ГЕОРГИ ГАЧЕВ

БАЛАНСИРАНЕ НА ХИМИЧНИ УРАВНЕНИЯ

ПО МЕТОДА НА ГРАФИТЕ

Издателство ЛИТАВРА

БАЛАНСИРАНЕ НА ХИМИЧНИ УРАВНЕНИЯ

ПО МЕТОДА НА ГРАФИТЕ

Автор: д-р Георги Гачев

Рецензенти:

проф. д-р Йордан Табов

доц. д-р Ивайло Кортезов

ISBN 978-619-7396-03-4

ЛИТАВРА

ГЕОРГИ ГАЧЕВ

БАЛАНСИРАНЕ НА ХИМИЧНИ УРАВНЕНИЯ

ПО МЕТОДА НА ГРАФИТЕ

София, 2025

Издателство ЛИТАВРА

„Балансирането на една химична реакция е тясно свързано със закона за съхранение на масите. От него зависи, както определянето на количествата на участващите химични вещества, така и намирането на важни параметри на реакцията. На практика всички начини за балансиране на химични уравнения се свеждат до решаване на система от хомогенни линейни уравнения. В монографията, представляваща ярка илюстрация на градивното приложение на математиката в химията, наред с традиционни подходи е разгледан нов начин за балансиране на химични уравнения – „Метод на графите", който предлага решаване на съответната система с помощта на допълнително построен граф. Към днешния момент това е най-пълният и изчерпателен метод, който гарантира намирането на решение, ако такова съществува. Основен негов недостатък е, че е сложен и трудоемък. Настоящата монография предлага и материал, с който този недостатък да бъде преодоляван – голям брой примери, илюстриращи видовете случаи, които може да се получат в практиката."

проф. д-р Йордан Табов

***

„Монографията хвърля нов поглед към станалата вече класическа задача за количествено балансиране на химично уравнение. Балансирането се извършва, чрез графично решаване на система от линейни уравнения. Алгоритъмът е иновативен. Неговото прилагане не изисква специални познания по линейна алгебра. От своя страна, това потенциално разширява аудиторията, която разбира и употребява на практика получените знания. Приложния аспект на работата е потвърден и със значителното количество подробно анализирани практически примери.

Книгата е интердисциплинарна и може да бъде полезна в изследователската дейност на специалисти в областите педагогика, химия и математика."

доц. д-р Ивайло Кортезов

Съдържание

Пояснения към оформянето на текста

Навсякъде в текста дефинициите са в курсив и са оградени с кавички, например:

- *„…дефиниция…“*
  [1]

Числата в квадратни скоби представят поредния номер на дефиницията – [1]. Всички останали изрази са означени с номера в кръгли скоби – (1). Препратките към дефинициите или изразите се извършва по техния номер.

Използвани абревиатури:

СЛУ – система от линейни уравнения

СХЛУ – система от хомогенни линейни уравнения

НОК – най-малко общо кратно

Предговор

Законът за запазване на масата определя равенство между количеството на реагентите и количество на продуктите на една химична реакция. Това условие е изпълнено, ако химичното уравнение на реакция е балансирано. Балансираното уравнение от своя страна определя други важни параметри на реакцията, такива като константа на химично равновесие, скорост на протичане, както и намирането на разнообразни термодинамични характеристики.

В монографията е разгледан нов начин за балансиране на химични уравнения – „Метод на графите”. По своето същество методът представлява решаване на система от хомогенни линейни уравнения (СХЛУ) с помощта на допълнително построен граф. На практика не само методът на графите, но и всички останали начини за балансиране на химични уравнения се свеждат до решаване на СХЛУ. Към настоящият момент това е най-пълният и изчерпателен метод, който гарантира намирането на решение, ако такова съществува. Основен негов недостатък е, че е сложен и трудоемък. Теорията и практиката за решаване на системи от линейни уравнения се преподават предимно във висшите специализирани училища. В другите образователни степени, в които подобна подготовка не е предвидена, изучават балансиране на химични реакции най-често по метода на налучкването. В това е и основно преимущество на метода на графите. Той позволява да се балансират химични уравнения без при това да е необходима друга подготовка, освен тази, която се получава в средното училище.

Тъй като метода на графите произлиза от „класическия“ метод, в който решенията се търсят със средствата на матричната алгебра е целесъобразно да бъдат разгледани и двата подхода. Първоначално ще бъде въведен матричният метод, а след него и метода на графите. Това ще позволи да се премине плавно от единия към другия, а също така и да се направи сравнителен анализ за предимствата и недостатъците на двата метода. Заедно с теоретичните основи са приведени и голямо количество практически примери, в които стъпка по стъпка се поясняват и изпълняват разглежданите алгоритми. Двата метода заедно или по отделно могат да бъдат преподавани на всяко образователно ниво, където това е целесъобразно.

Основни химични термини

Стехиометрията е дял от химията, който изучава количествените съотношения между изходните вещества и продуктите на химичните реакции. Основен закон на стехиометрията е класическият закон за съхранение на масата, който е открит от руския химик Михайло Ломоносов (1748 г.) и от френския химик Антоан Лавоазие (1789 г.).

М. Ломоносов пръв формулира закона и го потвърждава експериментално при опити с горене на метали в затворени съдове. (Глинка, 2011)

- *"Масата на веществата, встъпващи в химична реакция е равна на масата веществата, които се образуват в резултат на тази химична реакция.",* [1]

Лавоазие формулира по-общо този закон, по следния начин:

"Нищо не се губи, нищо не се създава, всичко се трансформира." (Lavoisier, 1789)

Лавоазие не указва какво точно „не се губи", „не се създава" или „трансформира". Неговите експерименти показват, че при химичните реакции се съхранява не само общата маса на веществата, а и масата на всеки химичен елемент в състава на взаимодействащите вещества. (Глинка, 2011)

В края на XVIII век, след приемане от научната общност на закона за съхраняване на масата при химичните реакции, в химията се утвърждават количествените методи за изследване. Немският химик Иеремия Рихтер пръв въвежда математически зависимости при описание на химичните реакции (1792-1794 г.) като приема, че при образуването на веществата, химичните елементи встъпват в строго определени количествени съотношения.

Към определение [1] следва да се добавят и определенията на още две важни физични величини: *количество вещество – n*, и *молна маса – M*:

- *"Мол е количеството вещество на система, съдържаща толкова структурни единици (елементи), колкото атома се съдържат в 0,012 килограма въглерод 12. При използване на "мол" видът на структурните единици (елементи) трябва да бъде определен и те могат да бъдат атоми, молекули, йони, електрони, други частици или определени групи от тях."* (Thompson, 2008), [2]

Броят на частиците в 1 mol от кое да е вещество е постоянна величина, известна като *константа на Авогадро*: $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}.

- *"Молната маса на веществото A – M(A)* $\left[\frac{g}{mol}\right]$ *е отношение между масата на веществото – m(A) към съответното количество вещество n(A)."* (Глинка, 2011), [3]

Стойностите на молните маси на химичните елементи са равни на стойностите на техните относителни атомни маси (A_{m}). Стойностите на молните маси на веществата са равни на стойностите на техните относителни молекулни маси (M_{m}).

Освен цитираните до тук определения в хода на изложението ще бъдат използвани и множество работни определения. Те са необходими като предпоставка за по-нататъшни изводи и доказателствата.

- *"Атомът е веществен и неделим."*, [4]
- *"Съотношенията на масите на атомите, влизащи в състава на дадено съединение са постоянни и не зависят от начина на получаване на това съединение."* (Глинка, 2011), [5]

Менделеевата таблица може да се разглежда като функция, която съпоставя масата на един атом от веществото A_m $\left[\frac{\text{грам}}{\text{брой}}\right]$ на неговата молна маса M_m $\left[\frac{\text{грам}}{\text{мол}}\right]$, като коефициентът на пропорционалност е числото на Авогадро:

$$M_m = N_A . A_m \tag{1}$$

В мерни единици равенството изглежда така:

$$\left[\frac{\text{грам}}{\text{мол}}\right] = \left[\frac{\text{брой}}{\text{мол}}\right].\left[\frac{\text{грам}}{\text{брой}}\right] \tag{2}$$

Тъй като според закона за съхранение на масата атомът не може да промени масата си [4], то тогава теглото на един атом от дадено вещество е постоянно. Постоянно е и теглото на молекулите от дадено вещество, тъй като то се състои от атоми с постоянна маса като съотношението между атомите е също постоянно [5]. Следователно, ако вземем произволна маса *m(A)* от вещество А, измерена в грамове и знаем неговата молна маса M_m *(A)* ще получим точния брой *n(A)* на частиците, които се съдържат в нея. Тогава определението за молната маса [3] и съответното уравнение на мерните единици могат да се запишат така:

$$\begin{gathered} m(A) = n(A).M_m(A) \\ [\text{грам}] = [\text{брой}].\left[\frac{\text{грам}}{\text{брой}}\right] \end{gathered} \tag{3}$$

или от [3]

$$M_m(A) = \frac{m(\text{A})}{n(\text{A})} \tag{4}$$

- *"Количеството на моловете M(A), които се съдържат в произволна маса m(A) от веществото A са отношение на количеството на частиците на веществото n(A) към числото на Авогадро* N_A*: "*, [6]

$$M(A) = \frac{n(A)}{N_A} \tag{5}$$

- *"Молната маса на веществото* M_m*(A) е сума от молните маси на атомите* M_i*, които го изграждат"*, [7]

$$M_m(A) = \sum_{i=1}^{n} M_i \quad (6)$$

- Следствие от [4] и [5]: „*N_A и n(A) са естествени числа* $(N_A, n(A) \in \mathbb{N})$ *поради това, че атомът е неделим, а веществата съставени от атоми имат постоянен атомен състав"*, [8]
- Следствие от [8] и (3): „*m(A) не може да бъде по-малка от масата на една частица (атом, молекула) от дадено вещество и е винаги кратна на нейното количество n(A)."*, [9]

За вещества с известен и постоянен химичен състав може да се твърди, че ако е известна тяхната маса, точно може да се изчисли броят на частиците, които съответстват на тази маса, или обратно – ако е известен броят на частиците, може да се изчисли каква е масата на веществото, която им съответства.

Законът за съхранение на масата [1], определението за молна маса [3] и определението за съотношението на масите на атомите, които изграждат веществото [5], позволяват да се състави химично уравнение като се дефинира равенство между две маси, едната преди протичането, а другата след протичането на химичната реакция. Химичното уравнение се записва в символен вид като се съблюдават определени правила. Правилата за съставяне на химично уравнение ще бъдат разгледани върху съпътстващ пример (Киркова, 2013):

$$BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl \quad (7)$$

- *„Химична формула („BCl_3“, „H_2O“, ...) – количествено описание на химично вещество, чрез символите и броя на атомите, които го изграждат“*, [10]

Химичното вещество „BCl_3“ е изградено от три атома „Cl“ - хлор и един атом „B“ - бор. Когато след обозначението на атома липсва индекс се приема, че индексът е равен на едно, така „BCl_3“ е равносилно на „B_1Cl_3“;

- *„Коефициентът K_j пред j-тата химичната формула е алгебричен множител. Означава количеството от j-тото вещество, изразено в молове (5), с които веществото участва в реакцията. Ако n е броят на химични вещества, участващи в реакцията то индексът j е естествено число, което се изменя от 1 до n.“*, [11]

Например „3HCl“ означава, че 3 мола HCl участват в реакцията. Понякога се среща и подобен запис - „3.HCl“, „3.H_2O“. За всички химични формули пред, които нямат изписан коефициент се приема, че коефициентът е единица, т.е. „BCl_3“ е равносилно на „1BCl_3“;

- *„Всички коефициенти са естествени числа $K_j \in \mathbb{N}$“*, [12]
- *„Знакът „+“ означава, че между молекулите на химичните вещества е възможна химична реакция“*, [13]
- *„Знакът „=“ разделя уравнението на две части. В лявата, са описани химичните вещества преди протичане на химичната реакция, а в дясната веществата, които се образуват след протичане на реакцията“*, [14]
- *„Химичното уравнение съдържа само химични формули, коефициентите пред тях, знаците „+“, „-“, “←”, “→” и „=“*, [15]

На практиката в химичните уравнения се срещат и други символи. С тях се указват физико-химични свойства на веществата, посока на протичане на реакцията, топлинен ефект и др. Така „$Cl_{2(г)}$“ означава, че веществото е газ при дадените термодинамични условия. Замяната на знака „=“ със „→“ означава изместване на химичното равновесие в указаната със стрелка посока. Добавяне на „+Q“ или “-Q” в края на уравнението показва изменение на общата топлина на системата;

По-нататък при изписване на химични уравнения ще бъдат използвани само обозначенията от дефиниции [10], [11], [13], [14] и [15].

Химичното уравнение притежава някои свойства, които са едновременно и химични и алгебрични. Алгебричните свойства ще бъдат използвани за изчисляване на количествата на веществата, които участват в химичната реакция.

- *„Формулите на химичните вещества са комутативни относително знака „+“*, [16]. Така уравнение (7) може да бъде преписано като:

$$3H_2O + BCl_3 = 3HCl + H_3BO_3 \qquad (8)$$

- *„Двете части на химичното уравнение са комутативни относително знака „=“*, [17].

Например уравнение (7) може да бъде написано така:

$$H_3BO_3 + 3HCl = BCl_3 + 3H_2O \qquad (9)$$

- *„Във всяко химично уравнение участват n химични съединения и m химични елемента“*, [18]
- *„Количеството на атомите от всеки един химичен елемент в едната част на уравнението е равен на количеството на атомите от същия химичен елемент в другата част на уравнението“*, [19]
- Следствие от [19]: *„Общото количество на атомите в едната част на уравнението е равен на общото количество на атомите в другата част“*, [20]
- Следствие от [19]: *„Ако атомите на даден химичен елемент се срещат в едната част на уравнението, то те трябва да се срещат и в другата част на уравнението“*, [21]
- Следствие от [21]: *„Атомите на всеки един химичен елемент участват най-малко в две химични съединения като двете съединения се намират в различни части на уравнението“*, [22]
- *„Съотношението на количествата, на които и да е две химични съединения в химичната реакция е винаги постоянно“*, [23]
- *„Към двете части на химичното уравнение може да се добави или отнеме едно и също количество от дадено вещество“,* [24]
- Следствие от [24]: *„Химичните вещества могат да преминат от друга страна на химичното уравнение като при това си сменят знака“*, [25].

Свойство [25] е алгебрично свойство на химичното уравнение и няма значение за химичното протичане на реакцията. Например уравнение (7) с помощта на свойство [24] може да бъде записано по следния начин:

$$BCl_3 + \cancel{3H_2O} - \cancel{3H_2O} - 3HCl = H_3BO_3 + \cancel{3HCl} - \cancel{3HCl} - 3H_2O$$

или (10)

$$BCl_3 - 3HCl = H_3BO_3 - 3H_2O$$

Последното свойство [25] ще бъде необходимо по-нататък, за откриване на неточности при съставяне на химични уравнения.

Балансиране, чрез решаване на система от линейни уравнения

Този раздел е изцяло посветен на балансирането на химични уравнения, чрез решаване на системи от линейни уравнения. Единствено този метод дава изчерпателен отговор на двата основни въпроса, свързани с балансирането на всяко химично уравнение. Първият е, дали е възможно дадено уравнение да бъде балансирано. Вторият е, ако е възможно, то какви са коефициентите пред химичните формули, които участват в уравнението.

Отделните глави са оформени по начин, който би позволил употребата им отчасти или изцяло като учебно пособие. Съдържанието е предвидено, както за ученици от горните образователни степени, студенти, така и за специалисти, които решават конкретна практическа задача.

Представяне на количествата на атомите в химичното уравнение като система от линейни алгебрични уравнения

В тази глава ще бъде разгледан метод, чрез който количествата на атомите в химичното уравнение могат да бъдат представено като система от линейни уравнения.

Законът за съхранение на масата [1] изисква количеството, респективно броят на атомите, които участват в химична реакция да не се променя преди и след протичане на реакцията. Прието е лявата част на химичното уравнение да представя групирането на атомите в химични съединения преди началото, а дясната част след края на протичането на химичната реакция. Според определения [19] и [20] количеството и видът на атомите в лявата част на химичното уравнение, трябва да бъде равен на тяхното количество и вид в дясната част на уравнението. На практика в зоната на химичната реакция се извършва само преминаване на атомите от едно химично съединение в друго. Например в реакцията:

$$2H_2 + 1O_2 = 2H_2O \tag{11}$$

участват атомите на два химични елемента H и O като за тях по отделно според определение [19] може да бъде записано по едно уравнение:

$$\boxed{2H_2} + 1O_2 = \boxed{2H_2}$$

Равенство на H: $\quad 2.2 = 2.2$

$$2H_2 + \boxed{1O_2} = \boxed{2}H_2\boxed{O} \tag{12}$$

Равенство на O: $\quad 1.2 = 2.\ 1$

Според определение [20] двете отделни уравнения могат да бъдат събрани като образуват общ количествен баланс на химичното уравнение:

Равенство на H: $\quad 2.2 = 2.2$
+
Равенство на O: $\quad 1.2 = 2.1$ (13)

Равенство на H и O $\quad 2.2 + 1.2 = 2.2 + 2.1$

Тъй като основната задачата при балансирането на химични уравнения е да се намерят неизвестните коефициенти пред химичните формули, то химичното уравнение (12) и неговият баланс, изразен с алгебричното уравнение (13) могат да бъдат записани като се заменят известните коефициенти с неизвестни. Така, допускаме, че уравнение (12) не е балансирано и заменяме трите му коефициента съответно с x_1, x_2 и x_3:

$$\boxed{x_1 H_2} + x_2 O_2 = \boxed{x_3 H_2} O$$

Равенство на H: $x_1.2 = x_3.2$ (14)

$$x_1 H_2 + \boxed{x_2 O_2} = \boxed{x_3} H_2 \boxed{O}$$

Равенство на O: $x_2.2 = x_3.\ 1$

Равенство на H: $x_1.2 = x_3.2$

\+ (15)

Равенство на O: $x_2.2 = x_3.1$

Равенство на H и O $x_1.2 + x_2.2 = x_3.2 + x_3.1$

След разглеждане на уравнения (15) правят впечатление четири факта. Първо, всички неизвестни величини са от първа степен. Второ, една и съща неизвестна величина, участва в повече от едно уравнение като по такъв начин образува връзка между уравненията. В разглеждания пример това е x_3. Така уравнения се разглеждат заедно и образуват система от уравнения. Трето, към всяка неизвестна величина има числен множител, който се нарича коефициент. Необходимо да се обърне внимание на дублирането на понятието коефициент. Трябва да се разграничи употребата на понятието коефициент в химичното и алгебрично уравнения. В химичното уравнение коефициентът е число, множител пред химичната формула [11], а в алгебричното уравнение коефициентът е число, множител на неизвестна величина. Четвърто в уравненията няма свободни членове, такива, които да не съдържат неизвестна величина.

- *„Система от линейни уравнения с неизвестни x_j, коефициенти a_{ij}, и свободни членове b_i, където $i = 1…m$, и $j = 1…n$, се нарича съвкупността“,* [26]

$$
\begin{cases}
a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1 \\
a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = b_2 \\
\quad \vdots \qquad \vdots \qquad \ddots \qquad \vdots \qquad \vdots \\
a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n = b_m
\end{cases} \tag{16}
$$

- *„Система от линейни уравнения, в които всички свободни членове са нули се нарича хомогенна.“,* [27]

$$
\begin{cases}
a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = 0 \\
a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n = 0 \\
\quad \vdots \qquad \vdots \qquad \ddots \qquad \vdots \qquad \vdots \\
a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \dots + a_{mn}x_n = 0
\end{cases} \tag{17}
$$

Така уравненията (15) могат да бъдат записани като система от линейни хомогенни уравнения:

$$
\begin{cases} 2x_1 = 2x_3 \\ 2x_2 = x_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 2x_1 - 2x_3 = 0 \\ 2x_2 - x_3 = 0 \end{cases} \tag{18}
$$

- *„Всяко химично уравнение може да бъде представено като система от линейни алгебрични уравнения.“,* [28]
- *„Всяко от алгебричните уравнения в системата балансира количеството на точно един химичен елемент.“,* [29]
- *„Химични уравнения, в които са неизвестни всички K_j коефициенти пред химичните формули се наричат небалансирани“,* [30]
- *„Химични уравнения, в които е известен поне един коефициент пред някоя химична формула се наричат частично балансирани“,* [31]
- *„Химични уравнения, в които са известни всички коефициенти пред химичните формули се наричат балансирани“,* [32]

Алгоритъм за представяне на химично уравнение като система от линейни алгебрични уравнения

Алгоритъмът позволява всяко химично уравнение да бъде представено като система от линейни уравнения [28]. Методът ще бъде разгледан подробно, стъпка по стъпка като бъде приложен върху следното небалансирано уравнение:

$$H_3BO_3 = H_4B_6O_{11} + H_2O \tag{19}$$

Стъпка 1: Проверява се изпълнението на условията в определения [21] и [22]. Атомите на даден химичен елемент да присъстват и в двете страни на уравнението. На пръв поглед тази стъпка е очевидна и подобна проверка не е необходима. Въпреки това в литературата се срещат уравнения, в които поради недоглеждане или печатна грешка, липсва химичен елемент от едната му страна. На практика това означава, че химичен елемент се е появил или изчезнал в хода на реакцията, което е забранено от закона за съхранение на масите [1]. За да се избегнат подобни грешки е необходимо да се провери:

$$\begin{gathered}\underline{\mathbf{H}}_3BO_3 = \underline{\mathbf{H}}_4B_6O_{11} + \underline{\mathbf{H}}_2O\\ H_3\underline{\mathbf{B}}O_3 = H_4\underline{\mathbf{B}}_6O_{11} + H_2O\\ H_3B\underline{\mathbf{O}}_3 = H_4B_6\underline{\mathbf{O}}_{11} + H_2\underline{\mathbf{O}}\end{gathered} \tag{20}$$

Стъпка 2: Означават се неизвестните коефициенти пред химичните вещества по удобен начин. В математиката е прието неизвестните величини да се означават с x, последван от целочислен индекс, например $x_1, x_2,...,x_n$, но е възможно да се използва и друг начин на записване, например $a, b, c,$ ...или $\alpha,\beta,\gamma,...$. Удобството на математическия начин на обозначаване е в това, че е лесно да се запишат в съкратен вид многочислени изброявания. Така, вместо да пишем x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, можем да запишем $x_1,...,x_5$. Уравнение (19) с означени коефициенти изглежда по следния начин:

$$x_1\, H_3BO_3 = x_2\, H_4B_6O_{11} + x_3\, H_2O \tag{21}$$

- *„Всеки член на линейно уравнение се образува като се умножи коефициентът x_j пред съответната химична формула с количеството на атомите a_j от даден химичен елемент, участващ в съединението “,* [33]
- *„Ако химично уравнение, съдържа n химични формули, то коефициентите пред тях ще бъдат означени с x_j като j се изменя от 1 до n. Съответните им неизвестни величини в уравнението също ще бъдат представяни във вид x_j“,* [34]
- *„Ако химично уравнение, съдържа m атома, то системата ще съдържа m линейни уравнения.“,* [35]

Стъпка 3: Според определения [10], [11] и [19] количествата на атомите от всеки химичен елемент от двете страни на уравнението трябва бъдат равни, освен това определение [29] изисква всяко уравнение да балансира точно един елемент.

Равенство на H: $x_1.3 = x_2.4 + x_3.2$
Равенство на B: $x_1.1 = x_2.6$
Равенство на O: $x_1.3 = x_2.11 + x_3.1$

или (22)

$$\begin{cases} 3x_1 = 4x_2 + 2x_3 \\ x_1 = 6x_2 \\ 3x_1 = 11x_2 + x_3 \end{cases}$$

Това е краят на алгоритъма за представяне на химично уравнение като система от линейни алгебрични уравнения.

Решаване на система от линейни уравнения

Да се реши една система от линейни уравнения, означава да се намерят такива стойности на неизвестните променливи, при които уравненията в системата стават тъждества.

- *„Решение на система от линейни уравнения* [26] *е такъв набор от n числа $c_1, c_2, \ldots, c_n$, че когато тези числа заместят неизвестните променливи $x_1, x_2, \ldots, x_n$ всички уравнения в системата стават тъждества.“,* [36]

Например системата от три уравнения с три неизвестни x_1, x_2, x_3 и $n = 3$ има следния набор от решения $c_1 = 0,5$; $c_2 = 1$ и $c_3 = -0,5$:

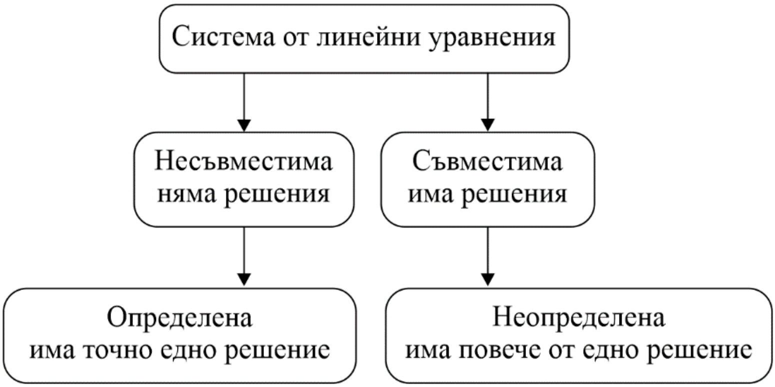
$$\begin{cases} x_1 + 2x_2 + 3x_3 = 1 \\ 3x_1 + 2x_2 + x_3 = 3 \\ x_1 + 2x_2 + x_3 = 2 \end{cases} \tag{23}$$

Заместваме съответно x_1 със значението на $c_1 = 0,5$, x_2 с $c_2 = 1$ и x_3 с $c_3 = -0,5$, тогава:

$$\begin{cases} 0,5 + 2.1 + 3.(-0,5) = 1 \\ 3.0,5 + 2.1 + (-0,5) = 3 \\ 0,5 + 2.1 + (-0,5) = 2 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 1 = 1 \\ 3 = 3 \\ 2 = 2 \end{cases} \tag{24}$$

- *„Ако системата от линейни уравнения има решение, то тя се нарича съвместима (съвместна) и несъвместима, ако няма решение.“,* [37]
- *„Ако системата от линейни уравнения има едно решение, то тя се нарича съвместима и определена“,* [38]
- *„Ако системата от линейни уравнения има повече от едно решение, то тя се нарича съвместима и неопределена“*, [39]

Схематично трите определения могат да бъдат подредени по следния начин:



Някои от често използваните методи за решаване на системи от линейни уравнения са:

- Графичен метод
- Метод на заместването
- Метод на събиране и изваждане на уравненията
- Метод на Крамер
- Матричен метод или метод на обратната матрица
- Метод на Гаус

Подходящи за балансиране на химични уравнения са методът на заместването и методът на Гаус.

