Matematika III
Stechiometrie – stručný matematický úvod

Miroslava Dubcová, Drahoslava Janovská, Daniel Turzík

Ústav matematiky

Přednášky LS 2015-2016

Obsah

Stechiometrická sítová analýza umožňuje jednotný přístup modelování pro jakoukoliv sít. 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 stechiometrií, 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 sít 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 znaméncích:
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

$$R_j : \quad \sum_{i=1}^{n} \nu_{ij}^{L} x_i \quad \longrightarrow \quad \sum_{i=1}^{m} \nu_{ij}^{R} x_i, \quad j = 1, \ldots, r,$$

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 meziprodukty, zbývajících $m - n$ jsou produkty. Přepišme tuto rovnici jako

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

a označme

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

Dostaneme matici koeficientů

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

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

Příklad Elementární chemická reakce

$$A + 2\,X \rightarrow 3\,X\,.$$

Pak stechiometrická matice $\underline{\nu} = \underbrace{\begin{bmatrix} -1 \\ 1 \end{bmatrix}}_{\text{sloupec reakce}} \begin{matrix} \ldots A \\ \ldots X \end{matrix} \Big\}$ chemické složky ,

Jak zjistit lineárně nezávislé reakce v systému ?

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

Ukažme si na příkladu.

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

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & & & \mathrm{O_2} & \longrightarrow & 2\,\mathrm{O} & & \\
 & & & & \mathrm{O_3} & \longrightarrow & \mathrm{O_2} & + & \mathrm{O} \\
\mathrm{O} & + & \mathrm{O} & + & \mathrm{M} & \longrightarrow & \mathrm{O_2} & + & \mathrm{M} \\
\mathrm{O} & + & \mathrm{O_2} & + & \mathrm{M} & \longrightarrow & \mathrm{O_3} & + & \mathrm{M} \\
 & & \mathrm{O} & + & \mathrm{O_3} & \longrightarrow & 2\,\mathrm{O_2} & &
\end{array}$$

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 hodnost matice $\underline{\nu}^{\mathrm{T}}$ (reakce v řádcích, složky ve sloupcích).

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

Tedy hodnost 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, O_2 a O_3 (sloupce) ve dvou nezávislých reakcích (řádky).

Příklad Reversibilní reakce

$$A + 2B \leftrightarrows 3C + D\,.$$

Stechiometrická matice

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

Příklad Posloupnost chemických reakcí

$$2A + B \to C \to A + 2B \to D \to 2A + B\,.$$

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

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

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

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

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

$$\begin{array}{ccc} \text{reakce} & + & \text{reakční rychlost} \\ A+X \rightarrow B+Y & & v = k'AX \end{array}$$

uvažujeme pseudoreakci a odpovídající reakční rychlost

$$\begin{array}{ccc} \text{pseudoreakce} & + & \text{reakční rychlost} \\ X \rightarrow Y & & v = kX, \quad k = k'A \end{array}$$

Příklad Oregonátor popisují následující pseudoreakce a reakční rychlosti:

$$\begin{array}{c|cccc} R_1 & Y & \longrightarrow & X & v_1 = k_1 Y \\ R_2 & X+Y & \longrightarrow & \square & v_2 = k_2 XY \\ R_3 & X & \longrightarrow & 2X+2Z & v_3 = k_3 X \\ R_4 & 2X & \longrightarrow & \square & v_4 = k_4 X^2 \\ R_5 & 2Z & \longrightarrow & fY & v_5 = k_5 Z \end{array}$$

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

Označme

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

Pak stechiometrická matice a časový vývoj koncentrace **x** je

$$\underline{\nu} = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} R_1 & R_2 & R_3 & R_4 & R_5 \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 & -2 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & f \\ 0 & 0 & 2 & 0 & -2 \end{pmatrix} \end{array} \begin{array}{c} \\ X \\ Y \\ Z \end{array}, \qquad \frac{\mathrm{d}\mathbf{x}}{\mathrm{d}\,t} = \underline{\nu}\,\mathbf{v}(\mathbf{k},\mathbf{x})$$

Pro stacionární stavy systému pak máme

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