

# 化学方程式配平的数学原理

*Caffein3*

## 目录

一、线性方程组	2
1. 蒙昧未开	2
1 为什么见到的方程式都能恰好配平?	2
2. 配平化学方程式的数学原理	2
3. 化学方程式的数学结构	4
4. 机械化的消元法	4
5. 化学方程式的线性空间	7
1 维度基础	7
2 真的存在多解的化学方程式吗?	8
3 物种数 = 元素数 + 1?	8
4 系数矩阵的空间们	10
二、前人的智慧	10
1. 我们真的需要化合价吗?	11
2. 为什么化合价这么好用?	13
1 万变不离其宗	13
2 化合价为什么能帮忙?	14
3 电子是几价的?	14
4 化合价是随机的吗?	15
3. 半反应法	16
三、高手过招	17
四、还能再给力一点吗, 老师?	17
1. LU 分解、QR 分解、SVD 分解……	17
2. 正仿射么半群	17
3. 化学方程式解析	17
参考文献	18

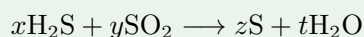
## 一、线性方程组<sup>1</sup>

### 1. 蒙昧未开

我想最开始学习的时候，每个人都把化学方程式配平当成一个数学游戏。

#### Example 1 方程组配平

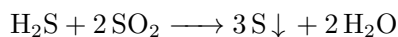
考虑化学方程式  $\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{S}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$  . 设系数



求解：

$$\begin{array}{l} \text{S} : x + y = z \\ \text{O} : 2x = t \\ \text{H} : 2y = 2t \end{array} \implies \begin{array}{l} z = \frac{3t}{2} \\ x = \frac{t}{2} \\ y = t \end{array} \implies \text{取 } t = 2 : \begin{cases} x = 1 \\ y = 2 \\ z = 3 \end{cases}$$

于是



理论上，任何化学方程式都可以通过列线性方程组来配平。但能否能配的出来就在于你的算力了：-D.

### 1 为什么见到的方程式都能恰好配平？

其实不能：-)

如果我们随便列一个化学方程式，很大概率是配不出来的。如  $\text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Au}$ -(点石成金:P)-。即便元素相等，也未必配的出来。如  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  .

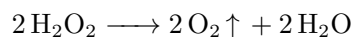
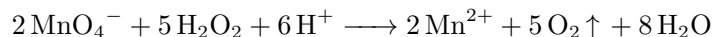
另外，能配出来的方程式也不一定唯一。考虑高中常见的化学方程式：



不难发现



也是一个解。实际上，以下两个方程式的线性组合，都是合理的化学方程式：

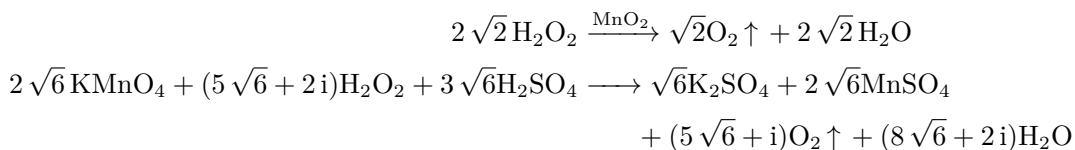


### 2. 配平化学方程式的数学原理

首先我们对配平这件事限定一个范围：**我们最多能接受有理数的化学系数**，我们接受：

- ✓ 负的化学系数
- ✓ 分数化学系数

至于建立在一般  $\mathbb{R}$  甚至  $\mathbb{C}$  上的化学方程式，



<sup>1</sup> 我们在这里不做讨论。

配平化学方程式的基本原理，在于我们初识化学时就学过的：**元素守恒定律**<sup>[2]</sup>。即在化学反应中，各元素的总原子数保持不变。

其次，作为数学对象，我们有充分的理由大胆的对化学方程式进行移项：

$$x\text{H}_2\text{S} + y\text{SO}_2 - z\text{S} - t\text{H}_2\text{O} = \mathbf{0}$$

这里的  $\mathbf{0}$  表示“零化学式”，即不含任何元素的化学式。是不是非常大胆；-)

于是，求解方程式所有的信息，都蕴含在所有元素的守恒律中，隐藏在下面的方程组里：

	$\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	sum
S	$x + y - z + 0$	0
H	$2x + 0 + 0 - 2t$	0
O	$0 + 2y + 0 - t$	0

或者我们忽略所有未知数，保留系数：

	$^x\text{H}_2\text{S} + ^y\text{SO}_2 \rightarrow ^{-z}\text{S} + ^{-t}\text{H}_2\text{O}$	sum
S	$1 + 1 - 1 + 0$	0
H	$2 + 0 + 0 - 2$	0
O	$0 + 2 + 0 - 1$	0

就这个意义上来说，求解化学方程式，完全等价于求解一个线性的方程组。对于那些有线性代数基础的同学不难发现，这是齐次线性方程组的标准形式！我们可以把它写成矩阵形式：

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ -z \\ -t \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

为表示方便，令  $z' = -z$ ， $t' = -t$ 。整个方程用更简洁的语言可以写成：

$$A\mathbf{x} = \mathbf{0}$$

其中的  $A$  是元素-化学式矩阵，我们叫它系数矩阵吧。 $\mathbf{x}$  是化学系数向量。

拆分开来，在列向量的角度看，化学式  $\text{H}_2\text{S}$  对应矩阵的第一列  $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 \end{bmatrix}^T$ ，表示它含有 1 个硫原子，2 个氢原子，0 个氧原子。依次类推，我们本质上是将每个化学物种看作是 108 维元素空间内的一个向量（零向量的存在其实也隐喻了这一点），配平化学方程式就是在求解方程组：

$$x \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \end{bmatrix} + y \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{bmatrix} + z' \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + t' \begin{bmatrix} 0 \\ 2 \\ 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