Методът на заместването се изучава в средното училище и може да бъде използван за изучаване на балансирането на по-елементарни химични реакции. Въпреки това методът е толкова изчерпателен, колкото и другите методи, които се изучават в по-горните образователни степени. Негов недостатък е, че многократните замествания на променливи от едно уравнение в друго са трудоемки и повишават вероятността от допускане на грешки.

Методът на Гаус се изучава широко във висшите училища и с него е възможно да се обобщи процесът на балансиране на химични уравнения като тяхната големината може да бъде произволна. Принципът на балансиране на химични уравнения остава един и същ, независимо от използваните методи за решаване на системите от линейни уравнения.

Решаване на система от уравнения, чрез заместване

От образователна гледна точка прилагането на алгебричен метод за балансиране на химични уравнения формира важна междупредметна връзка. Решаване на система от уравнения, чрез заместване се изучава в средното училище. Това е подходящ момент, в който да се демонстрира как видимо абстрактен математически модел може да се приложи на практика върху подбран набор от химични уравнения. Тъй като решаването на системи от линейни уравнения по метода на заместването е трудоемък, най-често се разглеждат системи с не повече от три уравнения. Това налага методът да бъде демонстриран върху химични реакции, в които участват не повече от три химични съединения. Въпреки това е необходимо да се подчертае, че независимо от метода за решаване на системата от линейни уравнения, подходът за балансиране на химично уравнение, което е представено като система от линейни уравнения е универсален и по сходен начин могат да се балансират всички уравнения. Разбира се това е вярно само при условие, че дадено химично уравнение има решения.

Алгоритъмът за решаване на система от уравнения, чрез заместване ще бъде пояснен отново върху уравнение (19) и получената от него система (22). В този случай уравненията са три с три неизвестни коефициента преди трите химични съединения:

Стъпка 1: Решаваме системата, чрез заместване:

$$\begin{cases} 3x_1 = 4x_2 + 2x_3 \\ x_1 = 6x_2 \\ 3x_1 = 11x_2 + x_3 \end{cases} \tag{25}$$

Заместваме x_1 от второто уравнение в първото и третото:

$$\begin{cases} 3.6x_2 = 4x_2 + 2x_3 \\ x_1 = 6x_2 \\ 3.6x_2 = 11x_2 + x_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 18x_2 = 4x_2 + 2x_3 \\ x_1 = 6x_2 \\ 18x_2 = 11x_2 + x_3 \end{cases} \tag{26}$$

Изразяваме x_3 от третото уравнение

$$\begin{cases} 18x_2 = 4x_2 + 2x_3 \\ x_1 = 6x_2 \\ 7x_2 = x_3 \end{cases} \tag{27}$$

Заместваме x_3 от третото уравнение в първото:

$$\begin{cases} 18x_2 = 4x_2 + 2.7x_2 \\ x_1 = 6x_2 \\ 7x_2 = x_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \mathbf{18x_2 = 18x_2} \\ x_1 = 6x_2 \\ 18x_2 = 11x_2 + x_3 \end{cases} \tag{28}$$

Необходимо е да се обърнете внимание на първото уравнение. Получава се така, че каквато и стойност да се даде на x_2 уравнението ще бъде вярно, т.е. x_2 може да бъде всяко число. Следователно първото уравнение има безкрайно много решения. Тъй като x_2 определя и значенията на останалите две неизвестни величини, чрез второ и трето уравнение, то тогава и цялата система има безкрайно много решения. За да се продължи с решаването на системата трябва да бъде присвоено някакво значение на x_2. Възниква въпросът, ако x_2 може да е всяко число, то кое число трябва да бъде избрано, за да се реши системата? От гледна точка на материалния баланс и определение [36] числата, които ще заместят x_1, x_2 и x_3 в системата трябва да са такива, че всички уравненията да се станат тъждества. От гледна точка на химията x_1, x_2 и x_3 са търсените коефициенти пред химичните формули в химичното уравнение. Според определение [11] коефициентите пред химичните формули представляват количества от даденото вещество и трябва да бъдат естествени числа [12], т.е. да бъдат цели и по-големи от нула. За улесняване на разчетите приемаме, че $x_2 = 1$ въпреки, че може да бъде избрано и всяко друго естествено число, тогава:

$$\begin{cases} 18.1 = 18.1 \\ x_1 = 6.1 \\ 18.1 = 11.1 + x_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_2 = 1 \\ x_1 = 6 \\ x_3 = 7 \end{cases} \qquad (29)$$

След като неизвестните значения са намерени е необходимо да се извърши проверка. За тази цел числените значения на x_1, x_2 и x_3 се заместват в система (25). Извършването на проверка е препоръчително независимо каква система и по кой метод се решава:

$$\begin{cases} 3.6 = 4.1 + 2.7 \\ 6 = 6.1 \\ 3.6 = 11.1 + 7 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 18 = 18 \\ 6 = 6 \\ 18 = 18 \end{cases} \qquad (30)$$

Ако проверката е неуспешна е възможно даденото химично уравнение да не може да се балансира или да има грешка при намирането на решенията на системата от линейни уравнения. Ако проверката е успешна, то тогава преминаваме към последната стъпка.

Стъпка 2: Заместваме намерените значения на променливите x_1, x_2 и x_3 обратно в химичното уравнение (21):

$$6H_3BO_3 = H_4B_6O_{11} + 7H_2O \qquad (31)$$

Това не е единственият начин за решаване на система (25) по метода на заместването. Възможно е променливите да се заместват в произволен ред. Необходимо е да се търси най-рационалния начин за решаване. Това намалява количеството на операциите, което не само икономисва време, но и снижава вероятността от възникване на грешка.

Матрица. Разширена матрица. Метод на Гаус. Ранг на матрица.

Когато системата съдържа четири и повече уравнения нейното решаване, чрез метода на заместване става сложно и вероятността да се допусне грешка нараства. Проблемът се решава с помощта на матрично представяне на системата от линейни уравнения и методът за решаване на системата, наречен „Гаус“ на името на Карл Фридирх Гаус. Преди всичко е необходимо да се изясни дали всяко химично уравнение може да бъде представено като система от линейни уравнения и съответно във вид на матрица, която е получена от системата линейни уравнения.

Представяне на химично уравнение като хомогенна система от линейни уравнения

Тъй като в небалансираните химични уравнения са неизвестни всички коефициенти пред химичните формули на участващите вещества [30], а тези коефициенти са също така и множители на съответния им член във всяко линейно уравнение [33], то следва, че в линейните алгебрични уравнения, представящи небалансирани химични уравнения липсват свободни членове. Ако в линейно уравнение липсва свободен член то е хомогенно [27]. Следователно всяко химично уравнение може да бъде представено като хомогенна система от линейни уравнения.

Ходът на разсъжденията може да бъдат представени по следния начин:

1	Ако имаме небалансирано химично уравнение ***H*** то пред всяка химична формула в него има коефициент ***K*** по определение [11]	$\boldsymbol{H} \rightarrow \boldsymbol{K}$	Предпоставка, [11]
2	Ако химичното уравнение е небалансирано, то всички коефициенти ***K*** са неизвестни ***X*** по определение [30]	$\boldsymbol{K} \rightarrow \boldsymbol{X}$	Предпоставка, [30]
3	Всички коефициенти ***K*** в химичното уравнение ***H*** са множители в	$\boldsymbol{K} \rightarrow \boldsymbol{M}$	Предпоставка, [33]

	членовете $\boldsymbol{M}$ на линейно алгебрично уравнение по определение [33]		
4		$\boldsymbol{K} \to \boldsymbol{X} \land \boldsymbol{K} \to \boldsymbol{M}$	Конюнкция на (2, 3)
5		$(\neg \boldsymbol{K} \lor \boldsymbol{X}) \land (\neg \boldsymbol{K} \lor \boldsymbol{M})$	Импликация от 4
6		$\neg \boldsymbol{K} \lor (\boldsymbol{X} \land \boldsymbol{M})$	Дистрибутивност на 5
7	Следователно на коефициентите $\boldsymbol{K}$ в химичното уравнение отговарят членове в линейното уравнение, които са едновременно и неизвестни	$\boldsymbol{K} \to (\boldsymbol{X} \land \boldsymbol{M})$	Импликация от 6
8	Ако всички членовете на линейно уравнение, съдържат неизвестна величина то те не съдържат свободен член и уравнението е хомогенно $\boldsymbol{U}$ по определение [27]	$(\boldsymbol{X} \land \boldsymbol{M}) \to \boldsymbol{U}$	Предпоставка, [27]
9		$\boldsymbol{K} \to \boldsymbol{U}$	Силогизъм (7, 8)
10	Ако имаме небалансирано химично уравнение $\boldsymbol{H}$ то може да бъде представено като хомогенно линейно уравнение $\boldsymbol{U}$.	$\boldsymbol{H} \to \boldsymbol{U}$	Силогизъм (1, 9)

Въз основа на горното разсъждение може да бъде допълнено определение [28]:

- Допълнение към определение [28]: *„Балансирането на всяко химично уравнение се свежда до решаване на система от хомогенни линейни уравнения.“*, [40]

Отново ще бъде разгледана системата от линейни уравнения (25). Системата трябва да бъде подготвена за представянето и в матричен вид. За тази цел всички неизвестни променливи се прехвърлят в лявата част на равенството. Уравненията са хомогенни [27], това означава, че в дясната си част те винаги ще съдържат само нули. Трябва да се отбележи, че не във всяко линейно уравнение са представени всички неизвестни променливи. Това е така, защото в даденото химично съединение, за което „отговаря“ променливата липсва някой от химичните елементи, които участват в химичната реакция. Когато във формула на химично съединение липсва конкретен химичен елемент, неговото съдържание е нула, то тогава и коефициентът пред неизвестната променлива в линейното уравнение ще бъде нула:

- *„Ако липсва даден коефициент, то тогава се счита, че той е равен на нула“*, [41]

$$\begin{cases} 3x_1 = 4x_2 + 2x_3 \\ x_1 = 6x_2 \\ 3x_1 = 11x_2 + x_3 \end{cases} \quad \rightarrow \quad \begin{cases} 3x_1 - 4x_2 - 2x_3 = 0 \\ x_1 - 6x_2 - 0x_3 = 0 \\ 3x_1 - 11x_2 - x_3 = 0 \end{cases} \qquad (32)$$

Във второто уравнение на система (32) липсва променливата x_3. В такъв случай е необходимо да се добави $0.x_3$ по определение [41]. Това с нищо не променя уравнението, тъй като $0.x_3 = 0$. По същия начин, ако има други липсващи коефициенти, например a_i, те трябва да бъдат мислено заменени с $0.x_i$. Прието е в уравненията тези променливи да не се изписват.

Желателно е също така, съответните променливи в отделните уравнения да се подреждат в колона една под друга. Това улеснява прилагането на алгебричните операции върху матрицата.

На всяка система от линейни уравнения от вида [26] могат да се съпоставят два вида матрици. Едната се състои само то коефициентите пред съответните променливи и се нарича основна. Другата се състои от основната матрица към, която е добавена и колона със свободните членове. Тя се нарича разширена. Всяка редица от матрицата включва коефициентите и свободните членове от едно уравнение на системата. Всяка колона съдържа коефициентите пред съответната променлива от всички уравнения, а в последната колона се съдържат всички свободни членове.

В общ вид основната и разширената матрици, които са съставени от система с линейни уравнения изглеждат по следния начин:

Основна матрица

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix} \quad (33)$$

Разширена матрица от [26]

$$A|b = \left[\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} & b_1 \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} & b_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} & b_m \end{array}\right] \quad (34)$$

Ако системата е хомогенна, то тогава матрицата изглежда така, от [27]:

$$\left[\begin{array}{cccc|c} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} & 0 \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} & 0 \end{array}\right] \quad (35)$$

Въз основа на система (32) могат да се съставят следните матрици:

Основна матрица:

$$\begin{bmatrix} 3 & -4 & -2 \\ 1 & -6 & 0 \\ 3 & -11 & -1 \end{bmatrix} \tag{36}$$

Разширена матрица на хомогенна система

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 3 & -4 & -2 & 0 \\ 1 & -6 & 0 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] \tag{37}$$

Основната матрица е съставена от коефициентите пред променливите от лявата част на уравненията като колоните съответстват на променливите. Така в първата колона са коефициентите пред x_1, във втората коефициентите пред x_2 и т.н. В разширената матрица към основната матрица, е добавена колоната на свободните членове. В този случай колона, която съдържа нули.

По метода на Гаус системите от линейни уравнения се решава с помощта на няколко елементарни преобразувания [42]:

- *„Редовете могат да се разместват“,* [43]
- *„Колоните могат да се разместват“,* [44].

При разместване на колони е желателно да се отчита тяхното съответствие с конкретна променлива. Например колоните в система (32) могат да бъдат разместени като при това най-отгоре в колоните се добавят и имената на променливите, от които дадената колона е била поулчена:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{ccc} x_1 & x_2 & x_3 \end{array} \\ \begin{bmatrix} 3 & -4 & -2 \\ 1 & -6 & 0 \\ 3 & -11 & -1 \end{bmatrix} \end{array} \tag{38}$$

или равносилно

$$\begin{array}{ccc} x_3 & x_1 & x_2 \\ \end{array}$$
$$\begin{bmatrix} -2 & 3 & -4 \\ 0 & 1 & -6 \\ -1 & 3 & -11 \end{bmatrix} \qquad (39)$$

- *„Всеки ред може да се умножава или дели на число различно от нула“,* [45]
- *„Един ред може да бъде събиран или изваждан почленно с друг ред“,* [46]
- *„След като бъде умножен с дадено число редът може да бъде събран (изваден) с друг ред“,* [47]

С помощта на елементарните преобразувания матрицата трябва да бъде сведена до „долно триъгълна“ форма. Нарича се така, защото всички елементи под „главния диагонал“ са нули, а главният диагонал е съставен само от единици:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & a & b & 0 \\ 0 & 1 & c & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{array}\right] \qquad (40)$$

където a, b и c са произволни числа. Методът на Гаус ще бъде демонстриран върху разширената матрица (37). Колоната на свободните членове, които са равни на нула е оставена умишлено. Нейното предназначение е да демонстрира, че в хода на елементарните преобразувания свободните членове не се променят и остават равни на нула:

Изходна матрица:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 3 & -4 & -2 & 0 \\ 1 & -6 & 0 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] \qquad (41)$$

В ред 2 първото число е 1 и можем да го разместим с ред 1, (правило [43]):

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 3 & -4 & -2 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] \tag{42}$$

Умножаваме всеки член на ред 1 с -3 и го събираме с ред 2 (правило [47]), за да получим 0 вместо 3 в началото на ред 2:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 3 & -4 & -2 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] (\text{ред } 1).(-3) + (\text{ред}2) \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 14 & -2 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] \tag{43}$$

Разделяме всеки член на ред 2 на 14, за да получим 1 като втори елемент (правило [45]):

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 14 & -2 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] (\text{ред } 2) \,/\, 14 \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1/7 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] \tag{44}$$

Умножаваме всеки член на ред 1 с -3 и го събираме с ред 3 (правило [47]), за да получим 0 вместо 3 в началото на ред 3:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1/7 & 0 \\ 3 & -11 & -1 & 0 \end{array}\right] (\text{ред } 1).(-3) + (\text{ред}3) \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1/7 & 0 \\ 0 & 7 & -1 & 0 \end{array}\right] \tag{45}$$

Умножаваме всеки член на ред 2 с -7 и го събираме с ред 3 (правило [47]), за да получим 0 вместо 7 като втори елемент на ред 3:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1/7 & 0 \\ 3 & 7 & -1 & 0 \end{array}\right] (\text{ред } 2).(-7) + (\text{ред}3) \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1/7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{array}\right] \tag{46}$$

Трябва да се обърне внимание на това, че ред 3 остава само с нулеви елементи. След прилагане на метода на Гаус в основната матрица остават два реда с ненулеви елементи. Техният брой е равен на ранга на матрицата.

- *„Броят на ненулевите редове на основната матрица се нарича ранг на матрицата“*, [48]

Методът на Гаус не е единственият начин по който може да се намери рангът на една матрица.

Определение [48] не е строга дефиниция. Неговата цел е понятието ранг на матрицата да бъде по-лесно разбрано. Определението заедно с метода на Гаус допринасят за разбирането и намирането на практика на ранга на матрицата. Всички елементарни преобразуванията са извършени върху разширената матрица на хомогенна система. След всички извършени действия никакви промени не настъпват в колоната със свободните членове. Колоната съдържа само 0 на всички изчислителни етапи. Следователно:

- *„Ако системата от линейни уравнения е хомогенна то рангът на основната матрица е равен на ранга на разширената матрица“,* [49]

Теорема на Руше-Кронекер-Капели

След като бъде съставена една система от линейни уравнения трябва да се отговори на два въпроса: Първият въпрос е има или системата решения? Вторият въпрос е, ако има, то колко са решенията?

Съществуват три варианта

- Системата е несъвместима и няма решения [37]
- Системата е съвместима с единствено решение [38]
- Системата е съвместима с повече от едно решения [39]

Отговор на тези въпроси дава теоремата на Руше-Кронекер-Капели:

- *„Една система от линейни уравнения е съвместима тогава, когато ранговете на основната и разширената матрица са равни“,* [50]

- *„Ако рангът $R(A)$ на основната матрицата A (33) е равен на ранга $R(A|b)$ на разширената матрица $A|b$ (34), $R(A) = R(A|b)$, то тогава системата е съвместима и има най-малко едно решение.“,* [51]
- *„При това, ако рангът на матрицата $R(A)$ е равен на броя на променливите n, то решението е единствено, а ако рангът $R(A)$ е по-малък от броя на променливите $R(A) < n$ то тогава решенията са безкрайно много”,*[52]
- *„В случай, че системата е неопределена, т.е. $R(A) < n$, то системата има безброй много решения. Общото решение зависи от $f = n - r$ на брой свободни неизвестни (параметри, степени на свобода)“,* [53]

Следователно от теорема [51] и определение [49]:

- *„Всяка хомогенна система е винаги съвместима, защото рангът на основната матрица е винаги равен на ранга на разширената матрица.“*, [54]

Като илюстрация ще приведем пример за матрица на химични уравнение, която е съвместима като степента и на свобода е равен на нула, тъй като рангът на матрицата е равен на количеството на променливите:

$$x_1Cu + x_2HNO_3 = x_3Cu(NO_3)_2 + x_4H_2O \tag{47}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -2 & 0 \\ 0 & 3 & -6 & -1 \end{bmatrix} \tag{48}$$

Система (32) има ранг $R(A) = 4$, както и четири променливи $n = 4$, тогава $R(A) = n$ и като следствие от[52] е съвместима и определена има едно единствено решение. Решението е очевидно, $x_1=0$, $x_2=0$, $x_3=0$ и $x_4=0$, т.е. всички променливи са равни на нула и химичната реакция (47) не може да се осъществи. Това решение се нарича тривиално (нулево) и е общо свойство на всички хомогенните системи:

- *„Хомогенната система от линейни уравнения има най-малко едно решение - тривиалното“*, [55]

Още едно следствие от теорема [51] и [52]:

- Обобщение на определение [55]: *“Ако рангът R(A) на основната матрица на хомогенна система е равен на броя на променливите n, R(A) = n, то тогава системата има единствено решение и то е тривиалното. Ако рангът R(A) е по-малък от броя на променливите R(A) < n то тогава решенията на хомогенната система са безкрайно много“*, [56]

Необходимо е да се прави разлика между брой на уравненията в системата и ранг на матрицата. В практиката често се срещат твърдения като: „-Броят на уравненията е равен на броя на променливите, следователно системата има решение“. Този извод е справедлив само и единствено при условията на теоремата на Руше-Кронекер-Капели [51]. Не съществува правило, което да показва дали броят на уравненията в системата е равен на ранга на матрицата. Това следва да се докаже, чрез някой от методите за намиране на ранга на матрицата. Например с разглеждания тук метод на Гаус може да се установи е, че:

- *„Рангът на основната матрица R(A) е винаги по-малък или равен на броя на уравненията m в системата, $R(A) \leq m$“*, [57]

Връзка между ранг, количество на уравнения в матрицата, брой на химичните елементи и химични съединения в уравнението.

Възможно е да се покаже, че не съществува химична реакция, която да се балансира по единствен начин:

Стъпка 1: От [40] следва, че всяко химично уравнение може да бъде представено като хомогенна система от линейни уравнения;

Стъпка 2: От [56] следва, че ако рангът на хомогенната система е равен на броя на променливите, то тогава системата има единствено тривиално решене, следователно и всички коефициенти пред химичните формули са равни на нула;

Стъпка 3: Изводът от Стъпка 2 противоречи на [11] – определение, в което се изисква всички коефициенти пред формулите на химичните вещества да са естествени числа. Следователно не съществува химична реакция, при която рангът на матрицата да е равен на броя на променливите и тя да има решение различно от тривиалното. Това на практика означава, че такава химична реакция е невъзможна.

Ходът на горните разсъждение може да бъде подреден по следния начин:

1	Ако имаме небалансирано химично уравнение $\boldsymbol{H}$ то може да бъде представено като хомогенно линейно уравнение $\boldsymbol{U}$.	$\boldsymbol{H} \rightarrow \boldsymbol{U}$	Предпоставка, [40]
2	Ако от матрицата на хомогенното уравнение следва, че $\boldsymbol{R(A) = n}$, то тогава хомогенната система има единствено решение и то е тривиалното	$\boldsymbol{U} \rightarrow \boldsymbol{X} = \boldsymbol{0}$	Предпоставка, [56]
3	Всяка променлива $\boldsymbol{X}$ в системата от линейни уравнения представя съответен коефициент $\boldsymbol{K}$ в химичното уравнение	$\boldsymbol{X} \leftrightarrow \boldsymbol{K}$	Предпоставка, [33]
4		$\boldsymbol{X} = \boldsymbol{0} \leftrightarrow \boldsymbol{K} = \boldsymbol{0}$	От (2, 3)
5	Следователно химичното уравнение $\boldsymbol{H}$ може да се балансира по единствен начин. Уравнението има решение тогава, когато всички коефициенти пред химичните формули са равни на нула. Следователно такова химична	$\boldsymbol{H} \rightarrow \boldsymbol{K} = \boldsymbol{0}$	Противоречие с предпоставка [11]

	реакция на съществува тъй като масата на участващите вещества е нула.		

- *„Не съществува химична реакция, която да се балансира по единствен начин.“*, [58]
- Следствие от [58]: *„Невъзможно е да се състави и балансира химично уравнение в което рангът на матрицата да е равен на броя на променливите и следователно да има единствено решение.“*, [59]

Броят на променливите и рангът на хомогенната матрицата са ограничени само в следните отношения:

1. Рангът е равен на броя на променливите, $R(A) = n$. Тогава според [56] съществува само тривиално решение
2. Рангът на матрицата е по-малък от броя на променливите, $R(A) < n$. Тогава според [51] системата има безкрайно много решения

От [58] следва, че вариант 1 отпада и остава единствено вариант 2:

- *„Всяко химично уравнение, чийто ранг на алгебричната матрица е по-малък от броя на химичните съединения $R(A) < n$ има безкрайно много решения.“*, [60]

Желателно е да има възможност да се определя дали едно химично уравнение е решимо. За целта ще бъдат разгледани условията, при които съществува решение на химичното уравнение.

Първоначално трябва да се изясни каква е връзката между ранга на матрицата и количеството на уравненията и променливите в нея?

- *„Рангът на матрицата е равен или по-малък от броя на уравненията в нея $R(A) \leq m$“*, [61]
- *„Рангът на матрицата е равен или по-малък от броя на променливите в нея $R(A) \leq n$“*, [62]

- *„Следователно от [61*] *и [62*] *- рангът на матрицата е по-малък или равен на по-малкото от двете, броя на уравненията или броя на променливите в матрицата $R(A) \leq m \wedge R(A) \leq n$.“*, [63]

Връзка между химичното уравнение и алгебричната матрицата, която е била построена въз основа на това уравнение водят до следните определения:

- *„Всяко уравнение в матрицата представя баланса на един химичен елемент.“,* [64]
- *„Количеството на химичните елементи в химичното уравнението е равно на количеството на редовете в матрицата, т.е. броя на алгебричните уравнения.“,* [65]
- *„Всяка неизвестна променлива в алгебричното уравнение представя съответния коефициент пред една от химичните формули в уравнението.“,* [66]
- *„Количеството на химичните съединения в уравнението е равно на количеството на колоните в матрицата.“*, [67]

Връзка между ранга на матрицата и компонентите на химичното уравнение се дава със следните определения:

- Следствие от [61] и [65]: *„Рангът на матрицата е по-малък или равен на броя на химичните елементи в химичното уравнение.“*, [68]
- Следствие от [62], [67] и [60]: *„Рангът на матрицата е по-малък от броя на химичните съединения в химичното уравнение.“*, [69]
- Следствие от [63], [68] и [69]: *„Необходимо условие химичните уравнения да имат решение е $R(A) \leq m \wedge R(A) < n$“*, [70]

Когато броят на химичните елементи е равен на броя на химичните съединения, въпросът дали уравнението може да се реши, трябва стане, чрез намиране на ранга на алгебричната матрицата. Такова уравнение може и да има, но може и да няма решение в зависимост от това дали рангът на матрицата по-малък или равен на броя на химичните съединения.

Протичащите на практика химични реакции са балансирани по някакъв, макар и неизвестен начин. Следователно при тях рангът на матрицата винаги е по-малък от броя на участващите в реакцията химични съединения. В сила са следните правила:

- *„В природата се осъществяват само такива химични реакции, при които рангът на алгебричната матрица е по-малък от количеството на химичните съединения в химичното уравнение на реакцията. ($f > 0$)“*, [71]
- *„В природата не съществуват химични реакции, при които рангът на алгебричната матрица е равен на количеството на химичните съединения в химичното уравнение на реакцията. ($f = 0$)“*, [72]

Тези две правила са връзка между теоретичните изводи до тук и естествената природа на химичните реакции.

- *„Всяка химична реакция, която протича на практика може да бъде балансирана по безкрайно много начини“,* [73]
- *„Ако едно уравнение може да се балансира, то тогава то може да се балансира по безкрайно много начини.“*, [74]

Балансиране на химично уравнение с една степен на свобода

В литературата, а и на практика най-често се срещат химични уравнения с една степен на свобода $f = 1$. Причината е естествена.

