

# ZUR ALGEBRAISCHEN THEORIE DER STÖCHIOMETRIE CHEMISCHER REAKTIONSSYSTEME<sup>1</sup>

Á.PETHÖ

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Hannover

Eingegangen: März 27, 1991.

## Abstract

By the methods of linear algebra, the concepts of atoms, species, reactions and mechanisms, as used in stoichiometry, are defined, as well as theorems regarding them are proven. In particular, the possible reactions among given species and the possible mechanisms among given reactions are determined. The dependence of reactions on the time is also considered; concepts such as extent, rate, and invariants of reaction are discussed from an algebraic point of view.

*Keywords:* die algebraische Theorie der Stöchiometrie.

## 1. Vektorräume (Mathematische Einführung)

1.1. **Definition.** Betrachten wir die Menge  $\mathcal{V}$  mit Elementen  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{w}$ , ..., in der zwei algebraische Operationen definiert sind; eine *Addition* und eine *Multiplikation* mit einer reellen (oder komplexen) Zahl  $a$ ; hierbei wird die Summe mit  $\mathbf{u} + \mathbf{v}$  und das Produkt mit  $a\mathbf{u}$  bezeichnet. Wir setzen voraus, daß sich diese Operationen in  $\mathcal{V}$  jeweils *eindeutig* ausführen lassen, ferner, daß sie für beliebige Elemente  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{v}$ ,  $\mathbf{w}$  aus  $\mathcal{V}$  und für beliebige reelle (oder komplexe) Zahlen  $a$  und  $b$  die folgenden Eigenschaften besitzen:

(i)  $\mathbf{u} + \mathbf{v} = \mathbf{v} + \mathbf{u}$ ,

(ii)  $(\mathbf{u} + \mathbf{v}) + \mathbf{w} = \mathbf{u} + (\mathbf{v} + \mathbf{w})$ ,

(iii) in  $\mathcal{V}$  gibt es ein Nullelement  $\mathbf{0}$ , derart, daß für jedes  $\mathbf{u}$  aus  $\mathcal{V}$ ,

$$\mathbf{u} + \mathbf{0} = \mathbf{u},$$

---

<sup>1</sup>Herrn Professor Géza Schay, Akademiker, anlässlich seines 90sten Geburtstages gewidmet.

(iv) es gibt zu jedem  $\mathbf{u}$  ein Element  $-\mathbf{u}$  in  $\mathcal{V}$ , derart, daß,

$$\mathbf{u} + (-\mathbf{u}) = \mathbf{0},$$

(v)  $(a + b)\mathbf{u} = a\mathbf{u} + b\mathbf{u}$ ,

(vi)  $a(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = a\mathbf{u} + a\mathbf{v}$ ,

(vii)  $a(b\mathbf{u}) = (ab)\mathbf{u}$ ,

(viii)  $1\mathbf{u} = \mathbf{u}$ .

Nunmehr heißt  $\mathcal{V}$  ein (abstrakter) *Vektorraum* über den reellen (oder komplexen) Zahlen; man nennt die Elemente von  $\mathcal{V}$  *Vektoren*, die Zahlen  $a, b, \dots$  mitunter auch *Skalare*.

1.2. **Bemerkungen.** (i) Es existieren zweierlei Nullen in der obigen Definition, nämlich der Nullvektor  $\mathbf{0}$  und die Null  $0$  als Skalar. Jedoch können beide — ohne die Angst des Mißverständnisses — mit demselben Symbol  $0$  bezeichnet werden.

(ii) Aus den definierenden Eigenschaften eines Vektorraumes folgen alle für die Addition bzw. die Skalarmultiplikation üblichen Rechenregeln der Arithmetik, wie zum Beispiel

$$0\mathbf{u} = \mathbf{0}, \quad (-1)\mathbf{u} = -\mathbf{u}, \quad \text{usw.}$$

(iii) Sind  $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \dots, \mathbf{z}$  Elemente von  $\mathcal{V}$  und  $a, b, \dots, d$  Skalare, dann wird der Ausdruck

$$a\mathbf{u} + b\mathbf{v} + \dots + d\mathbf{z}$$

sicherlich auch ein Element von  $\mathcal{V}$ ; er heißt eine *Linearkombination* der Vektoren  $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \dots, \mathbf{z}$ .

1.3. **Satz.** Es sei die Menge  $\mathcal{R}_n$  aller  $n$ -gliedrigen Folgen  $[u_1, u_2, \dots, u_n]$  (gekürzt:  $[u_i]$ ;  $i = 1, 2, \dots, n$ ) der reellen (oder komplexen) Zahlen vorgegeben. In  $\mathcal{R}_n$  seien die beiden Operationen, die in 1.1. eingeführt wurden, auf folgende Weise erklärt;

$$[u_i] + [v_i] = [u_i + v_i]; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

$$a [u_i] = [au_i]; \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (2)$$

Nunmehr ist  $\mathcal{R}_n$  ein Vektorraum; die Zahlen  $u_i$  heißen die *Koordinaten* oder *Komponenten* des Vektors  $\mathbf{u} = [u_i]$ .

Übrigens läßt sich der Vektor  $[u_i]$  entweder als eine *Spalte*:

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ u_n \end{bmatrix}$$

oder als eine *Zeile*:

$$[u_1, u_2, \dots, u_n]$$

schreiben. Im folgenden wird lediglich die erste Schreibweise verwendet.

**1.4. Beispiele.** In den speziellen Fällen  $n = 1, 2$  und  $3$  lassen sich die Vektorräume  $\mathcal{R}_n$  veranschaulichen:

$\mathcal{R}_1$ : die Menge aller Vektoren parallel zu einer Geraden,

$\mathcal{R}_2$ : die Menge aller Vektoren parallel zu einer Ebene,

$\mathcal{R}_3$ : die Menge aller Vektoren des 'gewöhnlichen' (physikalischen) Raumes. Die Regeln (1) und (2) von 1.3 entsprechen dann der bekannten geometrischen Deutung der Vektoraddition und Skalarmultiplikation.

Man ersieht aus der letzten Bemerkung, daß gegebenenfalls auch Teilmengen eines Vektorraumes die Axiome von 1.1 besitzen, d.h. selbst Vektorräume (sog. *Unterräume*) sein können. Wichtig ist diesbezüglich der folgende

**1.5. Satz.** Sind  $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \dots, \mathbf{z}$  Elemente von  $\mathcal{V}$ , so stellen alle ihre Linearkombinationen

$$a\mathbf{u} + b\mathbf{v} + \dots + d\mathbf{z}$$

einen Unterraum  $\mathcal{W}$  von  $\mathcal{V}$  dar.

Im folgenden seien grundlegende Begriffe und Tatsachen in Verbindung mit der linearen Abhängigkeit von Vektoren erwähnt. Zunächst brauchen wir die

**1.6. Definition.** Die Vektoren  $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \dots, \mathbf{z}$  heißen *linear abhängig*, wenn es Zahlen  $a, b, \dots, d$  gibt — die nicht alle verschwinden — derart, daß

1.7.

$$a\mathbf{u} + b\mathbf{v} + \dots + d\mathbf{z} = \mathbf{0}.$$

Andernfalls sagt man, die Vektoren seien linear unabhängig. Im einzelnen also: solche sind die Vektoren  $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \dots, \mathbf{z}$ , falls aus dem Bestehen von 1.7

$$a = b = \dots = d = 0$$

folgt.

1.8. **Beispiele.** (i) Ein einziger Vektor  $\mathbf{u} \neq \mathbf{0}$  ist offenbar linear unabhängig, der Nullvektor allein ist linear abhängig.

