ІНФОРМАТИКА І ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ

“ІНФОРМАТИКА І ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ
для хіміків”

Лекція №2
Матриці в описі хімічних реакцій

В. В. Іванов
Кафедра хімічного матеріалознавства

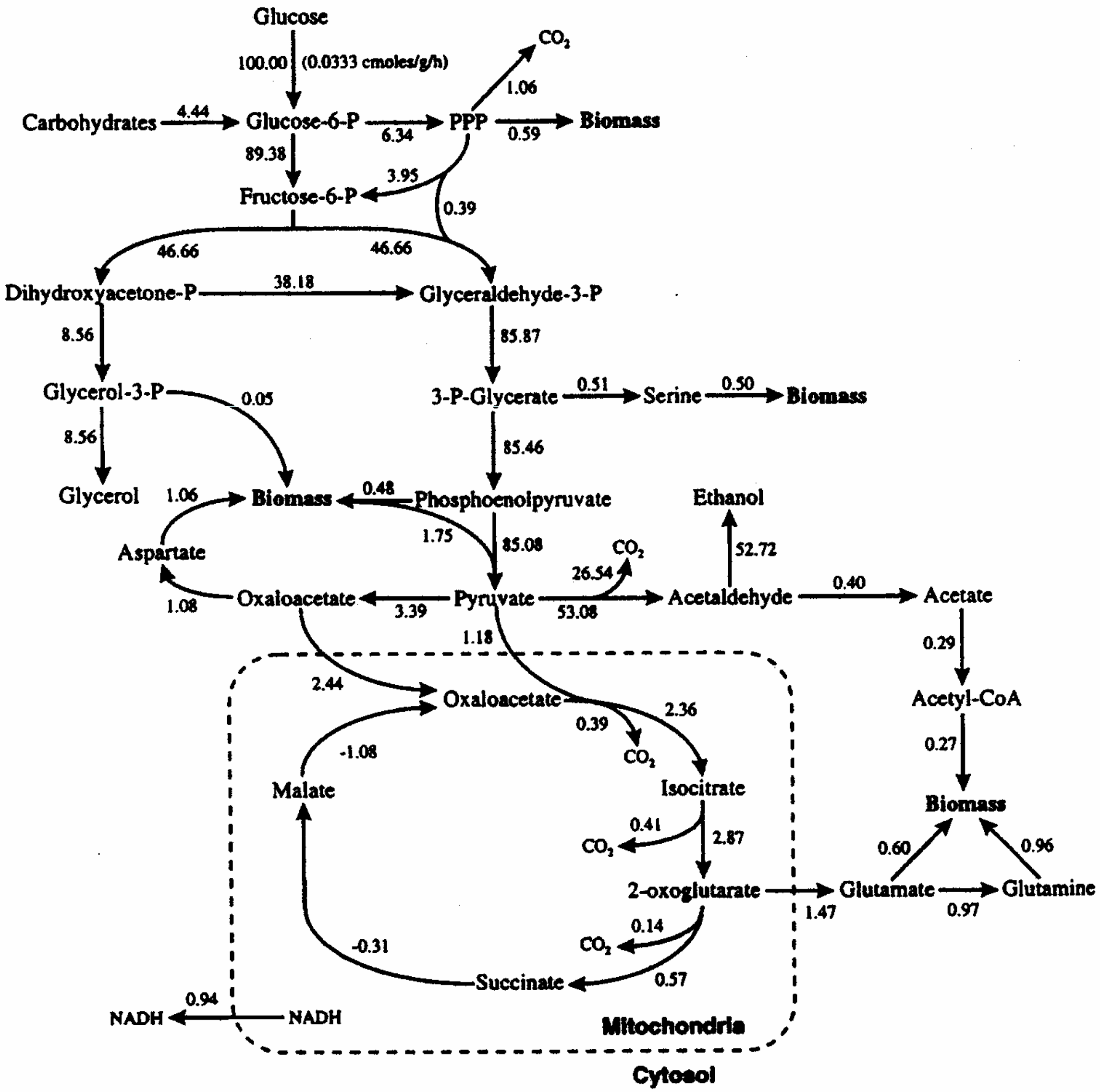


FIGURE 8.1 Fluxes through the different metabolic pathways of *Saccharomyces cerevisiae* at anaerobic growth. The fluxes were calculated using the stoichiometric model of Nissen *et al.* (1997) and measurements of the uptake rates of glucose and ammonia, the production rates of carbon dioxide, acetate, ethanol, glycerol, pyruvate, and succinate, and the rate of synthesis of the key macromolecular pools, *i.e.*, DNA, RNA, protein, lipid, and carbohydrates.