<sup>1</sup>读者可以验证，他们确实是平的:P

$$x\vec{H}_2S + y\vec{SO}_2 + z'\vec{S} + t'\vec{H}_2O = \vec{0}$$

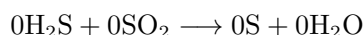
系数矩阵就是由这些元素向量为列向量组成的矩阵。更抽象的说，求解方程式  $A\mathbf{x} = \mathbf{0}$ ，实际上就是在求解系数矩阵  $A$  的零空间。

$$\text{All possible solutions} = \text{null } A$$

### 3. 化学方程式的数学结构

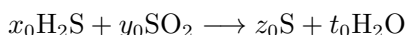
实际不必大费周章，只需注意到化学方程式在代数上满足以下特性：

**零元素：** 谁说化学方程式不能全配零：

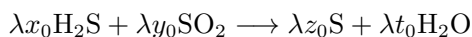


你别说有没有意义：-@，你就说平没平吧？

**齐次性：** 假设

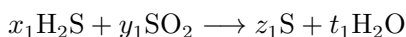


是一个平衡的化学方程式，那么对于任意的  $\lambda \in \mathbb{R}$ ，

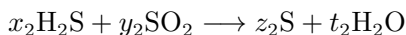


也是一个平衡的化学方程式。

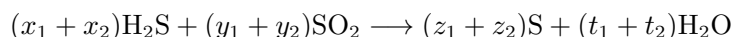
**可加性：** 随便的两个已配平的化学方程式：



和



它们的和



也是一个平衡的化学方程式。

于是我们知道，所有可配平的化学方程式构成一个**线性空间**！<sup>2</sup>。结合我们先前的推论，不难发现这实际上就是系数矩阵  $A$  的零空间  $\text{null } A$ ，那么求解化学方程式的全部任务就完全变成了求解这个线性空间的一个基底的问题。

### 4. 机械化的消元法

我们求解一下前面的线性方程组：

$$x + y + z' = 0 \tag{1}$$

$$2x + 2t' = 0 \tag{2}$$

$$2y + t' = 0 \tag{3}$$

<sup>2</sup>当然这不是一个严谨的证明，实际上只证明了这个特定的方程式的解集是某线性空间的子空间。严谨的证明是无聊且平凡的：-]

$$\begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' + 2x = 0 \\ t' + 2y = 0 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' - 2y - 2z' = 0 \\ t' + 2y = 0 \end{cases}$$

$$\downarrow$$

$$\begin{cases} t' + x = 0 \\ \frac{1}{2}t' + y = 0 \\ -\frac{3t'}{2} + z' = 0 \end{cases} \longleftarrow \begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' - 2y - 2z' = 0 \\ 3t' - 2z' = 0 \end{cases}$$

你说我是随便消元的，我可不是随便消元的，都是有章法的。

中学我们就学过加减消元法和代入消元法，对于这样一般的线性方程组，策略其实只有一种：一个式子消一个变量。

拿着式 (1) 把  $x$  全部消掉，也就是通过加减式 (1) 的若干倍，把其他式子中的  $x$  系数变为 0。

$$\begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' + 2x = 0 \\ t' + 2y = 0 \end{cases} \xrightarrow{R_2-2R_1} \begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' - 2y - 2z' = 0 \\ t' + 2y = 0 \end{cases}$$

式 (1) 就不要动了，一个式子有一个式子的任务。接下来我们用式 (2) 干掉除式 (1) 外的所有式子中的  $y$ ：

$$\begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' - 2y - 2z' = 0 \\ t' + 2y = 0 \end{cases} \xrightarrow{R_2-2R_1} \begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' - 2y - 2z' = 0 \\ 3t' - 2z' = 0 \end{cases}$$

不难发现，这时方程的最后变成了  $-2z' + 3t' = 0$ ，只含有  $z'$  和  $t'$  两个变量，似乎这个方程并没有唯一的解。不过想来也合理，若是只有一个变量，岂不是方程所有的元都为零了？

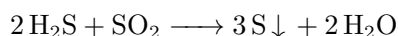
这里  $t'$  实际上没有任何限制，每一个  $t'$  都对应一个解。被称作**自由变量**，在非平凡的意义下可以取除零外的任意值。

随便取  $t' = -2$ ，用  $t'$  解出  $z'$ ，再用  $z'$  解出  $y$ ，再用  $y$  解出  $x$ （反代法）：

$$\begin{cases} 3t' - 2z' = 0 & \implies z' = -3 \\ 2t' - 2y - 2z' = 0 & \implies y = 1 \\ x + y + z' = 0 & \implies x = 2 \end{cases}$$

对这套算法而言，反应物和生成物在方程式里甚至没有区别：算出来结果中正数解代表反应物，负数解代表生成物。只需把负数解移到方程式的另一边即可。

我们得到最终的配平结果：



当然如果你不喜欢反代，也可以继续从方程的底端往上消元，直到每行只含有一个变量为止：

$$\begin{cases} x + y + z' = 0 \\ 2t' - 2y - 2z' = 0 \\ 3t' - 2z' = 0 \end{cases} \xrightarrow{\begin{smallmatrix} R_2-R_3 \\ R_1+\frac{1}{2}R_3 \end{smallmatrix}} \begin{cases} \frac{3}{2}t' + x + y = 0 \\ -t' - 2y = 0 \\ 3t' - 2z' = 0 \end{cases} \xrightarrow{R_1+\frac{1}{2}R_2} \begin{cases} t' + x = 0 \\ -t' - 2y = 0 \\ 3t' - 2z' = 0 \end{cases}$$

于是，形如式 (4) 的，呈阶梯状的矩阵，我们称之为**行阶梯形矩阵** (Row Echelon Form, REF)，而形如式 (5) 的，每行的首个非零元都是 1，且每行的首个非零元都在其上一行的首个非零元的右侧，我们称之为**行最简形矩阵** (Reduced Row Echelon Form, RREF)。求解线性方程组的根本方法，就是把系数矩阵化为行阶梯形矩阵，甚至行最简形矩阵，然后回代求解所有变量。这种方法有一个高级的名字，叫做**高斯-若当消元法** (Gauss-Jordan Elimination)。