- *„При определени физико-химични условия на средата се осъществяват химични реакции при които пропорцията на количеството на всеки две от участващите вещества е постоянна като степента на свобода е $f = 1$.“*, [75]

Например в уравнение (31), количественото отношение на H_2O:H_3BO_3 винаги ще бъде 7:6 изразено в молове или 126:371 изразено в тегловни единици.

При степен на свобода $f = 1$ в системата от уравнения има една свободна променлива, а всички останали зависят пропорционално от нея. Получаването на конкретно решение става, чрез задаване на значение на свободната променлива. В случай на хомогенна система с $f = 1$

това означава, че системата става нехомогенна, при която рангът на матрицата е равен на броя на променливите, следователно системата става съвместна и определена с единствено решение. Балансирането на химично уравнение с една степен на свобода ще бъде разгледано върху следното уравнение:

$$HNO_3 + Sr(OH)_2 = Sr(NO_3)_2 + H_2O \tag{50}$$

Стъпка 1: Проверява се изпълнението на условието в определение [21].

Стъпка 2: Означават се неизвестните коефициенти пред химичните формули.

$$x_1HNO_3 + x_2Sr(OH)_2 = x_3Sr(NO_3)_2 + x_4H_2O \tag{51}$$

Стъпка 3: По определения [10], [11] и [19] количествата на атомите на отделните химични елементи от двете страни на химичното уравнение трябва да са равни.

$$\begin{aligned} &\text{Равенство на H: } x_1 + 2x_2 = 2x_4 \\ &\text{Равенство на N: } x_1 = 2x_3 \\ &\text{Равенство на O: } 3x_1 + 2x_2 = 6x_3 + x_4 \\ &\text{Равенство на Sr: } x_2 = x_3 \end{aligned} \tag{52}$$

Стъпка 4: Неизвестните променливи се прехвърлят от лявата страна на уравненията.

$$\begin{aligned} &x_1 + 2x_2 - 2x_4 = 0 \\ &x_1 - 2x_3 = 0 \\ &3x_1 + 2x_2 - 6x_3 - x_4 = 0 \\ &x_2 - x_3 = 0 \end{aligned} \tag{53}$$

Стъпка 5: Системата се преписва в матричен вид като липсващите коефициенти се заменят с 0 по определение [41]. Нулевата колона със свободните членове не се добавя. Проверява се рангът на матрицата [72] и степента на свобода [53]. Ако *f = 0*, то уравнението описва, химична реакция, която не съществува и не може да бъде балансирана като това е краят на алгоритъма. Ако *f > 0*, то продължаваме със следваща стъпка:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -2 & 0 \\ 3 & 2 & -6 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \tag{54}$$

Стъпка 6: С помощта на елементарните преобразувания [42] по метода на Гаус матрицата се привежда в долно триъгълен вид.

Изважда се втори ред от първи ред и се записва на мястото на втори ред:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -2 & 0 \\ 3 & 2 & -6 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \text{ред}_1 - \text{ред}_2 = \ \text{ред}_2 \ \sim \ \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \\ 3 & 2 & -6 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \tag{55}$$

Умножаваме се първи ред по 3 и от него се изважда трети ред като се записват новите значения вместо старите на трети ред:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \\ 3 & 2 & -6 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} 3.\,\text{ред}_1 - \text{ред}_3 \ = \ \text{ред}_3 \ \sim \ \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \\ 0 & 4 & 6 & -5 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \tag{56}$$

Разместват се втори и четвърти ред, защото в четвърти ред има готова единица за главния диагонал на втори ред:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \\ 0 & 4 & 6 & -5 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \text{смяна на местата на ред}_2 \text{ и ред}_4 \sim \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 4 & 6 & -5 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \end{bmatrix} \tag{57}$$

Умножава се втори ред по 4 и от него се изважда трети ред. Презаписва се новият трети ред:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 4 & 6 & -5 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \end{bmatrix} 4.\,\text{ред}_2 - \text{ред}_3 \; = \; \text{ред}_3 \; \sim \; \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -10 & 5 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \end{bmatrix} \qquad (58)$$

Умножава се втори ред по 2 и от него се изважда четвърти ред. Резултатът се записва като нов четвърти ред:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -10 & 5 \\ 0 & 2 & 2 & -2 \end{bmatrix} 2.\,\text{ред}_2 - \text{ред}_4 \; = \; \text{ред}_4 \sim \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -10 & 5 \\ 0 & 0 & -4 & 2 \end{bmatrix} \qquad (59)$$

Трети ред се дели на -10:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -10 & 5 \\ 0 & 0 & -4 & 2 \end{bmatrix} \frac{\text{ред}_3}{-10} \; = \; \text{ред}_3 \sim \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -0{,}5 \\ 0 & 0 & -4 & 2 \end{bmatrix} \qquad (60)$$

Умножава се трети ред по 4 и се събира с четвърти ред. Резултатът се записва като нов четвърти ред:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -0{,}5 \\ 0 & 0 & -4 & 2 \end{bmatrix} 4.\,\text{ред}_3 + \text{ред}_4 \; = \; \text{ред}_4 \sim \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad (61)$$

Това е последната операция от метода на Гаус. Получава се нулев ред, който следва да се изключи от матрицата.

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -0{,}5 \end{bmatrix}, \qquad R(A) = 3 \qquad (62)$$

Количеството (броят) на останалите ненулеви редове е равен на ранга на матрицата R(A) [48]. В този случай R(A) = 3. Броят на променливите (броят на колоните) е равен на 4 и $f = 4 - 3 = 1$. Следователно от теоремата на Руше-Кронекер-Капели [51], уравнението има безкрайно много пропорционални решения.

Един от начините да се реши системата е да се даде стойност на една от променливите. Възможно е да се използва ограничението в определение [12]. Задавайки стойност на една от променливите се намалява техният брой. Неизвестните са 4, след като дадем стойност на една от тях неизвестните стават 3. Тогава рангът ще бъде равен на количеството променливите и ще се получи единствено решение на системата според теорема [51].

Преписвайки обратно уравненията от матрично представяне във вид на система, получаваме:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -0{,}5 \end{bmatrix} \sim \begin{cases} x_1 + 2x_2 - 2x_4 = 0 \\ x_2 - x_3 = 0 \\ x_3 - 0{,}5x_4 = 0 \end{cases} \sim \begin{cases} x_1 + 2x_2 = 2x_4 \\ x_2 = x_3 \\ x_3 = 0{,}5x_4 \end{cases} \qquad (63)$$

Стъпка 7: В съответствие с [12] се допуска, че $x_2 = x_3 = 1$, тогава

$$\begin{cases} x_1 + 2x_2 = 2x_4 \\ x_2 = x_3 = 1 \\ x_3 = 0{,}5x_4 \end{cases} \sim \begin{cases} x_1 + 2x_2 = 2x_4 \\ x_2 = x_3 = 1 \\ 1 = 0{,}5x_4 \end{cases} \sim \begin{cases} x_1 + 2x_2 = 2x_4 \\ x_2 = x_3 = 1 \\ \dfrac{1}{0{,}5} = x_4 = 2 \end{cases} \sim \begin{cases} x_1 + 2.1 = 2.2 \\ x_2 = x_3 = 1 \\ \dfrac{1}{0{,}5} = x_4 = 2 \end{cases} \qquad (64)$$

Стъпка 8: Извършва се проверка като получените значения се заместват в първоначалната система от уравнения:

Равенство на H: $x_1 + 2x_2 = 2x_4$

$2 + 2.1 = 2.2$

Равенство на N: $x_1 = 2x_3$

$2 = 2.1$ (65)

Равенство на O: $3x_1 + 2x_2 = 6x_3 + x_4$

$3.2 + 2.1 = 6.1 + 2$

Равенство на Sr: $x_2 = x_3$ $1 = 1$

Стъпка 9: Получените коефициенти се пренасят обратно в химичното уравнение:

$$2HNO_3 + Sr(OH)_2 = Sr(NO_3)_2 + 2H_2O \tag{66}$$

Този метод за решаване на системата от линейни уравнения може да бъде допълнен до метод за намиране на общо решение на химичното уравнение.

Намиране на общо решение на химично уравнение с една степен на свобода

Балансирането на химично уравнение (66) в предходния раздел представя едно единствено „частно решение“ от безкрайно много решения [74].

Интерес представлява намирането на „общо решение“ на химичното уравнение, което да включва всички безкрайно много частни решения.

Пример (66) ще бъде продължен от края Стъпка 6, тъй като всички предходни стъпки са идентични. С цел да се запази хода на целия алгоритъм в предишната глава следващата стъпка е с номер 10. Стъпка 6 е разклонение от общия ход на алгоритъма към две негови отделни части. До Стъпка 9 това е „Балансиране на химично уравнение с една степен на свобода“ и от Стъпка 10 нататък това е „Намиране на общо решение на химично уравнение с една степен на свобода“.

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -0{,}5 \end{bmatrix} \tag{67}$$

Стъпка 10: Отбелязват се единиците, които се намират на главния диагонал (на стъпалата на стълбата).

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{array} \\ \begin{bmatrix} \boxed{1} & 2 & 0 & -2 \\ 0 & \boxed{1} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{1} & -0{,}5 \end{bmatrix} \end{array} \qquad (68)$$

Отбелязаните единици се намират в колоните на променливи x_1, x_2 и x_3. Тези променливи се наричат „*базови променливи*“. Променливата x_4 се нарича „*свободна променлива*“. Впоследствие всички базови променливи ще зависят от избора на стойност за свободната променлива. Написаното следва да се приема без доказателство в рамките на това изложение. Справка може да бъде направена в учебните пособия по линейна алгебра.

Идеята на следващата стъпка е да изразим всички базови променливи само, чрез свободната променлива. За тази цел:

Стъпка 11: Преместваме свободната променлива в дясната част на уравненията. За нагледност заедно с матрицата е показана и система от линейни уравнения:

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccc} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{array} \\ \begin{bmatrix} \boxed{1} & 2 & 0 & -2 \\ 0 & \boxed{1} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{1} & -0{,}5 \end{bmatrix} \end{array} \sim \begin{cases} x_1 + 2x_2 - 2x_4 = 0 \\ x_2 - x_3 = 0 \\ x_3 - 0{,}5x_4 = 0 \end{cases} \qquad (69)$$

Преместване на свободната променлива в дясната част на уравненията:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0{,}5 \end{array}\right] \sim \begin{cases} x_1 + 2x_2 = 2x_4 \\ x_2 - x_3 = 0 \\ x_3 = 0{,}5x_4 \end{cases} \qquad (70)$$

Трябва да се обърне внимание на това, че знаците в колоната на свободната променлива се промениха, тъй като тя премина от другата страна на равенството.

Стъпка 12: Преминаване към горно-триъгълен вид по метода на Жордан:

Горно-триъгълен вид има матрицата, чиито елементи над главния диагонал за нули. Общият вид на долно-триъгълна и горно-триъгълна матрица е:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & a \\ 0 & 1 & 0 & b \\ 0 & 0 & 1 & c \end{array}\right] \tag{71}$$

Ред 2 се получава като се съберат ред 3 и ред 2, а след това резултатът се записва на мястото на ред 2:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0{,}5 \end{array}\right] \text{ред}_3 + \text{ред}_2 = \text{ред}_2 \sim \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 1 & 0{,}5 \end{array}\right] \tag{72}$$

Ред 1 се получава като ред 2 се умножи на -2 и към него се прибави ред 1, а след това резултатът се записва на мястото на ред 1:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 2 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 1 & 0{,}5 \end{array}\right] (-2).\,\text{ред}_2 + \text{ред}_1 = \text{ред}_1 \sim \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 1 & 0{,}5 \end{array}\right] \tag{73}$$

Резултатът е долно и горно триъгълна матрица, чийто главен диагонал съдържа само единици.

Удобството на такъв вид представяне е, че веднага получаваме решенията:

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & | & x_4 \\ 1 & 0 & 0 & | & 1 \\ 0 & 1 & 0 & | & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 1 & | & 0{,}5 \end{bmatrix} \sim \begin{cases} x_1 = x_4 \\ x_2 = 0{,}5x_4 \\ x_3 = 0{,}5x_4 \\ x_4 \in \mathrm{R} \end{cases} \qquad (74)$$

Изразът $x_4 \in$ R означава, че променливата може да бъде всяко число, т.е. променливата принадлежи на множеството на реалните числа. Всички останали базови (зависими) променливи x_1, x_2 и x_3 се изразяват, чрез единствената свободна променлива x_4

$$\text{Общо решение на системата} \quad \begin{cases} x_1 = x_4 \\ x_2 = 0{,}5x_4 \\ x_3 = 0{,}5x_4 \\ x_4 \in R \end{cases} \qquad (75)$$

Може да се направи проверка като се заместят значенията в първоначалната система.

Равенство на H:	$x_1 + 2x_2 = 2x_4$	$x_4 + 2.0{,}5.x_4 = 2.x_4$
Равенство на N:	$x_1 = 2x_3$	$x_4 = 2.0{,}5.x_4$
Равенство на O:	$3x_1 + 2x_2 = 6x_3 + x_4$	$3.x_4 + 2.0{,}5.x_4 = 6.\ 0{,}5.x_4 + x_4$
Равенство на Sr:	$x_2 = x_3$	$0{,}5.x_4 = 0{,}5.x_4$

Стъпка 13: Получените коефициенти от общото решение се пренасят обратно в химичното уравнение:

$$x_4\, HNO_3 + 0{,}5.x_4\, Sr(OH)_2 = 0{,}5.x_4\, Sr(NO_3)_2 + x_4\, H_2O \qquad (77)$$

Общото решение може да се ограничи само в множеството на целите положителни числа (множеството на естествените числа ℕ). За целта е необходимо променливите да се дефинират върху множеството ℕ, например.

$$\begin{cases} x_1 = x_4 \\ x_2 = 0{,}5x_4 \\ x_3 = 0{,}5x_4 \\ x_4 = 2.n \text{ където } n \in \mathbb{N} \end{cases} \sim \begin{cases} x_1 = 2n \\ x_2 = n \\ x_3 = n \\ x_4 = 2n \text{ където } n \in \mathbb{N} \end{cases} \tag{78}$$

Тогава

$$2n\ HNO_3 + n\ Sr(OH)_2 = n\ Sr(NO_3)_2 + 2n\ H_2O \tag{79}$$

Химичното уравнение ще е балансирано при избор на което и да е цяло положително число. Например $n = 4$

$$8HNO_3 + 4Sr(OH)_2 = 4Sr(NO_3)_2 + 8H_2O \tag{80}$$

Предимството на намирането на общо решение на химично уравнение е в това, че се получават всички възможни частни решения.

Фундаментална система от решения на химично уравнение с една степен на свобода

„Фундаменталната система от решения“ (ФСР) на химичното уравнение дава възможност общото решение да се преобразува във векторен вид, което от своя страна улеснява програмната реализация на алгоритмите. Терминът е заимстван от линейната алгебра. Ще бъде продължен пример (75). Свободната променлива x_4 се приема да е равна на 1, $x_4=1$, или което и да е друго произволно реално число, тогава:

$$\begin{cases} x_1 = x_4 \\ x_2 = 0{,}5x_4 \\ x_3 = 0{,}5x_4 \\ x_4 = 1 \end{cases} \sim \begin{cases} x_1 = 1 \\ x_2 = 0{,}5 \\ x_3 = 0{,}5 \\ x_4 = 1 \end{cases} \text{ или във вид на вектор }, \bar{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0{,}5 \\ 0{,}5 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{81}$$

Като съпътстващ пример ще бъде разгледан процесът на намиране на фундаментална система от решения на уравнението:

$$4K_4[Fe(CN)_6] + 31O_2 = 2Fe_2O_3 + 8K_2CO_3 + 16CO_2 + 12N_2 \qquad (82)$$

Като се следва изцяло алгоритъмът описан в предходната глава „Намиране на общо решение на химично уравнение с една степен на свобода“ се вижда, че уравнение (82) има една степен на свобода. Следователно може да бъде избран един произволен коефициент и чрез него да бъдат изразени всички останали коефициенти. Зависимостта между всеки един коефициент в уравнението и избрания свободен коефициент може да бъде представена така:

$$x_i = a_i x_k \qquad (83)$$

където x_i е която и да е базова променлива, a_i е коефициент в алгебричното уравнение (83), x_k е свободна променлива. За уравнение (82) нека свободният коефициент да бъде $x_k = x_3 = 2$, този пред Fe_2O_3. Тогава коефициентът пред $K_4[Fe(CN)_6]$ ще бъде $4 = a_1 . 2$, откъдето се получава, че $a_1 = 2$. Следователно $x_1 = 2 . x_3$. Аналогично могат да бъдат намерени всички алгебрични коефициенти a_i. Коефициентите на цялото уравнение, се представят като система от уравнения:

$$\begin{cases} x_1 = 2x_3 \\ x_2 = \dfrac{31}{2}x_3 \\ x_3 \in R \\ x_4 = 4x_3 \\ x_5 = 8x_3 \\ x_6 = 6x_3 \end{cases} \qquad (84)$$

Възможно е да се уточни, че x_i е естествено число, ако е необходимо да се гарантира, че всички коефициенти трябва да бъдат цели положителни числа. В такъв случай решението се състои от два етапа. Първо, от уравнение (83) следва, че $x_i > 0$ тогава, когато и $x_k > 0$, следователно се избира x_k да бъде произволно положително число и се решава система (75). Второ, намира се най-малко общо кратно на всички получени коефициенти x_i.

Система (84) е общо решение на химичното уравнение (82). Всеки един набор от коефициенти пред химичните съединения, зависи от избора на една свободна променлива.

Коефициентите пред химичните уравнения x_i и алгебричните коефициенти a_i, могат да бъдат представени във векторна форма:

$$\overline{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix} \qquad \overline{a} = \begin{pmatrix} 2 \\ \frac{31}{2} \\ 1 \\ 4 \\ 8 \\ 6 \end{pmatrix} \tag{85}$$

Тогава общото решение може да бъде представено като:

$$\overline{x} = L.\overline{a} \tag{86}$$

Където L е произволна константа.

Векторът $\overline{a}$ се нарича „фундаментална система от решения на уравнението“. Всяко едно частно решение се получава от (86) след като се избере константата L. Например за уравнение (82), ако изберем $L=2$ се получава частното решение $\overline{x}(2)$:

$$\overline{x}(2) = 2.\begin{pmatrix} 2 \\ \frac{31}{2} \\ 1 \\ 4 \\ 8 \\ 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2.2 \\ 2.\frac{31}{2} \\ 2.1 \\ 2.4 \\ 2.8 \\ 2.6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 \\ 31 \\ 1 \\ 8 \\ 16 \\ 12 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 = 4 \\ x_2 = 31 \\ x_3 = 1 \\ x_4 = 8 \\ x_5 = 16 \\ x_6 = 12 \end{pmatrix} \tag{87}$$

Общото решение може да се пренесе в химичното уравнение:

$$2.L\,K_4[Fe(CN)_6] + \frac{31}{2}.L\,O_2 = 1.L\,Fe_2O_3 + 4.L\,K_2CO_3 + 8.L\,CO_2 + 6.L\,N_2 \quad (88)$$

Частното решение ще бъде:

$$2.2\,K_4[Fe(CN)_6] + \frac{31}{2}.2\,O_2 = 1.2\,Fe_2O_3 + 4.2\,K_2CO_3 + 8.2\,CO_2 + 6.2\,N_2 \quad (89)$$

или

$$4K_4[Fe(CN)_6] + 31O_2 = 2Fe_2O_3 + 8K_2CO_3 + 16CO_2 + 12N_2 \quad (90)$$

Намиране на общо решение на химично уравнение с две степени на свобода

Намирането на общо решение на химично уравнение с две степени на свобода ще бъде разгледано върху реакцията (Sashka PETKOVA, 2011):

$$Na_2S_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + S + H_2O \quad (91)$$

В описанието ще бъдат указани само названията на стъпките. Допълнения ще бъдат правени, ако информацията е нова или допълваща предходни разсъждения по прилагане на алгоритъма за намиране на общо решение на химично уравнение:

Стъпка 1: Условие [21] е удовлетворено.

Стъпка 2:

$$x_1\,Na_2S_3 + x_2\,KMnO_4 + x_3\,H_2SO_4 = x_4\,Na_2SO_4 + x_5\,K_2SO_4 + x_6\,MnSO_4 + x_7\,S + x_8\,H_2O \quad (92)$$

Стъпка 3:

Равенство на Na: $2x_1 = 2x_4$
Равенство на S: $3x_1 + x_3 = x_4 + x_5 + x_6 + x_7$
Равенство на K: $x_2 = 2x_5$
Равенство на Mn: $x_2 = x_6$ (93)
Равенство на O: $4x_2 + 4x_3 = 4x_4 + 4x_5 + 4x_6 + x_8$
Равенство на H: $2x_3 = 2x_8$

Стъпка 4:

$$\begin{aligned}
&2x_1 - 2x_4 = 0\\
&3x_1 + x_3 - x_4 - x_5 - x_6 - x_7 = 0\\
&x_2 - 2x_5 = 0\\
&x_2 - x_6 = 0\\
&4x_2 + 4x_3 - 4x_4 - 4x_5 - 4x_6 - x_8 = 0\\
&2x_3 - 2x_8 = 0
\end{aligned} \tag{94}$$

Стъпка 5:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \tag{95}$$

Стъпка 6:

$$\text{ред}_1 = \frac{\text{ред}_1}{2}$$

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_2 = 3.\text{ред}_1 - \text{ред}_2$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -2 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$\text{разместват се ред}_3 \text{ и ред}_2$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -2 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -2 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_3 = \frac{\text{ред}_3}{-1}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -2 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_4 = \text{ред}_2 - \text{ред}_4$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_5 = 4.\text{ред}_2 - \text{ред}_5$$

$$\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&0&-2&1&0&0\\0&4&4&-4&-4&-4&0&-1\\0&0&2&0&0&0&0&-2\end{bmatrix}\sim\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&0&-2&1&0&0\\0&0&-4&4&-4&4&0&1\\0&0&2&0&0&0&0&-2\end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_5 = 4.\,\text{ред}_3 + \text{ред}_5$$

$$\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&0&-2&1&0&0\\0&0&-4&4&-4&4&0&1\\0&0&2&0&0&0&0&-2\end{bmatrix}\sim\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&0&-2&1&0&0\\0&0&0&12&-8&0&-4&1\\0&0&2&0&0&0&0&-2\end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_6 = 2.\,\text{ред}_3 - \text{ред}_6$$

$$\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&0&-2&1&0&0\\0&0&0&12&-8&0&-4&1\\0&0&2&0&0&0&0&-2\end{bmatrix}\sim\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&0&-2&1&0&0\\0&0&0&12&-8&0&-4&1\\0&0&0&4&-2&-2&-2&2\end{bmatrix}$$

$$\text{разместват се ред}_4 \text{ и ред}_6$$

$$\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&0&-2&1&0&0\\0&0&0&12&-8&0&-4&1\\0&0&0&4&-2&-2&-2&2\end{bmatrix}\sim\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&4&-2&-2&-2&2\\0&0&0&12&-8&0&-4&1\\0&0&0&0&-2&1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_4 = \frac{\text{ред}_4}{4}$$

$$\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&4&-2&-2&-2&2\\0&0&0&12&-8&0&-4&1\\0&0&0&0&-2&1&0&0\end{bmatrix}\sim\begin{bmatrix}1&0&0&-1&0&0&0&0\\0&1&0&0&-2&0&0&0\\0&0&1&2&-1&-1&-1&0\\0&0&0&1&-0{,}5&-0{,}5&-0{,}5&0{,}5\\0&0&0&12&-8&0&-4&1\\0&0&0&0&-2&1&0&0\end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_5 = 12.\,\text{ред}_4 - \text{ред}_5$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 12 & -8 & 0 & -4 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -6 & -2 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_5 = \frac{\text{ред}_5}{2}, \qquad \text{ред}_6 = \frac{\text{ред}_6}{-2}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & -6 & -2 & 5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -3 & -1 & 2{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_6 = \text{ред}_5 - \text{ред}_6$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -3 & -1 & 2{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & 0 & 0 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -3 & -1 & 2{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2{,}5 & -1 & 2{,}5 \end{bmatrix}$$

$$\text{ред}_6 = \frac{\text{ред}_6}{-2{,}5}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -3 & -1 & 2{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2{,}5 & -1 & 2{,}5 \end{bmatrix} \sim \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -3 & -1 & 2{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0{,}4 & -1 \end{bmatrix}$$

Рангът на матрицата е R = 6, променливите са 8, степените на свобода са $f = 2$

Стъпка 10:

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccccc} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 \end{array} \\
\begin{bmatrix}
\boxed{1} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & \boxed{1} & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & \boxed{1} & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & \boxed{1} & -0{,}5 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} & -3 & -1 & 2{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} & 0{,}4 & -1
\end{bmatrix}
\end{array} \qquad (100)$$

Базовите променливи са $x_1 \dots x_6$, а свободните са x_7 *и* x_8.

Стъпка 11: Преместват се свободните променливи в дясната част на уравненията.

