Aplikace matematiky

Miloš Lánský

O transformaci $GW$ u homogenních reakcí

*Aplikace matematiky*, Vol. 5 (1960), No. 6, 442–452

Persistent URL: http://dml.cz/dmlcz/102730

# O TRANSFORMACI *GW* U HOMOGENNÍCH REAKCÍ

MILOŠ LÁNSKÝ

(Došlo dne 2. listopadu 1959.)

Autor řeší otázku nezávislosti stechiometrických a termodynamických charakteristik látek, které vystupují v soustavě homogenních reakcí ve smyslu Guldberg-Waageova zákona.

**1.** V práci [1, 141] upozornil autor na zajímavá omezení, která klade stechiometrický formalismus soustavy reakčních rovnic na teplotní průběh např. volné energie. V předloženém článku se dokazuje, že u soustavy homogenních reakcí k takovému zjevu nedochází. Protože GULDBERG-WAAGEŮV zákon se aplikuje u heterogenních rovnováh jen aproximativně, je možno shora zmíněnou souvislost stechiometrie a termodynamiky přičíst na vrub jeho použití v podmínkách, kdy již ztrácí platnost.

Než přistoupíme k vlastnímu důkazu tohoto tvrzení a jeho matematické formulaci, zopakujeme si v úvodu stručně hlavní pojmy z [1].

Nechť $\boldsymbol{K}$, $\boldsymbol{K}^*$ jsou dva polouspořádané prostory konečné dimense, $\varphi$ je kladná lineární operace, která zobrazuje $\boldsymbol{K}$ do $\boldsymbol{K}^*$; budiž $\boldsymbol{L}_\varphi$ jádro této operace; $\boldsymbol{J}$ nechť je množina všech úplně kladných vektorů prostoru $\boldsymbol{K}$. Označíme-li symbolem $\boldsymbol{V}_a$ tu lineární varietu z $\boldsymbol{K}/\boldsymbol{L}_\varphi$, která obsahuje vektor $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{J}$, pak *GW* oblastí příslušnou v operaci $\varphi$ vektoru $\boldsymbol{a}$ nazýváme množinu $\boldsymbol{O}_a = \boldsymbol{V}_a \cap \boldsymbol{J}$.

Nechť $\boldsymbol{D}$ je prostor konjugovaný s $\boldsymbol{K}$, $\boldsymbol{K}' \neq \boldsymbol{O}$, $\boldsymbol{K}''$ jsou dvě doplňkové komponenty prostoru $\boldsymbol{K}$. Nechť dále $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_m\}$ je JUDINOVA base komponenty $\boldsymbol{K}'$, $\{\mathbf{e}_{m+1}, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ je Judinova base $\boldsymbol{K}''$. Zobrazení $\psi$ množiny $\boldsymbol{J}$ do $\boldsymbol{D}$ je definováno tímto předpisem:

Každému vektoru

$$\boldsymbol{p} = \sum_{i=1}^{n} \pi_i \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{J} \tag{1}$$

přiřazuje $\psi$ lineární funkcionál $\psi(\boldsymbol{p}) \in \boldsymbol{D}$ určený tak, že pro každé

$$\boldsymbol{x} = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K} \tag{2}$$

platí

$$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{e}_i)\,, \tag{3}$$

kde

(4) a)
$$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{e}_i) = \lg \frac{\pi_i}{\pi}\,, \quad i = 1, \dots, m\,,$$

$$\pi = \sum_{k=1}^{m} \pi_k\,,$$

b)
$$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{e}_i) = 0\,, \quad i = m + 1, \dots, n\,.$$

Označíme obraz $\mathbf{O}_a$ v zobrazení $\psi$ symbolem $\psi(\mathbf{O}_a)$ ; v [1, 455] se dokazuje tato věta:

*Je-li*

$$\dim \mathbf{L}'_\varphi = \dim \mathbf{L}_\varphi\,,$$

*pak parciální zobrazení $\psi$ GW oblasti $\mathbf{O}_a$ na $\psi(\mathbf{O}_a)$ je homeomorfismem. Protože pak $\mathbf{O}_a$ je omezený r-rozměrný otevřený a konvexní polyedr* [1, 446], *je také $\psi(\mathbf{O}_a)$ r-rozměrná otevřená souvislá množina v $\mathbf{D}$* [1, 456].

