Bilanciamento delle Reazioni Chimiche e Sistemi Lineari

Giorgio Follo, Silvio Lavagnino

Istituto Tecnico Statale Commerciale e per geometri "G. A. Giobert" Via G. Roreto, 32 -14100 Asti
segreteria@giobert.it

Lo studio di sistemi di equazioni lineari algebriche trova in fisica e chimica notevoli applicazioni. Basti citare la teoria dei circuiti in corrente continua quando si applichino le leggi di Kirchoff. Tale studio però nella scuola secondaria è stato scarsamente sviluppato, con poche applicazioni pratiche, a causa non della profondità dei concetti espressi nella teoria ma della pesantezza dei calcoli ad essa inerente.
Tale pesantezza ha fatto sì che si siano generati formalismi e procedure diversi che se da un lato hanno permesso una notevole semplificazione dei calcoli dall'altro hanno nascosto allo studente la teoria matematica che c'è alla loro base.
In questa nota si vuole evidenziare che il bilanciamento delle reazioni chimiche (sia di ossido-riduzione che no) ha alla sua base tale studio di sistemi e che i softwares matematici (per esempio Derive, uno dei softwares di didattica più utilizzati nelle scuole italiane), avendo di molto snellito la mole di calcoli, rende i formalismi e le procedure attualmente studiate (numero di ossidazione, scambio di elettroni, ecc.) del tutto obsoleti purché ci sia una proficua collaborazione tra il chimico e il matematico ed eventualmente l'informatico.
Partiamo da un esempio prendendo una tipica reazione:

$$x_1\ \mathbf{KMnO_4} + x_2\ \mathbf{HNO_2} + x_3\ \mathbf{H_2SO_4} \rightarrow x_4\ \mathbf{K_2SO_4} + x_5\ \mathbf{MnSO_4} + x_6\ \mathbf{HNO_3} + x_7\ \mathbf{H_2O} \qquad (1)$$

Il calcolo dei coefficienti stechiometrici si riconduce ad un sistema lineare omogeneo.
Le equazioni di tale sistema si costruiscono sulla conservazione del numero di atomi di ciascuna specie prima e dopo la reazione.

- **(K)** $x_1 = 2\, x_4 \rightarrow x_1 - 2\, x_4 = 0$
- **(Mn)** $x_1 = x_5 \rightarrow x_1 - x_5 = 0$
- **(O)** $4\, x_1 + 2\, x_2 + 4\, x_3 = 4\, x_4 + 4\, x_5 + 3\, x_6 + x_7 \rightarrow 4\, x_1 + 2\, x_2 + 4\, x_3 - 4\, x_4 - 4\, x_5 - 3\, x_6 - x_7 = 0$
- **(H)** $x_2 + 2\, x_3 = x_6 + 2\, x_7 \rightarrow x_2 + 2\, x_3 - x_6 - 2\, x_7 = 0$
- **(N)** $x_2 = x_6 \rightarrow x_2 - x_6 = 0$
- **(S)** $x_3 = x_4 + x_5 \rightarrow x_3 - x_4 - x_5 = 0$ (2)

Chimicamente il sistema è nella forma più classica possibile avendo ***n*** incognite in ***n*-1** equazioni. Essendo il sistema omogeneo, ammette sempre la soluzione nulla, di nessun interesse pratico. Per il teorema di Rouché Capelli ammette infinite soluzioni dipendenti da almeno un parametro.
Essendo il sistema imponente, alleggeriamo i conti con l'utilizzo dello strumento informatico.
La matrice dei coefficienti è quella riportata sotto

$$\mathrm{RANK}\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 4 & 2 & 4 & -4 & -4 & -3 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 0 & 0 & -1 & -2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = 6$$

Matrice dei coefficienti. Si nota che i coefficienti sono positivi per le prime colonne relative ai reagenti e negativi per le altre. Ogni riga rappresenta il numero di atomi di un preciso elemento presente nella reazione in ciascuna formula (pedici).

