

Matematika III

Stechiometrie – stručný matematický úvod

Miroslava Dubcová, Drahoslava Janovská, Daniel Turzík

Ústav matematiky

Přednášky LS 2015-2016

Obsah

- 1 Stechiometrická síťová analýza**
 - Stechiometrická síťová analýza
 - Zápis chemické reakce
 - Stechiometrická matice

- 2 Evoluce systému**

Stechiometrická síťová analýza umožňuje jednotný přístup modelování pro jakoukoliv síť. To platí pro všechny fyzické systémy, kde dynamické proměnné (například chemické koncentrace, populace druhů v ekologii, komodity v ekonomii, atd.) splňují soustavu lineárních omezení zvaných **stechiometrie**.

Chemický systém je

- **množina reakčních stehiometrií**, které specifikují počet molekul produkovaných a spotřebovaných v každé chemické reakci, a
- vektorová funkce $v_j(x)$ pro každou reakci, tzv. **rychlost reakce**. **Reakční rychlost** je definována jako množství chemické sloučeniny, které vznikne nebo zanikne (v molech nebo jednotkách hmotnosti) v jednotce objemu za jednotku času. Rychlost reakce závisí na **koncentraci** chemické látky x . Je také funkcí některých rychlostních konstant, které lze někdy zjistit pouze experimentálně.

Stechiometrie a rychlosti reakcí plně definují soustavu diferenciálních rovnic, kterou lze řešit numericky.

Chemická síť je množina (na parametru závislých) chemických systémů.

Zápis chemické reakce

Chemická reakce je proces vedoucí za vhodných podmínek ke změně chemické struktury chemických látek. Látky, které do reakce vstupují nazýváme **reaktanty**, látky z reakce vystupující jsou **produkty**. Při tomto procesu dochází k zániku a vzniku chemických vazeb. Chemické reakce popisujeme pomocí chemických rovnic.

Jak mezi sebou souvisí množství reaktantů a produktů?

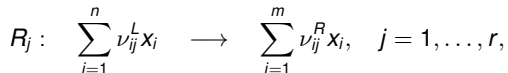
Zákon zachování hmotnosti \Rightarrow **součet hmotností reaktantů se rovná součtu hmotností produktů** (počty atomů určitého druhu jsou na obou stranách rovnice stejné). Počet molekul reaktantů a produktů (počet mol) udávají **stechiometrické koeficienty**.

V systémech s chemickou reakcí platí dohoda o znaménkách:
Stechiometrické koeficienty

- reaktantů ... znaménko $-$
- produktů ... znaménko $+$

Stechiometrická matice

Mějme m chemických látek, které se účastní r reakcí, takových, že alespoň n látek vstupuje alespoň do jedné reakce, $n \leq m$, pak lze elementární chemickou reakci zapsat ve tvaru



kde $\nu_{ij}^L, \nu_{ij}^R \in \mathbb{N}$ jsou levé a pravé stechiometrické koeficienty látky x_i v reakci R_j . Prvních n látek jsou reaktanty nebo meziproducty, zbývajících $m - n$ jsou producty. Přepišme tuto rovnici jako

$$R_j : \sum_{i=1}^n (\nu_{ij}^R - \nu_{ij}^L) x_i = 0$$

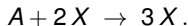
a označme

$$\nu_{ij} = \nu_{ij}^R - \nu_{ij}^L, \quad \nu_{ij} \in \mathbb{Z}.$$

Dostaneme matici koeficientů

$$\nu = (\nu_{ij}), \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, r. \quad (1)$$

Matice $\nu \in \mathbb{Z}^{n \times r}$ se nazývá **stechiometrická matice**.

Příklad Elementární chemická reakce

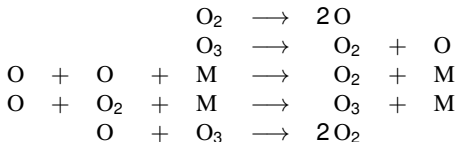
Pak stechiometrická matice $\underline{\nu} = \left. \begin{array}{cc} \underbrace{\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}}_{\text{sloupec reakce}} & \dots \begin{array}{l} A \\ X \end{array} \right\} \text{ chemické složky ,}$

Jak zjistit **lineárně nezávislé reakce v systému ?**

Počet lineárně nezávislých chemických reakcí v systému je roven hodnoti $h(\underline{\nu}^T)$ stechiometrické matice $\underline{\nu}^T$.