Formulujeme nyní dvě podmínky, podmínku PROUSTOVU a podmínku homogenity:

**A. Proustova podmínka.** *Nechť v $\mathbf{L}_\varphi$ existuje lineární base $\{{}^1\mathbf{x}, \dots, {}^r\mathbf{x}\}$, pro níž platí*

$$ {}^s\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{n} {}^s\xi_i \mathbf{e}_i\,, \quad s = 1, 2, \dots, r\,, \tag{5}$$

*kde ${}^s\xi_i$ jsou vesměs celá čísla.*

**B. Podmínka homogenity:**

$$\mathbf{L}'_\varphi = \mathbf{L}_\varphi\,. \tag{6}$$

Cílem naší práce je dokázat, že jsou-li splněny podmínky A a B, potom $\psi(\mathbf{O}_a)$ vyplňuje celý $r$-rozměrný podprostor v $\mathbf{D}$. To znamená v souřadnicích toto: Zvolíme lineární basi $\{{}^1\mathbf{x}, \dots, {}^r\mathbf{x}\}$ prostoru $\mathbf{L}_\varphi$ (a v celé této práci předpokládáme, že je to base, o níž je řeč v Proustově podmínce). Každému vektoru

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{a} + \sum_{j=1}^{r} {}^j\lambda\, {}^j\mathbf{x} \in \mathbf{O}_a \tag{7}$$

přísluší pak jediný bod $({}^1\lambda, \dots, {}^r\lambda) \in \mathsf{E}_r$. Množinu všech bodů z $\mathsf{E}_r$, které odpovídají podle (7) oblasti $\mathbf{O}_a$, označíme $\Omega_a$. Podobně každému funkcionálu $\psi(\boldsymbol{p}) \in \psi(\mathbf{O}_a)$ přísluší jediný bod

$$(\psi(\boldsymbol{p} \mid {}^1\mathbf{x}), \dots, \psi(\boldsymbol{p} \mid {}^r\mathbf{x})) \in \mathsf{E}_r\,.$$

Množinu všech bodů z $\mathsf{E}_r$, které odpovídají funkcionálům

$$\psi(\boldsymbol{p}) \in \psi(\mathbf{O}_a)\,,$$

označíme $\psi(\Omega_a)$. Zobrazení $\psi$ pokládáme pak v tomto smyslu za zobrazení množiny $\Omega_a \subset \mathsf{E}_r$ na množinu $\psi(\Omega_a) \subset \mathsf{E}_r$. Naše úloha je zřejmě ekvivalentní s úlohou dokázat, že za předpokladů A a B je množinově $\psi(\Omega_a) = \mathsf{E}_r$. V následujícím odstavci dokážeme nejprve některé pomocné věty.

**2. Pomocná věta 1.** *Nechť je* dim $\boldsymbol{L}'_\varphi$ = dim $\boldsymbol{L}_\varphi$. *Budiž* $({}^1y_0, \ldots, {}^ry_0)$ *libovolný pevný bod oblasti* $\psi(\Omega_a)$ *a*

$$\begin{aligned} &{}^sy = {}^sy_0\,, \quad && s \neq \bar{s}\,, \\ &{}^{\bar{s}}y = \tau\,, && \tau \in (-\infty; +\infty) \end{aligned} \tag{8}$$

*nechť je přímka v* $\mathsf{E}_r$, *která tímto bodem prochází. Pak na přímce* (8) *existuje otevřená úsečka*

$$\mathsf{U} \equiv \begin{cases} {}^sy = {}^sy_0\,, & s \neq \bar{s} \\ {}^{\bar{s}}y = \tau\,, & \tau \in (\tau_{\inf}; \tau_{\sup})\,, \end{cases} \tag{9}$$

*která obsahuje bod* $({}^1y_0, \ldots, {}^ry_0)$, *leží celá v* $\psi(\Omega_a)$ *a její koncové body nepatří již do oblasti* $\psi(\Omega_a)$.

Důkaz: Plyne na základě známých topologických vlastností přímo z věty v [1, 456], kde se dokazuje, že je-li dim $\boldsymbol{L}'_\varphi$ = dim $\boldsymbol{L}_\varphi$, je $\psi(\Omega_a)$ otevřená souvislá množina v $\mathsf{E}_r$. Tato množina vytíná tedy na přímce (8) otevřenou množinu v relativní topologii přímky, a ta se, jak známo, skládá z vytvořujících otevřených intervalů (komponent), z nichž jeden obsahuje zmíněný bod. To je úsečka (9).