Окислювально-відновлювальні реакції

“incredibly challenging” redox system (Stout, 1995)

$[Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6]_3$
$KMnO_4$
H_2SO_4
$K_2Gr_2O_7$
$MnSO_4$
CO_2
KNO_3
K_2SO_4
H_2O

Питання, що будуть розглянуті

•Векторне представлення брутто-формули молекули
•Матрична форма брутто-формул кількох молекул побудованих з даного набору атомів.
•Атомна матриця та її ранг.
•Стехіометрична матриця
•Рівняння матеріального балансу, повнота реакції

Приклад 1

CO_2, H_2O, C_2H_6

(0,1,2), (2,0,1), (6,2,0)

$$CO_2 \equiv \quad 0\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+1\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+2\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}0\\1\\2\end{pmatrix}$$

$$C_2H_6 \equiv \quad 6\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+2\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+0\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}6\\2\\0\end{pmatrix}$$

$$H_2O \equiv \quad 2\begin{pmatrix}1\\0\\0\end{pmatrix}+0\begin{pmatrix}0\\1\\0\end{pmatrix}+1\begin{pmatrix}0\\0\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}2\\0\\1\end{pmatrix}$$

Матрична форма запису

$$\begin{pmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ C_2H_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 6 & 2 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} H \\ C \\ O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \cdot H + 1 \cdot C + 2 \cdot O \\ 2 \cdot H + 0 \cdot C + 1 \cdot O \\ 6 \cdot H + 2 \cdot C + 0 \cdot O \end{pmatrix}$$

Атомна матриця

Матрична форма запису (в загальному вигляді)

M сполук,   n елементів

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ K \\ A_M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & K & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & K & \beta_{2n} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & K & \beta_{3n} \\ K & K & K & K \\ \beta_{M1} & \beta_{M2} & K & \beta_{Mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ K \\ B_n \end{pmatrix}$$

$$A_i = \sum_{j=1}^{n} \beta_{ij} B_j$$

сполука

Атомна матриця

Базис (елементи)

векторно-матричне представлення атомної структури молекул задовольняє *аксіомам* ***лінейного векторного простору***

•n базисних векторів векторного простору $\{B_1, B_2, \ldots B_n\}$ лінійно незалежні

$$H \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad C \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad O \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

•Векторний простір включає в себе також усі можливі речовини, молекули яких побудовані з атомів вигляду $B_1, B_2, \ldots B_n$.

Теорема 1. Якщо ранг атомної матриці дорівнює m то брутто-формули молекул, що описуються за її допомогою, лежать в просторі розмірності m.

Нехай стовпчики атомної матриці нумеруються так:

$\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_m, \beta_{m+1} \ldots \beta_n$

m стовпчиків – лінійно-незалежні,
Остаток n-m стовпчиків – лінійно-залежні

$$\beta_{m+1} = \nu_{m+1,1}\beta_1 + \nu_{m+1,2}\beta_2 + \ldots + \nu_{m+1,m}\beta_m$$
$$\beta_{m+2} = \nu_{m+2,1}\beta_1 + \nu_{m+2,2}\beta_2 + \ldots + \nu_{m+2,m}\beta_m$$
$$\ldots$$
$$\beta_n = \nu_{n,1}\beta_1 + \nu_{n,2}\beta_2 + \ldots + \nu_{n,m}\beta_m$$

$\nu_{m+k,l}$ коефіцієнти лінійних комбінацій

$$\beta = \bar{\beta}\,\nu$$

$$\nu = \begin{pmatrix} 1 & 0 & K & \nu_{m+1,1} & K & \nu_{n,1} \\ 0 & 1 & K & \nu_{m+1,2} & K & \nu_{n,2} \\ 0 & 0 & K & \nu_{m+1,3} & K & \nu_{n,3} \\ 0 & 0 & K & K & K & K \\ 0 & 0 & K & \nu_{m+1,m} & K & \nu_{n,m} \end{pmatrix}$$

$$A = \beta B = \bar{\beta}\,\nu B = \bar{\beta}\,\bar{B}$$

Приклад 2

$$2H_2+O_2=2H_2O$$

$$\begin{pmatrix} H_2 \\ O_2 \\ H_2O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ O \end{pmatrix} \longleftrightarrow \begin{matrix} H_2=2H \\ O_2=2O \\ H_2O=2H+O \end{matrix}$$

$$\mathrm{rank}(\beta) = 2 \qquad \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{vmatrix} = 2 \cdot 2 = 4$$

$$\beta_3=\beta_1+\tfrac{1}{2}\beta_2,$$

Приклад 3

CO_2, H_2O, H_2CO_3

$$\begin{pmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ H_2CO_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C \\ O \end{pmatrix}$$

