Aplikace matematiky

Miloš Lánský

O transformaci GW

Aplikace matematiky, Vol. 2 (1957), No. 6, 444–468

Persistent URL: http://dml.cz/dmlcz/102594

O TRANSFORMACI *GW*

MILOŠ LÁNSKÝ

(Došlo dne 27. února 1957.) DT: 541.123.001.2 : 541.127.2

Autor v této stati vyšetřuje otázku existence a jednoznačnosti chemické rovnováhy u obecné soustavy heterogenních reakcí, při čemž vychází z aproximativního koncentračního vyjádření Guldberg-Waageova zákona. Transformace *GW* vymezuje existenci řešení. Nutná a postačující podmínka jednoznačnosti rehabilituje ve většině případů numerické početní postupy, kterých se dosud v praxi užívá k výpočtu rovnovážné soustavy.

Předmluva

V roce 1867 objevili GULDBERG a WAAGE na základě experimentálního výzkumu t. zv. zákon působení hmoty. Brzy potom, když GIBBS v r. 1879 odvodil thermodynamický charakter tohoto zákona, počalo se zákona působení hmoty užívat běžně v chemické praxi k řešení tohoto úkolu:

Jest dána soustava reagujících látek. Jaké bude rovnovážné složení soustavy po „vyreagování" všech látek?

Víme, že řešení tohoto problému se za jistých thermodynamických předpokladů redukuje konec konců na řešení soustavy r algebraických rovnic o r neznámých, při čemž tyto rovnice jsou někdy dosti vysokého stupně. Nezajímáme se o všechna řešení, nýbrž pouze o řešení z jistého oboru. Praktikové vědí, jak tento obor určit a na základě zkušenosti pokládají za samozřejmé, že v tomto oboru naleznou vždy řešení, a to právě jedno, tak jak to odpovídá chemické realitě.

Cílem této matematické práce je objasnit přesně otázku existence a unicity tohoto řešení a ukázat zároveň veškerou podmíněnost t. zv. očividných skutečností.

Poměrná složitost prostředků, jimiž toho dosáhneme, ukazuje, že zdánlivě jednoduché problémy praxe poskytují často matematikům bohaté pole působnosti.

Úvod

Matematické prostředky užité v této práci jsou tradiční. Výjimku snad tvoří pojem polouspořádaného lineárního prostoru, který se ukázal vhodným nástrojem k formulaci problému.

Ačkoliv bylo již v češtině uveřejněno několik speciálních článků a světová literatura má již obsáhlé monografie na toto thema, domnívám se, že s ohledem na technické zaměření této práce bude vhodné zmínit se v úvodu alespoň povšechně o pojmech, které se v této souvislosti v práci vyskytují.

Je to vhodné tím spíše, poněvadž čtenář nepotřebuje znát theorii v plné obecnosti a vystačí zcela s představou o polouspořádaných prostorech konečné dimense, které mají zvláště jednoduchou strukturu.

Polouspořádané lineární prostory jsou lineární prostory, v nichž je definována vhodným způsobem relace částečného uspořádání.

Význačným typem takového polouspořádaného lineárního prostoru je prostor $\boldsymbol{R}_n$ všech uspořádaných n-členných soustav reálných čísel. V tomto prostoru je definováno sčítání dvou vektorů $(\alpha_1, \ldots, \alpha_n) + (\beta_1, \ldots, \beta_n) = (\alpha_1 + \beta_1, \ldots, \alpha_n + \beta_n)$ i násobení vektoru skalárem $\gamma \,.\, (\alpha_1, \ldots, \alpha_n) = (\gamma\alpha_1, \ldots, \gamma\alpha_n)$. Částečné uspořádání je pak definováno takto: Vektor $(\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$ je „menší“ než vektor $(\beta_1, \ldots, \beta_n)$ [značíme $(\alpha_1, \ldots, \alpha_n) < (\beta_1, \ldots, \beta_n)$], jestliže pro $k = 1, \ldots, n$ platí $\alpha_k \leqq \beta_k$ a $(\alpha_1, \ldots, \alpha_n) \neq (\beta_1, \ldots, \beta_n)$. Důsledky této definice jsou zřejmé.

Je-li $\boldsymbol{0} = (0, \ldots, 0)$ nulou prostoru $\boldsymbol{R}_n$, pak kladným vektorem $\boldsymbol{x}$ rozumíme takový vektor, pro nějž platí $\boldsymbol{0} < \boldsymbol{x}$. Analogicky zavádíme pojem záporného vektoru. Úplně kladným vektorem (podle KANTOROVIČE „jednotkou“) prostoru $\boldsymbol{R}_n$ rozumíme takový vektor, jehož všechny souřadnice jsou kladné.

Průsekem resp. spojením dvou vektorů $(\alpha_1, \ldots, \alpha_n)$ a $(\beta_1, \ldots, \beta_n)$ rozumíme vektor $(\pi_1, \ldots, \pi_n) = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n) \wedge (\beta_1, \ldots, \beta_n)$ resp. $(\sigma_1, \ldots, \sigma_n) = (\alpha_1, \ldots, \alpha_n) \vee (\beta_1, \ldots, \beta_n)$, kde pro všechna $k = 1, \ldots, n$ platí $\pi_k = \min\{\alpha_k, \beta_k\}$ resp. $\sigma_k = \max\{\alpha_k, \beta_k\}$.

Kladnou resp. zápornou část vektoru $\boldsymbol{x}$ definujeme vektorem $\boldsymbol{x}_+ = \boldsymbol{x} \vee \boldsymbol{0}$ resp. $\boldsymbol{x}_- = -(\boldsymbol{x} \wedge \boldsymbol{0})$. Zřejmě platí $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{x}_+ - \boldsymbol{x}_-$; je-li $\boldsymbol{x} = \boldsymbol{0}$ nebo $\boldsymbol{x}_+ \neq \boldsymbol{0} \neq \boldsymbol{x}_-$, nazýváme vektor $\boldsymbol{x}$ smíšený.

Protože pojem base je v theorii polouspořádaných lineárních prostorů reservován k jiným účelům, zavádíme pojem lineární base pro množinu lineárně nezávislých vektorů, které vytvářejí celý lineární prostor. Kladnou lineární basí rozumíme lineární basi složenou vesměs z kladných vektorů. Tak na př. množina n vektorů

$$\begin{matrix} (1, 0, \ldots, 0) \\ (0, 1, \ldots, 0) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ (0, 0, \ldots, 1) \end{matrix} \qquad \text{(I.)}$$

je kladnou lineární basí prostoru $\boldsymbol{R}_n$. Počet prvků base je t. zv. dimense prostoru.

Komponentou prostoru $\boldsymbol{R}_n$ rozumíme podprostor všech vektorů $(\xi_1, \ldots, \xi_n) \in \boldsymbol{R}_n$, pro něž platí $\xi_{i_1} = \xi_{i_2} = \ldots = \xi_{i_k} = 0$, kde $\{i_1, i_2, \ldots, i_k\}$ je jistá pevná podmnožina množiny indexů $\{1, \ldots, n\}$.

Zobrazení polouspořádaného lineárního prostoru $\boldsymbol{K}$ do polouspořádaného lineárního prostoru $\boldsymbol{K}^*$ nazýváme kladnou lineární operací, je-li toto zobrazení lineární a zobrazuje-li kladné vektory z $\boldsymbol{K}$ na kladné vektory z $\boldsymbol{K}^*$.

Dva polouspořádané lineární prostory $\boldsymbol{K}$ a $\boldsymbol{K}^*$ nazýváme isomorfní, jsou-li isomorfní ve smyslu isomorfismu lineárních prostorů a zachovává-li tento isomorfismus relaci částečného uspořádání.

Důležitost prostoru $\boldsymbol{R}_n$ osvětluje věta Judinova:

Každý polouspořádaný prostor dimense n je isomorfní s prostorem $\boldsymbol{R}_n$.

Tato věta nám jednak umožňuje snadnou konstrukci modelu polouspořádaného lineárního prostoru konečné dimense, jednak nám dovoluje přenést přirozeným způsobem do tohoto prostoru veškeré potřebné geometrické a topologické vlastnosti přímo z n-rozměrného euklidovského prostoru E_n. V tomto smyslu budeme také v dalším geometrických a topologických pojmů užívat.

Ve smyslu této věty budeme dále užívat pro kladnou lineární basi názvu Judinova base, jestliže v uvedeném isomorfismu jejím vektorům odpovídají vektory (I.) prostoru $\boldsymbol{R}_n$.

Kdybychom v prostoru $\boldsymbol{K}$ zavedli normu, dá se ukázat, že v $\boldsymbol{K}$ existuje právě jedna normovaná Judinova base.

1. GW oblast a její vlastnosti

Pomocná věta A. *Buďte $\boldsymbol{K}$ a $\boldsymbol{K}^*$ polouspořádané lineární prostory a φ kladná lineární operace, která zobrazuje $\boldsymbol{K}$ do $\boldsymbol{K}^*$. Pak jádro $\boldsymbol{L}_\varphi$ této operace se skládá pouze ze smíšených vektorů.*

Důkaz. Kdyby v $\boldsymbol{L}_\varphi$ existoval kladný resp. záporný vektor $\boldsymbol{b} \in \boldsymbol{K}$, pak pro $\varphi(\boldsymbol{b}) \in \boldsymbol{K}^*$ plyne podle definice jádra $\varphi(\boldsymbol{b}) = \boldsymbol{0}$, zatím co z předpokladu, že operace φ je kladná, plyne $\varphi(\boldsymbol{b}) > \boldsymbol{0}$ resp. $\varphi(\boldsymbol{b}) < \boldsymbol{0}$, a to je spor. V $\boldsymbol{L}_\varphi$ jsou tedy pouze smíšené vektory.

Definice 1. *Nechť $\boldsymbol{K}$, $\boldsymbol{K}^*$ jsou polouspořádané lineární prostory konečné dimense, φ kladná lineární operace, která zobrazuje $\boldsymbol{K}$ do $\boldsymbol{K}^*$; budiž $\boldsymbol{L}_\varphi$ jádro této operace, $\boldsymbol{J}$ 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 množinu $\boldsymbol{O}_a = \boldsymbol{V}_a \cap \boldsymbol{J}$ nazýváme GW oblastí příslušnou v operaci φ vektoru $\boldsymbol{a}$.*

Poznámka. Ze zavedení $\boldsymbol{O}_a$ je okamžitě patrno, že je-li $\boldsymbol{b} \in \boldsymbol{O}_a$, pak $\boldsymbol{O}_a = \boldsymbol{O}_b$.