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{cccccc|cc} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 \end{array} \\
\left[\begin{array}{cccccc|cc}
1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 & -0{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -3 & 1 & -2{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1
\end{array}\right]
\end{array} \qquad (101)$$

Стъпка 12:

$$\text{ред}_5 = 3.\text{ред}_6 + \text{ред}_5$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc}
1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 & -0{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -3 & 1 & -2{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1
\end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc}
1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 & -0{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\
0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1
\end{array}\right]$$

$$\text{ред}_4 = 0{,}5.\,\text{ред}_6 + \text{ред}_4$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & -0{,}5 & 0{,}5 & -0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & 0 & 0{,}3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right]$$

$$\text{ред}_4 = 0{,}5.\,\text{ред}_5 + \text{ред}_4$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}5 & 0 & 0{,}3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right]$$

$$\text{ред}_3 = \text{ред}_6 + \text{ред}_3$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & 0 & 0{,}6 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right]$$

$$\text{ред}_3 = \text{ред}_5 + \text{ред}_3$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & 0 & 0{,}6 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0{,}4 & 1.5 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right]$$

$$\text{ред}_3 = (-2).\,\text{ред}_4 + \text{ред}_3$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & 0{,}4 & 1.5 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right]$$

$$\text{ред}_2 = 2.\,\text{ред}_5 + \text{ред}_2$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0{,}4 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right]$$

$$\text{ред}_1 = \text{ред}_4 + \text{ред}_1$$

$$\left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0{,}4 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \sim \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0{,}4 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right]$$

$$\begin{array}{c} \begin{array}{cccccc|cc} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 \end{array} \\ \left[\begin{array}{cccccc|cc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -0{,}4 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0{,}2 & 0{,}25 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -0{,}2 & 0{,}5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -0{,}4 & 1 \end{array}\right] \end{array} \sim \begin{cases} x_1 = 0{,}2x_7 + 0{,}25x_8 \\ x_2 = -0{,}4x_7 + x_8 \\ x_3 = x_8 \\ x_4 = 0{,}2x_7 + 0{,}25x_8 \\ x_5 = -0{,}2x_7 + 0{,}5x_8 \\ x_6 = -0{,}4x_7 + x_8 \end{cases}$$

Стъпка 13: Намиране на общо решение

$$\text{Общо решение на системата: } \begin{cases} x_1 = 0{,}2x_7 + 0{,}25x_8 \\ x_2 = -0{,}4x_7 + x_8 \\ x_3 = x_8 \\ x_4 = 0{,}2x_7 + 0{,}25x_8 \\ x_5 = -0{,}2x_7 + 0{,}5x_8 \\ x_6 = -0{,}4x_7 + x_8 \\ x_7 \in R \\ x_8 \in R \end{cases}$$

Проверката за правилността на решенията се извършва, чрез заместване в началната система от уравнения (93):

$$\begin{cases} 2x_1 = 2x_4 \\ 3x_1 + x_3 = x_4 + x_5 + x_6 + x_7 \\ x_2 = 2x_5 \\ x_2 = x_6 \\ 4x_2 + 4x_3 = 4x_4 + 4x_5 + 4x_6 + x_8 \\ 2x_3 = 2x_8 \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2(0{,}2x_7 + 0{,}25x_8) = 2(0{,}2x_7 + 0{,}25x_8) \\ 3(0{,}2x_7 + 0{,}25x_8) + x_8 = (0{,}2x_7 + 0{,}25x_8) + (-0{,}2x_7 + 0{,}5x_8) + (-0{,}4x_7 + x_8) + x_7 \\ (-0{,}4x_7 + x_8) = 2(-0{,}2x_7 + 0{,}5x_8) \\ (-0{,}4x_7 + x_8) = (-0{,}4x_7 + x_8) \\ 4(-0{,}4x_7 + x_8) + 4x_8 = 4(0{,}2x_7 + 0{,}25x_8) + 4(-0{,}2x_7 + 0{,}5x_8) + 4(-0{,}4x_7 + x_8) + x_8 \\ 2x_8 = 2x_8 \end{cases}$$

След разкриване на скобите се установява, че всички тъждества са верни.

Стъпка 14: Пренасяне на общото решение в химичното уравнение

$$\begin{aligned} (0{,}2x_7 + 0{,}25x_8)\ \mathrm{Na_2S_3} + (-0{,}4x_7 + x_8)\ \mathrm{KMnO_4} + x_8\ \mathrm{H_2SO_4} = \\ = (0{,}2x_7 + 0{,}25x_8)\ \mathrm{Na_2SO_4} \\ + (-0{,}2x_7 + 0{,}5x_8)\ \mathrm{K_2SO_4} \\ + (-0{,}4x_7 + x_8)\ \mathrm{MnSO_4} + x_7\ \mathrm{S} + x_8\ \mathrm{H_2O} \end{aligned} \tag{113}$$

Получаването на кое да е частно решение се извършва като се дадат конкретни стойности на свободните променливи. Например възможно е да се изберат $x_7 = 1$ и $x_8 = 1$, тогава се получават следните коефициенти:

$$(0{,}45)\ Na_2S_3 + (0{,}6)\ KMnO_4 + H_2SO_4 = \\ = (0{,}45)\ Na_2SO_4 + (0{,}3)\ K_2SO_4 \\ + (0{,}6)\ MnSO_4 + S + H_2O \qquad (114)$$

или в рационален вид,

$$\frac{9}{20}\ Na_2S_3 + \frac{3}{5} KMnO_4 + H_2SO_4 = \\ = \frac{9}{20}\ Na_2SO_4 + \frac{3}{10} K_2SO_4 + \frac{3}{5}\ MnSO_4 + S \\ + H_2O \qquad (115)$$

или с целочислени коефициенти след намиране на най-малко общо кратно.

$$9Na_2S_3 + 12KMnO_4 + 20H_2SO_4 = \\ = 9Na_2SO_4 + 6K_2SO_4 + 12MnSO_4 + 20S \\ + 20H_2O \qquad (116)$$

Възможно е да се получи друго съотношение между количествата на химичните съединения в реакцията, ако бъдат избрани други стойности на свободните променливи. Например $x_7 = 1$ и $x_8 = 2$, тогава:

$$7Na_2S_3 + 16KMnO_4 + 20H_2SO_4 = \\ = 7Na_2SO_4 + 8K_2SO_4 + 16MnSO_4 + 10S \\ + 20H_2O \qquad (117)$$

В уравнения (116) и (117) балансът на количествата е спазен и изследването на реакция (91) може да приключи до тук. На практика от всички възможни съотношения между количествата на веществата в химична реакция, при дадени условия се реализира едно единствено съотношение [75]. Следователно е необходимо множеството от решения да се ограничи до получаване на единствено решение. Най-често това се постига като се поставят изисквания за допълнителен баланс в химичното уравнение. Тези изисквания са породени от поведението на химичните вещества при конкретните физико-химични условия. Това води до добавяне на нови линейни уравнения в алгебричната система. Количеството на допълнителните балансови изисквания трябва да бъде такова, че системата да стане съвместима и определена.

В действителност при нормални условия не протичат нито реакция (116), нито реакция (117). Причините са най-малко две:

- Първо, сулфатната група SO_4 в хода на реакцията остава цяла без да се разкъсва връзката между кислорода и сярата.
- Второ, манганът изменя степента си на окисление от +7 на +2 като взима 5 електрона от сулфидната сяра, която от своя страна изменя степента си на окисления от -2 на 0.

Възможно е двете условия по отделно да бъдат използвани за окончателно конкретизиране на баланса на уравнение (91).

Първо като ограничение ще бъде използван фактът, че сулфатната група трябва се запази цяла. От общото решение (113) е необходимо да се отделят само тези химични формули, които съдържат сулфатна група:

$$\begin{aligned} x_8\ \mathrm{H_2SO_4} = {} & (0{,}2x_7 + 0{,}25x_8)\ \mathrm{Na_2SO_4} \\ & + (-0{,}2x_7 + 0{,}5x_8)\ \mathrm{K_2SO_4} \\ & + (-0{,}4x_7 + x_8)\ \mathrm{MnSO_4} \end{aligned} \tag{118}$$

По условието за баланс следва, че:

$$x_8 = (0{,}2x_7 + 0{,}25x_8) + (-0{,}2x_7 + 0{,}5x_8) + (-0{,}4x_7 + x_8) \tag{119}$$

или след преобразуване:

$$0{,}75x_8 = 0{,}4x_7 \quad \rightarrow \quad \frac{x_8}{x_7} = \frac{8}{15} \tag{120}$$

Следователно, при полагане $x_7 = 15$ и $x_8 = 8$ ще бъде получено решение, което удовлетворява и допълнителното балансово условие, което произтича от поведението на сулфатната група.

$$\begin{aligned}(0{,}2.15 + 0{,}25.8)\ \mathrm{Na_2S_3} + (-0{,}4.15 + 8)\ \mathrm{KMnO_4} + 8\ \mathrm{H_2SO_4} &= \\ = (0{,}2.15 + 0{,}25.8)\ \mathrm{Na_2SO_4} \\ + (-0{,}2.15 + 0{,}5.8)\ \mathrm{K_2SO_4} \\ + (-0{,}4.15 + 8)\ \mathrm{MnSO_4} + 15\ \mathrm{S} + 8\ \mathrm{H_2O}\end{aligned} \qquad (121)$$

След пресмятане:

$$\begin{aligned}5\mathrm{Na_2S_3} + 2\mathrm{KMnO_4} + 8\mathrm{H_2SO_4} &= \\ = 5\mathrm{Na_2SO_4} + \mathrm{K_2SO_4} + 2\mathrm{MnSO_4} + 15\mathrm{S} + 8\mathrm{H_2O}\end{aligned} \qquad (122)$$

Във второто ограничително условие се използва се фактът, че в реакцията сулфидната сяра се окислява като отдава електрони и възстановява мангана по следната окислително редукционна реакция:

$$\begin{aligned}(\mathrm{S_3})^{-2} &\xrightarrow{-2e^-} (\mathrm{S_3})^{0} \\ \mathrm{Mn}^{+7} &\xrightarrow{+5e^-} \mathrm{Mn}^{+2}\end{aligned} \qquad (123)$$

Тогава въз основа на коефициентите от общото решение пред натриевия сулфид и мангановия сулфат може да се запише:

$$2.(0{,}2x_7 + 0{,}25x_8) = 5.(-0{,}4x_7 + x_8) \qquad (124)$$

или след преобразуване:

$$2{,}4x_7 = 4{,}5x_8 \quad \rightarrow \quad \frac{x_8}{x_7} = \frac{8}{15} \qquad (125)$$

Полученото решение $x_7 = 15$ и $x_8 = 8$ съвпада с решението, намерено в уравнение (120).

Освен допълнителните условия за балансиране, базирани на химичните свойствата на веществата е възможно реакциите да се балансират, чрез количествен химичен анализ. Например възможно е да се постави и реши следната задача: Смесват се изходните вещества от реакция (91) в произволни количества. Концентрацията на колко и кои вещества трябва да анализираме, за да определим точно коя от безкрайно многото реакции се осъществява? Необходимо е да се изберат минимален брой химични веществата за анализ. Отговор: Трябва да се анализират концентрациите на толкова вещества, колкото са степените на свобода на системата. Коефициентите на тези вещества се приемат за свободни променливи, а останалите коефициенти се изчисляват на базата на общото решение на системата. Например за определяне на баланса на реакция (91) е възможно да се използват концентрациите на натриевия сулфид и калиевия перманганат. Да предположим, че химическият анализ показва, че тези съединения се съдържат в следните количества Na_2S_3 – 2.5 mol/l и $KMnO_4$ – 1 mol/l. Ще бъде използван фактът, че съотношението между количествата на участващите в химичната реакция вещества е постоянен. Следователно отношението на измерените концентрации ще бъде същото като отношението на коефициентите пред химичните съединения от общото уравнение:

$$\frac{2,5}{1} = \frac{(0,2x_7 + 0,25x_8)}{(-0,4x_7 + x_8)} \rightarrow 2,5.(-0,4x_7 + x_8) = (0,2x_7 + 0,25x_8) \rightarrow \frac{x_8}{x_7} = \frac{8}{15} \tag{126}$$

Фундаментална система от решения (ФСР) на химично уравнение с две степени на свобода

По-долу ще бъде приведен способ за намиране на фундаменталната система от решения на химично уравнение с две степени на свобода. Ще бъде използвано химично уравнение (91), тъй като за него вече беше получено общо решение на системата (111). За да се премине към намиране на ФСР трябва да се построи таблица. В първия ред на таблицата трябва да се разположат отначало базовите променливи, а след тях и свободните:

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
						1	0
						0	1

(127)

Под двете свободни променливи се разполага единична матрица от втори ред. Редът на единичната матрица е равен на количеството на свободните променливи. Една матрица се нарича единична, ако тя е квадратна, като елементите по главния и диагонал са равни на 1, а всички други елементи са 0. Празните клетки в таблицата, тези които се намират под базовите променливи трябва да се запълнят като се заместят стойностите на свободните променливи в общото решение на системата (111).

$$\begin{cases} x_1 = 0{,}2x_7 + 0{,}25x_8 \\ x_2 = -0{,}4x_7 + x_8 \\ x_3 = x_8 \\ x_4 = 0{,}2x_7 + 0{,}25x_8 \\ x_5 = -0{,}2x_7 + 0{,}5x_8 \\ x_6 = -0{,}4x_7 + x_8 \\ x_7 \in R \\ x_8 \in R \end{cases} \qquad \begin{cases} x_1 = 0{,}2 \\ x_2 = -0{,}4 \\ x_3 = 0 \\ x_4 = 0{,}2 \\ x_5 = -0{,}2 \\ x_6 = -0{,}4 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_1 = 0{,}25 \\ x_2 = 1 \\ x_3 = 1 \\ x_4 = 0{,}25 \\ x_5 = 0{,}5 \\ x_6 = 1 \\ x_7 = 0 \\ x_8 = 1 \end{cases} \qquad (128)$$

Тогава:

x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
0,2	-0,4	0	0,2	-0,2	-0,4	1	0
0,25	1	1	0,25	0,5	1	0	1

(129)

Векторът на неизвестните променливи в системата има следния вид:

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \end{pmatrix} \tag{130}$$

В същия ред се пренасят значенията от таблица (129). В този случай свободните променливи са последни, и в таблицата, и в номерацията на променливите. На практика това не винаги е така и трябва да се внимава с пренасянето на значения от таблицата във векторите на ФСР. Редът е строго според последователността на променливите във вектора *X*:

$$\overline{\mathrm{a}_1} = \begin{pmatrix} 0,2 \\ -0,4 \\ 0 \\ 0,2 \\ -0,2 \\ -0,4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{\mathrm{a}_2} = \begin{pmatrix} 0,25 \\ 1 \\ 1 \\ 0,25 \\ 0,5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{131}$$

Съвкупността от $\overline{\mathrm{a}_1}$ и $\overline{\mathrm{a}_2}$ е ФСР на системата от уравнения. Тогава общото решение ОР може да се запише във вид:

$$\text{ОР} = C_1.\overline{\mathrm{a}_1} + C_2.\overline{\mathrm{a}_2} \tag{132}$$

Където C_1 и C_2 са произволни константи. По-подробно записано общото решение изглежда така:

$$\text{ОР} = C_1.\begin{pmatrix} 0,2 \\ -0,4 \\ 0 \\ 0,2 \\ -0,2 \\ -0,4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + C_2.\begin{pmatrix} 0,25 \\ 1 \\ 1 \\ 0,25 \\ 0,5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{133}$$

Всяко частно решение се получава, след като заместим C_1 и C_2 с произволни реални числа. С други думи, ако положим $C_1 = 1$ и $C_2 = 1$ ще получим частното решение ЧР_1 на уравнение (114):

$$\text{ЧР}_1 = 1.\begin{pmatrix} 0,2 \\ -0,4 \\ 0 \\ 0,2 \\ -0,2 \\ -0,4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 1.\begin{pmatrix} 0,25 \\ 1 \\ 1 \\ 0,25 \\ 0,5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.0,2 + 1.0,25 \\ 1.(-0,4) + 1.1 \\ 1.0 + 1.1 \\ 1.0,2 + 1.0,25 \\ 1.(-0,2) + 1.0,5 \\ 1.(-0,4) + 1.1 \\ 1.1 + 1.0 \\ 1.0 + 1.1 \end{pmatrix}$$
$$= \begin{pmatrix} 0,45 \\ 0,6 \\ 1 \\ 0,45 \\ 0,3 \\ 0,6 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} x_1 = 0,45 \\ x_2 = 0,6 \\ x_3 = 1 \\ x_4 = 0,45 \\ x_5 = 0,3 \\ x_6 = 0,6 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 1 \end{pmatrix} \tag{134}$$

Друго частно решение се получава, ако да се изберат различни стойности за C_1 и C_2. Например $C_1 = 1$ и $C_2 = 2$ при този избор се получава решението ЧР_2 на уравнение (117):

$$\text{ЧР}_2 = 1.\begin{pmatrix} 0{,}2 \\ -0{,}4 \\ 0 \\ 0{,}2 \\ -0{,}2 \\ -0{,}4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 2.\begin{pmatrix} 0{,}25 \\ 1 \\ 1 \\ 0{,}25 \\ 0{,}5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.0{,}2 + 2.0{,}25 \\ 1.(-0{,}4) + 2.1 \\ 1.0 + 2.1 \\ 1.0{,}2 + 2.0{,}25 \\ 1.(-0{,}2) + 2.0{,}5 \\ 1.(-0{,}4) + 2.1 \\ 1.1 + 2.0 \\ 1.0 + 2.1 \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 0{,}7 \\ 1{,}6 \\ 2 \\ 0{,}7 \\ 0{,}8 \\ 1{,}6 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} x_1 = 0{,}7 \\ x_2 = 1{,}6 \\ x_3 = 2 \\ x_4 = 0{,}7 \\ x_5 = 0{,}8 \\ x_6 = 1{,}6 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 2 \end{pmatrix} \qquad (135)$$

След намиране на най-малко общо кратно, получаваме целочислените коефициенти на уравнение (117)

$$10.\begin{pmatrix} x_1 = 0{,}7 \\ x_2 = 1{,}6 \\ x_3 = 2 \\ x_4 = 0{,}7 \\ x_5 = 0{,}8 \\ x_6 = 1{,}6 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 = 7 \\ x_2 = 16 \\ x_3 = 20 \\ x_4 = 7 \\ x_5 = 8 \\ x_6 = 16 \\ x_7 = 10 \\ x_8 = 20 \end{pmatrix} \qquad (136)$$

Общото решение може да се пренесе в химичното уравнение:

(0,2C₁+0,25C₂) Na_2S_3 + *(-0,4C₁+C₂)* $KMnO_4$ + *(C₂)* H_2SO_4 = (137)
(0,2C₁+0,25C₂) Na_2SO_4 +
(-0,2C₁+0,5C₂) K_2SO_4 + *(-0,4C₁+C₂)* $MnSO_4$ + *(C₁)* S + *(C₂)* H_2O

Блок-схема на балансиране на химично уравнение

До тук бяха демонстрирани два начина за балансиране на химично уравнение, чрез решаване на система от линейни уравнения. Независимо кой от двата алгоритъма ще бъде използван, ходът на решаване има общи етапи и може да бъде представен, чрез следната блок-схема:

Стъпка 1: Проверява се условие [21].Атомите на всеки химичен елемент трябва да се срещат най-малко два пъти, от двете страни на уравнението поне по веднъж.	
Стъпка 2: Означават се неизвестните коефициенти пред химичните формули.	
Стъпка 3: Съставяне на система от уравнения	
Стъпка 4: Преобразуване на системата от уравнения в хомогенна.	
Стъпка 5: Преминаване от система от уравнения към матрично представяне.	
Стъпка 6: Привеждане на матрицата в долно-триъгълен вид по метода на Гаус. Определяне на ранга и степените на свобода.	
Стъпка 7: Избор на конкретна стойност за произволна променлива. Намиране на частно решение	Стъпка 10: Определяне на свободна променлива
Стъпка 8: Извършване на проверка като намерените частни решения се заместват в първоначалната система от уравнения	Стъпка 11: Премества се свободните променливи в дясната част на уравненията.
Стъпка 9: Пренасяне на намерените решения в химичното уравнение	Стъпка 12: Привеждане на матрицата в горно триъгълна форма
	Стъпка 13: Намиране на общо решение на системата
	Стъпка 14: Пренасяне на общото решение в химичното уравнение

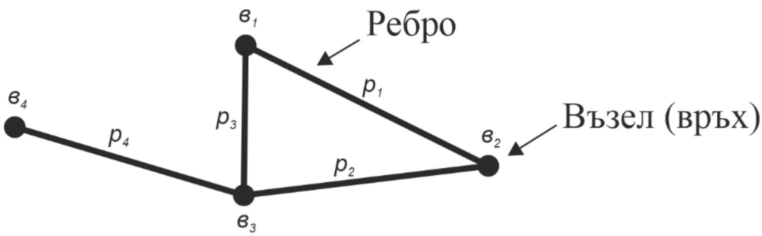
Метод на графите

„Метод на графите“ се нарича метод за балансиране на химично уравнение, в който се използват едновременно матрично представяне на химичното уравнение и помощен граф, с който се решава системата от уравнения. Методът се основава на обхождане на граф по път, в който се среща едно уравнения с едно неизвестно.

Определението за граф е:

- *"Граф се нарича множество от върхове (възли) и ребра. Всяко ребро свързва двойка върхове"*, [76]

Граф е например:



(138)

Още няколко определения от теория на графите:

- *"Път от $в_1$ до $в_n$ в графа се нарича такава последователност от ребра, която води от $в_1$ до $в_n$, че всеки две съседни ребра имат общ възел и никое ребро не се среща повече от един път."*, [77]
- *"Цикъл се нарича път в който съвпадат началният и крайният възли."*, [78]
- *„Графът се нарича свързан, ако съществува път между всеки два негови възела.“*, [79]

В граф (138) път водещ от $в_1$ до $в_4$ е например последователността от ребра $р_1$, $р_2$ и $р_4$, които свързват възли $в_1$, $в_2$, $в_3$ и $в_4$. Цикъл в същия граф е последователността p_1, p_2 и p_3, които водят от възел $в_1$ отново до възел $в_1$.

За целите на метода на графите към матрицата на хомогенно уравнение (35) ще бъде добавена помощна таблица, а впоследствие и граф. Общият вид на матрицата е:

	K_1	K_2	...	K_n
	1	2	...	n
1	a_{11}	a_{12}	...	a_{1n}
2	a_{21}	a_{22}	...	a_{2n}
...	...	...	...	...
m	a_{m1}	a_{m2}	...	a_{mn}

(139)

където двойната вертикална линия съвпада със знака, който разделя химичното уравнение на две части. Първият ред $K_1...K_n$ съдържа коефициентите пред химичните формули. Вторият ред *1...n* съдържа химичните формули на *n* на брой вещества, които участват в реакцията. Химичните съединения могат да се разместват произволно, стига да останат от своята страна в равенството, съответно и на вертикалната линия (8).

- *„Химичните съединения могат да бъдат разполагани в произволен ред, но само от своята страна на химичното уравнение“*, [80]

Първата колона *1...m* съдържа всички *m* на брой химични елементи, от които са съставени химичните съединения, които участват в реакцията.

- *„Химичните елементи могат да бъдат разполагани в произволен ред.“*, [81]

Клетките съдържат числото a_{mn}, което е равно на количеството на атомите от химичен елемент *m* в химичното съединение *n*. Така a_{mn} се намират винаги в пресечната клетка на редицата на химичен елемент *m* и колоната на химичното съединение *n*.

- *„Количеството a_{mn} на атомите от химичен елемент m в химичното съединение n се намира винаги в пресечната клетка на редицата на химичен елемент m и колоната на съединение n.“,* [82]

Попълването матрица на (139) ще бъде илюстрирано със следната химична реакция:

$$\mathrm{Al(OH)_3 + HCl = AlCl_3 + H_2O} \tag{140}$$

Химичното уравнение съдържа *m = 4* химични елемента – Al, H, Cl и O, както и *n = 4* химични съединения $Al(OH)_3$, HCl_3, $AlCl_3$ и H_2O. На примера по-долу е показано попълване на няколко клетки от матрицата:

	$Al(OH)_3$	HCl	$AlCl_3$	H_2O
Al				
H	3			
Cl			3	
O				1

(141)

В химичното съединение $Al(OH)_3$ се съдържат три атома водород. Следователно в пресечната клетката на колоната на $Al(OH)_3$ и реда H записваме числото три. Аналогично H_2O съдържа един атом кислород, в клетката, която е обща за колоната H_2O и реда O записва 1. По същия начин трите атома Cl в $AlCl_3$ се записват в съответната клетка. Ако даден химичен елемент не се съдържа в химично съединение, то тогава в съответната клетка не се записва число. По-точно този елемент на матрицата е равен на нула.

Изцяло попълнената матрица на химичната реакция изглежда така:

	$Al(OH)_3$	HCl	$AlCl_3$	H_2O
Al	1		1	
H	3	1		2
Cl		1	3	
O	3			1

(142)

Възможно е химичните съединения и химичните елементи да бъдат размествани [80][81]. Химичните елементи от първата колона могат да бъдат разположени в произволен ред, а химичните съединения могат да се разположат произволно, но всяко от своята страна на уравнението, например:

$$HCl + Al(OH)_3 = H_2O + AlCl_3 \qquad (143)$$

	HCl	$Al(OH)_3$	H_2O	$AlCl_3$
Al		1		1
H	1	3	2	
Cl	1			3
O		3	1	

(144)

или

	$Al(OH)_3$	HCl	$AlCl_3$	H_2O
Cl		1	3	
O	3			1
Al	1		1	
H	3	1		2

(145)

Помощният граф се начертава върху матрицата като се спазват следните правила:

- *"Всяка попълнена клетка в матрицата е възел (връх) на граф и се отбелязва с точка"*, [83]

Върху матрица (142) прилагането на правилото ще изглежда така:

	$Al(OH)_3$	HCl	$AlCl_3$	H_2O
Al	1		1	
H	3	1		2
Cl		1	3	
O	3			1

(146)

- *"Всички възли, които принадлежат на едно химично съединение се съединяват с едно вертикално ребро – ребро на химичното съединение."*, [84]

Върху матрицата (142), отразяването на това правило се свежда до свързване с вертикална отсечка от най-горния до най-долния възел на химичното съединение. Отсечката минава през всички междинни възли. Следващият изглед на матрицата е:

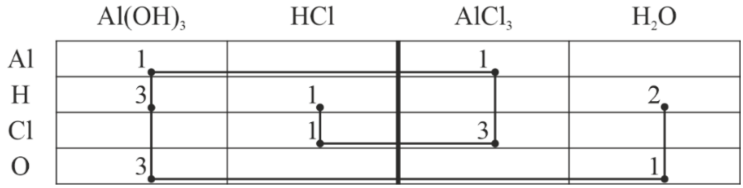
	$Al(OH)_3$	HCl	$AlCl_3$	H_2O
Al	1		1	
H	3	1		2
Cl		1	3	
O	3			1

(147)

Когато химичното съединение е представено само от един вид атоми, то тогава неговото реброто съвпада с единствения му възел.

- *"Ако даден атом участва само в две химични съединения, то неговите два възела се свързват с ребро – атомно ребро (r_a).”*, [85]

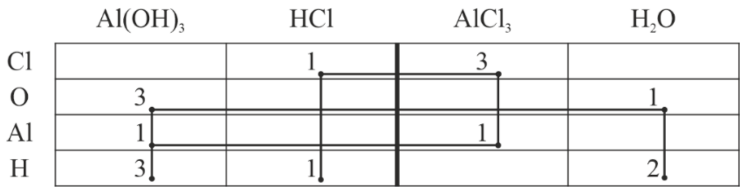
Свързването на атомните ребра в (142) изглежда така:



(148)

- *"Полученият по правила* [83], [84] *и* [85] *граф се нарича граф на химичното уравнение."*, [86]

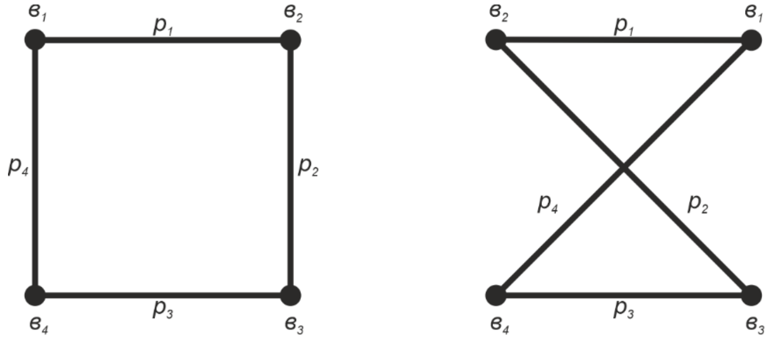
Възможно е графът на едно и също химично уравнение да изглежда по различен начин, доколкото това зависи от разположението на атомите и химичните съединения в матрицата. Например, последният граф би изглеждал различно, ако се разменят местата на химичните съединения и атоми, както това е направено в матрица (145):



(149)

Въпреки това графите са еднакви, защото единият може да бъде получен от другия, чрез разместване на редовете и колоните на матрицата. В процеса на разместване ребрата се „разтягат“ или „скъсяват“, но остават неразривно свързани с възлите си.