(3)

il cui rango è proprio 7-1 . La discussione relativa al concetto di rango di una matrice è rimandato all'ultima parte della trattazione.
Quindi il sistema ammette infinite soluzioni dipendenti da un solo parametro. Questo è un risultato molto importante correlato alla legge di Dalton sulle proporzioni multiple.
In una reazione chimica non sono fissate univocamente le quantità dei reagenti e dei prodotti ma solo rapporti di proporzionalità, essendovi un parametro libero.

Per dare una interpretazione pratica alle soluzioni del sistema è necessario che esse abbiano componenti intere e positive (di solito con i numeri più bassi possibile).
Nel caso specifico basta prendere, per esempio $x_1 = 2$ e si ottengono le soluzioni

$$x_1 = \mathbf{2}\ x_2 = \mathbf{5}\ x_3 = \mathbf{3}\ x_4 = \mathbf{1}\ x_5 = \mathbf{2}\ x_6 = \mathbf{5}\ x_7 = \mathbf{3}$$

Nelle reazioni citate dalla legge di Proust, reazioni di preparazione di composti partendo da sostanze semplici, questa condizione è evidente. Infatti la più semplice reazione possibile di riaggiustamento di legami con una sola sostanza, ad esempio

$$\mathbf{2F \rightarrow F_2}$$

prevede due incognite e una sola equazione.
Esaminando sostanze composte più complesse aumenta il numero di equazioni ma contemporaneamente il numero di incognite (3 incognite e 2 equazioni). Passando alle reazioni più generali (daltoniane), non solo quelle di preparazione (Proust), può sembrare che questa condizione non venga rispettata, ma un esame più attento smentisce questa eventualità; infatti, esaminando la reazione astratta

$$\mathbf{AB+CD \rightarrow AB(CD)_3}$$

avremo quattro equazioni in tre incognite. Però è evidente che il sistema dovendo avere una soluzione, dipendente da un parametro (poiché tale generica reazione potrebbe avvenire), due delle equazioni devono essere combinazioni lineari delle altre (infatti risulta evidente che le equazioni costruite con la conservazione di **B** e **D** sono uguali a quelle ottenute esaminando la conservazione di **A** e **C**).
Calcolando il rango della matrice dei coefficienti.

$$\text{RANK}\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -3 \\ 0 & 1 & -3 \end{bmatrix} = 2$$

Invece, se avessimo la reazione

$$\mathbf{AB+CD \rightarrow AB_2C_4D_3}$$

la matrice dei coefficienti

$$\text{RANK}\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & -4 \\ 0 & 1 & -3 \end{bmatrix} = 3$$

Ha rango 3 e quindi le equazioni sono linearmente indipendenti, cioè il sistema ammette un'unica soluzione: quella nulla. Ciò equivale a dire che la reazione non può avvenire.
Le reazioni in cui sono presenti n-2 equazioni con n incognite, cioè due parametri liberi, nella didattica della chimica sono rare. Purtroppo Berthollet incorse in una reazione del genere ottenendo quindi risultati discordanti dalla legge di Dalton.
Attualmente il bilanciamento delle reazioni di ossido riduzione viene effettuato con il formalismo dei numeri di ossidazione. Tale formalismo si basa sul principio fisico della conservazione della carica (uguaglianza degli elettroni scambiati), mentre quello proposto nell'esempio si basa esclusivamente sul principio di conservazione della massa (come indotto dalla legge di Lavoisier). Il principio fisico si traduce nel fissare un rapporto tra le specie che scambiano gli elettroni e utilizzarlo all'inizio col coefficienti coprimi. Nel caso specifico della (1)

$$\mathbf{\{Mn + 7 + 5e^- \rightarrow +2\} * 2}$$
$$\mathbf{\{N + 3 \rightarrow + 5 + 2e^-\} * 5}$$

