كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الرابعة

المادة : برمجة

المحاضرة : الثالثة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

11

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر(What's app-Telegram)على الرقم 0931497960

الحلول العددية لبعض المسائل باستخدام البرنامج MATHCAT

تمرين (1): أوجد حلول المعادلات الآتية:

$$x+3y-3z=6$$
$$3x-2y-z=12$$
$$2x-y+4z=0$$

الطريقة I: استخدام الأمرين Given و Find:

نكتب أولاً القيم التخمينية لـ x و y و z، ثم تكتب المعادلات الثلاثة باستخدام المساواة = من صندوق الحوار Boolean، وبعد ذلك تكتب المصفوفة العمودية كما هو مبين أدناه:

Initial Gauss

x := 1 y := 1 z := 1

Given

$$x+3.y-3.z=6$$
$$3.x-2.y-z=12$$
$$2.x-y+4.z=0$$

$$\text{Find}(x,y,z)=\begin{pmatrix}3\\-0.667\\-1.667\end{pmatrix}$$

الطريقة II: استخدام Solve:

نكتب أمثال x، وy، وz على شكل مصفوفة A، والقيم العددية للمساواة بشكل مصفوفة عمودية b، ثم نستخدم العبارة lsolve(x,y,z):

$$A := \begin{pmatrix} 1 & 3 & -3 \\ 3 & -2 & -1 \\ 2 & -1 & 4 \end{pmatrix} \qquad b := \begin{pmatrix} 6 \\ 12 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{lsolve}(A,b) = \begin{pmatrix} 3 \\ -0.667 \\ -1.667 \end{pmatrix}$$

الطريقة III: إن الطريقة II تعتمد على حل المعادلة المصفوفاتية الآتية:

$$\mathbf{Ax = b}$$

وبذلك يمكن إيجاد الحل بكتابة هذه العلاقة على النحو الآتي:

$$\mathbf{x = A^{-1}b}$$

ويتم الإجراء كما يلي:

$$A := \begin{pmatrix} 1 & 3 & -3 \\ 3 & -2 & -1 \\ 2 & -1 & 4 \end{pmatrix} \qquad b := \begin{pmatrix} 6 \\ 12 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad A^{-1}.b = \begin{pmatrix} 3 \\ -0.667 \\ -1.667 \end{pmatrix}$$

تمرين (2): أوجد حل المعادلة الآتية:

$$f(x) = x^3 - 10.x + 2$$

لإيجاد الحل نكتب مصفوفة أمثال x بدءاً من القيمة العددية (هنا 2)، حتى أمثال x^3 بعد كتابة المعادلة على النحو الآتي:

$$f(x) := x^3 - 10.x + 2$$

ثم نستخدم العبارة polyroots(V) والمساواة =، فنلاحظ ظهور الحلول تلقائياً:

$$V := \begin{pmatrix} 2 \\ -10 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad \text{polyroots}(V) = \begin{pmatrix} -3.258 \\ 0.201 \\ 3.057 \end{pmatrix}$$

نلاحظ أن قيمة الصفر 0 عائدة إلى أمثال x^2.

يمكن حل المعادلة السابقة باستخدام Solve كما يلي:

$$0 = x^3 - 10.x + 2 \text{ solve},(x) \rightarrow = \begin{pmatrix} -3.258 \\ 0.201 \\ 3.057 \end{pmatrix}$$

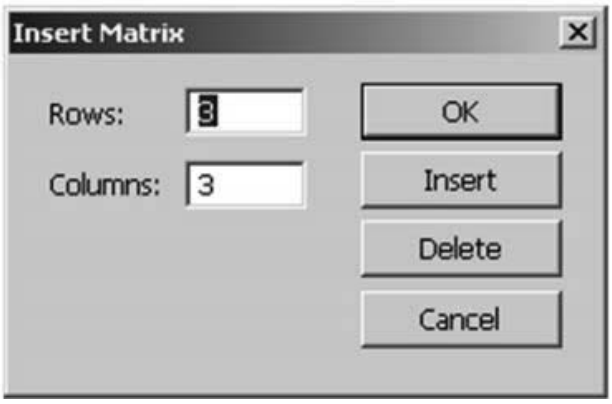
إذ يظهر بين السهم وإشارة المساواة الأخيرة مصفوفة الحل.