(ii) Betrachten wir  $\mathcal{R}_n$  und die sog. *Koordinateneinheitsvektoren*:

$$\mathbf{e}_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{e}_2 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \cdot \\ \cdot \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \dots, \quad \mathbf{e}_n = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Diese sind offensichtlich linear unabhängig.

1.9. **Definition.** Die *Dimension* des Vektorraumes  $\mathcal{V}$  (im Zeichen:  $\dim \mathcal{V}$  ist die maximale Anzahl der linear unabhängigen Vektoren in  $\mathcal{V}$ ).

1.10. **Definition.** Man sagt, daß die Vektoren  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n$  den Raum *erzeugen* (oder *aufspannen*), wenn sich jedes Element von  $\mathcal{V}$  als eine Linearkombination von  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n$  darstellen läßt. Sind noch darüber hinaus  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_n$  linear unabhängig, so bilden sie eine *Basis*.

1.11. **Satz.** Im Falle einer Basis läßt sich jedes Element  $\mathbf{x}$  von  $\mathcal{V}$  als eine Linearkombination

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^n a_i \mathbf{u}_i$$

*eindeutig* darstellen. (Zum Beispiel kann jedes Element  $\mathbf{u} = [u_i]$  von  $\mathcal{R}_n$  als die Linearkombination von  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ , siehe 1.8-(ii), eindeutig dargestellt werden:

1.12.

$$\mathbf{u} = \sum_{i=1}^n u_i \mathbf{e}_i.)$$

Den Zusammenhang zwischen den beiden Definitionen 1.9. und 1.10 liefert der folgende

**1.13. Satz.** Die Dimension von  $\mathcal{V}$  ist  $n$  dann und nur dann, falls  $\mathcal{V}$  eine Basis mit  $n$  Elementen besitzt.

**1.14. Beispiele.** (i) Im Falle von  $\mathcal{R}_n$  bilden die Vektoren  $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$  nach 1.8-(ii) und 1.12 eine Basis, somit wird die Dimension von  $\mathcal{R}_n$  dem Satz 1.13 gemäß gleich  $n$ .

(ii) Sind  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_k$  ( $k \leq n$ ) linear unabhängig in  $\mathcal{V}$  ( $\dim \mathcal{V} = n$ ), so ist nach 1.5 die Menge  $\mathcal{W}$  aller Linearkombinationen

$$a_1 \mathbf{u}_1 + a_2 \mathbf{u}_2 + \dots + a_k \mathbf{u}_k$$

ein Unterraum von  $\mathcal{V}$ , wobei  $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_k$  eine Basis von  $\mathcal{W}$  darstellen und  $\dim \mathcal{W} = k$  gilt.

Die Auflösung linearer Gleichungssysteme kann auf Grund der Theorie der Vektorräume nunmehr leicht diskutiert werden. Die Behandlung beruht auf der Tatsache, daß das Problem, den Vektor  $\mathbf{b}$  in  $\mathcal{R}_n$  als eine Linearkombination der Vektoren  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m$  darzustellen, identisch ist mit der Auflösung der vektoriellen Gleichung

1.15.

$$x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + \dots + x_m \mathbf{a}_m = \mathbf{b}$$

mit den Unbekannten  $x_1, x_2, \dots, x_m$ . Dabei wird unter einer *Lösung* der Vektor  $\mathbf{x} = [x_j]$ ,  $j = 1, 2, \dots, m$ , verstanden.

In Koordinaten geschrieben lautet 1.15 wie folgt

1.16.

$$a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{im}x_m = b_i; \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

wodurch die allgemeine Form eines linearen Gleichungssystems erhalten wurde. Im folgenden wird uns die Frage der Existenz von Lösungen interessieren. Hierzu brauchen wir den Begriff von Matrizen.

**1.17. Definition.** Eine  $n \times m$  Matrix ist das Schema

$$\mathbf{A} = [a_{ij}] = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{bmatrix},$$

wobei die Skalare  $a_{ij}$  ( $i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, \dots, m$ ) die Elemente (oder Komponenten) von  $\mathbf{A}$  genannt werden. Die Vektoren

$$\mathbf{a}_1 = [a_{i1}], \quad \mathbf{a}_2 = [a_{i2}], \quad \dots, \quad \mathbf{a}_m = [a_{im}];$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

heißen die Spalten von  $\mathbf{A}$  (und ähnlicherweise ließen sich auch die Zeilen erklären). Hiernach schreibt man mitunter:

$$\mathbf{A} = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m].$$

Trifft  $m = n$  zu, so heißt die Matrix  $\mathbf{A}$  quadratisch und die Zahl  $m$  bzw.  $n$  ihre *Ordnung*. In diesem Fall kann die Determinante von  $\mathbf{A}$  bekannterweise definiert werden.

Mittels Determinanten läßt sich der *Rang* einer Matrix wie folgt erklären.

**1.18. Definition.** Eine Unterdeterminante (oder ein Minor)  $k$ -ter Ordnung der  $n \times m$  Matrix  $\mathbf{A}$  ist die Determinante, welche aus den Elementen von  $\mathbf{A}$  besteht, die sich in den Kreuzungen von je beliebig gewählten  $k$  Spalten und je  $k$  Zeilen befinden. Nunmehr nennt man die größte unter den Ordnungen der von Null verschiedenen Unterdeterminanten den *Rang* von  $\mathbf{A}$ . (Verschwinden auch alle Minoren erster Ordnung, d.h. sind alle Elemente der Matrix gleich Null, so ordnen wir ihr den Rang Null zu.)

Grundlegend ist nunmehr der folgende

**1.19. Satz.** Der Rang der Matrix  $\mathbf{A}$  ist gleich der maximalen Anzahl der linear unabhängigen Spalten (und gleich der maximalen Anzahl der linear unabhängigen Zeilen) von  $\mathbf{A}$ .

Eine unmittelbare Folge dieses Satzes ist der nächste

**1.20. Satz.** Das *inhomogene* Gleichungssystem 1.16 ist lösbar genau dann, wenn

$$\text{Rang}[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m] = \text{Rang}[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m, \mathbf{b}]$$

gilt. Der gemeinsame Rang soll mit  $r$  bezeichnet werden.

**1.21. Bemerkungen.** (i) Das *homogene* Gleichungssystem ( $\mathbf{b} = 0$ ) ist immer lösbar. (Dies geht auch daraus hervor, daß die *triviale* Lösung  $x_1 = x_2 = \dots = x_m = 0$  jeweils existiert.)

(ii) Trifft  $r = n$  zu, so ist der von  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m$  aufgespannte Raum selbst  $\mathcal{R}_n$ , infolgedessen erfüllt sich 1.20 automatisch.

(iii) Trifft  $r < n$  zu, dann ist der von  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m$  aufgespannte Raum ein (echter) Unterraum von  $\mathcal{R}_n$ ; die Bedingung dafür, daß sich ein Element  $\mathbf{b}$  von  $\mathcal{R}_n$  in diesem Unterraum befindet, ist 1.20.

Um den Rang einer Matrix zu bestimmen, bedient man sich häufig — anstatt 1.18 — des nächsten Satzes, der eine unmittelbare Folge von 1.19 ist:

**1.22. Satz.** Der Rang einer Matrix bleibt unverändert, wenn ein Vielfaches einer Zeile bzw. Spalte zu einer anderen Zeile bzw. Spalte addiert wird.

Auf diese Weise ist eine Umformung möglich, in welcher in den einzelnen Zeilen und Spalten nur noch je eine von Null verschiedene Zahl steht. Die Anzahl dieser von Null verschiedenen Elemente liefert — da ja die entsprechenden Zeilen bzw. Spalten offenbar linear unabhängig sind — den Rang der Matrix.