**Pomocná věta 2.** *Nechť je splněna Proustova podmínka a podmínka homogenity.*

*Pak otevřené úsečce* $\mathsf{U}$ (9) *v* $\psi(\Omega_a)$ *odpovídá v inversním zobrazení* $\psi^{-1}$ *otevřený oblouk* $\mathsf{C}$ *v* $\Omega_a$ *homeomorfní s* $\mathsf{U}$, *jehož koncové body nepatří do* $\Omega_a$ *a je dán parametrickými rovnicemi*

$$\mathsf{C} \equiv {}^s\lambda = {}^s\chi(e^\tau)\,, \quad \tau \in (\tau_{\inf}; \tau_{\sup})\,, \quad s = 1, \ldots, r\,, \tag{10}$$

*kde* ${}^s\chi$ *jsou algebraické funkce.*

Důkaz: Protože platí podmínka homogenity, je

$$\dim \boldsymbol{L}'_\varphi = \dim \boldsymbol{L}_\varphi$$

a podle [1, 455] je zobrazení $\psi$ oblasti $\Omega_a$ na $\psi(\Omega_a)$ homeomorfismem. Je tedy také inversní zobrazení homeomorfismem a tím je v relativní topologii dokázáno, že úsečce $\mathsf{U}$ odpovídá otevřený oblouk $\mathsf{C}$ v $\Omega_a$, homeomorfní s $\mathsf{U}$, jehož koncové body nepatří do $\Omega_a$. Mezi body úsečky $\mathsf{U}$ dané vztahy (9) a odpovídajícími body oblouku $C\,({}^1\lambda, \ldots, {}^r\lambda)$ dostáváme s použitím Proustovy podmínky podle (1)–(5)

$$
\begin{aligned}
(11) \qquad {}^s y = \psi(\mathbf{p} \mid {}^s\mathbf{x}) &= \sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j \psi(\mathbf{p} \mid \mathbf{e}_j) = \\
&= \sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j \lg \frac{\pi_j}{\pi} = \sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j \lg \frac{\alpha_j + \sum_{l=1}^{r} {}^l\lambda {}^l\xi_j}{\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i + \sum_{l=1}^{r} {}^l\lambda {}^l\xi_i)} = \\
&= \lg \prod_{j=1}^{n} \left[ \frac{\alpha_j + \sum_{l=1}^{r} {}^l\lambda {}^l\xi_j}{\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i + \sum_{l=1}^{r} {}^l\lambda {}^l\xi_i)} \right]^{{}^s\xi_j}, \\
& s = 1, \ldots, r\,.
\end{aligned}
$$

Užijeme nyní (9) a přejdeme k inversním funkcím:

$$
(12) \qquad \prod_{j=1}^{n} \left[ \frac{\alpha_j + \sum_{l=1}^{r} {}^l\lambda {}^l\xi_j}{\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i + \sum_{l=1}^{r} {}^l\lambda {}^l\xi_i)} \right]^{{}^s\xi_j} = \begin{cases} e^{{}^s y_0}, & s \neq \bar{s} \\ e^{\tau}, & s = \bar{s} \end{cases}.
$$

Protože je splněna Proustova podmínka, jsou ${}^s\xi_j$ vesměs celá čísla a (12) můžeme po úpravě pokládat za soustavu $r$ algebraických rovnic pro $r$ neznámých ${}^1\lambda, \ldots, {}^r\lambda$ s koeficienty, které jsou polynomy v $e^\tau$.

Protože existence a jednoznačnost je již zajištěna předcházející úvahou, plyne odtud, že funkce (10) jsou algebraickými funkcemi nezávisle proměnné $e^\tau$ v daném oboru, c. b. d.

**Důsledek.** *Funkce $\pi_i$ dané vztahy*

$$
(13) \qquad \pi_i = \alpha_i + \sum_{s=1}^{r} {}^s\xi_i {}^s\chi(e^\tau)\,, \quad \tau \in (\tau_{\mathrm{inf}}; \tau_{\mathrm{sup}})\,, \quad i = 1, \ldots, n,
$$

*jsou algebraické funkce proměnné $e^\tau$.*

**Pomocná věta 3.** *Nechť je splněna Proustova podmínka a podmínka homogenity.*

*Označíme*

$$
(14) \qquad \varrho(\tau, \tau_{\mathrm{sup}}) = |e^{\tau_{\mathrm{sup}}} - e^\tau|, \textit{ je-li } \tau_{\mathrm{sup}} \textit{ konečné číslo,}
$$

$$
\varrho(\tau, \tau_{\mathrm{sup}}) = e^{-\tau}, \textit{ je-li } \tau_{\mathrm{sup}} = +\infty\,.
$$