تعريف مصفوفة:

سنبدأ بتوضيح كيف يمكن إدراج مصفوفة:

إدراج مصفوفة: نبدأ بإظهار مربع الحوار Matrix من شريط المهام:

ثم نضغط على ، فيظهر صندوق الحوار الآتي لتحديد نمط المصفوفة N×N أي عدد الأسطر وعدد الأعمدة:



هنا قمنا بتحديد مصفوفة من المرتبة 3×3 مثال:

$$a := \begin{pmatrix} 1 & 2 & 4 \\ 0 & -1 & 7 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad b := \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 3 & -3 & 1 \\ 7 & 8 & 9 \end{pmatrix}$$

مجموع وجداء المصفوفتين:

$$a+b=\begin{pmatrix}3&2&4\\3&-4&8\\8&9&10\end{pmatrix} \qquad a\cdot b=\begin{pmatrix}36&26&38\\46&59&62\\12&5&10\end{pmatrix}$$

تصميم مصفوفة من مصفوفتين:

$$a:=\begin{pmatrix}1&2\\0&-1\\1&1\end{pmatrix} \qquad b:=\begin{pmatrix}2&0\\3&-3\\7&8\end{pmatrix} \qquad M:=\text{augment}(a,b)=\begin{pmatrix}1&2&2&0\\0&-1&3&-3\\1&1&7&8\end{pmatrix}$$

تكديس مصفوفتين:

$$a:=\begin{pmatrix}1&2\\0&-1\\1&1\end{pmatrix} \qquad b:=\begin{pmatrix}2&0\\3&-3\\7&8\end{pmatrix} \qquad M:=\text{stack}(a,b)=\begin{pmatrix}1&2\\0&-1\\1&1\\2&0\\3&-3\\7&8\end{pmatrix}$$

تعريف مكونات المصفوفة: يجب أولاً كتابة التعريف:

ORIGIN = 1

ثم ندرج مصفوفة ما ونعرف عناصر المصفوفة بحرف آخر كما هو مبين في الشكل الآتي:

$$\text{ORIGIN}:=1$$

$$a:=\begin{pmatrix}1&2&5\\0&-1&9\\-2&3&0\\3&4&5\\1&1&1\end{pmatrix} \qquad b:=a_{2,2} \qquad b=-1$$

لتحديد دليل a نضغط على x_n من مربع الحوار Matrix

تحديد عمود أو سطر من مصفوفة:

$$a := \begin{pmatrix} 1 & 2 & 5 \\ 0 & -1 & 9 \\ -2 & 3 & 0 \\ 3 & 4 & 5 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad b := a^{\langle 2 \rangle} = \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ 3 \\ 4 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$a := \begin{pmatrix} 1 & 2 & 5 \\ 0 & -1 & 9 \\ -2 & 3 & 0 \\ 3 & 4 & 5 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \qquad b := \left(a^{T}\right)^{\langle 2 \rangle^{T}} = (0 \quad -1 \quad 9)$$

إذ يعرف a بضغط $M^{\langle\rangle}$ من مربع الحوار Matrix.

اختزال مصفوفة:

$$a := \begin{pmatrix} 3 & -1 & 1 & 1 & 3 \\ 0 & -1 & -1 & 3 & 1 \\ 5 & 3 & -1 & -1 & -1 \\ 2 & 2 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \mathrm{rref}(a) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -0.286 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2.143 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 3.714 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 2.286 \end{pmatrix}$$

تحليل المعطيات باستخدام MATHCAD

تحليل المعطيات الخطية:

يمكن أن تأويل المعطيات التجريبية على شكل مستقيم إما أن يكون ماراً من المبدأ أو غير مار من المبدأ تبعاً للعلاقة الآتية:

$$f(x) = b + m.x$$

ويتطلب معرفة قيمة m وb بعد تأويل المعطيات، وحساب الانحراف المعياري، وقيمة R^2.

تمرين (1): قم بإجراء تهيئة خطية للمعطيات الآتية:

x	10	20	30	40	50	60	70	80	90
V	0.37	0.38	0.83	1.15	1.36	1.62	1.90	2.18	2.45

ثم حدد قيمة كل من m، وb، وS، وR^2.