**1.23. Beispiel.** Zu bestimmen ist der Rang von

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 2 & 1 \\ -1 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}.$$

Resultat:

$$\text{Rang } \mathbf{A} = 2.$$

Ist nunmehr die Lösbarkeit des Gleichungssystems 1.16 vorhanden, so kann danach gefragt werden, wie man die Lösungen im einzelnen bestimmt. Zunächst sei die *Cramersche Regel* behauptet:

**1.24. Satz.** Ist  $\mathbf{A}$  eine quadratische Matrix der Ordnung  $r$ , so existiert eine *eindeutige* Lösung von 1.16 (wobei jetzt  $m = n = r$  zu schreiben ist) dann und nur dann, falls

$$\text{Rang } \mathbf{A} = r$$

ausfällt. Diese einzige Lösung kann wie folgt gewonnen werden:

1.25.

$$x_k = \frac{D_k}{D} \quad k = 1, 2, \dots, r,$$

wobei  $D$  die Determinante von  $\mathbf{A}$  ist und die Determinante  $D_k$  aus  $D$  derart entsteht, daß in die  $k$ -te Spalte die auf der rechten Seite des Gleichungssystems stehenden Zahlen eingesetzt werden.

**1.26. Bemerkungen.** (i) Erfüllen sich die Prämissen von 1.24 und ist darüber hinaus das Gleichungssystem homogen, so hat man in 1.25

$$D_k = 0, \quad \text{d.h.} \quad x_k = 0; \quad k = 1, 2, \dots, r.$$

Somit ist die triviale Lösung die einzige.

(ii) Im allgemeinen Fall, wobei  $\mathbf{A}$  eine  $n \times m$  Matrix ist und — Lösbarkeit überhaupt vorausgesetzt —

$$\text{Rang } \mathbf{A} = r; \quad r \leq m, \quad r \leq n$$

gilt, kann 1.25 auch angewendet werden. Nun besteht das Lösungsverfahren aus den folgenden Schritten:

- (1) man erwählt aus  $\mathbf{A}$  eine nicht verschwindende Unterdeterminante  $r$ -ter Ordnung;
- (2) nur die Gleichungen von 1.16 werden beibehalten, die den Zeilen der erwählten Unterdeterminante entsprechen;
- (3) die Glieder mit denjenigen Unbekannten, deren Koeffizienten nicht den Spalten der erwählten Unterdeterminante entsprechen, bringt man auf die rechten Seiten der Gleichungen, betrachtet diese Unbekannten als beliebige Parameter und
- (4) wendet 1.25 an.

**1.27. Beispiel.** Zu lösen ist das homogene Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} 1x_1 + 0x_2 + 2x_3 + 1x_4 &= 0, \\ -1x_1 + 2x_2 + 0x_3 + 1x_4 &= 0, \\ 0x_1 - 1x_2 - 1x_3 - 1x_4 &= 0, \end{aligned}$$

hierbei hat man (siehe 1.23)

$$\text{Rang } \mathbf{A} = 2.$$

Die einzelnen Schritte sind jetzt die folgenden:

- (1) Es sei die Unterdeterminante



$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} = -1 \neq 0$$

erwählt;

(2) infolgedessen werden die Gleichungen

$$\begin{aligned} 1x_1 + 0x_2 + 2x_3 + 1x_4 &= 0, \\ 0x_1 - 1x_2 - 1x_3 - 1x_4 &= 0 \end{aligned}$$

beibehalten und

(3) wie folgt umgeordnet:

$$\begin{aligned} 1x_1 + 0x_2 &= -2x_3 - 1x_4, \\ 0x_1 - 1x_2 &= 1x_3 + 1x_4. \end{aligned}$$

(4) Die Lösung des letzteren Systems ist offenbar

$$\begin{aligned} x_1 &= -2\lambda_1 - 1\lambda_2, \\ x_2 &= -1\lambda_1 - 1\lambda_2, \\ x_3 &= 1\lambda_1 + 0\lambda_2, \\ x_4 &= 0\lambda_1 + 1\lambda_2, \end{aligned}$$

oder in vektorieller Form:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} -2 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \lambda_2 \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix};$$

hierin sind  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  beliebige Parameter. Schreibt man noch für  $-\lambda_1$  und  $-\lambda_2$  wiederum  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , so hat man endlich

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} + \lambda_2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix}$$

An Hand dieses Beispiels können wir für die *homogenen* Systeme folgendes feststellen:

**1.28. Satz.** Die *allgemeine Lösung* des homogenen Gleichungssystems 1.16 — mit  $b_1 = b_2 = \dots = b_n = 0$  — wird zu

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ x_m \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} x_{11} \\ x_{21} \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{m1} \end{bmatrix} + \lambda_2 \begin{bmatrix} x_{12} \\ x_{22} \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{m2} \end{bmatrix} + \dots + \lambda_{m-r} \begin{bmatrix} x_{1,m-r} \\ x_{2,m-r} \\ \cdot \\ \cdot \\ x_{m,m-r} \end{bmatrix},$$

kürzer

1.29.

$$\mathbf{x} = \sum_{t=1}^{m-r} \lambda_t \mathbf{x}_t,$$

wobei  $r = \text{Rang } \mathbf{A}$  und  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{m-r}$  beliebige Parameter bedeuten; hierbei sind die Vektoren  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_{m-r}$  linear unabhängig.

In Anbetracht von 1.14-(ii) kann man 1.28 auch anders formulieren:

1.30. **Satz.** Durch die Lösungen des homogenen Systems 1.16 — mit  $b_1 = b_2 = \dots = b_n = 0$  — wird ein Unterraum  $\mathcal{R}$  des Vektorraumes  $\mathcal{R}_m$  dargestellt; für die Dimension von  $\mathcal{R}$  hat man

$$\dim \mathcal{R} = m - r.$$

Mit anderen Worten: die maximale Anzahl der linear unabhängigen Lösungen eines homogenen Gleichungssystems mit  $m$  Unbekannten und  $r$  linear unabhängigen Gleichungen wird zu  $m - r$ .

1.31. **Bemerkungen.** (i) im Spezialfall  $m = r$  — und nur dann — ist die einzige Lösung eines homogenen Systems der Nullvektor im Raum  $\mathcal{R}_m$ . Hat man darüber hinaus ebensoviele Gleichungen wie Unbekannten, so besitzt das homogene System die *triviale* Lösung als die einzige Lösung dann und nur dann, falls sich die Determinante des Gleichungssystems von Null unterscheidet [siehe 1.26-(i)].

(ii) Eine andere Frage ist, ob im homogenen System

$$x_1 \mathbf{a}_1 + x_2 \mathbf{a}_2 + \dots + x_m \mathbf{a}_m = 0$$

eine gegebene Unbekannte (etwa  $x_1$ ) *eindeutig* Null wird. Hierfür ist notwendig und hinreichend, daß

$$\text{Rang } \mathbf{A} = \text{Rang}[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m] = \text{Rang}[\mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_m] + 1 \quad \text{gilt [1].}$$

(iii) Die durch 1.29 definierten Lösungen  $\mathbf{x}_t$  ( $t = 1, 2, \dots, m - r$ ) sind im allgemeinen von den einzelnen Schritten gemäß 1.26-(ii) abhängig, genauer: von der Wahl der Unbekannten, die als beliebige Parameter betrachtet werden sollen. Das System  $\mathbf{B}$  aller möglichen Lösungen  $\mathbf{x}_t$  kann mitunter auch von Interesse sein. Zum Beispiel hat man im Falle von 1.27.

1.32.

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & -2 \end{bmatrix}.$$

Nach dem Gesagten ist trivial, daß

$$\text{Rang } \mathbf{B} = m - r$$

zutrifft.

(iv) Im Falle des inhomogenen Gleichungssystems ist die allgemeine Lösung die Summe einer partikulären Lösung einerseits und der allgemeinen Lösung des entsprechenden homogenen Systems andererseits.

