

ІНФОРМАТИКА І ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ



“ІНФОРМАТИКА І ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ
для хіміків”

Лекція №2

Матриці в описі хімічних реакцій

В. В. Іванов

Кафедра хімічного матеріалознавства

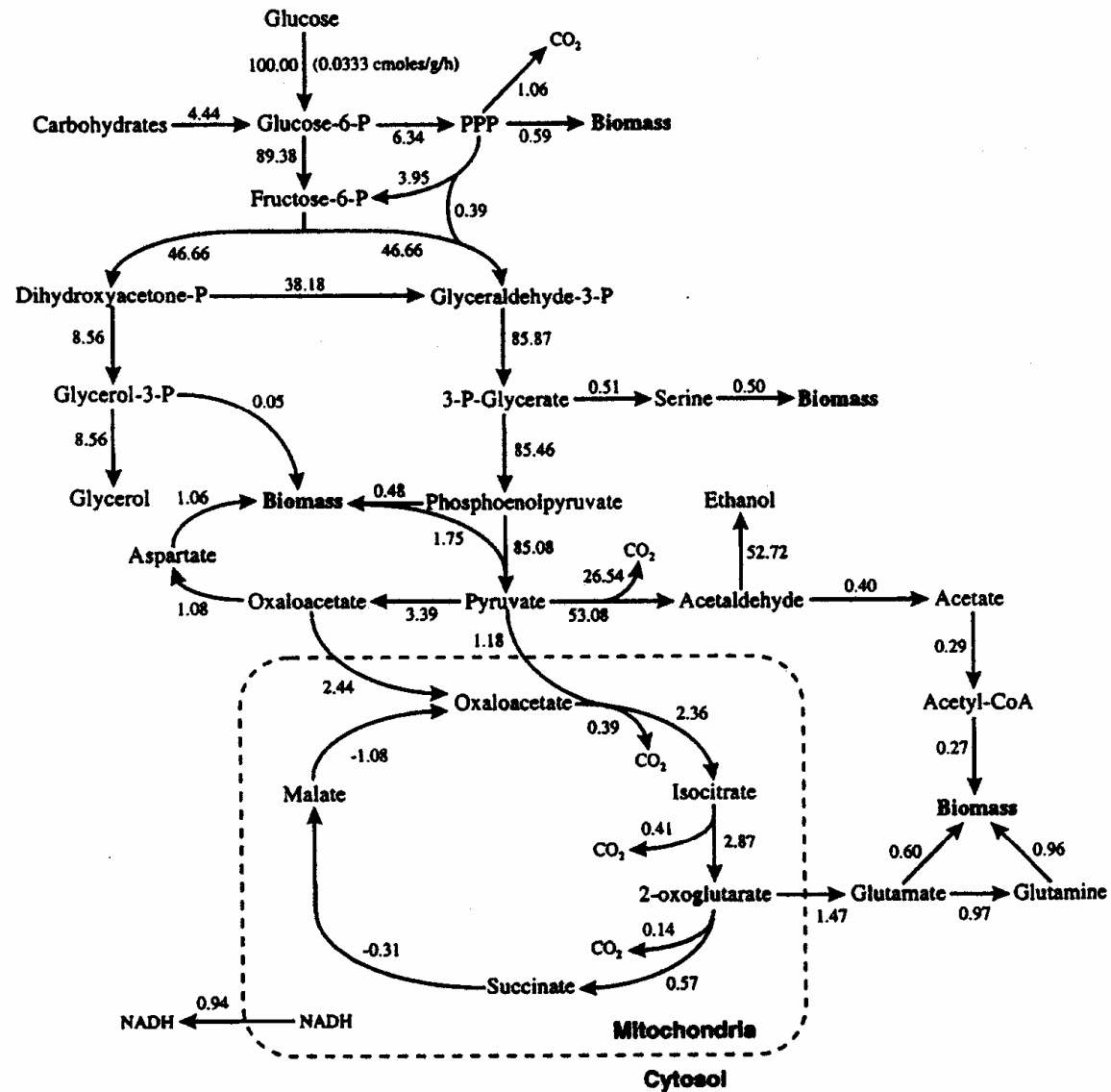
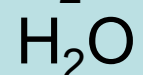
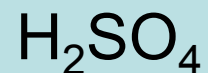
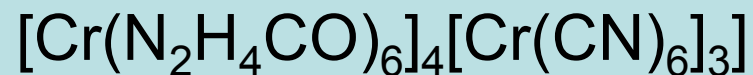