$\beta_3 = ½\beta_1 + 2\beta_2$ $\qquad$ $\mathrm{rank}(\beta) = 2$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\overline{\mathrm{B}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1/2 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{C} \\ \mathrm{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathrm{H} + \frac{1}{2}\mathrm{O} \\ \mathrm{C} + 2\mathrm{O} \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \mathrm{CO_2} \\ \mathrm{H_2O} \\ \mathrm{H_2CO_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathrm{H} + \frac{1}{2}\mathrm{O} \\ \mathrm{C} + 2\mathrm{O} \end{pmatrix}$$

Базисні вектори: ½ H_2O, CO_2

Опис структури (алкани)

$$\mathrm{H} \rightarrow \mathrm{B}_0 = (1,0,0,0,0),$$
$$\mathrm{C}_1 \rightarrow \mathrm{B}_1 = (0,1,0,0,0),$$
$$\mathrm{C}_2 \rightarrow \mathrm{B}_2 = (0,0,1,0,0),$$
$$\mathrm{C}_3 \rightarrow \mathrm{B}_3 = (0,0,0,1,0),$$
$$\mathrm{C}_4 \rightarrow \mathrm{B}_4 = (0,0,0,0,1).$$

Пропан: C_3H_8. (CH_3-CH_2-CH_3)

$$\mathrm{B} = \begin{pmatrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{C}_1 \\ \mathrm{C}_2 \\ \mathrm{C}_3 \\ \mathrm{C}_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 8 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Опис рівнянь хімічних реакцій

$$A_1 + 3A_2 \rightarrow 2A_3 + A_4$$

$$A_3 \rightarrow 2A_5$$

$$3A_4 \rightarrow 2A_1 + A_3$$

$$\begin{cases} A_1 + 3A_2 - 2A_3 - A_4 = 0 \\ A_3 - 2A_5 = 0 \\ 3A_4 - 2A_1 - A_3 = 0 \end{cases}$$

В загальному вигляді

L рівнянь реакцій і M речовин

$$
\begin{cases}
\alpha_{11}A_1 + \alpha_{12}A_2 + \ldots + \alpha_{1M}A_M = 0 \\
\alpha_{21}A_1 + \alpha_{22}A_2 + \ldots + \alpha_{2M}A_M = 0 \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots = 0 \\
\alpha_{L1}A_1 + \alpha_{L2}A_2 + \ldots + \alpha_{LM}A_M = 0
\end{cases}
$$

$$
\begin{pmatrix}
\alpha_{11} & \alpha_{12} & \ldots & \alpha_{1M} \\
\alpha_{21} & \alpha_{22} & \ldots & \alpha_{2M} \\
\ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\
\alpha_{L1} & \alpha_{L2} & \ldots & \alpha_{LM}
\end{pmatrix}
\cdot
\begin{pmatrix}
A_1 \\ A_2 \\ \ldots \\ A_M
\end{pmatrix}
= 0
$$

Стехіометрична матриця

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1M} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \alpha_{2M} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{L1} & \alpha_{L2} & \dots & \alpha_{LM} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_M \end{pmatrix} = 0$$

$$\alpha\beta B = 0$$

$$\alpha\beta = 0$$

***Теорема 2*:** Дана множина M речовин A_1, A_2,…A_M утворених набором незалежних m атомних складових B_1, B_2,…,B_m (m – ранг атомної матриці). Тоді число “правильних” рівнянь, які звязують речовини A_1, A_2,…A_M дорівнює M-m.

$$\sum_j \alpha_{kj}\beta_{ji} = 0$$

***Стехіометричне правило Гіббса*:**

M –реагентів.

L – реакцій

Атомна матриця має розмір M$\times$n і ранг m (n$\geq$m).

Тоді стехіометрична матриця має розмір L$\times$M і має ранг який не перевищує M-m.

Число **незалежних реакцій в системі M - m.**

$$L = M - m$$

Приклад 4

синтез коксового газу:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$

Скільки лінійно-незалежних реакцій ?