Věta 1. *Nechť r je dimense $\boldsymbol{L}_\varphi$; pak každá GW oblast $\boldsymbol{O}_a$ příslušná v operaci φ vektoru $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{J}$ je omezený r-rozměrný otevřený a konvexní polyedr.*

Důkaz. Nechť $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ je Judinova base prostoru $\boldsymbol{K}$ tvořená vesměs kladnými vektory, $\{{}^1\mathbf{x}, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$ je libovolná lineární base prostoru $\boldsymbol{L}_\varphi$.

Množina $\boldsymbol{O}_a$ je podle definice tvořena všemi vektory $\boldsymbol{p} \in \boldsymbol{J}$, pro něž platí $\mathbf{y} = \boldsymbol{p} - \boldsymbol{a} \in \boldsymbol{L}_\varphi$. Položíme-li $\mathbf{y} = \sum_{j=1}^{r} {}^j\lambda {}^j\mathbf{x}$, ${}^j\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{n} {}^j\xi_i \mathbf{e}_i$, $\boldsymbol{a} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{e}_i$, vede tato podmínka na systém nerovností

$$\alpha_i + \sum_{j=1}^{r} {}^j\lambda {}^j\xi_i > 0\,, \quad i = 1, \ldots, n\,. \tag{1}$$

Pokládáme-li čísla ${}^1\lambda, \ldots, {}^r\lambda$ za souřadnice bodů r-rozměrného euklidovského prostoru, lze soustavu (1) traktovat geometricky jako průnik n otevřených r-rozměrných poloprostorů.

Protože je $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{J}$, platí pro $i = 1, \ldots, n$ nerovnosti $\alpha_i > 0$ a soustavě (1) vyhovuje pak řešení ${}^j\lambda = 0$ pro $j = 1, \ldots, r$; zmíněný průnik je tedy neprázdný a jde o r-rozměrný otevřený konvexní polyedr ohraničený (event. některými) $r - 1$ rozměrnými nadrovinami $\alpha_i + \sum {}^j\lambda {}^j\xi_i = 0$.

K uvedenému vektoru $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{J}$ a libovolnému nenulovému vektoru $\mathbf{x} \in \boldsymbol{K}$ přiřadíme nyní množinu $\boldsymbol{M}_{a,x}$ tvořenou všemi vektory $\boldsymbol{a} + \lambda\mathbf{x}$ kde λ probíhá množinu všech reálných čísel.

Abychom dokázali, že polyedr $\boldsymbol{O}_a$ je omezený, stačí ukázat, že každá jednorozměrná lineární varieta $\boldsymbol{M}_{a,x}$ má s $\boldsymbol{O}_a$ omezený průnik.

Protože je zřejmě $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{M}_{a,x}$, má každá množina $\boldsymbol{M}_{a,x}$ s $\boldsymbol{O}_a$ neprázdný průnik.

Je-li $\mathbf{x} \bar{\in} \boldsymbol{L}_\varphi$, je průnik $\boldsymbol{O}_a \cap \boldsymbol{M}_{a,x}$ tvořen právě tímto jediným vektorem $\boldsymbol{a}$ a průnik je tedy omezený.

Nechť je $\mathbf{x} \in \boldsymbol{L}_\varphi$; zavedeme čísla ξ_i^+, ξ_i^- pro $i = 1, \ldots, n$ vztahy $\mathbf{x}_+ = \sum_{i=1}^{n} \xi_i^+ \mathbf{e}_i$, $\mathbf{x}_- = \sum_{i=1}^{n} \xi_i^- \mathbf{e}_i$. Je-li $\boldsymbol{a} + \lambda\mathbf{x} \in \boldsymbol{O}_a \cap \boldsymbol{M}_{a,x}$, pak je též $\boldsymbol{a} + \lambda\mathbf{x} \in \boldsymbol{J}$ a platí $\alpha_i + \lambda\xi_i^+ > 0$, $\alpha_i - \lambda\xi_i^- > 0$, $i = 1, \ldots, n$.

Máme tedy

$$\max_{\xi_i^+ \neq 0} \left\{-\frac{\alpha_i}{\xi_i^+}\right\} < \lambda < \min_{\xi_i^- \neq 0} \left\{\frac{\alpha_i}{\xi_i^-}\right\}. \tag{2}$$

Protože φ je kladná operace a $\mathbf{x}$ je podle předpokladu různé od nuly, víme (viz pom. věta A), že platí $\mathbf{x}_+ \neq \boldsymbol{0}$, $\mathbf{x}_- \neq \boldsymbol{0}$. Alespoň jedno z čísel ξ_i^+ a jedno z čísel ξ_i^- je různé od nuly a symboly uvedené ve vztahu (2) mají tedy smysl.

Z nerovností (2) okamžitě plyne, že množina $\boldsymbol{O}_a \cap \boldsymbol{M}_{a,x}$ je omezená.

Tím je věta dokázána.

2. Zobrazení ψ a podmínka vzájemné jednoznačnosti

Nechť $\mathbf{K}$ je polouspořádaný prostor konečné dimense, $\mathbf{J}$ množina všech úplně kladných vektorů, $\mathbf{D}$ prostor konjugovaný s $\mathbf{K}$ (t. j. prostor všech lineárních funkcionálů v $\mathbf{K}$).

Buďte $\mathbf{K}' \neq \mathbf{0}$, $\mathbf{K}''$ dvě doplňkové komponenty prostoru $\mathbf{K}$. Nechť

$$\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_m\}$$

je Judinova base komponenty $\mathbf{K}$,

$$\{\mathbf{e}_{m+1}, \ldots, \mathbf{e}_n\}$$

je Judinova base komponenty $\mathbf{K}''$.

Definujeme zobrazení ψ množiny $\mathbf{J}$ do $\mathbf{D}$ dané tímto předpisem:

Každému vektoru

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

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

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

platí

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

kde

$$\text{a)} \quad \psi(\mathbf{p} \mid \mathbf{e}_i) = \lg \frac{\pi_i}{\pi}, \quad i = 1, \ldots, m, \quad \pi = \sum_{k=1}^{m} \pi_k, \tag{4}$$

$$\text{b)} \quad \psi(\mathbf{p} \mid \mathbf{e}_i) = 0, \quad i = m + 1, \ldots, n. \tag{5}$$

Tento předpis má reálný smysl, neboť je $\mathbf{p} \in \mathbf{J}$ a tedy π_i a π jsou vesměs kladná čísla.[1])

Nechť $\mathbf{L}_\varphi$ je jádrem kladné lineární operace φ, která zobrazuje $\mathbf{K}$ na polouspořádaný prostor $\mathbf{K}^*$. Označme $\mathbf{L}'_\varphi$ projekci prostoru $\mathbf{L}_\varphi$ na komponentu $\mathbf{K}'$. Označíme-li dále obraz GW oblasti $\mathbf{O}_a \subset \mathbf{J}$ v zobrazení ψ symbolem ψ $(\mathbf{O}_a)$, platí tato věta:

Věta 2. *Parciální zobrazení ψ GW oblasti $\mathbf{O}_a$ na $\psi(\mathbf{O}_a)$ je prosté právě tehdy, platí-li podmínka*

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

Důkaz. I. Nechť platí podmínka (6).

---

[1]) Protože je $\pi_i \leqq \pi$, platí $\psi(\mathbf{p} \mid \mathbf{e}_i) \leqq 0$ pro $i = 1, \ldots, n$ a tedy $\psi(\mathbf{p})$ je záporným funkcionálem v tom smyslu, že pro každé $\mathbf{x} \geqq \mathbf{0}$ platí $\psi(\mathbf{p} \mid \mathbf{x}) \leqq 0$.

Předpokládejme, že pro dva vektory $\boldsymbol{p}$, $\boldsymbol{p}^* \in \mathbf{O}_a$ platí $\psi(\boldsymbol{p}^*) = \psi(\boldsymbol{p})$. Označíme-li

$$\boldsymbol{p}^* = \sum_{i=1}^{n} \pi_i^* \mathbf{e}_i \, , \quad \pi^* = \sum_{k=1}^{m} \pi_k^* \, ,$$

pak

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

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

Odtud dostaneme vztahy

$$\pi \, . \, \pi_i^* = \pi_i \sum_{k=1}^{m} \pi_k^* \, , \quad i = 1, \ldots, m \, ,$$

které můžeme pokládat za soustavu m homogenních lineárních rovnic pro m neznámých π_i^*, jejíž determinant

$$|\beta_{ik}| = |\pi_i - \pi \delta_{ik}|$$

(kde δ_{ik} je Kroneckerův symbol)
je roven

$$(-\pi)^m - (\sum_{k=1}^{m} \pi_k) \, . \, (-\pi)^{m-1} \, .$$

To plyne z okolnosti, že determinant $|\beta_{ik}|$ je vlastně charakteristickým polynomem matice $\|\alpha_{ik}\|$,

$$\alpha_{ik} = \pi_i \quad \text{pro} \quad i, k = 1, \ldots, m \, ,$$

která má hodnost 1.

Determinant $|\beta_{ik}|$ je nulový, neboť je

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

má však hodnost $m - 1$, jelikož hlavní subdeterminant $m - 1$ stupně sestavený z prvních $m - 1$ řádků a sloupců je zřejmě roven

$$(-\pi)^{m-1} - (-\pi)^{m-2} \sum_{k=1}^{m-1} \pi_k =$$

$$= (-\pi)^{m-2} \, . \, (-\pi - \sum_{k=1}^{m-1} \pi_k) = (-\pi)^{m-2} \, . \, (-\pi_m) \neq 0 \, .$$

Protože π_i, $i = 1, \ldots, m$ jsou sama řešením soustavy, ze známé věty o řešení homogenních lineárních rovnic plyne, že všechna (reálná) řešení soustavy jsou dána vzorcem

$$\pi_i^* = \lambda \, . \, \pi_i \, , \quad i = 1, \ldots, m \, ,$$

kde λ probíhá množinu všech reálných čísel.