- ***„****Когато на един възел в граф съответства точно един възел в друг граф и когато ребрата, които свързват два възела в единия граф съответстват на ребрата, които свързват съответните им възли в другия граф се наричат изоморфни (еднакви). Твърдението е вярно без да има значение в какъв ред се разглеждат двата графа.* **“**, [87] Горното определение е неформална дефиниция на понятието изоморфни графи. В него се твърди, че броят на възлите в единия граф е точно равен на броя на възлите в другия граф. Освен това, ако два възела от единия граф са свързани с ребро, то са свързани с ребро и съответните им възли от другия граф. Чрез разместване на възлите на единият граф може да бъде получен от другия. Например тези два графа с възли $в_1$, $в_2$, $в_3$, $в_4$ и ребра $р_1$, $р_2$, $р_3$ и $р_4$ са изоморфни:

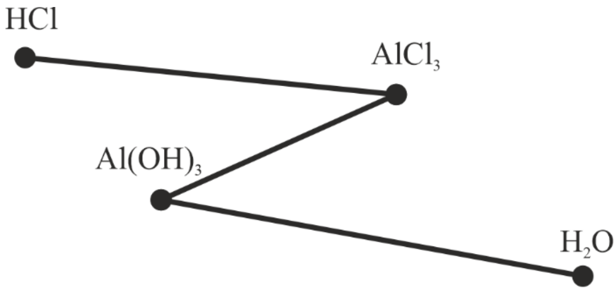


(150)

От правила [82], [83], [84], [85] и [87] следва, че:

- *„Всички графи, които могат да се получат от една и съща химична реакция са изоморфни.“*, [88]
- *„Всяко ребро на химично съединение в дадена реакция е възел на това химично съединение.“*, [89]

Определение [89] дава възможност за представяне на химичната реакция в опростен граф. Ребрата в новия граф ще бъдат пренесени от матрицата на химичната реакция като се запази правилото, че ребро на атом свързва химични съединения единствено, когато атомът се среща само два пъти в цялата химична реакция. Така графът от матрица (148) или (149) ще бъде преобразуван по следния начин:



(151)

Характерни свойствата на графа на химична реакция са:

- Свързаност – съществува път между всеки два възела
- Ацикличност – съществува единствено ребро между два възела

От тези свойства, следва, че графът е дърво:

- ***„Всеки свързан и ацикличен граф се нарича дърво.“***, [90]

В теорията на графите съществува следната теорема за графи от тип дърво:

- Теорема: *„Ако графът е дърво, което съдържа n възела, то той съдържа и n - 1 ребра.*“, [91]

Отнесено към графа на химична реакция това означава:

1	Да допуснем, че в химично уравнение има $\boldsymbol{n}$ химични съединения, които могат да образуват $\boldsymbol{n}$ възела на химични съединения.	$\boldsymbol{n}$	Определение, [89]
2	Общото количество атомни ребра $\boldsymbol{r_a}$, които са необходими за свързването на графа в дърво е:	$\boldsymbol{r_a = n - 1}$	Теорема [91]

Възможно е да съществува химична реакция, чийто граф съдържа цикъл. Цикличният граф не е пречка за правилното балансиране на уравнението. Въпреки това графът от тип дърво е недвусмислен от гледна точка на посоката на неговото обхождане. Поради тази причина е препоръчително:

- ***„При възникване на цикъл в граф се премахват толкова атомни ребра, колкото е необходимо, за да се получи граф от тип дърво, следователно атомните ребра не се дублират“,*** [92]
- ***„Атомните ребра в граф на химично уравнение не се повтарят“,*** [93]

От теорема [91] произтичат три достатъчни условия:

- *„Условие 1: Химична реакция може да се представи като свързан граф от тип дърво тогава, когато химичните съединения, които участват в реакцията са с едно повече от атомните ребра: $r_a = n - 1$.“*, [94]
- *„Условие 2: Ако $r_a < n - 1$, то графът е несвързан и се състои от повече от един компонент.“*, [95]
- *„Условие 3: Ако $r_a > n - 1$, то графът съдържа поне един цикъл и не е дърво.“*, [96]

Трябва да се обърне внимание на факта, че не всеки атом *m* може да образува атомно ребро в графа:

- ***„Нека** r_a е броят на атомните ребрата, които могат да се образуват от химичната реакция, тогава $m \geq r_a$.“*, [97]

Като следствие от Условие 1 [94], определение[92] и [97] може да се формулира необходимо условие:

- *„Химична реакция може да се представи като граф от тип дърво тогава, когато химичните съединения, които участват в реакцията са повече или равни на броя на участващите атоми: $m \geq n - 1$.“*, [98] В случай, че графът не е свързан и има повече от един компонент, то:

- *„Ако графът не е свързан, то недостигащите ребра, за неговото свързване се изграждат, чрез решаване на нехомогенна СЛУ.“*, [99]

Следващата химична реакция е пример за изпълнение на необходимото условие [98], но не и на достатъчното условие [94]:

$$Sr(OH)_2 + HNO_3 = Sr(NO_3)_2 + H_2O \tag{152}$$

	$Sr(OH)_2$	HNO_3	$Sr(NO_3)_2$	H_2O
Sr	1		1	
H	2	1		2
N		1	2	
O	2	3	6	1

(153)

В реакция (152) участват $n = 4$ химични съединения и $m = 4$ атома, откъдето и $4 \geq 3$ по условие [98]. Атомните ребра, които могат да се образуват са $r_a = 2$, а по условие [94] е необходимо да са $r_a = n - 1 = 4 - 1 = 3$. От това следва, че дърво не може да бъде образувано.

Друга реакция за която са изпълнени и двете условия:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2 \tag{154}$$

	$CaCO_3$	H_2SO_4	$CaSO_4$	H_2O	CO_2
Ca	1		1		
C	1				1
O	3	4	4	1	2
H		2		2	
S		1	1		

(155)

В реакция (154) участват $n = 5$ химични съединения и $m = 5$ атома, откъдето и $5 \geq 4$ по условие [98]. Атомните ребра, които могат да се образуват в реакцията са $r_a = 4$. По условие [94] е необходимо да са $r_a = n - 1 = 5 - 1 = 4$. Следователно графът на химичната реакция е дърво.

Две са причините, поради които химична реакция не може да бъде свързана в дърво. Първата причина е липсата на достатъчно атоми. Това ограничение е дефинирано в условие [98]. Втората причина е липсата на достатъчно атомни ребра, което е дефинирано в условие [94]. Ако имаме достатъчно ребра r_a, то имаме и достатъчно атоми m, докато обратното твърдение не е вярно. При подбор на химични реакции с цел да се приложи метода награфите първоначално се проверява изпълнението на условие [98], а впоследствие и изпълнението на условие [94].

По своето същество метода на графите позволява да се намери решение на СЛУ, чрез обхождане на ненулевите елементи на алгебричната матрицата. Това е възможно благодарение на факта, че химичните уравнения се преобразуват в достатъчно разредени хомогенни СЛУ.

- *„Матрици, в които болшинството елементи са равни на нула се наричат разредени*. (Rice, 1981)**“**, [100]

Основен източник на разредени матрици са модели, в които съществуват локални връзки или локални въздействия. Многобройни практически приложения водят до образуване на матрици, които са не само разредени, но и имат особена структура на разполагане на ненулевите елементи. В някои числени методи се разглеждат матрици, чиято специална форма позволява по-лесно да се извършват изчисления. Например целта на метода на Гаус е да се получи матрица с проста структура, така че уравненията да бъда лесно решени.

Методът на графите е числен метод за намиране на решения на СЛУ, в който се използват характерни особености в структурата на матриците. Спецификата на тези матрици е породена от възприетия понастоящем начин на представяне на химичните уравнения.

Следващите глави са посветени на практическото прилагане на метода на графите за балансиране на химични уравнения.

Едновременно с изложението ще бъдат въвеждани допълнителни теоретични бележки, в зависимост от конкретната необходимост.

Балансиране на химично уравнение, което образува свързан граф

Балансирането на химично уравнение, което образува свързан граф е основополагащо за разбирането и прилагането на метода на графите. Цялостният алгоритъм за балансиране ще бъде поясняван стъпка по стъпка с използване на елементарни примери. Постепенно с цел формиране на умения, ще бъдат въвеждани и по-сложни примери. Като начало и съпътстващ пример ще бъде разгледана реакцията:

$$\mathrm{HClO_4} + \mathrm{P_4O_{10}} = \mathrm{H_3PO_4} + \mathrm{Cl_2O_7} \tag{156}$$

Стъпка 1: Проверява се изпълнението на условията в определения [21], [98], [94].

Стъпка 2: Построява се таблица с толкова колони *n*, колкото са химичните съединения и толкова реда *m*, колкото са химичните елементи в уравнението. Знакът за равенство се изобразява вертикално на мястото, където се намира в химичното уравнение като разделя таблицата на две части, тази на реагентите и тази на продуктите:

(157)

Стъпка 3: В първата редица над съответните колони се изписват химичните съединения, а в първата колона в началото на всеки ред се изписват химичните елементи, които изграждат химичните съединения. Подредбата на атомите е без значение:

	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H				
Cl				
O				
P				

(158)

Стъпка 4: В клетките на таблицата се изписва броят на атомите на даден химичен елемент в съответното химично съединение:

	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

(159)

Стъпка 5: До всяко химично съединение се начертава неговото ребро от първата до последната клетка. Реброто включва всички атоми на съединението – правило [84]:

	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

(160)

Стъпка 6: Вертикалните ребра се свързват с хоризонтални атомни ребра, само там където в един ред има точно по две заети клетки – правило [85]. За тази химична реакция се образува граф от тип дърво [90]:

(161)

	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

Стъпка 7: Над химичните формули се изписват техните коефициенти, но на този етап всички те са неизвестни. Изчисляването на коефициентите започва като един, който и да е от тях, се приеме за равен на произволно естествено число. Например полагаме коефициентът пред H_3PO_4 да е равен на 1. От първи ред на таблицата по хода на атомното ребро H_3PO_4 – $HClO_4$ получаваме уравнение с едно неизвестно $x\ .\ 1 = 1\ .\ 3$, следователно $x = 3$. Записваме значението на коефициента 3 в клетката над $HClO_4$:

$$\boxed{x\ .\ 1 = 1\ .\ 3}$$

	$x = 3$		1	
	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

(162)

- *"Балансирането на химични уравнения, които образуват дърво, започва като се присвои произволно естествено число на който и да е от коефициентите над химичните формули."*, [101]
- *"Решаването винаги започва от атомно ребро. Всяко атомно ребро е едно уравнение с едно неизвестно"*, [102]
- *"Ходът на решаване на графа следва само атомните ребра"*, [103]

Аналогично по хода на реброто H_3PO_4 –P_4O_{10} в четвърти ред на таблицата се получава уравнение с едно неизвестно – $1\ .\ 1 = 4\ .\ x$, следователно $x = 1/4$:

	3	$x = 1/4$	1	
	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

(163)

Тъй като коефициентът пред $HClO_4$ е вече известен, можем да изчислим коефициента на Cl_2O_7. По атомното ребро на хлора $HClO_4$ – Cl_2O_7 във втори ред на таблицата се получава уравнение с едно неизвестно – 3 . 1 = 2 . *x*, следователно *x* = 3/2:

	3	1/4	1	$x = 3/2$
	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

(164)

След умножаване на всички коефициенти на 4 се получава:

	12	1	4	6
	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

(165)

Стъпка 8: Получените коефициенти се пренасят в уравнение (156):

$$12HClO_4 + P_4O_{10} = 4H_3PO_4 + 6Cl_2O_7 \quad (166)$$

Стъпка 9: Извършва се проверка на балансираното уравнение. Това може да се направи в таблицата от Стъпка 7 след намиране на значението на последния коефициент или в Стъпка 8, чрез проверяване на равенствата на количеството атоми в уравнението на химичната реакция.

Ако уравнение (156) е записано по друг начин, то полученият граф е изоморфен [88]. Следователно обхождането на двата графа е еднакво и крайният резултат от балансирането няма да се промени. Например след разместване, уравнение (156) може да изглежда по такъв начин:

$$Cl_2O_7 + H_3PO_4 = P_4O_{10} + HClO_4 \tag{167}$$

	Cl_2O_7	H_3PO_4	P_4O_{10}	$HClO_4$
Cl	2			1
P		1	4	
O	7	4	10	4
H		3		1

(168)

Предходното балансиране на реакция (156) започна с полагане на коефициента на H_3PO_4. Беше прието той да е равен на едно. Правило [101] дава възможност балансирането да започне от произволен коефициент като му се присвои произволно естествено число. За да бъде демонстрирано това правило балансирането ще започне от коефициентът на Cl_2O_7, нека той да бъде равен на 2. За нагледност решаването ще бъде показан в графа със стрелки и възходяща последователност от номерирани ходове. Номерата са изписани в кръгове:

	2	4/3	1/3	4
	Cl_2O_7	H_3PO_4	P_4O_{10}	$HClO_4$
Cl	2			1 ②
P	①	1	4 ⑥	
O	7	4 ⑤	10	4
H		④ 3		1 ③

(169)

След намиране на най-малко общо кратно резултатът е същият като в уравнение (156):

	6	4	1	12	
	Cl_2O_7	H_3PO_4	P_4O_{10}	$HClO_4$	
Cl	2			1	(170)
P		1	4		
O	7	4	10	4	
H		3		1	

Ще бъде приведен в съкратен вид още един пример върху, който ще бъдат обобщени всички основни свойства на химични реакции, които образуват граф от тип дърво:

$$Ca(AlO_2)_2 + HCl = AlCl_3 + CaCl_2 + H_2O \qquad (171)$$

	1	8	2	1	4	
	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O	
Ca	1			1 2		(172)
Al	1 2		1 3			
O	4				1 4	
H		1			2	
Cl		1 6	3	2	5	

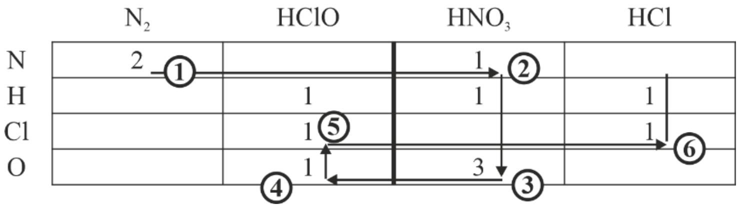
Окончателно:

$$Ca(AlO_2)_2 + 8HCl = 2AlCl_3 + CaCl_2 + 4H_2O \qquad (173)$$

Уравнението съдържа $n = 5$ химични съединение, $m = 5$ химични елемента и $r_a = 4$ атомни ребра. Изпълнени са необходимото условие [98] $m \geq n - 1$, $5 \geq 5 - 1$ и достатъчното условие [94] $r = n - 1$, $4 = 5 - 1$ за образуването на дърво.

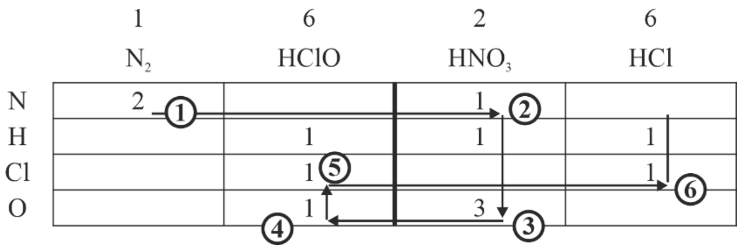
Трябва да се обърне внимание на това, че тези условия гарантират съществуването на дърво, но не гарантират съществуването на решение на системата от уравнения. Съществуването на решение може да бъде доказано с теоремата на Руше-Кроникер-Капели. Като потвърждение ще бъде приведен пример за химично уравнение, което образува дърво но няма решение:

$$N_2 + HClO = HNO_3 + HCl \tag{174}$$



(175)

Нека предположим, че коефициентът на азота е 1, то тогава:



(176)

Дървото е обходено правилно и решение е получено. При проверката се оказва, че всички редове образуват равенства с изключение на реда на водорода. Там се получава неравенство $6.1 \neq 2.1 + 6.1$, откъдето следва, че системата е несъвместима и няма решение.

Проверка на този факт може да се направи като се използва методът на Гаус. Първоначално беше прието, че коефициентът на N_2 е известен и е равен на едно. Тогава коефициентът става свободен член и матрицата на уравнението, заедно с последващите преобразувания изглеждат така:

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 0 \end{array}\right] (\text{ред 1})\text{серазмествас}(\text{ред2}) \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 0 \end{array}\right] \quad (177)$$

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 0 \end{array}\right] (\text{ред 1}).-1 + (\text{ред3}) \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 0 \end{array}\right] \quad (178)$$

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 0 \end{array}\right] (\text{ред 3}).-1 \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 0 \end{array}\right] \quad (179)$$

Без да бъдат завършени докрай преобразуванията се вижда, че във втори и трети ред на матрицата се получават две различни стойности за променливата x_2. На ред 2: $x_2 = -2$, а на ред 3: $x_2 = 0$, от където следва, че системата е несъвместима и няма решения.

При положение, че не е необходимо нагледно да се показва неравенство в системата е възможно да се пресметнат степените на свобода на системата. В конкретни случай $f = 0$ [72].

Балансиране на химично уравнение, което образува несвързан граф.

На практика по-често се срещат химични уравнения, които образуват графи с повече от един компонент. Количеството на отделните компоненти се определя със следното правило:

- *„Количеството b на компонентите на графа е равно на разликата между количеството на химичните съединения в химичното уравнение и количеството на атомните ребра, които се образуват в графа: $b = n - r_a$.“*, [104]

Доказателство:

1	Нека в граф има *n* възела и *b* компоненти. Във всеки компонент има K_i възела.	$\boldsymbol{n}$, $\boldsymbol{b}$, $\boldsymbol{n = \sum_{i=1}^{b} K_i}$	Предпоставка
2	Във всеки компонент има $K_i - 1$ ребра	$\boldsymbol{r_i = K_i - 1}$	Теорема, [91]
3	Общото количество на ребрата *r* ще бъде	$\boldsymbol{r = \sum_{i=1}^{b}(K_i - 1) = n - b}$	От (1 и 2)
4	Следва определение [104]	$\boldsymbol{b = n - r}$	От (3)

Решаването на такъв тип уравнения ще бъде разгледано върху следния пример:

$$NH_4ClO_4 + C = CO + Cl_2 + N_2 + H_2O \tag{180}$$

Ходът на решаването е аналогичен на този за химично уравнение, което образува дърво, с тази разлика, че в Стъпка 7 (162) не може да бъде избрано произволно ребро на химичен елемент (възел), от което да започне балансирането. С този факт е свързано и следното правило:

- *"Графът е несвързан, когато има възел до който няма път."*, [105]
- *"Всеки несвързан граф може да се представи като съвкупност от краен брой свързани графи, наричани компоненти."*, [106]

Следват стъпките без подробно описание и само със забележки, там където са необходими.

Стъпка 1: Отговаря на условия [21], [98], [94]

Стъпка 2:

Стъпка 3:

	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N						
H						
Cl						
O						
C						

Стъпка 4:

	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1				2	
H	4					2
Cl	1			2		
O	4		1			1
C		1	1			

Стъпка 5:

	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1				2	
H	4					2
Cl	1			2		
O	4		1			1
C		1	1			

Стъпка 6:

	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1				2	
H	4					2
Cl	1			2		
O	4		1			1
C		1	1			

A B

Химичното уравнение образува два компонента, тъй като $b = n - r_a = 6 - 4 = 2$. Единият компонент е с повече възли – компонент A, а другият с по-малко, намира се в реда на въглерода колони 2 и 3 – компонент B. Може да се направи опит балансирането да започне от компонент B с полагане на коефициента от втората колона, колоната на въглерода. Нека като първа стъпка коефициентът на въглерода да е равен на 1:

Стъпка 7:

	x	1	1			y
	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1				2	
H	4					2
Cl	1			2		
O	4		1			1
C		① 1	1 ②			

Според определение [103] движението по графа се извършва само по атомните ребра, които представляват едно уравнение с едно неизвестно [102]. Втората стъпка води до колоната на въглеродния окис като неговият коефициент се получава 1. От тук нататък липсва атомно ребро, което да води до друго ребро на химично съединение. Това означава, че ходът на решаване е стигнал до атомен ред с повече от едно неизвестно и алгоритъмът не може да продължи. При така избраната последователност от стъпки в ред 4 се получава едно уравнение с две неизвестни $4.x = 1 + y$, което няма единствено решение.

	4x	1	1			y
	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1				2	
H	4					2
Cl	1			2		
O	4		1			1
C		1	1			

Възможно е да се направи друг опит за решаване като се започне с някой от коефициентите в компонент А. Нека това да бъде коефициентът на NH_4ClO_4 от колона едно. Тъй като той има три атомни ребра е възможно да се намерят веднага три други коефициента. Нека коефициентът в колона 1 да е равен на 1:

	1		x	1/2	1/2	2
	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	① 1				2 ②	
H	4					2 ③
Cl	1			2 ④		
O	4		1			1
C		1	1			

Получават се коефициентите в колони 4, 5 и 6. Остава да бъдат намерени само коефициентите на компонент В. Сега в ред 4 се образува уравнение не с две, а с едно неизвестно *4.1 = x + 1.2* и може да бъде решено, *x = 2*.

- *"Съединително ребро - съединява два компонента на графа"*, [107]
- *"Съединително ребро може да се постави само, ако в даден ред неизвестните коефициенти могат да бъдат определени"*, [108]
- *"Съединителното ребро може да лежи от която и да е страна на уравнението"*, [109]
- *"Съединителните ребра лежат винаги в ред с повече от два възела"*, [110]

В ред 4 се поставя съединително ребро като се съблюдават горните правила. За да се различава от останалите атомни ребра, съединителното ребро ще бъде отбелязвано с пунктирана линия. Балансирането на компонент B се завършва по съединителното ребро.

	1		*x*	1/2	1/2	2
	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1 1				2 2	
H	4					2 3
Cl	1			2 4		
O	4		1			1
C		6 1	1 5			

Окончателно:

	1	2	2	1/2	1/2	2
	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1 1				2 2	
H	4					2 3
Cl	1			2 4		
O	4		1			1
C		6 1	1 5			

След намиране на НОК

	2	4	4	1	1	4
	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1 1				2 2	
H	4					2 3
Cl	1			2 4		
O	4		1			1
C		6 1	1 5			

Тъй като в уравнения, които образуват граф с повече от един компонент посоката на решаването има значение, то е необходимо да се обозначи началото на решението.

- *"Началото на решението се отбелязва с точка"*, [111]

	2	4	4	1	1	4
	NH_4ClO_4	C	CO	Cl_2	N_2	H_2O
N	1				2	
H	4					2
Cl	1			2		
O	4		1			1
C		1	1			

или

$$2NH_4ClO_4 + 4C = 4CO + Cl_2 + N_2 + 4H_2O \qquad (181)$$

От горния пример става ясно, че за разлика от реакциите, които образуват дърво, реакциите, които образуват несвързан граф трябва да се балансират като се започне от конкретен компонент. Това е следствие от факта, че лисват достатъчно атомни ребра за свързване на графа в дърво. В такъв случай е необходимо да се изградят допълнителни ребра, които да компенсират липсата на атомни ребра и да бъдат техен еквивалент. Тази роля изпълняват именно съединителните ребра. В графа от горния пример съединителното ребро е изградено с помощта на решаването на единствено уравнение в реда на кислорода, което свързва двата графа.

- *"Препоръчително е за начало на балансирането да се избира този компонент, който съдържа ред с най-малко неизвестни коефициенти."*, [112]

Така например, както беше показано, компонент B на същия граф завършва в ред 4 като образува едно уравнение с две неизвестни, докато компонент A завършва в същия ред 4 като образува едно уравнение с едно неизвестно. Следователно е препоръчително балансирането да започне от компонент A.

Още един аналогичен пример за свързване на компонентите на граф, чрез образуване на едно съединително ребро ще бъде даден с реакцията:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2 \qquad (182)$$

	1	4	1	2	1
	MnO_2	HCl	$MnCl_2$	H_2O	Cl_2
Mn	1		1		
O	2			1	
H		1		2	
Cl		1	2		2

(183)

Ясно се вижда, че молекулата на хлора в последната колона, първоначално не е свързана с атомно ребро и остава като отделен компонент на графа с един единствен възел. Видно е, че балансирането не може да започне от този компонент, тъй като дори и да зададем начално значение за коефициента на хлора, то в колоните съответно на HCl и $MnCl_2$ ще останат два неизвестни коефициента. Тъй като графът е съставен от два компонента $n - r_a = 5 - 3 = 2$ остава да опитаме с другия компонент. Той съдържа ред с най-малко неизвестни коефициенти, както е препоръчано в [112]. В този случай само един неизвестен коефициент в реда на хлора. След изчисляване на коефициентите на компонента в ред 4 се получава от ляво на дясно $4 \,.\, 1 = 1 \,.\, 2 + 2 \,.\, x$, следователно $x = 1$. Това е коефициентът пред молекулата на хлора. Посоченото уравнение изгражда липсващото съединително ребро между двата дяла на графа.

Съвместно използване на метода на графите и система от линейни уравнения.

Възможно е да се образуват свързващи ребра като се използва помощна система от линейни уравнения. На пръв поглед този подход изглежда като завръщане назад към балансиране на химично уравнение изцяло с помощта на СЛУ. Не трябва да се забравя, че всъщност методът на графите е нагледен начин за решаване на СЛУ. Следователно съвместното използване на метода на графите, с който и да е метод за решаване на СЛУ е непротиворечиво. Преимуществото на интегрирането на двата метода е в това, че се дава допълнителна възможност за създаване на свързващи ребра като с това се разширява областта на приложение на метода на графите.