在矩阵的语言下，以上的步骤可以写作：

$$\left[ \begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right] \xrightarrow{R_2 - 2R_1} \left[ \begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -2 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right] \xrightarrow{R_3 + R_2} \underbrace{\left[ \begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 3 & 0 \end{array} \right]}_{\text{行阶梯形矩阵}} \quad (4)$$

$$\left[ \begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -2 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 3 & 0 \end{array} \right] \xrightarrow[\begin{array}{l} R_1 + \frac{1}{2}R_3 \\ R_2 - R_3 \end{array}]{R_1 + \frac{1}{2}R_3} \left[ \begin{array}{cccc|c} 1 & 1 & \frac{3}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & -2 & 3 & 0 \end{array} \right] \xrightarrow{R_1 + \frac{1}{2}R_2} \underbrace{\left[ \begin{array}{cccc|c} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\frac{3}{2} & 0 \end{array} \right]}_{\text{行最简形矩阵}} \quad (5)$$

当然，正式的高斯-若当消元法不只是一个式子消一个变量这么简单。解方程中所有允许的操作有：

### Definition 1 初等行变换

对于一个线性方程组（以及其对应的增广矩阵），我们允许以下三种操作：

- 交换两个方程的位置/交换两行
- 方程两边同乘非零常数/将某一行乘以非零常数
- 将某一行/方程加上另一行/方程的若干倍

这些操作都不会改变线性方程组的解集。

完整版的消元法步骤为<sup>3</sup>：

<sup>3</sup>高斯-若当消元法的具体细节可以在网上找到更多资料，这里只是给出一个简略的伪代码以供参考。写出来我自己都不会看：-]

**Algorithm 1** 高斯-若尔当消元法

---

```

1: 设  $A$  是一个  $m \times (n + 1)$  的增广矩阵.
2: 主元行  $\leftarrow 0$ 
3: for  $j \leftarrow 0$  to  $n - 1$  do ▷ 遍历列
4:   找到  $i \geq$  主元行 使得  $A[i, j] \neq 0$ .
5:   if 存在这样的  $i$  then
6:     交换第  $i$  行和第 主元行. ▷  $R_i \leftrightarrow R_{\text{主元行}}$ 
7:     将第 主元行 除以  $A[\text{主元行}, j]$ . ▷ 使主元元素为 1
8:     for  $k \leftarrow 0$  to  $m - 1$  do ▷ 消除第  $j$  列中的其他项
9:       if  $k \neq$  主元行 then
10:        从第  $k$  行减去  $A[k, j]$  乘以第 主元行. ▷  $R_k \leftarrow R_k - A[k, j] \cdot R_{\text{主元行}}$ 
11:       end if
12:     end for
13:     主元行  $\leftarrow$  主元行 + 1
14:   end if
15: end for

```

---

对于带电荷的化学方程式，我们只需在列出每个元素的守恒方程时，额外列出电荷守恒：

	$\text{MnO}_2$	$+$	$\text{H}^+$	$+$	$\text{Cl}^-$	$\rightarrow$	$\text{Mn}^{2+}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}$	$+$	$\text{Cl}_2 \uparrow$	sum
Mn	1	+	0	+	0	+	-1	+	0	+	0	0
O	2	+	0	+	0	+	0	+	-1	+	0	0
H	0	+	1	+	0	+	0	+	-2	+	0	0
Cl	0	+	0	+	1	+	0	+	0	+	-2	0
$e^-$	0	+	-1	+	1	+	-2	+	0	+	0	0

这种线性代数的方法不仅可以用于化学方程式，包括化学中的离子守恒（e.g. 在  $\text{NaHCO}_3$  溶液中）：

$$c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$$

乃至核物理方程式的配平：



都遵循同样的数学原理。

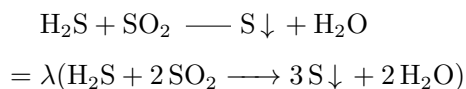
## 5. 化学方程式的线性空间

呼～终于摆脱了繁琐的计算：-

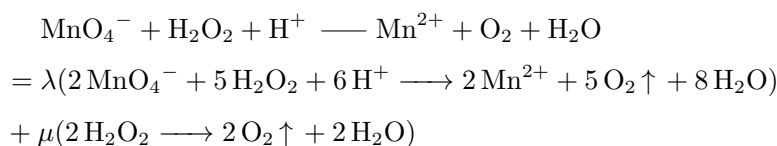
### 1 维度基础

维度，就是自由度。

在上例中，我们注意到解方程过程中自由变量只有  $t'$  一个，可以说解空间的维数就是 1。配平解可以写成这么个形式：

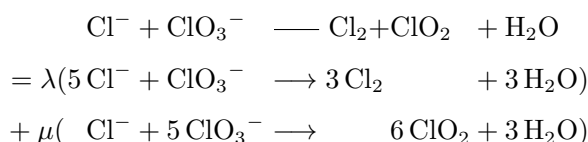
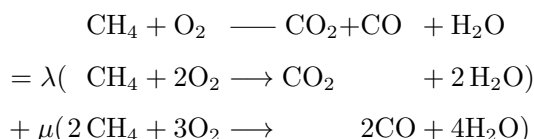


对于那些有两个自由变量的化学方程式，解空间的维数就是 2，如：



## 2 真的存在多解的化学方程式吗？

仔细观摩你见过的多解的化学方程式：



你会发现与其说这些化学方程式有多解，不如说它们是两个不同的化学方程式的线性组合。他们分解得到的方程式和原方程式的物种都不完全一样。那问题就来了，**是否存在真正意义上的多解的化学方程式？即，所有解都包含完全一样的物种？**

很可惜，答案是否定的。

化学方程式解的结构就是齐次方程组的解空间结构。若存在  $\mathbf{u}, \mathbf{v}$  满足  $A\mathbf{x} = \mathbf{b}$ ，那显然  $\lambda\mathbf{u} + \mu\mathbf{v}$  也满足  $A\mathbf{x} = \mathbf{b}$ ，其中  $\lambda, \mu$  为任意常数，总可以选取  $\lambda, \mu$  使得  $\lambda\mathbf{u} + \mu\mathbf{v}$  中的某个物种的系数为零，从而得到一个新的化学方程式解。