Записати рівняння реакцій

$$\begin{pmatrix} CH_4 \\ H_2O \\ CO \\ H_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C \\ O \end{pmatrix}$$

rank(β)=3   L=4-3=1 реакція

Приклад 5

атоми H,C,O. Речовини CH_4, CH_2O, O_2, H_2O. Тоді n=3, M=4.

$$\begin{pmatrix} CH_4 \\ CH_2O \\ O_2 \\ H_2O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C \\ O \end{pmatrix}$$

Ранг m=3. L = M – m = 4 – 3 =1 рівняння реакції

$$\alpha_1 CH_4 + \alpha_2 CH_2O + \alpha_3 O_2 + \alpha_4 H_2O = 0$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{pmatrix}\alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4\end{pmatrix}\begin{pmatrix}4 & 1 & 0\\ 2 & 1 & 1\\ 0 & 0 & 2\\ 2 & 0 & 1\end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_4 = 0 \\ \alpha_1 + \alpha_2 = 0 \\ \alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \alpha_2 + \alpha_4 = -2\alpha_1 \\ \alpha_2 = -\alpha_1 \\ \alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 = 0 \end{cases}$$

α_1=1

$$\begin{cases} \alpha_2 + \alpha_4 = -2 \\ \alpha_2 = -1 \\ \alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \alpha_4 = -1 \\ \alpha_2 = -1 \\ \alpha_3 = 1 \end{cases}$$

α_1=1

$$\begin{cases} \alpha_4 = -1 \\ \alpha_2 = -1 \\ \alpha_3 = 1 \end{cases}$$

$$\alpha_1 CH_4 + \alpha_2 CH_2O + \alpha_3 O_2 + \alpha_4 H_2O = 0$$

$$CH_4 - CH_2O + O_2 - H_2O = 0$$

$$CH_2O + H_2O = CH_4 + O_2$$

Приклад 6

H_2, Br_2, HBr

$$\begin{pmatrix} \mathrm{H_2} \\ \mathrm{Br_2} \\ \mathrm{HBr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathrm{H} \\ \mathrm{Br} \end{pmatrix}$$

3 – 2 = 1 рівняння

$$\alpha_1 \mathrm{H_2} + \alpha_2 \mathrm{Br_2} + \alpha_3 \mathrm{HBr} = 0$$

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} 2\alpha_1 + \alpha_3 = 0 \\ 2\alpha_2 + \alpha_3 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2\alpha_1 = -\alpha_3 \\ 2\alpha_2 = -\alpha_3 \end{cases}$$

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{Br_2} - 2\mathrm{HBr} = 0$$

$$\mathrm{H_2} + \mathrm{Br_2} = 2\mathrm{HBr}$$

Приклад 7

$$\begin{pmatrix} H \\ H_2 \\ Br \\ Br_2 \\ HBr \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ Br \end{pmatrix}$$

L=M-m=5-2=3 рівняння

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & \alpha_2 & \alpha_3 & \alpha_4 & \alpha_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} \alpha_1 + 2\alpha_2 + \alpha_5 = 0 \\ \alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_5 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha_1 = -2\alpha_2 - \alpha_5 \\ \alpha_3 = -2\alpha_4 - \alpha_5 \end{cases}$$

$$\alpha_1 H + \alpha_2 H_2 + \alpha_3 Br + \alpha_4 Br_2 + \alpha_5 HBr = 0$$

$$\begin{cases} \alpha_1 = -2\alpha_2 - \alpha_5 \\ \alpha_3 = -2\alpha_4 - \alpha_5 \end{cases}$$

$$1\text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 1 \\ \alpha_4 = 0 \\ \alpha_5 = 0 \end{pmatrix}, 2\text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 0 \\ \alpha_4 = 1 \\ \alpha_5 = 0 \end{pmatrix} 3\text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 0 \\ \alpha_4 = 0 \\ \alpha_5 = 1 \end{pmatrix}$$

	1st	2nd	3rd
α_1	-2	0	-1
α_2	1	0	0
α_3	0	-2	-1
α_4	0	1	0
α_5	0	0	1

$$\begin{cases} 2H \leftrightarrow H_2 \\ 2Br \leftrightarrow Br_2 \\ H + Br \leftrightarrow HBr \end{cases}$$

Інший вибір незалежних змінних

$$1\text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 1 \\ \alpha_4 = 0 \\ \alpha_5 = 0 \end{pmatrix}, 2\text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 0 \\ \alpha_4 = 1 \\ \alpha_5 = 1 \end{pmatrix} 3\text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 0 \\ \alpha_4 = -1 \\ \alpha_5 = 1 \end{pmatrix}$$

	1st	2nd	3rd
α_1	-2	-1	-1
α_2	1	0	0
α_3	0	-3	1
α_4	0	1	-1
α_5	0	1	1

$$\begin{cases} 2H \leftrightarrow H_2 \\ H + 3Br \leftrightarrow Br_2 + HBr \\ H + Br_2 \leftrightarrow Br + HBr \end{cases}$$

