

## CHEMICKÉ REAKCE JAKO MATEMATICKÝ DŮSLEDEK

MILOSLAV PEKAŘ

ABSTRAKT. V chemii je rychlost chemických reakcí charakterizována dvěma základními způsoby. Přímo s experimentálními daty jsou spojeny rychlosti reagování jednotlivých složek reagující směsi. Chemickým vhladem jsou složkové rychlosti přetlumočeny do rychlostí jednotlivých reakcí, které v dané směsi zřejmě probíhají. Příspěvek ukazuje, že vcelku jednoduchým lineárně-algebraickým rozbořením zachování atomů při chemických reakcích můžeme dospět fakticky k matematickému důkazu existence rychlostí chemických reakcí. Navrhování schémat chemických reakcí tak nemusí být čistě chemickou záležitostí, ale mělo by brát v úvahu i matematickou stránku.

### 1. ÚVOD

Matematika nachází samozřejmě aplikace i v chemii, a to nejen třeba při vyhodnocování, prokládání či modelování dat, ale i přímo v srdci chemie, jak se bude tento příspěvek snažit ukázat. Hlavní a specifickou doménou chemie jsou jistě chemické reakce, přeměna jedné sloučeniny v jinou (jaderné reakce, tedy přeměnu chemických prvků v jiné, tu ponecháváme stranou).

Kromě vlastního chemismu reakcí zajímá chemiky i jejich rychlost. Rychlost chemické reakce znamená něco jiného než rychlost ve fyzice a jde vlastně o počítání molekul. Přemění-li se za daných podmínek reakcí větší počet molekul (v určeném prostoru za jednotku času) než za podmínek jiných, má reakce za daných podmínek vyšší rychlost. Rychlost reakce je vztahována na jednotku času a jednotku prostorovou (obvykle objemu) proto, že počet molekul závisí na tom, v jak velkém objemu a jak dlouho je počítáme. Právě matematický pohled na rychlosti chemických reakcí a jistá specifika reakcí vedou až k tomu, co naznačuje název tohoto příspěvku.

Než začneme tento pohled rozvíjet, povězte si velmi stručně, jak chemici přistupují ke zkoumání reakcí a jejich rychlostí. Snad vždy je základem zjišťování, jaké složky (molekuly, sloučeniny) se v reagující směsi vyskytují, jak rychle se jejich množství mění, které složky reakcí zanikají (jsou nazývány výchozími látkami nebo reaktanty), které naopak vznikají (produkty). Chemik pak běžně sleduje množství jednotlivých složek v reagující směsi a jeho změny v čase, přesněji sleduje koncentrace složek. Množství chemici nejčastěji sledují právě přes počty molekul, jichž je však obrovský počet, a tak se práci s obrovskými čísly vyhnuli zavedením

---

2010 MSC. Primární 92E99; Sekundární 97M60.

*Klíčová slova.* Chemické reakce, aplikace lineární algebry.

pojmu látkové množství a jeho jednotky mol. Jeden mol představuje ca  $6 \times 10^{23}$  (přesně  $6,022\,140\,76 \times 10^{23}$ ) počítaných jedinců, obvykle tedy molekul. Molární koncentrace se pak běžně vyjadřuje v molech na litr.

Sledováním (změn) koncentrace jednotlivých složek reagující směsi získají chemici představu o tzv. (reakční) rychlosti složek, tedy o tom, jak rychle se která složka (její koncentrace) díky reakcím mění – jak rychle zaniká nebo vzniká. Rychlosti složek pak vstupují do hmotnostní (popř. látkové) bilance vyjadřující zachování hmotnosti reagující směsi. Vlastní chemismus ale chemici vyjadřují pomocí reakcí, které v dané směsi (patrně) probíhají, a jejich rychlostmi. Soustava předpokládaných reakcí pak tvoří reakční schéma, které buď může reprezentovat děje skutečně probíhající na úrovni molekul, nebo jen jejich zjednodušený popis postačující pro charakterizaci reagující směsi. V prvním případě mluvíme o reakčním mechanismu, ve druhém o soustavě reakcí, popř. reakční soustavě. Jednotlivé reakce, které vidíme v soustavě reakcí, nemusejí reprezentovat skutečné reakce na molekulární úrovni, ale jakási jejich zjednodušení, „součet“, která jsou postačující pro vyhodnocení dat i k chemickému náhledu. Každá reakce ze soustavy reakcí tak ve skutečnosti může představovat souhrn nějakého reálného reakčního mechanismu, který třeba dosud nemohl být odhalen.