沿用线性代数的记号，设  $A = (B, N)$ ，其中  $B$  是系数矩阵的一个基底， $N$  是系数矩阵的剩余列，那么对于任意的解  $\mathbf{x}$ ，有  $\mathbf{x} = \begin{pmatrix} \mathbf{x}_B \\ \mathbf{x}_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B^{-1}(\mathbf{b} - N\mathbf{x}_N) \\ \mathbf{x}_N \end{pmatrix}$ 。那么只需选取  $\mathbf{x}_N$  为  $(0, \dots, 1, \dots, 0)$  这样的单位基向量，就能得到化学方程式解的基底，并且每个基底解中自由变量对应的物种系数只有一个不为零。

## 3 物种数 = 元素数 + 1？

### Theorem 1 线性映射基本定理<sup>[3]</sup>

假设  $V$  是有限维的且  $T \in \mathcal{L}(V, W)$ ，那么  $\text{range } T$  是有限维的，且

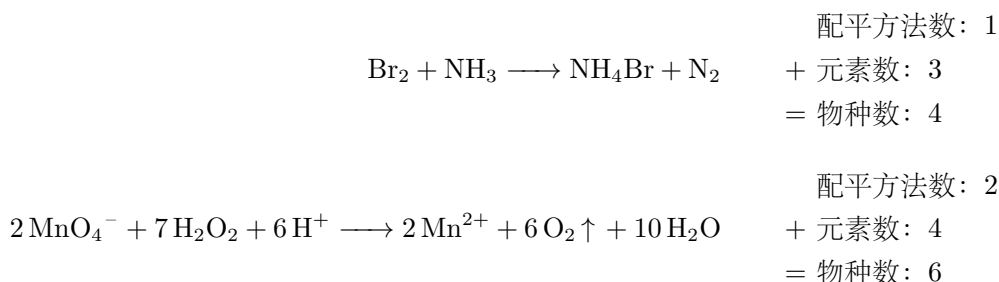
$$\dim V = \dim \text{null } T + \dim \text{range } T$$

当  $T$  是满射时， $\dim \text{range } T = \dim V$ ，也就是物理老师常讲的  $n$  个方程决定  $n$  个未知数。当  $T$  不是满射时，方程组解的维数 + 线性变换的值域维数 = 定义域维数。

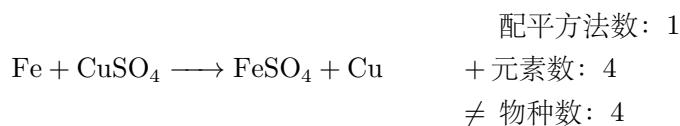
如果我们把系数矩阵看作是一个线性变换，那么该线性变换将化学系数空间（物种数空间）映射到元素种类空间。应用线性映射基本定理，我们可以得到：

$$\text{物种数} = \text{配平方法数} + \text{能产生的元素排列的维数}$$

物种数即反应物、生成物种类之和。配平方法数就是相互独立的配平方法数<sup>4</sup>，也就是所有可行方程式配平系数的维数，对于绝大多数化学方程式来说就是 1。而能产生的元素排列的维数，简单来说就是元素种类数<sup>5</sup>。举个例子：

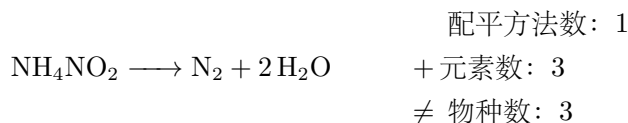


然而，不是所有的化学方程式都满足这么美好的性质：-(。考虑最简单的置换反应：曾青得铁，则化为铜



这就是能产生的元素排列的维数吊诡的地方了。具体来说，这里虽然一共有 4 种元素 (Fe, Cu, S, O)，但实际上 S 必与 O 以 1:4 的比例共存于  $\text{SO}_4^{2-}$  中，于是元素排列的维数实际上只有 3。

或许你会认为这种简单的问题可以通过把  $\text{SO}_4^{2-}$  看作一个整体来解决，不妨试试：



还能看出来吗？这里 H 始终是两倍的 O。

实际上我们考虑：

	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	+	N <sub>2</sub>	→	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O	sum	
N	2	+	2	+	0	+	0	0	配平方法数: 1
H	8	+	0	+	0	+	2	0	+ 元素数: 4
Cr	2	+	0	+	2	+	0	0	≠ 物种数: 4
O	7	+	0	+	3	+	1	0	

这下是不是看不出来了：-)

其实只需注意到式 (6) 中元素之间并不是线性无关的：

$$r(\text{H}) + 3r(\text{Cr}) - 2r(\text{O}) = 0$$

不满秩的矩阵测度为零<sup>6</sup>。所以理论上讲，几乎所有的化学方程式都应满足物种数 = 配平方法数 + 元素数 的关系。可惜理论是理论，实际是实际。由于化学方程式里离子这种逆天玩意的存在，导致满足该关系的只有不到 60%。

<sup>4</sup>这里相互独立指的是不能相互“推导”的化学方程式解法，即不能通过数乘和加法得到的配平方法，与向量的独立是一个意思

<sup>5</sup>此处的元素种类数将电子看作一种元素

<sup>6</sup>考虑矩阵的最大子方阵，其不满秩当且仅当行列式为零。但非零多项式零点的测度集为 0。故不满秩的矩阵测度为零。

因此一般来说，化学方程式的物种数、配平方法数与元素排列维数不存在固定的关系，但对于多数化学方程式，能产生的元素排列的维数就是元素种类数，而配平方法数通常是 1，因此：

$$\text{物种数} \approx 1 + \text{元素种类数}$$

从某种浪漫的角度来说，化学方程式的物种数与元素数相差的 1，就是这个式子本身：-)

