

33. Хасегава Х. Связь H-теоремы с принципом минимума продукции энтропии.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука. 1980, с. 44—58.
34. Lebowitz J. L., Bergmann P. G. Irreversible Gibbsian ensembles.— Ann. Phys., 1957, N 1, p. 1—23.
35. Morimoto T. Marcov processes and the H-theorem.— J. Phys. Soc. Jap., 1963, v. 18, p. 328—331.
36. Ehrenfest P., Ehrenfest T. Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik.— In: Enzickl. math. Wiss. Bd 4, 4 Teilband, 1911.
37. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
38. Фаддеев Д. К. К понятию энтропии конечной вероятностной схемы.— Успехи мат. наук, 1956, т. 11, № 1, с. 227—231.
39. Daroczy Z. Generalized information functions.— Information and Control, 1970, v. 16, N 1, p. 36—51.
40. Яглом А. М., Яглом И. М. Вероятность и информация. М.: Наука, 1973, с. 128—136.
41. Орлов В. Н., Розоноэр Л. И. Вариационный принцип для уравнений макроскопической динамики и его применение в химической кинетике.— Журн. вычислит. математики и мат. физики, 1981, т. 21, № 5, с. 1192—1205.
42. Орлов В. Н., Розоноэр Л. И. Метод локального потенциала для поиска стационарных состояний уравнений химической кинетики.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 15, N 4, p. 130—135.
43. Orlov V. N. Kinetics equations with a complex balanced stationary point.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 14, N 2, p. 149—154.
44. Орлов В. Н. Методы макроскопического описания и исследования кинетики сложных систем: Дис. ... канд. физ.-мат. наук/Ин-т проблем управления. М., 1980. 133 с.
45. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
46. Беляев Н. М., Рядно А. А. Методы теории теплопроводности. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1982, с. 222—289.
47. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 47, N 2, p. 81—116.
48. Feinberg M. Complex balancing in general kinetics systems.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 49, N 3, p. 187—194.
49. Grad H. On the kinetic theory of rarefied gases.— Comm. Pure and Appl. Math., 1949, v. 2, N 4, p. 331—407. (Русск. перевод: Механика, 1952, вып. 4, 5).
50. Коган А. М., Розоноэр Л. И. О макроскопическом описании кинетических процессов.— Докл. АН СССР, 1964, т. 158, № 3, с. 566—569.
51. Коган А. М. Вывод уравнений гредовского типа и изучение их релаксационных свойств методом максимизации энтропии.— Прикл. математика и механика, 1965, т. 29, № 1, с. 122—133.
52. Алексеев Б. В. Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 424 с.



## ГЛАВА 4

### БАЛАНСНЫЕ МНОГОГРАННИКИ

#### 4.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Сформулируем условия, которые предполагаются выполненными на протяжении этой и следующей глав.

Рассматриваются химические реакции в закрытой гомогенной системе при одном из классических условий:  $U, V = \text{const}$ ;  $H, P = \text{const}$ ;  $T, V = \text{const}$ ;  $T, P = \text{const}$ . Условия предполагаются фикси-

рованными, а соответствующие значения постоянных — заданными.

Список веществ —  $A_1, \dots, A_n$ . Каждому  $A_i$  соответствует вещественная переменная  $N_i$  — количество  $A_i$  в системе (моль). Вектор  $N$  с координатами  $N_i$  — вектор состава. Пространство составов —  $n$ -мерное линейное пространство с выделенной системой координат. Будем обозначать пространство составов  $E$ .

Вектор состава полностью определяет состояние системы при фиксированных условиях и заданных значениях постоянных.

Возможные изменения состава в ходе реакции не являются произвольными. Каков бы ни был механизм реакции, выполняются ограничения:

а) количество любого вещества не может быть отрицательным:  $N_i \geq 0$ ;

б) количество каждого элемента (моль) в закрытой системе не изменяется.

При необходимости к законам сохранения количеств элементов добавляются другие балансы, например закон сохранения заряда. Предполагается заданным список балансных соотношений  $B_1, \dots, B_k$ . Каждому  $B_i$  сопоставляется линейный закон сохранения — линейная функция  $b_i(N) = \sum_j a_i^j N_j$ . Функции  $b_i$  предполагаются линейно независимыми. Это означает, что строки матрицы  $a_i^j$  линейно независимы. Добиться независимости при ее отсутствии просто — достаточно исключить из списка  $B_1, \dots, B_k$  «лишние» законы сохранения, пока не получится линейно независимый набор.

$k$ -мерный вектор с координатами  $b_i$  обозначим  $b$ ,  $b = b(N) = aN$ . Пространство векторов  $b$  будем обозначать  $\Lambda$ .

Условие положительности:

$$\sum_i a_i^j > 0 \quad (j = 1, \dots, n). \quad (4.1)$$

Иногда (4.1) не выполняется, но для некоторого набора чисел  $\lambda_i \neq 0$  ( $i = 1, \dots, k$ )

$$\sum_i \lambda_i a_i^j > 0 \quad (j = 1, \dots, n). \quad (4.2)$$

Переходя от  $b_i$  к функциям  $b_i' = \lambda_i b_i$ ,  $a_i^j' = \lambda_i a_i^j$ , получим набор балансных соотношений, для которого выполнено условие положительности (4.1). При необходимости  $a$  можно считать положительной матрицей (все  $a_i^j > 0$ ).

Система уравнений и неравенств

$$b_i(N) = b_i^0 = b_i(N^0) \quad (i = 1, \dots, k) \quad (\text{т. е. } b(N) = b^0 = b(N^0)), \quad (4.3)$$

$$N_j \geq 0 \quad (j = 1, \dots, n) \quad (\text{т. е. } N \geq 0) \quad (4.4)$$

определяет для каждого  $N^0 \geq 0$  ограниченный многогранник  $D(b^0)$  (балансный многогранник). Его ограниченность — следствие условия положительности (4.1).

Наименьшее по включению линейное многообразие, содержащее  $D(b^0)$ , обозначается  $\text{Aff } D(b^0)$ , относительная внутренность  $D(b^0)$  (его

внутренность в  $\text{Aff } D(b^0) - \text{ri } D(b^0)$ , относительная граница  $D(b^0) \setminus \text{ri } D(b^0)$  этого многогранника —  $\text{r}\partial D(b^0)$ .

Задана выпуклая функция  $G(N)$  — термодинамическая функция Ляпунова. Она определена при  $N \geq 0$  ( $N_i \geq 0, i = 1, \dots, n$ ) и может принимать как конечные, так и бесконечные значения. Функция  $G$  обладает следующими свойствами.

1.  $G$  — замкнутая функция. Это означает, что надграфик  $G$  — множество пар  $\text{Epi } G = \{(N, g) | N \geq 0, g \geq G(N)\}$  — замкнуто в  $E \times R$ .

2. Строго выпукла в каждом балансном многограннике  $D$  — пи для какого конечного  $g$  не существует отрезка прямой в  $D$ , на котором  $G$  постоянна и равна  $g$ .

3. На каждом балансном многограннике  $G$  достигает минимума в его относительно внутренней точке  $N^*$ :  $N^* \in \text{ri } D$ .

4. Вершины  $D$  — точки локального максимума  $G$ , строгого, если значение  $G$  в данной вершине конечно.

5. Множество  $\text{dom } G = \{N | N \geq 0, G(N) < \infty\}$  есть пересечение положительного ортанта ( $N \geq 0$ ) с открытым подмножеством  $E$ . Функция  $G$  непрерывна в  $\text{dom } G$ .

6. Если  $N_i > 0, N_j \geq 0, (j \neq i), G(N) < \infty$ , то существует частная производная  $m^i = \partial G / \partial N_i, m^i(N) \rightarrow -\infty$  при  $N_i \rightarrow 0, G(N) < g < \infty$  для любого  $g < \infty$ .

7.  $G(N)$  дважды непрерывно дифференцируема в положительных точках  $N > 0$  ( $N_i > 0, i = 1, \dots, n$ ) при  $G(N) < \infty$ .

8. Пусть вектор  $N$  таков, что  $N > 0, G(N) < \infty$ . Тогда квадратичная форма с матрицей коэффициентов  $(\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j)_N$  положительно определена на линейном подпространстве в  $E$ , задаваемом уравнениями  $\sum_i a_j^i x_i = 0$  ( $j = 1, \dots, k$ ) — ядре матрицы  $a$ . Если  $\sum_j a_j^i x_i = 0$  ( $j = 1, \dots, k$ ) и хотя бы одно  $x_i \neq 0$ , то

$$\sum_{i,j} x_i (\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j)_N x_j > 0. \quad (4.5)$$

Следующее предположение об ограничениях отнесется к химическим подсистемам данной системы, содержащим меньшее количество веществ. Оно состоит в том, что все сформулированные предположения верны также и для сокращенных систем с меньшим списком веществ. При этом  $G$  для сокращенной системы совпадает с ограничением  $G$  исходной системы, а матрица  $a'$  балансов сокращенной системы — с матрицей, полученной из  $a$  удалением соответствующих столбцов.

Исключая тривиальные случаи, предполагаем далее, что  $\text{dom } G \neq \emptyset$ , и рассматриваемые балансные многогранники имеют непустое пересечение с  $\text{dom } G$ .

Термодинамически допустимым путем называется такая функция  $N = \varphi(\tau)$  ( $\tau \in [0, 1]$ ), что  $b_i = \sum_j a_j^i \varphi_j(\tau) = \text{const}, N_i = \varphi_i(\tau) = 0$  для любых  $i, \tau \in [0, 1]$ , функция  $G(\varphi(\tau))$  — невозрастающая.