Jak chemici provedou převod z rychlostí složek, které vlastně (byť nepřímou) měří, na rychlosti reakcí? Chemickou intuicí, ovšemže podloženou právě rozбором složení reagující směsi, z něhož na základě chemických znalostí odvozují možná propojení jednotlivých složek chemickými reakcemi, navrhnou reakční schéma, které je v souladu s poznatky chemie. Často bývá možných schémat více a volba toho „pravého“ je otázkou dalšího experimentování nebo třeba modelových kvantově-chemických výpočtů. Ale právě k tomuto převodu může své říci i matematika, což je obsahem tohoto příspěvku. Vychází především z Bowenovy práce [1, 2], která ani po desítkách let k chemikům moc nedolehla; její názorné přetlumočení pro chemiky vyšlo nedávno [3].

## 2. ZÁKLADNÍ POJMY

Každá chemická sloučenina je složena z atomů. Při chemických reakcích dochází k přeskupování atomů ve sloučeninách, čímž některé sloučeniny zanikají a jiné vznikají. Atomy a jejich počet se však nemění, a právě to je východiskem matematického, přesněji lineárně-algebraického rozboru chemických reakcí.

V každé chemické reakci se zachovává hmotnost<sup>1</sup>. To lze vyjádřit pomocí reakčních rychlostí jednotlivých složek vyjadřujících produkci hmotnosti složky na jednotku času a jednotku objemu jednoduše takto:

$$\sum_{\alpha=1}^n r_{\alpha} = 0, \quad (1)$$

kde  $\alpha$  je index složky. Reakční rychlost složky  $r_{\alpha}$  je kladná, pokud složka v reagující směsi vzniká, záporná, pokud zaniká.

<sup>1</sup>Přísně vzato ne, ale změny hmotnosti související s výměnou energie jsou běžně neměřitelné a nejsou v chemii brány v úvahu.

Hmotnost sloučeniny je dána hmotností atomů, které ji tvoří. Počet atomů jistého druhu v každé sloučenině můžeme charakterizovat maticí složení  $\|T_{\sigma\alpha}\|$ , která má rozměr  $z \times n$ . Zde je  $z$  počet atomů a  $n$  počet složek (sloučenin) v dané reakční směsi. Prvek  $T_{\sigma\alpha}$  této matice, kde  $\sigma = 1, \dots, z$  a  $\alpha = 1, \dots, n$ , tak udává počet atomu  $\sigma$  ve složce  $\alpha$ . Hmotnosti atomů i molekul jsou velice malé, i proto se v chemii pracuje s molárními hmotnostmi, tedy s hmotností jednoho molu dané entity. Molární hmotnost složky  $\alpha$  (značená  $M_\alpha$ ) souvisí s atomovými hmotnostmi takto:

$$M_\alpha = \sum_{\sigma=1}^z A^\sigma T_{\sigma\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, n. \quad (2)$$

Zde  $A^\sigma$  je atomová hmotnost (hmotnost molu atomů) příslušného atomu. Pomocí molárních hmotností převedeme hmotnostně-produkční rychlosti složek na látkově-produkční rychlosti, které jsou v chemii mnohem běžnější:

$$J^\alpha = r_\alpha / M_\alpha.$$

$J^\alpha$  značí počet molů (látkové množství) složky směsi  $\alpha$  vzniklé nebo zaniklé za jednotku času v jednotce objemu. Bilance hmotnosti (1) pak zní

$$\sum_{\alpha=1}^n J^\alpha M_\alpha = 0. \quad (3)$$

### 3. LINEÁRNÍ ALGEBRA A ZACHOVÁNÍ ATOMŮ

Rovnice (3) připomíná složkové vyjádření skalárního součinu dvou vektorů, které jsou navíc na sebe kolmé. A tady přichází ke slovu avizovaný Bowenův lineárně-algebraický rozbor [1]. Představme si (formální)  $n$ -rozměrný lineární vektorový prostor složek (označený  $\mathcal{U}$ ) s bází  $\mathbf{e}_\alpha$  a reciprokou bází  $\mathbf{e}^\alpha$ .<sup>2</sup> V tomto prostoru definujme vektor (molárních) reakčních rychlostí  $\mathbf{J}$  pomocí reakčních rychlostí složek a vektor molárních hmotností  $\mathbf{M}$ :

$$\mathbf{J} = \sum_{\alpha=1}^n J^\alpha \mathbf{e}_\alpha, \quad \mathbf{M} = \sum_{\alpha=1}^n M_\alpha \mathbf{e}^\alpha. \quad (4)$$