Il rapporto più basso è quindi 2/5 , ma ovviamente anche 4/10, 6/15, ecc, sono soluzioni accettabili.
Il formalismo dei numeri di ossidazione è stato introdotto per risolvere manualmente il sistema; in pratica diagonalizzandolo. Però i software matematici rendono tutto ciò completamente inutile.
Vale la pena di sottolineare il fatto che avvenendo una reazione di ossido riduzione, anche se si basa sulla conservazione della carica automaticamente sottintende l'esistenza di infinite soluzioni dipendenti da un parametro e porta allo stesso risultato ottenuto con il bilanciamento della massa. Questo non deve stupire essendo le cariche ospitate su particelle dotate di massa.
Restano da chiarire alcuni aspetti matematici del problema, sia un punto di vista teorico che didattico.

1 Nozione di rango
La nozione di rango di una matrice non viene solitamente affrontata nei corsi della scuola media superiore.
Si impone il problema di dare una definizione operativa ma al tempo stesso enunciare (ovviamente senza dimostrazione), anche in modo intuitivo il suo significato concettuale.
La definizione potrebbe essere la seguente:

Definizione. *Il rango di una matrice è la massima dimensione delle sottomatrici quadrate di determinante diverso da zero.*

La nozione di determinante dovrebbe essere acquisita avendo introdotto la regola di Cramer.
Il significato di rango, in relazione ai sistemi lineari, potrebbe essere invece enunciato come il numero minimo di equazioni che avrà il sistema una volta applicato il metodo di riduzione. Il suo calcolo esula dai nostri obiettivi ed è quindi rimandato all'utilizzo dei software matematici.

2 Esistenza di soluzioni intere
Siccome le soluzioni del sistema possono rappresentare numeri di molecole è bene che esse siano numeri interi e positivi (si sceglieranno poi i valori più bassi). *Deve cioè esistere un valore intero positivo del parametro* per il quale tutti i valori delle incognite siano numeri interi positivi.
Distinguiamo i due problemi: quello di avere soluzioni intere e quello di averle positive. Questo perché il primo problema ha risposta affermativa.
Supponiamo, per esempio, di avere *n* equazioni in *n*+1 incognite e ricaviamo il sistema nella forma generale, come fatto per la (1) ; la (2) corrisponderebbe alla forma più generale:

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = a_{1\ n+1}x_{n+1} \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n = a_{n\ n+1}x_{n+1} \end{cases}$$

Dove a_{ij} sono i numeri di atomi in ciascuna molecola, cioè i pedici associati agli elementi nelle formule (positivi per i reagenti e negativi per i prodotti) e x_j sono i coefficienti stechiometrici da determinare per il bilanciamento della reazione. In particolare x_{n+1} rappresenta l'incognita scelta come parametro.
Se chiamiamo Δ il determinante della matrice (diventata quadrata) dei coefficienti e ricordiamo che i numeri a_{ij} sono interi, applicando la regola di Cramer, è evidente che basta scegliere $x_{n+1} = \Delta$ per avere tutte le soluzioni intere.
Naturalmente non è il caso di proporre una trattazione così generale agli studenti. Dovrebbe essere sufficiente proporre l'esempio (1) e (2) con la scelta di x_1 come parametro.
La matrice dei coefficienti è la (3), senza la prima colonna. Il suo determinante sarà:

$$\mathrm{DET}\begin{bmatrix} 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 2 & 4 & -4 & -4 & -3 & -1 \\ 1 & 2 & 0 & 0 & -1 & -2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} = 4$$

E quindi scegliendo $x_1 = 4$ si hanno le soluzioni

$x_2 = 10$, $x_3 = 6$, $x_4 = 2$, $x_5 = 4$, $x_6 = 10$, $x_7 = 6$.

La scelta $x_1 = 4$ non è ottimale; si può scegliere ovviamente $x_1 = 2$.

