

ОБ ОСНОВАНИЯХ СТЕХИОМЕТРИИ

© 2015 А. В. Наумов

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: aither@bk.ru

Поступила в редакцию 25.12.2014 г.

Аннотация. Дается аксиоматическое построение стехиометрии химических реакций. Формулы компонентов рассматриваются как элементы свободного \mathbf{Z} -модуля с базисом химических элементов. Независимые компоненты определяются как линейно независимые элементы в этом модуле, что позволяет исключить случайные линейные комбинации стехиометрических связей.

Ключевые слова: стехиометрия, химическая термодинамика, абстрактная алгебра.

ВВЕДЕНИЕ

Представление стехиометрических уравнений как однородных алгебраических уравнений с целыми или рациональными коэффициентами является общепринятым [1]. Это определяется не столько исторически сложившейся интуитивно понятной формой записи (первоначально, вообще говоря, не имевшей смысл уравнения), сколько линейным законом сохранения, лежащим в основе стехиометрии. Если в закрытой системе происходит реакция или реакции, то на количества реагирующих компонентов накладывается линейная связь, что позволяет вести описание химических реакций как связей между компонентами.

Существует несколько работ, в которых предпринимается подобное построение, причем эти работы так или иначе связаны с расчетами равновесных систем, точнее, с решением прямой или обратной задач химического равновесия. Избегая обзора этих работ, укажем, например, на цикл статей А. А. Бугаевского [2, 3]. В этих работах использовалась линейно-алгебраическая техника, причем химическая реакция или система реакций ассоциировалась с аффинным подпространством с помощью параметризации по Де Донде. Само по себе такое представление, вопреки утверждению автора, не является аксиомой и выводится из основного закона стехиометрии, тем не менее, в этих работах была убедительно показана польза, которую можно извлечь из векторных вычислений.

Цель данной работы — показать возможность описания химических реакций с помощью приемов «абстрактной» алгебры, опираясь на основной закон стехиометрии.

ОСНОВНОЙ ЗАКОН СТЕХИОМЕТРИИ

С точки зрения наблюдателя, имеющего средства в любой момент измерять количества всех компонентов в системе, химическая реакция производит преобразование, в результате которого некоторые компоненты исчезают, иные появляются. Для закрытой системы, которую мы будем сейчас рассматривать, такое превращение — единственный способ изменения количеств компонентов n_i . В этом процессе (в нерелятивистской области) выполняются законы сохранения, которые известны как *стехиометрические законы*.

В их основании лежат следующие два экспериментальных факта.

1. Масса химически реагирующей закрытой системы является с высокой точностью сохраняющейся величиной.

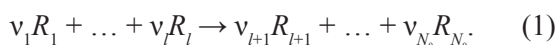
2. В каждой реакции существуют *инвариантные* частицы, то есть такие частицы, которые в результате превращения не переходят ни в какие другие частицы.

Наибольшие инвариантные частицы в химических реакциях — суть атомы. Однако невозможно говорить об атоме как об окончательно химически неизменном объекте. Действительно, один и тот же атом может находиться в различных валентных, зарядовых, спиновых состояниях в зависимости от обстоятельств взаимодействия с другими атомами. Неизменен самый «вид» или «сорт» атома, для определения которого требуется указать полный набор некоторых совместимых характеристик. Как известно, такой набор исчерпывается зарядовым числом ядра Z , а класс атомов данного заряда ядра называется *химическим элементом*. С другой сто-

роны, химическое различие изотопов, наблюдаемое для самых легких атомов, заставляет в ряде случаев перейти к более полному набору (Z, M) , включающему также массовое число. Учитывая это тонкое различие, мы перейдем от химического элемента к более узкому классу.

Объединим факты 1 и 2. Тогда закон сохранения массы получает трактовку *сохранения числа инвариантных частиц*. В самом деле, коль скоро существуют такие частицы, а масса в целом не изменяется, необходимо сохраняется и число инвариантных частиц.

Будем рассматривать закрытую систему, содержащую N_0 компонентов R_1, \dots, R_{N_0} , между которыми возможна единственная реакция по схеме:



Здесь целые положительные числа v_i удовлетворяют закону сохранения числа инвариантных частиц (частицы компонентов R_1, \dots, R_{N_0} , естественно, не являются инвариантными, если $v_i \neq 0$). Тогда количества n_i компонентов, участвующих в реакции, удовлетворяют соотношению

$$-\frac{n_{i'} - c_{i'}}{v_{i'}} = \frac{n_{i''} - c_{i''}}{v_{i''}}, \quad "1 \leq i' \leq l, l < i'' \leq N_0, \quad (2)$$

где c_i — количества компонентов в некоторый, условно начальный, момент процесса. Действительно, пусть частица компонента R_i содержит τ_{ji} инвариантных частиц I_j . Тогда закон сохранения имеет вид:

$$\sum_{i'=1}^l \tau_{ji'} v_{i'} = \sum_{i''=l+1}^{N_0} \tau_{ji''} v_{i''}, \quad j = 1, \dots, m.$$

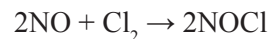
Таких уравнений будет столько, сколько есть инвариантных частиц. Ясно, что τ_{ji} — совершенно определенные числа (целые положительные или ноль), тогда как v_i «подбираются» в соответствии с последним уравнением. В частности, подходящими будут любые кратные $\alpha v_1, \dots, \alpha v_{N_0}$. С другой стороны, если превратились количества $(n_i - c_i)$ моль компонентов, то

$$-\sum_{i'=1}^l \tau_{ji'} (n_{i'} - c_{i'}) = \sum_{i''=l+1}^{N_0} \tau_{ji''} (n_{i''} - c_{i''}).$$

Эти две системы уравнений совместимы лишь тогда, когда выполняется пропорция (2). Пропорция (2) дает *основной закон стехиометрии*.

