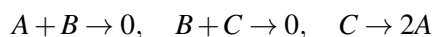
En todos los casos, se ve una relación entre la capacidad de equilibrios múltiples con si la matriz estequiométrica es SSD o no, como se ha explicado en la sección 2.7. Así, si la matriz es SSD, entonces no admite equilibrios múltiples. Este resultado también se puede ver químicamente, pero veremos que es más costoso. En los sistemas (ii), (iv) y (vi) de la Tabla 2.9.1 se puede comprobar que los equilibrios múltiples se descartan.

Veamos el tema de los equilibrios múltiples químicamente en el primer caso:

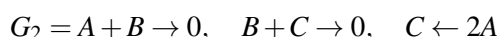
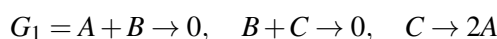
- Sea el sistema de reacción química (i):



Veamos cómo se puede simplificar el criterio de la jacobiana en las reacciones químicas. Las especies que tienen molecularidad igual a 1 se quitan; por tanto, las especies P , Q se eliminan de nuestras redes. Además, como solo la especie A tiene una molecularidad total superior a dos, cada red que consideramos debe contener $A + B \rightarrow 0$ y una de las reacciones reversibles $C \rightleftharpoons 2A$ (porque no tenemos que tener en cuenta los dos sentidos de una reacción reversible en la red). Sin embargo, dicha red 2-cuadrado tendría una especie B que aparece en un solo complejo. Por lo tanto, tenemos que tener en cuenta las dos 3-cuadrado redes, que son:



Hay que calcular la orientación de las redes, véase sección 2.7. Consideramos

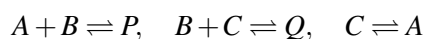


$$\text{Así, } Or(G_1) = \text{sign}(\det(MG_1) \cdot \det(RG_1)) = \text{sign} \left(\det \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \det \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ -2 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right) = -1$$

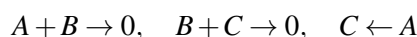
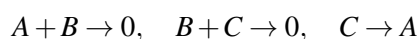
$$\text{Ahora, } Or(G_2) = \text{sign}(\det(MG_2) \cdot \det(RG_2)) = \text{sign} \left(\det \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \det \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & -1 \end{bmatrix} \right) = 2$$

La segunda red tiene orientación positiva, pero la primera red tiene orientación negativa. Como todas las redes de la reacción química tienen orientación no negativa, entonces el criterio de la jacobiana falla. Así, no se puede descartar la existencia de equilibrios múltiples.

- Sea el sistema de reacción química (iv):



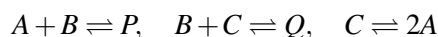
Veamos cómo se puede simplificar el criterio de la jacobiana en las reacciones químicas. Las especies que tienen molecularidad igual a 1 se quitan; por tanto, las especies P , Q se eliminan de nuestras redes. Cada red debe tener una de las reacciones reversibles $C \rightleftharpoons A$ (porque no tenemos que tener en cuenta los dos sentidos de una reacción reversible en la red). Por tanto,



Como todas las especies tienen molecularidad igual a 2, pasa el criterio de la jacobiana y por tanto, se pueden descartar los equilibrios múltiples.

Vamos a ver que, efectivamente, las matrices de estos sistemas de reacciones químicas son de las clases mencionadas en la tabla 2.9.1. En efecto, recordamos que una matriz es SSD si todas las submatrices cuadradas de S son SNS o singulares. Y una matriz es SNS si el signo de su determinante es distinto de cero y se puede determinar a partir de los signos de sus entradas. Asimismo, recordamos que una matriz es WSD si para cada submatriz cuadrada \tilde{S} de S se satisface $\det(\tilde{S})\det(\tilde{S}_-) \geq 0$, donde \tilde{S}_- es la matriz S con todas las entradas positivas reemplazadas por ceros. Así, veremos la importancia de nuestro enfoque.

- Sea el sistema de reacción química (i):



Por la subsección de consideraciones computacionales 2.8, basta comprobar las matrices reducidas:

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 2 & -2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

- Veamos que \tilde{S}_r no es una matriz SSD:

$$\det \begin{bmatrix} -1 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} = (-1) \cdot (-1) \cdot (-1) + 2 \cdot (-1) \cdot (-1) = -1 + 2 \neq 0.$$

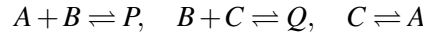
No se puede determinar por el signo de las entradas de la matriz (ya que hay una resta «verdadera» de términos), luego no es SNS. En consecuencia \tilde{S}_r no es SSD, y por tanto, la matriz ampliada \tilde{S}_{ir} tampoco es SSD.