Ще один вибір незалежних змінних

$$1\ \mathrm{eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 0 \\ \alpha_4 = 1 \\ \alpha_5 = 0 \end{pmatrix},\ 2\ \mathrm{eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 1 \\ \alpha_4 = 0 \\ \alpha_5 = -1 \end{pmatrix}\ 3\ \mathrm{eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 1 \\ \alpha_4 = 0 \\ \alpha_5 = 1 \end{pmatrix}$$

	1st	2nd	3rd
α_1	0	-1	-3
α_2	0	1	1
α_3	-2	1	-1
α_4	1	0	0
α_5	0	-1	$+1$

$$\begin{cases} 2\mathrm{Br} \leftrightarrow \mathrm{Br}_2 \\ \mathrm{H} + \mathrm{HBr} \leftrightarrow \mathrm{H}_2 + \mathrm{Br} \\ 3\mathrm{H} + \mathrm{Br} \leftrightarrow \mathrm{H}_2 + \mathrm{HBr} \end{cases}$$

$$\left\{\begin{array}{c} 2H \leftrightarrow H_2 \\ 2Br \leftrightarrow Br_2 \\ H + Br \leftrightarrow HBr \end{array}\right. \xrightarrow{\begin{array}{c}(1)\\(2)+(3)\\(3)-(2)\end{array}} \left\{\begin{array}{c} 2H \leftrightarrow H_2 \\ H + 3Br \leftrightarrow Br_2 + HBr \\ H + Br_2 \leftrightarrow Br + HBr \end{array}\right.$$

Приклад 8

$$\alpha_1 CO_2 + \alpha_2 H_2O + \alpha_3 HCO_3^- + \alpha_4 H_3O^+ = 0$$

$$\begin{pmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ HCO_3^- \\ H_3O^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 3 & -1 \\ 3 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C \\ O \\ +1 \end{pmatrix}$$

Rank(β)=3

$$\begin{pmatrix} CO_2 \\ H_2O \\ HCO_3^- \\ H_3O^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} CO_2 \\ H^+ \\ HO^- \end{pmatrix}$$

L=4-3=1 рівняння

$$\alpha_1 CO_2 + \alpha_2 H_2O + \alpha_3 HCO_3^- + \alpha_4 H_3O^+ = 0$$

$$(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4)\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} \alpha_1 + \alpha_3 = 0 \\ \alpha_2 + 2\alpha_4 = 0 \\ \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0 \end{cases}$$

$$\alpha_4 = 1 \qquad \begin{cases} \alpha_1 = -\alpha_3 \\ \alpha_2 = -2\alpha_4 \\ \alpha_3 = -\alpha_2 - \alpha_4 = \alpha_4 \end{cases}$$

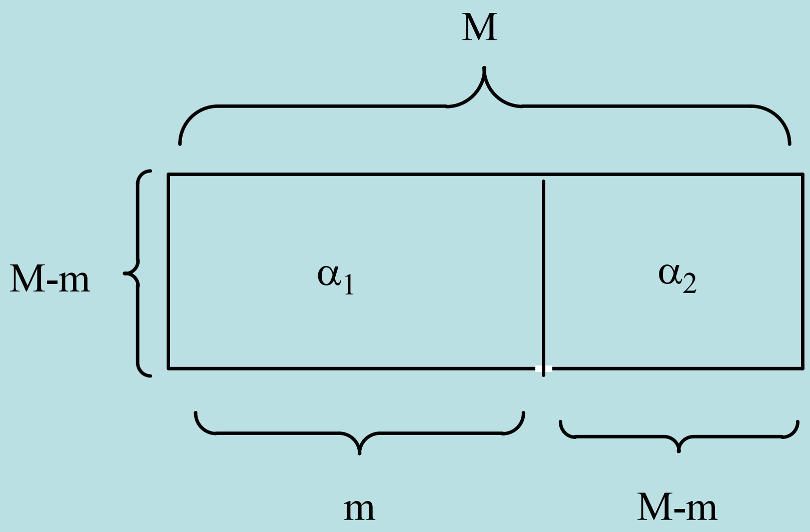
$$\begin{cases} \alpha_1 = -\alpha_3 \\ \alpha_2 = -2 \\ \alpha_3 = 2 - 1 = 1 \end{cases} \qquad \alpha_1 = -1$$

