

Capricho valenciano (II)

Segunda entrega de esta serie de tres, la primera apareció en el volumen 7 número 4 de octubre de 1996, de la página 190 a la 195. En un próximo número se cierra la serie con un conjunto de recomendaciones didácticas para los profesores.

Fundamento matemático del método de balanceo por números de oxidación

*César Rincón y Andoni Garritz**

Abstract

The algebraic method—or solution of the set of equations for matching the number of atoms of each element present in reactants and products—is useful to balance the representation of a chemical reaction—or simply, a “chemical equation”.

Applying the “oxidation number” method—Nox method in so far—a relation additional to the atom-balance equations can be attained, which—it will be shown here—it is always a linear combination of them, so it is redundant from the mathematical point of view. Nevertheless, when the Nox method is used judiciously—by means of a wise selection of “oxidation numbers”, not necessarily those derived from the chemistry standards, but any set consistent with the “zero sum” rule for each participating compound (Garritz and Rincon, 1996) and the “zero global change of oxidation numbers” is written—it helps to obtain a simple relation which involves a few key coefficients from which the rest of them can be thoroughly achieved.

Thus, the Nox method is an intelligent shortcut to solve the algebra of the chemical equation balancing problem. But how does it work? What is its mathematical foundation? The objectives of this second article of the series are to adequately answer these questions and to show many examples to make evident that the Nox method fulfills the characteristics mentioned above.

Resumen

Para ajustar los coeficientes de la representación de una reacción química —en lo sucesivo “ecuación química”—basta emplear métodos algebraicos basados en las ecuaciones de

balance del número de átomos de cada elemento en reactivos y productos.

Ahora bien, al aplicar el método de los “números de oxidación” —en adelante, método Nox— lo que se hace en realidad es agregar a las relaciones de balance de átomos, una más que —como se verá— es combinación lineal de éstas y que por ello no aporta información adicional, o sea, que es redundante desde el punto de vista matemático. No obstante, cuando el método Nox se aplica juiciosamente a reacciones sencillas —lo cual implica escoger de manera adecuada números de oxidación, que no necesariamente sean los de la química, pero que respeten la premisa de “suma cero” para cada compuesto que participa (Garritz y Rincón, 1996) y aplicar la regla de “cambio neto nulo en los números de oxidación”, que se describe aquí— se alcanza una ecuación que involucra pocos coeficientes, y que ayuda a obtener un ajuste simple para el resto.

El método Nox es un atajo inteligente para resolver el problema algebraico del balanceo. Ahora bien, ¿por qué funciona? ¿Cuál es su fundamento matemático? En esta segunda entrega de la serie se intenta contestar a estas preguntas y se dan ejemplos que muestran que el método Nox tienen las características mencionadas.

Introducción

Cuando se desea balancear la ecuación que representa a una reacción química, mediante la búsqueda de coeficientes que satisfagan la conservación del número de átomos de cada elemento, se cae inevitablemente en el problema algebraico de resolver un sistema de ecuaciones lineales, que en buena parte de los casos resulta tan sencillo que se encuentran soluciones particulares aun sin tener que recurrir a la escritura misma del sistema. Tal es el caso de las ecuaciones que se balancean por tanteos. Pero lo anterior no siempre es así.

Algunas veces el problema parece tan complicado —mediante los caminos tradicionales— que las reacciones que los originan se han llegado a llamar “reacciones redox con estequiometría confusa” o “reacciones atípicas” (Carrano, 1978; Kolb, 1979). Incluso se han utilizado como tareas especiales que “dan puntos extra a quienes las resuelvan” (Stout, 1995) o aun como retos que aparecen en Internet

* Facultad de Química, UNAM, México, D.F. 04510.

Correo electrónico: andoni@servidor.unam.mx
orta@servidor.unam.mx

Los autores agradecemos al profesor Carlos Velarde por sus sugerencias para la presentación final de este trabajo. Nos disculpamos también por lo extenso del mismo, única manera de eliminar un poco su carácter abstracto en algunos pasajes.

Recibido: 6 de enero de 1997; Aceptado: 8 de febrero de 1997.

(Diamond, 1996), con acotaciones como “ninguno de mis estudiantes de primer curso ha podido balancearlas...” (Stout, 1995), o “son reacciones que ocurren en la naturaleza pero que no pueden balancearse” (Bulpin, 1996).

