GORAN S. TADIĆ
BRANKO B. PEJOVIĆ
MILADIN J. GLIGORIĆ
VLADAN M. MIĆIĆ

Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Karakaj, Zvornik, Bosna i Hercegovina

STRUČNI RAD

512.64:517.912:519.6:54

ODREĐIVANJE STEHIOMETRIJSKIH KOEFICIJENATA U HEMIJSKIM JEDNAČINAMA PRIMENOM MATRIČNOG RAČUNA

U radu je formirana matrica u obliku baze koristeći sve hemijske elemenate koji učestvuju u hemijskoj reakciji. Zatim su određene matrice svih hemijskih jedinjenja na osnovu numeričkih indeksa uz simbole elemenata. Postavljena je glavna matrična jednačina čija rešenja predstavljaju nepoznate stehiometrijske koeficijente. Dat je novi pristup tabelarnog rešavanja problema koji ima prednosti u pogledu jednostavnosti i preglednosti.

Tok odvijanja neke hemijske reakcije ili procesa prikazuje se pomoću hemijskih jednačina koje se sastoje iz hemijskih simbola i formula. Na levoj strani hemijske jednačine pišu se supstance koje međusobno reaguju (reaktanti) a sa desne supstance koje nastaju u reakciji (proizvodi). Pri sastavljanju hemijske jednačine moraju se poštovati osnovni hemijski zakoni a pre svega: zakon o neuništivosti materije i zakon o održanju mase.

Analizom supstanci koje učestvuju u hemijskoj reakciji i broja atoma na levoj i desnoj strani, može se zaključiti da li je jednačina ispravno napisana. Hemijska jednačina služi za razna kvantitativna izračunavanja, pri čemu je potrebno znati reaktante i produkte hemijske reakcije, a ista mora biti stehiometrijski uravnotežena. Za uravnoteženje jednačine najčešće se koriste metode elektronskog bilansa [1].

Treba napomenuti da se ponekad prethodni problem može rešiti i metodom višedimenzionih vektorskih prostora, što zahteva dobro poznavanje vektorske algebre [2–4]. U radu, za određivanje stehiometrijskih koeficijenata, biće predložena matrična metoda [5], pri čemu je dat drugačiji pristup problemu od dosadašnjeg [6,7], kao i sopstvena interpretacija rešavanja istog.

RAZVOJ OPŠTEG MODELA ZA REŠAVANJE PROBLEMA

Model za određivanje stehiometrijskih koeficijenata na matematičkom principu, biće prikazan na dva karakteristična primera. U prvom primeru iz neorganske hemije [8]:

$$\begin{aligned} &NaCl + KMnO_4 + H_2SO_4 = Cl_2 + MnSO_4 + \\ &+ K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O \end{aligned} \qquad (1)$$

mogu se odrediti koeficijenti α_i i β_i tako da se pojavljuje jednak broj atoma svakog elementa na obe strane jednačine:

$$\begin{aligned} &a_1\,NaCl + \alpha_2\,KMnO_4 + \alpha_3\,H_2SO_4 = \\ &= \beta_1\,Cl_2 + \beta_2\,MnSO_4 + \beta_3\,K_2SO_4 + \\ &+ \beta_4\,Na_2SO_4 + \beta_5\,H_2O \end{aligned} \qquad (2)$$

Prema redosledu pojavljivanja elemenata u hemijskoj reakciji uvodi se matrica u obliku baze:

$$\mathbf{B} = \left\Vert \begin{array}{c} Na \\ Cl \\ K \\ Mn \\ O \\ H \\ S \end{array} \right\Vert \qquad (3)$$

Očigledno da je matrica **B** dimenzija nx1 (matrica kolona), i u njoj su zastupljeni svi hemijski elementi iz zadate reakcije.