Tyto vektory jsou na sebe vzhledem k (3) kolmé. Tuto rovnici můžeme ještě upravit uvážením hmotností atomů, jež se zachovávají, což nám dále umožní zracionalizovat vyjádření vektoru molárních hmotností.

Dosaďme rovnici (2) do levé strany rovnice (3):

$$\sum_{\alpha=1}^n J^\alpha M_\alpha = \sum_{\sigma=1}^z A^\sigma \sum_{\alpha=1}^n T_{\sigma\alpha} J^\alpha. \quad (5)$$

Každý atom se zachovává, takže každý atomární sčítanec na pravé straně je nulový:

$$A^\sigma \sum_{\alpha=1}^n T_{\sigma\alpha} J^\alpha = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{\alpha=1}^n T_{\sigma\alpha} J^\alpha = 0, \quad \sigma = 1, \dots, z. \quad (6)$$

<sup>2</sup>Pro náš výklad postačí ortonormální případ, ale z důvodů konzistence s původní literaturou budeme udržovat naznačenou symboliku.

Výsledek (6) představuje homogenní soustavu lineárních algebraických rovnic pro rychlosti složek s maticí  $\|T_{\sigma\alpha}\|$ . Tyto rychlosti jsou nenulové pouze v případě, kdy je hodnota této matice ( $h$ ) menší než počet složek  $n$ . Chemické reakce jsou tedy možné, pokud  $n - h > 0$ . Hodnota  $h$  dále udává maximální možný počet lineárně nezávislých vztahů soustavy (6). Zachování atomů, které tato soustava vystihuje, pak můžeme přepsat na tvar

$$\sum_{\alpha=1}^n S_{\sigma\alpha} J^{\alpha} = 0, \quad \sigma = 1, \dots, h, \quad (7)$$

kde matice  $\|S_{\sigma\alpha}\|$  má rozměr  $h \times n$  a hodnota  $h$  a byla vytvořena z matice  $\|T_{\sigma\alpha}\|$  vypuštěním lineárně závislých řádků. Chemicky se to může projevit tak, že se objeví „pseudoatomové“ substance tvořené skupinou atomů, které postačují k vystižení zachování atomů. Molekulové hmotnosti pak můžeme zapsat s pomocí (molárních) hmotností pseudoatomových substancí  $E^{\sigma}$ :

$$M_{\alpha} = \sum_{\sigma=1}^h E^{\sigma} S_{\sigma\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, n. \quad (8)$$

Některé pseudoatomové substance mohou být totožné s původními atomy; příklady substancí budou uvedeny dále. Vektor molárních hmotností pak vypadá následovně:

$$\mathbf{M} = \sum_{\sigma=1}^h E^{\sigma} \sum_{\alpha=1}^n S_{\sigma\alpha} \mathbf{e}^{\alpha}. \quad (9)$$

Protože matice  $\|S_{\sigma\alpha}\|$  má hodnota  $h$ , reprezentuje druhý součet v rovnici (9) lineárně nezávislé vektory

$$\mathbf{f}_{\sigma} = \sum_{\alpha=1}^n S_{\sigma\alpha} \mathbf{e}^{\alpha}, \quad \sigma = 1, \dots, h. \quad (10)$$

Můžeme je tak zvolit za bázi  $h$ -rozměrného podprostoru, který označíme  $\mathcal{W}$ . Ten zároveň v prostoru složek určuje komplementární ortogonální  $(n - h)$ -rozměrný podprostor  $\mathcal{V}$ , který nazveme reakčním podprostorem. Je tedy  $\mathcal{W} \perp \mathcal{V}$  a  $\mathcal{U} = \mathcal{W} \oplus \mathcal{V}$ . Vyjádření vektoru molárních hmotností v bázi podprostoru  $\mathcal{W}$  zní:

$$\mathbf{M} = \sum_{\sigma=1}^h E^{\sigma} \mathbf{f}_{\sigma}.$$

Protože podle (3) je  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{M} = 0$ , leží vektor reakčních rychlostí  $\mathbf{J}$  v podprostoru  $\mathcal{V}$ ; odtud jeho název. Otázka nyní zní, jaké jsou složky reakčního vektoru v reakčním podprostoru, neboli jaké je jeho vyjádření v bázi tohoto podprostoru.