FIGURE 8.1 Fluxes through the different metabolic pathways of *Saccharomyces cerevisiae* at anaerobic growth. The fluxes were calculated using the stoichiometric model of Nissen *et al.* (1997) and measurements of the uptake rates of glucose and ammonia, the production rates of carbon dioxide, acetate, 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

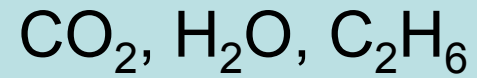
“incredibly challenging” redox system (Stout, 1995)



Питання, що будуть розглянуті

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

Приклад 1


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

$$\text{CO}_2 \equiv 0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + 1 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 \equiv 6 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + 2 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 0 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{H}_2\text{O} \equiv 2 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + 0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 1 \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Матрична форма запису

$$\begin{pmatrix} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 6 & 2 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \cdot \text{H} + 1 \cdot \text{C} + 2 \cdot \text{O} \\ 2 \cdot \text{H} + 0 \cdot \text{C} + 1 \cdot \text{O} \\ 6 \cdot \text{H} + 2 \cdot \text{C} + 0 \cdot \text{O} \end{pmatrix}$$

Атомна матриця



Матрична форма запису (в загальному вигляді)

M сполук, n елементів

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

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

сполука

Атомна матриця

Базис (елементи)

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

- n базисних векторів векторного простору $\{V_1, V_2, \dots, V_n\}$ 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 V_1, V_2, \dots, V_n .

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

Нехай стовпчики атомної матриці нумеруються так:
 $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_m, \beta_{m+1} \dots \beta_n$

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

$$\begin{aligned}\beta_{m+1} &= v_{m+1,1}\beta_1 + v_{m+1,2}\beta_2 + \dots + v_{m+1,m}\beta_m \\ \beta_{m+2} &= v_{m+2,1}\beta_1 + v_{m+2,2}\beta_2 + \dots + v_{m+2,m}\beta_m \\ &\dots \\ \beta_n &= v_{n,1}\beta_1 + v_{n,2}\beta_2 + \dots + v_{n,m}\beta_m\end{aligned}$$

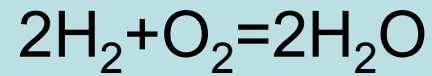
$v_{m+k,l}$ коефіцієнти лінійних комбінацій

$$\beta = \overline{\beta} \nu$$

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

$$A = \beta B = \overline{\beta} \nu B = \overline{\beta} \overline{B}$$

Приклад 2



$$\begin{pmatrix} \text{H}_2 \\ \text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{pmatrix} \longleftrightarrow \begin{array}{l} \text{H}_2 = 2\text{H} \\ \text{O}_2 = 2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} = 2\text{H} + \text{O} \end{array}$$

$$\text{rank}(\beta) = 2$$

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

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

Приклад 3



$$\begin{pmatrix} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix}$$

$$\beta_3 = \frac{1}{2}\beta_1 + 2\beta_2$$

$$\text{rank}(\beta) = 2$$

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

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

$$\begin{pmatrix} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{CO}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \\ 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} + \frac{1}{2}\text{O} \\ \text{C} + 2\text{O} \end{pmatrix}$$