Из этого закона следуют закон кратных отношений и понятие стехиометрической валентности, а также другие более частные следствия, обсуждение которых не входит в наши цели. От-

метим только, что инвариантными могут оставаться не только атомы, но и формальные атомные группировки (радикалы), что удобно при составлении уравнений сохранения. Например, в реакции



радикал нитрозила $\text{NO} = \text{inv}$ наряду с тем, что отдельно O , N и $\text{Cl} = \text{inv}$. Для таких сложных инвариантов В. И. Белеванцев употребляет название «формальные элементы» [4].

СВОБОДНЫЙ МОДУЛЬ С БАЗИСОМ ИНВАРИАНТОВ

Обычная стехиометрическая схема (1) имеет комбинаторный, сочетательный смысл, а именно, показывает изменение сочетания инвариантных частиц при неизменности их числа. Хотя этого комбинаторного представления достаточно для решения большинства задач стехиометрии, полезная алгебраическая интерпретация стехиометрических схем.

Используем для этой цели следующую конструкцию. Пусть $\Lambda = \{x_1, \dots, x_m\}$ — конечное множество с элементами x_k . Будем образовывать различные целочисленные функции $f: \Lambda \rightarrow \mathbf{Z}$, то есть разными способами соотносить с элементами x_k целые числа $f(x_k) = v_k$. Каждую f можно представить строкой — последовательностью значений $f = (v_1, \dots, v_m)$. Функция f является естественным средством указать количества объектов x_i , входящих в некоторую совокупность. Среди всех таких функций выделим функции e_i со значениями:

$$e_i(x_i) = 1; e_i(x_k) = 0, \text{ если } x_k \neq x_i.$$

Определим сложение функций по правилу: суммой назовем функцию $f + g$, принимающую значения $(f + g)(x_k) = f(x_k) + g(x_k)$, или в покомпонентной записи $f + g = (v_1 + \lambda_1, \dots, v_m + \lambda_m)$, если $f(x_k) = v_k$ и $g(x_k) = \lambda_k$. Имеют место следующие утверждения.

(i) *Множество всех функций $f: \Lambda \rightarrow \mathbf{Z}$ является абелевой группой по сложению.*

(ii) *Каждая функция $f = (v_1, \dots, v_m)$ может быть единственным образом представлена в виде линейной комбинации функций e_i :*

$$f = \sum_{i=1}^m v_i e_i,$$

где $v_i = f(x_i)$ — значение f на i -ом элементе, а умножение на число понимается в смысле кратного в аддитивной группе.

Построенная группа называется *свободной абелевой группой* или группой *формальных линейных комбинаций* над \mathbf{Z} и обозначается $\mathbf{Z}\Lambda$. Множество Λ называется *базисом (базой)* группы, а число m — ее *рангом (размерностью)*. Мы завершаем построение тем, что отождествляем функцию e_i с соответствующим элементом базисного множества x_i . Тогда каждый элемент f группы будет записан в виде линейной комбинации:

$$f = \sum_{i=1}^m v_i x_i.$$

Тем самым определено умножение объекта x_i на «скаляр» $v_i \in \mathbf{Z}$, причем с объектами x_i разрешены алгебраические действия, состоящие в умножении на любое целое число и сложении. Ясно, что базисные элементы x_i линейно независимы.

Группу формальных линейных комбинаций с описанными свойствами можно построить над любым ассоциативным кольцом R с единицей, в частности, над полем рациональных чисел \mathbf{Q} , определив отдельно умножение на $v \in R$ равенством $(vf)(x_i) = v f(x_i)$. Тогда это умножение обладает свойствами:

$$v(f + g) = vf + vg, (v + \lambda)f = vf + \lambda f, (v\lambda)f = v(\lambda f), \\ 1 \cdot f = f, 0 \cdot f = \mathbf{0}, v \cdot \mathbf{0} = \mathbf{0}$$

(1 и 0 — единица и ноль кольца; $\mathbf{0}$ — ноль группы, который обычно не выделяют на письме), вытекающими из определения суммы функций $f: \Lambda \rightarrow R$, с одной стороны, и свойств кольца — с другой. Группа $R\Lambda$ с такими свойствами называется *модулем*. Под этим термином понимают как раз аддитивную абелеву группу с кольцом коэффициентов. В общем случае кольцо R может не обладать специальными свойствами, но нас интересует модуль над кольцом, которое ассоциативно. Построенный модуль *свободен*, что в ассоциативном случае означает существование базиса — такого линейно независимого подмножества элементов, всевозможные линейные комбинации которых порождают все множество $R\Lambda$. Базис неединственен, и можно найти подмножество Λ' , отличное от Λ , с теми же свойствами. Если же кольцо коммутативно, то все базисы равносильны. Наконец, модуль над кольцом с единицей *унитарен*, коль скоро имеется единица $1 \in R$, действующая тождественно: $1 \cdot f = f$.

Строение модуля очень похоже на строение линейного пространства: в этой алгебре, как и в линейном пространстве, определена «внешняя» операция $R \times R\Lambda \rightarrow R\Lambda: (v, f) \mapsto vf$, рассматриваемая

как умножение на «скаляр» и позволяющая каждому элементу сопоставить его кратные. Собственно, линейное пространство — это модуль над полем. Например, при замене \mathbf{Z} на \mathbf{Q} получается структура с умножением на рациональные числа, которая, в отличие от $\mathbf{Z}\Lambda$, является уже линейным пространством. Заметим, что группе $\mathbf{Z}\Lambda$ операция $(v, f) \mapsto vf$ возникла естественным образом [5, 6].