3 Esistenza di soluzioni positive

Il solo studio del determinante non garantisce l'esistenza di soluzioni positive, come la Chimica vorrebbe. Si consideri, per esempio, la reazione astratta

$$x_1\mathbf{AB_2} + x_2\mathbf{A_2B_3} \rightarrow x_3\mathbf{AB_3}\,. \qquad (4)$$

Il sistema generato porta a soluzioni multiple di $x_1 = 3$, $x_2 = -1$, $x_3 = 1$. Tale reazione non può quindi avvenire.

A questo punto ci poniamo il problema di ricavare condizioni che a priori garantiscano l'esistenza di soluzioni positive.

Consideriamo il sistema associato alla reazione, scritto con tutte le incognite a sinistra e la relativa matrice dei coefficienti.

Con semplici passaggi algebrici che non sono proponibili agli studenti si può dimostrare che l'esistenza di soluzioni positive è equivalente alla seguente condizione: *Il simplesso (in* n+1 *dimensioni), che ha come vertici le n colonne della matrice, contiene lo* 0 .

Ricordiamo la definizione di simplesso

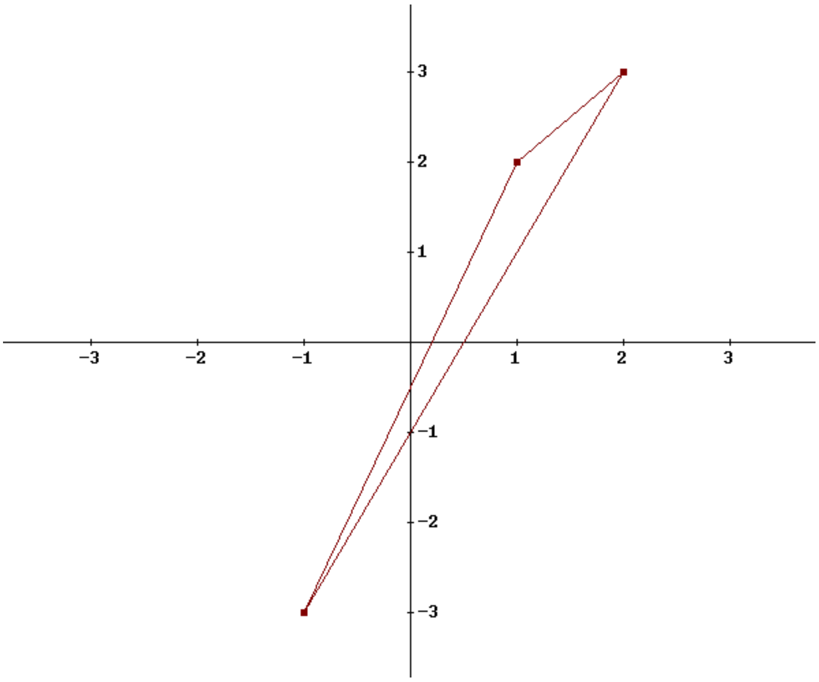
Definizione. *Dati* $n+1$ *punti in* $\boldsymbol{R}^n$ *, chiamiamo n-simplesso di vertici i punti dati, la più piccola figura convessa che li contiene.*

Le colonne della matrice sono formate dai pedici presenti nelle formule molecolari.

Nell'esempio precedente abbiamo $n = 3$ e la matrice è

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

In questo caso il simplesso è il triangolo avente vertici i punti (1,2),(2,3),(-1,-3).