Базисні вектори: $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, CO_2

Опис структури (алкани)

$$\text{H} \rightarrow \text{B}_0 = (1,0,0,0,0),$$

$$\text{C}_1 \rightarrow \text{B}_1 = (0,1,0,0,0),$$

$$\text{C}_2 \rightarrow \text{B}_2 = (0,0,1,0,0),$$

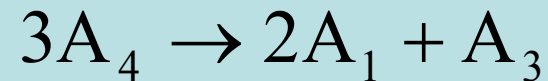
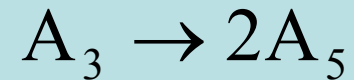
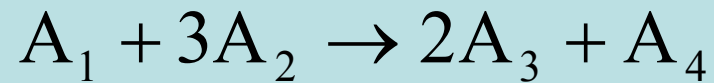
$$\text{C}_3 \rightarrow \text{B}_3 = (0,0,0,1,0),$$

$$\text{C}_4 \rightarrow \text{B}_4 = (0,0,0,0,1).$$

Пропан: C_3H_8 . ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$)

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

Опис рівнянь хімічних реакцій



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

В загальному вигляді

L рівнянь реакцій і M речовин

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

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

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, \dots, A_M утворених набором незалежних m атомних складових B_1, B_2, \dots, B_m (m – ранг атомної матриці). Тоді число “правильних” рівнянь, які звязують речовини A_1, A_2, \dots, 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 ($n \geq m$).

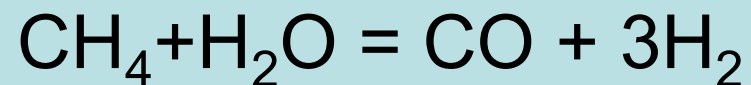
Тоді стехіометрична матриця має розмір $L \times M$ і має ранг який не перевищує $M-m$.

Число незалежних реакцій в системі $M - m$.

$$L = M - m$$

Приклад 4

СИНТЕЗ КОКСОВОГО ГАЗУ:



Скільки лінійно-незалежних реакцій ?

Записати рівняння реакцій

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_4 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix}$$

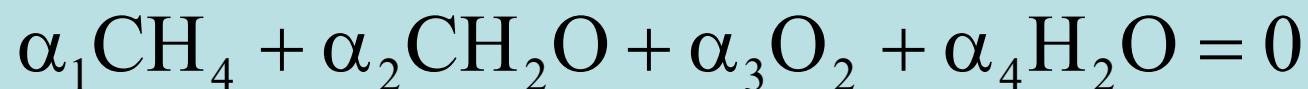
$$\text{rank}(\beta)=3 \quad L=4-3=1 \text{ реакція}$$

Приклад 5

атоми H,C,O. Речовини CH₄, CH₂O, O₂, H₂O. Тоді n=3, M=4.

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_4 \\ \text{CH}_2\text{O} \\ \text{O}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix}$$

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



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

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

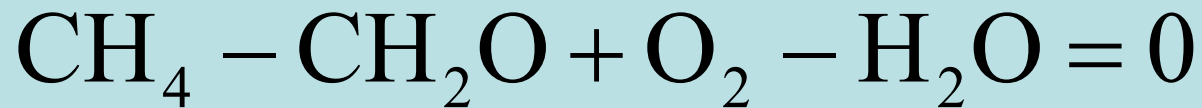
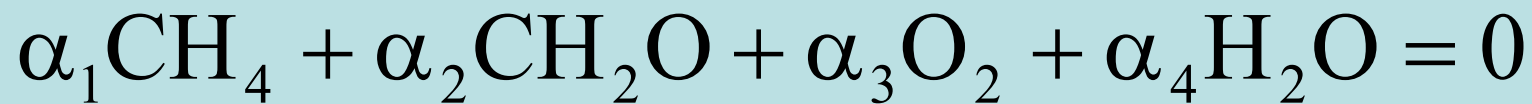
$$\begin{cases} 4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_4 = 0 \\ \alpha_1 + \alpha_2 = 0 \\ \alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 = 0 \end{cases}$$

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

$$\alpha_1 = 1 \quad \begin{cases} \alpha_2 + \alpha_4 = -2 \\ \alpha_2 = -1 \\ \alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \alpha_4 = -1 \\ \alpha_2 = -1 \\ \alpha_3 = 1 \end{cases} \quad 21$$

$$\alpha_1 = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \alpha_4 = -1 \\ \alpha_2 = -1 \\ \alpha_3 = 1 \end{array} \right.$$