Любой термодинамически допустимый путь останется таковым, если заменить функцию  $G$  на  $G' = F(G)$ , где  $F$  — монотонно возраста-

ющая функция. При этом и любой путь, не являвшийся термодинамически допустимым, не станет допустимым. Если нас интересуют только термодинамически допустимые пути, а не численные значения  $G$ , можно считать, что  $G$  определена с точностью до монотонного преобразования. В частности, замены  $G' = G + \text{const}$  и  $G' = aG$  ( $a > 0$ ,  $a = \text{const}$ ) не изменят множества термодинамически допустимых путей.

Функцию  $G$  можно определить так:  $G = -S/R$ , где  $S$  — энтропия минимальной изолированной системы, содержащей данную. В частности, для изолированной системы  $S$  — ее энтропия. Это определение, однако, пригодно только для тех составов, которые могут быть реализованы при данных условиях. Например, не любой состав изолированной системы может быть реализован при заданной внутренней энергии (и положительной температуре). Для тех  $N$ , которые не могут быть реализованы при заданных условиях, полагаем  $G(N) = \infty$ . Функция  $G$ , определенная таким образом, не всегда удовлетворяет условиям 1, 5.

Можно использовать имеющийся в определении  $G$  произвол и сделать монотонное преобразование  $G' = F(G)$  так, чтобы для функции  $G'$  все указанные предположения были выполнены. Во всех известных примерах такое преобразование осуществимо.

## 4.2. СПОСОБЫ ЗАДАНИЯ БАЛАНСНЫХ МНОГОГРАННИКОВ

Обозначения:

$E_+ = \{N \in E \mid N_i \geq 0 \ (i = 1, \dots, n)\}$  — положительный ортант в  $E$ , состоящий из векторов с неотрицательными компонентами;

$\text{int } E_+ = \{N \in E \mid N_i > 0 \ (i = 1, \dots, n)\}$  — внутренность положительного ортанта в  $E$ , состоящая из всех векторов с положительными компонентами;

$I = \{i_1, \dots, i_j\}$ ,  $1 \leq i_1 < \dots < i_j \leq n$  — мультииндекс, набор несовпадающих натуральных чисел, могущих принимать значения от 1 до  $n$ ;  $|I| = j$  — количество различных элементов  $I$ ;

$E(I) = \{N \in E \mid N_i = 0 \ (i \in I)\}$  — подпространство в  $E$ , состоящее из тех векторов, для которых  $i$ -я компонента равна нулю при  $i \in I$ , размерность  $E(I)$  равна  $n - |I|$ ;

$E_+(I) = \{N \in E(I) \mid N_i \geq 0 \ (i \notin I)\}$  — положительный ортант в  $E(I)$ ,  $E_+(I) = E(I) \cap E_+$ ,  $E_+(I)$  — грань ортанта  $E_+$  размерности  $n - |I|$ ;

$\text{ri } E_+(I) = \{N \in E(I) \mid N_i > 0 \ (i \notin I)\}$  — относительная внутренность  $E_+(I)$ ;

$\Lambda$  — линейное  $k$ -мерное пространство векторов  $b$  с фиксированным базисом, координатами вектора  $b$  в этом базисе служат  $b_i$ ;

$a$  — матрица  $a_j^i$ , рассматриваемая как линейное отображение  $E$  в  $\Lambda$ ;  $\Lambda_+ = a(E_+)$  — множество значений балансных векторов  $b(N) = aN$  на векторах состава  $N$  с неотрицательными компонентами;

$\text{int } \Lambda_+ = a(\text{int } E_+)$  — множество значений балансных векторов на векторах состава с положительными компонентами;

$a_i$  — матрица, полученная из  $a$  вычеркиванием столбцов с номерами,

входящими в мультииндекс  $I(a_j^i, j \notin I)$ ,  $a_I$  можно рассматривать как линейное отображение пространства  $E(I)$  в  $\Lambda$  — ограничение  $a$  на  $E(I)$ ;

$d(I) = \dim \ker a_I = n - |I| - \text{rank } a_I$  — размерность ядра

$a_I$  в  $E(I)$  (напомним, что  $\ker a_I$  определяется как множество тех векторов  $N$  из области определения  $a_I$ , для которых  $a_I(N) = 0$ ).

Напомним, что здесь и далее  $n$  — число веществ,  $k$  — число балансных соотношений, и все балансные соотношения предполагаются линейно независимыми.

Система уравнений (4.3) и неравенств (4.4) полностью определяет многогранник  $D(b^0)$ , однако в них ничего не говорится о том, каковы вершины  $D(b^0)$  и сколько их, какие вершины соединены ребрами, принадлежат одной двумерной грани и т. д. Эту информацию необходимо еще извлечь из (4.3), (4.4).

Заметим, что внешняя простота задачи изучения многогранника, заданного системой уравнений и неравенств, обманчива. Нетривиально даже доказательство такого геометрически очевидного факта: если множество решений системы линейных уравнений и неравенств ограничено, то оно является многогранником — выпуклой оболочкой конечного множества. Эта теорема доказана Г. Минковским и Г. Вейлем.

Примем в качестве определения грани многогранника, заданного системой уравнений  $h_i(N) = 0$  и неравенств  $l_j(N) \geq 0$ , ее следующее характеристическое свойство: каждая грань задается системой уравнений  $h_i(N) = 0$ ,  $l_j(N) = 0$  ( $j \in I$ ) и неравенств  $l_j(N) \geq 0$  ( $j \notin I$ ) для некоторого множества индексов  $I$ . Таким образом, чтобы из описания многогранника системой уравнений и неравенств получить описание его грани, нужно в части неравенств заменить знак « $\geq$ » на равенство. Часто различных граней меньше, чем множеств индексов  $I$  — некоторым системам не соответствует никакой грани (пустая грань). Различные системы, получаемые заменой части неравенств на равенства, могут иногда описывать одну и ту же грань. Несобственными гранями многогранника  $D$  называются  $\emptyset$  и  $D$ . Остальные грани — собственные.

Для рассматриваемых систем (4.3), (4.4) каждая грань балансного многогранника задается системой уравнений и неравенств:

$$b(N) = b^0, \quad N_i = 0 \quad (i \in I); \quad (4.6)$$

$$N_i \geq 0 \quad (i \notin I), \quad (4.7)$$

где  $I$  — некоторый мультииндекс. Входящие в (4.6) уравнения  $N_i = 0$  ( $i \in I$ ) определяют подпространство  $E(I)$ . Система уравнений  $N_i = 0$  ( $i \in I$ ) и неравенств (4.7) задает  $E_+(I)$ . Таким образом, грани многогранника  $D(b^0)$  есть пересечения линейного многообразия, на котором  $b(N) = b^0$ , с  $E_+(I)$  для некоторых мультииндексов  $I$ .

Множество всех многогранников в  $R^n$  очень велико: если в нем естественным образом ввести топологию, то оно окажется даже бесконечномерным. Часто, однако, представляет интерес не сам многогранник, а некоторые качественные характеристики его строения:

число вершин, граф ребер и т. д. Информацию о многих важных качественных особенностях несет дискретный объект — комплекс многогранника.

*Комплексом* называется некоторое семейство  $K$  подмножеств конечного множества  $K_0$ , обладающее следующими свойствами:

- а) если  $s_1, s_2 \in K$ , то  $s_1 \cap s_2 \in K$ ;
- б) любое одноэлементное множество принадлежит  $K$ ;
- в)  $K_0 \in K, \emptyset \in K$ .

Элементы  $K_0$  называются *вершинами*, элементы  $K$  — *гранями*.

Комплекс многогранника  $D$  строится так:  $K_0 = D_0$  — множество вершин  $D$ , каждой грани  $s \subset D$  сопоставляется множество принадлежащих ей вершин  $s \cap D_0$ , семейство  $K$  состоит из множеств  $s \cap D_0$ , где  $s$  пробегает все грани  $D$  (в том числе и несобственные:  $\emptyset$  и  $D$ ).

Комплексы  $K_1, K_2$  называются *изоморфными*, если существует такое взаимно однозначное отображение множеств их вершин  $\varphi: K_{01} \rightarrow K_{02}$ , что  $\varphi(s) \in K_2$  для любого  $s \in K_1$  и  $\varphi^{-1}(s) \in K_1$  для любого  $s \in K_2$ .

Многогранники  $D$  и  $D'$  *комбинаторно эквивалентны*, если их комплексы изоморфны. В этом случае говорят также, что многогранники  $D, D'$  *имеют одинаковый комбинаторный тип*.

Размерность грани  $s$  ( $\dim s$ ) исходно определяется как линейная размерность ее *аффинной оболочки*  $\text{Aff } s$  — минимального линейного многообразия, включающего  $s$ . Размерность  $s$  можно определить также с помощью комплекса многогранника. Будем обозначать грань комплекса  $s \cap D_0$  так же, как и саму грань  $s$ . *Цепью* называют такую конечную последовательность различных граней комплекса  $s_1, s_2, \dots, s_r$ , что

$$s_1 \subset s_2 \subset \dots \subset s_r. \quad (4.8)$$

Крайние элементы цепи (4.8) называются *наименьшим* ( $s_1$ ) и *наибольшим* ( $s_r$ ). Рассмотрим совокупность таких цепей, для которых наибольший элемент совпадает с  $s$ . Среди них можно выделить максимальные по включению. Число элементов во всех таких максимальных цепях совпадает (лемма Жордана — Гёльдера) и равно  $\dim s + 2$ .

Кроме комбинаторного типа многогранника  $D(b^0)$  важно еще знать, какие  $N_i$  могут обращаться в нуль на его различных гранях. Сопоставим каждой грани  $s$  многогранника  $D(b^0)$  мультииндекс  $I_s$ , состоящий из всех тех номеров  $i$ , для которых  $N_i = 0$  при  $N \in s$ . Будем называть  $I_s$  *индексом грани*  $s$ . Каждая грань  $s$  многогранника  $D(b^0)$  однозначно определяется своим индексом — она задается уравнениями  $b(N) = b^0, N_i = 0$  ( $i \in I_s$ ) и неравенствами  $N_j \geq 0$  ( $j \notin I_s$ ). Произвольному мультииндексу не обязательно соответствует грань  $D(b^0)$  — отображение  $s \rightarrow I_s$  всегда инъективно (разным  $s$  соответствуют разные  $I_s$ ), но не всегда сюръективно (могут существовать мультииндексы, которым не соответствует никакой грани).

