National scientific conference with foreign participation
„SCIENCE AND SOCIETY, 2017“
5-6 Oktober 2017, Kardzhali, Bulgaria

ФУНДАМЕНТАЛНА СИСТЕМА ОТ РЕШЕНИЯ НА ХИМИЧНИ УРАВНЕНИЕ С ЕДНА И ДВЕ СТЕПЕНИ НА СВОБОДА

Георги Гачев
Българска академия на науките – Институт по математика и информатика,
ул. "Акад. Г. Бончев", блок 8, 1113 София, България,
gachev@math.bas.bg

FUNDAMENTAL SYSTEM OF SOLUTIONS OF CHEMICAL EQUATIONS WITH ONE AND TWO DEGREES OF FREEDOM

George Gachev
Bulgarian Academy of Sciences - Institute of Mathematics and Informatics
Acad. Georgi Bonchev Str., Block 8, 1113 Sofia, Bulgaria, gachev@math.bas.bg

Abstract:
The introduction of balanced chemical equations in the scientific literature is done by pointing to some particular solution of the equation. At the same time, the balanced chemical equations have infinitely many solutions. The article describes a method for obtaining a common solution and a fundamental solution of chemical equations with one and two degrees of freedom. The method is demonstrated on two chemical reactions. Short review of cases where chemical compounds have negative coefficients has been done. The contradiction with the negative mass of chemical compounds can be avoided by introducing a new algebraic operation into the chemical equation - moving the chemical compound to the other part of the equation with change of the sign of the operation.
Keywords: *balanced chemical equation, fundamental system of solutions, chemical compounds with negative coefficients*

1. Общо решение на химични уравнение с една степен на свобода

Свикнали сме, изравнените химични уравнения в научната литература да се представят например така:

$$8HNO_3 + 4Sr(OH)_2 = 4Sr(NO_3)_2 + 8H_2O \qquad (1)$$

Може да се докаже, че ако едно уравнение може да се изравни по един начин, то може да се изравни и по безкрайно много начини. Следователно, уравнение (1) може да се запише и така:

$$4HNO_3 + 2Sr(OH)_2 = 2Sr(NO_3)_2 + 4H_2O \qquad (2)$$

Уравнения (1) и (2) са две частни решения от безкрайно многото възможни решения на уравнението. Тогава как изглежда общото решение на уравнението, от което могат да се получат всички частни решения? Примерът е елементарен, очевидно:

$$2nHNO_3 + nSr(OH)_2 = nSr(NO_3)_2 + 2nH_2O \qquad (3)$$

където $n \in \mathbb{N}$, или n е естествено число.

На практика се срещат и уравнения, които нямат очевидно общо решение. По-долу, върху два примера, ще бъде представен начин за намиране на общо решение на химично уравнение.

Първият пример е с уравнение (1). Първоначално коефициентите пред химичните съединения са неизвестни и могат да бъдат обозначени, с $x_1,\dots,x_4$:

$$x_1HNO_3 + x_2Sr(OH)_2 = x_3Sr(NO_3)_2 + x_4H_2O \qquad (4)$$

Количествата на отделните видове атоми от двете страни трябва да са равни. От това следва, че може да се състави система от линейни уравнения.

Равенство на H: $x_1 + 2x_2 = 2x_4$

Равенство на N: $x_1 = 2x_3$

Равенство на O: $3x_1 + 2x_2 = 6x_3 + x_4$ (5)

Равенство на Sr: $x_2 = x_3$

Изложените по-долу алгебрични решения са приведени в съкратен вид и без подробни доказателства. Справка може да бъде направена в учебните пособия по линейна алгебра.

От линейните уравнения, съставяме матрица:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 1 & 0 & -2 & 0 \\ 3 & 2 & -6 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \qquad (6)$$

С помощта на елементарни преобразувания по метода на Гаус матрицата се привежда в долно триъгълен вид:

$$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -0.5 \end{bmatrix} \qquad (7)$$

Отбелязваме факта, че това е система от уравнения с една степен на свобода. Видно от (7), че променливите са 4, а рангът на матрицата е 3 следователно степента на свобода е 1. Освен това тъй като рангът на матрицата е по-малък от броя на неизвестните системата е съвместима и неопределена, а решението и се описва с един параметър, нека в случая това да е $x_4 = n$:

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

$$\begin{array}{cccc} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \end{array}$$
$$\begin{bmatrix} \boxed{1} & 2 & 0 & -2 \\ 0 & \boxed{1} & -1 & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{1} & -0.5 \end{bmatrix} \qquad (8)$$

Отбелязаните единици се намират в колоните на променливи x_1, x_2 и x_3. Те се наричат „***базови променливи***“. Променливата x_4 се нарича „***свободна променлива***“. Изразяваме всички базови променливи само, чрез свободната и намираме „***Фундаменталната система от решения***“ (ФСР) на химично уравнение. ФСР дава възможност от общото решение да се получат безкрайно много частни решения. Терминът е заимстван от линейната алгебра. Векторът $\bar{a}$ е ФСР на системата от линейни уравнения (5):

$$\begin{cases} x_1 = x_4 \\ x_2 = 0.5x_4 \\ x_3 = 0.5x_4 \\ x_4 = 1 \end{cases} \sim \begin{cases} x_1 = 1 \\ x_2 = 0.5 \\ x_3 = 0.5 \\ x_4 = 1 \end{cases} \text{ или като вектор }, \bar{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 1 \end{pmatrix} \qquad (9)$$

Тогава общото решение ОР може да се запише във вид:

$$\text{ОР} = n.\bar{a} \qquad (10)$$

Където n е произволна константа. По-подробно разписано общото решение изглежда така:

$$\mathrm{OP} = n.\begin{pmatrix} 1 \\ 0.5 \\ 0.5 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{11}$$

Полученото решението е равносилно на уравнение (3):

$$nHNO_3 + 0.5nSr(OH)_2 = 0.5nSr(NO_3)_2 + nH_2O \tag{12}$$

2. Общо решение на химични уравнение с две степен на свобода

Намирането на общо решение на химично уравнение с две степени на свобода ще бъде разгледано върху реакцията

$$Na_2S_3 + KMnO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + K_2SO_4 + MnSO_4 + S + H_2O \tag{13}$$

Коефициентите пред химичните съединения са неизвестни и могат да бъдат обозначени, с $x_1,\dots,x_8$:

$$x_1Na_2S_3 + x_2KMnO_4 + x_3H_2SO_4 = x_4Na_2SO_4 + x_5K_2SO_4 + x_6MnSO_4 + x_7S + x_8H_2O \tag{14}$$

Съставяме система от линейни уравнения:

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: $x_2 = x_6$ (15)
Равенство на O: $4x_2 + 4x_3 = 4x_4 + 4x_5 + 4x_6 + x_8$
Равенство на H: $2x_3 = 2x_8$

От линейните уравнения, съставяме матрица:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3 & 0 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 4 & -4 & -4 & -4 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 \end{bmatrix} \tag{16}$$

С помощта на елементарни преобразувания по метода на Гаус матрицата се привежда в долно триъгълен вид. Отбелязваме базовите и свободните променливи:

$$\begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 & x_4 & x_5 & x_6 & x_7 & x_8 \\ \boxed{1} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{1} & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \boxed{1} & 2 & -1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \boxed{1} & -0.5 & -0.5 & -0.5 & 0.5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} & -3 & -1 & 2.5 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \boxed{1} & 0.4 & -1 \end{bmatrix} \tag{17}$$

Рангът на матрицата е 6, променливите са 8, степените на свобода са 2. Изразяваме базовите променливи, чрез свободните. Общото решение на системата е:

$$\begin{cases} x_1 = 0.2x_7 + 0.25x_8 \\ x_2 = -0.4x_7 + x_8 \\ x_3 = x_8 \\ x_4 = 0.2x_7 + 0.25x_8 \\ x_5 = -0.2x_7 + 0.5x_8 \\ x_6 = -0.4x_7 + x_8 \\ x_7 \in R \\ x_8 \in R \end{cases} \tag{18}$$

За да се намери на ФСР ще бъде построена помощна таблица. В първия ред на таблицата отначало трябва да се разположат базовите променливи и след тях свободните:

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

(19)