Съвместното използване на метода на графите и СЛУ ще бъде показан с пример за балансиране на химичната реакция:

$$\mathrm{Cr_2O_3 + CO \ = CrO + CO_2} \tag{184}$$

Реакция (184) образува следния двукомпонентен граф:

	x_1 Cr_2O_3	x_2 CO	x_3 CrO	x_4 CO_2
Cr	2		1	
O	3	1	1	2
C		1		1

(185)

Независимо от кой компонент на графа се започне балансирането, винаги в ред 2 се образува едно уравнение с две неизвестни, а това води до спиране на алгоритъма.

Задачата може да бъде опростена по следния начин. Започваме с произволно избран коефициент, от който и да е от двата компонента. Нека това да бъде коефициентът при Cr_2O_3, който е означен като x_1 (185). Полагаме $x_1 = 1$ от това следва, че $x_3 = 2$, с което е решено едно от трите уравнения.

	1 Cr_2O_3	x_2 CO	2 CrO	x_4 CO_2
Cr	2		1	
O	3	1	1	2
C		1		1

(186)

Остава да се решат две уравнения, това на кислорода в ред 2 и това на въглерода в ред 3. Уравненията съдържат две неизвестни x_2 и x_4.

Съставяме система само от уравненията на кислорода и въглерода

$$\begin{array}{l} \text{O:} \\ \text{C:} \end{array}\begin{cases} 3x_1 + x_2 = x_3 + 2x_4 \\ x_2 = x_4 \end{cases} \qquad (187)$$

Тъй като $x_1 = 1$ и $x_3 = 2$, то тогава:

$$\begin{array}{l} \text{O:} \\ \text{C:} \end{array}\begin{cases} 3 + x_2 = 2 + 2x_4 \\ x_2 = x_4 \end{cases} \qquad (188)$$

или

$$\begin{array}{l} \text{O:} \\ \text{C:} \end{array}\begin{cases} x_2 - 2x_4 = -1 \\ x_2 - x_4 = 0 \end{cases} \qquad (189)$$

След решаване на системата по някой от предпочитаните начини се получава, че $x_2 = 1$ и $x_4 = 1$

Окончателно:

	1 Cr_2O_3	1 CO	2 CrO	1 CO_2
Cr	2		1	
O	3	1	1	2
C		1		1

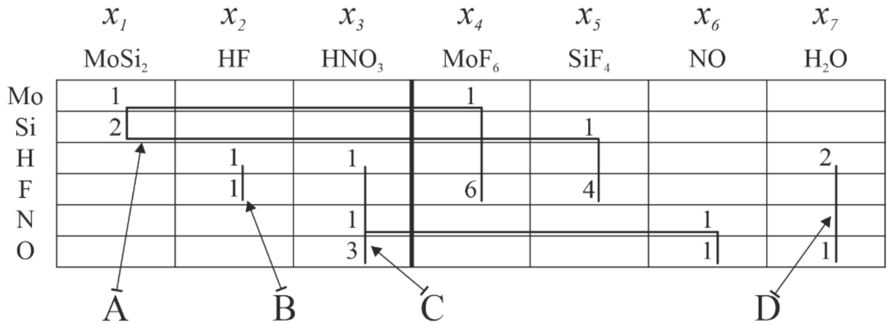
(190)

$$Cr_2O_3 + CO = 2CrO + CO_2 \qquad (191)$$

От примера се вижда, че размера на матрицата може да бъде намален от три уравнения с четири неизвестни до две уравнения с две неизвестни. Това е едно от основните предимства на комбинирането на метода на графите и решаването на СЛУ.

Показаният пример с реакция (184) е илюстративен. Реакцията от следващия пример съдържа 6 уравнения и 7 неизвестни и ще бъде сведена до три уравнения с три неизвестни:

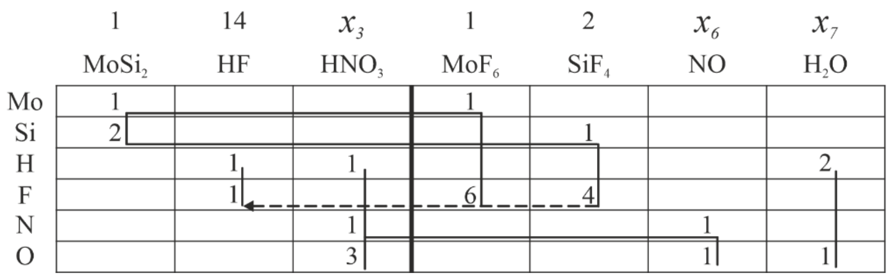
$$MoSi_2 + HF + HNO_3 = MoF_6 + SiF_4 + NO + H_2O \tag{192}$$



Графът се състои от четири компонента A, B, C и D като най-големият от тях A съдържа три възела. Възможно е първо да се реши тази част, а останалите да бъдат намерени като система с по-малък размер:

Стъпка 1: Проверяваме условия [21], [98], [94]

Стъпка 2: $x_1 = 1$, следователно $x_4 = 1,\ x_5 = 2.$ Съединителното ребро към компонент B се образува от уравнението в реда на F, $x_2 = x_4 \, . \, 6 + x_5 \, . \, 4,$ тъй като x_4 и x_5 са вече известни, то $x_2 = 1 . 6 + 2 . 4 = 14$.



При това положение компонент A завършва в реда на водорода, където се получава едно уравнение с две неизвестни и следователно образуването на съединително ребро е невъзможно. До тук са използвани уравненията на редове Mo, Si и F. Недостигащите съединителни ребра се образуват от останалите уравнения за H, N и O. Съставяме СЛУ за намиране на неизвестните x_3, x_6 *и* x_7:

Стъпка 3:

$$\begin{array}{l} \mathrm{H:} \\ \mathrm{N:} \\ \mathrm{O:} \end{array} \begin{cases} 14 + x_3 = 2x_7 \\ x_3 = x_6 \\ 3x_3 = x_6 + x_7 \end{cases} \tag{195}$$

След решаване на системата се получава $x_3 = \frac{14}{3}, x_6 = \frac{14}{3}$ и $x_7 = \frac{28}{3}$, или след преобразуването на всичко коефициенти в цели числа:

	3	42	14	3	6	14	28
	$MoSi_2$	HF	HNO_3	MoF_6	SiF_4	NO	H_2O
Mo	1			1			
Si	2				1		
H		1	1				2
F		1		6	4		
N			1			1	
O			3			1	1

$$3MoSi_2 + 42HF + 14HNO_3 = 3MoF_6 + 6SiF_4 + 14NO + 28H_2O \tag{197}$$

Стъпка 4: Извършване на проверка

Възможно е да се потърси решение като се започне с балансирането на компонент C (193). Нека $x_3 = 1$ откъдето следва, че $x_6 = 1$. Съединителното ребро към компонент D се образува от уравнението в реда на O, $1 \,.\, 3 = 1 \,.1 + x_7 \,.\, 1$ или $x_7 = 2$. Следващото съединително ребро, което може да се изгради е към компонент B. В реда на H се получава уравнението $x_2 \,.\, 1 + x_3 \,.\, 1 = x_7 \,.\, 2$. След заместване имаме x_2 .

$1 + 1 \,.\, 1 = 2 \,.\, 2$ или $x_2 = 3$. Така съединените вече компоненти C, D и B, завършват в реда на F с едно уравнение и две неизвестни.

	x_1	3	1	x_4	x_5	1	2
	$MoSi_2$	HF	HNO_3	MoF_6	SiF_4	NO	H_2O
Mo	1			1			
Si	2				1		
H		1	1				2
F		1		6	4		
N			1			1	
O			3			1	1

Аналогично на предходния пример недостигащите съединителни ребра се образуват от останалите уравнения за Mo, Si и F. Съставяме СЛУ за намиране на неизвестните x_1, x_4 *и* x_5:

$$\begin{array}{r} \mathrm{M}o: \\ Si: \\ \mathrm{F}: \end{array} \begin{cases} x_1 = x_4 \\ 2x_1 = x_5 \\ 3 = 6x_4 + 4x_5 \end{cases} \qquad (199)$$

След решаване на системата се получава $x_1 = \frac{3}{14}, x_4 = \frac{3}{14}$ и $x_5 = \frac{3}{7}$, или след преобразуването на всички коефициенти в цели числа се получава балансираното уравнение (197).

Така на пръв поглед сложно за балансиране уравнение може да се редуцира до решаването на по-елементарна СЛУ. Основно преимущество на този подход е, че позволява сложни химични уравнения да се разглеждат на по-ранни образователни етапи.

Откриване на грешки и противоречия в химични уравнения с една степен на свобода

Възможно е да се открият грешки при съставяне на уравнение. Въпреки, че уравненията формално могат да отговарят на условие [21], условието е само необходимо, но не и достатъчно. Ще бъде разгледано отново уравнение (180) с тази разлика, че местата на въглеродния окис и на въглерода ще бъдат разменени :

$$NH_4ClO_4 + CO = C + Cl_2 + N_2 + H_2O \tag{200}$$

Решението на уравнението е следното:

	2	-4	-4	1	1	4
	NH_4ClO_4	CO	C	Cl_2	N_2	H_2O
N	1				2	
H	4					2
Cl	1			2		
O	4	1				1
C		1	1			

или:

$$2NH_4ClO_4 - 4CO = -4C + Cl_2 + N_2 + 4H_2O \tag{202}$$

Отрицателните коефициенти пред химичните съединения означават, че те трябва да преминат от другата страна на равенството, както това е дефинирано в правило [25].

Графът на уравнение (180) е свързан. По същия начин могат да се проверят и уравнения, които образуват несвързан граф. Това ще бъде демонстрирано с реакция (192) с тази разлика, че ще бъдат разменени местата на няколко химични съединения:

$$MoF_6 + SiF_4 + HNO_3 = MoSi_2 + HF + NO + H_2O \tag{203}$$

Матрицата на уравнението е:

	x_1	x_2	1	x_4	-3	1	2
	MoF_6	SiF_4	HNO_3	$MoSi_2$	HF	NO	H_2O
Mo	1			1			
Si		1		2			
H			1		1		2
F	6	4			1		
N			1			1	
O			3			1	1

Нека предположим, че балансирането започне от коефициента на HNO_3, който приемаме за единица. При обхождане на графа в реда на водорода се получава уравнението 1 . 1 = x_5 . 1 + 2 . 2, следователно x_5 = -3, което е коефициента пред HF. Тъй като не може да има отрицателно количество вещество е необходимо да се приложи правило [25]. Това означава, че HF се намира от другата страна на уравнението. Преди това е необходимо да намерим останалите неизвестни коефициенти. Те се получават от системата:

$$\begin{array}{r} \mathrm{M}o: \\ Si: \\ \mathrm{F}: \end{array} \begin{cases} x_1 = x_4 \\ x_2 = 2x_4 \\ 6x_1 + 4x_2 = -3 \end{cases} \tag{205}$$

След решаване на системата се получава $x_1 = -\frac{3}{14}, x_2 = -\frac{3}{7}$ и $x_4 = -\frac{3}{14}$, или след преобразуването на всичко коефициенти в цели числа се получава балансираното уравнение:

$$\begin{aligned} &-3\mathrm{MoF}_6 - 6\mathrm{SiF}_4 + 14\mathrm{HNO}_3 \\ &\qquad = -3\mathrm{MoSi}_2 - 42\mathrm{HF} + 14\mathrm{NO} + 28\mathrm{H}_2\mathrm{O} \end{aligned} \tag{206}$$

Графът на реакцията е:

	-3	-6	14	-3	-42	14	28
	MoF_6	SiF_4	HNO_3	$MoSi_2$	HF	NO	H_2O
Mo	1			1			
Si		1		2			
H			1		1		2
F	6	4			1		
N			1			1	
O			3			1	1

След прилагане на правило [25] и преместване на химичните съединения окончателно се получава уравнение (197).

Методът на графите позволява да се открива химично уравнение, което е със степен на свобода става $f = 0$, т.е. системата е несъвместима без при това да се прибягва до изчисляване на ранга на матрицата. В сила са следните правила:

- *"Ако $f = 0$, то тогава, всяко друго решение освен нулевото съдържа противоречие."*, [113]
- *"От* [113] *следва, че в графа съществува противоречив компонент."*, [114]

Нека поясним правило [114] с пример (Risteski I. B., 2010):

$$NaNO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + NO \qquad (208)$$

Авторът коментира уравнението така: „*В горната химична реакция N и Fe променят своята валентност, но химичното уравнение е невъзможно! Полезна ли е формалната процедурата за балансиране на всички химически уравнения? Очевидно не! Тъй като тя не предоставя възможност да се определи дали химичното уравнението е възможно или не.*“.

Степента на свобода на уравнението $f = 0$, следователно по определение [59] то не може да бъде балансирано. Представлява интерес дали е възможно този факт да се докаже без определяне на ранга на матрицата, а директно по метода на графите. Според определение [114] в уравнението съществува компонент с противоречие в коефициентите или, което е същото, с нарушено равенство в някое от линейните уравнения. За тази цел ще изследваме графа на указаната химична реакция. Тя образува два отделни компонента. Първият от тях е:

	2		1	2		2
	$NaNO_2$	$FeSO_4$	H_2SO_4	$NaHSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	NO
Na	1			1		
N	1					1
O	2	4	4	4	12	1
Fe		1			2	
S		1	1	1	3	
H			2	1		

(209)

Очевидно е, че компонентът е непротиворечив. Вторият компонент е:

		3			X	
	$NaNO_2$	$FeSO_4$	H_2SO_4	$NaHSO_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	NO
Na	1			1		
N	1					1
O	2	4	4	4	12	1
Fe		1			2	
S		1	1	1	3	
H			2	1		

(210)

Компонентът е противоречив. При така избраните начални условия се нарушава равенството в реда на Fe: $3.1 \neq 2.1$.

Изследването за противоречивост до момента не включва реда на кислорода. Той е изцяло запълнен, а в този случай противоречията, ако те съществуват, не са очевидни. За целта е възможно уравнението да бъде опростено с полагане на $Z = SO_4$, тогава:

	2		1	2		$\cancel{2}$
	$NaNO_2$	FeZ	H_2Z	$NaHZ$	$Fe_2(Z)_3$	NO
Na	1			1		
N	1					1
O	2					1
Fe		1			2	
H			2	1		
Z		1	1	1	3	

(211)

Компонентът е противоречив. При така избраните начални условия се нарушава равенството в реда на кислорода, където $2.2 \neq 1.2$. Необходимо е да се отбележи, че ако балансирането започне от различно химично съединение, то е възможно противоречието да бъде в реда на друг химичен елемент.

(Risteski I. B., 2010):

$$K_4Fe(CN)_6 + K_2S_2O_3 = CO_2 + K_2SO_4 + NO_2 + FeS \tag{212}$$

	1	x_2	6	x_4	6	1
	$K_4Fe(CN)_6$	$K_2S_2O_3$	CO_2	K_2SO_4	NO_2	FeS
K	4	2		2		
Fe	1					1
C	6		1			
N	6				1	
S		2		1		1
O		3	2	4	2	

(213)

Тази задача е неразрешима, тъй като степените на свобода са $f = 0$. Графът съдържа три компонента. Първият компонент на графа (213) е непротиворечив, тъй като може да бъде балансиран. Противоречието настъпва в останалите за балансиране два компонента, които са свързани с променливите x_2 и x_4.

	1	x_2	6	x_4	6	1
	$K_4Fe(CN)_6$	$K_2S_2O_3$	CO_2	K_2SO_4	NO_2	FeS
K	4	2		2		
Fe	1					1
C	6		1			
N	6				1	
S		2		1		1
O		3	2	4	2	

(214)

От редовете на сярата и кислорода се получава следната система:

$$\begin{array}{c} S \\ O \end{array}\begin{cases} 2x_2 = x_4 + 1 \\ 3x_2 = 12 + 4x_4 + 12 \end{cases} \qquad (215)$$

Откъдето следва, че $x_2 = -5$, което противоречи на определение [12], че всички коефициенти трябва да са естествени числа.

Обединяване на компоненти на графа, чрез замяна на еднотипни части на химичното уравнение.

Несвързаният граф е най-често срещания тип граф на химично уравнение. Удобно е да се решават графи с по-малко на брой компоненти. Един от начините да се преобразува граф с цел да се намали броят на компонентите е да се заместват еднотипни части на химичните съединения. Нека допуснем, че е в сила следното определение:

- *"Група от атоми, която остава без изменение в хода на химичната реакция може да бъде считана за отделен атом, който участва в химичната реакция "*, [115]

Прилагането на определението ще бъде разяснено върху реакцията:

$$\mathrm{H_2SO_4 + NaOH = Na_2SO_4 + H_2O} \tag{216}$$

Графът на реакцията е:

	H_2SO_4	$NaOH$	Na_2SO_4	H_2O
H	2	1		2
Na		1	2	
O	4	1	4	1
S	1		1	

(217)

Графът е несвързан. Състои от два компонента. Ако балансирането започне от H_2SO_4 като се положи нейният коефициент за единица, то тогава двата компонента могат да бъдат свързани с ребро в реда на водорода. Свързването на двата компонента се осъществява като се реши едно уравнение с едно неизвестно. Реброто, което се образува е показано с пунктирана линия. Резултатът е:

	1	2	1	2
	H_2SO_4	$NaOH$	Na_2SO_4	H_2O
H	2	1		2
Na		1	2	
O	4	1	4	1
S	1		1	

(218)

Съществува друга възможност за балансиране и това е прилагането на правило [115]. Може да се отбележи, че групата SO_4 остава количествено и качествено непроменена в хода на химичната реакцията. Нека предположим, че тази групата остава неделима и не претърпява химични изменения. В такъв случай е възможно е да се добави нов, хипотетичен „атом“ Z, който е цял, неделим и замества SO_4. След полагане $Z = SO_4$ имаме:

	1	2	1	2
	H_2Z	$NaOH$	Na_2Z	H_2O
H	2	1		2
Na		1	2	
O		1		1
Z	1		1	

(219)

Прилагането на правило [115] води до преобразуване на графа на реакцията от несвързан в свързан. Това от своя страна облекчава изчислителната част на задачата. Балансирането на свързания граф може да започне от който и да е коефициент. Резултатът е:

$$H_2Z + 2NaOH = Na_2Z + 2H_2O \qquad (220)$$

В този случай, за да се върнем към началната реакция е необходимо да се извърши обратно заместване $SO_4 = Z$, тогава:

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O \qquad (221)$$

Като по-сложен пример може да бъде разгледано уравнение (91). То вече беше разгледано като пример за намиране на фундаментална система от решения. Сега, за сравнение на двата метода, уравнението ще бъде балансирано по метода на графите:

$$\begin{aligned} Na_2S_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 \\ = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + S_3 + H_2O \end{aligned} \qquad (222)$$

Графът на уравнението се състои от 3 компонента.

	Na_2S_3	$KMnO_4$	H_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	$MnSO_4$	S_3	H_2O
Na	2			2				
S	3		1	1	1	1	3	
K		1			2			
Mn		1				1		
O		4	4	4	4	4		1
H			2					2

Атомът Z замества групата SO_4, $Z = SO_4$. Новата реакция е:

$$Na_2S_3 + KMnO_4 + H_2Z = Na_2Z + K_2Z + MnZ + S_3 + H_2O \qquad (224)$$

Графът на преобразуваното уравнение, както и неговото решение ще бъдат:

	5	2	8	5	1	2	5	8
	Na_2S_3	$KMnO_4$	H_2Z	Na_2Z	K_2Z	MnZ	S_3	H_2O
Na	2			2				
S	3						3	
K		1			2			
Mn		1				1		
O		4						1
H			2					2
Z			1	1	1	1		

След трансформация на графа имаме 8 неизвестни със 7 ребра, което отговаря на необходимото условие за разрешаване на уравнението. Вижда се, че в редовете на кислорода и сярата се образуват две нови ребра, които иначе не съществуваха поради това, че в тези редове се съдържаха по повече от два атома [85]. След обратно заместване на Z с SO_4, окончателно балансираното уравнение е:

$$5Na_2S_3 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \\ = 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5S_3 \\ + 8H_2O \qquad (226)$$

Трансформацията изглежда по следния начин:

	Na_2S_3	$KMnO_4$	H_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	$MnSO_4$	S_3	H_2O
Na	2			2				
S	$\boxed{3}$		1	1	1	1	$\boxed{3}$	
K		1			2			
Mn		1				1		
O		$\boxed{4}$	4	4	4	4		$\boxed{1}$
H			2					2
Z			1	1	1	1		

Група SO_4, която е представена като Z е пренесена на последния ред. По този начин се освобождава място за две нови ребра. В горния граф атомите на новите ребра са означени с квадрати, а ребрата с пунктирана отсечка.

Необходимо е да се отбележи, че уравнение (222) има две степени на свобода, докато уравнение (224) една степен на свобода. Този факт води до балансиране на уравнението като в решението се съблюдава правило [75]. Това се получава благодарение на допускането, че групата SO_4 е неделима в хода на реакцията [115].

Демонстрираните до тук методи за балансиране могат да бъдат комбинирани при необходимост. Това допълнително разширява възможностите за прилагане на метода на графите при балансиране на сложни уравнения. По-долу ще бъде даден пример за комбиниране на метода на заместване на еднотипни части на химичното уравнение с решаване на СЛУ.

Примерната реакцията и нейният граф са:

$$\begin{aligned} &\mathrm{FeSO_4 + KMnO_4 + H_2SO_4} \\ &\qquad = \mathrm{Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O} \end{aligned} \tag{228}$$

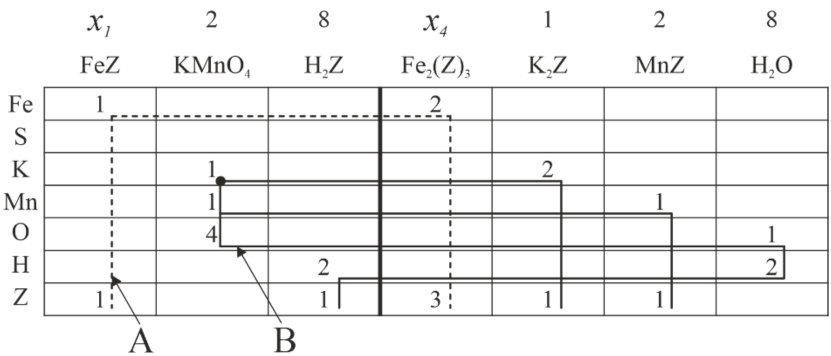
	$FeSO_4$	$KMnO_4$	H_2SO_4	$Fe_2(SO_4)_3$	K_2SO_4	$MnSO_4$	H_2O
Fe	1			2			
S	1		1	3	1	1	
K		1			2		
Mn		1				1	
O	4	4	4	12	4	4	1
H			2				2

A B C

(229)

Графът съдържа три компонента A, B и C. Компонентите са начертани с различни по вид линии. При положение, че първоначалното балансирането започне от компоненти или A или C, това би решило два от неизвестните седем коефициента. Ако за начало бъде избран компонент B, то тогава биха били намерени три от седемте коефициента. В тази реакция може да се приложи правило [115], тъй като групата SO_4 се среща често. След полагане Z=SO_4 се получава:

$$\mathrm{FeZ} + \mathrm{KMnO_4} + \mathrm{H_2Z} = \mathrm{Fe_2(Z)_3} + \mathrm{K_2Z} + \mathrm{MnZ} + \mathrm{H_2O} \qquad (230)$$



(231)

Компоненти B и C се обединяват в един общ компонент B. Нека започнем балансирането с $KMnO_4$ от компонент B като положим неговия коефициент да е равен на 2. Стават известни пет от седемте коефициента. Неизвестни са коефициентите на $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$. Обозначаваме ги съответно с x_1 и x_4. Тогава от уравненията в първия и последен ред за Fe и Z имаме:

$$\begin{aligned} \text{Fe:} &\begin{cases} x_1 = 2x_4 \end{cases} \\ \text{Z:} &\begin{cases} x_1 + 8 = 3x_4 + 1 + 2 \end{cases} \end{aligned} \qquad (232)$$

След решаване на системата, получаваме $x_1=10$ и $x_4=5$ и след заместване с SO_4 обратно в химичното уравнение получаваме:

$$\begin{aligned} &10\mathrm{FeSO_4} + 2\mathrm{KMnO_4} + 8\mathrm{H_2SO_4} \\ &\quad = 5\mathrm{Fe_2(SO_4)_3} + \mathrm{K_2SO_4} + 2\mathrm{MnSO_4} + 8\mathrm{H_2O} \end{aligned} \qquad (233)$$

Още един пример с едновременна замяна на няколко групи. Нека разгледаме реакцията и нейния граф:

$$(NH_4)_2SO_4 + Al(NO_3)_3 = Al_2(SO_4)_3 + NH_4NO_3 \qquad (234)$$

	3	2	1	6
	$(NH_4)_2SO_4$	$Al(NO_3)_3$	$Al_2(SO_4)_3$	NH_4NO_3
N	2	3		2
H	8			4
S	1		3	
O	4	9	12	3
Al		1	2	

(235)

Образува се свързан граф, който може да се реши от всеки начален възел. Нека в реакцията да заменим групите по следния начин X = NH_4, Y = NO_3 и Z = SO_4, тогава:

$$(X)_2Z + Al(Y)_3 = Al_2(Z)_3 + XY \qquad (236)$$

	3	2	1	6
	$(X)_2Z$	$Al(Y)_3$	$Al_2(Z)_3$	XY
X	2			1
Z	1		3	
Al		1	2	
Y		3		1

(237)

В случая на замяна на групите отпада едно от уравненията. Освен това графът е цикличен и можем да премахнем някое от хоризонталните ребра [92]. Окончателният баланс е:

$$3(X)_2Z + 2Al(Y)_3 = Al_2(Z)_3 + 6XY \qquad (238)$$

$$3(NH_4)_2SO_4 + 2Al(NO_3)_3 = Al_2(SO_4)_3 + 6NH_4NO_3 \qquad (239)$$

Изчислителна сложност на метода на графите

Количеството на изчислителни операции, които са необходими за намиране на решение по метода на графите може да се определи от последователността на действия с матрицата на химичното съединение. Първо – необходимо е да се обходят всички елементи на матрицата за да се определи местоположението на ребрата на графа. Ако матрицата съдържа n химични съединения и m атома, то тогава на този етап ще са необходими $n\,.\,m$ операции. Второ и последно е обхождане на атомните ребра и намиране на коефициентите на n химични съединения. С това общото количество операции е:

$$k = n\,.\,m + n = n\,.\,(m + 1) \qquad (240)$$

По метода Гаус редовете на матрицата се събират почленно. Броят на редовете, които се събират започва от m и на всеки следващ ход намаляват с по един. Така количеството на операции за образуване на долно и горно триъгълна матрица е:

$$p = n\,.\,m\,(m + 1) \qquad (241)$$

Отношението на количеството на операции, които са необходими за намиране на решение по двата метода е:

$$\frac{p}{k} = \frac{n\,.\,m\,(m + 1)}{n\,.\,(m + 1)} = m \qquad (242)$$

Следователно методът на графите е m пъти по ефективен в изчислително отношение в сравнение с метода на Гаус. Това се дължи най-вече на факта, че по метода на графите не се извършват изчисления с нулевите, както и с голяма част от ненулевите елементи на матрицата.

