Matematika 1 za kemičare

Rješenje 5. zadataka od 3. srpnja 2024.

Zadatak. Parametri baze prostora $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ su $a = 12{,}2$ Å, $b = 9{,}35$ Å, $c = 3{,}16$ Å, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 96{,}5°$. Neka su $\vec{v} = [1, 0, 1]$ i $\vec{w} = [-1, 0, 2]^*$.

(a) (8) Izračunajte kut među vektorima $\vec{v}$ i $\vec{w}$ i njihove duljine (iznose).

(b) (8) Izračunajte $\vec{v} \times \vec{w}$.

(c) (4) Odredite koordinate vektora $\vec{b}^*$ u bazi $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$.

Za jedan od dijelova ovog zadatka može Vam dobro doći Lagrangeova formula

$$\vec{p} \times (\vec{q} \times \vec{r}) = (\vec{p} \cdot \vec{r})\, \vec{q} - (\vec{p} \cdot \vec{q})\, \vec{r}.$$

Rješenje.

(a) (9) Neka je φ traženi kut. Imamo

$$\cos\varphi = \frac{\vec{v} \cdot \vec{w}}{|\vec{v}| \cdot |\vec{w}|}.$$

Prvo, $\vec{v} \cdot \vec{w} = [1, 0, 1] \cdot [-1, 0, 2]^* = -1$. Stoga je sigurno $\cos\varphi$ negativan i φ mora biti tup. Dalje,

$$|\vec{v}| = \sqrt{\vec{v} \cdot \vec{v}} = \sqrt{(\vec{a} + \vec{c}) \cdot (\vec{a} + \vec{c})} = \sqrt{a^2 + c^2 + 2a\, c \cos\beta} = 12{,}467892\ldots \text{ Å}$$

Po temeljnom zakonu recipročne rešetke je

$$|\vec{w}| = \frac{1}{d_{\bar{1}02}}$$

Uočimo da je $\vec{b}$ okomit na $\vec{a}$ i $\vec{c}$, pa stoga $\vec{b}^*$ ima isti smjer kao i $\vec{b}$, a ravnine smjera $(\bar{1}02)$ su pak paralelne tom smjeru. Stoga je $d_{\bar{1}02}$ jednak visini trokuta OMP povučenoj iz O na MP, gdje je M probodište ravnine $-x + 2z = 1$ s x-osi, dakle $M = (-1, 0, 0)$, a P probodište iste te ravnine sa z-osi, dakle $P = (0, 0, 1/2)$. Površina $\triangle OMP$ izražena na dva načina je

$$\frac{1}{2}|MP| d_{\bar{1}02} = \frac{1}{2}|OM|\, |OP| \sin\beta,$$

dakle je

$$d_{\bar{1}02} = \frac{a \cdot \frac{1}{2} c \cdot \sin\beta}{|MP|} = 1{,}1788545689 \text{ Å}$$

(pri čemu se $|MP| = 12{,}5161125\ldots$ Å dobije iz kosinusovog poučka primijenjenog na $\triangle OMP$). Dakle, $\cos\varphi = -\frac{d_{\bar{1}02}}{|\vec{v}|} = -0{,}0945512\ldots$, odnosno $\varphi = 95{,}43°$, $|\vec{v}| = 12{,}47$ Å i $|\vec{w}| = \frac{1}{d_{\bar{1}02}} = 0{,}8483 \text{ Å}^{-1}$.

(b) $\vec{v}\times\vec{w} = (\vec{a}+\vec{c})\times(-\vec{a}^*+2\vec{c}^*) = -\vec{a}\times\vec{a}^* + \vec{c}\times\vec{a}^* + 2\vec{a}\times\vec{c}^* + 2\vec{c}\times\vec{c}^*$. Po definiciji recipročne baze to je dalje jednako

$$\frac{1}{V}\left(-\vec{a}\times(\vec{b}\times\vec{c}) + 2\vec{c}\times(\vec{a}\times\vec{b}) + 2\vec{a}\times(\vec{a}\times\vec{b}) - \vec{c}\times(\vec{b}\times\vec{c})\right) = \spadesuit.$$

Budući da je $\vec{b}$ okomit na $\vec{a}$ i $\vec{c}$, jedinična ćelija je uspravna paralelogramska prizma volumena

$$V = B\,h = a\,c\sin\beta\cdot b = a\,b\,c\sin\beta (= 358{,}144\ldots\ \text{Å}^3).$$

Iskoristimo Lagrangeovu formulu četiri puta u $\spadesuit$ pa dobivamo

$$\spadesuit = \frac{1}{V}\left(-(\vec{a}\cdot\vec{c})\,\vec{b} + (\vec{a}\cdot\vec{b})\,\vec{c} + 2(\vec{c}\cdot\vec{b})\,\vec{a} - 2(\vec{c}\cdot\vec{a})\,\vec{b} + 2(\vec{a}\cdot\vec{b})\,\vec{a} - 2(\vec{a}\cdot\vec{a})\,\vec{b} - (\vec{c}\cdot\vec{c})\,\vec{b} + (\vec{c}\cdot\vec{b})\,\vec{c}\right).$$