Para resolver estos problemas se emplean diversos métodos, ya sea el algebraico, el Nox, el del ion-electrón y no falta quien mezcla varios de ellos (Cardinali, 1996). En nuestra opinión, el método algebraico es el más general, ya que elimina todas las “confusiones”, borra las “atipicidades” y contesta de manera adecuada las preguntas referentes a la estequiometría de las reacciones. El uso de cualquiera de las otras técnicas puede verse como una manera de hacer obvias algunas relaciones que están implícitas en el método algebraico y, por ende, constituyen atajos inteligentes que, en general, simplifican los cálculos, pero que no los eliminan, y con frecuencia omiten una parte importante de la información.

Tipos de ecuaciones y cuestiones de notación

Si designamos como $\{A_1, \dots, A_m\}$ al conjunto de los “reactivos” y $\{A_{m+1}, \dots, A_n\}$ al de los “productos”, la ecuación por balancear tiene la siguiente representación:

$$\sum_{i=1}^m x_i A_i - \sum_{i=m+1}^n x_i A_i \quad (1)$$

en donde n es el número total de especies químicas participantes, m de ellas son reactivos y $n - m$ productos.

En este caso decimos que la ene-ada particular de coeficientes

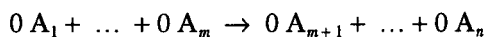
$$\bar{C} = (c_1, \dots, c_m, c_{m+1}, \dots, c_n) \in R^n$$

es una “solución” de (1) si y sólo si satisface los balances en el número de átomos de cada elemento.

El problema consiste en describir explícitamente la colección de todas las soluciones de (1), que denotaremos como S . Es decir: $S = \{\bar{C} \text{ solución de (1)}\}$. Como es fácil de comprobar, S es un espacio vectorial contenido en R^n . En efecto, si \bar{C} y \bar{D} son soluciones particulares, también lo son $(\bar{C} + \bar{D})$ y $(\alpha\bar{C})$, $\forall \alpha \in R$, y por supuesto $\bar{0}$, que es la solución trivial (Kahn, 1967; Herstein, 1989).

Se acostumbra decir que:

- 1) “La ecuación no puede balancearse” o “que no representa una reacción química” en el caso de que $S = \{\bar{0}\}$, es decir, cuando la única forma de satisfacer (1) es la trivial:



- 2) “(1) es una sola reacción” si $S = \{\alpha\bar{C}; \text{ para alguna } \bar{C} \neq \bar{0}\}$; es decir, si S es un espacio vectorial de dimensión uno.

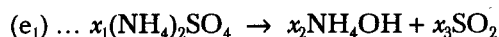
En química se acostumbra escoger la \bar{C} que está formada por números enteros reducidos a su mínima expresión, o \bar{C} básica. Este caso corresponde a tener balanceada a (1) con una única manera de encontrar otras soluciones como múltiplos de la ene-ada básica de coeficientes (lo que equivale a considerar “varias veces la misma reacción”). Y, finalmente,

- 3) “La ecuación (1) tiene h grados de libertad” (h parámetros independientes), si h es mayor que uno y $\dim S = h$. Lo anterior sucede si y sólo si existen en la ecuación h coeficientes —que generalmente corresponden a productos— que pueden escogerse arbitrariamente, y para cada una de estas selecciones existe un único complemento de números que, asignados a los demás coeficientes, balancean la ecuación. En este caso pueden seleccionarse h soluciones básicas —en las que algunas veces no figuran todos los compuestos— de tal forma que sus combinaciones lineales generan todo S , lo que permite suponer que la reacción química original es una mezcla de h reacciones independientes. Vale la pena agregar aquí que la elección de soluciones —y por lo tanto de las “ h reacciones independientes” — no es única.

Ejemplos de cada tipo de ecuación

Daremos un ejemplo de cada una de estas situaciones.

Ejemplo 1



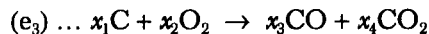
La ecuación sólo admite la solución trivial $x_1 = x_2 = x_3 = 0$, o sea, $\bar{C} = \bar{0} = (0,0,0)$. Conclusión: “La ecuación no puede balancearse” o “no representa una reacción química”.