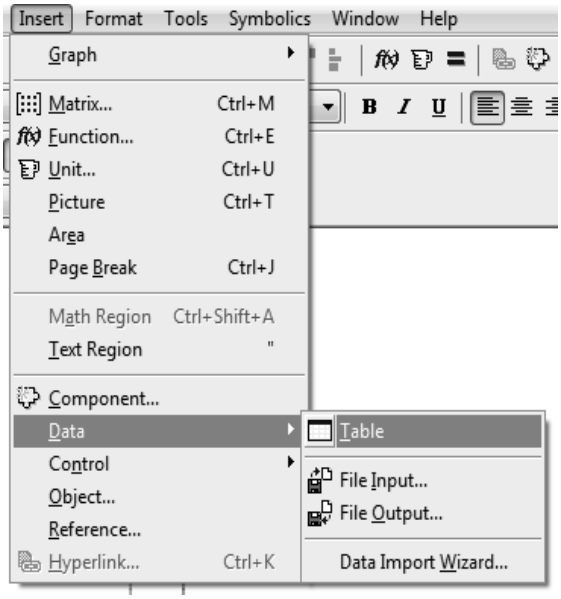
الإجراء: تكتب المعطيات السابقة على شكل جدول باستخدام الأمر DATA في برنامج MATHCAD، كما هو مبين أدناه، ثم تستخدم الأوامر b:=intercept(x,V)، و m:=slope(x,V)، و stderr(x,V)=، و $corr(x,V)^2$=، وثم تكتب المعادلة fit(x)=b + m.x لرسمها للمقارنة.