- Veamos que \tilde{S}_r no es WSD. Tomamos como submatriz ella misma, que ya hemos visto que el $\det S_r = 1$.

$$\text{Sea } \tilde{S}_{r-} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \det \tilde{S}_{r-} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} = -1$$

Así, $(\det \tilde{S}_r) \cdot (\det \tilde{S}_{r-}) = -1$, luego \tilde{S}_r no es WSD, y por tanto \tilde{S}_{ir} tampoco tomando como submatriz \tilde{S}_r .

- Sea el sistema de reacción química (iv):



Por la subsección de consideraciones computacionales 2.8, basta comprobar las matrices reducidas:

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

- Veamos que \tilde{S}_r es una matriz SSD:

$$\det \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} = (-1) \cdot (-1) \cdot (-1) + 1 \cdot (-1) \cdot (-1) = -1 + 1 = 0.$$

Así \tilde{S}_r es una matriz singular. Las demás submatrices cuadradas de orden 2 son o singulares o SNS por el desarrollo de las matrices 2×2 visto en la subsección 1.4.1. En consecuencia \tilde{S}_r es SSD.

- Veamos que \tilde{S}_r es WSD, aunque ya lo sabemos al ser matriz SSD. Todas las submatrices de orden 2 de \tilde{S}_r son:

$$\begin{aligned} \tilde{S}_1 &= \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_2 = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_3 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_4 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \tilde{S}_5 &= \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_6 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_7 = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_8 = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

\tilde{S}_1 está repetida, y solo la ponemos una vez. Es fácil ver que $(\det \tilde{S}_i) = 1$ para todo $i = 1, \dots, 8$.

Ahora tomamos las correspondientes \tilde{S}_{i-}

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{1-} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{2-} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{3-} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{4-} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \tilde{S}_{5-} &= \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{6-} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{7-} = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{8-} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Se ve que $(\det \tilde{S}_{i-}) = 1$ para $i = 1, 4, 5, 7, 8$ y $(\det \tilde{S}_{i-}) = 0$ para $i = 2, 3, 6$.

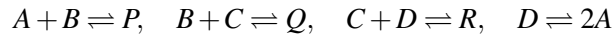
Así, $(\det \tilde{S}_i) \cdot (\det \tilde{S}_{i-}) = 0$ para $i = 2, 3, 6$, y también se tiene que $(\det \tilde{S}_i \cdot \det \tilde{S}_{i-}) = 1$ para $i = 1, 4, 5, 7, 8$.

Además, $(\det \tilde{S}_r) = 0$, se tiene que $(\det \tilde{S}_r) \cdot (\det \tilde{S}_{r-}) = 0$.

Por tanto, \tilde{S}_r es WSD.

Para los demás sistemas de reacciones se calcula de manera análoga. Calcularemos solo las matrices reducidas y daremos las propiedades de las matrices por vistas.

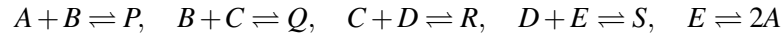
- Sea el sistema de reacción química (ii):



Por la subsección de consideraciones computacionales 2.8, basta comprobar las matrices reducidas:

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

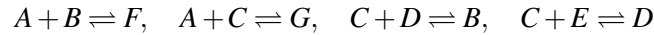
- Sea el sistema de reacción química (iii):



Por la subsección de consideraciones computacionales 2.8, basta comprobar las matrices reducidas:

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

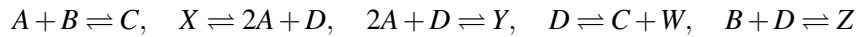
- Sea el sistema de reacción química (v):



Por la subsección de consideraciones computacionales 2.8, basta comprobar las matrices reducidas:

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

- Sea el sistema de reacción química (vi):



Por la subsección de consideraciones computacionales 2.8, basta comprobar las matrices reducidas:

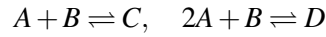
$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & 2 & -2 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 2 & -2 & -2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

En todos los ejemplos en los que los sistemas son WSD, los sistemas son también SSD, y por el corolario 2.7.1 los equilibrios múltiples se descartan, siendo el sistema CFRTS.