Многограннику  $D(b^0)$  соответствует дискретный объект, который будем называть *помеченным комплексом*  $D(b^0)$ . Пусть  $D_0$  — множество вершин  $D(b^0)$ . Сопоставим каждой грани  $s \subset D(b^0)$  пару  $(s \cap D_0, I_s)$ . Семейство всех таких пар назовем *помеченным комплексом*

$D(b^0)$ . Помеченные комплексы  $K_1, K_2$  называются *изоморфными*, если существует такое взаимно однозначное отображение множеств их вершин, при котором грани отображаются на грани, а индексы соответственных граней одинаковы.

Часто вместо индексов граней  $I_s$  используют другие множества чисел — базисные мультииндексы. Множество  $I$  называется *базисным мультииндексом* грани  $s \subset D(b^0)$  (короче — *базисом*), если граф  $s$  задается системой уравнений и неравенств  $b(N) = b^0, N_i = 0$  ( $i \in I$ ),  $N_i \geq 0$  ( $i \notin I$ ) и ни для какого  $I_1 \subset I, I_1 \neq I$  аналогичная система уравнений и неравенств  $b(N) = b^0, N_i = 0$  ( $i \in I_1$ ),  $N_i \geq 0$  ( $i \notin I_1$ ) не задает грани  $s$ .

Индекс грани  $I_s$ , очевидно, включает как подмножества все базисы этой грани. Если сам индекс  $I_s$  является базисом, то грань называется *гранью общего положения*, в противном случае назовем ее *особой (вырожденной)*. Каждая грань общего положения имеет единственный базис, и он совпадает с  $I_s$ .

**З а м е ч а н и е.** Используется также система обозначений, в которой основными величинами, характеризующими грани, являются не рассматриваемые здесь индексы, а их дополнения в множестве  $\{1, \dots, n\}$ . Термин «базис» идет из линейного программирования, где базисом вершины  $v$  многогранника  $D(b^0)$  называется линейно независимый набор из  $k$  столбцов матрицы  $a$ :  $a_j^{i_1}, a_j^{i_2}, \dots, a_j^{i_k}$

( $j = 1, \dots, k$ ), обладающий тем свойством, что в точке  $v$  координаты  $N_i = 0$  при  $i \neq i_1, i_2, \dots, i_k$ . Далее базисом стали называть набор чисел  $\{i_1, \dots, i_k\}$  — номеров базисных столбцов. Мы используем этот термин (в случае вершины) для обозначения дополнения набора  $\{i_1, \dots, i_k\}$  в множестве  $\{1, \dots, n\}$ .

Кроме задания многогранника с помощью системы уравнений и неравенств существует еще один способ — описание его как выпуклой оболочки вершин. Если заданы все вершины многогранника  $D(b)$  — векторы  $v_1, \dots, v_m$ , то для каждой точки  $N \in D(b)$  существуют такие неотрицательные числа  $\lambda_1 \geq 0, \dots, \lambda_m \geq 0$ , то

$$\lambda_1 + \dots + \lambda_m = 1, \quad N = \sum_i \lambda_i v_i. \quad (4.9)$$

В (4.9) некоторые из  $\lambda_i$  могут быть равны нулю. Более того, если известна размерность  $q$  многогранника (а в нашем случае это так: если  $b^0 \in \text{int } \Lambda_+$ , то  $\dim D(b^0) = n - k$  — размерность  $D(b^0)$  равна разности числа веществ и числа линейно независимых линейных балансных соотношений), то для любого  $N \in D(b^0)$  существует такой набор неотрицательных чисел  $\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_{q+1}}$  ( $1 \leq i_1 < \dots < i_{q+1} \leq m$ ), что

$$\lambda_{i_1} + \dots + \lambda_{i_{q+1}} = 1, \quad N = \sum_j \lambda_{i_j} v_{i_j}. \quad (4.10)$$

Таким образом, в (4.9) всегда можно выбрать  $\lambda_1, \dots, \lambda_m$  так, что из них не более  $q + 1$  числа отличны от нуля (теорема Каратеодори).

Параметрическое задание балансного многогранника (4.9), (4.10) только в редких случаях удобнее, чем описание с помощью

уравнений и неравенств (4.3), (4.4), (4.6), (4.7). Если известен помеченный комплекс многогранника  $D(b^0)$ , то нетрудно построить параметрическое описание (4.8) каждой его грани. Действительно, обозначим  $v_1, \dots, v_m$  — вершины  $D(b^0)$ . Если задан помеченный комплекс  $D(b^0)$ , то известно количество вершин  $m$  и список их индексов  $I_1, \dots, I_m$ . Вершина  $v_i$  задается системой уравнений

$$\sum_j a_i^j N_j = b^0 \quad (i = 1, \dots, k),$$

$$N_j = 0 \quad (j \in I_i).$$
(4.11)

Если известны координаты всех вершин, то нетрудно задать  $D(b^0)$  в параметрической форме (4.9), (4.10). Можно также задать в этой форме и любую грань  $s \subset D(b^0)$ :  $s$  есть выпуклая оболочка принадлежащих ей вершин. Если известен комплекс многогранника, то для каждой грани известны принадлежащие ей вершины. Можно воспользоваться найденными координатами вершин, чтобы записать параметрическое задание каждой грани  $s \subset D(b^0)$  аналогично (4.9), (4.10) — только с меньшим количеством вершин и с меньшей размерностью  $q$  в (4.9).

Итак, исходно балансный многогранник задается системой уравнений и неравенств (4.3), (4.4). Из этой системы нужно извлечь информацию о комбинаторном типе многогранника — построить его комплекс, а также получить для каждой грани аналогичную систему уравнений и неравенств (4.6), (4.7). При необходимости надо суметь построить параметрическое описание (4.9), (4.10) многогранника и каждой его грани. Все это легко сделать, если известен помеченный комплекс балансного многогранника. Поскольку число возможных помеченных комплексов для данной химической системы конечно, полезно разбить область значений вектора балансов  $b$  на конечное число множеств так, чтобы точкам каждого из этих множеств отвечали одинаковые (эквивалентные) помеченные комплексы многогранников  $D(b)$ .

### 4.3. СПИСОК ИНДЕКСОВ ВЕРШИН

В предыдущем разделе мы определили помеченный комплекс балансного многогранника  $D(b)$ . Чтобы его построить, необходимо, перечислив вершины  $D(b)$  (как-то их обозначив), указать все множества вершин, которые являются гранями комплекса. Любая грань комплекса соответствует какой-либо грани  $D(b)$  и представляет собой множество вершин, лежащих на этой грани. Каждой грани  $D(b)$  таким способом сопоставлена одна грань комплекса. Кроме того, каждой грани помеченного комплекса сопоставляется «метка» — индекс этой грани. Индекс грани — это совокупность всех тех  $i$  ( $1 \leq i \leq n$ ), для которых  $N_i = 0$  на соответствующей грани  $D(b)$ .

Помеченный комплекс (так же, как и комплекс) — весьма громоздкий объект. Например,  $n$ -мерный симплекс имеет  $2^n$  граней,



включая и сам симплекс. А ведь это — простейший многогранник. Оказывается, однако, что помеченный комплекс легко восстанавливается, если известен список индексов вершин. Это упрощает задачу описания помеченного комплекса: вместо задания всех граней комплекса (для симплекса  $2^n$  множеств) и всех их индексов, достаточно составить список индексов вершин (для симплекса  $n+1$  вершин) и работать уже с ним, по мере надобности получая с его помощью требуемую информацию о строении помеченного комплекса.

Пусть  $K$  — помеченный комплекс  $D(b)$ ,  $s_j$  — грани  $K$ ,  $I_j$  — индексы граней  $s_j$ .

**Теорема 4.1.** А)  $s_i \subset s_j$  тогда и только тогда, когда  $I_i \supset I_j$ .  
 Б) Для любого множества граней  $s_1, \dots, s_p$  комплекса  $K$  наименьшая по включению грань  $s \in K$ , содержащая все  $s_1, \dots, s_p$ , имеет индекс

$$I_s = \bigcap_{j=1}^p I_j. \quad (4.12)$$

Покажем, как с помощью этой теоремы восстановить помеченный комплекс многогранника  $D(b)$  по заданным индексам вершин. Пусть задан список индексов вершин. Обозначим его  $\{I_1, \dots, I_m\}$ . Каждый индекс (мультииндекс)  $I_j$  — конечное множество чисел. Согласно (4.11) список индексов граней есть совокупность всех конечных пересечений множеств из семейства  $\{I_1, \dots, I_m\}$ . Список индексов граней включает: индексы  $I_1, \dots, I_m$ , попарные пересечения  $I_i \cap I_j$  ( $i \neq j$ ) — их  $C_m^2$ , тройные пересечения  $I_i \cap I_j \cap I_k$  ( $i \neq j \neq k \neq i$ ) — их  $C_m^3$  и т. д. Всего может быть получено не более  $2^m$  множеств чисел. Часто их меньше — некоторые из пересечений могут совпадать. Пусть составлен список индексов граней. Обозначим его  $\{I_1, \dots, I_p\}$ . В него включен список индексов вершин  $\{I_1, \dots, I_m\}$  ( $m < p$ ). Составим теперь список граней комплекса, в котором каждая грань будет представлена множеством входящих в нее вершин. Первые  $m$  граней — одноэлементные множества (вершины) —  $\{v_1\}, \dots, \{v_m\}$ . Пусть  $p \geq j > m$ . Тогда  $j$ -я грань, имеющая индекс  $I_j$ , представлена в списке множеством

$$s_j = \{v_l | I_l \supset I_j, l = 1, \dots, m\}. \quad (4.13)$$

Это есть множество всех тех вершин, соответствующие которым индексы  $I_l$  содержат  $I_j$  — индекс грани. Получаем список граней комплекса  $\{s_1, \dots, s_p\}$ . Списки  $\{s_1, \dots, s_p\}$ ,  $\{I_1, \dots, I_p\}$  составляют помеченный комплекс  $D(b)$  с точностью до порядка следования — при одинаковой перестановке в списках  $\{s_1, \dots, s_p\}$ ,  $\{I_1, \dots, I_p\}$  помеченный комплекс не изменяется.