Ценность предыдущей конструкции состоит в том, что компоненты R_i теперь можно складывать и умножать на числа как символические переменные, а не только в упомянутом выше комбинаторном смысле. Разумеется, не всякая линейная комбинация из R_i имеет смысл.

Определение 1. *Стехиометрической связью* называется формальная линейная комбинация вида:

$$f = \sum_{i=1}^{N_0} v_i R_i = 0; \quad (3)$$

числа $v_i \in \mathbf{Z}$ называются *стехиометрическими коэффициентами*.

Понятие стехиометрической связи отражает взаимозависимость, связанность компонентов, вступающих в химическую реакцию. Сама связь (3) рассматривается как линейное однородное уравнение относительно переменных R_i с целочисленными коэффициентами (некоторые из них теперь будут положительными, некоторые — отрицательными). Часто оказывается полезным перейти от целочисленных линейных комбинаций к рациональным; при этом мы расширим область стехиометрических коэффициентов до рациональных чисел. Однако же следует ограничить эту область именно рациональными числами, что, по выражению одного из авторов [7], отражает «привилегию дискретности в химии».

Пусть между компонентами R_1, \dots, R_{N_0} (далее этот набор целесообразно обозначать через Λ_0) существуют стехиометрические связи в числе r_0 :

$$f_1 = \sum_{i=1}^{N_0} v_{1i} R_i = 0, \\ \dots \quad \dots \quad \dots \\ f_{r_0} = \sum_{i=1}^{N_0} v_{r_0 i} R_i = 0, \quad (4)$$

где стехиометрические коэффициенты v_{ii} будем сразу предполагать рациональными. В этой ситуации мы имеем систему r_0 однородных линейных уравнений (4), для исследования которой можем применить обычные методы линейной алгебры.

Прежде всего, не все стехиометрические связи в (4) могут оказаться независимыми, то есть могут найтись такие связи f_r , которые выражаются линейными комбинацией остальных. Составим матрицу стехиометрических коэффициентов $T_0 = (v_{ir})$ размером $r_0 \times N_0$. Наибольшее число линейно независимых уравнений совпадает с рангом матрицы коэффициентов:

$$r = \text{rank } T_0.$$

Если $\{g_1, \dots, g_r\}$ — наибольшая совокупность (базис) из r линейно независимых связей, то каждая связь в (4) имеет вид:

$$f_i = \sum_{q=1}^r \alpha_{iq} g_q.$$

Далее, если имеется r независимых уравнений $g_q = 0$, то наибольшее число линейно независимых переменных R_i системы (4) равно

$$N = N_0 - r. \quad (5)$$

Определение 2. Компоненты A_k , независимые в смысле системы линейных уравнений (4), называются *независимыми компонентами* термодинамической системы.

Ясно, что образовать набор независимых компонентов $\Lambda \subseteq \Lambda_0$ можно неединственным образом, однако, каковы бы ни были несовпадающие наборы $\Lambda', \Lambda'',$ и т. д. из Λ_0 , все они эквивалентны ($\Lambda = \Lambda_0$, если $r = 0$).

Пусть теперь $\Lambda_i = \{I_1, \dots, I_m\}$ — заданный набор инвариантов. Очевидно, что в закрытой системе этот набор измениться не может. Построим модуль $Z\Lambda_r$, тогда каждый компонент, фактически существующий в системе, является элементом $R_i \in Z\Lambda_r$, то есть однозначно представляется в виде:

$$R_i = \sum_{j=1}^m \tau_{ji} I_j, \quad \tau_{ji} \geq 0. \quad (6)$$

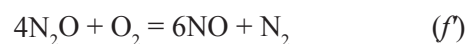
При этом для формул компонентов принята не аддитивная, как в (6), а мультипликативная запись вида:

$$R_i \equiv (I_1)_{\tau_{1i}} (I_2)_{\tau_{2i}} \dots (I_m)_{\tau_{mi}}.$$

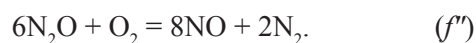
Числа τ_{ji} могут рассматриваться как числовые степени и называются *стехиометрическими индексами*. В «абстрактной» алгебре произведение обсуждаемого вида называют *словом*, точнее, коммутативным словом, так как сомножители (буквы) I_j перестановочны. В нашем случае, однако, этот термин неудобен, поэтому рассматривая R_i как элементы группы $Z\Lambda_r$, мы будем

говорить о «*формах*»¹. Как известно в § 3.5, между потенциалами частиц в равновесии существует такое же соотношение, какое существует между формами.

Если в системе выделены m видов инвариантных частиц то, каковы бы ни были формы и связи, должно выполняться неравенство $m \geq N$. При $m < N$, очевидно, N форм не являются линейно независимыми в модуле $Z\Lambda_r$, а система стехиометрических уравнений распадается на некоторые независимые. Однако легко представить себе ситуацию, когда это условие не выполняется, поскольку из данного числа инвариантов (букв) можно составить большое число форм (слов), между которыми фактически реализуется небольшое число связей. Например, для реакции



система уравнений сохранения по O и по N имеет неединственное (с учетом кратных) решение: превращение данных форм допускает неединственную стехиометрию. Скажем,



И более того, если существуют хотя бы два разных — то есть не совпадающих с точностью до кратности коэффициентов ($v_1 \neq \alpha v_2$), — уравнения, то их существует и бесконечно много: совместимыми с сохранением числа инвариантов, будут их всевозможные линейные комбинации. Если из опыта, непосредственно устанавливающего, в каких отношениях реагируют компоненты, или в силу причин приводящих мы уверены в той или другой стехиометрии, задача становится разрешенной однозначно. В качестве «приводящих» причин можно ожидать особенности молекулярного механизма реакции, то есть соображения кинетические. Влияние кинетики должно быть связано с торможением одних путей превращения и реализацией других.