2.9.2. Sistemas que son WSD pero no SSD.

Aunque los ejemplos tomados de [6] y presentados en la Tabla 2.9.1 son todos o bien ambos SSD y WSD o ni SSD ni WSD, es posible construir ejemplos de sistemas que son WSD pero no SSD.

Consideramos el sistema de reacción química



que tiene matriz estequiométrica en forma reversibles e irreversibles:

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -1 & -2 \\ -1 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & -2 & 2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Se puede comprobar fácilmente que \tilde{S}_r no es SSD, y por tanto \tilde{S}_{ir} tampoco es SSD. Por otro lado, \tilde{S}_{ir} es WSD.

- Veamos que \tilde{S}_r no es una matriz SSD: Tomamos la submatriz cuadrada de \tilde{S}_r dada por:

$$\tilde{S}_1 = \begin{bmatrix} -1 & -2 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\det(\tilde{S}_1) = \underbrace{(-1) \cdot (-1)}_{>0} - \underbrace{(-2) \cdot (-1)}_{>0} \neq 0 \text{ y no se puede determinar por el signo de las entradas.}$$

Luego \tilde{S}_1 no es SNS, y por tanto \tilde{S}_r no es SSD.

- Como \tilde{S}_r no es SSD, en consecuencia \tilde{S}_{ir} no es SSD, ya que \tilde{S}_{ir} es una matriz ampliada, pero con filas y columnas con una entrada $\neq 0$ de \tilde{S}_r y se puede tomar la misma submatriz para la comprobación.
- Veamos que \tilde{S}_{ir} es una matriz WSD: Sea \tilde{S}_{ir} y tomamos \tilde{S}_{ir-}

$$\tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -1 & 1 & -2 & 2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir-} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & -2 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\det(\tilde{S}_{ir}) = \det \begin{bmatrix} -1 & 1 & -2 & 2 \\ -1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} = \det \begin{bmatrix} 1 & -2 & 2 \\ 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} + \det \begin{bmatrix} -1 & -2 & 2 \\ -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} = 0$$

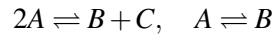
Por tanto $\det(\tilde{S}_{ir}) \cdot \det(\tilde{S}_{ir-}) = 0$.

Análogamente se comprueba para el resto de submatrices de orden 2 y de orden 3 y por tanto \tilde{S}_{ir} es WSD.

Si estas reacciones químicas se meten en un sistema CFSTR, los equilibrios múltiples se pueden descartar, siempre y cuando la dinámica sea la dinámica de la acción de masas por el corolario 2.7.1, pero no se pueden descartar en general.

2.9.3. Sistema de reacción química como un sistema reversible e irreversible.

En este caso, es esencial considerar un sistema como un conjunto de reacciones químicas irreversibles para comprobar si una matriz estequiométrica es WSD o no, considerando el siguiente sistema de reacción química:



que tiene matriz estequiométrica, en formas reversibles e irreversibles,

$$\tilde{S}_r = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{ir} = \begin{bmatrix} -2 & 2 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

En este caso, \tilde{S}_r es WSD, pero \tilde{S}_{ir} no lo es.

- Veamos que \tilde{S}_r es WSD: Tomamos todas las submatrices cuadradas 2×2 de \tilde{S}_r :

$$\tilde{S}_1 = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_2 = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

Tomamos ahora sus respectivas \tilde{S}_{i-} :

$$\tilde{S}_{1-} = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{2-} = \begin{bmatrix} -2 & -1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_{3-} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Es claro que los determinantes de \tilde{S}_{i-} son todos nulos. Luego \tilde{S}_r es WSD porque cumple $(\det \tilde{S}_i) \cdot (\det \tilde{S}_{i-}) \geq 0 \quad \forall i = 1, 2, 3$.

- Veamos que \tilde{S}_{ir} no es WSD: Por el lema 2.6.5, tenemos que $\alpha = 3$, luego eliminamos en \tilde{S}_{ir} la fila 3 y queda la matriz S , que por el lema 2.6.5 es lo mismo calcular si la matriz es WSD en esta nueva matriz, y el cálculo computacional es menor.

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

Tomamos la submatriz \tilde{S} y su S_-

$$\tilde{S} = \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad \tilde{S}_- = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$\det \tilde{S} \cdot \det \tilde{S}_- = (2 - 1) \cdot (0 - 1) = -1 < 0$. Así S no es WSD y por el lema 2.6.5, \tilde{S}_{ir} no es WSD.

Examinando S_r podía dar lugar a la conclusión errónea de que los equilibrios múltiples pueden descartarse en el caso de sistemas de acción de masas.