*Potom ke každé funkci $\pi_i$, dané vzorcem* (13), *přísluší nezáporné číslo $\gamma_i$, takže existuje konečná kladná limita*

$$\lim_{\varrho(\tau,\tau_{\sup})\to 0} \frac{\pi_i}{[\varrho(\tau, \tau_{\sup})]^{\gamma_i}} = \delta_i, \quad i = 1, \ldots, n \,. \tag{15}$$

Důkaz: Rozšíříme-li funkce (13) na analytické algebraické funkce, snadno nahlédneme, že podle známé vlastnosti algebraických funkcí [2, 5—19] existuje racionální číslo $\gamma_i$, takže existuje v bodě $\tau_{\sup}$ nenulová konečná limita (15). Protože je podle (1) $\pi_i > 0$, je s přihlédnutím k (14) $\delta_i$ kladné číslo. Protože oblast $\Omega_a$ je podle [1, str. 446] omezená, jsou i funkce $\pi_i$ pro $\tau \in (\tau_{\inf}, \tau_{\sup})$ omezené a $\gamma_i$ je tedy podle (15) nezáporné číslo.

**Pomocná věta 4.** *Nechť je splněna Proustova podmínka a podmínka homogenity. Nechť funkce $\pi_i$ jsou dány vzorci* (13), *vzdálenost $\varrho(\tau, \tau_{\sup})$ je definována vzorci* (14). *Potom pro funkci*

$$\pi = \sum_{i=1}^{n} \pi_i \tag{16}$$

*existuje a platí*

$$\lim_{\varrho(\tau,\tau_{\sup})\to 0} \pi > 0 \,. \tag{17}$$

Důkaz: Existence konečné limity (17) plyne z (15) a (16). Protože podle (1) je $\pi_i > 0$ a podle (15) existuje $\lim\limits_{\varrho(\tau,\tau_{\sup})\to 0} \pi_i$, platilo by $\lim\limits_{\varrho(\tau,\tau_{\sup})\to 0} \pi = 0$ jen v tom případě, kdyby bylo

$$\lim_{\varrho(\tau,\tau_{\sup})\to 0} \pi_i = 0 \,, \quad i = 1, \ldots, n \,. \tag{18}$$

Zřejmě existuje koncový bod $C_{\sup} \equiv ({}^1\lambda_{\sup}, \ldots, {}^r\lambda_{\sup})$ oblouku $\mathsf{C}$, určený podle (10) vzorci

$${}^s\lambda_{\sup} = \lim_{\varrho(\tau,\tau_{\sup})\to 0} {}^s\chi(e^\tau) \,, \quad s = 1, \ldots, r \,. \tag{19}$$

Existence (19) se může dokázat z vlastností algebraických funkcí a z omezenosti ${}^s\chi(e^\tau)$, podobně jako (18) z (15). Z (13) plyne, že vztah (18) vyjadřuje geometricky tu vlastnost, že bod $C_{\sup}$ leží současně na všech úsečkách, které tvoří hranici polyedru $\Omega_a$. Snadno se dokáže, že takový bod neexistuje. Předpoklad $\lim\limits_{\varrho(\tau,\tau_{\sup})\to 0} \pi = 0$ byl tedy nesprávný a platí (17), c. b. d.

**Pomocná věta 5.** *Nechť je splněna Proustova podmínka a podmínka homogenity. Pak je $\tau_{\sup} = +\infty$.*

Důkaz: Místo $\varrho(\tau, \tau_{\sup})$ budeme psát pro stručnost $\varrho$. Vyjdeme z předpokladu, že $\tau_{\sup}$ je konečné číslo. Potom ze soustavy (12) resp. (11) dostaneme s přihlédnutím k (14) vztahy

$$\lim_{\varrho\to 0} \sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j \lg \frac{\pi_j}{\pi} = \left\langle \begin{array}{ll} {}^s y_0 \,, & s \neq \bar{s} \,, \\ \tau_{\sup} \,, & s = \bar{s} \,. \end{array} \right. \tag{20}$$

