矩阵法配平化学方程式

配平化学方程式的数学本质是求某次线性方程组的非零解, 矩阵法配平化学方程式则是 用矩阵变换法来求该齐次线性方程组的非零解, 并将解用于配平对应的化学方程式。常见的 观察法、氧化数法和离子- 电子法配平化学方程式只不过是在某些特定条件下求解齐次线性 方程组的简便算法, 这些方法的应用面较窄, 且只能由人根据具体情况灵活掌握运用, 无法用 计算机来进行处理, 这对于某些相当复杂的反应和多反应的复杂体系的计量处理是不利的。 而矩阵法则可用于配平各种复杂的化学方程式, 包括能用于求多反应复杂体系的独立化学计 量方程式。

虽然矩阵法具有能用于计算机的优点,但是, 根据常见的矩阵算法编程求解齐次线性方程 组得到的通常是一组小数解, 这与化学方程式的系数为一组互质整数的习惯不一致。为了解 决这个问题, 本文提出了一种可求得整数解向量的矩阵法配平化学方程式, 并讨论了用该方法 配平某些复杂化学方程式和求多反应复杂体系的独立化学计量方程式的优点。

1.高斯消元法（Gaussian Elimination）

高斯消元法是线性代数规划中的一个算法，可用来为线性方程组求解。但其算法十分复杂，不常用于加减消元法，求出矩阵的秩，以及求出可逆方阵的逆矩阵。不过，如果有过百万条等式时，这个算法会十分省时。一些极大的方程组通常会用迭代法以及花式消元来解决。当用于一个矩阵时，高斯消元法会产生出一个“行梯阵式”。高斯消元法可以用在电脑中来解决数千条等式及未知数。亦有一些方法特地用来解决一些有特别排列的系数的方程组。

2.数学原理

消元法是将方程组中的一方程的未知数用含有另一未知数的代数式表示，并将其代入到另一方程中，这就消去了一未知数，得到一解；或将方程组中的一方程倍乘某个常数加到另外一方程中去，也可达到消去一未知数的目的。消元法主要用于二元一次方程组的求解。

核心
1)两方程互换，解不变；

2)一方程乘以非零数k，解不变；

3)一方程乘以数k加上另一方程，解不变

3.关于矩阵

在数学中，矩阵（Matrix）是一个按照长方阵列排列的复数或实数集合，最早来自于方程组的系数及常数所构成的方阵。这一概念由19世纪英国数学家凯利首先提出。

（1）定义

由 m × n 个数aij排成的m行n列的数表称为m行n列的矩阵，简称m × n矩阵。记作：
这m×n 个数称为矩阵A的元素，简称为元，数aij位于矩阵A的第i行第j列，称为矩阵A的(i,j)元，以数 aij为(i,j)元的矩阵可记为(aij)或(aij)m × n，m×n矩阵A也记作Amn。
元素是实数的矩阵称为实矩阵，元素是复数的矩阵称为复矩阵。而行数与列数都等于n的矩阵称为n阶矩阵或n阶方阵。

(2)基本运算
矩阵运算在科学计算中非常重要，而矩阵的基本运算包括矩阵的加法，减法，数乘，转置，共轭和共轭转置

①加法
②减法
③数乘
④转置
⑤共轭
⑥共轭转置（略）

（3）用高斯消元法解线性方程举例 略

4.具体举例——原子矩阵的建立

为了配平给定的化学方程式, 必须先建立与该化学方程式对应的原子矩阵。例如, 配平P2I4+ H2Oy PH4I+ H3PO4对应的原子矩阵为：

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | P2I4 | P4 | H2O | PH4I | H3PO4 |  |
| P | 2 | 4 | 0 | 1 | 1 |  |
| A= I | 4 | 0 | 0 | 1 | 0 | (1) |
| H | 0 | 0 | 2 | 4 | 3 |  |
| O | 0 | 0 | 1 | 0 | 4 |  |

令配平化学方程式的系数解向量为: aT= ( a1, a2, a3, a4, a5), 则可建立对应的齐次线性方程

组:Aa= 0,若解Aa= 0可得非零解a,则可用a配平对应的化学方程式。

对于离子方程式,也可建立类似的原子矩阵。如配平12+ S2O3- —> I- + S4O6-对应的原子

| 矩阵为: |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | I2 | S2O23- | I- | S4O26- |
|  | I | 2 | 0 | 1 | 0 |
| A= | S | 0 | 2 | 0 | 4 |
|  | O | 0 | 3 | 0 | 6 |
|  | 电荷 | 0 | -2 | -1 | -2 |

(2)

(3)

由此也可得对应的线性方程组Aa= 0。一般地，原子矩阵为m X n阶矩阵:

a11 a12 ,, a1n

a21 a22 ,, a2n

A=

am1 am2 ,, amn

矩阵中m为反应体系中的原子种类数(电荷算作一种“原子”)，n为反应体系中的物质种

类数,矩阵中各元素为化学式中某原子的个数或电荷数。原子矩阵可通过适当的程序由计算 机根据输入的化学式自动建立,这样操作更方便,但配平程序稍长一点;也可由人建立原子矩 阵后,再将矩阵中的数据通过程序输入计算机中, 以供计算机配平化学方程式处理。

按上述算法用QBASIC编程，用计算机对原子矩阵(1)进行初等变换,立即可得解向量:aT = ( 10, 13, 128, - 40, - 32) , 于是得到下列配平的化学方程式:

10P2I4+ 13P4+ 128H2O- 40PH4 I + 32H3PO4

这个方程式若用手工配平是比较难的。另有一个更难用手工配平的例子:

| [Cr(N2H4CO)6]4[Cr(CN)]3 | | KMnO4  0 | H2SO4  0 | K2Cr2O7MnSO4 | | CO2  0 | KNO3  0 | K2SO4 | H2O |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cr | *f*  7 | 2 | 0 | 0 | 0 |
| N | 66 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| H | 96 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| C | 42 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| O | 24 | 4 | 4 | 7 | 4 | 2 | 3 | 4 | 1 |
| K | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 |
| Mn | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| S | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |

[Cr(N2H4CO)6]4[Cr(CN)]3+ KMnO4+ H2SO4 yK2Cr2O7+ MnSO4+ CO2+ KNO3+ K2SO4+ H2O 这是Roland Stout列举的三个很难配平的复杂氧化-还原反应方程式中最难配平的一个，其 配平方法问题曾在美国《化学教育》期刊(J. Chem. Educ)上进行过热烈的讨论，但讨论所提出的配平方法均是手工的， 配平难度过大、费时过长。现在我们根据本文提出的算法用计算机来配平这一复杂化学方程式。

先建立对应的原子矩阵:

通过计算机将该矩阵进行变换，很快就能得到下列配平的化学方程式：

(11)

10[Cr(N2H4Co)6]4[Cr(CN)]3+ 1176KMnO4+ 1399H2SO4=

35K2Cr2O7+ 1 176MnSO4 + 420CO2+ 660KNO3+ 223K2SO4+ 1879H2O

这样难的化学方程式， 根据本文提出的算法编程用计算机来配平显然要比手工配平优越得多。

参考文献:

[ 1] 江四喜 高中物理竞赛中的数学及应用 浙江大学出版社，2021

〔2〕同济大学数学系《高等数学(第七版)》 高等教育出版社，2014

[3]斯捷潘诺夫，等.物理化学中的线性代数方法[M].王正刚，等译.北京：科学岀版社,1985.