(v) Unter dem *transponierten* des homogenen Gleichungssystems

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} x_j = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n$$

versteht man das homogene Gleichungssystem

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} y_i = 0; \quad j = 1, 2, \dots, m,$$

d.h. dasjenige, dessen Matrix  $\mathbf{A}^*$  aus  $\mathbf{A}$  durch das *Vertauschen* der Zeilen und Spalten entstanden ist. Mitunter wird nunmehr 1.20 in der folgenden Form benötigt:

1.33. **Satz.** Das inhomogene System 1.16 ist lösbar dann und nur dann, wenn für jede Lösung  $\mathbf{y} = [y_i]$  des transponierten homogenen Systems die Relation

$$\sum_{i=1}^n y_i b_i = 0$$

besteht. Dabei ist die maximale Anzahl der linear unabhängigen Lösungen des transponierten Gleichungssystems gleich

$$n - \text{Rang } \mathbf{A}^* = n - \text{Rang } \mathbf{A};$$

somit gibt es insgesamt  $n - \text{Rang } \mathbf{A}$  linear unabhängige Relationen.

## 2. Der Raum der chemischen Reaktionen

Durch eine linear-algebraische Behandlung chemischer Reaktionen sollen die Fragen geklärt werden, welche Reaktionen unter vorgegebenen chemischen Spezies bzw. welche Mechanismen unter gewissen Reaktionen existieren können, ferner, welche allgemeinen Zusammenhänge in einem System zeitabhängiger chemischer Reaktionen bestehen. Wir wollen davon ausgehen, daß ein System verschiedener chemischer *Spezies*, wie zum Beispiel Atome (einschließlich des Elektrons), Moleküle, Ionen oder Radikale, *a priori* vorgegeben ist, wobei wir unter einer Spezies — per definitionem — ein Gebilde gewisser Atome verstehen, welches allein durch die Anzahl und Art der Atome — der 'Bausteine' dieses Gebildes — charakterisierbar ist.<sup>2</sup> Um nunmehr eine mathematische Behandlung zu ermöglichen, ordnen wir den Spezies Vektoren im  $T$ -dimensionalen Vektorraum  $\mathcal{R}_T$  (siehe 1.3) zu, wobei  $T$  die Anzahl der Atomarten beträgt und durch die Koordinaten der Vektoren die Anzahl der Atome verschiedener Art in den einzelnen Spezies angegeben wird; die Atome selbst werden somit durch die Koordinateneinheitsvektoren von  $\mathcal{R}_T$  dargestellt. So sind wir angelangt zur

**2.1. Definition.** Es sei in  $\mathcal{R}_T$  ein System  $\mathbf{S}$  gewisser (nicht unbedingt verschiedener) Vektoren — mit Ausnahme des Nullvektors — vorgegeben:

2.2.

$$\mathbf{S} = [s_{ij}] = [s_1, s_2, \dots, s_S],$$

wobei, mit den Koordinateneinheitsvektoren ausgedrückt (siehe 1.12)

$$s_j = \sum_{i=1}^T s_{ij} \mathbf{e}_i; \quad j = 1, 2, \dots, S.$$

---

<sup>2</sup>Nach der obigen Erklärung lassen sich die Spezies eindeutig durch ihre brutto chemische Formel beschreiben. (Der Unterschied zwischen Isomeren kann auch erfasst werden, wenn man von einem *System* gewisser Spezies spricht, deren Bruttozusammensetzung nicht unbedingt verschieden zu sein braucht, und die dann — die Isomeren miteinbegriffen — numeriert werden.) Dieser Auffassung gemäß könnten Spezies auch in anderen Systemen — nicht nur in Verbindung mit chemischen Reaktionen — definiert werden, wie zum Beispiel in Kernreaktionen, oder in irgendeinem abstrakten Modell, wobei bestimmte Dinge 'Atome' und deren bestimmte Gebilde oder Gruppierungen 'Spezies' genannt werden.

Wir nennen die Vektoren  $s_j$  'Spezies', die Koordinateneinheitsvektoren  $e_i$  'Atome' und die Komponenten  $s_{ij}$  'die Anzahl des  $i$ -ten Atoms in der  $j$ -ten Spezies'.

**2.3. Beispiel.** Im Elektrodenvorgang der Wasserstoffbildung aus Wasserstoffionen können die Spezies E (das Elektron),  $H^+$  (Ion), H (Atom) und  $H_2$  (Molekül) betrachtet werden [2, 3, 4], wobei man als Atome E und H wählt. Unter diesen Umständen werden den Atomen E und H die Koordinateneinheitsvektoren  $e_1$  und  $e_2$  des Raumes  $\mathcal{R}_2$  und den Spezies E,  $H^+$ , H,  $H_2$  die Vektoren

$$s_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad s_2 = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad s_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad s_4 = \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \end{bmatrix}$$

zugeordnet. Somit erhalten wir

2.4.

$$S = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}.$$

**2.5. Definition.** Es sei ein System gewisser Spezies, d.h. 2.2 vorgegeben, wobei die Spezies  $s_j$  als linear abhängig vorausgesetzt werden (siehe 1.6); dann gibt es nicht-triviale Lösungen der Gleichung

2.6.

$$\sum_{j=1}^S r_j s_j = 0,$$

welche *Reaktionen* unter den Spezies  $s_j$  genannt werden. Mit anderen Worten: ein von Null verschiedener Vektor  $r = [r_j]$  im Raum  $\mathcal{R}_S$  heißt eine Reaktion, wenn sich 2.6 erfüllt.<sup>3</sup>

Hiernach ist das Problem, alle Reaktionen unter den Spezies  $s_j$  zu bekommen, gleich der Auflösung des homogenen linearen Gleichungssystems, dessen Matrix durch  $S$  gegeben wird:

---

<sup>3</sup>Nach der Definition 2.5 ist eine Reaktion nichts anderes als eine mathematisch-mögliche Umgruppierung der Atome unter den Spezies: die Gleichungen 2.7 stellen einfach die Bilanzen für die einzelnen Atome dar. Die entstehenden Spezies sollen mit positivem, die verschwindenden mit negativem Vorzeichen genommen werden. (Diese Behandlung von Reaktionen kann also mit der Fragestellung nichts zu tun haben, ob eine chemische Reaktion 'in der Tat' verläuft oder nicht.)

2.7.

$$\sum_{j=1}^S s_{ij} r_j = 0; \quad i = 1, 2, \dots, T.$$

Somit erhalten wir (siehe 1.28 und 1.30) den folgenden

2.8. **Satz.** Durch die sämtlichen möglichen Reaktionen<sup>4</sup> unter den Spezies  $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_S$  wird in  $\mathcal{R}_S$  ein Unterraum  $\mathcal{R}$  dargestellt, welcher der *Reaktionsraum* genannt wird; die Dimension dessen ist

$$\dim \mathcal{R} = S - \text{Rang } \mathbf{S}.$$

2.9. **Bemerkung.** Häufig begegnet man der Frage, ob sich ein Vektor  $\mathbf{r} = [r_j]$  des Raumes  $\mathcal{R}_S$  in einem Unterraum dessen (zum Beispiel im Reaktionsraum  $\mathcal{R}$ ) befindet. Erzeugen  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_R$ , diesen Unterraum (siehe 1.10), so hat man das inhomogene Gleichungssystem

$$\sum_{k=1}^R r_{jk} x_k = r_j; \quad j = 1, 2, \dots, S$$

zu lösen. Nach 1.33 ist dieses Gleichungssystem lösbar dann und nur dann, wenn für jede Lösung  $\mathbf{y} = [y_j]$  des transponierten homogenen Gleichungssystems

$$\sum_{j=1}^S r_{jk} y_j = 0; \quad k = 1, 2, \dots, R$$

die Relation

$$\sum_{j=1}^S y_j r_j = 0$$

besteht. Es gibt insgesamt

$$S - \text{Rang } \mathbf{R}, \quad \text{wobei } \mathbf{R} = [r_{jk}] = [\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_R],$$

linear unabhängige Relationen.