O této bázi zatím nic bližšího nevíme, vyjádřeme si ji prostě a nejprve v bázi prostoru složek  $\mathcal{U}$ , tedy vyjádřeme  $(n - h)$  lineárně nezávislých vektorů  $\mathbf{g}^p$  této báze takto:

$$\mathbf{g}^p = \sum_{\alpha=1}^n P^{p\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}, \quad p = 1, \dots, n - h. \quad (11)$$

Zde  $P^{p\alpha}$  jsou prvky vhodné matice  $\|P^{p\alpha}\|$  rozměru  $(n-h) \times n$  a hodnosti  $n-h$ , která splňuje podmínku ortogonality

$$\mathbf{f}_\sigma \cdot \mathbf{g}^p = 0 \quad \text{neboli} \quad \|P^{p\alpha}\| \cdot \|S_{\sigma\alpha}\|^T = \|0\|. \quad (12)$$

Hledané souřadnice (složky)  $J_p$  reakčního vektoru v reakčním podprostoru jsou potom obecně dány takto:

$$\mathbf{J} = \sum_{p=1}^{n-h} J_p \mathbf{g}^p. \quad (13)$$

Význam těchto souřadnic vyplyne ze srovnání rovnice (13) a prvé rovnice (4):

$$\sum_{\alpha=1}^n J^\alpha \mathbf{e}_\alpha = \sum_{p=1}^{n-h} J_p \mathbf{g}^p = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{p=1}^{n-h} J_p P^{p\alpha} \mathbf{e}_\alpha. \quad (14)$$

Z rovnice (14) plyne

$$J^\alpha = \sum_{p=1}^{n-h} J_p P^{p\alpha}, \quad \alpha = 1, \dots, n. \quad (15)$$

Rovnice (15) ukazuje, že reakční rychlosti složek  $J^\alpha$  můžeme vyjádřit pomocí souřadnic  $J_p$ . Souřadnice  $J_p$  ale představují rychlosti  $n-h$  (nezávislých) reakcí probíhajících v dané reagující směsi. To plyne z další podmínky ortogonality, kterou dostaneme kombinací rovnice (11) a druhé rovnice (4):

$$0 = \mathbf{g}^p \cdot \mathbf{M} = \sum_{\alpha=1}^n P^{p\alpha} M_\alpha, \quad p = 1, \dots, n-h. \quad (16)$$

Jestliže si v rovnici (16) představíme na místě molárních hmotností vzorce odpovídajících sloučenin a čísla  $P^{p\alpha}$  chápeme jako tzv. stechiometrické koeficienty, dostaneme v chemii dobře známé stechiometrické rovnice příslušných reakcí. Matice  $\|P^{p\alpha}\|$  se pak nazývá maticí stechiometrických koeficientů, krátce stechiometrickou maticí. Stechiometrická matice „určuje“ zastoupení složky  $\alpha$  reagující směsi v  $p$ -té reakci. Reaktanty mají stechiometrické koeficienty záporné, produkty reakce kladné.

Lineárně-algebraickým rozbořením zachování atomů při chemických reakcích jsme tak došli k formulaci reakčního schématu, které je dáno stechiometrickou maticí. Rychlosti jednotlivých reakcí (v chemii se často říká kroků) určují reakční rychlosti složek podle rovnice (15). Opačný převod je možný pomocí kovariantního metrického tenzoru se složkami  $g_{rp}$  [1, 2], který se získá inverzí kontravariantního metrického tenzoru se složkami  $g^{rp} = \mathbf{g}^r \cdot \mathbf{g}^p$  ( $r, p = 1, \dots, n-h$ ):

$$J_p = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{r=1}^{n-h} J^\alpha P^{r\alpha} g_{rp}, \quad p = 1, \dots, n-h.$$

## 4. PŘÍKLADY

Ilustrujme si získané výsledky na příkladech konkrétních reakčních směsí.