Označíme-li čárkováním projekci příslušných vektorů na komponentu $\mathbf{K}'$, můžeme tento výsledek napsat ve tvaru

$$\mathbf{p}^{*\prime} = \lambda \cdot \mathbf{p}' .$$

Pak ovšem je

$$(\mathbf{p}^* - \lambda\mathbf{a})' = \mathbf{p}^{*\prime} - \lambda\mathbf{a}' = \lambda(\mathbf{p}' - \mathbf{a}') = [\lambda \cdot (\mathbf{p} - \mathbf{a})]' \in \mathbf{L}'_\varphi .$$

Protože platí podmínka (6), jsou $\mathbf{L}'_\varphi$ a $\mathbf{L}_\varphi$ isomorfní a máme tedy

$$\mathbf{p}^* - \lambda\mathbf{a} = \lambda(\mathbf{p} - \mathbf{a})$$

čili

$$\mathbf{p}^* = \lambda\mathbf{p} .$$

Jelikož je $\mathbf{p}^*$, $\mathbf{p} \in \mathbf{O}_a$, platí

$$\mathbf{p}^* - \mathbf{p} = (\lambda - 1)\, \mathbf{p} \in \mathbf{L}_\varphi .$$

Kdyby bylo $\lambda > 1$ resp. $\lambda < 1$, obsahovalo by jádro $\mathbf{L}_\varphi$ kladný resp. záporný vektor, což je ve sporu s pomocnou větou A. Tedy $\lambda = 1$ a odtud $\mathbf{p}^* = \mathbf{p}$.

II. Nechť neplatí podmínka (6).

Pak $r' = \dim \mathbf{L}'_\varphi < \dim \mathbf{L}_\varphi = r$; zvolíme si libovolné $\mathbf{p} \in \mathbf{O}_a$ a dokážeme, že existuje

$$\mathbf{y} \in \mathbf{L}_\varphi ,$$

takže je

$$\mathbf{p} + \mathbf{y} \in \mathbf{O}_a , \quad \mathbf{y}' = \mathbf{0} .$$

Nechť $\{{}^1\mathbf{x}, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$ je lineární base $\mathbf{L}_\varphi$,

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

protože je $\mathbf{y} \in \mathbf{L}_\varphi$, bude

$$\mathbf{y} = \sum_{j=1}^{r} {}^j\eta\, {}^j\mathbf{x} = \sum_{j=1}^{r} \sum_{i=1}^{n} {}^j\eta\, {}^j\xi_i \mathbf{e}_i$$

a ze vztahu $\mathbf{y}' = \mathbf{0}$ plyne

$$\sum_{j=1}^{r} {}^j\eta\, {}^j\xi_i = 0 , \quad i = 1, \ldots, m .$$

Protože tato soustava má hodnost r' menší než počet neznámých r, existuje nenulové řešení

$$\bar{\mathbf{y}} = \sum_{j=1}^{r} {}^j\bar{\eta}\, {}^j\mathbf{x}$$

a také každý násobek $\mathbf{y} = \lambda\bar{\mathbf{y}}$ je řešením této soustavy. Ukážeme nyní, že číslo λ můžeme vždy volit nenulové, a to tak, aby bylo současně vyhověno podmínce

$$\mathbf{p} + \mathbf{y} \in \mathbf{J} ;$$

tuto podmínku lze přepsat ve tvaru

$$\pi_i + \sum_{j=1}^{r} {}^j\eta^j\xi_i > 0 , \quad i = 1, \ldots, n .$$

Zvolíme-li

$${}^j\eta = \lambda^j\bar{\eta} , \quad j = 1, \ldots, r ,$$

je tato podmínka splněna automaticky pro $i = 1, \ldots, m$.

Zbývá tedy určit λ tak, aby platilo

$$\pi_i + \lambda \sum_{j=1}^{r} {}^j\bar{\eta}^j\xi_i > 0 , \quad i = m + 1 , \ldots, n .$$

Protože je $\bar{\mathbf{y}} \in \mathbf{L}_\varphi$, existuje podle pomocné věty A mezi čísly

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{r} {}^j\eta^j\xi_i$$

pro $i = m + 1, \ldots, n$ alespoň jedno kladné a jedno záporné číslo a existují tedy čísla

$$\delta_1 = \max_{\sigma_i > 0} \left\{ - \frac{\pi_i}{\sigma_i} \right\}$$

a

$$\delta_2 = \min_{\sigma_i < 0} \left\{ - \frac{\pi_i}{\sigma_i} \right\} .$$

Zvolíme-li nyní $\lambda \neq 0$ z intervalu $(\delta_1; \delta_2)$, pak pro každé $\mathbf{y} = \lambda\bar{\mathbf{y}}$ je $\mathbf{p}^* = \mathbf{p} + \mathbf{y} \in \mathbf{O}_a$ a platí $\mathbf{p}^{*\prime} = \mathbf{p}'$ čili $\psi(\mathbf{p}^*) = \psi(\mathbf{p})$, kdežto $\mathbf{p}^* \neq \mathbf{p}$, c. b. d.

Poznámka. II. část důkazu věty 2 vede k silnějšímu závěru. Je-li $\dim \mathbf{L}'_\varphi \neq \dim \mathbf{L}_\varphi$, pak ke každému $\mathbf{p} \in \mathbf{O}_a$ existuje celý interval vektorů

$$\mathbf{p}^* = \lambda\mathbf{p} \in \mathbf{O}_a ,$$

pro něž platí

$$\mathbf{p}^* \neq \mathbf{p} , \quad \psi(\mathbf{p}^*) = \psi(\mathbf{p}) .$$

3. Vyšetřování struktury $\psi(\mathbf{O}_a)$

Abychom vyšetřili strukturu množiny $\psi(\mathbf{O}_a)$, ukážeme, že parciální zobrazení ψ *GW* oblasti $\mathbf{O}_a$ na $\psi(\mathbf{O}_a)$ je za podmínky

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

nejenom prosté, jak je uvedeno ve větě 2, ale dokonce homeomorfní.

Zvolíme libovolnou lineární basi $\{{}^1\mathbf{x}_1, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$ prostoru $\mathbf{L}_q$. Každému vektoru

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

přísluší jediný bod

$$({}^1\lambda, \ldots, {}^r\lambda) \in E_r\,.$$

Množinu všech bodů z E_r, které odpovídají GW oblasti $\mathbf{O}_a$ označíme Ω_a. Podobně každému funkcionálu

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

přísluší jediný bod

$$(\psi(\mathbf{p} \mid {}^1\mathbf{x}), \ldots, \psi(\mathbf{p} \mid {}^r\mathbf{x})) \in E_r\,.$$

Množinu všech bodů z E_r, které odpovídají funkcionálům $\psi(\mathbf{p}) \in \psi(\mathbf{O}_a)$, označíme $\psi(\Omega_a)$.

Takto každému bodu z Ω_a je přiřazen jediný vektor z $\mathbf{O}_a$, každému vektoru z $\mathbf{O}_a$ jediný funkcionál z $\psi(\mathbf{O}_a)$ a každému funkcionálu z $\psi(\mathbf{O}_a)$ jediný bod z $\psi(\Omega_a)$. Tím je zprostředkováno zobrazení množiny $\Omega_a \subset E_r$ na množinu

$$\psi(\Omega_a) \subset E_r\,.$$

O tomto zobrazení nyní dokážeme, že je regulární a vzájemně jednoznačné. Za tím účelem budeme vyšetřovat Jacobiho matici $\|{}^{st}\beta\|$ definovanou předpisem

$${}^{st}\beta = \frac{\partial\psi(\mathbf{p} \mid {}^s\mathbf{x})}{\partial^t\lambda}\,, \quad s, t = 1, \ldots, r\,.$$

Pomocná věta B. *Zavedeme-li*

$$\begin{aligned} {}^l\gamma_{ij} &= (2\pi\pi_i\pi_j)^{-\frac{1}{2}} \,.\begin{vmatrix} {}^l\xi_i & {}^l\xi_j \\ \pi_i & \pi_j \end{vmatrix}\,, \\ l &= 1, \ldots, r\,, \\ i, j &= 1, \ldots, n\,, \end{aligned}$$

pak

$${}^{st}\beta = \sum_{i,j=1}^{m} {}^s\gamma_{ij}{}^t\gamma_{ij}\,, \quad s, t = 1, \ldots, r\,.$$

Důkaz. Podle definice je

$$\begin{aligned} {}^{st}\beta &= \frac{\partial\psi(\mathbf{p} \mid {}^s\mathbf{x})}{\partial^t\lambda} = \frac{\partial}{\partial^t\lambda}\sum_{i=1}^{n} {}^s\xi_i\psi(\mathbf{p} \mid \mathbf{e}_i) = \frac{\partial}{\partial^t\lambda}\sum_{i=1}^{m} {}^s\xi_i \lg\frac{\pi_i}{\pi} = \\ &= \sum_{i=1}^{m} {}^s\xi_i \frac{\partial \lg \pi_i}{\partial^t\lambda} - \sum_{i=1}^{m} {}^s\xi_i \frac{\partial \lg \pi}{\partial^t\lambda}\,, \quad s, t = 1, \ldots, r\,. \end{aligned}$$

Jelikož je

$$\frac{\partial \pi_i}{\partial^t \lambda} = {}^t\xi_i \quad \text{a} \quad \frac{\partial \pi}{\partial^t \lambda} = \sum_{k=1}^{m} {}^t\xi_k\,, \quad i = 1, \dots, m, t = 1, \dots, r\,,$$

platí

$$^{st}\beta = \sum_{i=1}^{m} \frac{^s\xi_i{}^t\xi_i}{\pi_i} - \frac{1}{\pi} \sum_{i,j=1}^{m} {}^s\xi_i{}^t\xi_j\,, \quad s, t = 1, \dots, r\,.$$

Transformujeme první sumu:

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{^t\xi_i{}^t\xi_i}{\pi_i} = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{m} \frac{^s\xi_i{}^t\xi_i\pi}{\pi_i} = \frac{1}{\pi} \sum_{i,j=1}^{m} \frac{^s\xi_i{}^t\xi_i\pi_j^2}{\pi_i\pi_j} = \sum_{i,j=1}^{m} \frac{2^s\xi_i{}^t\xi_i\pi_j}{2\pi\pi_i\pi_j} =$$

$$= \sum_{i,j=1}^{m} \frac{^s\xi_i{}^t\xi_i\pi_j^2 + {}^s\xi_j{}^t\xi_j\pi_i^2}{2\pi\pi_i\pi_j}\,.$$