Нетрудно понять общий случай, при котором набор стехиометрических коэффициентов оказывается неединственным. Пусть по-прежнему даны N_0 форм R_i . Будем рассматривать их теперь исключительно как элементы свободного модуля $Z\Lambda_r$. Пусть τ — матрица стехиометрических индексов:

$$\tau = \begin{pmatrix} \tau_{11} & \dots & \tau_{1N_0} \\ \dots & \dots & \dots \\ \tau_{m1} & \dots & \tau_{mN_0} \end{pmatrix},$$

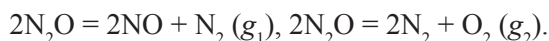
¹ Не смешивая их с линейными формами — линейными функциями $Z\Lambda \rightarrow Z$.

составленная из вектор-столбцов индексов R_i относительно базиса Λ_j :

$$\tau_i = \begin{pmatrix} \tau_{li} \\ \dots \\ \tau_{mi} \end{pmatrix}.$$

Очевидно, что элементы R_i линейно независимы в том и только том случае, когда $\text{rank } \tau = N_0$. Тогда между компонентами просто нет никаких реакций: в уравнении (3) все $v_i = 0$. Если же $\text{rank } \tau = N < N_0$, то независимы какие-то N форм, которые получили у нас отдельное обозначение A_k . Отсюда между всеми элементами R_i существуют $r = N_0 - N$ линейно независимых связей.

Может, однако, случится, как в приведенном выше примере, что мы наблюдаем не эти r связей, а какие-то их линейные комбинации, притом в меньшем числе. Действительно, применив к единственной реакции f' правило (5), получим: $N = 4 - 1 = 3$, то есть три независимых компонента. На деле же, комбинируя уравнения f' и f'' , можно по очереди исключить формы O_2 и N_2 и получить два независимых уравнения:



Все стехиометрические связи, которые только возможны между данными четырьмя формами, являются линейными комбинациями $\alpha_1 g_1 + \alpha_2 g_2$ или, что тоже самое, парными комбинациями уравнений f', f'', g_1, g_2 , ибо любые два из них независимы. Например: $f' = 3g_1 - g_2, f'' = 4g_1 - g_2$ и т. п. Чтобы обнаружить это обстоятельство, имея вначале только уравнение f' , достаточно вычислить ранг матрицы индексов τ для совокупности форм Λ_0 . Он равен двум, что означает: $N = 2$ и $r = 2$.

Таким образом, мы можем уточнить определенные независимых компонентов:

Определение 2'. Компоненты A_k называются *независимыми*, если они линейно независимы как элементы свободного модуля $Z\Lambda_j$ с базисом Λ_j инвариантных частиц термодинамической системы. Число N независимых компонентов называется *алгебраической компонентностью* системы.

В этих обстоятельствах необходимо применять обращенную формулу (5): безотносительно к тому, как будут записаны уравнения (4), число независимых стехиометрических связей равно:

$$r = N_0 - N, \text{ где } N = \text{rank } \tau \quad (5')$$

— алгебраическая компонентность системы. Остается только любым способом выделить эти связи. Их комбинирование с фиксированными коэффици-

ентами $\alpha_q \in \mathbf{Q}$ придаст системе некоторую стехиометрию. Такая стехиометрия не связана с законом сохранения и является *случайной*.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БАЗИСА

Независимость компонентов, образующих набор $\Lambda = \{A_1, \dots, A_N\}$, как известно, означает, что никакая их комбинация

$$v_1 A_1 + \dots + v_N A_N$$

не равна нулю за исключением случая, когда все $v_k = 0$ одновременно. Говоря иначе, ни при какой стехиометрии они не могут быть продуктами друг друга и, комбинируясь, дают только новые продукты. Тогда каждый максимальный набор Λ из N независимых компонентов позволяет единственным образом представить все компоненты R_i в виде определенных линейных комбинаций:

$$R_i = \sum_{k=1}^N \tau'_{ki} A_k,$$

с рациональными числами τ'_{ki} . Каждый компонент представляется теперь как некоторая формальная комбинация над полем рациональных чисел. С другой стороны, каждое A_k можно представить через инварианты как форму в модуле $Z\Lambda_j$:

$$A_k = \sum_{j=1}^m \sigma_{jk} I_j \quad (\sigma_{jk} \in \mathbf{Z}_+).$$

Совмещая два последних выражения, имеем:

$$R_i = \sum_{j=1}^m \left(\sum_{k=1}^N \sigma_{jk} \tau'_{ki} \right) I_j.$$

Но сумма в скобках представляет собой коэффициент относительно I_j . Следовательно, коэффициенты связаны между собой соотношением:

$$\tau_{ji} = \sum_{k=1}^N \sigma_{jk} \tau'_{ki}, \quad j = 1, \dots, m,$$

или в матричной форме:

$$\tau_i = \sigma \tau'_i.$$

Разумеется, этому уравнению удовлетворяют только такие τ'_{ki} , для которых σ_{jk} и τ_{ji} являются целыми. Таким образом, имеется линейное отображение $\mathbf{q}\Lambda \rightarrow Z\Lambda_j$, где \mathbf{q} — подкольцо \mathbf{Q} , изоморфное \mathbf{Z} . Если для форм в $Z\Lambda_j$ использовать мультипликативную запись, то его можно записать в виде:

$$\sum_{k=1}^N \tau'_k A_k \rightarrow (I_1)_{\tau_1} (I_2)_{\tau_2} \dots (I_m)_{\tau_m}.$$