Таким образом, имея список индексов вершин  $D(b)$ , можно составить его помеченный комплекс — список граней (как множеств принадлежащих им вершин) и их индексов. Можно также определить размерности всех граней, используя построенный комплекс балансного многогранника  $D(b)$  (см. (4.8)). Если  $s$  — грань общего положения, то

$$\dim s = n - k - |I_s| = d(I_s). \quad (4.14)$$

**Теорема 4.2.** *Мультииндекс  $I$  тогда и только тогда является индексом вершины  $v \in D(b^0)$ , когда  $d(I) = 0$  и  $b^0 \in a(\text{ri } E_+(I))$ .*

Первое условие ( $d(I) = \dim \ker a_I = 0$ ) означает, что ограничение  $a$  на  $E(I)$  инъективно — различными  $N^1, N^2 \in E(I)$  соответствуют различные векторы балансов  $b(N^1) = aN^1, b(N^2) = aN^2$ . Второе условие ( $b^0 \in a(\text{ri } E_+(I))$ ) состоит в том, что есть вектор  $N$  ( $N_i = 0$  при  $i \in I, N_i > 0$  при  $i \notin I$ ), для которого  $b(N) = b^0$ . В силу первого условия такой вектор единствен. Он и является вершиной  $D(b^0)$  с индексом  $I$ .

Доказательства теорем 4.1, 4.2 можно извлечь из достаточно подробных руководств по линейному программированию или выпуклому анализу.

Обрисуем геометрическую картину. Конус  $\Lambda_+$  покрыт множествами  $a(\text{ri } E_+(I))$  ( $d(I) = 0$ ):

$$\Lambda_+ = \bigcup_{I \in J} a(\text{ri } E_+(I)) \quad (J = \{I \mid d(I) = 0\}). \quad (4.15)$$

Если  $b \in \Lambda_+$ , то список индексов вершин многогранника  $D(b)$  состоит из тех  $I \in J$ , для которых  $b \in a(\text{ri } E_+(I))$ . Он будет таким же для тех  $b' \in \Lambda_+$ , которые принадлежат множеству

$$\left[ \bigcup_{b \in a(\text{ri } E_+(I))} a(\text{ri } E_+(I)) \right] \setminus \left[ \bigcup_{b \notin a(\text{ri } E_+(I))} a(\text{ri } E_+(I)) \right], \quad (4.16)$$

т. е. принадлежат тем же  $a(\text{ri } E_+(I))$  ( $I \in J$ ), что и  $b$ , а также не принадлежат тем же  $a(\text{ri } E_+(I))$ , что и  $b$ .

С каждым покрытием произвольного множества  $V = \bigcup_i V_i$  можно связать разбиение:  $V = \bigcup_j U_j, U_j \cap U_k = \emptyset$  при  $j \neq k, U_j$  есть классы эквивалентности в  $V$  по отношению:  $x \sim y$ , если для всех  $V_i$  либо  $x \in V_i$  и  $y \in V_i$ , либо  $x \notin V_i$  и  $y \notin V_i$ . Такое разбиение назовем *разбиением, порожденным данным покрытием*.

Покрытие (4.14) порождает некоторое разбиение  $\Lambda_+ = \bigcup_j U_j$ .

Элементы этого разбиения  $U_j$  — множества вида (4.16). Основная задача анализа балансных многогранников химической системы состоит в построении такого разбиения — описания его элементов уравнениями и неравенствами. Кроме того, для каждого  $U_j$  следует построить соответствующий список индексов вершин  $D(b)$  ( $b \in U_j$ ).

Описание уравнениями и неравенствами множеств  $a(\text{ri } E_+(I))$  ( $I \in J$ ) строится так. Если  $|I| = n - k$ , то матрица  $a_I$  задает взаимно однозначное отображение  $E(I)$  на  $\Lambda$ . Вычисляя обратную матрицу  $a_I^{-1}$ , получаем отображение, сопоставляющее каждому  $b \in \Lambda$  вектор  $N \in E(I)$ :

$$N_i(b) = 0 \text{ при } i \in I, \quad N_i(b) = \sum_j (a_I^{-1})_i^j b_j \quad (i \notin I). \quad (4.17)$$

Множество  $a(\text{ri } E_+(I))$  выделяется в  $\Lambda$  неравенствами  $N_i(b) > 0$

( $i \notin I$ ). Если же  $|I_0| > n - k$ , то в  $J$  всегда найдется такое  $I$ , что  $|I| = n - k$  и  $I \subset I_0$ . Отображение  $a_I: E(I) \rightarrow \Lambda$  снова изоморфизм, а множество  $a(\text{ri } E_+(I_0))$  задается в  $\Lambda_+$  неравенствами и уравнениями

$$\begin{aligned} N_i(b) &= \sum_j (a_I^{-1})_i^j b_j > 0 \quad (i \notin I_0); \\ N_i(b) &= \sum_j (a_I^{-1})_i^j b_j = 0 \quad (i \in I_0 \setminus I). \end{aligned} \tag{4.18}$$

#### 4.4. ГРАФ БАЛАНСНОГО МНОГОГРАННИКА

Пусть задан список индексов вершин многогранника  $D(b)$  —  $\text{List } v(b)$ . Покажем, как использовать его для описания графа  $\bar{D}(b)$ , вершины которого соответствуют вершинам  $D(b)$ , а ребра — ребрам. Пусть  $v_1, v_2$  — вершины  $D(b)$ ,  $I_1, I_2$  — их индексы. Если  $v_1$  и  $v_2$  соединяются ребром  $d$ , то индекс этого ребра  $I_d$  есть  $I_1 \cap I_2$ . Вообще говоря,  $I_1 \cap I_2$  — индекс наименьшей по включению грани, содержащей и  $v_1$ , и  $v_2$ . Он является индексом ребра тогда и только тогда, когда ни для какой третьей вершины  $v_3$  ( $v_3 \neq v_{1,2}$ ) ее индекс  $I_3$  не включает  $I_1 \cap I_2$ , т. е. грань с индексом  $I_1 \cap I_2$  не содержит никаких вершин, кроме  $v_1$  и  $v_2$ .

Итак, вершины  $v_1, v_2$  с индексами  $I_1, I_2$  соединяются ребром тогда и только тогда, когда для любого  $I_3 \in \text{List } v(b)$ , если  $I_3 \neq I_1, I_3 \neq I_2$ , то  $I_3 \not\supset I_1 \cap I_2$ .

Пусть  $D(b)$  — балансный многогранник общего положения: все его грани — грани общего положения. Согласно (4.13) это означает: для любой грани  $s \in D(b)$  размерность  $\dim s = d(I_s) = n - k - |I_s|$ . В частности, для ребер  $|I_s| = n - k - 1$ , поэтому для многогранников общего положения вершины  $v_1, v_2$  с индексами  $I_1, I_2$  соединены ребром тогда и только тогда, когда  $|I_1 \cap I_2| = n - k - 1$ . Можно использовать эти соображения для перечисления всех помеченных комплексов общего положения при данных  $n$  и  $k$ .

Если балансный многогранник  $D(b)$  строится для фиксированного  $b$ , то можно одновременно со списком индексов вершин построить список ребер, пользуясь обычными преобразованиями симплекс-метода.

#### 4.5. БАЛАНСНЫЕ МНОГОГРАННИКИ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА

Для смеси водорода и кислорода в различных соединениях за список веществ обычно принимается  $A_1 = \text{H}_2, A_2 = \text{O}_2, A_3 = \text{H}_2\text{O}, A_4 = \text{H}, A_5 = \text{O}, A_6 = \text{OH}, A_7 = \text{H}_2\text{O}_2, A_8 = \text{HO}_2$ . Будем называть его *полным списком веществ*.

В некоторых случаях можно пользоваться и сокращенным списком  $A_1 - A_6$ . Существуют два линейно независимых закона сохранения.

$$\begin{aligned}
b_{\text{H}} &= 2N_1 + 2N_3 + N_4 + N_6 + 2N_7 + N_8, \\
b_0 &= 2N_2 + N_3 + N_5 + N_6 + 2N_7 + 2N_8, \\
a &= \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}.
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Для сокращенного списка веществ

$$a = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}. \tag{4.20}$$

Вычислим сначала функцию  $d(I)$  для всех индексов  $I$ .

В табл. 4.1 приведены значения  $d(I)$  для всех индексов при полном списке веществ  $A_1 - A_8$ , в табл. 4.2 — при сокращенном списке  $A_1 - A_6$ .