Ejemplo 2



tiene soluciones del tipo $\bar{C} = \alpha(1,1,1,1)$, por lo que “se trata de una sola reacción” (tiene un grado de libertad).

Ejemplo 3



“La ecuación tiene dos grados de libertad”, pues S es de dimensión 2. Las variables x_3 y x_4 pueden hacerse corresponder a parámetros, o sea, seleccionarse arbitrariamente, y para cada selección, x_1 y x_2 quedan fijos.

$$\text{Entonces: } x_1 = \alpha + \beta$$

$$x_2 = \frac{1}{2} \alpha + \beta$$

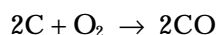
$$x_3 = \alpha$$

$$x_4 = \beta \quad \alpha, \beta \in \mathcal{R}$$

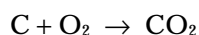
Así, el espacio completo de soluciones es

$$S = (\alpha + \beta, \frac{1}{2}\alpha + \beta, \alpha, \beta).$$

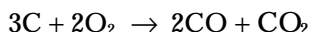
La selección $\alpha = 2, \beta = 0$, produce la solución $\bar{C}_1 = (2, 1, 2, 0)$, que representa la ecuación de combustión incompleta:



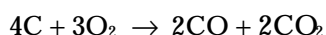
Mientras que si hacemos $\alpha = 0, \beta = 1$, obtenemos $\bar{C}_2 = (1, 1, 0, 1)$ que es la de combustión completa:



Es fácil comprobar que las soluciones de la ecuación completa son combinaciones lineales de \bar{C}_1 y \bar{C}_2 , precisamente $S = \frac{1}{2}\alpha\bar{C}_1 + \beta\bar{C}_2$, y por esto suele decirse que la reacción original es una sobreposición que consiste de estas dos reacciones paralelas o simultáneas. Obviamente, con otra selección de valores para los parámetros, se pueden formar otras soluciones particulares igualmente válidas. Así, por ejemplo, si $\alpha = 2, \beta = 1$, se forma



y si $\alpha = 2, \beta = 2$,



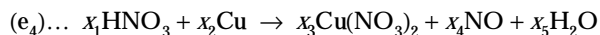
Este par de soluciones también genera a la colección completa, S . Lo mismo sucede con cualquier otro par que satisfaga la condición de que ninguno de los elementos de la pareja sea múltiplo del otro, y esto se debe a que S , como se dijo, es un espacio vectorial de dimensión 2 y, por lo tanto, está generado por cualquier base.

Método algebraico, a través de ejemplos

El presente artículo no trata de ponderar las bondades del método algebraico para balancear ecuaciones, pero el objetivo de descifrar el significado del método de los números de oxidación fuerza a desarrollar un poco la teoría del primero. Por motivos didácticos, no se hace ningún esfuerzo en este apartado por minimizar las manipulaciones aritméticas, pero queremos remarcar que estas simplificaciones siempre son posibles —y deseables— y agregamos que en un buen número de casos reducen el problema a uno totalmente —o casi totalmente— trivial.

Damos primero dos ejemplos de reducción de los sistemas que aparecen en el proceso de encontrar coeficientes estequiométricos:

Ejemplo 4



Se tienen cuatro elementos y cinco compuestos (coeficientes). El sistema de cuatro ecuaciones que representa el balance de átomos, se puede reducir de acuerdo con el esquema siguiente:

- 1) Se escogen todos los elementos involucrados solamente en un reactivo y un producto:

Elemento	Balance de átomos
H:	$x_1 = 2x_5$
Cu:	$x_2 = x_3$

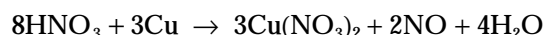
- 2) Con base en las dos ecuaciones anteriores, el número de coeficientes por determinar es ahora de $5 - 2 = 3$, a los que llamaremos a, b y c , escogidos como sigue:
 $a = x_5; b = x_2; c = x_4$, de tal manera que $x_1 = 2a; x_3 = b$.

- 3) Entonces, los balances para N y O quedan:
N: $2a = 2b + c$

$$O: 6a = 6b + c + a, \text{ es decir, } 5a = 6b + c$$

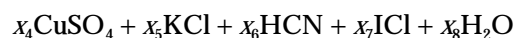
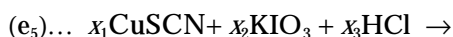
- 4) Restando el balance de N al de O, se obtiene $3a = 4b$, lo que permite definir el parámetro $\alpha \in \mathcal{R}$ de la siguiente forma: $a = 4\alpha; b = 3\alpha$, con lo cual $c = 2\alpha$.

