

УДК 541.124:544.42.032

А. Н. Гороховский (ДонНТУ)

ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА СТЕХИОМЕТРИИ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Предложена классификация атомных матриц для уравнений химических реакций. Рассмотрены алгебраический способ, условия единственности решения и схема позволяющая найти фундаментальный набор стехиометрических коэффициентов для произвольно заданной смеси химических соединений.

Ключевые слова: химические реакции, стехиометрические коэффициенты, материальный и электронный баланс.

Для описания материального и электронного баланса между участниками превращений, с целью последующего моделирования термодинамики и кинетики сложных равновесных и неравновесных систем, в химии достаточно широкое распространение получили методы линейной алгебры [1].

На протяжении многих лет накоплен значительный опыт, в частности, по составлению уравнений химических реакций и способам подбора стехиометрических коэффициентов [2–6], основными из которых являются: окислительно-восстановительных полуреакций, поэлементный (поатомный), по стадиям (фазам), структурно-схематический, основной и ускоренный электронный, электронно-ионный, механический, алгебраический способ.

Несмотря на такое разнообразие подходов, в большинстве они носят частный характер и рассчитаны на определённый класс реакций. Даже с учётом того, что некоторые из этих способов взаимодополняют друг друга, остаются открытыми вопросы создания универсальной схемы-процедуры:

1. однозначно устанавливающей невозможность подбора стехиометрических коэффициентов для произвольно задаваемой смеси участников превращений в предположении, что они являются слагаемыми уравнения химической реакции;

2. указывающей на единственность или множественность различных сочетаний стехиометрических коэффициентов и возможные причины этого;

3. предлагающей возможные варианты уравнений химических реакций для заданной смеси участников превращений.

В конечном итоге, от решения этих вопросов зависит эффективность способов анализа самых разнообразных химически реагирующих систем.

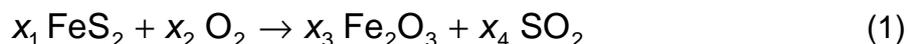
Цель настоящей работы — установить набор условий алгебраического способа и на их основе для заданной смеси соединений обосновать схему поиска возможных вариантов уравнений реакций и фундаментального сочетания стехиометрических коэффициентов (наименьших из возможных целочисленных коэффициентов).

С точки зрения алгебры любое уравнение химической реакции можно рассматривать как *атомную* матрицу *однородной* системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ) [1, 7], неизвестными которой являются целочисленные стехиометрические коэффициенты участников превращений (химических соединений: исходных реагентов и продуктов), а постоянные при неизвестных — количества атомов химических элементов, из которых состоят участники превращений.

В общем случае, атомная матрица — прямоугольна, с размерностью $[a \times s]$, где a — количество строк (все атомы, из которых состоят участники

превращений), s — количество столбцов (все соединения — участники превращений).

Например, для уравнения реакции:



при условии, что исходные реагенты слева расходуются и количество их атомов обозначено отрицательными значениями, атомной матрицей A будет:

$$\begin{array}{c|cccc} & \text{FeS}_2 & \text{O}_2 & \text{Fe}_2\text{O}_3 & \text{SO}_2 \\ \hline \text{Fe} & -1 & 0 & 2 & 0 \\ \text{S} & -2 & 0 & 0 & 1 \\ \text{O} & 0 & -2 & 3 & 2 \end{array} \rightarrow A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 2 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 3 & 2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

Здесь величина $a = 3$ соответствует числу алгебраических уравнений СЛАУ, $s = 4$ — числу искоемых (неизвестных) стехиометрических коэффициентов.

Порядок чередования строк и столбцов в матрице (2) не существен. Кроме этого, разделение всех соединений на две категории: исходные реагенты и продукты, также не строго обязательно. Вполне достаточно точно указать один исходный реагент. В процессе решения противоположный знак найденных стехиометрических коэффициентов по отношению к обозначенному исходному реагенту подскажет, какие из соединений должны относиться к противоположной категории, нежели указанной для них первоначально.

Таким образом, для реакции (1) допустимыми атомными матрицами будут, например, следующие:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 2 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 3 & 2 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 3 & 2 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Такой подход позволяет оперировать всеми соединениями в целом как смесью и рассматривать весь спектр возможных уравнений реакций.

Не вызывает сомнения, что размерность атомной матрицы ограничена снизу минимальным числом атомов и соединений равным 2:

$$\{a, s\} \geq 2, \quad (4)$$

поскольку любое химическое превращение предполагает минимум два участника — исходный реагент и продукт и, как следствие, на каждый атом должно приходиться два или более, включающих его в свой состав соединений.