Насоки за преподаване на метода на графите

В този раздел е изложена същността на метода на графите без теоретичните предпоставки. Съдържанието е насочващо. Основното му предназначение е да подпомогне преподаването на метода. Изразите могат да се цитират буквално от преподавателя или да бъдат разнообразени и допълнение със собствени примери, както и теоретични бележка, ако това е необходимо.

Методът на графите е нов и сравнително лесен начин за балансиране на химични уравнения. С негова помощ без изчислителни устройства могат да бъдат решавани сложни химични уравнения. Прилагането на метода се основава на алгоритъм с прости правила, което съществено намалява вероятността от допускане на грешки. Целият процес на балансиране носи занимателен характер и наподобява решаване на ребус.

Ключовите понятия на които е необходимо да се акцентира са: химично уравнение, балансиране, граф, компоненти на графа.

1. Увод

Задачата за балансиране на химично уравнение е решена отдавна. Според най-използвания алгоритъм, търсените количествени коефициенти на химичните съединения, които участват в реакцията се разглеждат като неизвестни в система от линейни алгебрични уравнения (Hiremath, 2013), (Kafi R, 2018).). Ако системата има решение, то намерените стойности са и коефициенти на химичните съединения. Разбира се, съществуват и други подходи, които са възникнали и се употребяват с конкретно практическо предназначение (Smith, 1982), (Risteski I. , 2014).

Настоящата училищна практика предвижда балансирането на химични уравнения да се изучава на по-ранен етап от изучаването на системи от линейни уравнения. Следователно, за да бъде усвоен този дял от химията, преподавателите са принудени да използват някакъв друг метод за балансиране. Наблюденията на учебния процес показват, че най-често това е методът на случайният подбор на коефициенти или методът на „налучкването“. Както показва названието, неговата същност се състои в това, първоначално да се подбере случаен коефициент на случайно химично съединение, а впоследствие да се направи опит останалите коефициенти в уравнението да бъдат подбрани по такъв начин, че да се получи количествен баланс. От друга страна не съществува правило, което да указва кой коефициент трябва да бъде избран за първи. Също така не съществува правило за определяне на следващия коефициент, който следва да бъде балансиран въз основа на предходния. Липсата на ясни правила в метода на подбора води до спорадично получаване на верен отговор. Най-често след няколко неуспешни опита учениците губят интерес. Налага се преподавателят да работи само с предварително подготвени примери, а решенията да се наизустяват от учениците. Това е съществена причина материалът да е все още труден за преподаване и разбиране.

Методът на графите дава отговор на двата въпроса, на които метода на случайния подбор не успява. Първо, това е от кой коефициент трябва да се започне балансирането и второ, как то да се продължи докрай. Необходимо е да се подчертае, че методът на графите е нов и до момента не се използва в практиката. Неговото прилагане изисква изграждане на определени навици като в това отношение не се различава от усвояването други знания и умения.

Методът на графите по същество е алгоритъм за решаване на система от линейни уравнения. Той се основава на характерната особеност на химичните уравнения да образуват разредени алгебрични матрици. Разредени са такива матрици, в които сравнително малка част от коефициентите са различни от нула. Целта на метода е, доколкото това е възможно, да се „маскира“ решаването на системата от линейни уравнения зад процес, който е подобен на мислено обхождане на път в граф. Предназначението на метода е да улесни балансирането на химични уравнения, както и да направи процеса достъпен и разбираем в обхвата на повече образователни етапи. Подходът е представен подробно в (Гачев Г, Димова Й, 2018).). Трябва да се има предвид, че не всяко химично уравнение може да бъде балансирано по метода на графите.

Необходимо условие за намиране на решение е графът на химичното уравнение да бъде „свързан“. Това е такъв граф, за който съществува път между всеки два върха.

2. Метод на графите

Методологията на преподаване следва принципа „от просто към сложно“ като на всеки етап новите знания се затвърждават с практически примери. Разбира се, предложеният подход не е единствен. Той може да бъде разглеждан като средство за самоподготовка или според замисъла на преподавателя като част от учебен сценарий. Препоръчителните етапи при запознаване с „Метода на графите“ са:

1. Демонстриране на метода
2. Разлагане на уравнение в матрица
3. Построяване на граф
4. Изчисляване на коефициентите на уравнението
5. Теоретични бележки, ограничителни условия и математическа същност на алгоритъма

2.1. Демонстриране на метода

Методът ще бъде пояснен стъпка по стъпка при балансиране на няколко химични реакции:

А) $\mathrm{Fe} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{Fe_2O_3} + \mathrm{H_2}$
Б) $\mathrm{BaCO_3} + \mathrm{HNO_3} = \mathrm{Ba(NO_3)_2} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O}$
В) $\mathrm{Ca(AlO_2)_2} + \mathrm{HCl} = \mathrm{AlCl_3} + \mathrm{CaCl_2} + \mathrm{H_2O}$
Г) $\mathrm{P_2I_4} + \mathrm{P_4} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{PH_4I} + \mathrm{H_4PO_3}$

Стъпка 1: Построява се таблица с толкова колони, колкото са химичните съединения и толкова реда, колкото са химичните елементи в уравнението. В конкретния пример, който е показан на фиг. 1, химичните съединения са четири, а химичните елементи са три. Знакът за равенство се изобразява вертикално там, където се намира в химичното уравнение. На фиг. 1 това е показано със стрелка. По този начин таблицата се разделя на две части, тази на реагентите и тази на продуктите:

$$Fe + H_2O = Fe_2O_3 + H_2$$

Фигура 1. Начален вид на таблицата, в която ще се разполага матрицата на химичното уравнение

Аналогично се построяват таблиците за всички химични реакции.

Стъпка 2: В първата редица над съответните колони се изписват химичните съединения, а в първата колона в началото на всеки ред химичните елементи. Подредбата на химичните елементи в първата колона е без значение (фиг. 2):

$$\underline{Fe} + \underline{H_2O} = \underline{Fe_2O_3} + \underline{H_2}$$

А)

	Fe	H_2O	Fe_2O_3	H_2
Fe				
H				
O				

$BaCO_3 + HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$

Б)

	$BaCO_3$	HNO_3	$Ba(NO_3)_2$	CO_2	H_2O
Ba					
C					
O					
H					
N					

$Ca(AlO_2)_2 + HCl = AlCl_3 + CaCl_2 + H_2O$

В)

	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O
Ca					
Al					
O					
H					
Cl					

$P_2I_4 + P_4 + H_2O = PH_4I + H_3PO_4$

Г)

	P_2I_4	P_4	H_2O	PH_4I	H_3PO_4
P					
I					
H					
O					

Фигура 2. Разполагане на химичните елементи и химичните съединения в таблица

Стъпка 3: Във всяка пресечна клетка на редица и колона записва броят на атомите на химичния елемент, които се съдържат в съответното химичното съединение. Така например, на фиг. 3 в клетката, която е пресечна на колоната на химичното съединение Fe_2O_3 и реда на химичния елемент O е необходимо да се запише числото 3, защото 3 атома кислород се съдържат в съединението. За същото съединение в реда на Fe е необходимо да се запише 2, защото съдържа два атома желязо. На фиг. 3 разполагането на атомите за някои от химичните съединения е показано със стрелки. Ако в химично съединение не се среща атом от даден вид, то съответната клетка се оставя празна:

А)

	Fe	H_2O	Fe_2O_3	H_2
Fe	1		2	
H		2		2
O		1	3	

Б)

	$BaCO_3$	HNO_3	$Ba(NO_3)_2$	CO_2	H_2O
Ba	1		1		
C	1			1	
O	3	3	6	2	1
H		1			2
N		1	2		

В)

	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O
Ca	1			1	
Al	2		1		
O	4				1
H		1			2
Cl		1	3	2	

Г)

	P_2I_4	P_4	H_2O	PH_4I	H_3PO_4
P	2	4		1	1
I	4			1	
H			2	4	3
O			1		4

Фигура 3. Записване на количеството на атомите

Стъпка 4: В колоната на всяко химично съединение се начертава вертикално ребро. Реброто започва от първата пълна клетка и завършва в последната пълна клетка. Там, където в химичното съединение има само един вид атоми не се чертае ребро, защото началото и края на реброто съвпадат (фиг. 4):

А)

	Fe	H_2O	Fe_2O_3	H_2
Fe	1		2	
H		2		2
O		1	3	

Б)

	$BaCO_3$	HNO_3	$Ba(NO_3)_2$	CO_2	H_2O
Ba	1		1		
C	1			1	
O	3	3	6	2	1
H		1			2
N		1	2		

В)

	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O
Ca	1			1	
Al	2		1		
O	4				1
H		1			2
Cl		1	3	2	

Г)

	P_2I_4	P_4	H_2O	PH_4I	H_3PO_4
P	2	4		1	1
I	4			1	
H			2	4	3
O			1		4

Фигура 4. Изобразяване на вертикални ребра в графа

Стъпка 5: Начертават се хоризонтални ребра в редовете, в които има само две запълнени клетки. Ребрата започват в първата клетка и завършват във втората като съединяват вертикалните ребра, които минават през тези клетки. Всеки две вертикални ребра могат да се свържат само с едно хоризонтално ребро. Мястото на съединяване на хоризонталното и вертикалното ребро се нарича възел. На фиг. 5 А) редовете на Fe, H и O образуват хоризонтални ребра, тъй като имат само по две клетки, запълнени с числа. На фиг. 5 Б) редовете на Ba, C, H и N образуват хоризонтални ребра, а редът на кислорода не образува хоризонтално ребро, защото съдържа повече от две запълнени клетки:

А)

	Fe	H_2O	Fe_2O_3	H_2
Fe	1		2	
H		2		2
O		1	3	

Б)

	$BaCO_3$	HNO_3	$Ba(NO_3)_2$	CO_2	H_2O
Ba	1		1		
C	1			1	
O	3	3	6	2	1
H		1			2
N		1	2		

В)

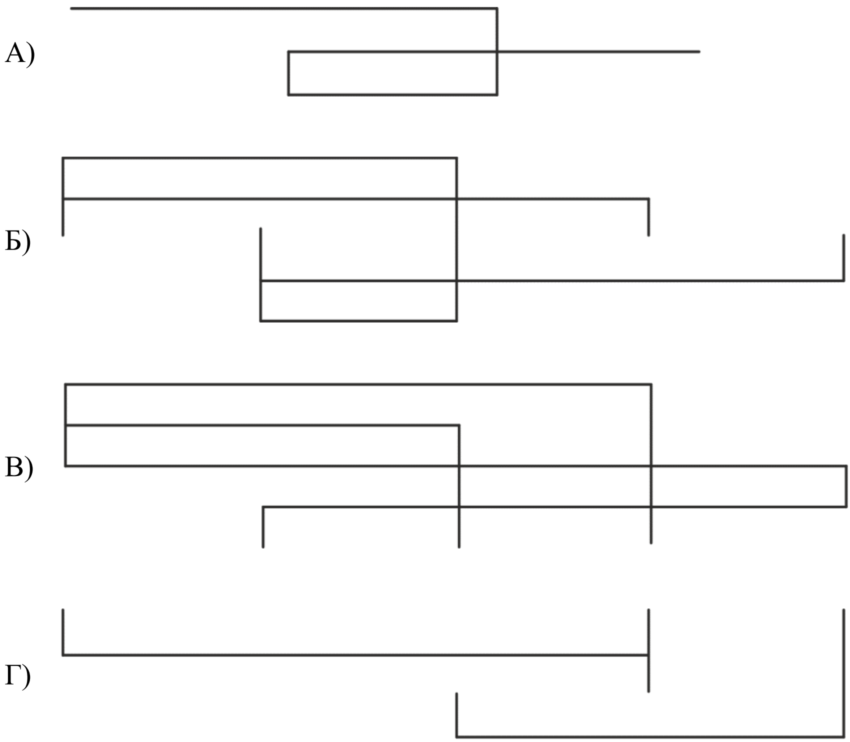
	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O
Ca	1			1	
Al	2		1		
O	4				1
H		1			2
Cl		1	3	2	

Г)

	P_2I_4	P_4	H_2O	PH_4I	H_3PO_4
P	2	4		1	1
I	4			1	
H			2	4	3
O			1		4

Фигура 5. Съединяване на вертикалните и хоризонталните ребра в графа

След съединяване на всички ребра във всяка отделна химична реакция се образува се граф. На фиг. 6 графите са отделени от съответните таблици, тъй като основната роля при балансирането е тяхна, а таблиците играят единствено спомагателна роля. Функцията на таблиците е да облекчат построяването на графа и записването на числените коефициенти на химичното уравнение.



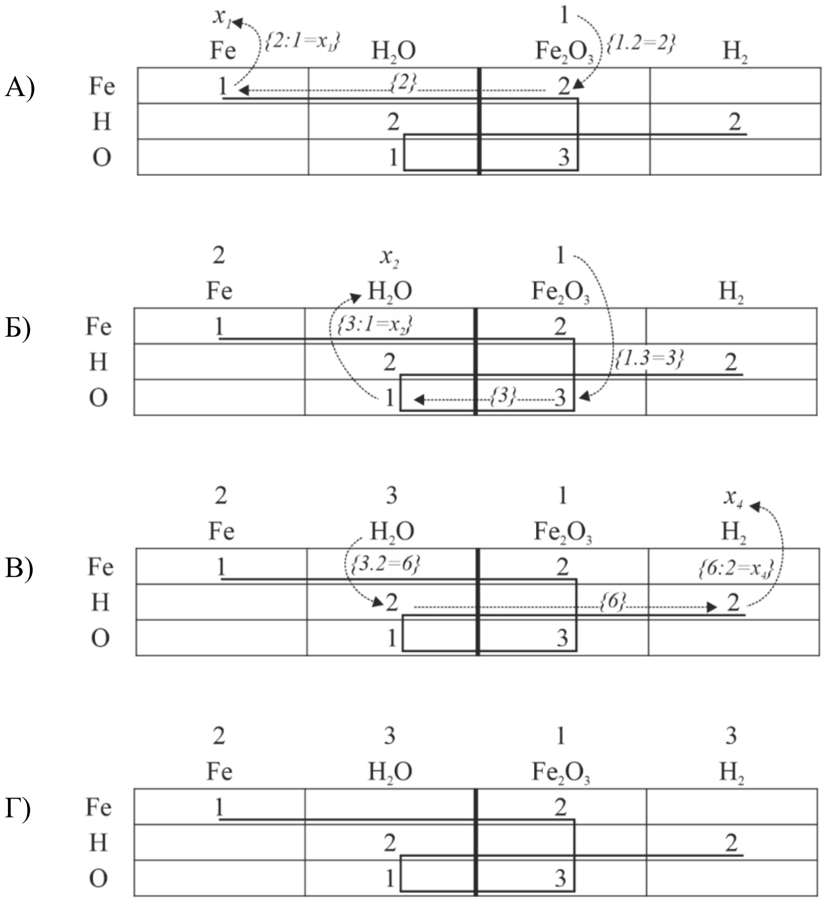
Фигура 6. Графи на химични съединения

Стъпка 6: До този момент всички коефициенти пред химичните съединения са неизвестни. Необходимо е да се присвои коефициент, на някое, което и да е химично съединение. Коефициентът трябва да бъде естествено число. Например, допуска се, че коефициентът пред Fe_2O_3 е равен на едно. Тогава от първи ред на таблицата, това е редът на Fe на фиг. 7 А по хода на реброто Fe_2O_3 - Fe получаваме едно уравнение с едно неизвестно $1.2 = 1.x_1$ или $\{2:1= x_1\}$. На фиг. 7 аритметичните действия са ограден с фигурни скоби, за да се различават от числата в таблицата.

Пространствено можем да си представим хода на решаване като следваме пунктираните линии в посока на указателните стрелки. Умножаваме коефициента пред Fe на броя на атомите в клетката на таблицата $\{1.2=2\}$. Мислено пренасяме резултата $\{2\}$ до следващата клетка в реброто. Клетката съдържа числото 1. Делим пренесения резултат на 1 и получаваме необходимия коефициент $\{2:1= x_1\}$.

Уравнението може да бъде прочетено така: "Два атома желязо, които се съдържат във Fe_2O_3, умножени по коефициента пред Fe_2O_3 – едно, са равни на един атом Fe, умножен по неизвестния коефициент x_1 пред Fe". След решаване на уравнението се получава $x_1 = 2$. Изчисленият коефициент се записва в таблицата на над формулата на химичното съединение. Уравненията, които се съставят по хода на хоризонталните ребра изразяват материалния баланс на количеството на атомите от двете страни на химичното уравнение. Те винаги съдържат само една неизвестна величина и това е коефициент пред химично съединение. Уравненията могат да бъдат записвани и решавани в произволен, удобен за възприемане вид. След известна практика, аритметичните действията по съставяне и решаване уравненията се извършва на ум.

Разсъжденията нататък са аналогични. Намирането на коефициента пред H_2O се извършва по хода на хоризонталното ребро на О от Fe_2O_3 към H_2O (фиг. 7 Б) $1.3 = 1.x_2$ или $x_2=3$. Тъй като вече сме намерили коефициентът на H_2O можем да се придвижим по третото и останалото последно, неизползвано ребро на кислорода (фиг. 7 В). Посоката е от известния към неизвестния коефициент или от H_2O към H_2. Получава се уравнение $3.2 = 2.x_4$ или $x_4=3$.



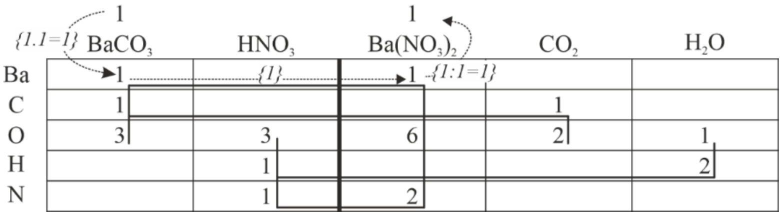
Фигура 7. Решаване на уравнения по хода на хоризонталните ребра

С това процеса на балансиране на уравнението е приключил. Остава единствено коефициентите да се пренесат в химичното уравнение и да се количествено да се провери на балансът:

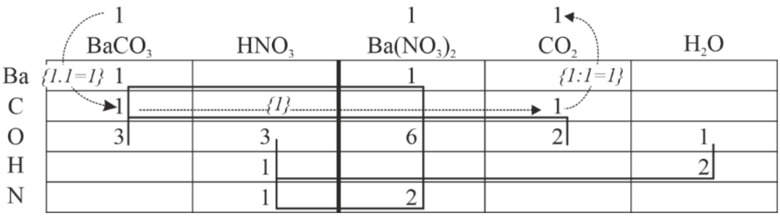
$$2Fe + 3H_2O = Fe_2O_3 + 3H_2$$

По сходен графичен начин с цел да бъдат илюстрирани всички изчислителни етапи ще бъде представено и балансирането на останалите примерни реакции.

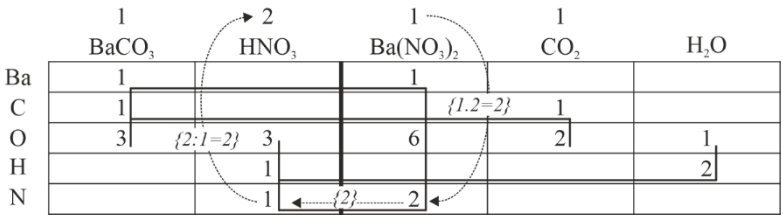
А)



Б)



В)



Г)

	1	2	1	1	1
	$BaCO_3$	HNO_3	$Ba(NO_3)_2$	CO_2	H_2O
Ba	1		1		
C	1			1	*{2:2=1}*
O	3	*{2.1=2}* 3	6	2	1
H		1	*{2}*		2
N		1	2		

$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2 + H_2O$$

Фигура 8. Намиране на коефициентите в химично уравнение

А)

		1			1/2
	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O
Ca	1			1	
Al	2		1		*{1:2=1/2}*
O	4	*{1.1=1}*			1
H		1	*{1}*		2
Cl		1	3	2	

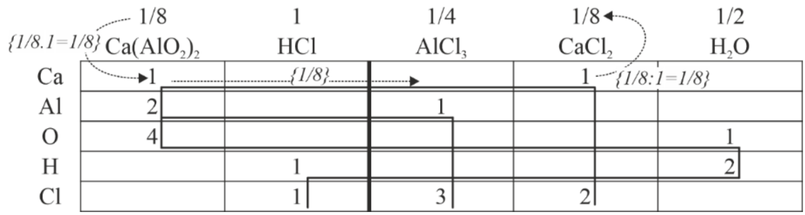
Б)

	1/8	1			1/2
	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O
Ca	1			1	
Al	2		1		*{1/2.1=1/2}*
O	4		*{1/2}*		1
H	*{1/2:4=1/8}*	1			2
Cl		1	3	2	

В)

	1/8	1	1/4		1/2
	$Ca(AlO_2)_2$	HCl	$AlCl_3$	$CaCl_2$	H_2O
Ca	1		*{1/4:1=1/4}*	1	
Al	2	*{1/4}*	1		
O *{1/8.2=1/4}*					1
H		1			2
Cl		1	3	2	

Г)



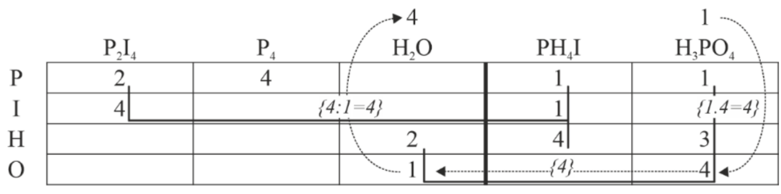
$$Ca(AlO_2)_2 + 8HCl = 2AlCl_3 + CaCl_2 + 4H_2O$$

Фигура 9. Намиране на коефициентите в химично уравнение, в което се получават дробни коефициенти

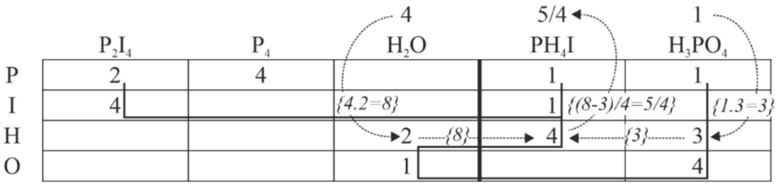
Балансирането на уравнението от фиг. 9 започна с избор на такъв начален коефициент, който в крайна сметка доведе до получаване на рационални коефициенти за останалите химични съединения. Въпреки, че това е правилно, общоприето е в химичните уравнения всички коефициенти да са цели числа. В такъв случай е необходимо да се намери най-малко общо кратно на рационалните коефициенти.

Последното примерно уравнение образува несвързан граф. Графите на фиг.6 А, Б и В са свързани, докато графът от фиг.6 В е образуван от два отделни компонента. При решаване на химични уравнения, които образуват несвързан граф има значение от кой химичен елемент ще започне балансирането.

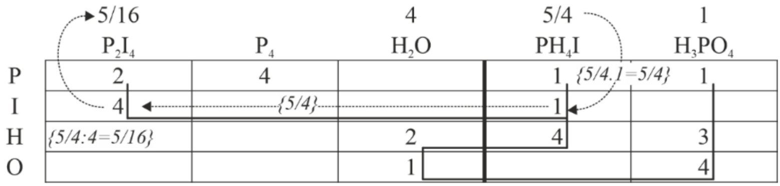
А)



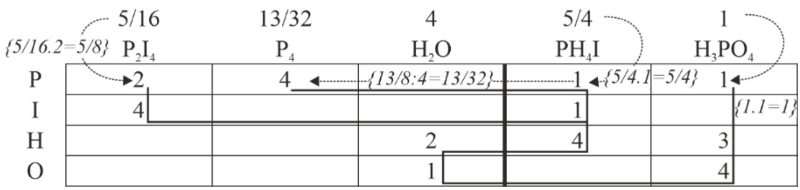
Б)



В)



Г)



$$10P_2I_4 + 13P_4 + 128H_2O = 40PH_4I + 32H_4PO_3$$

Фигура 10. Балансиране на уравнение, което образува несвързан граф

Балансирането по графа (фиг.10 А) трябва да се преустанови тъй като няма хоризонтално ребро, по което да бъде съставено уравнение. Всъщност хоризонтално ребро може да бъде добавено в реда на водорода, тъй като всички коефициенти в този ред са вече известни с изключение на един. Следователно може да се състави едно уравнение с един неизвестен коефициент, а именно *4.2 = 4x₄ + 3.1* или $x_4 = 5/4$ (фиг.10 Б).

Графът отново достига до ред без ребро. Това е редът на фосфора. Остава още един неизвестен коефициент (фиг.10 В). При един неизвестен коефициент, аналогично на горния случай (фиг.10 Б) може да се състави едно уравнение с един неизвестен коефициент. Следователно реброто може да бъде изградено въз основа на коефициентите по хода на първи ред: $2 \cdot 5/16 + 4x_2 = 1 \cdot 5/4 + 1 \cdot 1$ (фиг.10 Г). В окончателен вид химичното уравнение се записва след намиране на най-малко общо кратно.