2.10. **Beispiel.** Wir setzen das Beispiel von 2.3 fort und haben nach 2.4

---

<sup>4</sup>(einschließlich der trivialen Reaktion)

$$S = 4 \quad \text{und} \quad \text{Rang } S = \text{Rang} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 2 \end{bmatrix} = 2.$$

Somit wird gemäß 2.8 und 2.9 die maximale Anzahl der linear unabhängigen Reaktionen zu  $4 - 2 = 2$ . Um jetzt alle Reaktionen zu bestimmen, muß man das Gleichungssystem 2.7 für unseren Fall:

$$1r_1 - 1r_2 + 0r_3 + 0r_4 = 0,$$

$$0r_1 + 1r_2 + 1r_3 + 2r_4 = 0$$

lösen. Die allgemeine Lösung wird zu [siehe 1.26-(ii)]

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \lambda_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix} = \lambda_1 \mathbf{r}_1 + \lambda_2 \mathbf{r}_2,$$

wobei auf Grund von 1.28  $\mathbf{r}_1$  und  $\mathbf{r}_2$  eine Basis des Reaktionsraumes  $\mathcal{R}$  darstellen.

Betrachten wir nun zum Beispiel das System von Reaktionen:

2.11.

$$\mathbf{R} = [\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4] = [\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, 2\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2] = \begin{bmatrix} -1 & 0 & -2 & -1 \\ -1 & 0 & -2 & -1 \\ 1 & -2 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}.$$

Diese Reaktionen lauten im einzelnen wegen 2.6:

$$\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_3,$$

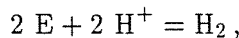
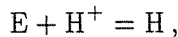
$$2\mathbf{s}_3 = \mathbf{s}_4,$$

$$2\mathbf{s}_1 + 2\mathbf{s}_2 = \mathbf{s}_4,$$

$$\mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 = \mathbf{s}_4.$$

Man schreibt in der Chemie anstatt  $\mathbf{s}_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) vielmehr die chemischen Formeln: E,  $\text{H}^+$ , H,  $\text{H}_2$  und erhält

2.12.



2.13. **Definition.** Es sei im Reaktionsraum das System von Reaktionen

$$\mathbf{R} = [r_{jk}] = [\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_R]$$

vorgegeben. Werden hierbei die Reaktionen  $\mathbf{r}_k$  als linear abhängig vorausgesetzt, so gibt es nicht-triviale Lösungen der Gleichung

2.14.

$$\sum_{k=1}^R c_k \mathbf{r}_k = 0,$$

welche *Mechanismen* unter den Reaktionen  $\mathbf{r}_k$  genannt werden sollen [5]. Mit anderen Worten: ein von Null verschiedener Vektor  $\mathbf{q} = [q_k]$  im Raum  $\mathcal{R}_R$  heißt ein Mechanismus, falls sich 2.14 erfüllt.<sup>5</sup>

Demnach ist das Problem, alle Mechanismen unter den Reaktionen  $\mathbf{r}_k$  zu erhalten, gleich der Auflösung des homogenen linearen Gleichungssystems, dessen Matrix durch  $\mathbf{R}$  gegeben wird:

2.15.

$$\sum_{k=1}^R r_{jk} q_k = 0; \quad j = 1, 2, \dots, S.$$

Somit haben wir den folgenden

2.16. **Satz.** Durch die Gesamtheit der möglichen Mechanismen<sup>6</sup> unter den Reaktionen  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_R$  wird in  $\mathcal{R}_R$  ein Unterraum  $\mathcal{Q}$  dargestellt, welcher der *Mechanismenraum* genannt werden kann; die Dimension dessen wird zu

$$\dim \mathcal{Q} = R - \text{Rang } \mathbf{R}.$$

2.17. **Bemerkung.** Des weiteren wollen wir zwei Mechanismen  $\mathbf{q}_1$  und  $\mathbf{q}_2$ , die linear abhängig sind:

$$\text{Rang} [\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2] = 1,$$

---

<sup>5</sup>Dieser Begriff des Mechanismus ist allgemeiner als der, den man sich in der chemischen Reaktionskinetik angewöhnt hat. Zum Beispiel haben wir in 2.18 einen Mechanismus für die Reaktion  $2\text{E} + 2\text{H}^+ = \text{H}_2$  aufgestellt, die aber — vom Gesichtspunkt des wirklichen chemischen Geschehens aus — wohl gar nicht verläuft. Die formal-mathematische Behandlung kann selbstverständlich Probleme dieser Art nicht beantworten.

<sup>6</sup>(einschließlich des trivialen Mechanismus)



als identisch betrachten (dann und nur dann unterscheiden sich  $\mathbf{q}_1$  und  $\mathbf{q}_2$  bloß in einem von Null verschiedenen Skalarfaktor). Die maximale Anzahl der linear unabhängigen Mechanismen bleibt auch dann unverändert  $R - \text{Rang } \mathbf{R}$ . Die Zahl aller Mechanismen wird bei dieser Vereinbarung offenbar zu 0, 1 oder  $\infty$ .

2.18. **Beispiel.** Wir setzen jetzt das Beispiel 2.10 fort und haben nach 2.11

$$R = 4, \quad \text{Rang } \mathbf{R} = \text{Rang} \begin{bmatrix} -1 & 0 & -2 & -1 \\ -1 & 0 & -2 & -1 \\ 1 & -2 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} = 2$$

(siehe auch 1.23). Hiernach wird die maximale Anzahl der linear unabhängigen Mechanismen zu  $4 - 2 = 2$ . Um alle Mechanismen zu berechnen, hat man das Gleichungssystem 2.15 für unseren Fall:

$$\begin{aligned} -1q_1 + 0q_2 - 2q_3 - 1q_4 &= 0, \\ 1q_1 - 2q_2 + 0q_3 - 1q_4 &= 0, \\ 0q_1 + 1q_2 + 1q_3 + 1q_4 &= 0 \end{aligned}$$

zu lösen. Die allgemeine Lösung ergibt sich zu (siehe 1.27)

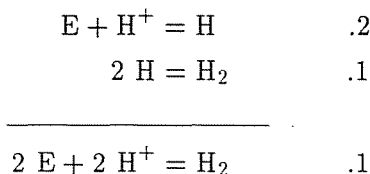
2.19.

$$\mathbf{q} = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \\ q_4 \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} 2 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} + \lambda_2 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ -1 \end{bmatrix} = \lambda_1 \mathbf{q}_1 + \lambda_2 \mathbf{q}_2,$$

wobei wegen 1.28  $\mathbf{q}_1$  und  $\mathbf{q}_2$  eine Basis des Mechanismenraumes  $\mathcal{Q}$  darstellen. Sie lauten im einzelnen nach 2.14

$$2\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_3 \quad \text{und} \quad \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}_4.$$

In der Chemie schreibt man anstatt  $\mathbf{r}_k$  ( $k = 1, 2, 3, 4$ ) vielmehr die Gleichungen 2.12, zum Beispiel im Falle des ersten der obigen Mechanismen in der folgenden Anordnung:



Es sei noch ein Beispiel für ein System linear abhängiger Mechanismen gegeben:

2.20.

$$\mathbf{Q} = [\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_3] = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & - \end{bmatrix},$$

worauf wir im nächsten Abschnitt zurückkommen werden.