$$-CO_2 - 2H_2O + HCO_3^- + H_3O^+ = 0$$

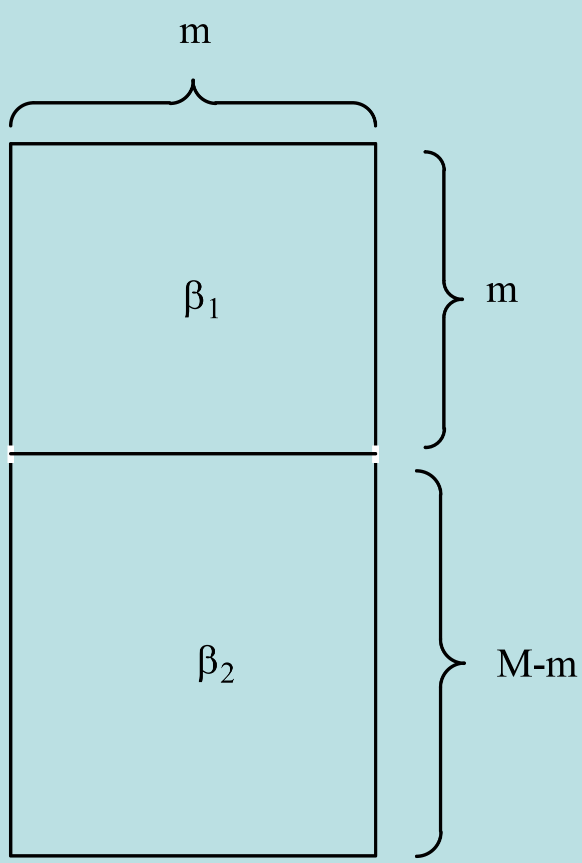
$$CO_2 + 2H_2O = HCO_3^- + H_3O^+$$

Структура стехіометричної і атомної матриці

α



β



$$\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 = 0$$

β_1 Невироджена матриця

$$\alpha_1\beta_1 + \alpha_2\beta_2 = 0$$

$$\alpha_1\beta_1\beta_1^{-1} + \alpha_2\beta_2\beta_1^{-1} = 0$$

$$\alpha_1 = -\alpha_2\beta_2\beta_1^{-1}$$

У простішому випадку α_2=I

$$\alpha_1 = -\beta_2\beta_1^{-1}$$

$$\alpha = \left[\begin{array}{c|c} -\beta_2\beta_1^{-1} & I \end{array}\right]$$

Скільки нулів в матриці ? А ось скільки !

$$(M-m)^2-(M-m)=(M-m)(M-m-1)$$

Причому в кожній строчці їх не менш ніж $M-m-1$

Приклад 9. Реакція синтезу метанолу з CO і H_2 в присутності CO_2 і H_2O.

$$\begin{pmatrix} CH_3OH \\ CO \\ H_2 \\ CO_2 \\ H_2O \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C \\ O \end{pmatrix}$$

$$\mathrm{rank}(\beta) = 3 \qquad L = 5 - 3 = 2$$

$$\begin{pmatrix} H_2 \\ CO \\ CO_2 \\ H_2O \\ CH_3OH \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 4 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H \\ C \\ O \end{pmatrix}$$

$$\beta_1 = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \end{vmatrix}$$

$$\det\beta_1 = 2(2-1) = 2$$

$$\beta_2 = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 4 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

$$\alpha_1 = -\beta_2\beta_1^{-1} = -\begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 4 & 1 & 1 \end{vmatrix} \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & -2 \\ 0 & -2 & 2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & 1 & -1 \\ -2 & -1 & 0 \end{vmatrix}$$

$$\alpha = \left|\begin{array}{ccc|cc} -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ -2 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right|$$

$$
\begin{array}{ccccc}
H_2 & CO & CO_2 & H_2O & CH_3OH
\end{array}
$$

$$
\alpha = \left|\begin{array}{ccc|cc} -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ -2 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{array}\right|
$$

$$
CO_2 + H_2 = CO + H_2O
$$

$$
CO + 2H_2 = CH_3OH
$$

The amount of substance during the reaction. Material balance equation

$$A_1 \longrightarrow A_2$$

$$A_1 - A_2 = 0$$

$$N_1 - N_1(0) = N_2 - N_2(0) = x$$

X-повнота реакції

$$2A_1 \longrightarrow A_2$$

$$2A_1 - A_2 = 0$$

$$x = \frac{N_1 - N_1(0)}{2} = N_2 - N_2(0)$$

$$\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \ldots + \alpha_M A_M = 0$$

$$\vec{N} = \left| N_1, N_2, \ldots, N_M \right|$$

Повнота реакції $$x = \frac{N_i - N_i(0)}{\alpha_i}$$

$$N_i - N_i(0) = \alpha_i x$$

$$\begin{pmatrix} N_1 - N_1(0) \\ N_2 - N_2(0) \\ \vdots \\ N_M - N_M(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \ldots \\ \alpha_M \end{pmatrix} \cdot x$$

$$\vec{N} - \vec{N}(0) = \vec{\alpha} x$$

Z реакцій

M сполук

$$\alpha_{11}A_1 + \alpha_{21}A_2 + \ldots + \alpha_{M1}A_M = 0$$

$$\alpha_{12}A_1 + \alpha_{22}A_2 + \ldots + \alpha_{M2}A_M = 0$$

....