Под двете свободни променливи разполагаме единици по главния диагонал на малката матрица 2x2 (втори порядък), останалите клетки запълваме с нули. Така се образува „**единична матрица**“ от втори порядък. Ако независимите променливи бяха повече, например три, тогава под тях трябва да има единична матрица от трети порядък и т.н. Останалите празни клетки под базовите променливи трябва да се запълнят като се заместят стойностите на свободните променливи в общото решение на системата (18):

$$\begin{cases} x_1 = 0.2x_7 + 0.25x_8 \\ x_2 = -0.4x_7 + x_8 \\ x_3 = x_8 \\ x_4 = 0.2x_7 + 0.25x_8 \\ x_5 = -0.2x_7 + 0.5x_8 \\ x_6 = -0.4x_7 + x_8 \\ x_7 \in R \\ x_8 \in R \end{cases} \qquad \begin{cases} x_1 = 0.2 \\ x_2 = -0.4 \\ x_3 = 0 \\ x_4 = 0.2 \\ x_5 = -0.2 \\ x_6 = -0.4 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} x_1 = 0.25 \\ x_2 = 1 \\ x_3 = 1 \\ x_4 = 0.25 \\ x_5 = 0.5 \\ x_6 = 1 \\ x_7 = 0 \\ x_8 = 1 \end{cases} \tag{20}$$

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

(21)

Матрицата на неизвестните в системата има вид:

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \\ x_7 \\ x_8 \end{pmatrix} \tag{22}$$

В същия ред се пренасят значенията от таблица (21). 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 в матриците на ФСР. Редът е строго според последователността на променливите в матрицата на неизвестните *X*:

$$\overline{\mathrm{a}_1} = \begin{pmatrix} 0.2 \\ -0.4 \\ 0 \\ 0.2 \\ -0.2 \\ -0.4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{\mathrm{a}_2} = \begin{pmatrix} 0.25 \\ 1 \\ 1 \\ 0.25 \\ 0.5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{23}$$

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:

$$\mathrm{ОР} = C_1.\overline{\mathrm{a}_1} + C_2.\overline{\mathrm{a}_2} \tag{24}$$

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

$$\mathrm{ОР} = C_1.\begin{pmatrix} 0.2 \\ -0.4 \\ 0 \\ 0.2 \\ -0.2 \\ -0.4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + C_2.\begin{pmatrix} 0.25 \\ 1 \\ 1 \\ 0.25 \\ 0.5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{25}$$

Общото решение може да се пренесе в химичното уравнение:

$$(0.2C_1+0.25C_2)Na_2S_3 + (-0.4C_1+C_2)KMnO_4 + (C_2)H_2SO_4 = (0.2C_1+0.25C_2)Na_2SO_4 + (-0.2C_1+0.5C_2)K_2SO_4 + (-0.4C_1+C_2)MnSO_4 + (C_1)S + (C_2)H_2O \tag{26}$$

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 (13):

$$
\text{ЧР}_1 = 1.\begin{pmatrix} 0{,}2 \\ -0{,}4 \\ 0 \\ 0{,}2 \\ -0{,}2 \\ -0{,}4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 1.\begin{pmatrix} 0{,}25 \\ 1 \\ 1 \\ 0{,}25 \\ 0{,}5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.0{,}2 + 1.0{,}25 \\ 1.(-0{,}4) + 1.1 \\ 1.0 + 1.1 \\ 1.0{,}2 + 1.0{,}25 \\ 1.(-0{,}2) + 1.0{,}5 \\ 1.(-0{,}4) + 1.1 \\ 1.1 + 1.0 \\ 1.0 + 1.1 \end{pmatrix}
= \begin{pmatrix} 0{,}45 \\ 0{,}6 \\ 1 \\ 0{,}45 \\ 0{,}3 \\ 0{,}6 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} x_1 = 0{,}45 \\ x_2 = 0{,}6 \\ x_3 = 1 \\ x_4 = 0{,}45 \\ x_5 = 0{,}3 \\ x_6 = 0{,}6 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 1 \end{pmatrix} \qquad (27)
$$

Получават се коефициентите от частното решение на уравнение (13).

$$
(0{,}45)\mathrm{Na_2S_3} + (0{,}6)\mathrm{KMnO_4} + \mathrm{H_2SO_4} = \\
= (0{,}45)\mathrm{Na_2SO_4} + (0{,}3)\mathrm{K_2SO_4} + (0{,}6)\mathrm{MnSO_4} + \mathrm{S} + \mathrm{H_2O} \qquad (28)
$$