### 3. Die einfachen Mechanismen

Wird ein System  $\mathbf{R}$  von Reaktionen im Reaktionsraum gegeben und nach der Anzahl aller Mechanismen gefragt, so hat man drei Möglichkeiten: diese Zahl ist 0, 1 oder  $\infty$  (siehe 2.17). Interessant ist offenbar der Fall, wenn sich der Mechanismus als eindeutig erweist. Nach 2.16 ist dafür notwendig und hinreichend, daß

$$\text{Rang } \mathbf{R} = R - 1$$

ausfällt. Das kommt wohl immer vor, wenn  $\mathbf{R}$  aus zwei linear abhängigen Reaktionen besteht:

$$\mathbf{R} = [\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2],$$

da jetzt  $\text{Rang } \mathbf{R} = 1$  zutrifft und sich die maximale Anzahl der linear unabhängigen Mechanismen in der Tat zu

3.1.

$$R - \text{Rang } \mathbf{R} = 2 - 1 = 1$$

ergibt. Ist  $R > 2$  und wird die Anzahl der Mechanismen unendlich, so können doch eindeutige Mechanismen gewisser Art existieren, wenn nämlich lediglich eine Teilmenge der vorgegebenen Reaktionen betrachtet wird und Mechanismen nunmehr unter diesen gesucht werden. Genauer handelt es sich um die folgende

3.2. **Definition.** Es sei ein System der Reaktionen  $\mathbf{r}_k$  ( $k = 1, 2, \dots, R$ ) und unter ihnen der Mechanismus  $\mathbf{q}_k = [q_k]$  angegeben, in dem die Anzahl der von Null verschiedenen Komponenten  $P$  ist:

$$q_{k_l} \begin{cases} \neq 0 & \text{für } l = 1, 2, \dots, P, \\ = 0 & \text{für } l = P + 1, \dots, R. \end{cases}$$

Man sagt,  $\mathbf{q}$  sei ein Mechanismus *über* den Reaktionen  $\mathbf{r}_k$  ( $k = 1, 2, \dots, P$ ); gegebenenfalls kann  $\mathbf{q}$  der einzige solche sein, als  $\mathbf{q}$  *einfach* genannt werden soll.

**3.3. Beispiel.** Es sei  $\mathbf{R}$  nach 2.11 vorhanden und die Mechanismen 2.20 untersucht, ob sie einfach sind. Zum Beispiel ist  $\mathbf{q}_1$  ein Mechanismus *über* den Reaktionen  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$  und  $\mathbf{r}_3$  (da ja  $q_{41} = 0$ ), sogar — wie in 3.5 gleich nachgewiesen wird — der einzige solche, d.h.  $\mathbf{q}_1$  (und ähnlicherweise auch  $\mathbf{q}_2$ ) ist einfach. Hingegen trifft dies für  $\mathbf{q}_3$  nicht zu, da  $\mathbf{q}_3$  nicht den einzigen Mechanismus über den Reaktionen  $\mathbf{r}_1$ ,  $\mathbf{r}_2$ ,  $\mathbf{r}_3$  und  $\mathbf{r}_4$  darstellt; davon kann man sich durch das Gegenbeispiel

$$\mathbf{q}_4 = \begin{bmatrix} 3 \\ 1 \\ -2 \\ 1 \end{bmatrix}$$

sofort überzeugen:  $\mathbf{q}_3$  und  $\mathbf{q}_4$  sind Mechanismen über denselben Reaktionen.

**3.4. Bemerkung.** Für die positive ganze Zahl  $P$  in 3.2 besteht die Ungleichung

$$2 \leq P \leq R.$$

Die rechte Seite ist trivial und die linke Seite folgt unmittelbar aus der Tatsache, daß in einer nicht trivialen Lösung  $[q_k]$  des homogenen Gleichungssystems 2.14 die Anzahl der von Null verschiedenen Komponenten zumindest 2 beträgt; andernfalls müsste eine Spalte von  $\mathbf{R}$  der Nullvektor sein, was ausgeschlossen ist.

**3.5. Satz.** Es sei  $\mathbf{q}$  ein Mechanismus über den Reaktionen

$$\mathbf{r}_{k_l}; \quad l = 1, 2, \dots, P;$$

$\mathbf{q}$  ist einfach dann und nur dann, falls

3.6.

$$\text{Rang}[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_P}] = P - 1$$

gilt.

*Beweis.*  $\mathbf{q}$  ist einfach nach 3.2 dann und nur dann, wenn sich die Gleichung (siehe 2.14)

3.7.

$$q_{k_1} \mathbf{r}_{k_1} + q_{k_2} \mathbf{r}_{k_2} + \dots + q_{k_P} \mathbf{r}_{k_P} = 0$$

eindeutig lösen läßt, das ist aber der Fall 1.30 zufolge genau dann, wenn

$$m - r = P - \text{Rang}[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_P}] = 1$$

zutrifft, was zu beweisen war.

Als *Beispiel* sei 3.3. herangezogen und dort  $\mathbf{q}_1$  betrachtet:  $\mathbf{q}_1$  ist einfach, da

$$P = 3, \quad \text{Rang}[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3] = \text{Rang} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 2 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} = 2,$$

demzufolge erfüllt sich 3.6 in der Tat.

Es sei nun ein einfacher Mechanismus  $\mathbf{q}_1$  über gewissen Reaktionen vorhanden. Nach 3.2 ist er dann der einzige über den erwähnten Reaktionen; diese Definition schließt jedoch a priori nicht aus, daß auch ein anderer Mechanismus  $\mathbf{q}_2$  existieren könnte über einer (echten) *Teilmenge* der Reaktionen, über denen  $\mathbf{q}_1$  gegeben wurde. Daß dies nicht der Fall ist, wird in der folgenden Behauptung enthalten:

**3.8. Satz.** Ein Mechanismus über den Reaktionen  $\mathbf{r}_{k_l}$  ( $l = 1, 2, \dots, P$ ) ist einfach dann und nur dann, wenn kein anderer Mechanismus über einer (echten) Teilmenge der obigen Reaktionen, etwa über

$$\mathbf{r}_{k_l}; \quad l = 1, 2, \dots, Q, \quad \text{wobei} \quad Q < P,$$

existiert.<sup>7</sup>

Im folgenden wollen wir noch — ohne Beweis — einen Algorithmus zur Auffindung aller einfachen Mechanismen unter gegebenen Reaktionen vorlegen [6]:

**3.9. Satz.** Um die einfachen Mechanismen unter den Reaktionen  $\mathbf{r}_k$  ( $k = 1, 2, \dots, R$ ) zu berechnen, hat man das homogene lineare Gleichungssystem 2.15 zu lösen und die in 1.31-(iii) definierte Matrix  $\mathbf{B}$  der Lösungen zu bestimmen: durch die Spalten von  $\mathbf{B}$  werden die gesuchten einfachen Mechanismen dargestellt.

Als *Beispiel* sei 2.18 fortgesetzt: die einfachen Mechanismen sind genau die Spalten von 1.32.

<sup>7</sup>Bezüglich des Beweises siehe den Anhang.

**3.10. Bemerkung.** Ähnlicherweise, wie die einfachen Mechanismen definiert wurden, könnte man auch einfache Reaktionen erklären [7,8]. Es sei also das System von Spezies 2.2. gegeben; die Reaktion  $\mathbf{r} = [r_j]$  ( $j = 1, 2, \dots, S$ ) mit den von Null verschiedenen Komponenten  $r_{jl}$  ( $l = 1, 2, \dots, P \leq S$ ) heiÙe einfach, wenn für jede andere Reaktion  $\mathbf{r}_1$  über den Spezies  $s_{jl}$  ( $l = 1, 2, \dots, P$ ) stets

$$\text{Rang}[\mathbf{r}, \mathbf{r}_1] = 1$$

gilt. Hierbei gilt die Ungleichung

$$2 \leq P \leq S,$$

welche das Analogon derjenigen in 3.4 ist. Übrigens lassen sich alle Sätze, die für die einfachen Mechanismen erwähnt wurden, auch auf die einfachen Reaktionen übertragen; man soll nur jeweils die Wörter 'Reaktion' bzw. 'Mechanismus' gegen 'Spezies' bzw. 'Reaktion' vertauschen.