Приклад 6

$\text{H}_2, \text{Br}_2, \text{HBr}$

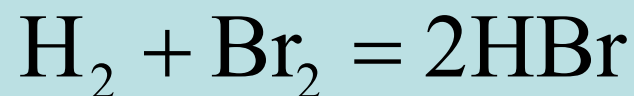
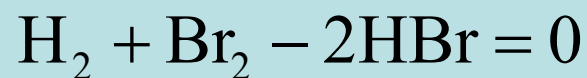
$$\begin{pmatrix} \text{H}_2 \\ \text{Br}_2 \\ \text{HBr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{pmatrix}$$

$3 - 2 = 1$ рівняння

$$\alpha_1 \text{H}_2 + \alpha_2 \text{Br}_2 + \alpha_3 \text{HBr} = 0 \quad (\alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \alpha_3) \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = 0$$

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

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



Приклад 7

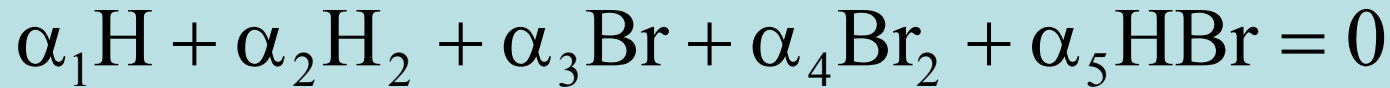
$$\begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{H}_2 \\ \text{Br} \\ \text{Br}_2 \\ \text{HBr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 2 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 2 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{Br} \end{pmatrix}$$

$L=M-m=5-2=3$ рівняння

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

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

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



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

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

	1st	2nd	3rd	
α_1	-2	0	-1	$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 \\ 2\text{Br} \leftrightarrow \text{Br}_2 \\ \text{H} + \text{Br} \leftrightarrow \text{HBr} \end{array} \right.$
α_2	1	0	0	
α_3	0	-2	-1	
α_4	0	1	0	
α_5	0	0	1	

Інший вибір незалежних змінних

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

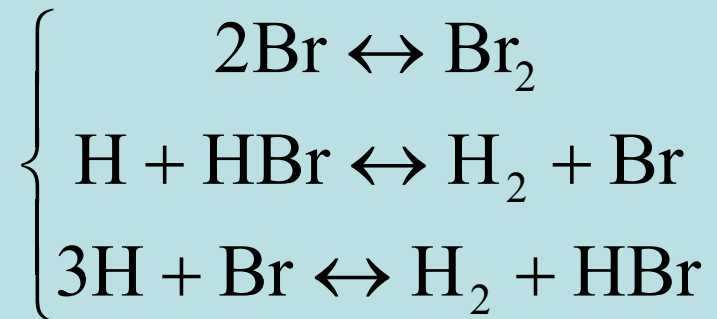
	1st	2nd	3rd
α_1	-2	-1	-1
α_2	1	0	0
α_3	0	-3	1
α_4	0	1	-1
α_5	0	1	1

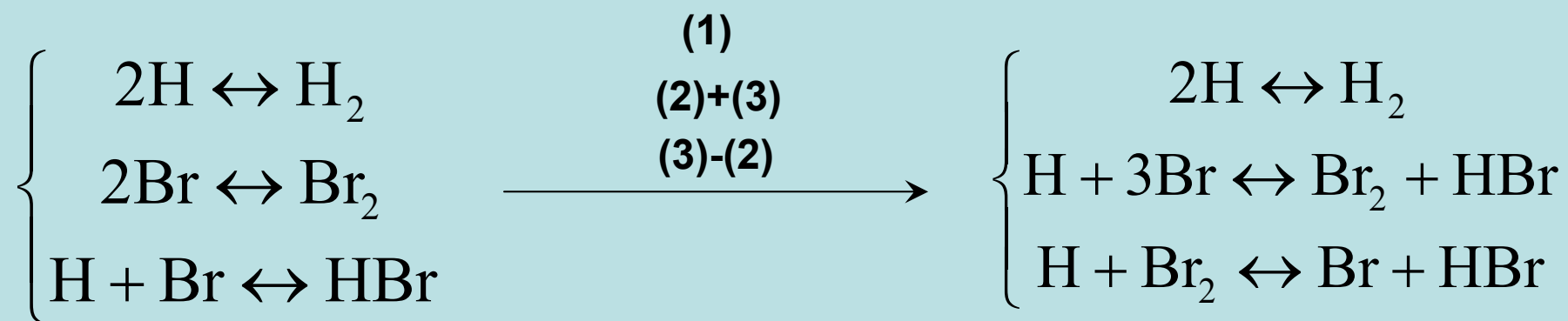
$$\left\{ \begin{array}{l} 2\text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 \\ \text{H} + 3\text{Br} \leftrightarrow \text{Br}_2 + \text{HBr} \\ \text{H} + \text{Br}_2 \leftrightarrow \text{Br} + \text{HBr} \end{array} \right.$$