Hemijska jedinjenja u zadatoj reakciji mogu se označiti prema redosledu pojavljivanja kao:

$$\begin{array}{llll} NaCl & \mathbf{R}_1 & Cl_2 & \mathbf{P}_1 \\ KMnO_4 & \mathbf{R}_2 & MnSO_4 & \mathbf{P}_2 \\ H_2S\,O_4 & \mathbf{R}_3 & K_2SO_4 & \mathbf{P}_3 \\ & & Na_2SO_4 & \mathbf{P}_4 \\ & & H_2O & \mathbf{P}_5 \end{array} \qquad (4)$$

Pri ovome, $\mathbf{R}_i$ i $\mathbf{P}_i$ predstavljaju matrice pojedinih jedinjenja koja učestvuju u reakciji, reaktante i proizvode, respektivno:

Adresa autora: G.S. Tadić, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Karakaj, 75400 Zvornik, Bosna i Hercegovina
E–mail: gtadic@ptt.yu
Rad primljen: Decembar 08, 2006.
Rad prihvaćen: Januar 22, 2007.

$$\mathbf{R}_1 = \begin{Vmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} \quad \mathbf{R}_2 = \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 4 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} \quad \mathbf{R}_3 = \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 1 \end{Vmatrix} \tag{5}$$

$$\mathbf{P}_1 = \begin{Vmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} \quad \mathbf{P}_2 = \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 4 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix} \quad \mathbf{P}_3 = \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix} \tag{6}$$

$$\mathbf{P}_4 = \begin{Vmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 4 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix} \quad \mathbf{P}_5 = \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 0 \end{Vmatrix} \tag{6}$$

Očigledno, matrice $\mathbf{R}_i$ i $\mathbf{P}_i$ su takođe dimenzija nx1, i dobijaju se prema matrici **B** tako što se uzimaju u obzir numerički indeksi uz simbole elemenata odnosno njihovi brojevi atoma, prema istom redosledu, odnosno njihov položaj i mesto u koloni moraju biti isti. Može se zapaziti da ako je poznata matrica **B**, svako jedinjenje može biti jednoznačno prikazano preko matrica $\mathbf{R}_i$ i $\mathbf{P}_i$.

Uzimajući u obzir nepoznate koeficijente i matrice jedinjenja prema (4), reakcija (2) postaje:

$$a_1\,\mathbf{R}_1 + \alpha_2\,\mathbf{R}_2 + \alpha_3\,\mathbf{R}_3 = \beta_1\,\mathbf{P}_1 + \beta_2\,\mathbf{P}_2 + \beta_3\,\mathbf{P}_3 + \beta_4\,\mathbf{P}_4 + \beta_5\,\mathbf{P}_5 \tag{7}$$

odnosno prema (5) i (6) dobija se glavna matrična jednačina:

$$\alpha_1 \cdot \begin{Vmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} + \alpha_2 \cdot \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 4 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} + \alpha_3 \cdot \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 4 \\ 2 \\ 1 \end{Vmatrix} + \beta_1 \cdot \begin{Vmatrix} 0 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix}$$

$$+ \beta_2 \cdot \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 4 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix} + \beta_3 \cdot \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \\ 4 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix} + \beta_4 \cdot \begin{Vmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 4 \\ 0 \\ 1 \end{Vmatrix} + \beta_5 \cdot \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 2 \\ 0 \end{Vmatrix} \tag{8}$$

Prema pravilu množenja matrica konstantom biće:

$$\begin{Vmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ \alpha_2 \\ \alpha_2 \\ 4\alpha_2 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 4\alpha_3 \\ 2\alpha_3 \\ \alpha_3 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 \\ 2\beta_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{Vmatrix} +$$

$$+ \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \beta_2 \\ 4\beta_2 \\ 0 \\ \beta_2 \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 2\beta_3 \\ 0 \\ 4\beta_3 \\ 0 \\ \beta_3 \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} 2\beta_4 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 4\beta_4 \\ 0 \\ \beta_4 \end{Vmatrix} + \begin{Vmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \beta_5 \\ 2\beta_5 \\ 0 \end{Vmatrix} \tag{9}$$

Koristeći pravilo sabiranja matrica dobija se:

$$\begin{Vmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_2 \\ 4\alpha_2 + 4\alpha_3 \\ 2\alpha_3 \\ \alpha_3 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 2\beta_4 \\ 2\beta_1 \\ 2\beta_3 \\ \beta_2 \\ 4\beta_2 + 4\beta_3 + 4\beta_4 + \beta_5 \\ 2\beta_5 \\ \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 \end{Vmatrix} \tag{10}$$

Matrice (10) biće jednake ako su im jednaki odgovarajući članovi:

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 2\beta_4 \\ \alpha_1 &= 2\beta_1 \\ \alpha_2 &= 2\beta_3 \\ \alpha_2 &= \beta_2 \\ 4\alpha_2 + 4\alpha_3 &= 4\beta_2 + 4\beta_3 + 4\beta_4 + \beta_5 \\ 2\alpha_3 &= 2\beta_5 \\ \alpha_3 &= \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 \end{aligned} \tag{11}$$

Dobijeni sistem od sedam jednačina sa osam nepoznatih, u prvom približenju može se jednostavno rešiti zadavanjem $\alpha_1 = 1$ i primenom metode zamene:

$$\alpha_1 = 1;\ \alpha_2 = \frac{1}{5};\ \alpha_3 = \frac{4}{5};\ \beta_1 = \frac{1}{2};\ \beta_2 = \frac{1}{5};$$

$$\beta_3 = \frac{1}{10};\ \beta_4 = \frac{1}{2};\ \beta_5 = \frac{4}{5} \tag{12}$$

Množenjem rešenja (12) sa najmanjim zajedničkim sadržaocem, NZS (2,5,10) = 10, dolazi se do najmanjeg celobrojnog rešenja sistema koje glasi:

$$a_1 = 10;\ \alpha_2 = 2;\ \alpha_3 = 8;\ \beta_1 = 5;\ \beta_2 = 2;\ \beta_3 = 1;\ \beta_4 = 5;\ \beta_5 = 8 \tag{13}$$

i ona predstavljaju stehiometrijske koeficijente polazne jednačine (1) odnosno (2):

$$10\ NaCl + 2\ KMnO_4 + 8\ H_2SO_4 = 5\ Cl_2 + 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\ Na_2SO_4 + 8\ H_2O \tag{14}$$

Tabela 1. Tabelarni prikaz modela za rešavanje primera iz hemije
Table 1. Tabular presentation of the model for solving a chemistry example

Red. br.	Matrica baza	Matrica reaktanata			Matrica proizvoda				
		NaCl	$KMnO_4$	H_2SO_4	Cl_2	$MnSO_4$	K_2SO_4	Na_2SO_4	H_2O
1	Na	1	0	0	0	0	0	2	0
2	Cl	1	0	0	2	0	0	0	0
3	K	0	1	0	0	0	2	0	0
4	Mn	0	1	0	0	1	0	0	0
5	O	0	4	4	0	4	4	4	1
6	H	0	0	2	0	0	0	0	2
7	S	0	0	1	0	1	1	1	0
Koeficijenti		α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
Dimenzije matrice baze i matrice jedinjenja: 7x1									

Tabela 2. Numeričke vrednosti stehiometrijskih koeficijenata za primer iz hemije
Table 2. Numerical values of the stoichiometric coefficients for the chemistry example

Koeficijenti	α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
Prvo približenje	1	$\frac{1}{5}$	$\frac{4}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{4}{5}$
Tačno rešenje	10	2	8	5	2	1	5	8
Ukupan broj linearnih jednačina: $n = 7$ Broj nepoznatih koeficijenata: $m = 8$ Najmanji zajednički sadržalac: NZS = 10								

Tačnost jednačine 14 odnosno verifikacija metode, može se izvršiti nekom od proverenih metoda.

Tabelarnim prikazom razrađene metode (tabela 1) postupak rešavanja problema znatno se pojednostavljuje i ubrzava, s obzirom da je formiranje matrica jedinjenja prema matrici u obliku baze znatno očiglednije i preglednije. Na ovaj način polazna hemijska jednačina zamenjena je tabelom.

Množenjem matrica jedinjenja reaktanata sa α_i i produkata sa β_i, i sabiranjem odgovarajućih vrsta, dobija se sistem linearnih jednačina identičan sa (11), čije rešenje (12) se može prikazati i tabelarno (tabela 2).

Treba zapaziti da tabelarnim prikazom matrica, metoda postaje preglednija dok se do rezultata dolazi brže.

U drugom slučaju, razrađena metoda može se prikazati na jednom primeru iz metalurgije [8]:

$$a_1\,FeO{\cdot}Cr_2O_3 + \alpha_2\,NaNO_3 + \alpha_3\,NaOH = \\ = \beta_1\,Na_3FeO_3 + \beta_2\,Na_2CrO_4 + \beta_3\,H_2O + \\ + \beta_4\,NaNO_2 \qquad (15)$$

Ovde će biti dat tabelarni postupak rešavanja (tabela 3).