Este ejemplo también ilustra la importancia de la reversibilidad en el caso de acción de masas. Consideramos el sistema anterior con una reacción química ya irreversible:



Este tiene matriz estequiométrica, en forma irreversible

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

que es WSD (se hace análogamente a los ejemplos anteriores). Por el corolario 2.7.1, para acción de masas, la dinámica de este sistema no admite equilibrios múltiples cuando se mete en un CFSTR.

Sorprende, quizás, que si la reacción química $B \rightarrow A$ se reemplaza por $A \rightarrow B$,

$$S_{ir} = \begin{bmatrix} -2 & 2 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix},$$

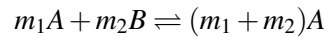
el sistema ya no sería WSD, tomando la submatriz S y su S_- de la forma:

$$S = \begin{bmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad S_- = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix},$$

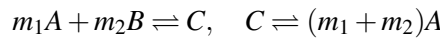
$\det S \cdot \det S_- = (2-1) \cdot (-1) = -1 < 0$, luego efectivamente no es WSD, y la conclusión de equilibrios múltiples anterior ya no se mantiene.

2.9.4. Reacciones autocatalíticas.

Consideramos las reacciones químicas en [6] de la forma



para m_1 y m_2 enteros positivos. Redistribuyendo como



y asumiendo dinámicas NAC da lugar a matrices estequiométricas, en formas reversibles e irreversibles,

$$S_r = \begin{bmatrix} -m_1 & (m_1 + m_2) \\ -m_2 & 0 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}, \quad S_{ir} = \begin{bmatrix} -m_1 & m_1 & (m_1 + m_2) & -(m_1 + m_2) \\ -m_2 & m_2 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Quitando las posibilidades triviales que $m_1 = 0$ o $m_2 = 0$, S_r no es nunca SSD y S_{ir} no es nunca WSD (se hace análogamente a los casos anteriores). Así equilibrios múltiples no se pueden descartar en general para los sistemas de acción de masas. Sin embargo, para la dinámica de la acción de masas en los casos $m_1 = 1$ o $m_2 = 1$ y $m_1 = 1$ o $m_2 = 2$, se sabe que no pueden existir equilibrios múltiples [6], lo que demuestra que la singularidad de la matriz jacobiana no es suficiente para garantizar los equilibrios múltiples.

De hecho, es fácil demostrar que cuando un reactante se produce en ambos lados de una reacción química con diferentes estequiometrías, y reescribiendo el sistema como dos reacciones NAC con un complejo intermedio, el sistema no puede ser ni SSD ni WSD. Considere el sistema de reacción química



lo que podría ser el resultado de una reescritura. Supongamos por definición, que $m > n$. Entonces la matriz estequiométrica irreversible S_{ir} tiene una submatriz 2×2 de la forma

$$T = \begin{bmatrix} -n & m \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

que claramente no es SNS, ni singular, y tampoco satisface la condición $\det(T) \det(T_-) \geq 0$, luego tampoco es WSD.

Referencias

- [1] Ando, T. *Totally positive matrices*. *Linear Algebra Appl*, 90 (1987), pp. 165-219.
- [2] Berman, A., Plemmons, Robert, J. *Nonnegative Matrices in the Mathematical Sciences*, SIAM, PA 1994.
- [3] Gasca, M., Peña, J. M. *Total positivity and Neville elimination*, *Linear Algebra Appl*, 165 (1992), pp. 25-44.
- [4] Gasca, M., Peña, J. M. *Total positivity, QR factorization, and Neville elimination.*, *SIAM J. Matrix Anal. Appl.* 14 (1993), pp. 1132–1140.
- [5] Peña, J. M. *Shape preserving representations in Computer-Aided Geometric Design*, (Editor). Nova Science Publishers, Commack (New York), 1999.
- [6] Craicun, C., Feinberg, M. *Multiple equilibria in complex chemical reaction networks: I, The injectivity property*, *SIAM J. Appl. Math.* 65 (2005), pp. 1526-1546.
- [7] Banaji, M., Donnell, P., Baigent, S. *P Matrix Properties, Injectivity, and Stability in Chemical Reaction Systems*, *SIAM J. Appl. Math.* 67 (2007), pp. 1523-1547.
- [8] Joshi, B., Shiu, A. *Simplyfing the jacobian criterion for precluding multistationarity in chemical reaction networks*, *SIAM J. Appl. Math.* 72, pp. 857-876.