#### 4. Reaktionskoordinaten und Reaktionsinvarianten

Im Abschnitt 2 haben wir den Begriff einer chemischen Reaktion, genauer: des Raumes chemischer Reaktionen eingeführt, ohne auf den zeitlichen Ablauf der Reaktionen Rücksicht zu nehmen. Unter dem Ausdruck 'eine Reaktion verläuft in der Zeit' wollen wir nichts anderes verstehen, als daß die Komponenten der Reaktion  $\mathbf{r} = [r_j]$  zeitabhängig sind:

$$r_j = r_j(t), \quad r_j(0) = 0; \quad j = 1, 2, \dots, S,$$

in diesem Falle wird die definierende Gleichung 2.6 für jede Zeit  $t$  erfüllt. Werden nunmehr die Eigenschaften des Reaktionsraumes auf die Zeitabhängigkeit der Reaktionen angewendet, so kann eine Art *Kinematik* chemischer Reaktionen, auch *Stöchiometrie* genannt, begründet werden [9,10].

**4.1. Definition.** Es sei die zeitabhängige Reaktion  $\mathbf{r}(t)$  gegeben, wobei  $\mathbf{r}(0) = 0$ . Geometrisch stellt  $\mathbf{r}(t)$  eine Kurve im Reaktionsraum  $\mathcal{R}$  dar, welche *Trajektorie* genannt wird. Nun seien die linear unabhängigen *konstanten* Reaktionen  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_R$  mit

$$R \leq \dim \mathcal{R}$$

vorgegeben, in deren Unterraum sich  $\mathbf{r}(t)$  befindet:

4.2.

$$\mathbf{r}(t) = \sum_{k=1}^R \xi_k(t) \mathbf{r}_k.$$

Hierbei sind die Funktionen  $\xi_k(t)$ ,  $k = 1, 2, \dots, R$ , offenbar so beschaffen, daß die Anfangsbedingungen

4.3.

$$\xi_k(0) = 0; \quad k = 1, 2, \dots, R,$$

zutreffen. Man nennt  $\xi_k$  die *Reaktionskoordinate* von  $\mathbf{r}(t)$  in bezug auf die Reaktion  $\mathbf{r}_k$ .<sup>8</sup>

4.4. **Bemerkungen.** (i) Man sagt in der Chemie,  $\mathbf{r}_j(t)$  sei die Veränderung der Menge der Spezies  $s_j$  und schreibt auch

4.5.

$$r_j(t) = \Delta n_j(t); \quad j = 1, 2, \dots, S.$$

(ii) Die zeitliche Ableitung von 4.2 lautet

$$\frac{d}{dt} \mathbf{r}(t) = \dot{\mathbf{r}}(t) = \sum_{k=1}^R \dot{\xi}_k(t) \mathbf{r}_k$$

oder in Koordinaten geschrieben:

$$\dot{r}_j(t) = \sum_{k=1}^R r_{jk} \dot{\xi}_k(t); \quad j = 1, 2, \dots, S;$$

hierbei nennt man  $\dot{r}_j(t)$  die *Umwandlungsgeschwindigkeit* in bezug auf die Spezies  $s_j$  und  $\dot{\xi}_k(t)$  die *Reaktionsgeschwindigkeit* in bezug auf die Reaktion  $\mathbf{r}_k$ .

4.6. **Satz.** Damit sich eine Reaktion  $\mathbf{r}(t)$  gemäß 4.2 darstellen läßt, d.h. sich im von  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_R$  erzeugten Unterraum des Reaktionsraumes  $\mathcal{R}$  befindet, ist notwendig und hinreichend, daß — nach 2.9 — für jede Lösung  $\mathbf{y} = [y_j]$  des homogenen Gleichungssystems

$$\sum_{j=1}^S r_{jk} y_j = 0; \quad k = 1, 2, \dots, R$$

<sup>8</sup>In der chemischen Reaktionskinetik wird die Reaktionskoordinate  $\xi_k$  insofern anders definiert, als dieser noch die Bedingung

$$|\xi_k| \leq 1$$

aufgelegt wird.

die Beziehung

4.7.

$$\sum_{j=1}^S y_j r_j(t) = 0$$

besteht; es gibt insgesamt

$$S - \text{Rang}[r_{jk}] = S - R$$

linear unabhängige Beziehungen.

4.8. **Bemerkungen.** (i) Die in  $r_j$  homogen linearen Gleichungen 4.7 sind geometrisch nichts anderes als die Gleichungen jener Hyperebenen, deren Durchschnitt der  $R$ -dimensionale Unterraum von  $\mathcal{R}$  in 4.1. ist.

(ii) In der Chemie sagt man, 4.7 sei eine *Reaktionsinvariante*. Diese Benennung wird dadurch erklärt, daß man — wenn 4.5 in 4.7 eingesetzt wird —

4.9.

$$\sum_{j=1}^S y_j n_j(t) = \text{const.}$$

erhält: diese Größen sind also invariant der Zeit gegenüber.

(iii) Wegen der Ungleichung

$$1 \leq R \leq \dim \mathcal{R} = S - \text{Rang } S$$

haben wir für die Anzahl der linear unabhängigen Reaktionsinvarianten ( $S - R$ ) die Ungleichung

$$\text{Rang } S \leq S - R \leq S - 1.$$

4.10. **Beispiel.** Das Reaktionsgemisch bestehend aus NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> soll diskutiert werden, wobei man als Elemente — siehe 2.1. — N und O wählt und dadurch

4.11.

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 & 0 \\ 1 & 2 & 4 & 2 \end{bmatrix}$$

erhält. Nach 2.8 wird die maximale Anzahl der linear unabhängigen Reaktionen zu

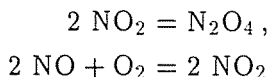
$$\dim \mathcal{R} = S - \text{Rang } \mathbf{S} = 4 - 2 = 2,$$

Zum Beispiel wird durch die Reaktionen

4.12.

$$[\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2] = \begin{bmatrix} 0 & -2 \\ -2 & 2 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

d.h. durch



eine Basis des Reaktionsraumes  $\mathcal{R}$  gegeben.

Zunächst wollen wir von der Reaktion  $\mathbf{r}(t)$  nur voraussetzen, daß sie sich im Reaktionsraum  $\mathcal{R}$  befindet, d.h. nach 4.2. wie folgt dargestellt werden kann:

$$\mathbf{r}(t) = \xi_1(t)\mathbf{r}_1 + \xi_2(t)\mathbf{r}_2.$$

Wir wenden also 4.6 an und haben das homogene Gleichungssystem

$$\begin{aligned} 0y_1 - 2y_2 + 1y_3 + 0y_4 &= 0, \\ -2y_1 + 2y_2 + 0y_3 - 1y_4 &= 0 \end{aligned}$$

zu lösen; die allgemeine Lösung lautet

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix} + \lambda_2 \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 4 \\ 2 \end{bmatrix} = \lambda_1 \mathbf{y}_1 + \lambda_2 \mathbf{y}_2.$$

Somit werden die zwei Reaktionsvarianten 4.7 zu

4.13.

$$\begin{aligned} r_1(t) + r_2(t) + 2r_3(t) &= 0, \\ r_1(t) + 2r_2(t) + 4r_3(t) + 2r_4(t) &= 0. \end{aligned}$$

Selbstverständlich hätten wir diese Gleichungen auch unmittelbar auf Grund von 2.7 — unter Berücksichtigung von 4.11 — aufschreiben können.