$$\alpha_{1Z}A_1 + \alpha_{2Z}A_2 + \ldots + \alpha_{MZ}A_M = 0$$

$$\boxed{\Delta\vec{N} = \vec{N} - \vec{N}(0) = \alpha\vec{x}}$$

$$\begin{pmatrix} N_1 - N_1(0) \\ N_2 - N_2(0) \\ \vdots \\ N_M - N_M(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \cdots & \alpha_{1Z} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \cdots & \alpha_{2Z} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \alpha_{M1} & \alpha_{M2} & \cdots & \alpha_{MZ} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_Z \end{pmatrix}$$

У матриці α можна виділити лінійно незалежні стехіометричні рівняння

$$\boldsymbol{\alpha} = \tilde{\boldsymbol{\alpha}}\, G$$

Матриця G називається матрицею перетворення

$$\boldsymbol{\alpha} = \tilde{\boldsymbol{\alpha}}\, G$$

$\tilde{\alpha}^{+}$ помножую зліва

$$\tilde{\alpha}^{+}\alpha = \tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha}\, G$$

$\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha}$ Квадратна матриця. Її можна обернути $(\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha})^{-1}$

$$(\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha})^{-1}\,\tilde{\alpha}^{+}\alpha = \underbrace{(\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha})^{-1}\,\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha}}_{\text{I-матриця}}\, G = G$$

$$\underbrace{(\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha})^{-1}\,\tilde{\alpha}^{+}}\boldsymbol{\alpha} = G$$

$$\tilde{\alpha}^{\#} = (\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha})^{-1}\,\tilde{\alpha}^{+}$$ Ліва обернена матриця к $\tilde{\boldsymbol{\alpha}}$

$$\Delta\vec{N} = \tilde{\alpha}\vec{x} = \tilde{\alpha}Gx = \tilde{\alpha}\tilde{x}$$

Модифікована повнота

$$\Delta\vec{N} = \alpha\vec{x}$$

Якщо ранг матриці **α** дорівнює L тоді можна вибрати L реакцій і L речовин. Ці речовини називаються **ключовими** а реакції - базисними.

$$\Delta\vec{N}_{К} \qquad \Delta\vec{N}_{Н}$$

$$\Delta\vec{N} = \alpha\vec{x}$$

$$\begin{pmatrix} \Delta\vec{N}_K \\ \Delta\vec{N}_H \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{pmatrix}\vec{x}$$

α_1 Невироджена матриця

α_2 Решта (Виражається як лінійна комбінація строк матриці α_1)

$$\begin{cases} \Delta N_K = \alpha_1\vec{x} \longrightarrow \alpha_1^{-1}\Delta N_K = x \\ \Delta N_H = \alpha_2\vec{x} \end{cases}$$

$$\Delta N_H = \alpha_2\alpha_1^{-1}\Delta N_K$$

$$\Delta N_{H} - \alpha_2 \alpha_1^{-1} \Delta N_{K} = 0$$

Інваріант реакції:

$$\Theta = N_{H} - \alpha_2 \alpha_1^{-1} N_{K} = N_{H}(0) - \alpha_2 \alpha_1^{-1} N_{K}(0)$$

В матричній формі

$$\Theta = \begin{pmatrix} -\alpha_2 \alpha_1^{-1} & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{K} \\ N_{H} \end{pmatrix}$$

***Теорема 3*: Зміна складу множини реакцій повністю визначається зміною концентрацій ключових речовин, число яких дорівнює рангу стехіометричної матриці.

***Теорема 4*: Зміна хім. складу при проходженні реакцій може бути повністю описано за допомогою підмножини незалежних базисних реакцій з модифікованими величинами ступеня повноти цих реакцій.

***Теорема 5*: Якщо між M речовинами протікає L хімічних реакцій то існує M-L лінійних комбінацій концентрацій Θ, які є інваріантами реакцій в даній системі.