2.2. Разлагане на уравнение в матрица

Първият важен етап за прилагане на метода на графите е построяване на матрица и разполагане в нея на количеството на атомите, които участват в химичната реакция. Това се извършва с помощна таблица, както това е описано от Стъпка 1 до Стъпка 3. Матриците на няколко по-елементарни реакции се изграждат самостоятелно от учениците под наблюдението и ръководството на преподавателя. След като се създаде определен навик е необходимо учениците да съставят няколко матрици самостоятелно. Преподавателят в изложението си трябва да подчертае, три характерни особености:

- Химичната реакция може да бъде обърната и местата на реагентите и продуктите да бъдат разменени. Това не касае съществото на химичната реакция, тъй като тук става въпрос единствено за намиране на неизвестните коефициенти
- Химичните съединения могат да се разполагат произволно в колоните, стига да се намират от своята страна на уравнението по отношение на равенството
- Редът на химичните елементи е произволен. Например двете матрици на фиг. 11 представят уравнението от фиг.2 А) написано в различен ред:

$$H_2O + Fe = H_2 + Fe_2O_3$$

	H_2O	Fe	H_2	Fe_2O_3
H	2		2	
O	1			3
Fe		1		2

$$Fe_2O_3 + H_2 = H_2O + Fe$$

	Fe_2O_3	H_2	H_2O	Fe
H		2	2	
Fe	2			1
O	3		1	

Фигура 11. Еквивалентни матрици на една и съща химична реакция с различно разположение на химичните съединения и химичните елементи

Няколко допълнителни по-елементарни химични реакции за упражнение под ръководството на преподавателя биха могли да бъдат: $H_2 + O_2 = H_2O$; $H_3BO_3 = H_4B6O_{11} + H_2O$; $C_6H_5COOH + O_2 = CO_2 + H_2O$

2.3. Построяване на граф

След като уравнението е разложено в матрица, построяването на граф е аналогично на Стъпки 4 и 5. В зависимост от подредбата на химичните съединения и елементи в матрицата е възможно получените графи да изглеждат по различен начин (фиг. 12), но всъщност графите са изморфни. Терминът „изоморфизъм“, буквално „еднаква форма“, се използва за означаване на графи с еднаква форма.

	H_2O	Fe	H_2	Fe_2O_3
H	2		2	
O	1			3
Fe		1		2

	Fe_2O_3	H_2	H_2O	Fe
H		2	2	
Fe	2			1
O	3		1	

Фигура 12. Изоморфни графи на една и съща химична реакция с различно разположение на химичните съединения и химичните елементи

Два графа са изоморфни, когато съществува взаимно еднозначно съответствие на върховете и ребрата на двата графа.

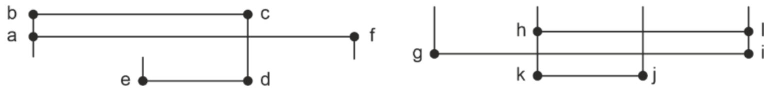
Нека да покажем, че Граф 1 и Граф 2 на фиг.13 са изоморфни. Проверяваме съответствието на върховете:

- *f*↔*j*
- *a*↔*k*
- *b*↔*h*
- *c*↔*l*
- *d*↔*i*
- *e*↔*g*

Следва да се убедим, че ребрата в двата графа също съвпадат. Нека вземем ребро *fa* в Граф 1. От съответствието на върховете, виждаме, че връх *f* е съпоставен на връх *j,* а връх *a* съответства на връх *k*. Проверяваме дали съществува ребро *jk* в Граф 2. Реброто съществува. По такъв начин проверяваме съответствието на останалите ребра в двата графа.

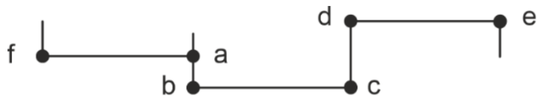
- *fa*↔*jк*
- *ab*↔*kh*
- *bc*↔*hl*
- *cd*↔*li*
- *de*↔*ig*

Тъй като подобна проверка може да се окаже отегчителна, доказването на изоморфизма на графите на химичното уравнение се прави по преценка на преподавателя в зависимост от образователните цели на урока. Например, ако урокът е предназначен за учители по химия, то доказателството може да бъде разяснено подробно. Ако урокът е предназначен за ученици, то е достатъчно да се демонстрира фактът, че при геометрична трансформация на двата примерни графа от фиг.13 се получава един и същ граф като този, който е показан на фиг.14.



Граф 1 Граф 2

Фигура 13. Вид графите от фиг. 9 и фиг.12 без помощни матрици



Фигура 14. Разгъване на графите от фиг.13, чрез геометрична трансформация

2.4. Изчисляване на коефициентите на уравнението

Всяко хоризонтално ребро в графа представя едно линейно уравнение с две неизвестни. Неизвестни са количествените коефициенти с които химичните съединения участват в уравнението. На фиг.15 неизвестните коефициенти са означени в таблицата над символния запис на химичните съединения. Така например по хода на хоризонталното ребро на атома водород може да бъде записано уравнението:

$$x.1 = z.3$$

където x и z са неизвестните коефициенти, а 1 и съответно 3 е броят на атомите с които водородът участва в химичните съединения HClO4 и

H3PO4. Броят на атомите е взет от върховете на хоризонталното ребро на водорода.

	x	y	z	w
	$HClO_4$	P_4O_{10}	H_3PO_4	Cl_2O_7
H	1		3	
Cl	1			2
O	4	10	4	7
P		4	1	

Фигура 15. Намиране на целочислени коефициенти в химичното уравнение

Аналогично от ребрата на хлора и фосфора могат да бъдат записани уравненията:

$$x.1 = w.2$$

$$y.4 = z.1$$

Заедно трите уравнения имат четири неизвестни. За да решим системата е необходимо да зададем числено значение на коя да е от неизвестните величини. Желателно е коефициентите или количествата с които химичните съединения участват в уравнението да са цели числа. Тук ще се отклоним от традиционния начин на решаване на система от линейни уравнения и ще покажем как решението може да бъде намерено по хода на графа като се опитаме да направим това на ум.

Нека приемем, че P_4O_{10} участва в реакцията с коефициент 1. Тогава по хода на хоризонталното ребро на фосфора можем да заключим, че коефициента на H_3PO_4 е 4. Прилага се уравнението $1 . 4 = z . 1$ или $z = 4$. Тъй като това е линейно уравнение с едно неизвестно и без свободен член, се предполага, че изчислението на резултата може да бъде извършено на ум. От тук нататък, по същия начин следва да се намерят неизвестните коефициенти на $HClO_4$ и Cl_2O_7 по хода на ребрата на водорода ($x.1 = 4.3$, $x = 12$) и хлора ($12.1 = w.2$, $w = 6$). С това действие завършва балансирането на химичното уравнение, тъй като са намерени всички неизвестни коефициенти.

3. Заключение

Методът на графите е удобен начин за балансиране на химични уравнения, който не изисква знания за решаване на системи от линейни уравнения. Избягва се използването на специализирани програмни продукти и употребата на изчислителни устройства. Процесът на намиране на решение е занимателен и носи характерните черти на ребус. Това може да внесе разнообразие не само в учебния процес на всички нива но и да бъде полезно на практика. Като демонстрация привеждаме пример как може да бъде решено сравнително сложно уравнение по метода на графите:

$$\begin{aligned} &K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O \\ &= 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO \end{aligned}$$

	1	6	6	2	1	3	6
	$K_4Fe(CN)_6$	H_2SO_4	H_2O	K_2SO_4	$FeSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	CO
K	4			2			
Fe	1				1		
C	6						1
N	6					2	
H		2	2			8	
S		1		1	1	1	
O		4	1	4	4	4	1

Фигура 16. Балансиране на сложно уравнение по метода на графите

Примерни задачи и решения

Задача 1:

$$CaCO_3 + H_2BO_4 = CaSO_4 + H_2O + CO_2 \qquad (243)$$

	1	1	1	1	1
	$CaCO_3$	H_2SO_4	$CaSO_4$	H_2O	CO_2
Ca	1		1		
C	1				1
O	3	4	4	1	2
H		2		2	
S		1	1		

(244)

Задача 2:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6KOH = 3K_2SO_4 + 2Fe(OH)_3 \qquad (245)$$

	1	6	3	2
	$Fe_2(SO_4)_3$	KOH	K_2SO_4	$Fe(OH)_3$
Fe	2			1
S	3		1	
O	12	1	4	3
K		1	2	
H		1		3

(246)

m = 5, *n* = 4, *R(A)* = 3, r_a = 4

Задача 3:

$$2C_6H_5COOH + 17O_2 = 14CO_2 + 6H_2O \qquad (247)$$

	2	17	12	6
	C_6H_5COOH	O_2	CO_2	H_2O
C	7		1	
H	6			2
O	2	2	2	1

(248)

m = 3, n = 4, R(A) = 3, $r_a = 2$

Задача 4:

$$2C_6H_{14} + 19O_2 = 12CO_2 + 14H_2O \tag{249}$$

	2	19	12	14
	C_6H_{14}	O_2	CO_2	H_2O
C	6		1	
H	14			2
O		2	2	1

(250)

m = 3, n = 4, R(A) = 3, $r_a = 2$

Задача 5:

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO \tag{251}$$

	1	6	6	2	1	3	6
	$K_4Fe(CN)_6$	H_2SO_4	H_2O	K_2SO_4	$FeSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$	CO
K	4			2			
Fe	1				1		
C	6						1
N	6					2	
H		2	2			8	
S		1		1	1	1	
O		4	1	4	4	4	1

(252)

m = 7, n = 7, R(A) = 6, $r_a = 4$

Задача 6:

$$2\mathrm{KMnO_4} + 16\mathrm{HCl} = 2\mathrm{KCl} + 2\mathrm{MnCl_2} + 8\mathrm{H_2O} + 5\mathrm{Cl_2} \qquad (253)$$

	2	16	2	2	8	5
	$KMnO_4$	HCl	KCl	$MnCl_2$	H_2O	Cl_2
K	1		1			
Mn	1			1		
O	4				1	
H		1			2	
Cl		1	1	2		2

(254)

m = 5, n = 6, R(A) = 5, r_a = 4

Задача 7:

$$10\mathrm{P_2I_4} + 13\mathrm{P_4} + 128\mathrm{H_2O} = 40\mathrm{PH_4I} + 32\mathrm{H_3PO_4} \qquad (255)$$

	10	13	128	40	32
	P_2I_4	P_4	H_2O	PH_4I	H_3PO_4
P	2	4		1	1
I	4			1	
H			2	4	3
O			1		4

(256)

m = 4, n =5, R(A) = 4, r_a = 2

Задача 8:

$$5\mathrm{Zn} + 12\mathrm{HNO_3} = 5\mathrm{Zn(NO_3)_2} + 6\mathrm{H_2O} + \mathrm{N_2} \qquad (257)$$

	5	12	5	6	1
	Zn	HNO_3	$Zn(NO_3)_2$	H_2O	N_2
Zn	1		1		
H		1		2	
N		1	2		2
O		3	6	1	

(258)

m = 4, n = 5, R(A) = 4, r_a = 2

Задача 9:

$$6H_3BO_3 = H_4B_6O_{11} + 7H_2O \qquad (259)$$

	6	1	7
	H_3BO_3	$H_4B_6O_{11}$	H_2O
H	3	4	2
B	1	6	
O	3	11	1

(260)

m = 3, n = 3, R(A) = 2, $r_a = 1$

Задача 10:

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O \qquad (261)$$

	2	1	1	1	1
	NaOH	Cl_2	NaClO	NaCl	H_2O
Na	1		1	1	
O	1		1		1
H	1				2
Cl		2	1	1	

(262)

m = 4, n = 5, R(A) = 4, $r_a = 1$

Задача 11: Решение на задача (251), чрез полагане Z = SO_4

	1	6	6	2	1	3	6
	$K_4Fe(CN)_6$	H_2Z	H_2O	K_2Z	FeZ	$(NH_4)_2Z$	CO
K	4			2			
Fe	1				1		
C	6						1
N	6					2	
H		2	2			8	
O			1				1
Z		1		1	1	1	

(263)

m = 7, *n* = 7, *R(A)* = 6, r_a = 5

Задача 12:

$$NO_2 + HClO = HNO_3 + HCl \qquad (264)$$

	NO_2	$HClO$	HNO_3	HCl
N	1		1	
O	2	1	3	
H		1	1	1
Cl		1		1

(265)

m = 4, *n* = 4, *R(A)* = 4, r_a = 2

Задача 13:

$$Na_2PO_4 + MnCl_2 = Mn_3(PO_4)_2 + NaCl \qquad (266)$$

	Na_2PO_4	$MnCl_2$	$Mn_3(PO_4)_2$	$NaCl$
Na	2			1
P	1		2	
O	4		8	
Mn		1	3	
Cl		2		1

(267)

m = 5, *n* = 4, *R(A)* = 4, r_a = 5

Задача 14 (Петкова, С., Атанасова, М., Захариев, А., 2013):

$$x_1 Cu + x_2 HNO_3 = x_3 Cu(NO_3)_2 + x_4 NO + x_5 H_2O \qquad (268)$$

	x_1	$x_2=2$	x_3	x_4	$x_5=1$
	Cu	HNO_3	$Cu(NO_3)_2$	NO	H_2O
Cu	1		1		
H		1			2
N		1	2	1	
O		3	6	1	1

(269)

$m = 4,\ n = 5,\ R(A) = 4,\ r_a = 2$

Нека да допуснем, че $x_5 = 1$, тогава $x_2 = 2$, получаваме система от две уравнения с две неизвестни:

Равенство на N: $2.1 = 2x_2 + x_4$

Равенство на O: $2.3 = 6x_2 + x_4$

Следователно $x_3 = 3/4$ и $x_4 = 1/2$. Тъй като $x_1 = x_3$ и след намиране на най-малко общо кратно, окончателно получаваме:

$$3\mathrm{Cu} + 8\mathrm{HNO_3} = 3\mathrm{Cu(NO_3)_2} + 2\mathrm{NO} + 4\mathrm{H_2O} \qquad (270)$$

	3	8	3	2	4
	Cu	HNO_3	$Cu(NO_3)_2$	NO	H_2O
Cu	1		1		
H		1			2
N		1	2	1	
O		3	6	1	1

(271)

Двете пунктирани стрелки показват, че коефициентите са били получени, чрез решаване на система от две уравнения

Задача 15 (Sashka PETKOVA, 2011):

$$\mathrm{Li} + \mathrm{HN_3} = \mathrm{LiN_3} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{N_2} \qquad (272)$$

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
	Li	HN_3	LiN_3	NH_3	N_2
Li	1		1		
H		1		3	
N		3	3	1	2

(273)

m = 3, n = 5, R(A) = 3, $r_a = 2$

Тъй като рангът на матрицата е 3, а неизвестните коефициенти са 5, то степените на свобода са 2. В такъв случай е целесъобразно да се намери ФСР и общо решение на системата:

$$\text{Общо решение} = x_4 . \begin{pmatrix} \frac{8}{3} \\ 3 \\ \frac{8}{3} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + x_5 . \begin{pmatrix} \frac{-2}{3} \\ 0 \\ \frac{-2}{3} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad (274)$$

ФСР

$$(\frac{8}{3}x_4 - \frac{2}{3}x_5)\mathrm{Li} + (3x_4)\mathrm{HN_3} = (\frac{8}{3}x_4 - \frac{2}{3}x_5)\mathrm{LiN_3} + (x_4)\mathrm{NH_3} + (x_5)\mathrm{N_2} \qquad (275)$$

Нека допуснем, че $x_4 = 1$ и $x_5 = 1$, тогава получаваме следното частно решение

$$2\mathrm{Li} + 3\mathrm{HN_3} = 2\mathrm{LiN_3} + \mathrm{NH_3} + \mathrm{N_2} \qquad (276)$$

Задача 16 (Sashka PETKOVA, 2011):

$$K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + S + H_2O \qquad (277)$$

	$K_2Cr_2O_7$	H_2S	H_2SO_4	$Cr_2(SO_4)_3$	K_2SO_4	S	H_2O
K	2				2		
Cr	2			2			
O	7		4	12	4		1
H		2	2				2
S		1	1	3	1	1	

(278)

m = 5, n = 7, R(A) = 5, r_a = 2, f=2

Уравнението е със степени на свобода *f = 2*. За да се реши с граф е целесъобразно да се положи *Z = SO_4*. По този начин степента на свобода става *f = 1*.

	1	3	4	1	1	3	7
	$K_2Cr_2O_7$	H_2S	H_2Z	Cr_2Z_3	K_2Z	S	H_2O
K	2				2		
Cr	2			2			
O	7						1
H		2	2				2
S		1				1	
Z			1	3	1		

(279)

m = 6, n = 7, R(A) = 6, r_a = 4, , f=1

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3S + 7H_2O \qquad (280)$$

Необходимо е да се отбележи, че *f = 1* единствено за уравнението където е направена замяната *Z = SO_4*. Това не променя степента на свобода на изходното уравнение и тя остава *f = 2*. Следователно са възможни и друг набори от коефициенти, които да удовлетворят уравнението. Авторите предлагат следното решение:

$$5K_2Cr_2O_7 + 9H_2S + 18H_2SO_4 = 5Cr_2(SO_4)_3 + 5K_2SO_4 + 7S + 27H_2O \qquad (281)$$

Определянето на това кой набор от коефициенти се среща в природата може да се осъществи като на практика се измери концентрацията на кои да е две от участващите вещества, тъй като степените на свобода са две. Общото решение на реакцията е:

$$\left(\frac{1}{4}x_7-\frac{1}{4}x_6\right)\mathrm{K_2Cr_2O_7}+\left(\frac{3}{16}x_7+\frac{9}{16}x_6\right)H_2S$$
$$+\ \left(\frac{13}{16}x_7-\frac{9}{16}x_6\right)H_2\mathrm{SO_4}$$
$$=(\frac{1}{4}x_7-\frac{1}{4}x_6)\mathrm{Cr_2(SO_4)_3}$$
$$+\left(\frac{1}{4}x_7-\frac{1}{4}x_6\right)\mathrm{K_2SO_4}+(x_6)S+(x_7)\mathrm{H_2}O \tag{282}$$

Задача 17 (Cephas Iko-ojo Gabriel, 2015):

$$KHC_8H_4O_4 + KOH = K_2C_8H_4O_4 + H_2O \tag{283}$$

	1	1	1	1
	$KHC_8H_4O_4$	KOH	$K_2C_8H_4O_4$	H_2O
K	1	1	2	
H	5	1	4	2
C	8		8	
O	4	1	4	1

(284)

m = 4, n = 4, R(A) = 3, r_a *= 3, f = 1*

Авторите балансират уравнението, чрез решаване на СХЛУ. Решението по метода на графите е кратко и нагледно. Подходящо е за представяне на аудитория без познания в областта на матричната алгебра.

Задача 18 (Nelson, 1997):

$$[Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6]_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = K_2C_2O_7 + MnSO_4 + CO_2 + KNO_3 + K_2SO_4 + H_2O \tag{285}$$

Авторът решава уравнението по метода на заместване и изключване на променливи от СХЛУ. Като се има предвид, че уравненията са 8, а неизвестните са 9 е желателно да се провери дали е възможно по метода на графите да се намали обема задачата.

	$[Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6]_3$	$KMnO_4$	H_2SO_4	$K_2Cr_2O_7$	$MnSO_4$	CO_2	KNO_3	K_2SO_4	H_2O
Cr	7			2					
N	66						1		
H	96		2						2
C	42					1			
O	24	4	4	7	4	2	3	4	1
K		1		2			1	2	
Mn		1			1				
S			1		1			1	

(286)

m = 8, n = 9, R(A) = 8, r_a *= 3, f = 1*

Уравнението образува два компонента като количеството на неизвестните променливи остава 6. Опростяваме уравнението като полагаме $Z = SO_4$, тогава:

	2	x_1	x_2	7	x_3	84	132	x_4	x_5
	$[Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6]_3$	$KMnO_4$	H_2SO_4	$K_2Cr_2O_7$	$MnSO_4$	CO_2	KNO_3	K_2SO_4	H_2O
Cr	7			2					
N	66						1		
H	96		2						2
C	42					1			
O	24	4		7		2	3		1
K		1		2			1	2	
Mn		1			1				
Z			1		1			1	

(287)

m = 8, n = 9, R(A) = 8, r_a *= 3, f = 1*

Неизвестните променливи стават 5 като тяхното количество не може да бъде намалено. Уравненията с помощта, на които неизвестните могат да бъдат определени се получават от редовете на водорода, кислорода, калия, мангана и Z.

$$
\begin{cases}
2x_2 - 2x_5 = -192 \\
4x_1 - x_5 = 565 \\
x_1 - 2x_4 = 146 \\
x_1 - x_3 = 0 \\
x_2 - x_3 - x_4 = 0
\end{cases}
\tag{288}
$$

Системата е определена и стойностите са: $x_1 = 1176/5$, $x_2 = 1399/5$, $x_3 = 1176/5$, $x_4 = 223/5$, $x_5 = 1879/5$. След намиране на общо кратно за реакцията получаваме:

$$
10[Cr(N_2H_4CO)_6]_4[Cr(CN)_6]_3 + 1176KMnO_4 + 1399H_2SO_4 = 35K_2C_2O_7 + 1176MnSO_4 + 420CO_2 + 660KNO_3 + 223K_2SO_4 + 1879H_2O \tag{289}
$$

Следват няколко окислително-възстановителни уравнения, които авторът определя като средно ниво трудност.

Задача 19 (Sobkowiak, 1997):

$$
2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 5I_2 + 8H_2O \tag{290}
$$

	$KMnO_4$	KI	H_2SO_4	$MnSO_4$	K_2SO_4	I_2	H_2O
K	1	1			2		
Mn	1			1			
O	4		4	4	4		1
I		1				2	
H			2				2
S			1	1	1		

(291)

$m = 6,\ n = 7,\ R(A) = 6,\ r_a = 3,\ f = 1$

Уравнението съдържа три компонента. Компонентите са означени отделно за нагледност. Полагаме $Z = SO_4$, тогава:

	$KMnO_4$	KI	H_2SO_4	$MnSO_4$	K_2SO_4	I_2	H_2O
	2	10	8	2	6	5	8
K	1	1			2		
Mn	1			1			
O	4						1
I		1				2	
H			2				2
Z			1	1	1		

(292)

m = 6, n = 7, R(A) = 6, r_a *= 6, f = 1*

Задача 20 (Sobkowiak, 1997):

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O = MnO_2 + Na_2SO_4 + KOH \qquad (293)$$

	$KMnO_4$	Na_2SO_3	H_2O	MnO_2	Na_2SO_4	KOH
	2	$x_2 = 3$	1	2	$x_5 = 3$	2
K	1					1
Mn	1			1		
O	4	3	1	2	4	1
Na		2			2	
S		1			1	
H			2			1

(294)

m = 6, n = 6, R(A) = 5, r_a *= 5, f = 1*

Уравнението съдържа два компонента. Тяхното свързване се осъществява с решаване на система от две уравнения с две неизвестни. Уравненията се съставят от редовете на сярата и кислорода съответно:

$$\begin{cases} x_2 = x_5 \\ 8 + 3x_2 + 1 = 4 + 4x_5 + 2 \end{cases} \qquad (295)$$

След намиране на решенията: $x_2 = x_2 = 3$.

Задача 21 (Sobkowiak, 1997):

$$KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O = MnO_2 + Na_2SO_4 + KOH \qquad (296)$$

	2	$x_2 = 3$	1	2	$x_5 = 3$	2
	$KMnO_4$	Na_2SO_3	H_2O	MnO_2	Na_2SO_4	KOH
K	1					1
Mn	1			1		
O	4	3	1	2	4	1
Na		2			2	
S		1			1	
H			2			1

(297)

m = 6, n = 6, R(A) = 5, ra = 5, f = 1

Уравнението съдържа два компонента. Тяхното свързване се осъществява с решаване на система от две уравнения с две неизвестни. Уравненията се съставят от редовете на сярата и кислорода съответно:

$$\begin{cases} x_2 = x_5 \\ 8 + 3x_2 + 1 = 4 + 4x_5 + 2 \end{cases} \qquad (298)$$

След намиране на решенията: $x_2 = x_2 = 3$.

Библиография

Cephas Iko-ojo Gabriel, G. I. (2015). Balancing of Chemical Equations using Matrix Algebra. *Journal of Natural Sciences Research*, 29-36.

Charnock, N. L. (2016). Teaching Methods for Balancing Chemical Equations: An Inspection versus an Algebraic Approach. *American Journal of Educational Research. Vol. 4, No. 7, 2016*, 507-511.

Hiremath, S. (2013). *Balancing Chemical Equations by Using Mathematical Model.* Извлечено от ResearchGate: https://www.researchgate.net/publication/288825280_Balancing_Chemical_Equations_by_Using_Mathematical_Model

J.R.Pierce. (1962). *SYMBOLS, SIGNALS and NOISE: THE NATURE AND PROCESS OF COMMUNICATION.* HUTCHISON OF LONDON.

Kafi R, A. B. (2018). Linear systems on balancing chemical reaction problem. *Journal of Physics: Conference Series, 948*. doi:DOI 10.1088/1742-6596/948/1/012074

Lavoisier, A. (1789). *Traité élémentaire de chimie.*

Nelson, R. (1997). Redox Challenges. *Journal of Chemical Education*, 1256-1271.

Rice, J. (1981). *Matrix computations and mathematical software.* New York: Mcgraw-Hill Book.

Risteski, I. (2014). A New Generalized Algebra for the Balancing of Chemical Reactions. *Materials and Technology, 48*, 215-219.

Risteski, I. B. (2010). A NEW COMPLEX VECTOR METHOD FOR BALANCING CHEMICAL EQUATIONS. *Materials and technology*, 193-203.

Sashka PETKOVA, M. A. (January 2011 г.). A MODIFIED FORM OF THE MATERIAL BALANCE METHOD APPLIED TO REDOX

EQUATIONS DEPENDING ON TWO DEGREES OF FREEDOM. *Chemistry*(1).

Smith, W. M. (1982). *Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms.* New York: Wiley.

Sobkowiak, A. (1997). Redox Challenges. *Chemical Education Today*, 1256-1257.

Thompson, B. N. (2008). *The International System of Units (SI)* . National Institute of Standarts and Technology.

Гачев Г, Димова Й. (2018). Балансиране на химични уравнения. Метод на свързания граф. *"ПРИРОДНИ НАУКИ" - 2018* (стр. 39-46). Шумен: Шуменски университет „Епископ Константин Преславски".

Глинка, Н. Л. (2011). *Общая химия: учебное пособие.* Москва: Кно-Рус.

Киркова, Е. (2013). *Химия на елементите и техните съединения.* София: УИ "Св. Кл. Охридски".

Петкова, С., Атанасова, М., Захариев, А. (2013). ИЗРАВНЯВАНЕ НА ОКИСЛИТЕЛНО-РЕДУКЦИОННИ РЕАКЦИИ С ДВЕ СТЕПЕНИ НА СВОБОДА: ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОБЛАСТИТЕ ЗА ИЗБОР НА НЕЗАВИСИМИ ПАРАМЕТРИ. *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education, 22*, 254-263.

Георги Гачев

БАЛАНСИРАНЕ НА ХИМИЧНИ УРАВНЕНИЯ ПО МЕТОДА НА ГРАФИТЕ

Рецензенти:

проф. д-р Йордан Табов

доц. д-р Ивайло Кортезов

Българска

Първо издание

ISBN 978-619-7396-03-4

ЛИТАВРА