Оно, так сказать, совмещает две точки зрения на один и тот же компонент, рассматриваемый как сочетание независимых компонентов ($R \in \mathbf{q}\Lambda$) и соединение инвариантных частиц ($R \in \mathbf{Z}\Lambda_p$, $\tau_j \geq 0$). Число независимых компонентов в любом случае не больше числа инвариантов. Таким образом, число m — максимальное число линейно независимых форм (ранг системы). В этих условиях ранг матрицы σ равен N . Поэтому рассматриваемое отображение является *мономорфизмом* — изоморфизмом на подмодуль модуля $\mathbf{Z}\Lambda_p$, порожденный в нем линейно независимыми формами A_k .

Пусть теперь построены два набора независимых компонентов Λ' и Λ'' , не исключено, что пересекающиеся, но непременно равномошные. Найдем уравнения, по которым преобразуются все стехиометрические коэффициенты при переходе $\Lambda' \rightarrow \Lambda''$.

Относительно Λ_j независимые компоненты имеют представления:

$$A'_k = \sum_{j=1}^m \sigma'_{jk} I_j \text{ и } A''_k = \sum_{j=1}^m \sigma''_{jk} I_j.$$

Важным предположением является то, что компоненты A'_k и A''_k независимые в пределах каждого набора, должны оставаться, тем не менее, взаимозависимыми. Тогда Λ' и Λ'' порождают один и тот же подмодуль $\mathbf{q}'\Lambda' = \mathbf{q}''\Lambda'' \subseteq \mathbf{Z}\Lambda_j$ ранга N , или, по геометрической аналогии, векторы A'_k и A''_k порождают одно и то же N -мерное подпространство. Именно в этом случае независимые компоненты двух наборов переводятся друг в друга, и имеет смысл линейная комбинация:

$$A''_k = \sum_{l=1}^N \chi_{kl} A'_l = \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^m \sigma'_{jk} \chi_{kl} I_j, \text{ откуда } \sigma''_{jl} = \sum_{k=1}^N \sigma'_{jk} \chi_{kl}.$$

Последнюю систему уравнений удобно записать в матричной форме $\sigma'' = \sigma' \chi$, обратив внимание на умножение на χ справа.

Из этих $N \times m$ уравнений ($j = 1, \dots, m; l = 1, \dots, N$) независимы только $N \times N$ (рассматривается случай с $N \leq m$). Поэтому для обращения системы уравнений относительно χ_{kl} достаточно выделить из матриц σ' и σ'' квадратные подматрицы ранга N , которые должны быть получены выбрасыванием $m - N$ строк с одними и теми же номерами. Если $\Delta \subset \Lambda_j$ — подмножество выбрасываемых строк (в частности, при $N = m$, $\Delta = \emptyset$), то

$$\chi = (\sigma'_\Delta)^{-1} \sigma''_\Delta$$

представляет собой матрицу перехода от Λ' к Λ'' . Она выражена только через стехиометрические

индексы форм A'_k и A''_l и невырождена, поскольку обе матрицы σ'_Δ и σ''_Δ осуществляют преобразование максимального ранга.

Каждый компонент может быть записан теперь как форма $R_i \in \mathbf{q}''\Lambda''$. Действительно, если, как и выше,

$$R_i = \sum_{l=1}^N \tau''_{li} A''_l = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \chi_{kl} \tau''_{li} A'_k, \text{ то } \tau'_i = \sum_{l=1}^N \chi_{kl} \tau''_{li}.$$

Отсюда для преобразования коэффициентов имеем в матричной форме:

$$\tau_i'' = \chi^{-1} \tau_i',$$

где τ'_i и τ_i'' — вектор-столбцы коэффициентов. Мы получили общеизвестный *контравариантный закон*, полностью совпадающий с законом преобразования компонент вектора при замене базиса конечномерного линейного пространства. Наконец, подставляя найденное выше выражение для матрицы преобразования и учитывая, что $\chi^{-1} = (\sigma''_\Delta)^{-1} \sigma'_\Delta$, придем к вполне очевидному соотношению:

$$\sigma'_\Delta \tau'_i = \sigma''_\Delta \tau_i''.$$

Его можно было бы записать сразу, исходя из того, что $\sigma' \tau'_i = \sigma'' \tau_i'' = \tau_i$ — вектор-столбец стехиометрических индексов относительно базиса инвариантов.

СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЕ МНОГООБРАЗИЕ

Мы по-прежнему находимся на точке зрения наблюдателя, в любой момент измеряющего количества всех компонентов в 1-системе независимо от того, реагируют эти компоненты или нет. Результат своего измерения такой наблюдатель выразит последовательностью значений n_1, \dots, n_{N_0} , указывая количества компонентов в каком-либо определенном порядке. С этой точки зрения состояние системы, когда температура и давление фиксированы, однозначно определяется вектором $n = (n_1, \dots, n_{N_0})$ в N_0 -мерном пространстве. Все пространство состояний имеет вид:

$$Y_0 = (\mathbf{R}_+^1)^{N_0} \setminus \{0\},$$

где $(\mathbf{R}_+^1)^{N_0} = \{n \in \mathbf{R}^{N_0} : n_1 \geq 0, \dots, n_{N_0} \geq 0\}$ — замкнутый положительный «ант» в \mathbf{R}^{N_0} (2^{N_0} -ант). При этом следует исключить вакуумную точку $0 = (0, \dots, 0)$, изображающую состояние системы, не содержащей вещества. Ясно, что такая система в нашем случае не определена, хотя не исключены состояния $(\dots, n_i, 0, \dots, n_j, 0, \dots)$, принадлежащие «стенке» пространства Y_0 .