Všechny limity (20) jsou tedy konečné. Rozepíšeme-li (20) podle (15) takto

$$\lim_{\varrho\to 0}\sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j \lg\frac{\pi_j}{\pi} = \lim_{\varrho\to 0}\sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j \lg\frac{\delta_j\varrho^{\gamma_j}}{\pi} = \tag{21}$$

$$= \sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j\,(\lg\delta_j - \lg\lim_{\varrho\to 0}\pi) + \left(\sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j\gamma_j\right).\lim_{\varrho\to 0}\lg\varrho\,,\quad s = 1, \ldots, r\,,$$

snadno nahlédneme, že podle pomocné věty 4 je první suma konečná a mají-li být všechny limity (21) konečné, musí být tedy

$$\sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j\gamma_j = 0\,,\quad s = 1, \ldots, r\,. \tag{22}$$

Z (15) plyne, že je-li $\lim\limits_{\varrho\to 0}\pi_j = 0$, pak $\gamma_j > 0$, a je-li $\lim\limits_{\varrho\to 0}\pi_j > 0$, pak $\gamma_j = 0$. Každopádně je $\lim\limits_{\varrho\to 0}\pi_j\gamma_j = 0$ a tedy platí

$$\lim_{\varrho\to 0}\sum_{j=1}^{n}\pi_j\gamma_j = 0\,. \tag{23}$$

Podle (1), (5) a (7) je

$$\pi_j = \alpha_j + \sum_{s=1}^{r} {}^s\lambda\,{}^s\xi_j\,,\quad j = 1, \ldots, n\,. \tag{24}$$

Po dosazení (24) do (23) dostaneme

$$\lim_{\varrho\to 0}\sum_{j=1}^{n}(\alpha_j + \sum_{s=1}^{r} {}^s\lambda\,{}^s\xi_j)\,\gamma_j = 0\,, \tag{25}$$

čili

$$\lim_{\varrho\to 0}\,(\sum_{j=1}^{n}\alpha_j\gamma_j + \sum_{s=1}^{r} {}^s\lambda\sum_{j=1}^{n} {}^s\xi_j\gamma_j) = 0\,. \tag{26}$$

Užijeme-li zde vztahu (22), dostaneme

$$\sum_{j=1}^{n}\alpha_j\gamma_j = 0\,. \tag{27}$$

Protože je $\boldsymbol{a}\in\boldsymbol{J}$, musí být $\alpha_j > 0$ a podle (15) je $\gamma_j \geqq 0$ pro $j = 1, \ldots, n$. Z (27) plyne tedy

$$\gamma_j = 0\,,\quad j = 1, \ldots, n\,. \tag{28}$$

Odtud a z (15) dostaneme

$$\lim_{\varrho\to 0}\pi_j = \delta_j > 0\,,\quad j = 1, \ldots, n\,. \tag{29}$$

Z toho ovšem plyne, že koncový bod $C_{\text{sup}}$ oblouku C určený vztahy (19) leží uvnitř oblasti $\Omega_{\boldsymbol{a}}$ a tedy koncový bod $\psi(C_{\text{sup}})$ úsečky U odpovídající $\tau_{\text{sup}}$ leží uvnitř $\psi(\Omega_{\boldsymbol{a}})$, což odporuje zavedení $\tau_{\text{sup}}$ podle pomocné věty 1. Tím jsme se dostali do sporu s předpokladem, že $\tau_{\text{sup}}$ je konečné číslo. Odtud plyne závěr věty.

Poznámka. Podobným postupem jako pomocnou větu 5 lze snadno dokázat, že platí

$$\tau_{\inf} = -\infty .$$

**Věta.** *Je-li splněna Proustova podmínka a podmínka homogenity, je*

$$\psi(\Omega_a) = \mathsf{E}_r . \tag{30}$$

Důkaz: Nechť $({}^1y_0, \ldots, {}^ry_0)$ je libovolný pevný bod oblasti $\psi(\Omega_a)$ a mějme libovolný bod $({}^1y, \ldots, {}^ry) \in \mathsf{E}_r$. Dokážeme, že bod $({}^1y, \ldots, {}^ry)$ patří také do $\psi(\Omega_a)$. Položme v (8) $\bar{s} = 1$ a veďme bodem $({}^1y_0, \ldots, {}^ry_0)$ přímku