$x :=$

	0
0	10
1	20
2	30
3	40
4	50
5	60
6	70
7	80
8	90

$V :=$

	0
0	0.37
1	0.38
2	0.83
3	1.15
4	1.36
5	1.62
6	1.9
7	2.18
8	2.45



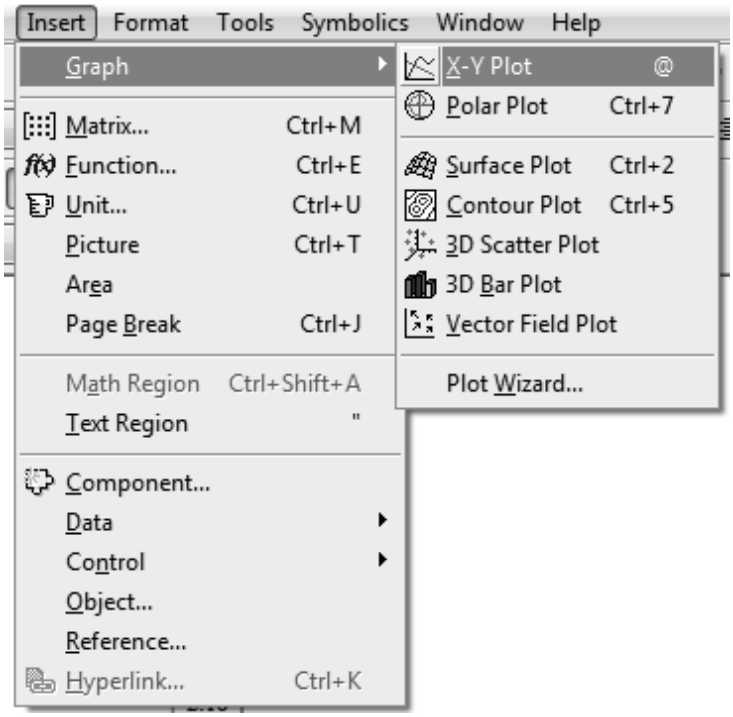
$n := \text{rows}(x)$ $\quad n = 9$

$b := \text{intercept}(x, V)$ $\quad b = 7.139 \times 10^{-2}$

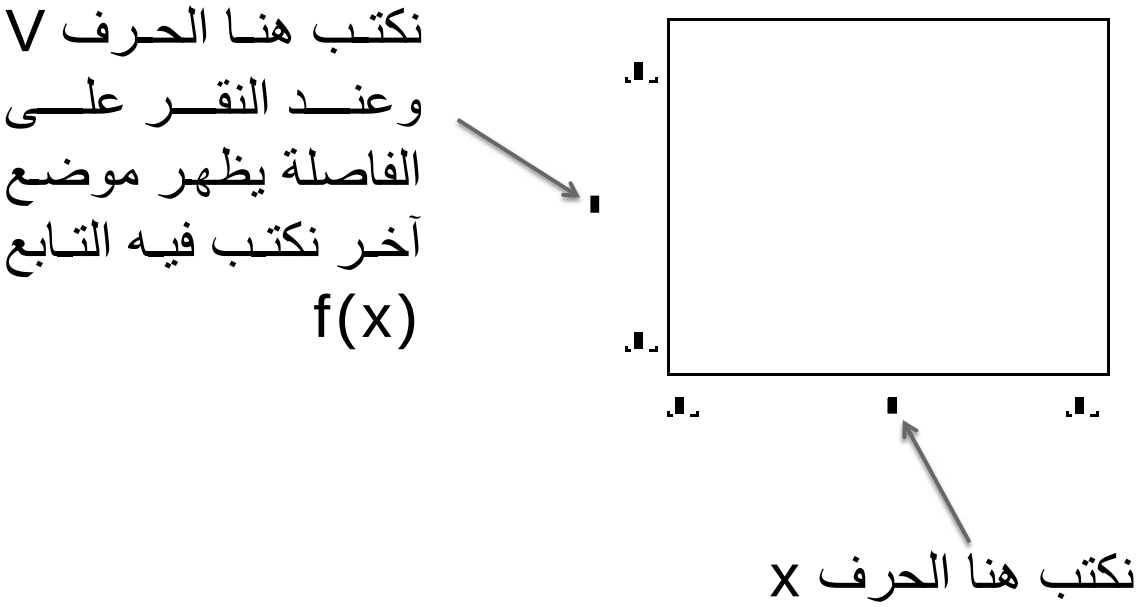
$m := \text{slope}(x, V)$ $\quad m = 2.622 \times 10^{-2}$

$\text{fit}(x) := b + m \cdot x$

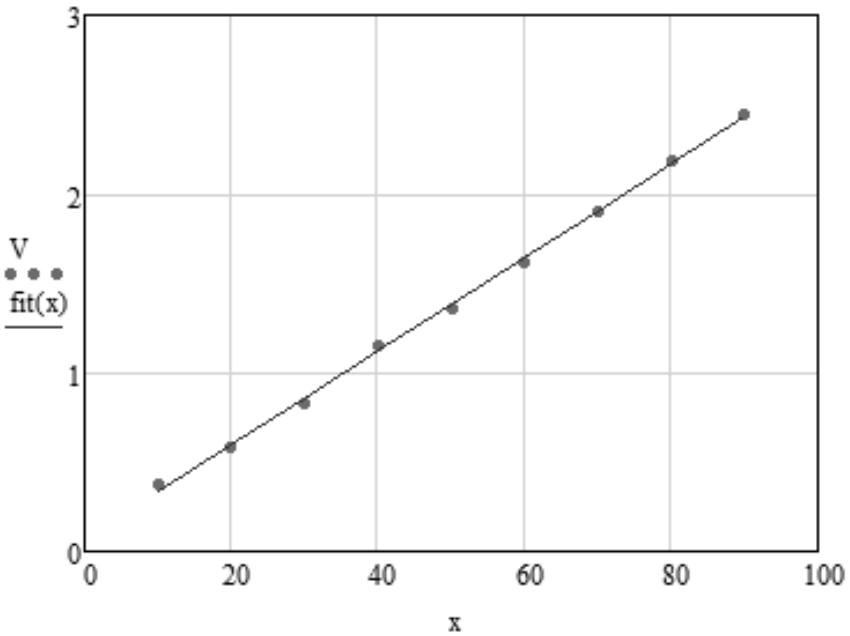
لرسم مخطط تغير x بدلالة V ومقارنته مع مخطط تغيرات fit(x) بدلالة V، ننتقل إلى insert كما هو موضح في الشكل أدناه.



فيظهر المخطط دون الإشارة إلى قيمة x و V كما هو موضح أدناه.



وبعد الانتهاء من الكتابة نحصل على المخطط المطلوب. نكتب في أسفل المخطط =stderr(x,V) للحصول على الانحراف المعياري، و =corr(x,V)² من أجل R^2.