Nótese que las observaciones anteriores son inmediatas y que la solución del sistema es sumamente simple: $S = \alpha (8, 3, 3, 2, 4)$. La ecuación balanceada es:



Ejemplo 5

Vamos ahora a un ejemplo un poco más complicado:



que es una de las ecuaciones propuestas como desafío a los “balanceadores” y que conduce a un sistema de ocho ecuaciones con nueve incógnitas. Sin embargo, consideraciones similares a las previas reducen el problema a otro mucho más sencillo, procediendo como se indica a continuación:

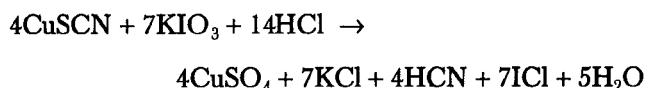
Elemento	Balance de átomos
S, Cu, C, N:	$x_1 = x_4 = x_6$
K, I:	$x_2 = x_5 = x_7$

Se definen a, b, c y d como sigue: $x_1 = x_4 = x_6 = a; x_2 = x_5 = x_7 = b; x_3 = c; x_8 = d$.

El balance correspondiente a los otros tres elementos queda:

Cl:	$c = 2b$
O:	$3b = 4a + d$
H:	$c = a + 2d$

de donde $7a = 4b$ y por lo tanto $a = 4\alpha$; $b = 7\alpha$ y entonces $c = 14\alpha$; $d = 5\alpha$. Haciendo ahora $\alpha = 1$, la ecuación queda finalmente:



Método algebraico y matrices

El método se basa en la ley de “conservación del número de átomos”, que produce una ecuación para cada elemento participante —como ya hemos visto en los ejemplos— al considerar que el número de átomos de cada elemento en los reactivos, menos el que existe en los productos, debe ser cero.

Pensemos en una ecuación química (1) con n coeficientes y k elementos. Si se denomina $s_{i\varepsilon}$ al número de átomos del elemento $\varepsilon = 1, \dots, k$ en la fórmula del compuesto $i = 1, \dots, n$ (o sea, $s_{i\varepsilon}$ es el subíndice del elemento en la fórmula correspondiente), el sistema de k ecuaciones:

$$\sum_{i=1}^m x_i s_{i\varepsilon} - \sum_{j=m+1}^n x_j s_{j\varepsilon} = 0, \quad \forall \varepsilon = 1, \dots, k \quad (2)$$

es el del balance completo del número de átomos. La tarea del método algebraico consiste en encontrar al conjunto de x_i que satisface este sistema.

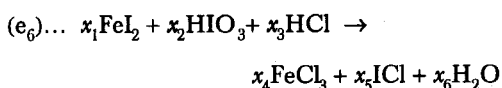
La matriz de coeficientes¹

La expresión (2) es un sistema homogéneo de k ecuaciones lineales (una por cada elemento) con n incógnitas (una por cada compuesto), que se puede representar por la matriz $\mathbf{M} = (a_{ij})$ de sus coeficientes. Cada solución del sistema proporciona una colección ordenada \bar{C} de n números que balancean la ecuación original. Como ya se observó, el conjunto S de todas las soluciones es un espacio vectorial (subespacio de R^n) cuya dimensión es $h = n - r$, en donde r es el rango de la matriz.

Para minimizar la abstracción, vayamos nuevamente a un ejemplo.

Ejemplo 6

Si la ecuación (1) fuera



la matriz que representa al sistema (2) es:

	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6
Fe	1	0	0	-1	0	0
H	0	1	1	0	0	-2
Cl	0	0	1	-3	-1	0
I	2	1	0	0	-1	0
O	0	3	0	0	0	-1

en la que sólo se consideran los coeficientes de las incógnitas (se suprime el término independiente que es cero). Por ejemplo, la ecuación correspondiente al yodo es: $2x_1 + x_2 - x_5 = 0$, que produjo el renglón (2, 1, 0, 0, -1, 0) en \mathbf{M} .