$${}^1y = \tau , \quad {}^sy = {}^sy_0 , \quad s = 2, 3, \ldots, r . \tag{31}$$

Podle pomocné věty 1 a pomocné věty 5 spolu s příslušnou poznámkou leží tato přímka (31) celá v $\psi(\Omega_a)$. Speciálně leží také v oblasti $\psi(\Omega_a)$ bod $({}^1y, {}^2y_0, \ldots$ $\ldots, {}^ry_0)$. Dále položíme $\bar{s} = 2$ a konstruujeme k bodu $({}^1y, {}^2y_0, \ldots, {}^ry_0)$ bod $({}^1y, {}^2y, {}^3y_0, \ldots, {}^ry_0)$ z $\psi(\Omega_a)$. Postupujeme-li takto dále, dostaneme posléze k bodu $({}^1y, \ldots, {}^{r-1}y, y_0)$ bod $({}^1y, \ldots, {}^ry)$. Tím jsme dokázali, že bod $({}^1y, \ldots, {}^ry)$ patří do $\psi(\Omega_a)$ a tedy $\psi(\Omega_a) = \mathsf{E}_r$, c. b. d.

**3.** Mějme výchozí soustavu látek $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{J}$ a příslušnou $GW$ oblast $\mathbf{O}_a$. Prostor reakcí $\boldsymbol{L}_\varphi$ je určen lineární basí $\{{}^1\mathbf{x}, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$, kde ${}^s\mathbf{x} \equiv \mathbf{o} \bmod \boldsymbol{L}_\varphi$, $s = 1, \ldots, r$, představuje soustavu $r$ reakčních rovnic.

Proustova podmínka vyjadřuje tu okolnost, že slučování látek probíhá v poměru celých čísel. Nechť $\Delta F$ je funkcionál volné energie. Potom podle [1, 459] po proběhnutí reakce se soustava $\boldsymbol{a}$ změní v $\boldsymbol{p}$, které je dáno vztahem

$$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{x}) = \gamma \,.\, \Delta F(\mathbf{x}) , \tag{32}$$

kde $\gamma$ závisí na teplotě. Vztah (32) je Guldberg-Wageova podmínka rovnováhy. Tak zvaná $GW$ transformace

$$GW(\boldsymbol{a}, \gamma \,.\, \Delta F) = \boldsymbol{p} \tag{33}$$

přiřazuje podle (32) soustavě $\boldsymbol{a}$ a volné energii $\Delta F$ rovnovážnou soustavu $\boldsymbol{p}$.

Vzniká otázka, zda při libovolné volbě funkcionálu $\Delta F$ a výchozí soustavy $\boldsymbol{a}$ dává (32) vždy (jediné) $\mathbf{x}$. V práci [1] se dokazuje, že při nehomogenních reakcích existuje řešení (32), v některých případech jen pro určité funkcionály $\Delta F$.

Tato okolnost vedla k určitým existenčním obtížím při definici $GW$ transformace. (Otázka jednoznačnosti byla rozřešena definitivně). Každé látce $\mathbf{e}_i$ přiřadíme při dané teplotě volnou energii $\Delta F(\mathbf{e}_i)$, která závisí čistě na termodynamických vlastnostech této látky. Tím je určen funkcionál, který vystupuje na pravé straně (32). Levá strana (32) naproti tomu závisí jen na složení výchozí soustavy $\boldsymbol{a}$ a prostoru reakcí $\boldsymbol{L}_\varphi$, tedy na tzv. stechiometrických veličinách. Otázka souvislosti mezi termodynamickými a stechiometrickými veličinami je řešena větou odvozenou v předešlém odstavci. Jde-li o homogenní reakce, a je-li splněna Proustova podmínka, potom ke každému bodu

$$(\gamma \,.\, \Delta F(^1\mathbf{x}), \ldots, \gamma \,.\, \Delta F(^r\mathbf{x})) \in \psi(\Omega_r) = \mathsf{E}_r \tag{34}$$

přísluší podle (32) jediný bod

$$(^1\lambda, \ldots, {}^r\lambda) \in \Omega_{\mathbf{a}} \tag{35}$$

a jemu podle (7) jediné $\mathbf{p}$. Předpisem (34) je zaručena úplná libovolnost funkcionálu $\Delta F$.

Transformaci $GW$ můžeme pak definovat jednoduše jako zobrazení (33), které každému $\mathbf{a} \in \mathbf{J}$ a každému funkcionálu $\gamma \,.\, \Delta F \in \mathbf{D}$ (kde $\mathbf{D}$ je konjugovaný prostor ke $\mathbf{K}$) přiřazuje $\mathbf{x} \in \mathbf{O_a}$ podle (32).