standart error $\text{stderr}(x, V) = 0.026$

Correlation coefficient = R $\text{corr}(x, V) = 0.9994$

R^2 $\text{corr}(x, V)^2 = 0.9988$

حلول المعادلات التجريدية لنظرية هيوكل

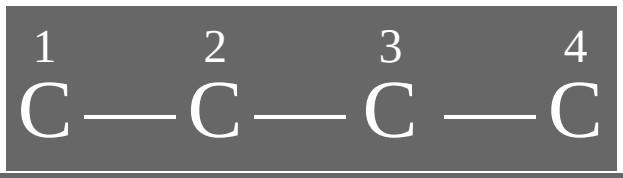
تعتمد نظرية هيوكل على حل معادلة شرودينغر بافتراض أن التابع الموجي يمثل تركيب خطي للمدارات الذرية:

$$\psi_i = \sum c_{ij} \phi_i$$

ثم تستخدم طريقة مبدأ التغيير لحل المعادلة الآتية:

$$\sum_{i,j}^{n} \left(H_{ij} - ES_{ij} \right) c_i = 0$$

فمثلاً عند دراسة جزيء البوتاديئين، تكتب العلاقة السابقة على النحو الآتي:



$$
\begin{aligned}
(H_{11}-ES_{11})C_1+(H_{12}-ES_{12})C_2+(H_{13}-ES_{13})C_3+(H_{14}-ES_{14})C_4=0\\
(H_{21}-ES_{21})C_1+(H_{22}-ES_{22})C_2+(H_{23}-ES_{23})C_3+(H_{24}-ES_{24})C_4=0\\
(H_{31}-ES_{31})C_1+(H_{32}-ES_{32})C_2+(H_{33}-ES_{33})C_3+(H_{34}-ES_{34})C_4=0\\
(H_{41}-ES_{11})C_1+(H_{42}-ES_{42})C_2+(H_{43}-ES_{43})C_3+(H_{44}-ES_{44})C_4=0
\end{aligned}
$$

ويمكن كتابة هذه المعادلات على شكل مصفوفة:

$$
\begin{pmatrix}
H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & H_{13}-ES_{13} & H_{14}-ES_{14}\\
H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & H_{23}-ES_{23} & H_{24}-ES_{24}\\
H_{31}-ES_{31} & H_{32}-ES_{32} & H_{33}-ES_{33} & H_{34}-ES_{34}\\
H_{41}-ES_{41} & H_{42}-ES_{42} & H_{43}-ES_{43} & H_{44}-ES_{44}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}C_1\\C_2\\C_3\\C_4\end{pmatrix}=\mathbf{0}
$$

أو:

$$
\begin{pmatrix}
H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14}\\
H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24}\\
H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34}\\
H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14}\\
c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24}\\
c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34}\\
c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44}
\end{pmatrix}
$$

$$
-\begin{pmatrix}
S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14}\\
S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24}\\
S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34}\\
S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
E_1 & 0 & 0 & 0\\
0 & E_2 & 0 & 0\\
0 & 0 & E_3 & 0\\
0 & 0 & 0 & E_4
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix}
c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14}\\
c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24}\\
c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34}\\
c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44}
\end{pmatrix}=0
$$

ويمكن كتابة هذه العلاقة بصيغة مصفوف:

$$\mathbf{HC - SEC = 0} \quad \text{or} \quad \mathbf{HC = SEC}$$

وعندما $\mathbf{S = 1}$ تصبح العلاقة الأخيرة على النحو الآتي:

$$\mathbf{HC = EC}$$

$$\mathbf{C^{-1}HC = C^{-1}EC = E}$$

أو:

$$\mathbf{C^{T}HC = E}$$

وإذا كانت المصفوفة $\mathbf{C}$ متناظرة، تكتب هذه العلاقة على النحو الآتي:

$$\mathbf{CHC = E}$$

يؤدي حل جملة المعادلات السابقة إلى الحصول على القيم العددية للطاقة الخاصة (التي عددها 4)، ولكل قيمة جملة من المعاملات التركيب الخطي ($\mathbf{C}$) للتوابع الخاصة (التي عددها 4 أيضاً). لاستخدام البرنامج MATHCAD، يتطلب فقط معرفة المصفوفة $\mathbf{H}$ فقط، وذلك بتطبيق القاعدة:

$$\mathbf{H} = \begin{cases} 0 & \text{when } i = j \text{ or when } i \text{ is not attacted with } j \\ 1 & \text{when } i \neq j \text{ and } i \text{ attact with } j \end{cases}$$

وبعد معرفة المصفوفة $\mathbf{H}$، نكتب العبارة الآتية:

$$\text{eigenvals(H)} =$$

فتظهر قيم مصفوفة الطاقة؛ إذ تعني الكلمة eigenval القيمة الخاصة للطاقة، وأصل الكلمة ألمانية.