U ovom slučaju formira se sistem od šest linearnih jednačina sa sedam nepoznatih, čija su rešenja za slučaj $\alpha_1 = 1$ i posle množenja sa NZS(1,2) = 2 data u tabeli 4.

Uravnotežena jednačina (15) glasi:

$$2\,FeO{\cdot}Cr_2O_3 + 7\,NaNO_3 + 14\,NaOH = \\ 2\,Na_3FeO_3 + 4\,Na_2CrO_4 + 7\,H_2O + \\ + 7\,NaNO_2 \qquad (20)$$

Prema prikazanom, postupak tabelarnog određivanja stehiometrijskih koeficijenata izvodio bi se u nekoliko faza:

Tabela 3. Tabelarni prikaz modela za rešavanje primera iz metalurgije
Table 3. Tabular presentation of the model for solving a metallurgy example

Red. br.	Matrica baza	Matrica reaktanata			Matrica proizvoda			
		$FeO{\cdot}Cr_2O_3$	$NaNO_3$	NaOH	Na_3FeO_3	Na_2CrO_4	H_2O	$NaNO_2$
1	Fe	1	0	0	1	0	0	0
2	O	4	3	1	3	4	1	2
3	Cr	2	0	0	0	1	0	0
4	Na	0	1	1	3	2	0	1
5	N	0	1	0	0	0	0	1
6	H	0	0	1	0	0	2	0
Koeficijenti		α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β_3	β_4

Tabela 4. Numeričke vrednosti stehiometrijskih koeficijenata za primer iz metalurgije
Table 4. Numerical values of the stoichiometric coefficients for the metallurgy example

Koeficijenti		α_1	α_2	α_3	β_1	β_2	β_3
Prvo približenje	1	$\frac{7}{2}$	7	1	2	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$
Tačno rešenje	2	7	14	2	4	7	7

Ukupan broj linearnih jednačina: $n = 6$
Broj nepoznatih koeficijenata: $m = 7$
Najmanji zajednički sadržalac: NZS = 2

a) formiranje baze u obliku matrice kolone uzimajući sve hemijske elemente prema redosledu javljanja u reakciji;

b) određivanje matrica svih jedinjenja učesnika hemijske reakcije, prema matrici baze i numeričkim indeksima uz simbole elemenata;

c) uvođenje nepoznatih koeficijenata α_i i β_i, uz sve matrice jedinjenja koja čine reaktane i proizvode u reakciji;

d) sve matrice jedinjenja pomnože se sa odgovarajućim koeficijentima α_i i β_i i izvrše odgovarajuća sabiranja po vrstama, za sve elemente baze. Pri ovome koeficijenti uz reaktante α_i su na levoj a uz proizvode β_i na desnoj strani jednačine;

e) dobijeni sistem linearnih jednačina u prvom približenju reši se za slučaj $\alpha_1 = 1$ metodom zamene. Pri ovome, najbrže se do rešenja dolazi ako se jednostavnije jednačine zamene složenijim;

f) najmanje celobrojno rešenje dobija se množenjem rešenja prvog približenja sa njegovim najmanjim zajedničkim sadržaocem;

g) proveravanje rešenja dobijene uravnotežene jednačine.

ANALIZA PRIKAZANOG MODELA

Problem, koji je tema rada, kao što je pokazano posmatran je sa stanovišta matričnog računa. Usvojena matrica kolona u obliku baze **B** je dimenzija nx1, gde je n broj svih hemijskih elemenata koji učestvuju u hemijskoj reakciji, raspoređenih u opštem slučaju proizvoljno. Iz ovoga sledi da matrica **B** ima više ali se usvaja samo jedna. Pri ovome n predstavlja broj linearnih jednačina.

Svako jedinjenje koje učestvuje u reakciji, može se takođe posmatrati kao jedna matrica kolona dimenzije nx1 i može se jednoznačno izraziti preko elemenata matrice **B**. Broj stehiometrijskih koeficijenata m jednak je ukupnom broju jedinjenja u reakciji.

Prema tome, polazeći od zadate hemijske jednačine može se postaviti njena ekvivalentna matrična jednačina čija su rešenja nepoznati stehiometrijski koeficijenti. Tako je problem sveden na čisto matematički.