В зависимости от числа атомов a и соединений s , можно выделить следующие три типа атомных матриц, т.е. уравнений реакций:

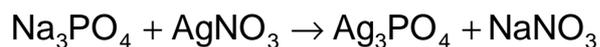
– ($a < s$) *недоопределённые* — число атомов меньше числа соединений. Это наиболее распространённый тип, представленный уравнением (1);

– ($a = s$) *определённые* — равенство числа атомов соединениям. По встречаемости занимает второе место, с большим отрывом от первого. Например:



здесь $a = s = 5$.

– ($a > s$) *переопределённые* — число атомов превосходит число соединений. Это наименее встречаемый тип уравнений. Например:



здесь $a = 5$, $s = 4$.

Первые и третий случай предполагает прямоугольные атомные матрицы. Второй, с квадратной матрицей, — охватывает две категории *тривиально* и *нетривиально* совместных уравнений. Поскольку рассматриваемые СЛАУ являются однородными, т.е. с нулевым вектором свободных членов, например для (1) это:

$$\begin{cases} -x_1 + 2x_3 = 0 \\ -2x_1 + x_4 = 0 \\ -2x_2 + 3x_3 + 2x_4 = 0 \end{cases},$$

то для *тривиально* совместных уравнений существует только *один набор* стехиометрических коэффициентов, в котором все они *равны нулю*. Доказательством тривиальной совместимости является отличие от нуля определителя ($\Delta \neq 0$) квадратной атомной матрицы или равенство ранга её размерности ($r = s = a$). Такая ситуация является следствием неправильно составленного уравнения химической реакции — недопустимого или неполного сочетания участников превращений.

У *нетривиально* совместных — существует *фундаментальный набор* стехиометрических коэффициентов¹, среди которых все или только часть из них *не равны нулю*. Очевидно, что участники превращений с нулевыми коэффициентами являются лишними в уравнении реакции.

Поиск стехиометрических коэффициентов из прямоугольной атомной матрицы сопряжен с решением СЛАУ. Поэтому необходимо выбрать для матрицы такие интегральные свойства, которые помогли бы представить её в виде квадратной неоднородной системы. Одним из таких свойств является ранг матрицы² $r > 0$, ограничиваемый её размерностью $[a \times s]$. Другой характеристикой выступает количество соединений s , поскольку оно определяет число искомых стехиометрических коэффициентов.

Для перечисленных выше трёх типов атомной матрицы, между рангом r и числом соединений s возможны следующие соотношения:

– ($r = s$) случай однородной определённой тривиально совместной СЛАУ. Все стехиометрические коэффициенты будут равны только нулю, т.е. искомого решения нет.

– ($r = s - 1$) нетривиально совместная матрица. Может быть получено только одно фундаментальное решение, т.е. один набор искомых ненулевых полностью стехиометрических коэффициентов. Это случай правильно составленного уравнения реакции.

– ($r = s - 2$) также нетривиально совместная атомная матрица, однако, с двумя фундаментальными линейно независимыми решениями. Если это окислительно-восстановительная реакция (ОВР) с числом пар окислитель-восстановитель (e), то для отыскания из множества единственно возможного решения, потребуются дополнительные уравнения электронного баланса между окислителями и восстановителями. Иначе — заданное уравнение

¹ Фундаментальный набор содержит не кратные друг другу (линейно независимые) целочисленные коэффициенты.

² Ранг матрицы равен минимальному из максимального числа линейно независимых строк и столбцов матрицы.

является некорректным и может быть множеством, как минимум 2-х алгебраически независимых реакций.

– ($r < s - 2$) подобно предыдущему случаю, но заданное уравнение — множество как минимум ($s - r$) алгебраически независимых реакций.

Таким образом, в основе критерия правильно составленного уравнения химической реакции³ лежит определённый баланс между числом соединений s и рангом атомной матрицы r . С учётом (4) для правильно составленного уравнения реакции должен выполняться следующий набор условий:

$$\begin{cases} \{a, s\} \geq 2 \\ s - a - e < 2 \\ s - r = 1 \end{cases} \quad (5)$$

Из условий (5) следует, что ранг атомной матрицы r для определённых ($a = s$) и переопределённых ($a > s$) уравнений реакций, всегда должен быть меньше числа соединений s . Для недоопределённых уравнений ($a < s$) — ранг может, но не всегда, соответствовать числу атомов, т.е. $r \leq a$.

Сложно (некорректно) записанные уравнения ОВР с числом сочетаний пар окислитель-восстановитель $e \geq 2$ могут не подчиняться последнему из условий (5). Здесь ограничение в правой части будет выше 1, на величину количества избыточных сочетаний.

Ранг атомной матрицы можно найти методом окаймления миноров или более простым методом элементарных преобразований⁴. Возвращаясь к примеру (1), путём элементарных преобразований приводим атомную матрицу (2) к треугольному виду. Сначала вычитаем из 2-й строки 1-ю умноженную на 2. Затем переставляем 2-ю и 3-ю строки:

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

Поскольку нулевых строк нет, ранг атомной матрицы равен общему числу строк $r = 3$. Полученный результат удовлетворяет условиям (5) и для уравнения реакции (1) существует только один фундаментальный набор стехиометрических коэффициентов.