Ще один вибір незалежних змінних

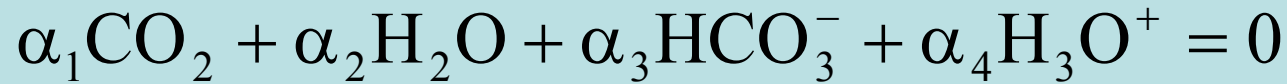
$$1 \text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 0 \\ \alpha_4 = 1 \\ \alpha_5 = 0 \end{pmatrix}, 2 \text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 1 \\ \alpha_4 = 0 \\ \alpha_5 = -1 \end{pmatrix} 3 \text{ eq} = \begin{pmatrix} \alpha_2 = 1 \\ \alpha_4 = 0 \\ \alpha_5 = 1 \end{pmatrix}$$

	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





Приклад 8

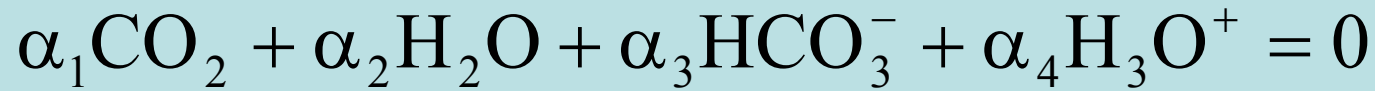


$$\begin{pmatrix} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{HCO}_3^- \\ \text{H}_3\text{O}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 3 & -1 \\ 3 & 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \\ +1 \end{pmatrix}$$

$$\text{Rank}(\beta)=3$$

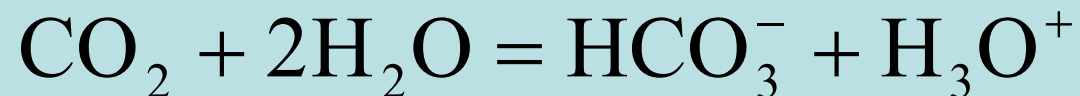
$$\begin{pmatrix} \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{HCO}_3^- \\ \text{H}_3\text{O}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{CO}_2 \\ \text{H}^+ \\ \text{HO}^- \end{pmatrix}$$