První, velmi jednoduchý příklad vychází ze syntézy amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) z molekulárního dusíku ( $\text{N}_2$ ) a vodíku ( $\text{H}_2$ ). Počet složek směsi ( $n$ ) je tedy 3, počet atomů ( $z$ ) 2. Očíslujme složky takto: 1-molekulární dusík, 2-molekulární vodík, 3-amoniak a atomy takto: 1-dusík, 2-vodík. Matice složení pak vypadá takto:

$$\|T_{\sigma\alpha}\| = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 3 \end{bmatrix}$$

a její hodnota je zjevně 2, takže v tomto případě platí  $\|S_{\sigma\alpha}\| \equiv \|T_{\sigma\alpha}\|$  a nemáme žádné zvláštní pseudoatomové substance. Souřadnice vektoru molárních hmotností můžeme vyjádřit podle druhé rovnice (2)

$$\mathbf{M} = (M_{\text{N}_2}; M_{\text{H}_2}; M_{\text{NH}_3})$$

nebo podle rovnice (8)

$$\mathbf{M} = (2A^{\text{N}}; 2A^{\text{H}}; A^{\text{N}} + 3A^{\text{H}}).$$

Vektory báze podprostoru  $\mathcal{W}$  jsou

$$\mathbf{f}_1 = 2\mathbf{e}^1 + \mathbf{e}^3, \quad \mathbf{f}_2 = 2\mathbf{e}^2 + 3\mathbf{e}^3.$$

V nich pak vyjádříme vektor molárních hmotností podle rovnice (9) takto:

$$\mathbf{M} = A^{\text{N}}\mathbf{f}_1 + A^{\text{H}}\mathbf{f}_2.$$

Protože je zde  $n - h = 1$ , existuje tu jediná nezávislá reakce a její stechiometrickou matici můžeme při splnění (druhé) podmínky (12) volit takto:

$$\|P^{p\alpha}\| = [-1 \quad -3 \quad +2].$$

To odpovídá tradičnímu zápisu syntézy amoniaku  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ . Reakční rychlosti složek jsou pak jednoduše dány rychlostí oné nezávislé reakce ( $J$ ):

$$J^{\text{N}_2} = -J, \quad J^{\text{H}_2} = -3J, \quad J^{\text{NH}_3} = 2J.$$

Poznamenejme ještě, že reakční směs syntézy amoniaku je ve skutečnosti složitější. V (průmyslové) praxi se provádí za účasti tuhého katalyzátoru (zmiňované tři složky jsou plynné) a na jeho povrchu vznikají další chemické útvary [4]. Reakční směs se tak rozšiřuje např. o tyto složky:  $\text{H}(\text{ads})$ ,  $\text{N}(\text{ads})$ ,  $\text{N}_2(\text{ads})$ ,  $\text{NH}(\text{ads})$ ,  $\text{NH}_2(\text{ads})$ ,  $\text{NH}_3(\text{ads})$ . Matice složení má pak rozměr  $2 \times 9$ , hodnota 2, takže je možných sedm nezávislých reakcí. Shodou okolností učebnice [4] uvádí zrovna sedmi-krokové reakční schéma navržené na základě chemických znalostí; lze snadno ověřit, že toto schéma představuje možný systém sedmi nezávislých reakcí.

Oblíbeným reakčním schématem v oblasti chemie, které je dostatečně složité, přitom stále jednoduché, je tzv. trojúhelníkové schéma [5]. Vyskytuje se v reakční směsi alespoň tří složek, z nichž každá se může reakcí přeměnit na obě zbývající. Reálným příkladem je směs tří izomerů butenu, které mají shodný sumární vzorec  $\text{C}_4\text{H}_8$ , ale liší se prostorově-strukturálním uspořádáním atomů a jsou tak od sebe

chemicky jednoznačně odlišitelné. Liší se názvy: 1,2-; cis-2,3- a trans-2,3-buten a v tomto pořadí je i očíslováme. Matice složení (1-uhlík, 2-vodík) je

$$\|T_{\sigma\alpha}\| = \begin{bmatrix} 4 & 4 & 4 \\ 8 & 8 & 8 \end{bmatrix}.$$

Její hodnota je zjevně 1, takže jsou možné  $n - h = 2$  nezávislé reakce; jak už bylo řečeno, v chemii se tato směs běžně popisuje tříkrokovým schématem.