Budući da je $\vec{b}$ okomit na $\vec{a}$ i $\vec{c}$ to se pojednostavljuje na

$$\frac{1}{V}\left(-(\vec{a}\cdot\vec{c})\,\vec{b} - 2(\vec{c}\cdot\vec{a})\,\vec{b} - 2(\vec{a}\cdot\vec{a})\,\vec{b} - (\vec{c}\cdot\vec{c})\,\vec{b}\right) = \frac{-3a\,c\sin\beta - 2a^2 - c^2}{a\,b\,c\sin\beta}\vec{b} = -1{,}180\vec{b}$$

(zapravo, budući da je $\vec{v}$ iz direktnog prostora, a $\vec{w}$ iz recipročnog, njihov vektorski umnožak ima mjernu jedinicu Å·Å^{-1}, tj. ima dimenziju čistog broja pa bi konačni rezultat trebalo zapisati kao $\vec{v}\times\vec{w} = -1{,}180\,\text{AA}^{-1}\,\vec{b}$).

(c) Budući da je $\vec{b}$ ovdje okomit na $\vec{a}$ i $\vec{c}$, a takav je uvijek i $\vec{b}^*$, slijedi da je $\vec{b}^* = y\vec{b} = 0\vec{a} + y\vec{b} + 0\vec{c} = [0, y, 0]$. Pritom skalarnim množenjem $\vec{b}^* = y\vec{b}$ s $\vec{b}$ dobivamo $1 = y\,b^2$, dakle $\vec{b}^* = [0, \frac{1}{b^2}, 0] = [0, 0.1069\,\text{Å}^{-2}, 0]$.

Matematika 2 za kemičare

Rješenje 5. zadatka od 3. srpnja 2024.

Zadatak. U razmatranju kemijskih reakcija i reakcijskih sustava s odabranim, fiksnim, tvarima koristi se, među ostalim, tzv. matrica kemijskih formula $F = [f_{ij}]$. Ako sve tvari (spojeve ili ione) koje razmatramo numeriramo od 1 do N, a sve kemijske elemente od kojih su te tvari sačinjene numeriramo od 1 do M, onda je f_{ij} jednak broju atoma i-tog elementa u j-toj tvari. Pritom, ako u reakciji sudjeluju ioni, imamo i jedan dodatni, zadnji, redak u kojem su redom nabrojani nabojni brojevi tvari koje sudjeluju u reakciji. Svako netrivijalno rješenje sustava koji u matričnom obliku ima zapis $F \cdot X = \mathbf{0}$, gdje je $X = (\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_N)^t$ vektor nepoznatih stehiometrijskih koeficijenata[1] reakcije u kojoj sudjeluju promatrane tvari, nazivamo kemijskom reakcijom s tim tvarima.

Konkretno, u nastavku razmatramo moguće reakcije u kojima sudjeluju sljedeće četiri tvari: H_2SO_4, HSO_4^-, SO_4^{2-} i H^+. Zapišite odgovarajuću matricu F i odredite joj rang. Ako bi se istovremeno dešavalo više reakcija s te četiri tvari, koliko najviše odjednom ih može biti linearno nezavisno? Zašto? Ako taj maksimalni broj linearno nezavisnih reakcija označimo s μ, napišite konkretan primjer μ linearno nezavisnih kemijskih reakcija s navedenim tvarima.

Rješenje. U F stupci odgovaraju H_2SO_4, HSO_4^-, SO_4^{2-} i H^+, a retci H, S, O i nabojnim brojevima te je

$$F = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 4 & 4 & 4 & 0 \\ 0 & -1 & -2 & 1 \end{pmatrix}.$$

Elementarnim transformacijama po retcima i stupcima dobivamo da je rang matrice F jednak 2. Kad bismo tražili sve reakcije s tim tvarima, tj. rješenja sustava $F \cdot X = \mathbf{0}$, budući da se radi o homogenom 4×4-sustavu, uspjet ćemo eliminirati prva dva stupca, a preostala dva bit će umetnuta, tj. imat ćemo prostor rješenja dimenzije 2, odnosno maksimalni broj nezavisnih istovremenih reakcija s navedenim tvarima je 2: $\mu = 2$. Da bismo našli primjer dvije takve, možemo Gaußovom metodom eliminacija riješiti sustav $F \cdot X = \mathbf{0}$ i odabrati dva neproporcionalna rješenja. Alternativno, nije nužno riješiti sustav nego jednostavno isprobavanjem uvrštavanja ν_1, ν_2, ν_3 i ν_4 nađemo dva neproporcionalna rješenja (to ima smisla ako smo već prethodnim argumentom zaključili da je maksimalni broj nezavisnih rješenja 2, inače se mora riješiti sustav i pritom će se vidjeti da se dobilo dvoparametarsko rješenje te će iz toga slijediti i $\mu = 2$). Primjer dvije nezavisne reakcije je $(-1, 1, 0, 1)^t$ (dakle, $H_2SO_4 \rightarrow HSO_4^- + H^+$) i $(0, -1, 1, 1)^t$ (dakle, $HSO_4^- \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$).

[1]Podsjećamo, reaktantima odgovaraju negativni stehiometrijski koeficijenti.