Ukažme si na příkladu.

Příklad Zjistěte hodnotu stechiometrické matice a najděte lineárně nezávislé chemické reakce v systému



Řešení Sestavíme matici $\underline{\nu}$:

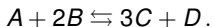
	1.r	2.r	3.r	4.r	5.r
O	2	1	-2	-1	-1
O ₂	-1	1	1	-1	2
O ₃	0	-1	0	1	-1
M	0	0	0	0	0

Zde zase máme složky v řádcích, reakce ve sloupcích. Počítejme hodnotu matice $\underline{\nu}^T$ (reakce v řádcích, složky ve sloupcích).

$$\underline{\nu}^T = \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & -1 & 0 \\ -2 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 \\ 0 & -3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 2 \\ 0 & 3 & -2 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 2 & -1 & 0 \\ 0 & -3 & 2 \end{bmatrix}$$

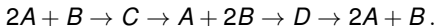
Tedy hodnota stechiometrické matice je 2, lineárně nezávislé jsou reakce 1 a 2 nebo 1 a 4 nebo 1 a 5.

V systému reakcí vystupují tři nezávislé složky O, O₂ a O₃ (sloupce) ve dvou nezávislých reakcích (řádky).

Příklad Reversibilní reakce

Stechiometrická matice

$$\underline{\nu} = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -2 & 2 \\ 3 & -3 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}.$$

Příklad Posloupnost chemických reakcí

Stechiometrická matice

$$\underline{\nu} = \begin{bmatrix} -2 & 1 & -1 & 2 \\ -1 & 2 & -2 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix}$$

Evoluce systému

Uvažujme obecný nelineární dynamický systém: n složek, m chemických reakcí

$$\dot{\mathbf{x}} = \underline{\nu} \cdot \mathbf{v}(\mathbf{x}) \quad \dots \text{rovnice evoluce systému,}$$

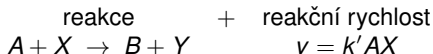
kde $\underline{\nu} \in \mathbb{R}^{n \times r}$, $\nu_{ij} = \nu_{ij}^R - \nu_{ij}^L$, $\mathbf{v}(\mathbf{x}) \dots$ vektor reakčních rychlostí,

$$\underbrace{v_j(\mathbf{x}) = k_j \cdot \prod_{i=1}^n x_i^{\nu_{ij}^k}}_{\text{mocninná kinetika}}, \quad \nu_{ij}^k \dots \text{reakční řády pro elementární reakce}$$

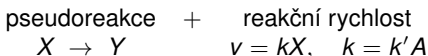
Poznámka Chemické složky lze rozdělit na **interní a externí**. Koncentrace interních složek se s časem mění, jsou to dynamické proměnné. Koncentrace externích složek zůstává téměř konstantní během celé reakce, nejsou to dynamické proměnné. To nám dovoluje vynechat externí složky z reakcí a **uvažovat pouze pseudoreakce mezi interními složkami**.

Pseudoreakce

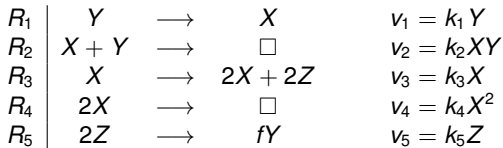
Necht A, B jsou externí složky, X, Y interní. Pak místo reakce a reakční rychlosti



uvažujeme pseudoreakci a odpovídající reakční rychlost



Příklad Oregonátor popisují následující pseudoreakce a reakční rychlosti:



Symbol \square značí, že po vynechání externích složek je jedna strana pseudoreakce "prázdná".

Označme

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = (v_1, v_2, \dots, v_5)^T, \quad \mathbf{x} = (X, Y, Z)^T, \quad \mathbf{k} = (k_1, k_2, k_3, k_4, k_5)^T.$$

Pak stechiometrická matice a časový vývoj koncentrace \mathbf{x} je

$$\underline{\nu} = \begin{pmatrix} R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 \\ 1 & -1 & 1 & -2 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 2 & 0 & -2 \end{pmatrix} \begin{matrix} X \\ Y \\ Z \end{matrix}, \quad \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \underline{\nu} \mathbf{v}(\mathbf{k}, \mathbf{x})$$

Pro stacionární stavy systému pak máme

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = f(\mathbf{x}) := \underline{\nu} \mathbf{v}(\mathbf{x}) = 0.$$