Nun sei von der Reaktion  $\mathbf{r}(t)$  vorausgesetzt, daß sie sich in einem (echten) Unterraum des Reaktionsraumes  $\mathcal{R}$  befindet, zum Beispiel in dem, welcher durch die Reaktion  $\mathbf{r}_1$  (siehe 4.12) aufgespannt wird. Dann haben wir nach 4.6 das homogene 'Gleichungssystem'

$$0y_1 - 2y_2 + 1y_3 + 0y_4 = 0$$

zu lösen, dessen allgemeine Lösung wie folgt lautet:

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{bmatrix} = \lambda_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \lambda_2 \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix} + \lambda_3 \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} = \lambda_1 \mathbf{y}_1 + \lambda_2 \mathbf{y}_2 + \lambda_3 \mathbf{y}_3.$$

Somit werden die drei Reaktionsinvarianten zu

$$r_1(t) = 0, \quad r_2(t) + 2r_3(t) = 0, \quad r_4(t) = 0,$$

die wohl einen Sonderfall von 4.13 darstellen.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Schay (Budapest) für seine kritischen und die Arbeit fördernden Bemerkungen meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

## Anhang

Um 3.8 zu beweisen, brauchen wir die folgenden

5.1. **Hilfesätze.** (i) Über den Reaktionen  $\mathbf{r}_{k_l}$  ( $l = 1, 2, \dots, P$ ) existiert (mindestens) ein Mechanismus genau dann, falls nach Weglassung irgendwelcher Spalte auch immer in der Matrix

5.2.

$$[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_P}]$$

der Rang der neu erhaltenen Matrix unverändert bleibt.

*Beweis.* Man hat zu zeigen, daß in der Gleichung 3.7 unter der erwähnten Bedingung keine der Unbekannten  $q_{k_l}$  *eindeutig* Null wird, und umgekehrt. Das ist aber genau die Behauptung von 1.31-(ii).

(ii) Es seien die Reaktionen  $\mathbf{r}_{k_l}$  ( $l = 1, 2, \dots, P$ ) vorgelegt. Über diesen gibt es einen einfachen Mechanismus genau dann, falls nach Weglassung irgendwelcher Spalte auch immer in der Matrix 5.2. der Rang der neu erhaltenen Matrix unverändert  $P - 1$  bleibt.

*Beweis.* Der Satz ist nichts anderes als die Vereinigung von 3.5 und 5.1-(i).

Nunmehr sind wir in der Lage, den Beweis für 3.8 zu erbringen.

5.3. **Beweis** von 3.8-(i). Die Bedingung ist notwendig. Also sei der Mechanismus  $\mathbf{q}$  über den Reaktionen  $\mathbf{r}_{k_l}$  ( $l = 1, 2, \dots, P$ ) einfach, und sei — indirekt — vorausgesetzt, daß ein Mechanismus  $\mathbf{q}_1$  etwa über den Reaktionen

5.4.

$$\mathbf{r}_{k_l}; \quad l = 1, 2, \dots, Q, \quad Q \leq P - 1$$

existiert; dann hat man einerseits, da  $\mathbf{q}$  einfach war, nach 5.1-(ii) — indem zum Beispiel die  $P$ -te Spalte in 5.2 weggelassen wird —

5.5.

$$\text{Rang}[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_{P-1}}] = P - 1,$$

andererseits, da ja  $\mathbf{q}_1$  einen Mechanismus über den Reaktionen 5.4. darstellt,

$$\text{Rang}[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_Q}] < Q,$$

im Widerspruch mit 5.5, wonach  $\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_{P-1}}$  linear unabhängig sind und somit für  $Q \leq P - 1$

$$\text{Rang}[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_Q}] = Q$$

gelten muß.

(ii) Die Bedingung reicht hin. Um dies zu beweisen, bestätigen wir die gleichwertige Behauptung: falls  $\mathbf{q}$  über den Reaktionen  $\mathbf{r}_{k_l}$  ( $l = 1, 2, \dots, P$ ) nicht einfach ist, dann existiert (zumindest) ein Mechanismus  $\mathbf{q}_1$  etwa über den Reaktionen 5.4. Es sei  $\mathbf{q}$  also kein einfacher Mechanismus über  $\mathbf{r}_{k_l}$  ( $l = 1, 2, \dots, P$ ), dann erfüllt sich 3.6 sicherlich nicht, d.h. wir haben

$$\text{Rang}[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_P}] < P - 1;$$

da aber  $\mathbf{q}$  einen Mechanismus über den genannten Reaktionen darstellt, erhalten wir gemäß 5.1-(i) — indem zum Beispiel die  $P$ -te Spalte in 5.2 weggelassen wird — unverändert

$$\text{Rang}[\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_{P-1}}] < P - 1.$$

Hieraus folgt, daß die Reaktionen  $\mathbf{r}_{k_1}, \mathbf{r}_{k_2}, \dots, \mathbf{r}_{k_{P-1}}$  linear abhängen, d.h. (zumindest) ein Mechanismus über den Reaktionen 5.4. existieren muß.

### Supplement

Die vorliegende Arbeit wurde 1972 im Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, zu einer Zeit, als Professor Géza Schay die wissenschaftliche Leitung des Institutes wahrgenommen hat, geschrieben. Er hat zu der Entwicklung dieser Veröffentlichung wesentlich beigetragen: er hat nicht nur 'seine kritischen und die Arbeit fördernden Bemerkungen' (wie im *Acknowledgement* geschrieben) gemacht, sondern auch *de facto* in der Gestaltung des Manuskriptes weitgehend mitgewirkt und geholfen. In den vergangenen 18 Jahren hat die Arbeit an ihrer Aktualität nichts verloren: die nachträglich aufgenommenen Referenzen [11–14] sind über die Grundidee nicht hinausgekommen.

### Literatur

1. PETHÖ, A.: *Publ. Math. Inst. Hung. Acad. Sci.* Vol. 3, (1958) p. 101.
2. HORIUTI, J. – NAKAMURA, T.: *Z. Phys. Chemie Neue Folge*, Vol. 11 (1957) p. 358.
3. HORIUTI, J.: *J. Catalysis*, Vol. 1. (1962) p. 199.
4. MILNER, P. C.: *J. Electrochem. Soc.* Vol. 111 (1964) p. 228.
5. ARIS, R.: *Arch. Rational Mech. Anal.* Vol. 19 (1965) p. 81.
6. PETHÖ, A.: *Acta Math. Acad. Sci. Hung.* Vol. 18 (1967) p. 19.
7. PETHÖ, A.: *Z. Phys. Chemie Neue Folge*, Vol. 45 (1965) p. 89.
8. PETHÖ, A.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* Vol. 54 (1967) p. 107.
9. ARIS, R.: *Ind. and Eng. Chem.* Vol. 61 (1969) p. 17. (No.6).
10. BOWEN, R. M.: *Arch. Rational Mech. Anal.* Vol. 29 (1968) p. 114.
11. PETHÖ, A. – KUMAR, S.: *Intern. Chem. Eng.* Vol. 25 (1985) p. 767.
12. PETHÖ, A. – KUMAR, S.: *Intern. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 29. (1986) p. 157.
13. YIN, F.: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 29 (1990) p. 34.
14. PETHÖ, A.: The Linear Relationship between and Dimensional Analysis, *Chem. Eng. Technol.* (in print).

#### Address:

Prof. Dr. Árpád PETHÖ  
 Institut für Technische Chemie  
 Technische Universität Hannover  
 D-W-3000 Hannover, Callinstrasse 3  
 Deutschland