ولمعرفة قيم المعاملات C، نكتب العبارة الآتية:

$$\text{eigenvecs}(H) =$$

أو:

$$\text{eigenvec}(H,E) =$$

وذلك لمعرفة قيم المعاملات لكل قيمة خاصة E؛ إذ تكتب قيمة E بعد الفاصلة. فمن أجل البوتاديئين نجد أن:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\text{eigenvals}(H) = \begin{pmatrix} -1.618 \\ -0.618 \\ 1.618 \\ 0.618 \end{pmatrix}$$

$$\text{eigenvecs}(H) = \begin{pmatrix} 0.372 & 0.602 & -0.372 & -0.602 \\ -0.602 & -0.372 & -0.602 & -0.372 \\ 0.602 & -0.372 & -0.602 & 0.372 \\ -0.372 & 0.602 & -0.372 & 0.602 \end{pmatrix}$$

$$\text{eigenval}(H, -1.618) = \begin{pmatrix} -0.372 \\ 0.602 \\ -0.602 \\ 0.372 \end{pmatrix} \quad \text{eigenval}(H, -0.618) = \begin{pmatrix} 0.602 \\ -0.372 \\ -0.372 \\ 0.602 \end{pmatrix}, \ldots$$

ويمكن بعد ذلك تنظيم النتائج في جدول مناسب، لحساب الطاقة الكلية، والشحنة المتمركزة على كل ذرة، ورتبة الرابطة، وغير ذلك كما ورد في مقرر الكيمياء الكمومية.

تستخدم النتائج السابقة لتحديد الشحنة المتمركزة على كل ذرة، ورتبة الرابطة، وكذلك الدليل التكافؤ الحر بالطريقة التي ذكرت في مقرر الكيمياء الكمومية، ولكن عرض النتائج يكون مختلف عند استخدام MATHCAD، لذلك سنعرض كيفية حساب هذه المقادير، وذلك بمعرفة معاملات التركيب الخطي للسويات الطاقية المشغولة بالإلكترونيات، أي للسويات الإلكترونية الدنيا.

الطريقة:

1. نحول مصفوفة الحلول إلى مصفوفة ما، ولتكن C، وذلك لمعرفة عناصر المصفوفة للحلول الدنيا:

$$C := \text{eigenvecs}(H) = \begin{pmatrix} 0.372 & 0.602 & -0.372 & -0.602 \\ -0.602 & -0.372 & -0.602 & -0.372 \\ 0.602 & -0.372 & -0.602 & 0.372 \\ -0.372 & 0.602 & -0.372 & 0.602 \end{pmatrix}$$

2. ثم نكتب عبارة q بدلالة عناصر المصفوفة؛ إذ يكتب عنصر المصفوفة بكتابة الحرف C، ثم ننقر على]، ثم نكتب مثلا 1,3، فنحصل على العنصر $C_{1,3}$.

$$q_1 := 2\cdot\left(-C_{1,3}\right)^2 + 2\cdot\left(C_{1,4}\right)^2 = 1$$

$$q_2 := 2\cdot\left(-C_{2,3}\right)^2 + 2\cdot\left(C_{2,4}\right)^2 = 1$$

$$q_3 := 2\cdot\left(-C_{3,3}\right)^2 + 2\cdot\left(C_{3,4}\right)^2 = 1$$

$$q_4 := 2\cdot\left(-C_{4,3}\right)^2 + 2\cdot\left(C_{4,4}\right)^2 = 1$$

مثال تطبيقي: جرى معالجة محلول مجهول يضم أيونات من Mo، وTi، وV مع بيروكسيد الهيدروجين. حدد معامل الامتصاص لكل أيون باستخدام خلية قطرها 1cm عند أطوال موجة 330nm، و410، و460 بتركيز قدره $40\ mg\ L^{-1}$:

λ	Mo	Ti	V
330	10.4	3.25	0.00
410	1.20	15.2	3.70
460	0.050	10.25	5.10

يمكن تصميم هذه القيم على شكل مصفوفة معامل الامتصاصية كما يلي:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} 10.4 & 3.25 & 0.00 \\ 1.20 & 15.2 & 3.70 \\ 0.050 & 10.25 & 5.00 \end{pmatrix}$$

أخذت عينة مجهولة تحوي هذه الأيونات، وحددت امتصاصيتها عند أطوال الموجة الثلاثة السابقة، وتبلغ نحو 0.284، و0.857، و0.718 على الترتيب. وتمثل هذه القيم مصفوفة امتصاص العينة المجهولة:

$$\mathbf{b} = \{0.284, 0.857, 0.718\}$$

المطلوب تحديد تركيز كل أيون Mo، وTi، وV في هذه العينة.