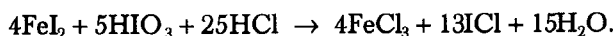
Se sabe que toda matriz puede llevarse a su forma hermítica normal por medio de operaciones elementales en los renglones, y que dichas operaciones no alteran su rango ni al conjunto de soluciones. En este caso (\mathbf{M}) se transforma en:

$$\mathbf{M}_{\text{HN}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -4/15 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1/3 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -5/3 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -4/15 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -13/15 \end{pmatrix}$$

que equivale al sistema:

$$\begin{aligned} x_1 &= 4/15\alpha \\ x_2 &= 1/3\alpha \\ x_3 &= 5/3\alpha \\ x_4 &= 4/15\alpha \\ x_5 &= 13/15\alpha \\ x_6 &= \alpha, \text{ con } \alpha \in R, \end{aligned}$$

información que muestra que S es una familia de un solo parámetro. Se trata de “una única reacción” cuya solución general es $\bar{C} = \alpha(4/15, 1/3, 5/3, 4/15, 13/15, 1)$. Haciendo $\alpha = 15$ se obtiene la solución particular $\bar{C} = (4, 5, 25, 4, 13, 15)$ que corresponde al balanceo usual.



El método de los números de oxidación.

Un caso específico

Emplearemos el método de los números de oxidación para el mismo caso anterior, (e_6). La idea es asignar a cada elemento en cada compuesto un número entero, arbitrario en principio (Garritz y Rincon; 1996), con la única restricción

¹ En adelante, supondremos conocidos los elementos de álgebra lineal (Kahn, 1967; Herstein, 1989) que se requieren para aplicar el método algebraico.

de que la suma de estos números para los elementos de cada especie química sea cero.²

Es conveniente que los números de oxidación se escojan de tal forma que las asignaciones en reactivos y productos difieran sólo en dos elementos. Si en este caso dichos elementos son Fe y Cl, y asignamos constantes los de O e H como los tradicionales 2- y 1+, tenemos las siguientes consecuencias de la ley de suma cero:

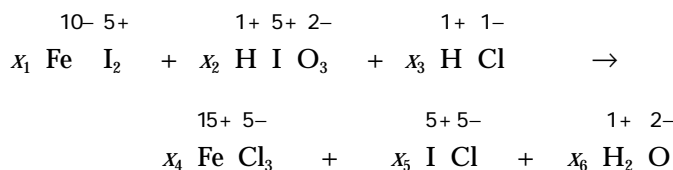
$$N_{3,Cl} = 1- \text{ (en el HCl);}$$

$$N_{2,I} = 5+ \text{ (en HIO}_3\text{);}$$

El 5+ vuelto a colocar al iodo del ICl obliga a que $N_{5,Cl} = 5-$.

El hierro queda forzado a tener $N_{1,Fe} = 10-$ (en el FeI_2) y $N_{4,Fe} = 15+$ (en el $FeCl_3$), ya que decidimos, también arbitrariamente, que $N_{4,Cl}$ permanezca igual al de $N_{5,Cl}$.

El conjunto completo de números de oxidación queda como sigue (el lector puede verificar que para cada compuesto la suma es cero):



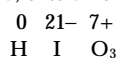
La regla de suma cero induce un nuevo concepto: el “cambio neto nulo en los números de oxidación” –o “CNNNox”. Para hacer evidente lo anterior, escribamos, compuesto por compuesto, la diferencia global de Nox entre reactivos y productos, incluidos los coeficientes de la ecuación química, con la hipótesis esencial de que estos coeficientes corresponden a una ecuación balanceada y que, por lo tanto, satisfacen las condiciones impuestas por el balance del número de átomos, como se aprecia muy evidentemente en los tres elementos cuyos números de oxidación no cambian:

² Así por ejemplo, si $A_I = HIO_3$, la asignación “usual” de la química sería:

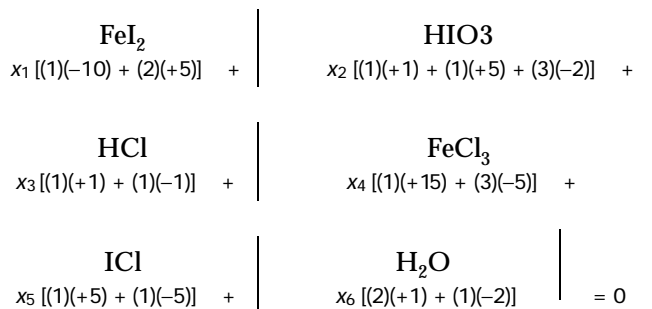
$$N_O = 2-; N_I = 5+; N_H = 1+, \text{ o sea } \begin{array}{ccc} 1+ & 5+ & 2- \\ H & I & O_3 \end{array}$$

y la regla de suma se satisface: $\sum_{\epsilon} s_{\epsilon} N_{I\epsilon} = 1(+1) + 1(+5) + 3(-2) = 0$

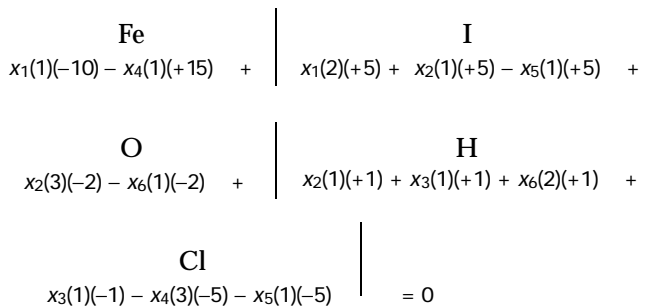
Otra, enteramente plausible, es: $N_O = 7+; N_I = 21-; N_H = 0$, es decir



cuya regla de suma cumple: $\sum_{\epsilon} s_{\epsilon} N_{\epsilon} = 1(0) + 1(-21) + 3(+7) = 0$



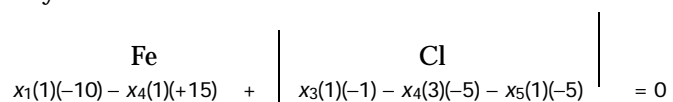
Por construcción de los Nox en cada compuesto, las sumas entre paréntesis cuadrados son cero, y se ha logrado construir una ecuación en la que la suma total de los Nox de todos los elementos que participan en los reactivos menos aquella de los Nox de los elementos en los productos vale cero. Inmediatamente se presenta esta misma ecuación, ordenada ahora por elementos:



Reiteramos que, para los tres elementos cuyos números de oxidación no cambian, tenemos términos que son múltiplos de su propia ecuación de balance de átomos, las cuales deben ser cero:

$$\begin{array}{l} I: \quad +5 (2x_1 + x_2 - x_5) = 0, \text{ ya que entre paréntesis} \\ \quad \quad \quad \text{tenemos el balance de yodos;} \\ O: \quad -2 (3x_2 - x_6) = 0, \text{ por balance de oxígenos; y} \\ H: \quad +1 (x_2 + x_3 + 2x_6) = 0, \text{ por balance de hidrógenos.} \end{array}$$

Lo que nos resta en el “CNNNox” son los términos de Fe y Cl:



Definamos cada término como una diferencia en los números de oxidación:

$$\Delta N_{Fe} = x_1 (1)(-10) - x_4 (1)(+15)$$

$$\Delta N_{Cl} = x_3 (1)(-1) - x_4 (3)(-5) - x_5 (1)(-5)$$

La relación CNNNox se reduce entonces a $\Delta N_{\text{Fe}} + \Delta N_{\text{Cl}} = 0$. Ahora bien, falta considerar las ecuaciones de balance de átomos para ambos elementos:

$$\text{Fe: } x_1 = x_4;$$

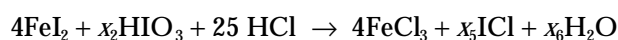
$$\text{Cl: } x_3 = 3x_4 + x_5$$

de donde se puede obtener fácilmente una simplificación para las deltas:

$$\Delta N_{\text{Fe}} = -25x_1$$

$$\Delta N_{\text{Cl}} = +4x_3$$

El CNNNox conduce, finalmente, a la expresión $-25x_1 + 4x_3 = 0$, por lo que basta escoger $x_1 = 4\alpha$, $x_3 = 25\alpha$, y con $\alpha = 1$, tenemos $x_1 = x_4 = 4$, $x_3 = 25$. El balanceo, hasta este momento, ha aportado la siguiente información:



El resto de los coeficientes se puede obtener por simples tanteos (balances de átomos):

$$x_5 = 13 \text{ (por balance de cloro);}$$

$$x_2 = 5 \text{ (por balance de yodo); y}$$

$$x_6 = 15 \text{ (por balance de hidrógeno).}$$

Se ha vuelto a alcanzar el resultado (3), pero ahora por el método Nox.