$$L=4-3=1 \text{ рівняння}$$

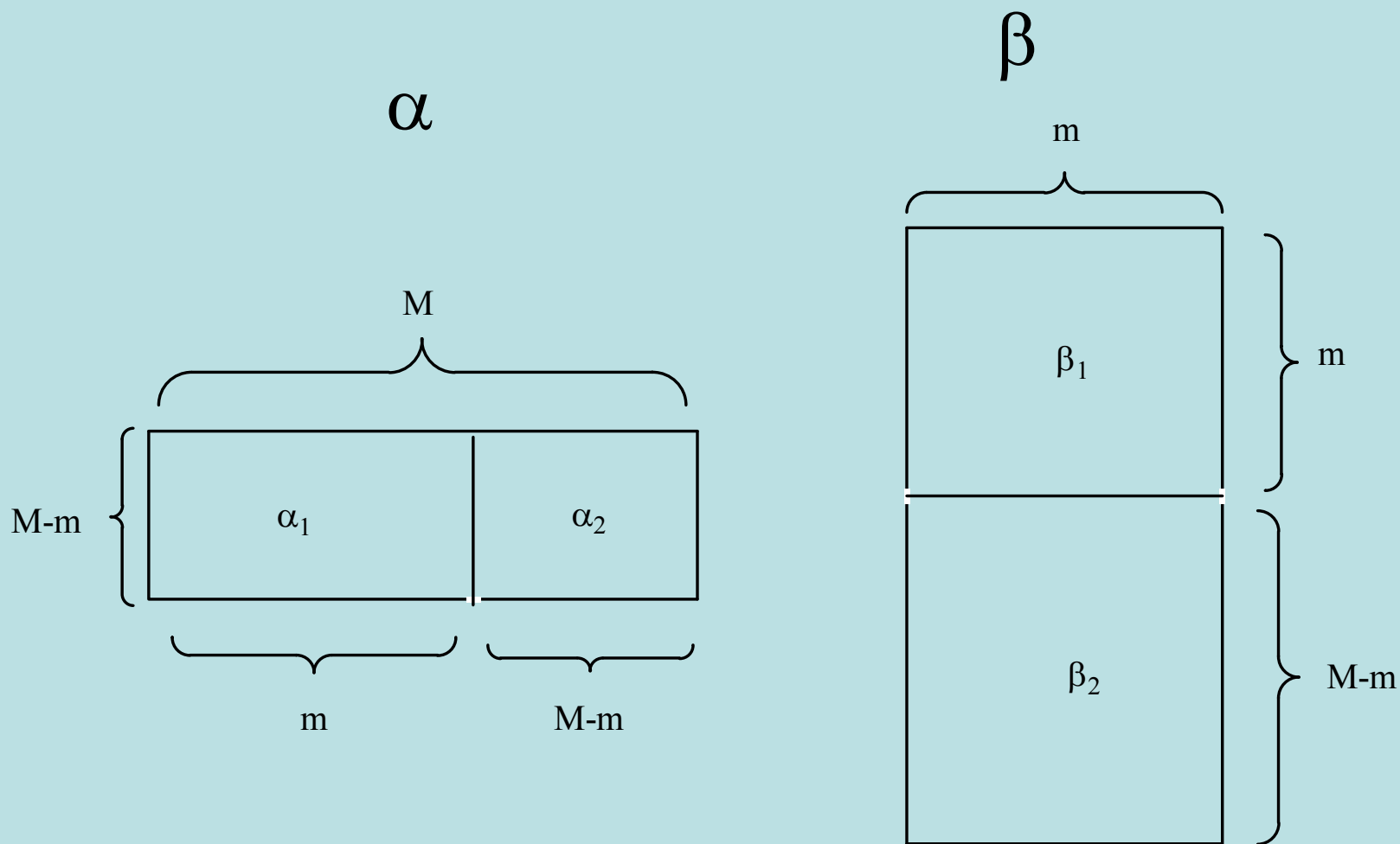


$$(\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} = 0 \quad \begin{cases} \alpha_1 + \alpha_3 = 0 \\ \alpha_2 + 2\alpha_4 = 0 \\ \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0 \end{cases}$$

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



Структура стехіометричної і атомної матриці



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

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 $\alpha_2=1$

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

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

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 H₂ в присутності CO₂ і H₂O.

$$\begin{pmatrix} \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix}$$

$$\text{rank}(\beta) = 3 \quad L = 5 - 3 = 2$$

$$\begin{pmatrix} \text{H}_2 \\ \text{CO} \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{CH}_3\text{OH} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \\ 4 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{H} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{pmatrix}$$

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

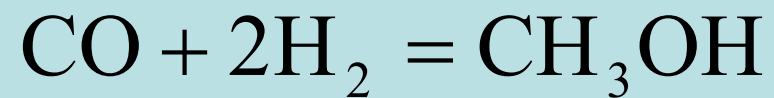
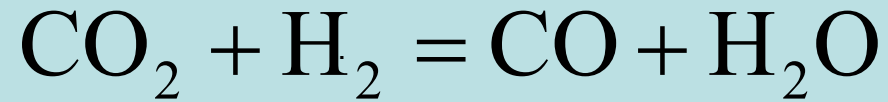
$$\det \beta_1 = 2(2 - 1) = 2$$