Основной закон стехиометрии показывает, что если существует связь (3), то количества n_i компонентов линейно связаны друг с другом пропорцией (2). Поскольку значение дробей (2) одинаково для всех компонентов (не зависит от индекса i), можно ввести параметр ξ по определению:

$$\frac{n_i - c_i}{v_i} = \xi \quad (v_i \neq 0),$$

называемый *химической переменной*. Он принимает значения на отрезке:

$$\xi_-(c) = -\min_{v_i > 0} \frac{c_i}{v_i} \leq \xi \leq \min_{v_i < 0} \frac{c_i}{|v_i|} = \xi_+(c).$$

Химическая переменная, иначе называемая степенью протекания или координатой реакции, была введена Э. Жугé (1917) и далее получила использование в работах Т. Де Донде (1920) [8].

Таким образом, связь (3) порождает в пространстве \mathbf{R}^{N_0} прямую (одномерное линейное многообразие), заданную в векторной форме уравнением:

$$n = c + v\xi,$$

где $v = (v_1, \dots, v_{N_0})$ и $c = (c_1, \dots, c_{N_0})$. Естественно, что действительным состояниям системы отвечает не вся прямая, а, ввиду ограниченного изменения параметра ξ , тот ее отрезок, который лежит в положительном анте Y_0 (рис. 1). Этот отрезок мы назовем *стехиометрическим многообразием*, порожденным связью (3), и будем обозначать символом $S(c)$.

Стехиометрическое многообразие единственно при закрепленных значениях c_1, \dots, c_{N_0} , а состояние закрытой системы, в которой осуществляется связь (3), из всего пространства Y_0 может принадлежать лишь $S(c)$. Поскольку $c \neq 0$, многообразие не проходит через начало координат. Оно определяется вектором стехиометрических коэффициентов v как направляющим, а последний никогда не лежит ни в положительном, ни в отрицательном анте, что, собственно, и приводит к ограниченности $S(c)$.

Теорема. *Алгебраическая компонентность системы — есть коразмерность стехиометрического многообразия.*

Любое линейное многообразие можно представить в виде:

$$S(c) = S(0) + c,$$

где $S(0)$ является одномерным подпространством пространства \mathbf{R}^{N_0} . Тем самым описана *аффинная структура* линейного многообразия: два вектора n' и n'' принадлежат $S(c)$ тогда и только тогда, ког-

да их разность $n' - n''$ принадлежит $S(0)$. В алгебраическом отношении $S(c)$ является классом смежности по подпространству $S(0)$. Теорема непосредственно следует из того факта, что каждой стехиометрической связи взаимно однозначно соответствует факторпространство $\mathbf{R}^{N_0}/S(0)$, размерность которого является коразмерностью подпространства $S(0)$:

$$\text{codim } S(0) = N_0 - \dim S(0) = N_0 - 1 = N.$$

Иными словами, число $N = \text{codim } S$ — есть число измерений, в которых можно переместить $S(c)$ без совмещения с собой. Все такие перемещения — сдвиги — соответствуют переносу вещества независимо от реакции. Одновременно, перемещение на вектор $h \in S(0)$, совмещающее $S(c)$ с собой, соответствует «пробегу» реакции на $vd\xi = h$.

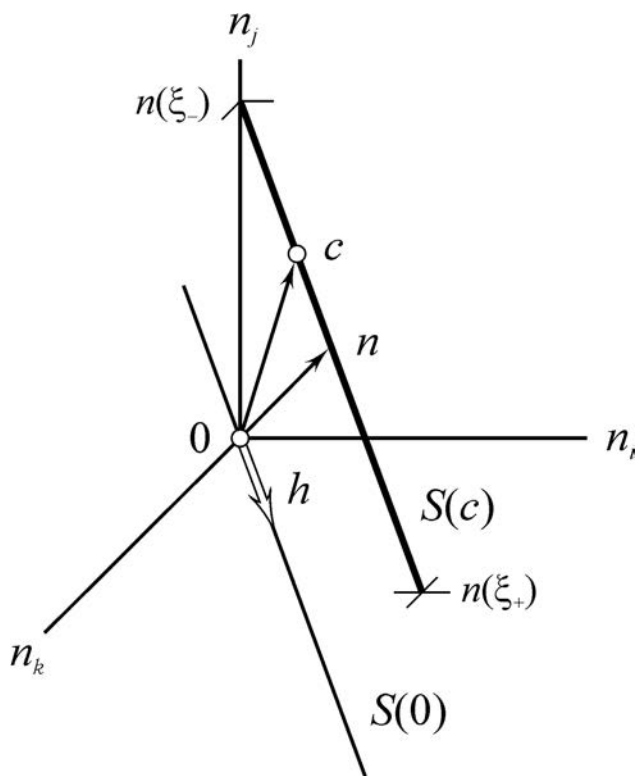


Рис. 1. Стехиометрическое многообразие

Обобщим эти результаты на случай r_0 связей (4). Поскольку для каждой связи, r из которых независимы, выполняется основной закон стехиометрии, появляются r химических переменных ξ_1, \dots, ξ_r , и для количества каждого компонента можно записать:

$$n_i = c_i + \sum_{q=1}^r v_{qi} \xi_q, \quad i = 1, \dots, N_0.$$

Таким образом, в пространстве состояний Y_0 образуется линейное многообразие $S^r(c)$ размерности r . Поясним его строение. Выбранным независимым связям g_1, \dots, g_r соответствуют многообразия $S_1(c), \dots, S_r(c)$, параметризуемые химическими переменными ξ_q . Ясно, что векторы:

$$h_q = n_q - c, n_q \in S_q(c)$$

линейно независимы при фиксированных ξ_1, \dots, ξ_r и имеют смысл изменений состояния системы за счет реакций g_q . Суммы всех таких изменений $h = \sum_q h_q$ образуют подпространство $S^r(0)$ в \mathbf{R}^{N_0} , а стехиометрическое многообразие, порождаемое в пространстве состояний Y_0 системой связей (4), есть класс смежности по подпространству $S^r(0)$:

$$S^r(c) = S^r(0) + c, c \in Y_0.$$

Теорема переносится на случай нескольких связей без изменений: как и прежде, алгебраическая компонентность $N = N_0 - \dim S^r(0) = \text{codim } S^r$.

Процесс в системе при протекании реакций по нескольким стехиометрическим связям описывается траекторией γ , исходящей из точки c и целиком лежащей в $S^r(c)$. Параметрически траектория задается с помощью ограниченного отображения $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_r): \mathbf{R}_+ \rightarrow S^r(c)$ (время $\in \mathbf{R}_+$), причем

$$\dot{n} = \sum_{q=1}^r v_q \dot{\xi}_q$$

— истинная скорость процесса. С этой точки зрения вид траектории определяется кинетическими зависимостями $\dot{\xi}_q(\tau)$ и может быть найден из решения системы кинетических уравнений, имеющей в общем случае вид $\dot{\xi} = f(\xi, \xi)$. В случае простых несопряженных реакций скорости $w_q = \dot{\xi}_q$ независимы, а правые части f не содержат производных по времени. Тем самым закрытая реагирующая система является динамической системой, которая 1) автономна: в уравнении $\dot{\xi} = f(\xi)$ правая часть не зависит явно от времени; 2) в общем случае нелинейна: f удовлетворяет закону действующих масс; и 3) имеет в качестве фазового пространства стехиометрическое многообразие $S^r(c)$. Все траектории при смежных начальных условиях $c' \in S^r(c)$ стремятся к точке равновесия, которая единственна и для семейства γ является устойчивым узлом. Для колебательных реакций она оказывается фокусом, но обязательно предельной точкой траекторий.

На рис. 2 показан пример траекторий для системы с двумя реакциями простейшей стехиометрии:

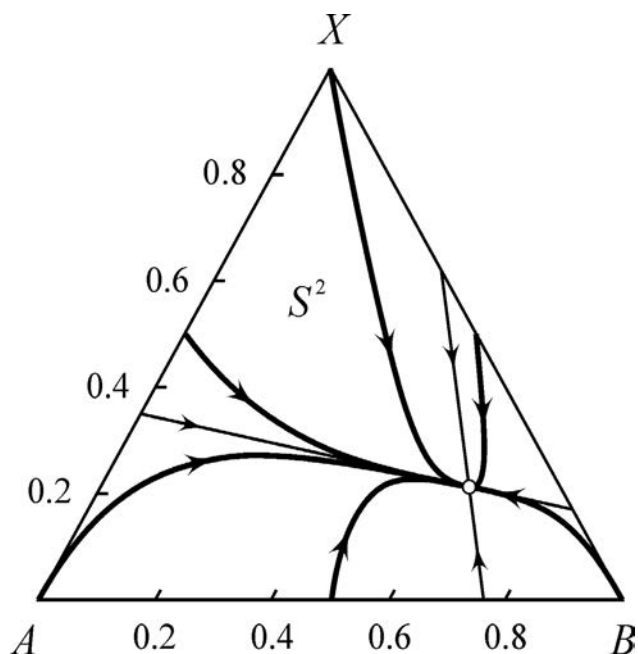
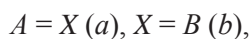


Рис. 2. Траектории на стехиометрическом многообразии для системы с двумя последовательными реакциями $A = X, X = B$

которые дают линейную систему кинетических уравнений (в предположении их мономолекулярности). Для констант скоростей взяты значения: $k_{a+} = 2 \text{ с}^{-1}$ (прямая), $k_{a-} = 1.5 \text{ с}^{-1}$ (обратная) и $k_{b+} = 3 \text{ с}^{-1}$, $k_{b-} = 1 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Траектории лежат в плоскости $S^2(1, 0, 0)$ и имеют узлом точку равновесия с координатами $n_A = 0.158$, $n_X = 0.211$, $n_B = 0.631$ в соответствии со значениями констант $K_a = 1.33$ и $K_b = 3.00$.