Ако трябва да се получи различно частно решение е необходимо да се изберат други значения за C_1 и C_2. Например $C_1 = 1$ и $C_2 = 2$ при този избор се получава друго решението ЧР$_2$ на уравнение (13):

$$
\text{ЧР}_2 = 1.\begin{pmatrix} 0{,}2 \\ -0{,}4 \\ 0 \\ 0{,}2 \\ -0{,}2 \\ -0{,}4 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + 2.\begin{pmatrix} 0{,}25 \\ 1 \\ 1 \\ 0{,}25 \\ 0{,}5 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.0{,}2 + 2.0{,}25 \\ 1.(-0{,}4) + 2.1 \\ 1.0 + 2.1 \\ 1.0{,}2 + 2.0{,}25 \\ 1.(-0{,}2) + 2.0{,}5 \\ 1.(-0{,}4) + 2.1 \\ 1.1 + 2.0 \\ 1.0 + 2.1 \end{pmatrix}
= \begin{pmatrix} 0{,}7 \\ 1{,}6 \\ 2 \\ 0{,}7 \\ 0{,}8 \\ 1{,}6 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} x_1 = 0{,}7 \\ x_2 = 1{,}6 \\ x_3 = 2 \\ x_4 = 0{,}7 \\ x_5 = 0{,}8 \\ x_6 = 1{,}6 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 2 \end{pmatrix} \qquad (29)
$$

$$
(0{,}7)\mathrm{Na_2S_3} + (1{,}6)\mathrm{KMnO_4} + (2)\mathrm{H_2SO_4} = \\
= (0{,}7)\mathrm{Na_2SO_4} + (0{,}8)\mathrm{K_2SO_4} + (1{,}6)\mathrm{MnSO_4} + \mathrm{S} + (2)\mathrm{H_2O} \qquad (30)
$$

Ако е необходимо коефициентите да са целочислени, се намира на най-малко общо кратно:

$$10.\begin{pmatrix} x_1 = 0{,}7 \\ x_2 = 1{,}6 \\ x_3 = 2 \\ x_4 = 0{,}7 \\ x_5 = 0{,}8 \\ x_6 = 1{,}6 \\ x_7 = 1 \\ x_8 = 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 = 7 \\ x_2 = 16 \\ x_3 = 20 \\ x_4 = 7 \\ x_5 = 8 \\ x_6 = 16 \\ x_7 = 10 \\ x_8 = 20 \end{pmatrix} \qquad (31)$$

Тъй като коефициентите $C_1, C_2 \in \Re$ е възможно в химичните уравнение да се появят отрицателни коефициенти. Например $C_1 = -10$ и $C_2 = 20$, тогава:

$$(3)Na_2S_3 + (24)KMnO_4 + (20)H_2SO_4 = \qquad (32)$$
$$= (3)Na_2SO_4 + (12)K_2SO_4 + (24)MnSO_4 - (10)S + (20)H_2O$$

Сярата е с отрицателен коефициент. От химична гледна точка това е неприемливо, тъй като няма вещества с отрицателна маса. За да се избегне противоречието е необходимо, както в алгебрата, да се пренесе отрицателният член от другата страна на уравнението, но вече с обратен знак. Получава се:

$$(3)Na_2S_3 + (24)KMnO_4 + (20)H_2SO_4 + (10)S = \qquad (33)$$
$$= (3)Na_2SO_4 + (12)K_2SO_4 + (24)MnSO_4 + (20)H_2O$$

Химично уравнение (33) е различно от уравнение (13). Видно е, че с промяна на свободните коефициенти могат да с получат различни, изравнени, химични уравнения с участие на тези химични съединения като е възможно съединенията да са, както реагенти, така и продукти на реакцията. Накрая още един подобен пример с коефициенти $C_1 = -20$ и $C_2 = -4$:

$$-(5)Na_2S_3 + (4)KMnO_4 - (4)H_2SO_4 = \qquad (34)$$
$$= -(5)Na_2SO_4 + (2)K_2SO_4 + (4)MnSO_4 - (20)S - (4)H_2O$$

След преобразуване се получава:

$$(5)Na_2SO_4 + (20)S + (4)H_2O + (4)KMnO_4 = \qquad (35)$$
$$= (2)K_2SO_4 + (4)MnSO_4 + (5)Na_2S_3 + (4)H_2SO_4$$