Например, для индекса  $I = \{1, 2, 3, 4\}$  и полного списка веществ согласно (4.19)

$$a_I = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}, \quad \text{rank } a_I = 2, \quad d(I) = 2. \tag{4.21}$$

Теперь вычислим множества  $a(\text{ri } E_+(I))$ ,  $I \in J$ . В табл. 4.3, 4.4 эти множества указаны для полного и сокращенного списков веществ. Используются следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
u_1 &= \{b | b_{\text{H}} > 2b_0 > 0\}, & u_2 &= \{b | b_{\text{H}} = 2b_0 > 0\}, \\
u_3 &= \{b | 2b_0 > b_{\text{H}} > b_0 > 0\}, & u_4 &= \{b | b_0 = b_{\text{H}} > 0\}, \\
u_5 &= \{b | b_0 > b_{\text{H}} > b_0/2 > 0\}, & u_6 &= \{b | b_0 = 2b_{\text{H}} > 0\}, \\
u_7 &= \{b | b_0 > 2b_{\text{H}} > 0\}, & u_8 &= \{b | b_0 = 0, b_{\text{H}} > 0\}, \\
u_9 &= \{b | b_{\text{H}} = 0, b_0 > 0\}, & u_{10} &= \{0\}.
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Например, для индекса  $I = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\} \in J$  и полного списка веществ

$$a_I = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}, \quad a_I^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -0,5 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \tag{4.23}$$

(координатами в  $E(I)$  служат  $N_7$  и  $N_8$ ,  $I$  — индекс общего положения)

Т а б л и ц а 4.1. Значения функции  $d(I)$  для полного списка веществ  $A_1 - A_8$

$ I $	$I$	$r(a_I)$	$d(I)$
1	Все $I$ с данным значением $ I $	2	5
2	То же	2	4
3	»	2	3
4	»	2	2
5	»	2	1
6	Все $I$ с данным значением $ I $ , кроме $\{2, 3, 5, 6, 7, 8\}$ , $\{1, 3, 4, 6, 7, 8\}$ , $\{1, 2, 3, 4, 5, 8\}$	2	0
6	$\{2, 3, 5, 6, 7, 8\}$ , $\{1, 3, 4, 6, 7, 8\}$ , $\{1, 2, 3, 4, 5, 8\}$	1	1
7	Все $I$ с данным значением $ I $	1	0
8	$\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}$	0	0

Т а б л и ц а 4.2. Значения функции  $d(I)$  для списка веществ  $A_1 - A_6$

$ I $	$I$	$r(a_I)$	$d(I)$
1	Все $I$ с данным значением $ I $	2	3
2	То же	2	2
3	»	2	1
4	Все $I$ с данным значением $ I $ , кроме $\{2, 3, 5, 6\}$ и $\{1, 3, 4, 6\}$	2	0
4	$\{2, 3, 5, 6\}$ и $\{1, 3, 4, 6\}$	1	1
5	Все $I$ с данным значением $ I $	1	0
6	$\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$	0	0

ния). Множество  $riE_+(I)$  задается в  $E(I)$  неравенствами  $N_7 > 0$ ,  $N_8 > 0$ . В соответствии с (4.17) вычислим

$$N_7(a_I^{-1}b) = b_H - b_0/2, \quad N_8(a_I^{-1}b) = -b_H + b_0. \quad (4.24)$$

Множество  $a(riE_+(I))$  задается в  $\Lambda$  неравенствами

$$b_H - b_0/2 > 0, \quad b_0 - b_H > 0 \quad \text{или} \quad b_0 > b_H > b_0/2 > 0. \quad (4.25)$$

Если же, например,  $I_0 = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\} \in J$ , то в  $J$  содержится несколько таких индексов  $I$ , что  $|I| = 6$ ,  $I \subset I_0$ , в частности,  $I = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ . Множество  $riE_+(I_0)$  задается в  $E(I)$  уравнением и неравенством  $N_7 = 0$ ,  $N_8 > 0$ . Множество  $a(riE_+(I_0))$  задается в  $\Lambda$

Т а б л и ц а 4.3.  $a(riE_+(I))$  ( $I \in J$ ) для полного списка веществ  $A_1 - A_8$

$I$	$a(riE_+(I))$
$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\},$ $\{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{2, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3 \cup u_4 \cup u_5$
$\{1, 2, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 4, 5, 6, 7, 8\}$	$u_3 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 5, 6, 8\},$ $\{1, 2, 3, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 8\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3$
$\{1, 2, 4, 5, 6, 7\}$	$u_3 \cup u_4 \cup u_5$
$\{1, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 7, 8\},$ $\{1, 3, 4, 5, 6, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 8\}$	$u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{2, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 5, 6, 7, 8\}$	$u_1$
$\{1, 2, 4, 5, 6, 7, 8\}$	$u_2$
$\{1, 2, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 5, 6, 8\}$	$u_3$
$\{1, 2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8\}$	$u_4$
$\{1, 2, 3, 4, 5, 7\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$	$u_5$
$\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\}$	$u_6$
$\{1, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 7\}$	$u_7$
$\{2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7, 8\}$	$u_8$
$\{1, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 7, 8\}$	$u_9$
$\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}$	$u_{10}$

Т а б л и ц а 4.4.  $a(\text{ri}E_+(I))$  ( $I \in J$ ) для списка веществ  $A_1 - A_6$

$I$	$a(\text{ri}E_+(I))$
$\{3, 4, 5, 6\}, \{2, 3, 4, 6\}, \{1, 3, 5, 6\},$ $\{1, 2, 3, 6\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{1, 2, 4, 6\}, \{1, 4, 5, 6\}$	$u_3 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{2, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 5\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3$
$\{1, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 4\}$	$u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{2, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 5, 6\}$	$u_1$
$\{1, 2, 4, 5, 6\}$	$u_2$
$\{1, 2, 4, 5\}$	$u_3$
$\{1, 2, 3, 4, 5\}$	$u_4$
$\{2, 3, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 5, 6\}$	$u_8$
$\{1, 3, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 4, 6\}$	$u_9$
$\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$	$u_{10}$

уравнением и неравенством

$$b_H - b_0/2 = 0, \quad b_0 - b_H > 0 \quad \text{или} \quad b_0 = 2b_H > 0. \quad (4.26)$$

Это множество совпадает с  $u_7$ . Оно, конечно, не зависит от выбора индекса  $I \in I_0$ .

Разбиваем  $\Lambda_+ = a(\text{int} E_+)$  — положительный квадрант — на множества  $U_j$ . Для полного списка веществ это разбиение

$$a(\text{int} E_+) = \bigcup_{j=1}^7 U_j, \quad U_j = u_j \quad (j = 1, \dots, 7) \quad (4.27)$$

представлено на рис. 4.1, а. Здесь  $U_j$  — подмножества в множестве элементарных составов  $\text{int} \Lambda_+$ . Точкам, лежащим в одном и том же

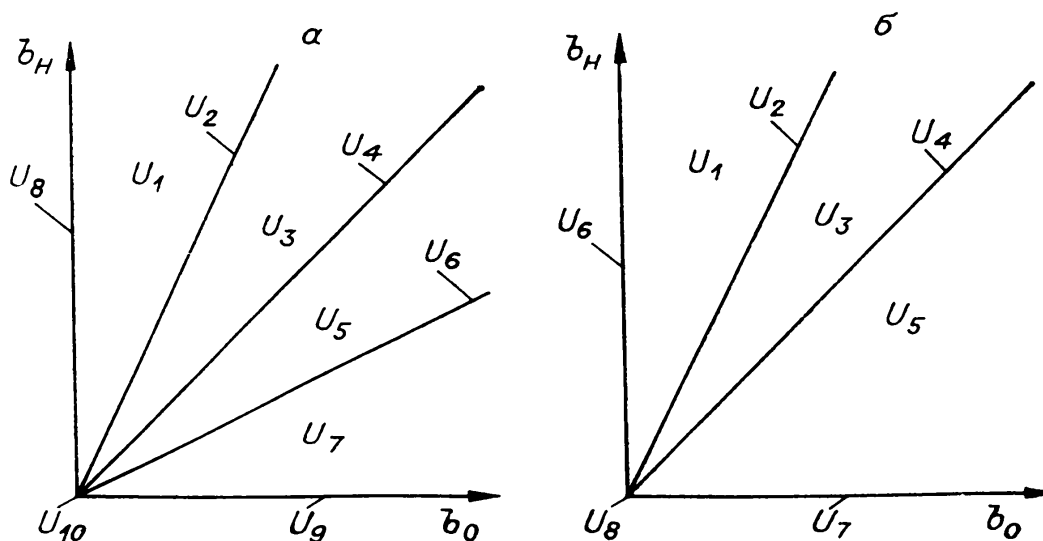


Рис. 4.1. Разбиение конуса элементарных составов  $\Lambda_+$  (здесь — положительного квадранта) на области, отвечающие различным балансным многогранникам:  $\blacktriangleright$  а — для полного списка веществ, б — для сокращенного.

Т а б л и ц а 4.5. Список индексов вершин  $D(b)$  при  $b \in U_i$  для полного списка веществ  $A_1 - A_8$

$U_i$	$I$
$U_1$	$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\},$ $\{2, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7\}, \{2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 5, 6, 8\},$ $\{1, 2, 3, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 8\}, \{2, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 5, 6, 7, 8\}$
$U_2$	$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\},$ $\{2, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7\}, \{2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 5, 6, 8\},$ $\{1, 2, 3, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 8\}, \{1, 2, 4, 5, 6, 7, 8\}$
$U_3$	$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\},$ $\{2, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7\}, \{2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 5, 6, 8\},$ $\{1, 2, 3, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 8\}, \{1, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 6, 7, 8\},$ $\{1, 2, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 5, 6, 8\}$
$U_4$	$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\},$ $\{2, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7\}, \{1, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 6, 7, 8\},$ $\{1, 2, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8\}$
$U_5$	$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\},$ $\{2, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7\}, \{1, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 6, 7, 8\},$ $\{1, 2, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 7, 8\}, \{1, 3, 4, 5, 6, 8\},$ $\{1, 2, 3, 4, 6, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 7\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$
$U_6$	$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\},$ $\{1, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 7, 8\},$ $\{1, 3, 4, 5, 6, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\}$
$U_7$	$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\},$ $\{1, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 7, 8\},$ $\{1, 3, 4, 5, 6, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 8\}, \{1, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 7\}$

$U_j$ , соответствуют эквивалентные  $D(b)$ . Случаи  $b_H = 0$  или  $b_O = 0$  не рассматриваем.