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

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

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

$$\alpha = \begin{array}{ccccc} & \text{H}_2 & \text{CO} & \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{CH}_3\text{OH} \\ \left| \begin{array}{ccc|cc} -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ -2 & -1 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right. \end{array}$$



**The amount of substance during the reaction.
Material balance equation**



$$A_1 - A_2 = 0$$

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

X-повнота реакції



$$2A_1 - A_2 = 0$$

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

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

$$\vec{N} = |N_1, N_2, \dots, N_M|$$

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

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

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

Z реакцій

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

M сполук

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

.....

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

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

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

У матриці α можна виділити лінійно незалежні стехіометричні рівняння

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

Матриця G називається матрицею перетворення

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

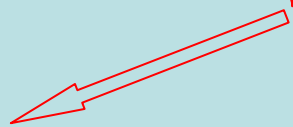
$\tilde{\alpha}^+$ помножую зліва

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

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

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

$$\underbrace{(\tilde{\alpha}^+ \tilde{\alpha})^{-1} \tilde{\alpha}^+}_{\text{red bracket}} \alpha = G$$



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

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

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

Модифікована повнота

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

$$\Delta \vec{N}_K$$

$$\Delta \vec{N}_H$$

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

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

α_1 Невироджена матриця

α_2 Решта (Виражається як лінійна комбінація строк матриці α_1)

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

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

$$\Delta N_H - \alpha_2 \alpha_1^{-1} \Delta N_K = 0$$

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

$$\Theta = \begin{pmatrix} -\alpha_2 \alpha_1^{-1} & \mathbf{I} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_K \\ N_H \end{pmatrix}$$

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:



По стовпчикам

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

Ліва обернена матриця

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

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

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

$$\tilde{\mathbf{x}} = \mathbf{G}\mathbf{x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \mathbf{x}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 \end{pmatrix}$$

$$\vec{\mathbf{N}} - \vec{\mathbf{N}}(0) = \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{N}_1 \\ \Delta \mathbf{N}_2 \\ \Delta \mathbf{N}_3 \end{pmatrix} = \tilde{\boldsymbol{\alpha}} \mathbf{G}\mathbf{x} = \tilde{\boldsymbol{\alpha}} \tilde{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_3 \\ \mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 \\ \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 \end{pmatrix}$$

Оскільки ранг стехіометричної матриці дорівнює двом

$$\boldsymbol{\alpha}_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\alpha}_1^{-1} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{\alpha}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\Delta \mathbf{N}_3 = \boldsymbol{\alpha}_2 \boldsymbol{\alpha}_1^{-1} \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{N}_1 \\ \Delta \mathbf{N}_2 \end{pmatrix} \quad \Delta \mathbf{N}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{N}_1 \\ \Delta \mathbf{N}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta \mathbf{N}_1 \\ \Delta \mathbf{N}_2 \end{pmatrix} = -\Delta \mathbf{N}_1 - \Delta \mathbf{N}_2$$

Приклад 11. п'ять реакцій:



$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 & 1 & -2 \\ -1 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H}_2 \\ \text{Br} \\ \text{Br}_2 \\ \text{HBr} \end{matrix}$$

5 речовин і 5 реакцій

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

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

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

$$\begin{pmatrix} \Delta[\text{H}] \\ \Delta[\text{H}_2] \\ \Delta[\text{Br}] \end{pmatrix} = \alpha_1 \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \mathbf{x}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \\ 2 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \\ \mathbf{x}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_3 \\ -\mathbf{x}_2 \\ 2\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2 + \mathbf{x}_3 \end{pmatrix}$$