### *Použitá literatura*


[1] *M. Lánský:* O transformaci *GW*, Aplikace matematiky, sv. 2, 1957, č. 6.

[2] *H. W. E. Jung:* Einführung in die Theorie der algebraischen Funktionen einer Veränderlichen, Berlin-Leipzig, 1923.


Резюме

## К ВОПРОСУ О ПРЕОБРАЗОВАНИИ *GW* В СЛУЧАЕ ОДНОРОДНЫХ РЕАКЦИЙ


МИЛОШ ЛАНСКИ (Miloš Lánský)



Настоящая статья связана с работой автора [1] „О преобразовании $GW$“ и посвящена однородным реакциям.

Пусть $\mathbf{K}$, $\mathbf{K}^*$ суть конечномерные, полуупорядоченные линейные пространства и $\varphi$ — положительная линейная операция, отображающая $\mathbf{K}$ в $\mathbf{K}^*$. Пусть $\mathbf{L}_\varphi$ есть ядро этой операции. $\mathbf{J}$ является множеством всех полностью положительных векторов пространства $\mathbf{K}$. Если мы обозначим символом $\mathbf{V_a}$ линейное многообразие из $\mathbf{K}/\mathbf{L}_\varphi$, содержащее вектор $\mathbf{a}$, то множество $\mathbf{O_a} = \mathbf{V_a} \cap \mathbf{J}$ назовем $GW$ областью, принадлежащей в операции $\varphi$ вектору $\mathbf{a}$.

Пусть $\mathbf{D}$ — пространство, конъюгированное с $\mathbf{K}$; $\mathbf{K}' \neq 0$, $\mathbf{K}''$ суть комплементарные компоненты пространства $\mathbf{K}$. Пусть, далее, $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_m\}$ — базис Юдина компоненты $\mathbf{K}'$ и $\{\mathbf{e}_{m+1}, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ — базис Юдина компоненты $\mathbf{K}''$. Отображение $\psi$ множества $\mathbf{J}$ в $\mathbf{D}$ определено следующим образом: Каждому вектору

$$\mathbf{p} = \sum_{i=1}^{n} \pi_i \mathbf{e}_i \in \mathbf{J}$$

ставит в соответствие линейный функционал $\psi(\boldsymbol{p}) \in \boldsymbol{D}$, данный формулами

$$x = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}\,, \quad \psi(\boldsymbol{p}|x) = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \psi(\boldsymbol{p}|\mathbf{e}_i)\,,$$

где

a) $$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{e}_i) = \lg \frac{\pi_i}{\pi}\,, \quad i = 1, \ldots, m; \quad \pi = \sum_{k=1}^{m} \pi_k\,;$$

b) $$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{e}_i) = 0\,, \; i = m+1, \ldots, n\,.$$

Образ $\boldsymbol{O}_a$ в отображении $\psi$ обозначаем символом $\psi(\boldsymbol{O}_a)$.

В статье [1] доказывается следующая теорема: Если

$$\dim \boldsymbol{L}'_\varphi = \dim \boldsymbol{L}_\varphi\,,$$

то парциальное отображение $\psi$ области $\boldsymbol{O}_a$ на $\psi(\boldsymbol{O}_a)$ является гомеоморфизмом. Так как $\boldsymbol{O}_a$ является $r$—мерным ограниченным открытым и выпуклым полиэдром [1, 446], то и $\psi(\boldsymbol{O}_a)$ есть $r$—мерное открытое и связное множество в $\boldsymbol{D}$; надо учитывать, конечно, относительную топологию.

Введем следующие условия:

**А. Условие Пруста:** *В $\boldsymbol{L}_\varphi$ существует линейный базис*

$$\{{}^1\mathbf{x}, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$$

$${}^s\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{n} {}^s\xi_i \mathbf{e}_i\,, \quad s = 1, \ldots, r\,,$$

*где ${}^s\xi_i$ суть целые числа.*

**В. Условие однородности:**

$$\boldsymbol{L}'_\varphi = \boldsymbol{L}_\varphi\,.$$

Пусть $\mathsf{E}_r$ — $r$-мерное пространство Евклида, в котором области $\boldsymbol{O}_a$ соответствует координатно $\Omega_a$. Главный результат работы, основанный на одном свойстве алгебраических функций, выражается следующей теоремой:

**Теорема.** *Если выполняется условие Пруста и условие однородности, то*

$$\psi(\Omega_a) = \mathsf{E}_r\,.$$

Из этой теоремы видно, что в условиях обоснованности концентрационной формы закона Гульдберг - Вага (это значит в случае гомогенных реакций) стехиометрические и физические характеристики принципиально независимы. Ограниченность свободной энергии, зависящей от температуры, стехиометрическими характеристиками [1, 462] является, следовательно, итогом формального применения закона Гульдберг - Вага для гетерогенных реакций, где этот закон имеет место только приблизительно.