Для сокращенного списка веществ  $U_{1-4} = u_{1-4}$ ,  $U_5 = u_5 \cup u_6 \cup u_7$  (рис. 4.1, б).

Теперь составим список индексов вершин  $D(U_j)$ . Для полного и сокращенного списков веществ этот список индексов представлен в табл. 4.5 и 4.6 соответственно. Списки индексов граней не приводятся ввиду громоздкости. Их нетрудно получить, рассматривая конечные пересечения индексов вершин для каждого  $j$ .

И наконец, построим граф  $\bar{D}(b)$  многогранника  $D(b)$ , составленный вершинами и ребрами  $D(b)$ . Этот граф для полного и сокращенного списка веществ представлен соответственно на рис. 4.2 и 4.3. Например, на рис. 4.2, а — граф для соотношения элементов  $H/O > 2$ , 4.2, б — для соотношения  $H/O = 2$  и т. д. Вершины соответствуют тем ситуациям, когда вся масса сосредоточена в минимально возможном числе веществ — два или одно (номера этих веществ отсутствуют в индексе соответствующей вершины). Именно эти вещества и указаны вблизи вершин. Ребрами соединены только те вершины, которые имеют общее вещество, т. е. общий отсутствующий в индексе номер. На рис. 4.2, а ( $H/O > 2$ ) все вершины являются верши-

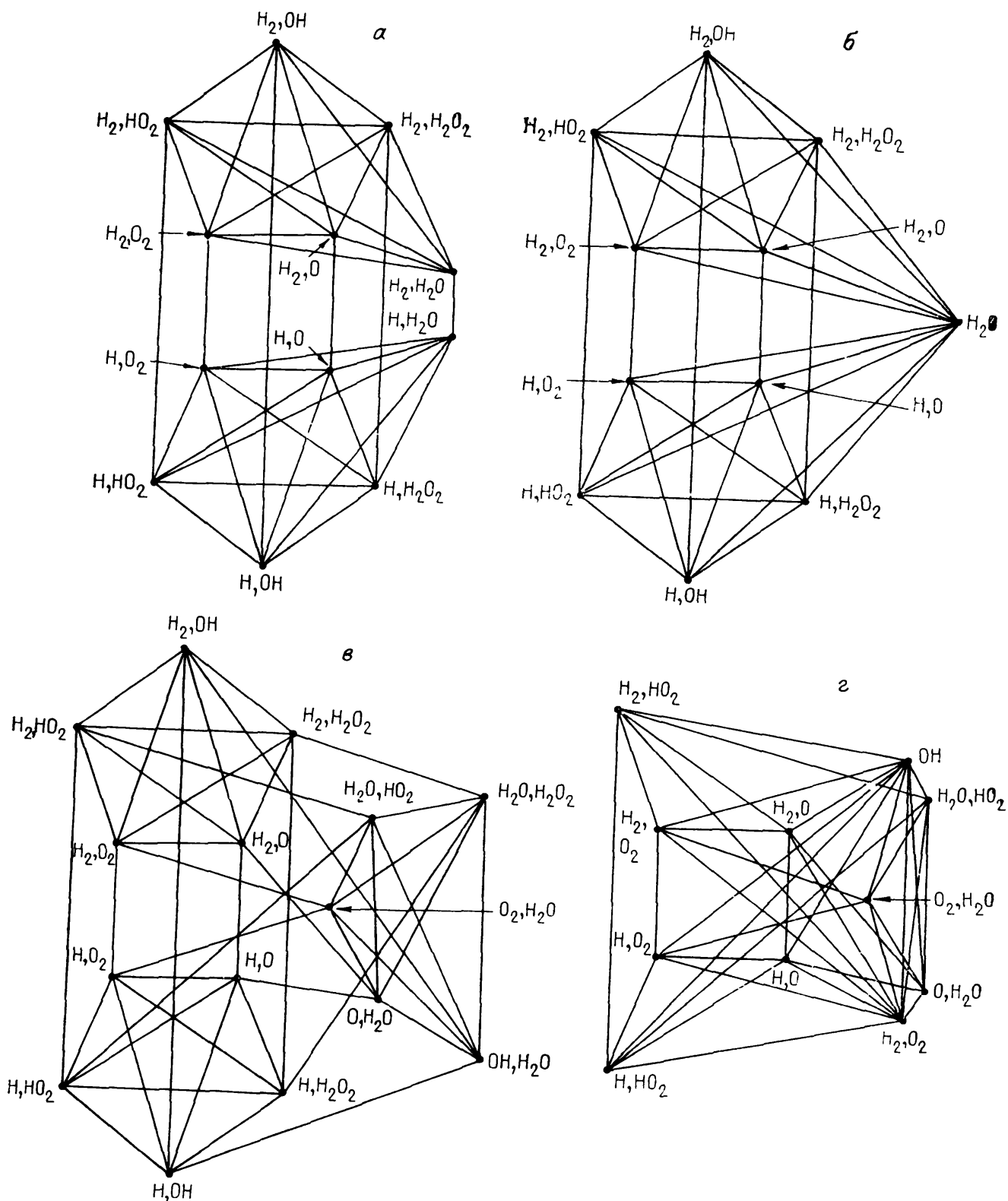
Т а б л и ц а 4.6. Список индексов вершин  $D(b)$  при  $b \in U_i$  для списка веществ  $A_1 - A_6$

$U_i$	$I$
$U_1$	{3, 4, 5, 6}, {2, 3, 4, 6}, {1, 3, 5, 6}, {1, 2, 3, 6}, {2, 3, 4, 5}, {1, 2, 3, 5}, {2, 4, 5, 6}, {1, 2, 5, 6}
$U_2$	{3, 4, 5, 6}, {2, 3, 4, 6}, {1, 3, 5, 6}, {1, 2, 3, 6}, {2, 3, 4, 5}, {1, 2, 3, 5}, {1, 2, 4, 5, 6}
$U_3$	{3, 4, 5, 6}, {2, 3, 4, 6}, {1, 3, 5, 6}, {1, 2, 3, 6}, {2, 3, 4, 5}, {1, 2, 3, 5}, {1, 4, 5, 6}, {1, 2, 4, 6}, {1, 2, 4, 5}
$U_4$	{3, 4, 5, 6}, {2, 3, 4, 6}, {1, 3, 5, 6}, {1, 2, 3, 6}, {1, 4, 5, 6}, {1, 2, 4, 6}, {1, 2, 3, 4, 5}
$U_5$	{3, 4, 5, 6}, {2, 3, 4, 6}, {1, 3, 5, 6}, {1, 2, 3, 6}, {1, 4, 5, 6}, {1, 2, 4, 6}, {1, 3, 4, 5}, {1, 2, 3, 4}

нами общего положения и содержат по два вещества, так как вся масса системы не может быть сосредоточена в каком-либо одном веществе. Такая возможность появляется при  $H/O \rightarrow 2$ . При этом вершины  $H_2, H_2O$  ( $I = \{2, 4, 5, 6, 7, 8\}$ ) и  $H, H_2O$  ( $I = \{1, 2, 5, 6, 7, 8\}$ ) сближаются и количества  $H_2$  и  $H$  в них уменьшаются, стремясь к нулю. Когда  $H/O$  становится равным 2, эти вершины сливаются, образуя особую вершину  $H_2O$  ( $I = \{1, 2, 4, 5, 6, 7, 8\}$ ), — рис. 4.2, б. В этом случае вся масса системы оказывается сосредоточенной в одном веществе —  $H_2O$  (стехиометрия). Особая вершина соединена ребрами со всеми остальными вершинами. Это формально может быть истолковано как то, что в качестве второго вещества ей можно приписать содержание любого другого вещества в нулевом количестве и, таким образом, особую вершину можно рассматривать как специальный случай вершины общего положения. Рисунки 4.2, в — ж представляют графы  $\bar{D}$  для элементных соотношений  $2 > H/O > 1$ ,  $H/O = 1$ ,  $1 > H/O > 1/2$ ,  $H/O = 1/2$ ,  $H/O < 1/2$  соответственно.

Для случаев рис. 4.2, а, в, д, ж все вершины являются вершинами общего положения. Это связано с тем, что для данных соотношений  $H/O$  вся масса системы не может оказаться сосредоточенной в одном веществе. Такое возможно, если отношение совпадает с  $H/O$  в некоторых веществах:  $H_2O, OH, H_2O_2, HO_2$ . Для рис. 4.2, б  $H/O = 2$  и очевидно, что вся масса может быть сосредоточена в  $H_2O$ , в то время как для случая  $H/O = 1/2$  вся масса может быть сосредоточена в  $HO_2$  — рис. 4.2, е. Если же  $H/O = 1$ , то существуют две особые вершины:  $OH, H_2O_2$  — рис. 4.2, г. Последовательность  $D$  для полного списка веществ  $A_1, \dots, A_8$  характеризуется симметрией. Если всюду переобозначить  $H$  на  $O$ , а  $O$  на  $H$ , то  $\bar{D}(U_1)$  (рис. 4.2, а) перейдет в  $\bar{D}(U_7)$  (рис. 4.2, ж),  $\bar{D}(U_2)$  (рис. 4.2, б) — в  $\bar{D}(U_6)$  (рис. 4.2, е),  $\bar{D}(U_3)$  (рис. 4.2, в) —  $\bar{D}(U_5)$  (рис. 4.2, д) и обратно. Граф  $\bar{D}(U_4)$  (рис. 4.2, г) перейдет в себя — произойдет перестановка вершин.





Аналогично, но только более просто устроены графы  $\tilde{D}$  для сокращенного списка веществ  $A_1, \dots, A_8$  — рис. 4.3, а — д.