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

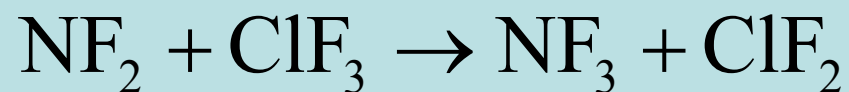
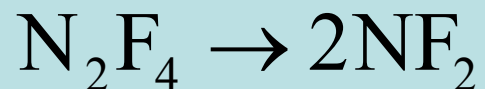
$$\begin{pmatrix} \Delta[\text{Br}_2] \\ \Delta[\text{HBr}] \end{pmatrix} = \alpha_2 \alpha_1^{-1} \begin{pmatrix} \Delta[\text{H}] \\ \Delta[\text{H}_2] \\ \Delta[\text{Br}] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & -\frac{1}{2} \\ -1 & -2 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta[\text{H}] \\ \Delta[\text{H}_2] \\ \Delta[\text{Br}] \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \Delta[\text{H}] + \Delta[\text{H}_2] - \frac{1}{2} \Delta[\text{Br}] \\ -\Delta[\text{H}] - 2\Delta[\text{H}_2] \end{pmatrix}$$

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

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

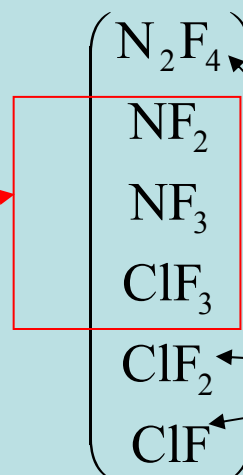
$$\begin{cases} \Delta[\text{H}] = -2\Delta[\text{H}_2] + \Delta[\text{Br}] + 2\Delta[\text{Br}_2] \\ \Delta[\text{HBr}] = -\Delta[\text{Br}] - 2\Delta[\text{Br}_2] \end{cases}$$

Пример 12. В системі протікають три реакції



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

Ключові
речовини



неключові

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

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

Ключові $\text{NF}_2, \text{NF}_3, \text{ClF}_3$

неключові речовини: $\text{N}_2\text{F}_4, \text{ClF}_2, \text{ClF}$

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

$$\begin{pmatrix} \Delta[\text{N}_2\text{F}_4] \\ \Delta[\text{ClF}_2] \\ \Delta[\text{ClF}] \end{pmatrix} = \alpha_2 \alpha_1^{-1} \begin{pmatrix} \Delta[\text{NF}_2] \\ \Delta[\text{NF}_3] \\ \Delta[\text{ClF}_3] \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} \Delta[\text{N}_2\text{F}_4] &= -\frac{1}{2} \Delta[\text{NF}_2] - \frac{1}{2} \Delta[\text{NF}_3] \\ \Delta[\text{ClF}_2] &= -\Delta[\text{NF}_3] - 2\Delta[\text{ClF}_3] \\ \Delta[\text{ClF}] &= \Delta[\text{NF}_3] + \Delta[\text{ClF}_3] \end{aligned}$$

в цій задачі обидві матриці α_1 і α_2 невироджені

$$\Delta[\text{NF}_2] = -2\Delta[\text{N}_2\text{F}_4] - \Delta[\text{ClF}_2] - 2\Delta[\text{ClF}]$$

$$\Delta[\text{NF}_3] = -\Delta[\text{ClF}_2] + 2\Delta[\text{ClF}]$$

$$\Delta[\text{ClF}_3] = -\Delta[\text{ClF}_2] - \Delta[\text{ClF}]$$

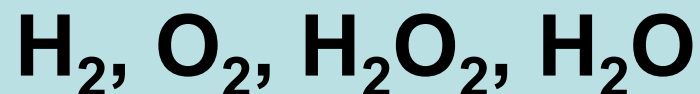
Посилання

1. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г., Методы линейной алгебры в физической химии. – М.: из-во московского университета.– 1976. – 360с.
2. Скатецкий В.Г., Математические модели физико-химических процессов
3. Неділько С.А. Математичні методи в хімії

The END

Тест

В реакционной смеси содержатся следующие компоненты:



- Каково число линейно-независимых уравнений ?
- Найдите эти уравнения.
- Сколько ключевых веществ в этой задаче ?
- Найдите связь между концентрациями ключевых и неключевых веществ.