الحل: لدينا ثلاثة مجاهيل، وبذلك يتطلب ثلاثة معادلات. فإذا رمزنا إلى تركيز كل أيون بالرمز M، وT، وV، نحصل على مصفوفة التركيز:

$$\mathbf{c} = \{M, T, V\}$$

حسب علاقة بير – لامبرت، نجد أن:

$$A = 1\ \text{cm} \cdot a \cdot c$$

استنادا إلى هذه العلاقة، وباستخدام مصفوفة معاملات الامتصاص (الجدول المبين أعلاه)، ومصفوفة امتصاص العينة المجهولة يمكن التوصل إلى المعادلات الثلاثة المطلوبة:

$$\begin{aligned} a_{1M}M + a_{1T}T &= 0.284 \\ a_{2M}M + a_{2T}T + a_{2V}V &= 0.857 \\ a_{3M}M + a_{3T}T + a_{3V}V &= 0.718 \end{aligned}$$

أو

$$\begin{aligned} 10.4M + 3.25T &= 0.284 \\ 1.20M + 15.2T + 3.70V &= 0.857 \\ 0.050M + 10.25T + 5.10V &= 0.718 \end{aligned}$$

إذاً يتطلب حل هذه المعادلات الثلاثة لتحديد تركيز كل من Mo، وTi، وV، وذلك بحل المصفوفة الآتية:

$$\begin{pmatrix} 10.40 & 3.25 & 0.00 \\ 1.20 & 15.2 & 3.70 \\ 0.050 & 10.25 & 5.10 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M \\ T \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.284 \\ 0.857 \\ 0.718 \end{pmatrix}$$

يمكن حل هذه المصفوفة باستخدام MATHCAD على النحو الآتي:

$$A := \begin{pmatrix} 10.40 & 3.25 & 0.00 \\ 1.20 & 15.2 & 3.70 \\ 0.050 & 10.25 & 5.10 \end{pmatrix} \quad b := \begin{pmatrix} 0.284 \\ 0.857 \\ 0.718 \end{pmatrix} \quad \text{lsolve(A,b)} = \begin{pmatrix} 0.014 \\ 0.041 \\ 0.058 \end{pmatrix}$$

مثال تطبيقي آخر: عالج الباحث بينسون مسألة تحديد انتالبية تشكل الجزيء على أساس معرفة اسهام المجموعة CH_n، إذ عرف الكربون الأول بالرمز P، والثاني بالرمز S، والثالث بالرمز T، والرابع بالرمز Q، وحصل على مجموعة من المعادلات المتزامنة لإسهامات ذرات الكربون P، وS، وT، وQ، وتدعى هذه الطريقة بطريقة ضم المجموعات. يمكن توضيح ذلك على النحو الآتي:

$$\Delta_f H^{298}(\text{ethane}) = -83.81 = 2\text{P}$$

$$\Delta_f H^{298}(\text{propane}) = -104.7 = 2\text{P} + \text{S}$$

$$\Delta_f H^{298}(\text{isobutane}) = -134.2 = 3\text{P} + \text{T}$$

$$\Delta_f H^{298}(\text{neopentane}) = -168.1 = 4\text{P} + \text{Q}$$

وبذلك تمثل المصفوفة b انتالبيات تشكل الجزيئات؛ أي أن:

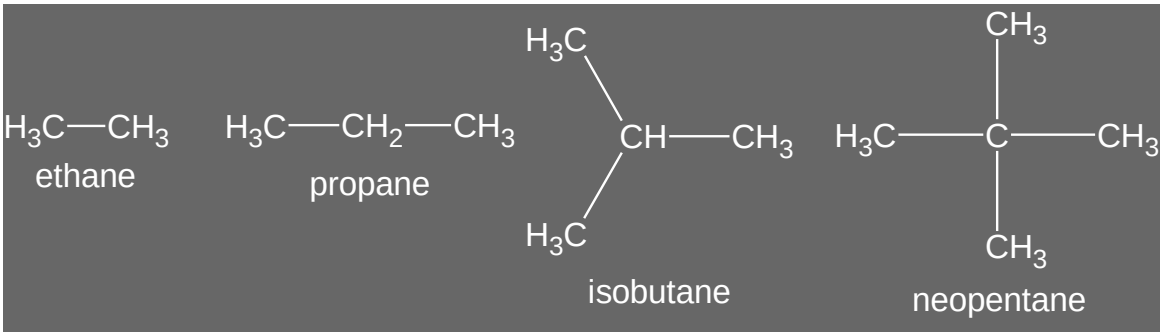
$$\mathbf{b} = \{-83.81, -104.7, -134.2, -168.1\}$$