Za probleme koji imaju praktičan značaj uvek je broj nepoznatih m veći ili jednak broju jednačina n, tj. $m \geq n$. Iz ovog razloga dobijeni sistem jednačina nema jedinstveno rešenje, odnosno ima beskonačno mnogo rešenja. Da bi sistem bio određen, do najmanjeg celobrojnog rešenja, najbrže se dolazi polazeći u prvom približenju od poznatog tj. pretpostavljenog rešenja $\alpha_1 = 1$. Pri ovome, dobijeni sistem jednačina za primere iz prakse uvek je jednostavan i najbrže se rešava metodom zamene.

ZAKLJUČAK

Problem određivanja stehiometrijskih koeficijenata u hemijskim jednačinama, kao što je pokazano, može se efikasno opisati pomoću matrica. Pri ovome, dat je matematički pristup bez dubljeg ulaženja u hemijsku suštinu problema, dok je za primenu predložene metode dovoljno elementarno poznavanje hemije i matričnog računa.

U odnosu na postojeće standardne metode ova metoda je brža, jednostavnija a time i efikasnija i ima prednost posebno kod složenijih hemijskih jednačina. Isto tako ne postoje ograničenja za njenu primenu s obzirom na broj zastupljenih hemijskih jedinjenja, pa je metoda sa ovog stanovišta univerzalna. Prikazom odgovarajućih matrica pomoću tabela postiže se veća preglednost i brže dolaženje do rezultata.

U teoriji i praksi, u oblasti hemije i tehnologije, metoda se može koristiti kao ekspresna, za "brza" izračunavanja, kada nije neophodno dublje ulaziti u suštinu odvijanja hemijske reakcije odnosno procesa.

Metoda se posebno može iskoristiti za razvoj algoritma za računarski program čime bi se postavljeni problem rešavao uz primenu kompjutera.

LITERATURA

[1] M. Dragojević, M. Popović, S. Stević, V. Šćepanović, Opšta hemija I deo, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1994, str. 12, 344.

[2] D. Mitrinović, Linearna algebra, Naučna knjiga, Beograd, 1980.

[3] D. Herceg, Z. Stojanović, Numeričke metode linearne algebre, Građevinska knjiga, Beograd, 1985.

[4] J. Kečkić, Elementi linearne algebre i teorije polinoma, Naučna knjiga, Beograd, 1973.

[5] D. Rašković, Matrični račun, Naučna knjiga, Beograd, 1971.

[6] R.W. Missen, W.R. Smith, Chemical Reaction Stoichiometry (CRS): A Tutorial, http://www.chemical–stoichiometry.net/CRS tut.pdf

[7] D.J. Wink, The Use of Matrix Inversion in Spreadsheet Programs to Obtain Chemical Equations, J. Chem. Educ., **71** (2004) 490–492.

[8] M. Gligorić, G. Tadić, Zbirka zadataka iz opšte hemije, Tehnološki fakultet, Zvornik, 2004, str. 419.

SUMMARY

DETERMINATION OF STOICHIOMETRIC COEFFICIENTS BY THE MATRIX METHOD

(Professional paper)

Goran S. Tadić, Branko B. Pejović, Miladin J. Gligorić, Vladan M. Mićić
University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik, Bosnia and Herzegovina

The problem of calculating stoichiometric coefficients in a chemical equation can be solved by standard methods and the method of multidimensional vector space, but good knowledge of vector algebra is required. In this paper, the authors proposed a matrix method and other treatment of the problem was given as the authors' own interpretation.
A matrix was formed in the form of base using all the elements which take place in a chemical reaction, after which the matrixes of all the chemical compounds were determined based on numerical indexes and element symbols. This approach enables the setting of a principal matrix equation based on a mathematical approach. The solutions of this matrix equation are the desired stoichiometric coefficients that form a balanced equation. A new approach to tabular solving is presented. This method, compared to existing standard methods, is faster, simpler, and more effective, especially for complex chemical equations. The method was tasted on examples from inorganic chemistry and metallurgy.

Key words: Stoichiometric coefficients • Balanced chemical equations • Matrix equation • Matrix algebra • Technique of calculation in chemistry •

Ključne reči: Stehiometrijski koeficijenti • Uravnoteženje hemijske jednačine • Matrična jednačina • Matrična algebra • Računske tehnike u hemiji •