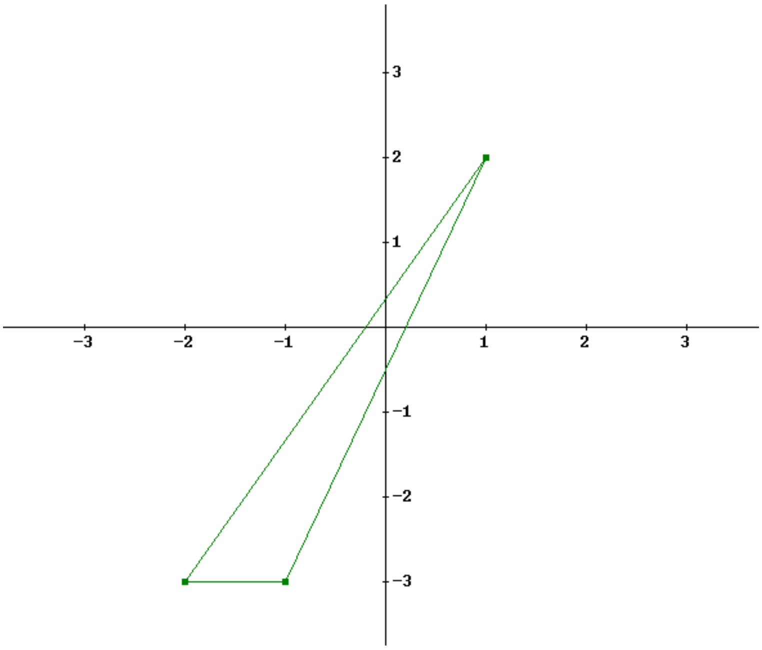


Si vede che l'origine non cade nel triangolo. I punti corrispondenti ai reagenti possono trovarsi solo nel primo quadrante e quelli dei prodotti nel terzo.

Viceversa la reazione

$$\mathbf{AB_2} \rightarrow \mathbf{AB_3} + \mathbf{A_2B_3} \qquad (5)$$

Può avvenire. Il relativo disegno è

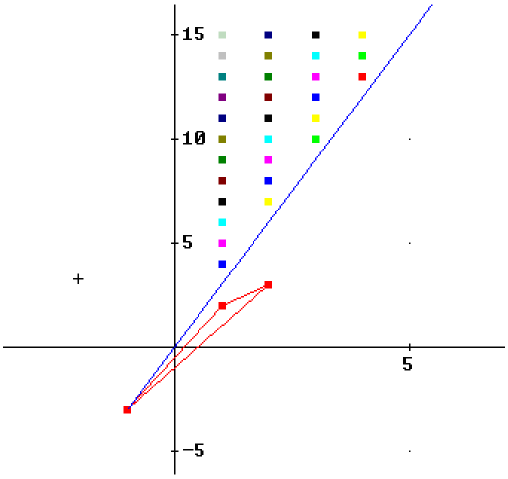


Si vede che l'origine degli assi cade nel triangolo.

Torniamo al primo esempio e domandiamoci quali valori si possono assegnare ai numeri relativi di atomi, per esempio, nella seconda molecola della reazione (4) al posto di 2, 3, affinchè la reazione possa avvenire. A tale scopo la riscriviamo nella forma

$$\mathbf{AB_2 + A_xB_y \rightarrow AB_3}\,. \qquad (6)$$

Si tratta quindi di trovare i possibili valori di x e y.



I punti accettabili sono al di sopra della retta passante per $(-1,-3)$ e $(0,0)$, in modo che il triangolo comprenda l'origine.

Si vede che l'origine degli assi cade nel triangolo.

Purtroppo la rappresentazione grafica è di aiuto per reazioni che coinvolgano fino a tre elementi. Per un numero maggiore si potrebbero visualizzare le proiezioni del simplesso e dello 0 su piani, ma la condizione che la proiezione dello 0 sia contenuta nella proiezione del simplesso è solo necessaria.