أما المصفوفة A فتمثل أمثال المجاهيل:

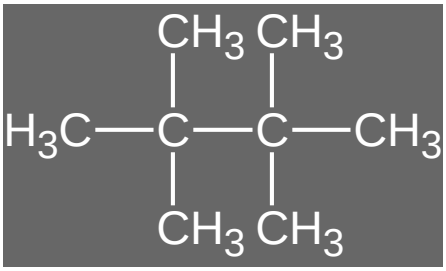
$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

يتم أيضاً حل هذه المسألة باستخدام البرنامج MATHCAD على النحو الآتي:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & 0 \\ 4 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} -83.81 \\ -104.7 \\ -134.2 \\ -168.1 \end{pmatrix} \quad \text{lsolve} = \begin{pmatrix} -41.905 \\ -20.89 \\ -8.485 \\ -0.48 \end{pmatrix}$$



يمكن تحديد دقة هذه الطريقة بإعادة حساب انتالبية تشكل مركب آخر استناداً إلى قيم هذه الإسهامات، ومقارنة النتيجة مع القيمة التجريبية لانتالبية تشكل هذا المركب، مثل تترا ميتيل بوتان.



$$\Delta_f H^{298}(\text{tetramethylbutane}) = 225.9 \pm 1{:}9 \text{ kJ mol}^{-1} = 6\text{P} + 2\text{Q}$$
$$= 6 \times (-41.905) + 2 \times (-0.48)$$
$$= -252.39$$

استخدام المصفوفات لتحديد آلية التفاعل:

يمكننا بعد معرفة التركيب الكيميائي للمواد المتفاعلة النواتج تحديد آلية التفاعل أو معرفة سرعة تشكل أو استهلاك بعض مكونات التفاعل بدلالة سرعة المكونات الأخرى التي يمكن تحديدها تجريبياً.

مثال: عند دراسة الاحتراق الجزئي للإيتان تم التعرف على المكونات الجزيئية الآتية:

$$\{O_2, CH_4, C_2H_6, H_2O, CH_3OH, CH_2O\}\{C, O, H\}$$

المطلوب:

١. اكتب المصفوفة الجزيئية، ثم استخدم برنامج MATCAD لاختزال هذه المصفوفة.

٢. حدد التغير في عدد مولات مكونات الثانوية

إذا علمت أن:

ثم حدد آلية التفاعل.

الحل تكتب المصفوفة الجزيئية على النحو الآتي:

$$\begin{matrix} \\ C \\ N=H \\ O \end{matrix}\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 4 & 6 & 2 & 4 & 2 \\ 2 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

ويمكن الحصول على المصفوفة المختزلة باستخدام الأمر rref(N) في برنامج MATCAD:

ويمكن الحصول على المصفوفة المختزلة باستخدام الأمر rref(N) في برنامج MATHCAD:

$$\text{rref(N)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

ثم نطبق العلاقة:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 & 2 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{O_2} \\ R_{CH_4} \\ R_{C_2H_6} \\ R_{H_2O} \\ R_{CH_3OH} \\ R_{CH_2O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{O_2} \\ R_{CH_4} \\ R_{C_2H_6} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 2 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{H_2O} \\ R_{CH_3OH} \\ R_{CH_2O} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow$$

$$\begin{pmatrix} R_{O_2} \\ R_{CH_4} \\ R_{C_2H_6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -2 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{H_2O} \\ R_{CH_3OH} \\ R_{CH_2O} \end{pmatrix}$$

تستخدم هذه العلاقة لتحديد التغير في عدد المكونات الثانوية مباشرة باستخدام MATCAD بعد إجراء تعريف المعلوم وذلك بكتابة الرمز R ثم "." ثم صيغة المكون:

$$R_{H_2O} := 22\,\text{mol} \qquad R_{CH_3OH} := 17 \qquad R_{CH_2O} := 19$$

ملاحظة: تكتب المعاليم قبل المصفوفة المذكورة أعلاه، بعد ذلك تكتب المجاهيل بعد المصفوفة.