В данном случае образуется невырожденный устойчивый узел. Его строение таково, что в семействе траекторий существуют две прямолинейные по линейно независимым направлениям, порожденным собственными векторами матрицы $\partial f / \partial \xi|_{\text{равн.}}$, а остальные траектории касаются узла. Хотя эти векторы и не обязаны иметь рациональные координаты, они отвечают некоторой случайной стехиометрии. Так, для системы на рис. 2 прямолинейные траектории приближенно описываются комбинациями $4a + 5b$ и $2a - 3b$, и на них приближенно выполняется:

$$4A + X = 5B \text{ и } 2A + 3B = 5X.$$

Попав на одну из них, мы создадим себе впечатление определенной реакции трех компонентов, однако вариация начального условия $c' \in S^2(c)$ уничтожит эти комбинации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И., Дефэй Р. *Химическая термодинамика*. Пер. с англ. Новосибирск, Наука, 1966, 502 с.
2. Бугаевский А. А. // *Математические задачи химической термодинамики*. Новосибирск, Наука, 1982, с. 3—10.
3. Бугаевский А. А. // *Математические задачи химической термодинамики*. Новосибирск, Наука, 1985, с. 4—9.
4. Белеванцев В. И. // *Докл. АН СССР*, 1991, т. 320, с. 1147—1153.
5. Курош А. Г. *Лекции по общей алгебре*. Москва, Наука, 1973, 310 с.
6. Кострикин А. И., Манин Ю. И. *Линейная алгебра и геометрия*. Москва, Изд-во Моск. ун-та, 1980, 320 с.
7. Кузнецов В. И. *Общая химия. Тенденции развития*. Москва, Высш. школа, 1989, 288 с.
8. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. *Термодинамическая теория сродства (книга принципов)*. Пер. с англ. Москва, Металлургия, 1984, 136 с.

ON THE FOUNDATIONS OF STOICHIOMETRY

©2015 A. V. Naumov

Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia e-mail: aither@bk.ru

Received 25.12.2014

Abstract. Stoichiometry of the chemical reactions is based on the invariant particles conservation law. The particles which we name invariant, are not subject to transformations at chemical reactions and do not transform to any other particles. These are atoms of the chemical elements or the atomic groups type as radicals. On the basis this point, we interpret stoichiometric equations as the homogeneous line equations with symbolical variables over the ring of integers or over the field of real numbers. The construction of a free module with the basis which is bijetive to a set of invariants, is the base to the above-noted.

Let $\Lambda_I = \{I_1, \dots, I_m\}$ designates the set of invariants in the closed thermodynamic system. Then the

free \mathbf{Z} -module $\mathbf{Z}\Lambda_I = \sum_{\Lambda_I} \oplus \mathbf{Z}$ contains every possible formal sums $R = \sum_{j=1}^m \tau_j I_j$, $\tau_j \in \mathbf{Z}$. At $\tau_j \geq 0$

everyone R describes the composition of certain species and it can be presented as the commutative word $R = (I_1)_{\tau_1} \dots (I_m)_{\tau_m}$. This word is usual stoichiometric formula of the component. It allows one to use linearly-algebraic receptions for the description of chemical reactions.

Let a set of components $\Lambda_0 = \{R_1, \dots, R_{N_0}\}$ exists in system, and some of that components (A_k) are linearly independent in $\mathbf{Z}\Lambda_I$. If $\Lambda = \{A_1, \dots, A_N\}$ is a set of independent components, then everyone R_i is realized as a formal combination over a field of rational numbers, that is as the element of the

module (linear space) $\mathbf{Q}\Lambda$. Then there is an isomorphic embedding $\mathbf{q}\Lambda \rightarrow \mathbf{Z}\Lambda_I: \sum_{k=1}^N \tau'_k A_k \rightarrow (I_1)_{\tau_1} \dots (I_m)_{\tau_m}$,

where \mathbf{q} — is a subring \mathbf{Q} which is isomorphic to \mathbf{Z} ; $\tau'_k \in \mathbf{q}$. At basis replacement $\Lambda' \rightarrow \Lambda''$, the indexes (factors) τ'_k, τ''_l will be transformed on a base of the usual contravariant law.

The stoichiometric equations can be combined with each other rational factors. The number of linearly independent equations is $r = N_0 - N$, where N — the number of linearly independent components. The last one term is calculated as a number of independent elements from the set Λ_0 in module $\mathbf{Z}\Lambda_I$ according to the routine rules. If (τ_{ji}) is a matrix of factors (indexes) concerning the basis Λ_I , then $N = \text{rank}(\tau_{ji})$. However it is possible, that owing to the kinetic control of the chemical reaction, only one of the linear combinations is realized. It gives reacting system the definite stoichiometry which will be experimentally observed. Such stoichiometry is casual one in the sense that it is not connected with the preservation of the number of invariants.

Keywords: stoichiometry, chemical thermodynamics, abstract algebra.

REFERENCES

1. Prigogine I., Defay R. *Chemical Thermodynamics*. Longmans Green and Co., London, New York, Toronto, 1954.
2. Bugayevskiy A. A. *Mathematicheskiye zadachi chimicheskoy thermodynamiki*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1982, pp. 3—10.
3. Bugayevskiy A. A. *Mathematicheskiye zadachi chimicheskoy thermodynamiki*. Novosibirsk, Nauka Publ., 1985, pp. 4—9.
4. Belevantsev V. I. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1991, vol. 320, pp. 1147—1153.
5. Kurosh A. G. *Lectii po obshchey algebre*. Mosow, Nauka Publ., 1973, 310 p.
6. Kostrikin A. I., Manin Yu. I. *Lineynaya algebra i geometriya*. Mosow, Mosow Univ. Publ., 1980, 320 p.
7. Kuznetsov V. I. *Obshchaya chimiya. Tendentsii razvitiya*. Mosow, Vysshaya Shkola, 1989, 288 p.
8. De Donder Th., Van Rysselberghe P. *Thermodynamic Theory of Affinity (a Book of Principles)*. Stanford Univ. Press, Stanford, 1936.

Наумов Александр Владимирович — к. х. н., научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; e-mail: aither@bk.ru

Naumov Alexander V. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Department of General and Inorganic Chemistry, Voronezh State University; e-mail: aither@bk.ru.