Podobně transformujeme druhou sumu:

$$\frac{1}{\pi} \sum_{i,j=1}^{m} {}^s\xi_i{}^t\xi_j = \sum_{i,j=1}^{m} \frac{2^s\xi_i{}^t\xi_j \,.\, \pi_i\pi_j}{2\pi\pi_i\pi_j} = \sum_{i,j=1}^{m} \frac{^s\xi_i{}^t\xi_j\pi_i\pi_j + {}^s\xi_j{}^t\xi_j\pi_i\pi_j}{2\pi\pi_i\pi_j}\,.$$

Je tedy

$$^{st}\beta = \sum_{i,j=1}^{m} \frac{^s\xi_i{}^t\xi_i\pi_j^2 + {}^s\xi_j{}^t\xi_j\pi_i^2 - {}^s\xi_i{}^t\xi_j\pi_i\pi_j - {}^s\xi_j{}^t\xi_i\pi_i\pi_j}{2\pi\pi_i\pi_j} =$$

$$= \sum_{i,j=1}^{m} \frac{(^s\xi_i\pi_j - {}^s\xi_j\pi_i)\,(^t\xi_i\pi_j - {}^t\xi_j\pi_i)}{2\pi\pi_i\pi_j} = \sum_{i,j=1}^{m} {}^s\gamma_{ij}{}^t\gamma_{ij}\,, \quad s, t = 1, \dots, r\,,$$

c. b. d.

Pomocná věta C. *Je-li*

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

pak $\|{}^{st}\beta\|$ *je kladně definitní symetrická matice.*

Důkaz. Z pomocné věty B plyne, že platí

$$^{ts}\beta = \sum_{i,j=1}^{m} {}^r\gamma_{ij}{}^t\gamma_{ij}$$

a tedy $\|{}^{st}\beta\|$ je symetrická matice. Abychom dokázali, že je kladná, vyšetříme kvadratickou formu

$$f(^1\sigma, \dots, {}^r\sigma) = \sum_{s,t=1}^{r} {}^{st}\beta^s\sigma^t\sigma\,,$$

kde $(^1\sigma, \dots, {}^r\sigma)$ probíhá všechny r-členné soustavy reálných čísel. Z pomocné věty B plyne, že platí

$$f(^1\sigma, \dots, {}^r\sigma) = \sum_{s,t=1}^{r} \sum_{i,j=1}^{m} {}^s\gamma_{ij}{}^t\gamma_{ij}{}^s\sigma^t\sigma = \sum_{i,j=1}^{m} (\sum_{l=1}^{r} {}^l\sigma^l\gamma_{ij})^2 \geqq 0\,. \tag{7}$$

Z kladnosti formy $f(^1\sigma, \dots, {}^r\sigma)$ plyne, že také matice $\|{}^{st}\beta\|$ je kladná.

Dokážeme ještě, že forma $f({}^1\sigma, \ldots, {}^r\sigma)$ je definitní. Nechť pro soustavu $({}^1\varrho, \ldots, {}^r\varrho)$ platí $f({}^1\varrho, \ldots, {}^r\varrho) = 0$. Ze vztahu (7) plyne

$$\sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\gamma_{ij} = 0\,, \quad i, j = 1, \ldots, m\,,$$

a podle definice ${}^l\gamma_{ij}$ je

$$\sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho (2\pi\pi_i\pi_j)^{-\frac{1}{2}} ({}^l\xi_i\pi_j - {}^l\xi_j\pi_i) = 0\,, \quad i, j = 1, \ldots, m\,.$$

Po vykrácení nenulovým činitelem $(2\pi\pi_i\pi_j)^{-\frac{1}{2}}$ dostaneme

$$\sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, ({}^l\xi_i\pi_j - {}^l\xi_j\pi_i) = 0\,,$$

čili

$$\pi_j \sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\xi_i = \pi_i \sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\xi_j\,, \quad i, j = 1, \ldots, m\,.$$

Protože pro všechna $k = 1, \ldots, m$ je $\pi_k \neq 0$, platí

$$\pi_i^{-1} \sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\xi_i = \pi_j^{-1} \sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\xi_j$$

pro všechna $i, j = 1, \ldots, m$. Označíme-li na př.

$$\pi_1^{-1} \sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\xi_1 = \varkappa\,,$$

pak

$$\sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\xi_i = \varkappa\pi_i\,, \quad i = 1, \ldots, m\,,$$

neboli

$$\sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\mathbf{x}' = \varkappa \mathbf{p}'\,;$$

protože je

$$\sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho\, {}^l\mathbf{x}' \in \mathbf{L}'_\varphi\,,$$

je také

$$(\varkappa\mathbf{p})' \in L'_\varphi\,.$$

Avšak z podmínky

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

plyne, že $\mathbf{L}'_\varphi$ je isomorfní s $\mathbf{L}_\varphi$ a tedy také

$$\varkappa\mathbf{p} \in \mathbf{L}_\varphi\,.$$

Protože je $\mathbf{p} \in \mathbf{J}$, pak pro $\varkappa > 0$ resp. $\varkappa < 0$ by bylo $\varkappa\mathbf{p} > \mathbf{0}$ resp. $\varkappa\mathbf{p} < \mathbf{0}$, a to odporuje pomocné větě A.

Tedy $\varkappa = 0$ a potom ovšem máme

$$\sum_{l=1}^{r} {}^l\varrho {}^l\mathbf{x}' = \mathbf{0}\,.$$

Protože $\mathbf{L}'_\varphi$ je isomorfní $\mathbf{L}_\varphi$, je soustava vektorů

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

lineárně nezávislá a platí

$${}^1\varrho = {}^2\varrho = \ldots = {}^r\varrho = 0\,.$$

Forma $f({}^1\sigma, \ldots, {}^r\sigma)$ je tedy definitní a matice $\|{}^{st}\beta\|$ je regulární (a kladná).

Věta 3. *Je-li*

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

pak parciální zobrazení ψ GW oblasti $\mathbf{O}_a$ na $\psi(\mathbf{O}_a)$ je homeomorfismem.

Důkaz. Ve větě 2 bylo dokázáno, že je-li splněna podmínka

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

pak zobrazení ψ *GW* oblasti $\mathbf{O}_a$ na $\psi(\mathbf{O}_a)$ je prosté. Za zavedení je rovněž okamžitě patrno, že toto zobrazení je spojité. Zbývá dokázat, že také inversní zobrazení je spojité.

Zobrazení $\psi(\mathbf{O}_a)$ na $\psi(\Omega_a)$ je podle definice lineární a tedy spojité. Protože podle pomocné věty C je matice $\|{}^{st}\beta\|$ (kladně definitní a tedy) regulární, je Jacobiho determinant parciálního zobrazení Ω_a na $\psi(\Omega_a)$ všude různý od nuly a toto zobrazení je tedy regulární. Přímý důkaz, že zobrazení Ω_a na $\psi(\Omega_a)$ je prosté, můžeme provést takto:

Předpokládejme, že platí podmínka $\dim \mathbf{L}'_\varphi = \dim \mathbf{L}_\varphi$ a že existují $\mathbf{p}, \mathbf{p}^* \in \mathbf{O}_a$, pro něž je $\mathbf{p} \neq \mathbf{p}^*$, avšak $\psi(\mathbf{p}) = \psi(\mathbf{p}^*)$. Položme ${}^1\mathbf{x} = \mathbf{p}^* - \mathbf{p} \in \mathbf{L}_\varphi$ a doplňme ${}^1\mathbf{x}$ na lineární basi $\{{}^1\mathbf{x}, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$ prostoru $\mathbf{L}_\varphi$. Protože *GW* oblast $\mathbf{O}_a$ je podle věty 1 konvexní množina, platí, že také každý vektor

$$\bar{\mathbf{p}} = \mathbf{p} + \vartheta(\mathbf{p}^* - \mathbf{p}) = \mathbf{p} + \vartheta {}^1\mathbf{x}\,, \quad \vartheta \in \langle 0; 1\rangle\,,$$

patří do $\mathbf{O}_a$.

Pak platí

$$\bar{\mathbf{p}} = \mathbf{a} + (\vartheta + {}^1\lambda){}^1\mathbf{x} + \sum_{j=2}^{r} {}^j\lambda {}^j\mathbf{x}$$

a výraz

$$g(\vartheta) = \psi(\bar{\mathbf{p}} \mid {}^1\mathbf{x})$$

můžeme pokládat za funkci proměnné ϑ definovanou v intervalu $\langle 0; 1\rangle$. Tato funkce je spojitá a má derivaci

$$g'(\vartheta) = \frac{\mathrm{d}\psi(\bar{\mathbf{p}} \mid {}^1\mathbf{x})}{\mathrm{d}\vartheta} = \frac{\mathrm{d}\psi(\bar{\mathbf{p}} \mid {}^1\mathbf{x})}{\mathrm{d}{}^1\lambda}\,,$$

která je rovna (viz úvod k pomocné větě B) členu ${}^{11}\beta$ v každém bodě

$$({}^1\lambda + \vartheta, {}^2\lambda, \ldots, {}^r\lambda) \in \Omega_a\,, \quad \vartheta \in \langle 0; 1\rangle\,.$$

Protože podle předpokladu platí $\psi(\mathbf{p}) = \psi(\mathbf{p}^*)$, je též

$$\psi(\mathbf{p} \mid {}^1\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{p}^* \mid {}^1\mathbf{x})$$

neboli

$$g(0) = g(1)\,.$$

Můžeme tedy užít známé Rolleovy věty z analysy, podle níž existuje bod $\bar{\vartheta} \in (0; 1)$, v němž platí

$$g'(\bar{\vartheta}) = 0\,.$$

Z toho plyne, že v bodě

$$({}^1\lambda + \bar{\vartheta}, {}^2\lambda, \ldots, {}^r\lambda) \in \Omega_a$$

je ${}^{11}\beta = 0$, kdežto podle pomocné věty C je matice (za předpokladu $\dim \mathbf{L}'_\varphi = \dim \mathbf{L}_\varphi$) symetrická a kladně definitní všude v Ω_a a tedy podle známé Sylvestrovy podmínky pro kladně definitní matice je ${}^{11}\beta > 0$, což je spor.