В общем случае, для *недоопределённых* уравнений реакций ($a < s$) максимально возможное число перебираемых усечённых до размерности $[r \times r]$ квадратных атомных матриц, получаемых поочерёдным исключением соединений, можно рассчитать по следующей интуитивно полученной формуле:

$$N_{(s,r)} = \frac{1}{(r-1)!} \sum_{i=0}^{s-r} \left[\prod_{j=1}^{r-1} (i+j) \right], \quad 0 < r < s \quad (6)$$

где s — количество соединений в не усечённой атомной матрице; r — ранг (размерность) усечённой до квадратной атомной матрицы.

³ С точки зрения возможности сбалансировать фундаментальным набором стехиометрических коэффициентов.

⁴ Перестановкой любых строк (столбцов), умножением строки (столбца) на не нулевое число, прибавлением к строке (столбцу) другой строки (столбца), умноженной на некоторое число.

Однако, для правильно составленных уравнений реакций выполняется условие ($s - r = 1$), которое обращает уравнение (6) в простое равенство, зависящее только от числа соединений s :

$$N = s = 2, 3, 4, \dots \quad (7)$$

Таким образом, одному из искомым коэффициентов (x_1, x_2, \dots) можно первоначально присвоить любое минимальное целое число, например, единицу, а соответствующее ему соединение (столбец) исключить из атомной матрицы, тем самым сделав её квадратной. Значения остальных коэффициентов найти из решения СЛАУ одним из известных методов, например, Гаусса.

Однако, здесь можно предложить более приемлемый метод определения коэффициентов. Он основан на расчёте определителей усечённых атомных матриц, количество которых соответствует равенству (7). Одним из основных достоинств такого подхода является отсутствие ошибок округления, как в методе Гаусса при прямом и обратном ходе. Например, поочерёдно исключая из матрицы (2) столбцы находим стехиометрические коэффициенты для соответствующих соединений:

$$x_{\text{FeS}_2} = \Delta_1 = -1 \cdot \begin{vmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -2 & 3 & 2 \end{vmatrix} = 4 \quad x_{\text{O}_2} = \Delta_2 = (-1)^2 \cdot \begin{vmatrix} -1 & 2 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & 2 \end{vmatrix} = 11$$

$$x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \Delta_3 = (-1)^3 \cdot \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 1 \\ 0 & -2 & 2 \end{vmatrix} = 2 \quad x_{\text{SO}_2} = \Delta_4 = (-1)^4 \cdot \begin{vmatrix} -1 & 0 & 2 \\ -2 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 3 \end{vmatrix} = 8$$

Поскольку расчёт определителей для матриц выше 3-го порядка трудоёмкий, а в уравнениях химических реакций всегда соблюдается условие ($a \geq 2$), эту схему можно существенно упростить, используя максиминный критерий. В данном случае, если первоначально выбрать соединения с максимальным числом различных атомов, а среди них отобрать те, у которых атомы встречаются в минимальном числе других соединений (спутников), то необходимое количество определителей будет минимальным, поскольку коэффициенты можно будет найти из материального баланса реакции.

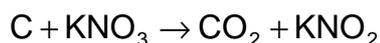
Анализ матрицы (2) по максиминному критерию приводит к выводу, что для расчёта вначале надо взять FeS_2 . У него максимальное число различных атомов (2) и минимальное число спутников (2). Расчёт коэффициента FeS_2 через определитель, позволяет сразу найти остальные коэффициенты по цепочке:



Несколько иначе выглядит ситуация с определёнными ($a = s$) и переопределёнными ($a > s$) уравнениями реакций, для которых также должны выполняться условия (5). Здесь, чтобы воспользоваться описанной выше процедурой поиска стехиометрических коэффициентов, надо исключить ($a - r$) строк (алгебраически линейно зависимых химических элементов) из атомной матрицы. Другой вариант — дополнить матрицу базисными столбцами,

например, абстрактными псевдовеществами, состоящими одновременно из атомов категории исходных реагентов и продуктов.