На рис. 4.4 показана эволюция графа  $\tilde{D}(b)$  в случае сокращенного списка веществ при последовательном изменении элементного состава. Видно, что при переходе от  $H/O = 2$  к  $H/O < 2$  вершина  $H_2O$  переходит в треугольник, вершины которого соответствуют парам веществ  $(O, H_2O)$ ,  $(H_2O, OH)$ ,  $(O_2, H_2O)$ . При обратном переходе от  $H/O < 2$  к  $H/O = 2$  этот треугольник сливается в одну особую вершину  $H_2O$  и т. д.

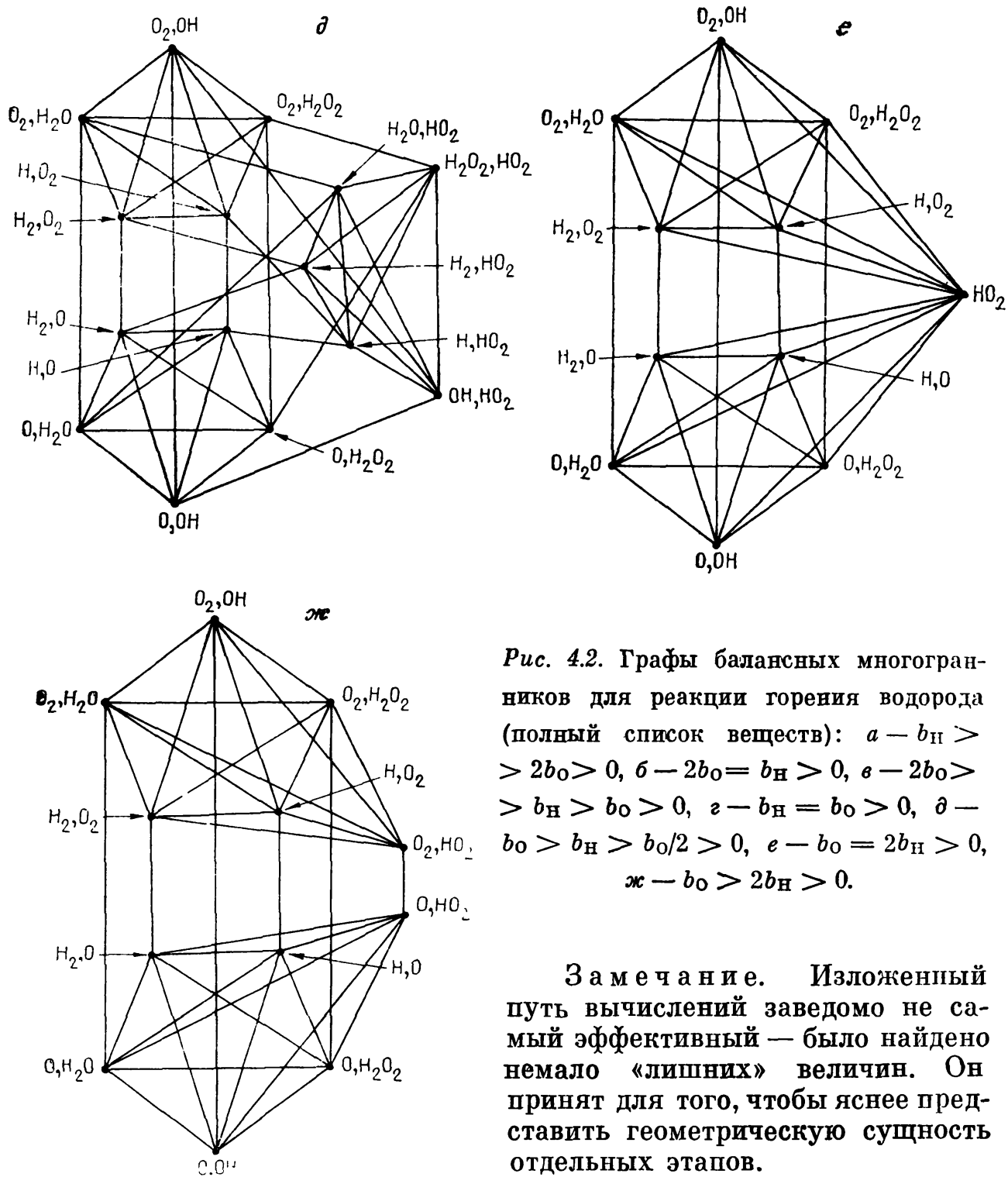


Рис. 4.2. Графы балансных многогранников для реакции горения водорода (полный список веществ):  $a - b_{\text{H}} > 2b_{\text{O}} > 0$ ,  $b - 2b_{\text{O}} = b_{\text{H}} > 0$ ,  $c - 2b_{\text{O}} > b_{\text{H}} > b_{\text{O}} > 0$ ,  $d - b_{\text{O}} > b_{\text{H}} > b_{\text{O}}/2 > 0$ ,  $e - b_{\text{O}} = 2b_{\text{H}} > 0$ ,  $ж - b_{\text{O}} > 2b_{\text{H}} > 0$ .

**З а м е ч а н и е.** Изложенный путь вычислений заведомо не самый эффективный — было найдено немало «лишних» величин. Он принят для того, чтобы яснее представить геометрическую сущность отдельных этапов.

#### 4.6. КОНУС КОНЦЕНТРАЦИЙ

Для описания реакций в гомогенных системах при постоянном объеме концентрации являются такими же удобными переменными, как и количества веществ:  $c_i = N_i/V$ ,  $V = \text{const}$ . Для систем, находящихся в других условиях, например при постоянном давлении, это уже не всегда так. Область возможных значений вектора концентраций определяется не только балансными соотношениями, но и уравнениями состояния и различна при различных условиях: изотермиче-

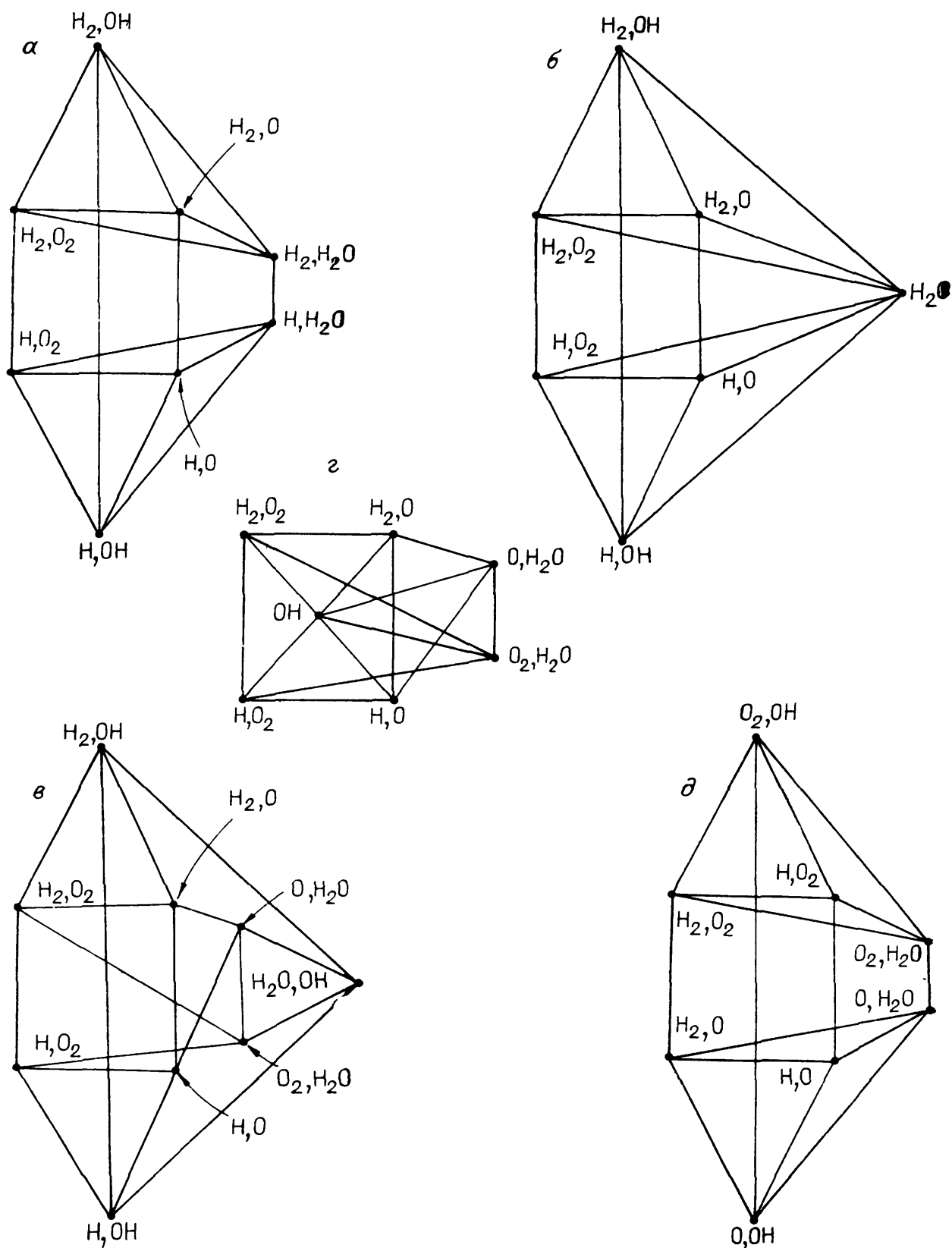


Рис. 4.3. Графы балансных многогранников (сокращенный список веществ):  
 $\alpha - b_H > 2b_O > 0$ ,  $\beta - 2b_O = b_H > 0$ ,  $\epsilon - 2b_O > b_H > b_O > 0$ ,  $\gamma - b_O = b_H > 0$ ,  
 $\delta - b_O > b_H > 0$ .