Matici  $\|S_{\sigma\alpha}\|$  můžeme volit jako  $[4 \ 4 \ 4]$ , což odpovídá pseudoatomové substanci  $\text{CH}_2$  a  $E^1 = A^C + 2A^H$ . Jinou volbou je  $[1 \ 1 \ 1]$  a odpovídá pseudoatomové substanci  $\text{C}_4\text{H}_8$  s molekulovou hmotností 56 g/mol. Vektor molekulových hmotností je pak vyjádřen v reciproké bázi

$$\mathbf{M} = 56\mathbf{e}^1 + 56\mathbf{e}^2 + 56\mathbf{e}^3$$

a vektor báze jednorozměrného podprostoru  $\mathcal{W}$  v případě první volby matice  $\|S_{\sigma\alpha}\|$

$$\mathbf{f}_1 = 4\mathbf{e}^1 + 4\mathbf{e}^2 + 4\mathbf{e}^3.$$

Stechiometrickou matici můžeme volit následovně:

$$\|P^{p\alpha}\| = \begin{bmatrix} -1 & +1 & 0 \\ 0 & -1 & +1 \end{bmatrix}.$$

Odpovídá dvěma nezávislým reakcím: 1) 1,2-buten = cis-2,3-buten; 2) cis-2,3-buten = trans-2,3-buten s rychlostmi  $J_1$  a  $J_2$ . Reakční rychlosti složek dostaneme pomocí rovnice (15):

$$J^{1,2} = -J_1, \quad J^{\text{cis-2,3}} = J_1 - J_2, \quad J^{\text{trans-2,3}} = J_2.$$

Tou třetí reakcí obvykle v chemii používanou je přeměna trans-2,3-buten = 1,2-buten, která tak „uzavírá“ trojúhelníkové reakční schéma. Označme ji číslem 3. Rychlost této reakce již není nezávislá, resp. trojice rychlostí reakcí trojúhelníkového schématu není nezávislá. Označme je  $r_1$ ,  $r_2$ ,  $r_3$  pro odlišení od rychlostí dvojice nezávislých reakcí. Reakční rychlosti složek musí být stále stejné, ať už je vyjádříme pomocí rychlostí dvou nezávislých reakcí, nebo pomocí tří rychlostí trojúhelníkového schématu. Z tohoto faktu obdržíme následující vztahy mezi různými reakčními rychlostmi:

$$J_1 = r_1 - r_3, \quad J_2 = r_2 - r_3.$$

Vidíme, že neplatí zejména  $J_1 = r_1$  a  $J_2 = r_2$ . Znamená to, že z trojice závislých (rychlostí) reakcí neuděláme dvojici nezávislých prostě tak, že jednu vyškrtáme; tato informace je v chemii docela neznámá.

## 5. ZÁVĚR

Ukázali jsme si, jak může matematika přispět k odhalování schémat chemických reakcí. Neznamená to, že by chemici měli svůj pohled a přístup v této oblasti zavrhnout. Měli by ale kromě čistě chemických úvah zahrnout i uvedené podněty matematické, tím spíše, že matematiku k vyhodnocování kinetických dat běžně používají. Matematický pohled by jim mohl usnadnit práci omezením se na nezávislé reakce, které k vystižení chemických přeměn (matematicky) zcela postačují.

Pokud je z chemických důvodů nutno uvažovat i další, závislé reakce, matematický rozbor ukazuje, jak jsou jejich rychlosti spjaty s rychlostmi reakcí nezávislých.

## REFERENCE

- [1] R. Bowen: *On the stoichiometry of chemically reacting materials*, Arch. Rational Mech. Anal. **29** (1968), 114–124.
- [2] I. Samohýl: *Racionální termodynamika chemicky reagujících směsí*, část 28, Academia, Praha, 1982.
- [3] M. Pekař: *Rates of reactions as a mathematical consequence of the permanence of atoms and the role of independent reactions in the description of reaction kinetics*, Front. Chem. **6** (2018), article 287.
- [4] M. J. Pilling, P. W. Seakins: *Reaction Kinetics*, Oxford University Press, New York, 1996.
- [5] R. A. Alberty: *Principle of Detailed Balance in Kinetics*, J. Chem. Education **81** (2004), No. 8, 1206–1209.

Miloslav Pekař, Ústav fyzikální a spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno,  
*e-mail*: pekar@fch.vut.cz