Odtud plyne, že také inversní zobrazení množiny $\psi(\Omega_a)$ na Ω_a je regulární a tedy spojité. Množina Ω_a je však homeomorfní s $\mathbf{O}_a$ a tedy inversní zobrazení $\psi(\mathbf{O}_a)$ na $\mathbf{O}_a$ je spojité. Odtud plyne tvrzení věty.

Důsledek. *Je-li* $\dim \mathbf{L}'_\varphi = \dim \mathbf{L}_\varphi$, *pak množina* $\psi(\mathbf{O}_a)$ *je r-rozměrná otevřená souvislá množina v* $\mathbf{D}$.

Důkaz plyne z věty 1 a z věty 3, uvážíme-li, že $\psi(\mathbf{O}_a)$ je homeomorfním obrazem $\mathbf{O}_a$.

4. Transformace *GW*

Označme symbolem $\mathbf{J}/\mathbf{L}_\varphi$ množinu všech *GW* oblastí polouspořádaného prostoru $\mathbf{K}$; nechť $\mathbf{D}$ je opět lineární prostor konjugovaný s $\mathbf{K}$. Máme-li lineární funkcionál $\omega \in \mathbf{D}$, který každému

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

přiřazuje číslo

$$\omega(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \omega(\mathbf{e}_i)\,,$$

označme čárkováním takový lineární funkcionál, pro který platí

$$\omega'(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n} \xi_i \omega'(\mathbf{e}_i)\,,$$

kde

$$\omega'(\mathbf{e}_i) = \omega(\mathbf{e}_i)\,, \qquad i = 1, \ldots, m\,,$$
$$\omega'(\mathbf{e}_i) = 0\,, \qquad i = m + 1, \ldots, n\,.$$

Zde opět $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_m\}$ je Judinova base komponenty $\mathbf{K}'$, $\{\mathbf{e}_{m+1}, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ je Judinova base komponenty $\mathbf{K}''$ (viz odst. 2).

Definice 2. *Nechť*

$$\Pi \subset \mathbf{J}/\mathbf{L}_\varphi \times \mathbf{D}$$

je množina všech dvojic $(\mathbf{O}_a, \omega)$, *pro něž platí* $\omega' \in \psi(\mathbf{O}_a)$. *Pak zobrazením* T *rozumíme zobrazení, které každé dvojici* $(\mathbf{O}_a, \omega) \in \Pi$ *přiřazuje vektor*

$$T(\mathbf{O}_a, \omega) = \mathbf{p} \in \mathbf{O}_a\,,$$

pro nějž platí

$$\psi(\mathbf{p}) = \omega'\,.$$

Věta 4. *Zobrazení* T *je jednoznačné tehdy a jen tehdy, je-li splněna podmínka*

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

Důkaz. Zvolme si libovolnou dvojici $(\mathbf{O}_a, \omega) \in \Pi$. Podle definice 2 je $\omega' \in \psi(\mathbf{O}_a)$ a je-li splněna podmínka (6), podle věty 1 existuje jediné $\mathbf{p} \in \mathbf{O}_a$, pro něž platí $\psi(\mathbf{p}) = \omega'$ a tedy

$$T(\mathbf{O}_a, \omega) = \mathbf{p}\,.$$

Není-li splněna podmínka (6), existuje podle poznámky k větě 2 celý interval vektorů $\mathbf{p}$, pro něž platí $\psi(\mathbf{p}) = \omega'$ a zobrazení T není tedy jednoznačné.

Definice 3. *Transformací* GW *rozumíme zobrazení množiny* $K \times D$ *do* K *dané tímto předpisem:*

Nechť je $\mathbf{a} \in \mathbf{K}$, $\omega \in \mathbf{D}$; *existuje-li* $\mathbf{b} \in \mathbf{J}$, *takže je* $\mathbf{b} - \mathbf{a} \in \mathbf{L}_\varphi$ *a současně* $\omega' \in \psi\ (\mathbf{O}_b)$, *položíme*

$$GW(\mathbf{a}, \omega) = T(\mathbf{O}_b, \omega)\,;$$

neexistuje-li takové $\mathbf{b}$, *pak* $GW(\mathbf{a}, \omega) = \mathbf{a}$.

Věta 5. *Transformace* GW *je jednoznačná právě tehdy, je-li splněna podmínka*

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

Důkaz. Existuje-li $\mathbf{b} \in \mathbf{J}$, takže je $\mathbf{b} - \mathbf{a} \in \mathbf{L}_\varphi$, pak přiřazení GW oblasti $\mathbf{O}_b$ vektoru $\mathbf{a}$ je jednoznačné; pro jiný vektor $\mathbf{c} \in \mathbf{J}$, kde je $\mathbf{c} - \mathbf{a} \in \mathbf{L}_\varphi$, by totiž platilo

$$(\mathbf{c} - \mathbf{a}) - (\mathbf{b} - \mathbf{a}) = \mathbf{c} - \mathbf{b} \in \mathbf{L}_\varphi$$

a tedy $\mathbf{c} \in \mathbf{O}_b$. Z poznámky k definici 1 okamžitě vyplývá, že je $\mathbf{O}_b = \mathbf{O}_c$. Zbytek důkazu plyne okamžitě z věty 4 a definice 3.

5. Aplikace

V závěru obrátíme stručně pozornost k aplikacím získaných matematických výsledků na klasickou theorii heterogenních chemických rovnováh.

Mějme polouspořádaný prostor $\mathbf{K}$ dimense n, v němž $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ je Judinova base. Nechť $\mathbf{e}_i$, $i = 1, \ldots, n$ je symbol označující jednu grammolekulu chemicky čisté látky (sloučeniny) v přesně definovaném smyslu. Každý kladný vektor

$$\mathbf{a} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \mathbf{e}_i$$

bude symbolem soustavy (ev. směsi) látek, složené z α_1 grammolekul látky $\mathbf{e}_1$, α_2 grammolekul látky $\mathbf{e}_2$ atd.

Úplně kladným vektorem prostoru $\mathbf{K}$ bude potom taková soustava, v níž je každá látka $\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_n$ zastoupena v nějakém (byť sebemenším) množství.

Vektory, které nejsou kladné, nemají takovou přímou interpretaci.

Zavedeme prostor $\mathbf{K}^*$, jehož kladnou lineární basi tvoří právě symboly všech atomů (gramatomů), z nichž jsou složeny molekuly

$$\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_n .$$

Přiřadíme-li každé molekule $\mathbf{e}_i \in \mathbf{K}$ její „atomový rozpis" $\varphi(\mathbf{e}_i) \in \mathbf{K}^*$, je tak jednoznačně určena kladná lineární operace φ.

Nechť $\mathbf{L}_\varphi$ je lineární podprostor v $\mathbf{K}$, který je jádrem zobrazení φ. Zavedeme-li v $\mathbf{K}$ relaci ekvivalence modulo $\mathbf{L}_\varphi$, pak vztah

$$\mathbf{a} \equiv \mathbf{b}$$

pro soustavy látek $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ značí, že $\mathbf{a}$ a $\mathbf{b}$ mají týž „atomový rozpis". Zvolíme-li v $\mathbf{L}_\varphi$ lineární basi $\{{}^1\mathbf{x}, \ldots, {}^r\mathbf{x}\}$, pak

$${}^l\mathbf{x} \equiv \mathbf{0}, \quad l = 1, \ldots, r$$

značí soustavu r reakcí, kterou v chemii zapisujeme zpravidla ve tvaru

$${}^l\mathbf{x}_- \equiv {}^l\mathbf{x}_+ .$$

Prostor $\mathbf{L}_\varphi$ nazveme proto prostor reakcí. Pomocná věta A vyjadřuje pak v určité formě známý zákon o zachování hmoty.

Z definice 1 vyplývá, že je-li $\mathbf{a} \in \mathbf{J}$ nějaká soustava látek, pak GW oblast $\mathbf{O}_a$ je množina všech takových soustav $\mathbf{p} \in \mathbf{J}$, pro něž platí

$$\mathbf{p} \equiv \mathbf{a} ,$$

t. j. takových soustav, které je možno teoreticky získat chemickou přeměnou soustavy $\mathbf{a}$ (vlivem reakcí z $\mathbf{L}_\varphi$). To, že volíme $\mathbf{p} \in \mathbf{J}$ a nikoliv $\mathbf{p} > \mathbf{0}$ není omezující předpoklad, neboť žádná reakce neproběhne „úplně" a výsledné zplodiny obsahují vždy alespoň stopy všech látek, které se účastnily reakce.

Známé aditivní thermodynamické funkce jako vnitřní energii, entropii, volnou energii, atd. můžeme zavést jako lineární funkcionály z $\boldsymbol{D}$.

Tak na příklad funkcionál volné energie ΔF určíme tak, že za

$$\Delta F(\mathbf{e}_i)\,,\quad i = 1, \ldots, n$$

vezmeme příslušnou hodnotu ΔF pro 1 mol látky $\mathbf{e}_i$. Nechť $\boldsymbol{K}'$ je komponenta prostoru $\boldsymbol{K}$, jejíž lineární base $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_m\}$ je tvořena všemi plynnými látkami, a nechť $\mathbf{e}_{m+1}, \ldots, \mathbf{e}_n$ značí molekuly kondensovaných látek, které vytvářejí komponentu $\boldsymbol{K}''$.

V ideálním případě, kdy zanedbáváme opravy aktivitními koeficienty, dá se na základě thermodynamických úvah dokázat, že v rovnovážném stavu $\boldsymbol{p} \in \boldsymbol{J}$ platí pro všechna $\boldsymbol{x} \in \boldsymbol{L}_\varphi$

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

kde koeficient γ závisí pouze na teplotě.