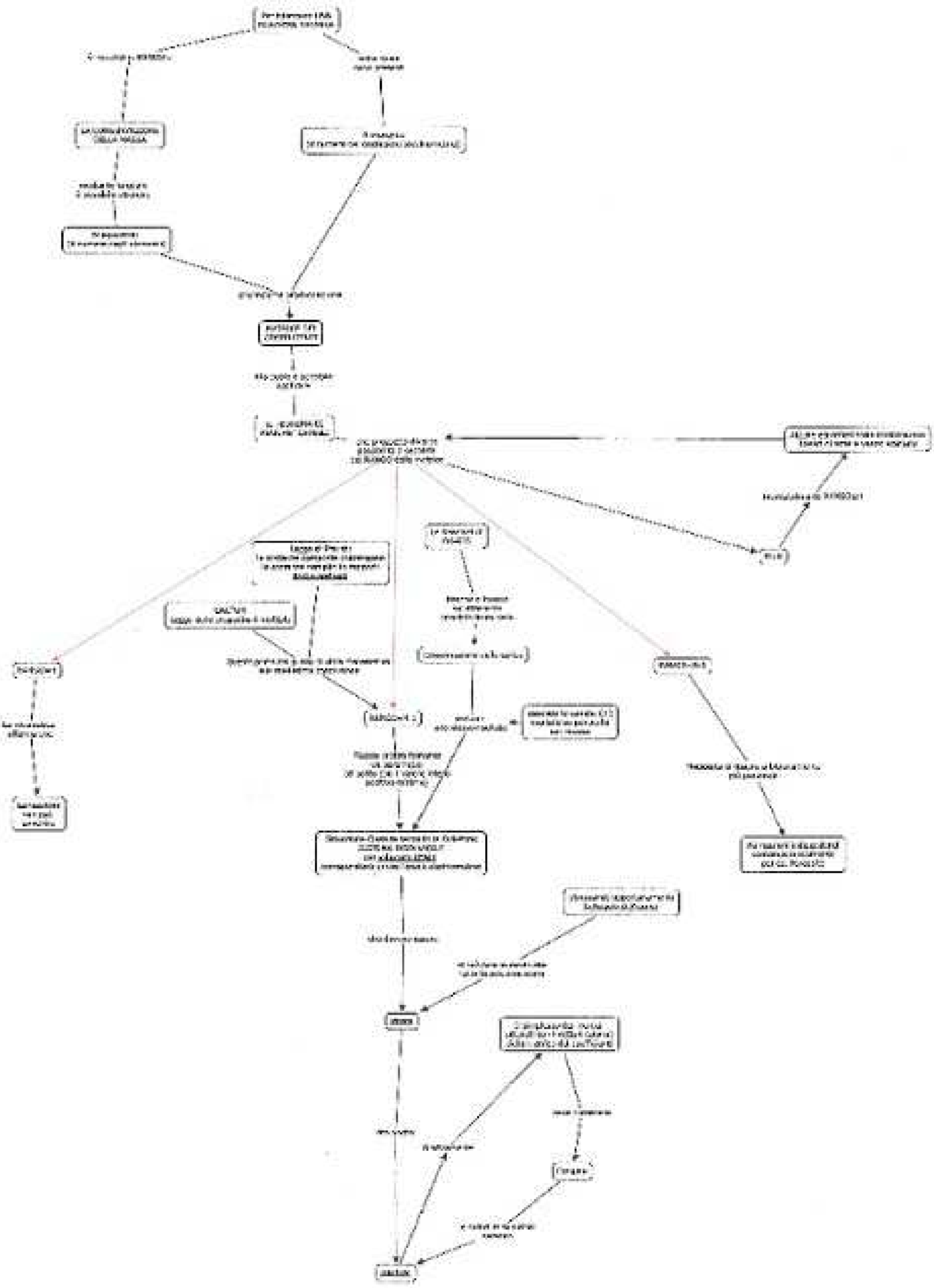
Mappe concettuali

I concetti espressi in questa nota possono essere sintetizzati in una mappa concettuale (Reazioni). Ci pare opportuno dividerla in 3 sottomappe collegate al discorso fatto.
Nella prima si evidenzia come dalla reazione chimica si arrivi alla matrice dei coefficienti (sottomappa 1), nella seconda i possibili casi collegati con la matrice dei coefficienti (sottomappa 2). Nella terza la discussione relativa alle soluzioni (sottomappa 3).