В первом случае поиск линейно зависимых строк требует последовательного исключения каждой с проверкой ранга матрицы, чтобы он не уменьшился. Во втором — дополнительные столбцы можно сформировать из неприводимых элементов целостного кольца, т.е. последовательностей простых чисел, некоторые из которых были бы отрицательны. Основываясь на свойствах простых чисел (каждое делится только на 1 и само себя) можно утверждать, что ранг квадратной матрицы, составленной только из *простых* чисел всегда будет равен её размерности, т.е. все строки и столбцы являются *базисными* — *линейно независимыми*. Следующий пример поясняет эту процедуру:

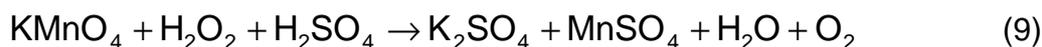


	C	KNO ₃	CO	KNO ₂	Псевдовещество
C	-1	0	1	0	2
K	0	-1	0	1	-3
N	0	-1	0	1	5
O	0	-3	2	2	7

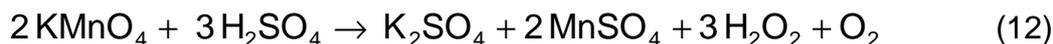
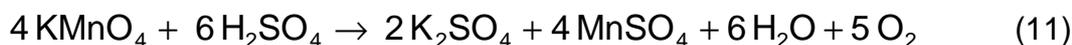
(8)

Здесь $a = s = 4$, $r = 3$. Очевидно, что линейно зависимыми являются 2 и 3-я строка матрицы. Одну из них можно исключить. В альтернативном варианте — можно добавить справа столбец из простых чисел, например: [2, -3, 5, 7] (8) и ранг матрицы станет $r = 4$. Решение любого варианта даст стехиометрические коэффициенты: $x_{\text{CO}_2} = 1$, $x_{\text{C}} = 1$, $x_{\text{KNO}_3} = 2$, $x_{\text{KNO}_2} = 2$.

Как было отмечено выше, уравнения реакций с условием ($s - r \geq 2$) являются составными. Разделить такую смесь соединений на отдельные реакции с фундаментальными наборами стехиометрических коэффициентов можно перебором сочетаний соответствующих соединений. В этой категории особым случаем являются уравнения ОВР. Например, реакцию:



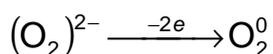
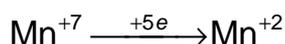
с $s = 7$, $a = r = 5$ по условиям (5) можно рассматривать и в виде следующего полного набора уравнений:



среди которых только два будут алгебраически линейно независимыми.

Известно [8], что в реакции (9) обмен электронами проходит в основном⁵ между окислителем KMnO_4 и восстановителем H_2O_2 по схеме электронного баланса:

⁵ При концентрации пероксида водорода выше 30% становится существенной доля реакции (13) — разложение H_2O_2 , дополнительно катализируемое ионами марганца.



С учётом этих представлений атомную матрицу можно дополнить 6-й строкой обмена электронами между KMnO_4 и H_2O_2 :

	KMnO_4	H_2O_2	H_2SO_4	K_2SO_4	MnSO_4	H_2O	O_2
K	-1	0	0	2	0	0	0
Mn	-1	0	0	0	1	0	0
O	-4	-2	-4	4	4	1	2
H	0	-2	-2	0	0	2	0
S	0	0	-1	1	1	0	0
\bar{e}	+5	-2	0	0	0	0	0

и после её решения получить ожидаемые стехиометрические коэффициенты:



Этот пример показывает важность знаний не только алгебраических методов, но и особенностей химизма процесса. В противном случае, закладывая в атомную матрицу другой обмен электронами можно получить совершенно иной набор стехиометрических коэффициентов.

Рассмотренная схема легла в основу разработки информационно-образовательного Web-сайта — «Конструктор химических реакций» (<http://peooc.donntu.edu.ua/chemistry/> и <http://78.31.182.142/chemistry/>)

Литература

1. Степанов Н. Ф. Методы линейной алгебры в физической химии / Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 362с.
2. Bottomley J. Note on a method for determining the coefficients in chemical equations / J. Bottomley // J. Chem. News. — 1878. — V.37. — P. 110–111.
3. Берг Л. Г. Способы подбора коэффициентов в химических уравнениях / Берг Л. Г., Громаков С. Д., Зороацкая И. В., Аверко-Антонович И. Н. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1959. — 148 с.
4. Harjadi W. A simpler method of chemical reaction balancing / Harjadi W. // J. Chem. Educ. — 1986. — V. 63. — P. 978–979.
5. Herndon J. A. On balancing chemical equations: Past and present / Herndon J. A. // J. Chem. Educ. — 1997. — V. 74. — P. 1359–1362.
6. DeKock R. L. Balancing redox equations / DeKock R. L. // J. Chem. Educ. — 2010. — V. 87, № 5. — P. 476–477.
7. Missen R. W., Smith W. R. Chemical Reaction Stoichiometry (CRS): A Tutorial. — 1998. — 48 p.
8. Шамб У. Перекись водорода / Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. // Пер. с англ. / Под ред. А. И. Горбанёва. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. — 578 с.

© Гороховский А.Н., 2011

Надійшла до редколегії 28.02.2011 г.