Dosadíme-li za $\boldsymbol{x}$ jednotlivé vektory

$$^{l}\boldsymbol{x} = \sum_{i=1}^{n} {}^{l}\xi_i \mathbf{e}_i$$

z lineární base $\boldsymbol{L}_\varphi$, dostaneme soustavu rovnic

$$\psi(\boldsymbol{p} \mid {}^{l}\boldsymbol{x}) = \gamma \,.\, \Delta F({}^{l}\boldsymbol{x})\,,\quad l = 1, \ldots, r\,,$$

kterou lze přepsat ve tvaru

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\pi_1}{\pi}\right)^{^1\xi_1} . \left(\frac{\pi_2}{\pi}\right)^{^1\xi_2} \ldots . \left(\frac{\pi_m}{\pi}\right)^{^1\xi_m} &= {}^1\varkappa \\
\left(\frac{\pi_1}{\pi}\right)^{^2\xi_1} . \left(\frac{\pi_2}{\pi}\right)^{^2\xi_2} \ldots . \left(\frac{\pi_m}{\pi}\right)^{^2\xi_m} &= {}^2\varkappa \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\
\left(\frac{\pi_1}{\pi}\right)^{^r\xi_1} . \left(\frac{\pi_2}{\pi}\right)^{^r\xi_2} \ldots . \left(\frac{\pi_m}{\pi}\right)^{^r\xi_m} &= {}^r\varkappa\,,
\end{aligned} \tag{8}$$

kde

$$^{l}\varkappa = \mathrm{e}^{\gamma \Delta F({}^{l}\boldsymbol{x})}\,,\quad l = 1, \ldots, r\,.$$

To je Guldberg-Waageova podmínka rovnováhy, v níž

$$\frac{\pi_i}{\pi}\,,\quad i = 1, \ldots, m$$

značí koncentraci i-tého plynu ve směsi a číslo $^{l}\varkappa$ je t. zv. rovnovážná konstanta reakce

$$^{l}\boldsymbol{x}_- \equiv {}^{l}\boldsymbol{x}_+ \quad \text{pro} \quad l = 1, \ldots, r\,.$$

Máme-li počáteční soustavu látek $\boldsymbol{a} > \boldsymbol{0}$ a známe-li na základě thermodynamických úvah funkcionál volné energie ΔF (stačí znalost rovnovážných konstant), vzniká otázka, zda je možno pomocí Guldberg-Waageova zákona určit rovnovážnou soustavu $\boldsymbol{p} \in \boldsymbol{J}$ tak, aby platilo $\boldsymbol{p} \approx \boldsymbol{a}$ a zda je toto řešení jednoznačné.

Čtenář se může snadno přesvědčit, že tato otázka je ekvivalentní s otázkou existence a jednoznačnosti transformace GW, kde v našem případě

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

Řešení tohoto problému je dáno v předchozím odstavci. Existence transformace GW je těsně spjata s definicí transformace T (viz definice 2) a její praktické ověření se opírá o vyšetřování struktury $\psi(\boldsymbol{O}_a)$ v odst. 3.

Problém jednoznačnosti je řešen větou 5. Nutná a postačující podmínka (6) vyjadřuje prakticky asi toto:

V původní soustavě chemických rovnic

$${}^l\boldsymbol{x}_- = {}^l\boldsymbol{x}_+ \,, \quad l = 1, \ldots, r$$

vynecháme symboly všech kondensovaných látek a dostaneme tak soustavu rovnic

$${}^l\boldsymbol{x}'_- = {}^l\boldsymbol{x}'_+ \,, \quad l = 1, \ldots, r \,.$$

Tato nová soustava je lineárně nezávislá právě tehdy, je-li transformace GW jednoznačná.

Nejčastější a nejjednodušší je případ, kdy přeměna probíhá pouze podle jedné reakční rovnice a je tedy $\dim \boldsymbol{L}_\varphi = 1$. Kdyby byla porušena podmínka (6), pak je $\dim \boldsymbol{L}'_\varphi = 0$ a to znamená, že v reakci ${}^1\boldsymbol{x}_- = {}^1\boldsymbol{x}_+$ vůbec nevystupují plynné látky. V tom případě bychom skutečně nemohli rovnováhu v uvedeném smyslu počítat. Nechť tedy je $\dim \boldsymbol{L}'_\varphi = 1$. Neexistuje-li k danému $\boldsymbol{a} > \boldsymbol{0}$ vektor $\boldsymbol{b} \in \boldsymbol{J}$, pro nějž je $\boldsymbol{b} - \boldsymbol{a} \in \boldsymbol{L}_\varphi$, pak reakce ${}^1\boldsymbol{x}_- = {}^1\boldsymbol{x}_+$ „neproběhne“ a platí

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

Existuje-li takové $\boldsymbol{b}$, pak vektoru $\boldsymbol{a}$ přiřadíme GW oblast $\boldsymbol{O}_b$, která je v našem jednodimensionálním případě podle věty 1 otevřeným a omezeným intervalem vektorů.

Podle věty 3 je pak $\psi(\boldsymbol{O}_b)$ rovněž otevřeným intervalem. Vyplňuje-li tento interval celou přímku vektorů, pak k libovolnému funkcionálu $\gamma \,.\, \Delta F$ existuje podle definice 3

$$GW(\boldsymbol{a}, \gamma \,.\, \Delta F) = T(\boldsymbol{O}_b, \gamma \,.\, \Delta F) = \boldsymbol{p} \,.$$

Tento případ nastává vždy tehdy, vyskytují-li se plynné látky na obou stranách rovnice ${}^1\boldsymbol{x}_- = {}^1\boldsymbol{x}_+$. Vyskytují-li se plynné látky pouze na jedné straně rovnice, představuje podmínka

$$\gamma \,.\, \Delta F' \in \psi(\boldsymbol{O}_b)$$

po stránce existenční zajímavé omezení.

Jako příklad uvedeme reakci, která vede na karbaminan amonný:

$$2\,NH_3 + CO_2 = NH_4OCONH_3\,.$$

Zde se plynné látky vyskytují pouze na levé straně rovnice. Položme

$$\mathbf{e}_1 = NH_3\,,\quad \mathbf{e}_2 = CO_2\,,\quad \mathbf{e}_3 = NH_4OCONH_3\,,$$
$$\boldsymbol{a} = \alpha_1\mathbf{e}_1 + \alpha_2\mathbf{e}_2 + \alpha_3\mathbf{e}_3\,.$$

Pak je

$$^1\mathbf{x} = -\,2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3\,,$$
$$\boldsymbol{a}' = \alpha_1\mathbf{e}_1 + \alpha_2\mathbf{e}_2\,,$$
$$^1\mathbf{x}' = -\,2\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2\,.$$

Budiž

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{a} + {}^1\lambda{}^1\mathbf{x} = (\alpha_1 - 2{}^1\lambda)\,\mathbf{e}_1 + (\alpha_2 - {}^1\lambda)\,\mathbf{e}_2 + (\alpha_3 + {}^1\lambda)\,\mathbf{e}_3$$

vektor z $\boldsymbol{O}_b$.

Z podmínky $\boldsymbol{p} \in \boldsymbol{J}$ plyne

$$\pi_1 = \alpha_1 - 2{}^1\lambda > 0\,,$$
$$\pi_2 = \alpha_2 - {}^1\lambda > 0\,,$$
$$\pi_3 = \alpha_3 + {}^1\lambda > 0$$

a tedy

$$^1\lambda \in (\delta_1; \delta_2)\,,$$

kde δ_1, δ_2 jsou čísla určená vztahy

$$\delta_1 = -\,\alpha_3$$
$$\delta_2 = \min\left\{\frac{\alpha_1}{2};\ \alpha_2\right\}.$$

GW oblast $\boldsymbol{O}_b$ je pak tvořena všemi vektory $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{a} + {}^1\lambda{}^1\mathbf{x}$, kde $^1\lambda$ probíhá interval $(\delta_1; \delta_2)$. Podle věty 3 je množina $\psi(\boldsymbol{O}_b)$ homeomorfní s $\boldsymbol{O}_b$ a je tvořena funkcionály $\psi(\boldsymbol{p})$, u nichž na př. hodnoty

$$\psi(\boldsymbol{p} \mid {}^1\mathbf{x}) = \lg \frac{(\alpha_1 - 2\lambda_1)^{-2}\,.\,(\alpha_2 - \lambda_1)^{-1}}{(\alpha_1 + \alpha_2 - 3\lambda_1)^{-3}}$$

vyplňují otevřený interval $(\vartheta_1; \vartheta_2)$. Přitom je

$$\vartheta_1 = \lim_{^1\lambda \to \delta_1 + 0} \psi(\boldsymbol{p} \mid {}^1\mathbf{x}) = \lg \frac{(\alpha_1 + \alpha_2 + 3\alpha_3)^3}{(\alpha_1 + 2\alpha_3)^2\,.\,(\alpha_2 + \alpha_3)^1} \geqq \lg \frac{27}{4}\,,$$

$$\vartheta_2 = \lim_{^1\lambda \to \delta_2 - 0} \psi(\boldsymbol{p} | {}^1\mathbf{x}) = +\,\infty\,.$$

Má-li tedy existovat transformace

$$GW(\boldsymbol{a}, \gamma\,.\,\Delta F) = T(\boldsymbol{O}_b, \gamma\,.\,\Delta F) = \boldsymbol{p}\,,$$

požadujeme

$$\gamma \,.\, \Delta F({}^1\mathbf{x}) \geqq \lg \frac{27}{4}$$

a pro rovnovážnou konstantu ${}^1\varkappa = e^{\gamma \,.\, \Delta F({}^1\mathbf{x})}$ dostáváme tak nerovnost

$${}^1\varkappa \geqq \frac{27}{4}\,.$$

Toto omezení je z hlediska thermodynamiky velmi zajímavé, zvláště přihlédneme-li k závislosti rovnovážné konstanty ${}^1\varkappa$ na teplotě.

Uvedeme ještě případ dim $\boldsymbol{L}_\varphi > 1$. Jedním ze způsobů výroby synthesního plynu je katalytický rozklad methanu vodní parou[2]) podle rovnic

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2\,,$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2\,.$$

Položíme-li

$$\mathbf{e}_1 = CH_4\,,\ \mathbf{e}_2 = H_2O\,,\ \mathbf{e}_3 = CO\,,\ \mathbf{e}_4 = CO_2\,,\ \mathbf{e}_5 = H_2\,,$$

má polouspořádaný prostor $\boldsymbol{K}$ dimensi 5. Protože jde vesměs o látky plynné (teplota je nad 500 °C), je $\boldsymbol{K}' = \boldsymbol{K}$ a je splněna podmínka

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

Transformace GW je tedy jednoznačná.