Приклад 10. три реакції:

$$A_1 \longrightarrow A_2$$

$$A_2 \longrightarrow A_3$$

$$A_1 \longrightarrow A_3$$

По стовпчикам $\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$ $\quad \tilde{\boldsymbol{\alpha}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

Ліва обернена матриця

$$\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix} \qquad (\tilde{\alpha}^{+}\tilde{\alpha})^{-1} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{\#} = (\tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{+}\tilde{\boldsymbol{\alpha}})^{-1}\tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{+} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} -2 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

$$G = \tilde{\boldsymbol{\alpha}}^{\#}\boldsymbol{\alpha} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} -2 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{3}\begin{pmatrix} 3 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{x} = Gx = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 + x_3 \\ x_2 + x_3 \end{pmatrix}$$

$$\vec{N} - \vec{N}(0) = \begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \\ \Delta N_3 \end{pmatrix} = \tilde{\alpha}Gx = \tilde{\alpha}\tilde{x} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 + x_3 \\ x_2 + x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -x_1 - x_3 \\ x_1 - x_2 \\ x_2 + x_3 \end{pmatrix}$$

Оскільки ранг стехіометричної матриці дорівнює двом

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \qquad \alpha_1^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \qquad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Delta N_3 = \alpha_2\alpha_1^{-1}\begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \end{pmatrix} \qquad \Delta N_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \Delta N_1 \\ \Delta N_2 \end{pmatrix} = -\Delta N_1 - \Delta N_2$$

Приклад 11. п'ять реакцій:

$$Br_2 \longrightarrow 2Br$$

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H$$

$$H + Br_2 \longrightarrow HBr + Br$$

$$H + HBr \longrightarrow H_2 + Br$$

$$2Br \longrightarrow Br_2$$

$$\alpha = \begin{array}{cl} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 & 1 & -2 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{array}{l} \mathrm{H} \\ \mathrm{H_2} \\ \mathrm{Br} \\ \mathrm{Br_2} \\ \mathrm{HBr} \end{array} \end{array}$$

5 речовин і 5 реакцій

$$\operatorname{rank}(\alpha) \neq 5$$

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \Delta[H] \\ \Delta[H_2] \\ \Delta[Br] \end{pmatrix} = \alpha_1 \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_2 - x_3 \\ -x_2 \\ 2x_1 - x_2 + x_3 \end{pmatrix}$$

$$\alpha_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad \alpha_1^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \Delta[Br_2] \\ \Delta[HBr] \end{pmatrix} = \alpha_2 \alpha_1^{-1} \begin{pmatrix} \Delta[H] \\ \Delta[H_2] \\ \Delta[Br] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \\ -1 & -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta[H] \\ \Delta[H_2] \\ \Delta[Br] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\Delta[H] + \Delta[H_2] - \frac{1}{2}\Delta[Br] \\ -\Delta[H] - 2\Delta[H_2] \end{pmatrix}$$

Можна і інакше обрати ключові речовини.
Наприклад H_2, Br, Br_2.

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \alpha_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} \Delta[\mathrm{H}] = -2\Delta[\mathrm{H}_2] + \Delta[\mathrm{Br}] + 2\Delta[\mathrm{Br}_2] \\ \Delta[\mathrm{HBr}] = -\Delta[\mathrm{Br}] - 2\Delta[\mathrm{Br}_2] \end{cases}$$

Пример 12. В системі протикають три реакції

$$N_2F_4 \to 2NF_2$$

$$NF_2 + ClF_3 \to NF_3 + ClF_2$$

$$NF_2 + ClF_2 \to NF_3 + ClF$$

$$\alpha = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ключові речовини

$$\begin{pmatrix} N_2F_4 \\ NF_2 \\ NF_3 \\ ClF_3 \\ ClF_2 \\ ClF \end{pmatrix}$$

неключові

$$\alpha_1 = \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad \alpha_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Ключові NF_2, NF_3, ClF_3

неключові речовини: N_2F_4, ClF_2, ClF

$$\alpha_2\alpha_1^{-1} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \Delta[N_2F_4] \\ \Delta[ClF_2] \\ \Delta[ClF] \end{pmatrix} = \alpha_2\alpha_1^{-1} \begin{pmatrix} \Delta[NF_2] \\ \Delta[NF_3] \\ \Delta[ClF_3] \end{pmatrix}$$

$$\Delta[N_2F_4] = -\frac{1}{2}\Delta[NF_2] - \frac{1}{2}\Delta[NF_3]$$
$$\Delta[ClF_2] = -\Delta[NF_3] - 2\Delta[ClF_3]$$
$$\Delta[ClF] = \Delta[NF_3] + \Delta[ClF_3]$$

в цій задачі обидві матриці α_1 і α_2 невироджені

$$\Delta[NF_2] = -2\Delta[N_2F_4] - \Delta[ClF_2] - 2\Delta[ClF]$$

$$\Delta[NF_3] = -\Delta[ClF_2] + 2\Delta[ClF]$$

$$\Delta[ClF_3] = -\Delta[ClF_2] - \Delta[ClF]$$

The END

to be continued “Regression”