#### 4 系数矩阵的空间们

	MnO <sub>2</sub>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Mn <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	Cl <sub>2</sub>
Mn	1	0	0	-1	0	0
O	2	0	0	0	-1	0
H	0	1	0	0	-2	0
Cl	0	0	1	0	0	-2
e <sup>-</sup>	0	-1	1	-2	0	0

**列空间：**所有可能的元素排列空间。每一个列向量代表某物种的元素分量向量，秩代表能产生的元素排列的维数。

**零空间：**所有可能的化学方程式配平方法空间。每一个零空间向量代表一种配平方法，维数代表能产生的独立配平方法的个数。

真正难以理解的是系数矩阵的行空间。

当我们把系数矩阵  $A$  看作一个线性映射时， $A$  把物种系数向量映射到元素向量，矩阵的每一行，由各个物种在该元素上的系数构成，以点乘的方式作用在系数上，得到元素的净数目。因此，系数矩阵的行向量本质上是一个**线性泛函**。当我们只考虑元素数不为零的化学方程式时，这些线性泛函的值都为零，也就是元素守恒。因此系数矩阵的行空间，可以看作是**所有元素守恒关系的空间**。每一个行向量代表一条元素守恒，而行空间的维数，代表了这些守恒关系中线性无关的个数（即上例中发现的组合关系）。

在零空间上，行空间内的元素以泛函作用全得零，故可称行空间是零空间的**零化子**。

## 二、前人的智慧



配个方程式，真的有那么难吗？ :-@

### 1. 我们真的需要化合价吗?<sup>4-5</sup>

你有没有想过，你初学时怎么就能一眼看出来  $2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2\uparrow$  怎么配平？你有没有想过，化学老师口中的瞪眼法观察法到底是什么道理？

其实很简单，针对水分解的反应，我们一眼就能看出来左右两边氧元素各自只出现一次，用合适的系数把氧元素配平后，氢元素加加减减自然也就配平了。

这就是观察法的核心思想：**优先配平那些只出现一次的元素**。然后从已有的配平结果出发，逐步配平其他元素。

---

#### Algorithm 2 观察法

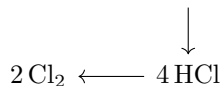
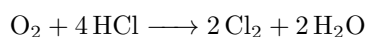
---

- 1: 找到方程式中两边只出现一次的元素集合  $E$ 。并优先配平这些元素对应的物质。
  - 2: 记已配平物质的集合为  $S$ 。
  - 3: **while** 存在未配平的元素 **do**
  - 4:     找到一个除  $S$  外物种中最多只出现一次的未配平元素  $e$ 。
  - 5:     **if** 元素  $e$  存在 **then**
  - 6:         根据  $e$  元素守恒，计算新物种的系数，并加入集合  $S$ 。
  - 7:     **else**
  - 8:         该方程式无法用观察法配平:-]，改用其他方法。
  - 9:     **end if**
  - 10: **end while**
- 

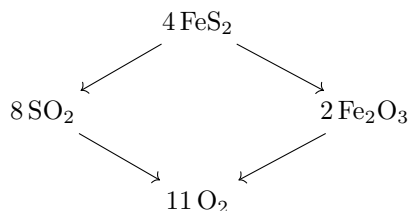
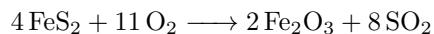
用观察法配方程式很像打乒乓球，从一种物质的系数打到另一种物质的系数，逐步推进，直到所有物质都被配平。例如：



从数学上来说，观察法首先是找到系数矩阵中那些只有两个非零元的行（只出现一次的元素），然后用那些确定的行反代回只有一个元不同的行（只有一个物种不同的元素行），逐步推进，直到所有行都被消去。本质上还是反代法:-]。

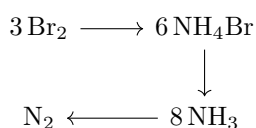
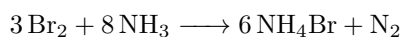


	$\text{O}_2 +$	$\text{HCl} \rightarrow$	$\text{H}_2\text{O} +$	$\text{Cl}_2$
O	2 +	0 +	1 +	0
H	0 +	Step 1 4 +	2 +	0
Cl	0 +	Step 2 1 +	0 +	Step 3 2



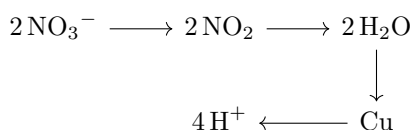
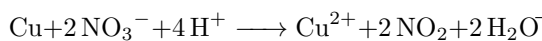
	FeS <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	SO <sub>2</sub>
Fe	1	+	0	+	2	+	0
S	2	+	0	+	0	+	1
O	0	+	2	+	3	+	2

Red arrows indicate Step 1: Fe (1) to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) and S (2) to SO<sub>2</sub> (1). Blue arrows indicate Step 2: O (2) to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) and O (2) to SO<sub>2</sub> (2).



	Br <sub>2</sub>	+	NH <sub>3</sub>	→	NH <sub>4</sub> Br	+	N <sub>2</sub>
Br	2	+	0	+	1	+	0
N	0	+	1	+	1	+	2
H	0	+	3	+	4	+	0

Red arrows indicate Step 1: Br (2) to NH<sub>4</sub>Br (1) and N (1) to N<sub>2</sub> (2). Blue arrows indicate Step 2: H (3) to NH<sub>4</sub>Br (4) and Step 3: N (1) to NH<sub>4</sub>Br (1).



	Cu	+	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	+	H <sup>+</sup>	→	Cu <sup>2+</sup>	+	NO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub> O
Cu	1	+	0	+	0	+	1	+	0	+	0
N	0	+	1	+	0	+	0	+	1	+	0
O	0	+	3	+	0	+	0	+	2	+	1
e <sup>-</sup>	0	+	1	+	-1	+	0	+	0	+	0
H	0	+	0	+	1	+	0	+	0	+	2

Red arrows indicate Step 5: Cu (1) to Cu<sup>2+</sup> (1) and N (1) to NO<sub>2</sub> (1). Blue arrows indicate Step 1: O (3) to NO<sub>2</sub> (2) and H<sub>2</sub>O (1). Step 2: e<sup>-</sup> (1) to H<sup>+</sup> (-1). Step 4: H (1) to H<sub>2</sub>O (2). Step 3: H (1) to H<sub>2</sub>O (2).