Lineární basi prostoru $\boldsymbol{L}_\varphi$ tvoří vektory

$${}^1\mathbf{x} = -\mathbf{e}_1 - \mathbf{e}_2 + \mathbf{e}_3 + 3\mathbf{e}_5$$
$${}^2\mathbf{x} = -\mathbf{e}_2 - \mathbf{e}_3 + \mathbf{e}_4 + \mathbf{e}_5$$

a platí dim $\boldsymbol{L}_\varphi = 2$.

Nechť na př.:

$$\boldsymbol{a} = 4\mathbf{e}_1 + 6\mathbf{e}_2 + 3\mathbf{e}_3 + 2\mathbf{e}_4 + 4\mathbf{e}_5\,.$$

Zřejmě je $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{J}$. GW oblast $\boldsymbol{O}_a$ je tvořena všemi vektory $\boldsymbol{p} \in \boldsymbol{J}$, pro něž platí

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{a} + {}^1\lambda{}^1\mathbf{x} + {}^2\lambda{}^2\mathbf{x} = (4 - {}^1\lambda)\,\mathbf{e}_1 + (6 - {}^1\lambda - {}^2\lambda)\,\mathbf{e}_2 +$$
$$+ (3 + {}^1\lambda - {}^2\lambda)\,\mathbf{e}_3 + (2 + {}^2\lambda)\,\mathbf{e}_4 + (4 + 3{}^1\lambda + {}^2\lambda)\,\mathbf{e}_5\,. \tag{9}$$

V euklidovském prostoru E_2 tvořeném všemi uspořádanými dvojicemi reálných čísel $({}^1\lambda, {}^2\lambda)$ odpovídá množině $\boldsymbol{O}_a$ otevřený dvojrozměrný omezený konvexní polyedr Ω_a, který je průnikem pěti polorovin

$$\pi_1 = 4 - {}^1\lambda > 0\,, \qquad \pi_3 = 3 + {}^1\lambda - {}^2\lambda > 0\,,$$
$$\pi_2 = 6 - {}^1\lambda - {}^2\lambda > 0\,, \quad \pi_4 = 2 + {}^2\lambda > 0\,,$$
$$\pi_5 = 4 + 3{}^1\lambda + {}^2\lambda > 0$$

[2]) Viz *V. Ettel, Organická technologie I*, Praha 1955, str. 33—35.

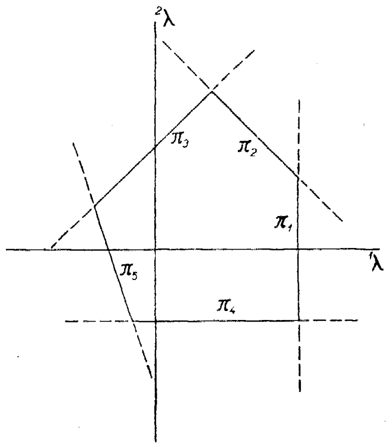
(viz obr. 1). Zřejmě je

$$\pi = \sum_{i=1}^{5} \pi_i = 19 + 2\,{}^1\lambda\,.$$

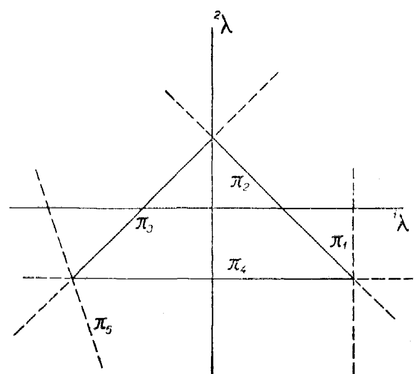
Soustavu (8) můžeme v našem případě přepsat ve tvaru

$$\left(\frac{4 - {}^1\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{6 - {}^1\lambda - {}^2\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{3 + {}^1\lambda - {}^2\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right) \cdot \left(\frac{4 + 3\,{}^1\lambda + {}^2\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right)^{3} = {}^1\varkappa\,,$$

$$\left(\frac{6 - {}^1\lambda - {}^2\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{3 + {}^1\lambda - {}^2\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right)^{-1} \cdot \left(\frac{2 + {}^2\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right) \cdot \left(\frac{4 + 3\,{}^1\lambda + {}^2\lambda}{19 + 2\,{}^1\lambda}\right) = {}^2\varkappa\,. \qquad (10)$$



Obr. 1.



Obr. 2.

V souladu s důsledkem věty 3 se dá ukázat, že množina definovaná v odst. 3 je rovna celému euklidovskému prostoru a tedy soustava (10) má v Ω_a vždy řešení $({}^1\lambda, {}^2\lambda)$ pro libovolné kladné hodnoty ${}^1\varkappa$, ${}^2\varkappa$.

Podle věty 5 je toto řešení jediné.

Pro určitou teplotu T je možno rovnovážné konstanty ${}^1\varkappa$, ${}^2\varkappa$ vypočítat ze vztahů

$$\log {}^1\varkappa = \frac{-10\,.\,310}{T} + 4{,}9 \log T - 3{,}04$$

$$\log {}^2\varkappa = \frac{2\,.\,210}{T} - 0{,}9 \log T - 0{,}001T - 0{,}11\,.$$

Tak na př. pro teplotu 580 °C je ${}^1\varkappa = 0{,}17$, ${}^2\varkappa = 4{,}9$.

Soustava dvou algebraických rovnic

$$(3 + {}^1\lambda - {}^2\lambda)\,.\,(4 + 3\,{}^1\lambda + {}^2\lambda)^3 = 0{,}17\,.\,(4 - {}^1\lambda)\,.$$
$$.\,(6 - {}^1\lambda - {}^2\lambda)\,.\,(19 + 2\,{}^1\lambda)^2\,,$$

$$(2 + {}^2\lambda)\,(4 + 3\,{}^1\lambda + {}^2\lambda) = 4{,}9(6 - {}^1\lambda - {}^2\lambda)\,(3 + {}^1\lambda - {}^2\lambda)\,, \qquad (11)$$

z nichž prvá je čtvrtého stupně a druhá druhého stupně, má pak v oboru Ω_a znázorněném na obr. 1 jediné řešení $({}^1\lambda, {}^2\lambda)$. Dosazením za ${}^1\lambda$, ${}^2\lambda$ do výrazu (8) dostaneme pak rovnovážné složení soustavy $\boldsymbol{p}$.

Kdybychom místo umělé volby $a \in \boldsymbol{J}$ vzali za výchozí soustavu ekvimolekulární směs methanu a vodní páry

$$\boldsymbol{a} = \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 ,$$

pak máme $\boldsymbol{a} > \boldsymbol{0}$, avšak $\boldsymbol{a}$ non $\in \boldsymbol{J}$.

V tom případě existuje

$$\boldsymbol{b} = \frac{1}{2}\,\mathbf{e}_1 + \frac{1}{4}\,\mathbf{e}_2 + \frac{1}{4}\,\mathbf{e}_3 + \frac{1}{4}\,\mathbf{e}_4 + \frac{7}{4}\,\mathbf{e}_5 \in \boldsymbol{J} ,$$

takže je

$$\boldsymbol{b} - \boldsymbol{a} = \frac{1}{2}\,{}^1\mathbf{x} + \frac{1}{4}\,{}^2\mathbf{x} \in \boldsymbol{L}_\varphi .$$

Množinu Ω_b tvořenou všemi dvojicemi $({}^1\lambda, {}^2\lambda) \in E_2$, pro něž platí

$$\boldsymbol{p} = \boldsymbol{b} + {}^1\lambda{}^1\mathbf{x} + {}^2\lambda{}^2\mathbf{x} \in \mathbf{O}_b$$

jsme znázornili na obr. 2.

Jde zřejmě v tomto případě o trojúhelník, v němž podobně jako v předešlém příkladě má soustava algebraických rovnic

$$\left(\frac{1}{4} + {}^1\lambda - {}^2\lambda\right) . \left(\frac{7}{4} + 3{}^1\lambda + {}^2\lambda\right)^3 = 0{,}17 . \left(\frac{1}{2} - {}^1\lambda\right) . \left(\frac{1}{4} - {}^1\lambda - {}^2\lambda\right) . (3 + 2{}^1\lambda)^2 ,$$

$$\left(\frac{1}{4} + {}^2\lambda\right) . \left(\frac{7}{4} + 3{}^1\lambda + {}^2\lambda\right) = 4{,}9 . \left(\frac{1}{4} - {}^1\lambda - {}^2\lambda\right) . \left(\frac{1}{4} + {}^1\lambda - {}^2\lambda\right)$$

jediné řešení. Odtud opět dostaneme rovnovážné složení soustavy $\boldsymbol{p}$.

V případě, kdy je dim $\boldsymbol{L}_\varphi > 2$, musíme se uchýlit ke geometrii vícerozměrného prostoru. Je patrno, že skutečné řešení rovnic (11) resp. (12) je prakticky dosti komplikované.

Rovnice se řeší zpravidla iterační methodou, která se upravuje případ od případu.

Vzniká problém, zda nyní, kdy je již rozřešena otázka existence a jednoznačnosti, není možno udat universální algoritmus, který by stanovil jednotný a výhodný početní postup použitelný ve všech případech. Dále je z uvedených příkladů patrno, že k rychlému posouzení existence řešení by bylo účelné sestavit jednoduché kriterium, pomocí něhož by se dalo rozhodnout, kdy platí

$$\psi(\Omega_b) = E_r .$$

Řešení těchto dvou problémů věnuje autor další úsilí.

Práce by rovněž zasluhovala zobecnění na ty úlohy, které již vyžadují práci s aktivitami.

V závěru poznamenáváme, že matematických výsledků dosažených v odst. 1-4 lze s výhodou užít také k řešení problému iontových rovnováh.

POUŽITÁ LITERATURA

[1] *Brdička R.:* Základy fysikální chemie; Praha 1952.

[2] *Ettel V.:* Organická technologie; Praha 1955.

[3] *Канторович Л. В.:* Полуупорядоченные пространства; Москва-Ленинград 1950.

[4] *Гельфанд И. М.:* Лекции по линейной алгебре; 2-ое изд., Москва-Ленинград 1951.