ская или теплоизолированная система, постоянный объем или постоянное давление. Тем не менее, каково бы ни было уравнение состояния, вектор концентраций должен лежать в конусе, задаваемом балансными соотношениями и условиями неотрицательности. Опи-

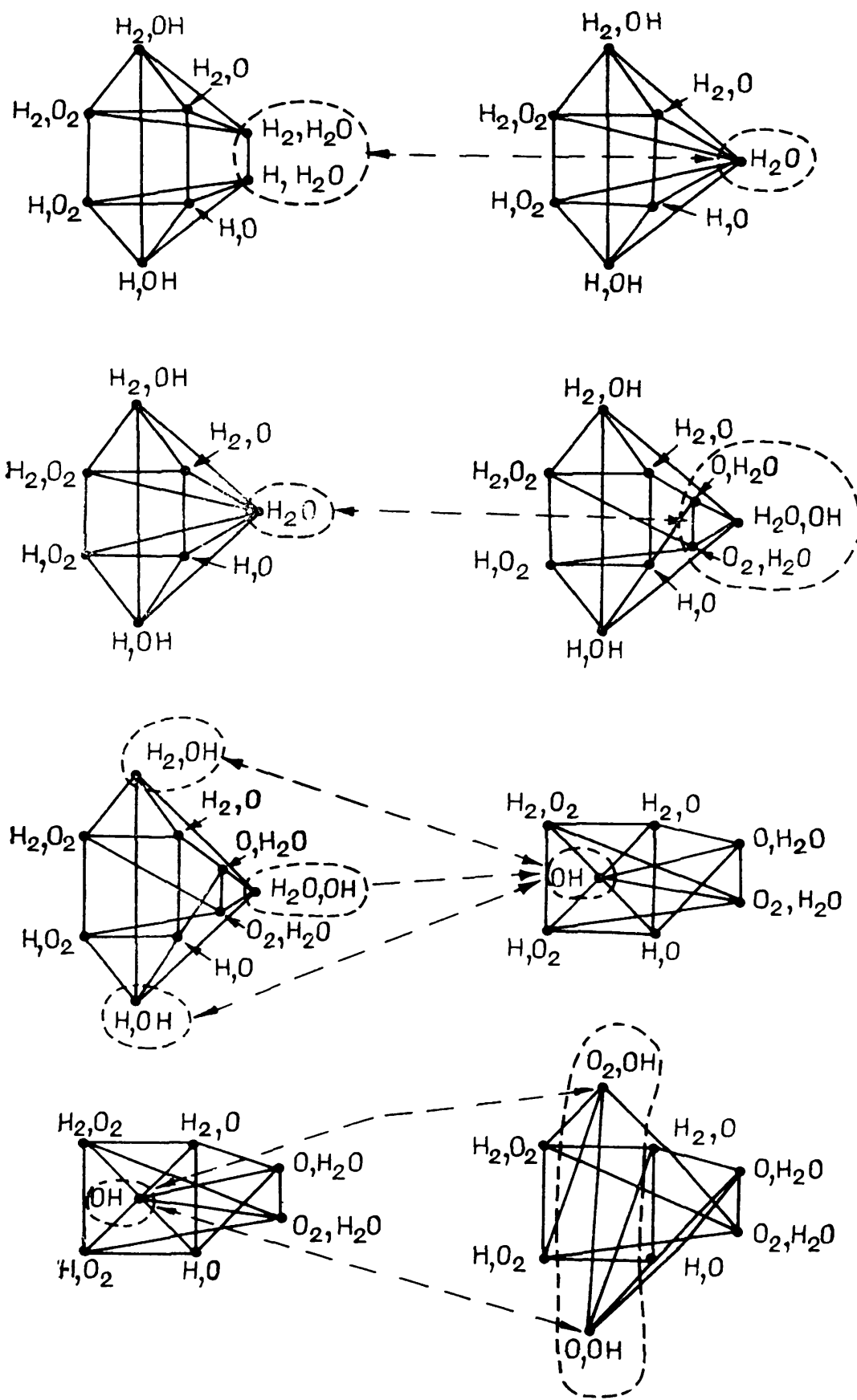


Рис. 4.4. Эволюция графа балансного многогранника для реакции горения водорода (сокращенный список веществ) при изменении элементного состава от  $b_H > 2b_O$  до  $b_O > b_H$ .

шем его. Балансные соотношения можно переписать в виде

$$V \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \quad (i = 1, \dots, k). \quad (4.28)$$

Поскольку объем  $V$  неизвестен и может в принципе меняться произвольно — неизвестно уравнение состояния и не определены условия процесса, из (4.28) можно извлечь только  $k - 1$  условие на возможные значения  $c_j$ :

$$b_1 \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \sum_{j=1}^n a_1^j c_j \quad (i = 2, \dots, k). \quad (4.29)$$

Условия (4.29) могут быть записаны в более симметричном виде

$$\left( \sum_{l=1}^k b_l \right) \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \sum_{r=1}^k \sum_{j=1}^n a_r^j c_j \quad (i = 1, \dots, k). \quad (4.30)$$

Не все соотношения (4.30) линейно независимы. Суммируя их по  $i$ , получаем тождественное равенство. Линейно независимых среди них  $k - 1$ . Равенства (4.29), (4.30) совместно с неравенствами  $c_j \geq 0$  определяют многогранный конус в пространстве концентраций: если у вектора  $c$  все компоненты  $c_j$  неотрицательны и удовлетворяют (4.29), (4.30), то для любого  $\lambda > 0$  компоненты вектора  $\lambda c$  будут также неотрицательны и для них сохранится справедливость однородных равенств (4.29), (4.30). Этот конус имеет сечение, совпадающее с  $D(b)$ . Действительно, пересечем его плоскостью, заданной уравнением

$$\sum_{i,j} a_i^j c_j = \sum_i b_i. \quad (4.31)$$

Пересечение будет задаваться уравнениями и неравенствами

$$c_j \geq 0 \quad (j = 1, \dots, n), \quad \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \quad (i = 1, \dots, k) \quad (4.32)$$

— теми же уравнениями и неравенствами, которыми задается  $D(b)$ . Это пересечение имеет простой смысл — оно соответствует области изменения концентраций при постоянном и единичном объеме.

Конус концентраций можно задать, построив в пространстве концентраций многогранник  $D(b)$  (4.32) и положив: вектор  $c$  лежит в конусе, если существует такая положительная константа  $V$  (объем), для которой  $Vc$  принадлежит  $D(b)$ . Область изменения концентраций при заданных условиях и уравнении состояния есть сечение конуса некоторой гиперповерхностью. Например, для изотермических ( $T = T_0$ ) изобарических ( $P = P_0$ ) условий эта поверхность задается уравнением  $P(c, T_0) = P_0$ , где  $P(c, T)$  — зависимость давления от концентраций и температуры. Для идеального газа при этих условиях секущая гиперповерхность есть гиперплоскость, заданная

уравнением

$$\sum_{j=1}^n c_j = P_0/RT_0. \quad (4.33)$$

Пересечение гиперплоскости (4.32) с конусом концентраций есть центральная проекция  $D(b)$  на эту плоскость, центр — в точке  $c=0$ .



## ГЛАВА 5

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ДЕРЕВО

#### 5.1. РАЗРЕЗАНИЕ МНОГОГРАННИКА ВЫПУКЛЫМ МНОЖЕСТВОМ

Этот раздел включает вспомогательные результаты. Основная его цель — свести описание связных компонент  $D \setminus U$  к описанию связных компонент  $D_1 \setminus U$ . Приняты следующие обозначения:

$D$  — выпуклый многогранник в  $R^m$  с непустой внутренностью (всегда является замкнутым),  $m > 1$ ;

$D_0$  — множество, составленное из вершин  $D$ ;

$D_1$  — множество, составленное из всех точек ребер  $D$ , включая вершины;

$D_l$  — множество всех точек  $l$ -мерных граней  $D$ ,  $D_0 \subset D_1 \subset \dots \subset D_m = D$ ;

$[x, y]$  — замкнутый отрезок прямой, соединяющий точки  $x$  и  $y$ ;

$[x, y] = \{\lambda x + (1 - \lambda)y \mid \lambda \in [0, 1]\}$ ;

$(x, y) = \{\lambda x + (1 - \lambda)y \mid \lambda \in (0, 1)\}$  — открытый отрезок;

$[x, y) = \{\lambda x + (1 - \lambda)y \mid \lambda \in [0, 1)\}$ ;

$(x, y] = \{\lambda x + (1 - \lambda)y \mid \lambda \in (0, 1]\}$ ;

$U$  — выпуклое множество (не обязательно замкнутое).

**Лемма 5.1.** Пусть  $N \in D \setminus U$ . Тогда существует такая вершина  $v \in D_0$ , что  $[v, N] \subset D \setminus U$ .

**Доказательство.** Предположим противное. Тогда для каждой вершины  $v \in D_0$  существует такое  $\lambda_v > 0$ , что  $N + \lambda_v(v - N) \in U$ . Множество  $D$  — выпуклый многогранник, поэтому существует такой набор чисел  $\kappa_v \geq 0$  ( $v \in D_0$ ), что  $\sum_v \kappa_v v = N$ ,  $\sum_v \kappa_v = 1$ . Легко проверить, что

$$\sum_v \delta_v (N + \lambda_v(v - N)) = N, \quad (5.1)$$

где  $\delta_v = \kappa_v \left( \lambda_v \sum_{v'} (\kappa_{v'} / \lambda_{v'}) \right) \geq 0$ ,  $\sum_v \delta_v = 1$ . Согласно (5.1)  $N$  принадлежит выпуклой оболочке множества точек  $N + \lambda_v(v - N)$  ( $v \in D_0$ ). Каждая из этих точек принадлежит  $U$  (по предположению). Так как  $U$  выпукло, отсюда следует, что  $N \in U$ , по по условию лем-