Ringraziamenti

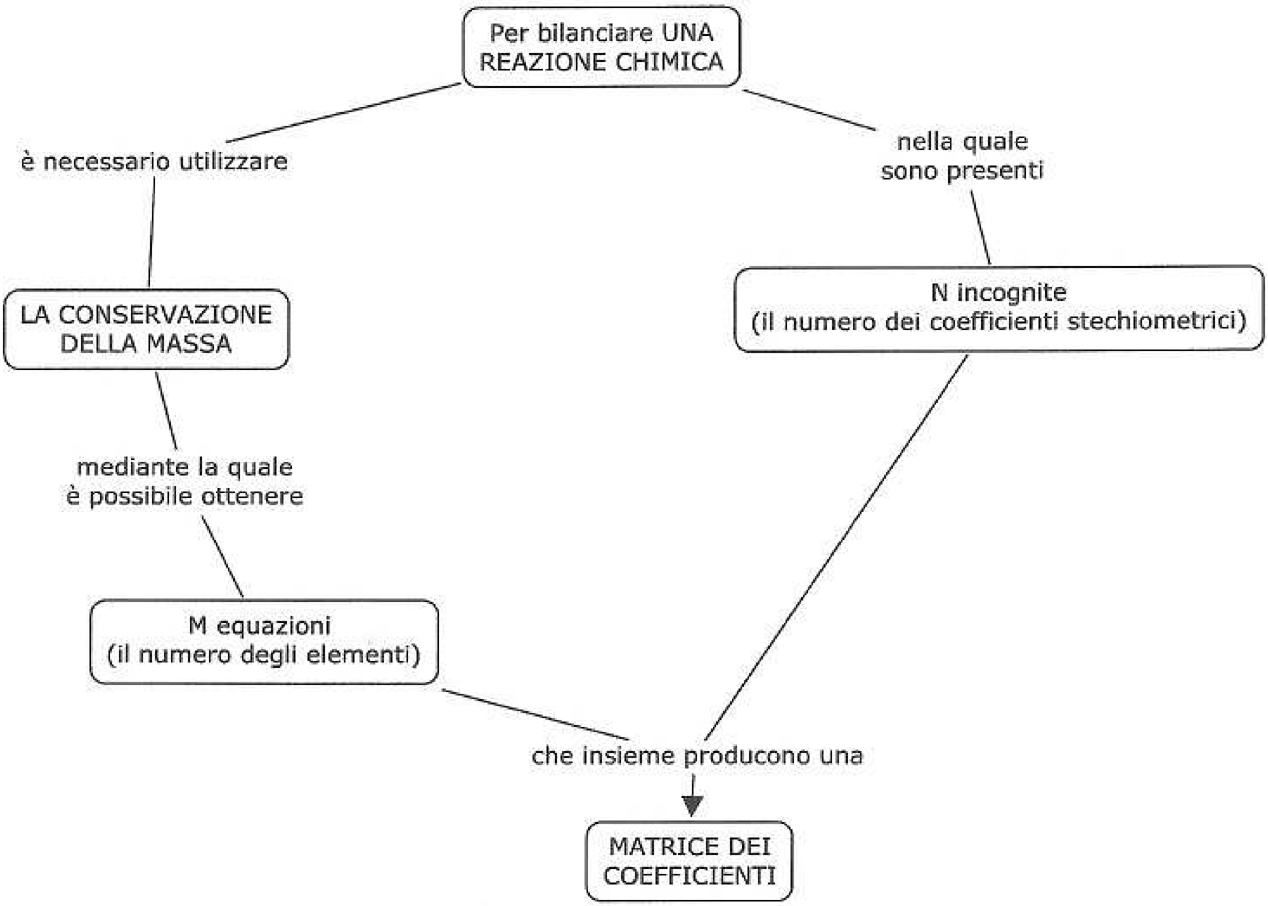
Ringraziamo A. Laface per averci suggerito la condizione del simplesso trattata nell'ultimo paragrafo.