[5] *Мальцев А. И.:* Основы линейной алгебры; Москва-Ленинград 1948.

Резюме

К ВОПРОСУ О ПРЕОБРАЗОВАНИИ *GW*

МИЛОШ ЛАНСКИ (Miloš Lánský)

(Поступило в редакцию 27/II 1957 г.)

В этой статье решается вопрос о существовании и однозначности химического равновесия общей системы гетерогенных реакций.

Исходным пунктом является аппроксимативная концентрационная форма закона действия масс. Преобразование *GW* определяет существование равновесия. Необходимое и достаточное условие однозначности подтверждает, что численные методы, употребляемые на практике для определения состава химических веществ в равновесии, в большинстве случаев применялись правильно.

1. Пусть $\mathbf{K}$, $\mathbf{K}^*$ суть конечномерные полуупорядоченные линейные пространства и φ — положительная линейная операция, отображающая $\mathbf{K}$ в $\mathbf{K}^*$. Ядро $\mathbf{L}_\varphi$ этой операции φ имеет только смешанные векторы. Часть линейного многообразия из $\mathbf{K}/\mathbf{L}_\varphi$, порожденная единицами (вполне положительными векторами) пространства $\mathbf{K}$, называется *GW* областью. Доказывается, что всякая *GW* область является ограниченным, открытым и выпуклым полиэдром той же размерности как и $\mathbf{L}_\varphi$.

2. Пусть $\mathbf{K}' \neq \mathbf{0}$, $\mathbf{K}''$ суть комплементарные компоненты пространства $\mathbf{K}$, $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ — базис Юдина в пространстве $\mathbf{K}$. Пусть далее $\mathbf{J}$ — множество всех единиц из $\mathbf{K}$. Тогда мы определяем отображение ψ множества $\mathbf{J}$ в пространство $\mathbf{D}$, конъюгированное с $\mathbf{K}$, таким образом, что каждому

вектору $\boldsymbol{p} = \sum_{i=1}^{n} \pi_i \mathbf{e}_i \in \mathbf{J}$ ставим в соответствие линейный функционал, данный формулами

$$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{e}_i) = \lg \frac{\pi_i}{\pi}, \quad \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}', \quad \pi = \sum_{\mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}'} \pi_i,$$

$$\psi(\boldsymbol{p} \mid \mathbf{e}_i) = 0, \quad \mathbf{e}_i \in \mathbf{K}''.$$

Если символом $\mathbf{L}'_\varphi$ обозначаем проекцию $\boldsymbol{L}_\varphi$ на $\mathbf{K}'$, тогда условие

$$\dim \mathbf{L}'_\varphi = \dim \mathbf{L}_\varphi \tag{1}$$

является необходимым и достаточным для того, чтобы частичное отображение ψ GW области $\mathbf{O}_a$ на $\psi(\mathbf{O}_a)$ было простым.

3. Если выполняется условие (1), это отображение будет гомеоморфизмом и, следовательно, множество $\psi(\mathbf{O}_a)$ является открытым и связным множеством той же размерности, как и соответствующая GW область $\mathbf{O}_a$.

4. Пусть ω' есть функционал, поставленный в соответствие функционалу ω таким способом, что

$$\omega'(\mathbf{e}_i) = \omega(\mathbf{e}_i), \quad \mathbf{e}_i \in \mathbf{K}',$$

$$\omega'(\mathbf{e}_i) = 0, \quad \mathbf{e}_i \in \mathbf{K}''.$$

Под отображением T мы понимаем отображение, ставящее в соответствие всякой GW области $\mathbf{O}_a$ и функционалу ω, для которого верно соотношение $\omega' \in \psi(\mathbf{O}_a)$, вектор $\mathbf{p} = T(\mathbf{O}_a, \omega) \in \mathbf{O}_a$, для которого $\psi(\mathbf{p}) = \omega'$. Это отображение однозначно тогда и только тогда, когда выполнено условие (1).

Преобразование GW ставит в соответствие всякому вектору $\mathbf{a} \in \mathbf{K}$ и функционалу $\omega \in \boldsymbol{D}$ вектор $\mathbf{p} = GW(\mathbf{a}, \omega)$ следующим способом:

В случае, когда существует $\mathbf{b} \in \mathbf{J}$, для которого верно $\mathbf{b} - \mathbf{a} \in \mathbf{L}_\varphi$ и совместно $\omega' \in \psi(\mathbf{O}_b)$, то мы определяем

$$GW(\mathbf{a}, \omega) = T(\mathbf{O}_b, \omega).$$

В случае, когда мы не имеем такого рода $\mathbf{b} \in \mathbf{J}$, то положим

$$GW(\mathbf{a}, \omega) = \mathbf{a}.$$

Преобразование GW однозначно тогда и только тогда, когда справедливо условие (1).

5. Пусть $\mathbf{e}_i \in \mathbf{K}$ означает одну граммолекулу определенного соединения, пусть $\mathbf{K}'$ — компонента, соответствующая только газовым веществам, $\boldsymbol{K}''$ — компонента, соответствующая конденсированным веществам, и φ — операция „разложения в атомы".

Тогда начальной системе веществ $\mathbf{a} \in \mathbf{K}$ и функционалу свободной энергии ΔF соответствует равновесная система $\mathbf{p} = GW(\mathbf{a}, \gamma\, \Delta F)$, где γ — определенная постоянная.

Главные результаты иллюстрируются двумя примерами: образованием карбаминовокислого аммония и производством синтез-газа.

Summary

ON THE TRANSFORMATION GW

MILOŠ LÁNSKÝ

(Received February 27, 1957.)

This article treats the existence and unicity theorems of the problem of chemical equilibrium for the general case of a system of heterogenous reactions. Our treatement is based on the approximate concentration form of Guldberg-Waage's law. The transformation GW determines the existence of equilibrium, and the necessary and sufficient conditions for unicity justify most numerical methods used hereto.

1. Let $\boldsymbol{K}$, $\boldsymbol{K}^*$ be two finite-dimensional semiordered linear spaces, and let φ be a positive linear operation mapping $\boldsymbol{K}$ into $\boldsymbol{K}^*$. Then the kernel $\boldsymbol{L}_\varphi$ of the operation φ consists of mixed vectors. The subset of the linear set from $\boldsymbol{K}/\boldsymbol{L}_\varphi$ consisting of units (totally positive vectors) of $\boldsymbol{K}$ will be termed the GW region. Every GW region is an open convex polyhedron having the same dimension as $\boldsymbol{L}_\varphi$.

2. Let $\boldsymbol{K}' \neq \boldsymbol{0}$, $\boldsymbol{K}''$ be two complementary components of $\boldsymbol{K}$ and let $\{\mathbf{e}_1, \ldots, \ldots, \mathbf{e}_n\}$ be the Yudin basis of $\boldsymbol{K}$. If $\boldsymbol{J}$ is the set of all units of $\boldsymbol{K}$, define a mapping ψ from $\boldsymbol{J}$ to the space $\boldsymbol{D}$ (conjugate to $\boldsymbol{K}$) thus: ψ maps a vector $\boldsymbol{p} = \sum_{i=1}^{n} \pi_i \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{J}$ onto the linear functional $\psi(\boldsymbol{p}) \in \boldsymbol{D}$ with

$$\psi(\boldsymbol{p}/\mathbf{e}_i) = \lg \frac{\pi_i}{\pi} \quad \text{if} \quad \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}' , \quad \pi = \sum_{\mathbf{e}_i \in \mathbf{K}} \pi_i ,$$
$$\psi(\boldsymbol{p}/\mathbf{e}_i) = 0 \qquad \text{if} \quad \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}'' .$$

Denoting by $\boldsymbol{L}'_\varphi$ the projection of $\boldsymbol{L}_\varphi$ into $\boldsymbol{K}'$, then the partial map taking the GW region $\mathbf{O}_a$ onto $\psi(\mathbf{O}_a)$ is one-to-one if and only if

$$\dim \boldsymbol{L}'_\varphi = \dim \boldsymbol{L}_\varphi . \tag{1}$$

3. If condition (1) is fulfilled, ψ is a homeomorphism, so that $\psi(\mathbf{O}_a)$ is an open connected set with the same dimension as $\mathbf{O}_a$.

4. Let ω' be the functional formed from a functional ω thus

$$\omega'(\mathbf{e}_i) = \omega(\mathbf{e}_i) \quad \text{if} \quad \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}' ,$$
$$\omega'(\mathbf{e}_i) = 0 \qquad \text{if} \quad \mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}'' .$$

Let T be the mapping which associates to every GW region $\mathbf{O}_a$ and every functional ω with $\omega' \in \psi(\mathbf{O}_a)$ a vector $\boldsymbol{p} = T(\mathbf{O}_a, \omega) \in \mathbf{O}_a$ with $\psi(\boldsymbol{p}) = \omega'$. T is one-to-one if and only if (1) is fulfilled.

To every $\boldsymbol{a} \in \mathbf{K}$, $\omega \in \mathbf{D}$ the transformation GW makes correspond a vector $\boldsymbol{p} = GW(\boldsymbol{a}, \omega)$ thus:

if there exists $\boldsymbol{b} \in \boldsymbol{J}$ with $\boldsymbol{b} - \boldsymbol{a} \in \mathbf{L}_q$, $\omega' \in \psi(\dot{\mathbf{O}}_b)$, then $GW(\boldsymbol{a}, \omega) = T(\mathbf{O}_b, \omega)$;

if there is no such $\boldsymbol{b} \in \boldsymbol{J}$, then $GW(\boldsymbol{a}, \omega) = \boldsymbol{a}$.

The transformation GW is univalent if and only if (1) is satisfied.

5. Let $\mathbf{e}_i \in \boldsymbol{K}$ represent one mol of a compound; let $\boldsymbol{K}'$ be the component formed by the gaseous, and $\boldsymbol{K}''$ the component formed by the condensed matter; finally, let φ be the representation of an $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{K}$ as a linear combination of composite gramatoms. Then to a system $\boldsymbol{a} \in \boldsymbol{K}$ and to the functional of free energy ΔF there corresponds an equilibrium system $\boldsymbol{p} = GW(\boldsymbol{a}, \gamma\,\Delta F)$ for some constant γ.

Our chief results are illustrated in two examples concerning the reaction for ammonium carbamate and for the formation of the synthetic gas.