观察法确实方便，但其严重依赖于方程式一般只有一组解。并不是所有化学方程式都能用观察法配平。例如38324、14122:



	Cu	HNO <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O
Cu	1	0	1	0	0
N	0	1	2	1	0
H	0	1	0	0	2
O	0	3	6	1	1

$$\begin{cases} \times & \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \\ \times & 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \end{cases}$$

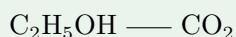
找得到却都配不平，观察法无法进行:-(-

那你会觉得这个观察法非常弱鸡对不对? 时好时不好的，解到一半没解怎么办? 有一种拉屎拉到一半没有纸的感觉:-(-。但实际上，对于高中的化学方程式而言，有高达 89% 的化学方程式都可以通过观察法配出来:-o。

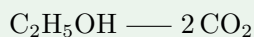
就高中化学而言，最适合观察法配平的，就是电极方程式。此时氧化还原反应被配平降级成了半反应配平，电子天然成为了只出现一次的元素<sup>[6]p.327</sup>。

**Example 2** 观察法配平电极反应

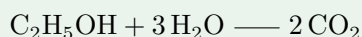
以酸性条件下  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{---} \text{O}_2$  的原电池反应为例，阳极发生乙醇的氧化：



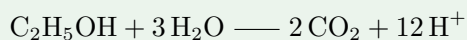
首先配平碳元素：



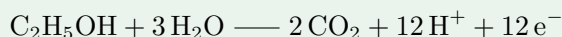
其次用水配平氧元素：



用氢离子配平氢元素：



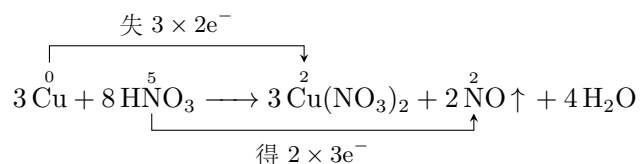
最后用电子配平电荷：



如此按部就班，即可配平同类型所有阳极反应：-)

**2. 为什么化合价这么好用?**

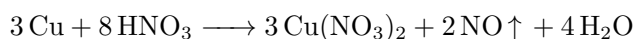
其实我们细想想，高中学到的化合价，几乎是一种神迹。在式 (7) 中系数矩阵如此复杂的情况下，化合价法却能轻松配平：



这是为什么?

**1 万变不离其宗**

首先我们要确信，化合价法没有天外来物般的添加新的化学原理，它导出的物质关系本质上还是物质守恒的推论。配平方程式的原理有且仅有**物质守恒**这一条。以上例为例：



	Cu	HNO <sub>3</sub>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O
Cu	1	0	1	0	0
N	0	1	2	1	0
H	0	1	0	0	2
O	0	3	6	1	1

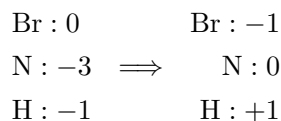
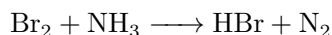
$$\begin{array}{c}
 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 6 & 1 & 5 \end{bmatrix} \xrightarrow{R_4+3R_2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & 1 & -2 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 \end{bmatrix} \\
 \\
 n(\text{Cu}) : n(\text{NO}) = 3 : 2 \\
 \begin{array}{c} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & \frac{3}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 \end{bmatrix} \xleftarrow{R_1-\frac{1}{2}R_3} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 2 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 1 \end{bmatrix} \\
 \downarrow R_3+2R_4 \end{array}
 \end{array}$$

## 2 化合价为什么能帮忙?

细想一下，化合价法最重要的一步，是通过化合价的升降确定了某两种元素的系数，从而确定两种物质的系数。相当于观察法中优先配平某个只出现一次的元素。

从数学的角度看，化学性质、电子转移都不能解释为什么元素赋上一个奇怪的数字可以直接确定方程组中某两个变量的比值。化合价最重要的性质只有一条：一个物种内所有元素化合价的代数和为零<sup>[2]98</sup>。

以下氧化还原反应为例：



对于一个配平了的化学方程式，记元素  $e$  的化合价前后为  $v(e)$  与  $v'(e)$ ，系数为  $k_e$ 。

由于每个物种内化合价都为零，那么反应物/生成物化合价的总和也为零：

$$k_{\text{Br}}v(\text{Br}) + k_{\text{N}}v(\text{N}) + k_{\text{H}}v(\text{H}) = 0$$

$$k_{\text{Br}}v'(\text{Br}) + k_{\text{N}}v'(\text{N}) + k_{\text{H}}v'(\text{H}) = 0$$

于是，就有：

$$k_{\text{Br}}v(\text{Br}) + k_{\text{N}}v(\text{N}) + k_{\text{H}}v(\text{H}) = k_{\text{Br}}v'(\text{Br}) + k_{\text{N}}v'(\text{N}) + k_{\text{H}}v'(\text{H})$$

$$k_{\text{Br}}(v'(\text{Br}) - v(\text{Br})) + k_{\text{N}}(v'(\text{N}) - v(\text{N})) + k_{\text{H}}(v'(\text{H}) - v(\text{H})) = 0$$

$$k_{\text{Br}}\Delta v(\text{Br}) + k_{\text{N}}\Delta v(\text{N}) + k_{\text{H}}\Delta v(\text{H}) = 0$$

这就是氧化还原反应中最根本的原理：**升降化合价相等**。

$$\sum_{e \in \text{elements}} k_e \Delta v(e) = 0$$

一般来说氧化还原反应中只有两种元素的化合价发生变化<sup>7</sup>，所以可以直接解出它们的系数比值，从而配平整个方程式。这就是化合价法的数学原理。

## 3 电子是几价的?

以上价态原理的推导对所有化合物都成立，但在离子中，并非所有元素的化合价之和为零。为什么仍然可以用化合价法配平离子反应呢？

<sup>7</sup>对于一些歧化/归中反应，只需把相应元素及其系数分成两部分即可

实际上，对于离子而言，物质价态的代数和等于其所带电荷数。

$$\text{Mn}^{\text{VII}}\text{O}^{-\text{II}}_4^- \quad \text{由于电荷守恒，故依然有} \quad \sum_{e \in \text{products}} k_e v(e) = \sum_{e \in \text{reactants}} k_e v'(e).$$