## Summary

# ON THE TRANSFORMATION $GW$ FOR HOMOGENOUS REACTIONS

Miloš Lánský

This article treats the transformation $GW$ [1] with respect to homogenous reactions.

Let $\mathbf{K}$, $\mathbf{K}^*$ be two finite dimensional semiordered linear spaces and $\varphi$ a positive linear operation mapping $\mathbf{K}$ into $\mathbf{K}^*$. Let $\mathbf{L}_\varphi$ be the kernel of this operation. By $\mathbf{J}$ we denote the set of all totally positive vectors of $\mathbf{K}$. If $\mathbf{V}_a$ is a linear variety from $\mathbf{K}/\mathbf{L}_\varphi$ containing $a \in \mathbf{J}$, then the set $\mathbf{O}_a = \mathbf{V}_a \cap \mathbf{J}$ will be called the $GW$ region corresponding to $a$.

Let $\mathbf{D}$ be the space conjugate to $\mathbf{K}$, and let $\mathbf{K}' \neq \mathbf{O}$, $\mathbf{K}''$ be two complementary components of $\mathbf{K}$. Further, let $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_m\}$ be the Judin basis of $\mathbf{K}'$ and $\{\mathbf{e}_{m+1}, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ the Judin basis of $\mathbf{K}''$. The mapping $\psi$ of the set $\mathbf{J}$ into $\mathbf{D}$ is defined thus: $\psi$ maps each vector

$$p = \sum_{i=1}^{n} \pi_i \mathbf{e}_i \in \mathbf{J}$$

onto the linear functional $\psi(p) \in \mathbf{D}$ for which

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \mathbf{e}_i \in \mathbf{K}$$

$$\psi(p \mid \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \psi(p \mid \mathbf{e}_i)$$

with

a) $$\psi(p \mid \mathbf{e}_i) = \lg \frac{\pi_i}{\pi}, \quad i = 1, \ldots, m; \quad \pi = \sum_{k=1}^{m} \pi_k$$

b) $$\psi(p \mid \mathbf{e}_i) = 0, \qquad i = m+1, \ldots, n.$$

Denoting the image of $\mathbf{O}_a$ by $\psi(\mathbf{O}_a)$, the following theorem was proved in [1]: If

$$\dim \mathbf{L}'_\varphi = \dim \mathbf{L}_\varphi ,$$

then the partial mapping $\psi$ of $\mathbf{O}_a$ onto $\psi(\mathbf{O}_a)$ is a homeomorphism. $\mathbf{O}_a$ being a bounded $r$-dimensional open convex polyhedron [1, 446], it follows that $\psi(\mathbf{O}_a)$ is a $r$-dimensional open connected set in the relative topology of $\mathbf{D}$ [1, 456].

In the present article we introduce two conditions A, B:

**A. Proust's property:** *In $\mathbf{L}_\varphi$ there exists a linear basis $\{{}^1\mathbf{x}, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$*

$${}^s\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{n} {}^s\xi_i \mathbf{e}_i , \quad s = 1, \ldots, r ,$$

*with integral ${}^s\xi_i$.*

**B. Homogeneity property:**

$$\boldsymbol{L}'_{\varphi} = \boldsymbol{L}_{\varphi} .$$

Let $\mathsf{E}_r$ be the $r$-dimensional Euclidean space in which $\Omega_a$ corresponds in coordinates to $\mathbf{O}_a$. The chief result, based on one well-known property of algebraic functions, is

**Theorem.** *If properties A and B are fullfilled then*

$$\psi(\Omega_a) = \mathsf{E}_r .$$

From this theorem we deduce that within the limits of applicability of the concentration form of the Guldberg-Waage law, the stechiometric and physical characteristics of reactions are, in principle, independent. Unnatural limitation of free energy (dependent on temperature) by the stechiometric characteristics [1, 462] is therefore a consequence of the formal use of the Guldberg-Waage law for heterogenous reactions, where this law is valid only approximately.