Mappa concettuale (Reazioni)

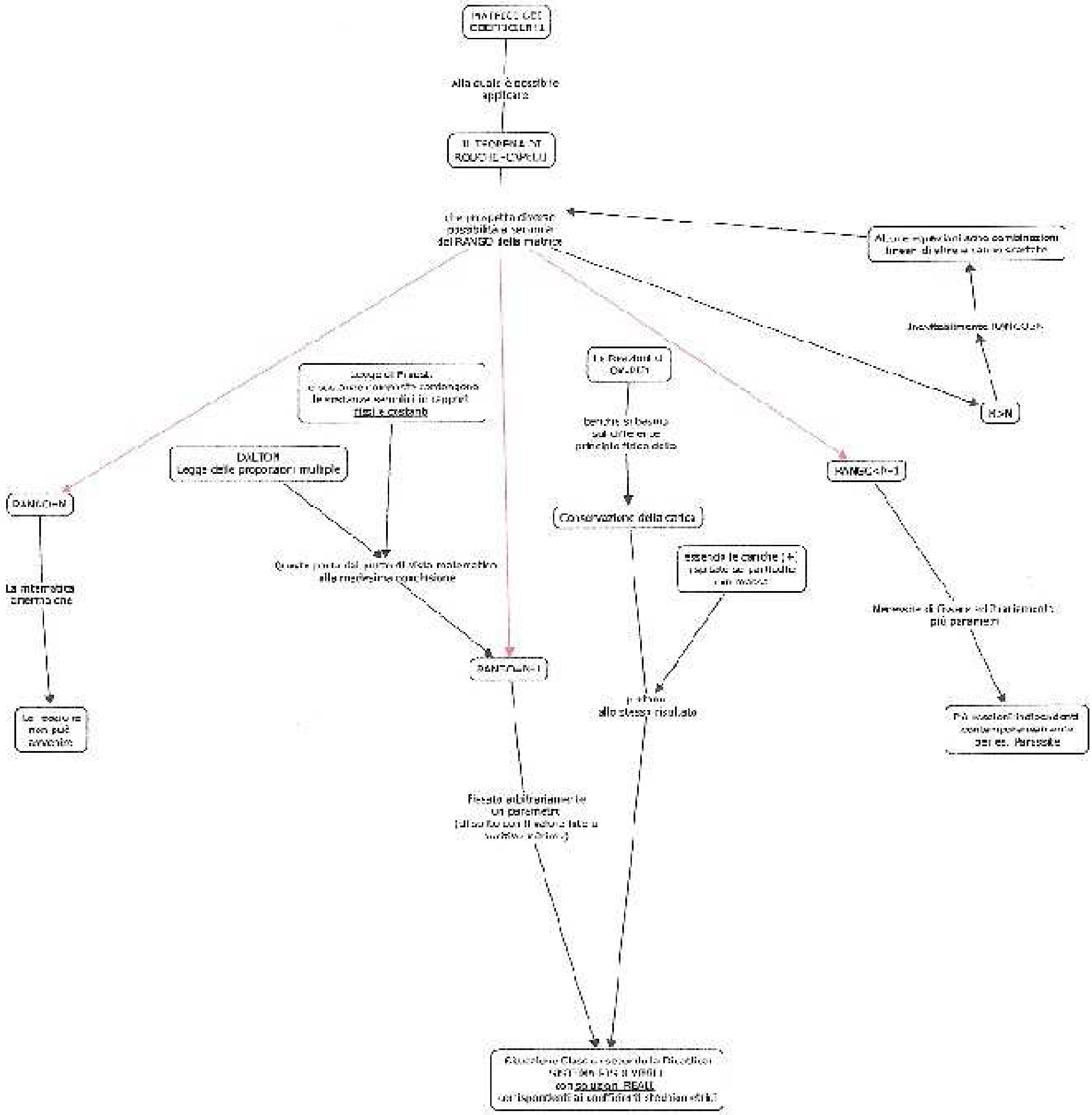


Bilanciamento delle reazioni chimiche e sistemi lineari

Sottomappa 1



Sottomappa 2



Sottomappa 3