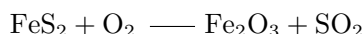
因而升降化合价依然相等。

所以，化合价守恒的本质，就是电荷守恒。

所以，在有电子的化学方程式中，我们可以定义电子的化合价就是  $-1$ 。

#### 4 化合价是随机的吗？

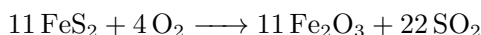
接下来我们配平方程式4-11-2-8：



如果从化学的角度看，这个氧化还原反应中，硫的化合价从  $-1$  升高到  $+4$ ，铁的化合价从  $0$  升高到  $+3$ ，出现了两种被氧化的元素，以至于成为高中化学配平的拦路虎之一。

但是从数学的角度看，我们不妨把所有的罪行都放在一个元素上<sup>[4]</sup>，只需保证化合价代数和为零就好了。于是：假装规定  $\text{FeS}_2$  中硫的化合价为  $+4$ ，那铁的化合价就是  $-8$ 。此时化学老师看到可能会有些生气，但我们暂时先不要管他。

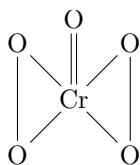
于是  $\text{Fe}$  的化合价由  $-8$  升高到  $+3$ ，转移  $11$  个电子；直接可以配平得到：



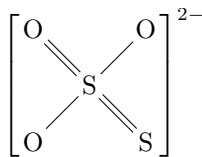
这样做就引出了一个有趣的问题：**化合价是随机给定的一组数吗？**

价键理论里化合价是确定的定义。而我们这里用到的，高中化学里的化合价，仅仅是**氧化数**这个概念，甚至是其简化版本。因此，更严谨的问题是，**氧化数究竟是人为规定、(几乎)任给的一组数，还是严谨的化学概念？**

其实有没有可能，有些东西的氧化数究竟是多少，也不太有一个确定的答案？例如：



如果简单的把氧元素的化合价定为  $-2$ ，那么铬元素的化合价就是  $+10$ ，超过了  $\text{Cr}$  的最高化合价。当然也可以将其看作  $\text{CrO}(\text{O}_2)_2$ ，其中过氧基整体的化合价为  $-2$ ，铬元素的化合价为  $+6$ 。



$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  中硫元素的化合价可以是  $-2$  和  $+6$ ，也可以是  $+2$  和  $+2$ ，甚至是  $+4$  和  $0$ 。

大部分无机化学课本对氧化数的定义都处在一种微妙的平衡；氧化数既有其实验依据<sup>8</sup>，又有其人造意味<sup>9, 10</sup>。

一般来说，现代化学中的氧化数是由 IUPAC 通过一系列化学规则给出的、基于路易斯结构式算法/键级求和算法的定义<sup>[10]</sup>。“氧化数根据计算电子数来表示原子氧化程度。给定原子的氧化态 (OS) 越高，其氧化程度就越大”。氧化态是化合物中的表观电荷数，假设成键电子都指定给电负性更大的原子，氧化数可以使大部分化学方程式有化学意义。反之，如果说氧化数没有化学意义，那笔者目前也确实在数学上

<sup>8</sup>“……必须注意，氧化态并非纯属认为的形式规定，而是有实验根据的……”<sup>[8]p.197</sup>

<sup>9</sup>“……从这层意义上来说，氧化数有一定的人为因素，可以引入分数……”<sup>[9]p. 106</sup>

<sup>10</sup>“……将从化学式出发算得的化合价定义为氧化数。”<sup>[6]p. 317</sup>

也没能找到现有氧化数体系以外的，通用的氧化数体系。因此，可以把氧化数看作是在化合物中元素的表观电荷，看做一种有化学意义的，并且便于配平的分配给元素的数字：-）。<sup>11</sup>

### 3. 半反应法

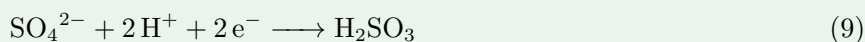
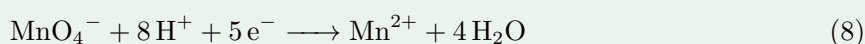
除此之外，还有半反应法，或称离子电子法，适用于酸碱性条件下的氧化还原反应配平。其核心思想是把一个氧化还原反应分成两个半反应，分别配平后再合并：

#### Example 3 基于电子的半反应法

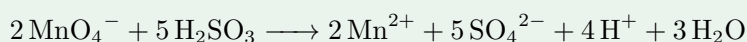
配平



可以分成两个半反应：



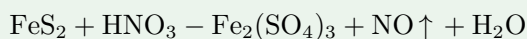
式 (8) × 2 - 式 (9) × 5:



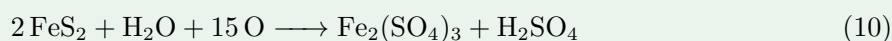
半反应法还有诸多扩展，例如用氧原子代替电子作为桥梁，配平化学方程式：

#### Example 4 基于氧原子的半反应法

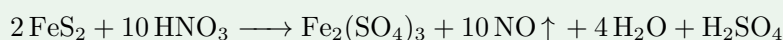
配平



可以分成两个半反应：



式 (10) + 式 (11) × 5:

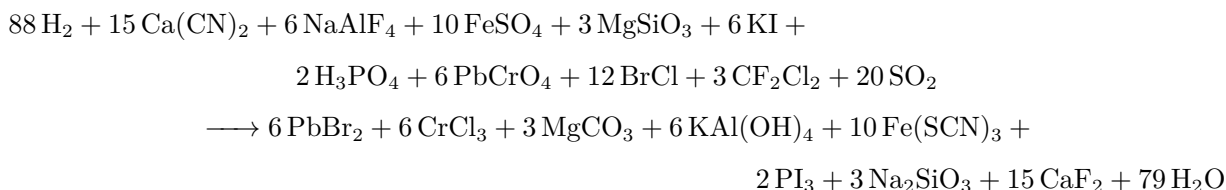


可以肯定，半反应法背后也有着严谨的数学原理。其本质似乎是通过将方程式在最如胶似漆的地方（如电子、氧原子）分解成两个子方程式，然后用观察法来配平。至于具体的数学原理，笔者目前没有（懒得）找到一个清晰的表述，欢迎各位读者来补充：-）。

<sup>11</sup>感谢南开大学赵庆老师对这部分的热情解答！:-)

## 三、高手过招

在最初提出矩阵法配平化学方程式配平的论文里，作者自豪的宣称：



这一硕大无朋的方程式，只有通过矩阵法才能配平出来<sup>[1]</sup>：-o。

后来一位化学老哥并不服气，用 15 步半反应法和一台手持计算器，在几个小时内配平了这个化学方程式<sup>[11]</sup>：-o。论文发表后，另一位化学老哥看到后文章后直呼 *awesome*，并反手用观察法再次配平了这个方程式，用时不到二十分钟，甚至没用计算器；第二次配平时只花了不到十分钟<sup>[5]</sup>。

只能说不愧是上世纪的百家争鸣，这种生机勃勃、万物竞发的景象，犹在眼前。我自己也试着用电脑配平了该方程式：很难想象这么大一坨，居然只有一个唯一解。

## 四、还能再给力一点吗，老师？

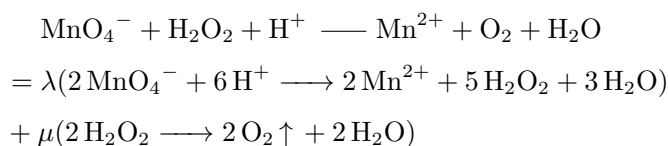
### 1. LU 分解、QR 分解、SVD 分解……

数学里求解零空间的算法，包括但不限于 LU 分解、QR 分解、SVD 分解等。但它们基本上上来就是开方等复杂操作，对于化学方程式配平这种全整数预算而言用处不大。

对化学方程式配平，可能更有用的算法包括纯整数的 Bareiss 算法、Hermite 标准型等。

### 2. 正仿射么半群

矩阵法并不能区分反应物与生成物。如果方程式只有一组解，那情况还好；但如果方程式有多组解，就可能出现：



2024 年，来自北京化工大学的一篇论文<sup>[12]</sup>，指出，为避免负系数，化学方程式配平实际的数学结构，应该是正仿射么半群。而方程式的解，就是仿射么半群所对应的 Hilbert 基。可以说配平配出了新的数学高度。

### 3. 化学方程式解析

计算机配平化学方程式的最大困难，不在于求解线性方程组，而在于如何把化学式转换成元素列表：-o。

从语法上看，化学式涉及到若干层括号嵌套与下标，超越了正则表达式的能力范围，但可以使用上下文无关文法（Context-Free Grammar, CFG）来描述。

现在已经有不少成熟的化学式解析器，例如 [chempy](#)，这里只简单介绍方程式的 BNF 文法表示：

#### BNF 语法规则

```
1  formula    → molecule (DOT [NUMBER] molecule)*
2  molecule   → term+ [charge]
3  charge     → [NUMBER] (PLUS | MINUS)
4  term       → element_unit | group_unit
5  element_unit → ELEMENT [NUMBER]
6  group_unit → LPAREN formula RPAREN [NUMBER]
```

有趣的是，当线性解析化学方程式时，在不加空格的情况下，因为无法区分数字是元素下标还是电荷数目， $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{NH}_4^+$  将必有一个解析错误。因此使用 LL(2) 且包括空格的解析器能够更好地处理化学方程式。

具体实现可参考 [Video-chem-balancer](#)。

## 参考文献

- [1] BLAKLEY G R. Chemical Equation Balancing: A General Method Which Is Quick, Simple, and Has Unexpected Applications[J/OL]. Journal of Chemical Education, 1982, 59(9): 728. DOI: [10.1021/ed059p728](#).
- [2] 人民教育出版社, 课程教材研究所. 义务教育教科书化学九年级上册[M]. 北京: 人民教育出版社.
- [3] AXLER S. Linear Algebra Done Right[M/OL]. Cham: Springer International Publishing, 2024. DOI: [10.1007/978-3-031-41026-0](#).
- [4] TÓTH Z. Balancing Chemical Equations by Inspection[J/OL]. Journal of Chemical Education, 1997, 74(11): 1363. DOI: [10.1021/ed074p1363](#).
- [5] HARJADI W. A Simpler Method of Chemical Reaction Balancing[J/OL]. Journal of Chemical Education, 1986, 63(11): 978. DOI: [10.1021/ed063p978](#).
- [6] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 等. 无机化学上册[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [7] MORRIS K B. The Balancing of Oxidation-Reduction Equations[J/OL]. Journal of Chemical Education, 1938, 15(11): 538. DOI: [10.1021/ed015p538](#).
- [8] 华彤文, 王颖霞, 卞江, 等. 普通化学原理[M]. 第四版. 北京: 北京大学出版社, 2013.
- [9] 张祖德. 无机化学[M]. 第二版. 安徽: 中国科技大学出版社, 2014.
- [10] Oxidation State[J/OL]. 2025. DOI: [doi:10.1351/goldbook.O04365](#).
- [11] SWINEHART D F. More on Chemical Reaction Balancing[J/OL]. Journal of Chemical Education, 1985, 62(1): 55. DOI: [10.1021/ed062p55](#).
- [12] ZHANG Z, ZHANG X, ZHAO Y X, et al. Balancing Chemical Equations: Form the Perspective of Hilbert Basis[Z/OL]. 2024. arXiv: [2410.06023 \[physics\]](#). DOI: [10.48550/arXiv.2410.06023](#).