Relación entre el método algebraico y el Nox

Los tres ejemplos subsiguientes nos conducen a una relación insospechada entre el método algebraico y el Nox.

Uno

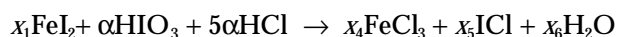
Obsérvese una curiosidad: si en la matriz **M** del método algebraico se hubiera tomado cinco veces el tercer renglón más dos veces el quinto, menos quince veces el primero, una vez el segundo y cinco veces el cuarto, se hubiera obtenido el vector $(-25, 0, +4, 0, 0, 0)$, que dice precisamente: $-25x_1 + 4x_3 = 0$, relación de CNNNox que originó todo el balance en el método Nox. Es muy poco probable que –sin la inteligente ayuda de los números de oxidación– algún notable “balanceador” hubiera atinado en plantear *a priori* esa dichosa combinación lineal de renglones que satisface:

$\Delta N_{\text{Fe}} + \Delta N_{\text{Cl}} = (-15R_1 - R_2 + 5R_3 - 5R_4 + 2R_5)$ y que involucra sólo a dos de los seis coeficientes.

Dos

Por supuesto, cualquier otra combinación lineal perspicaz de los renglones de **M** hubiera funcionado bien. Considérese como un segundo caso la combinación conveniente de

renglones, un poco más trivial de obtener: $(-R_2 + 2R_5)$ que lleva a que $5x_2 - x_3 = 0$ y que, por lo tanto, permite fijar esos coeficientes: $x_2 = \alpha$; $x_3 = 5\alpha$;



de donde se deriva:

$$x_6 = 3\alpha \text{ (por balance de hidrógeno o de oxígeno).}$$

$$x_5 = 2x_1 + \alpha \text{ (por balance de yodo); y}$$

$$x_3 = -3x_4 + 5\alpha \text{ (por balance de cloro).}$$

De éstas dos últimas,

$$2x_1 + 3x_4 = 4\alpha, \text{ que unida a}$$

$$x_1 = x_4 \text{ (el balance de hierro);}$$

conduce finalmente a:

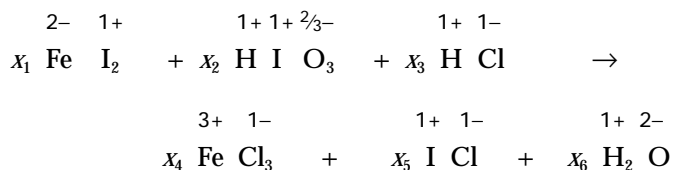
$$x_1 = x_4 = \frac{4}{5}\alpha; \text{ y } x_5 = \frac{13}{5}\alpha.$$

La elección $\alpha = 5$ conduce nuevamente al balanceo correcto.

Tres

Para aburrir, considérese ahora una tercera variante del mismo ejemplo, la combinación lineal $9R_1 + 3R_2 - 3R_3 + 3R_4 - 2R_5$, que dice que $15x_1 - 4x_6 = 0$. Los balances de átomos nos llevan asimismo a la solución.

En esta tercera variante, resulta que la relación $15x_1 - 4x_6 = 0$ es la que se obtiene por el método Nox forzando a que los únicos elementos cuyos números de oxidación cambien sean Fe y O, con las siguientes elecciones de los Nox:



Ahora debe cumplirse que $\Delta N_{\text{Fe}} + \Delta N_{\text{O}} = 0$, o sea

$$x_1(1)(-2) - x_4(1)(+3) + \left| \begin{array}{c} \text{O} \\ x_2(3)(-2/3) - x_6(1)(-2) \end{array} \right| = 0$$

y al aprovechar los balances $x_1 = x_4$ (del hierro) y $3x_2 = x_6$ (del oxígeno), el CNNNox resulta $-5x_1 + \frac{4}{3}x_6 = 0$, o sea, la búsqueda $15x_1 - 4x_6 = 0$.

El método Nox. Lo que puede y lo que no

Parece ser –lo cual habrá que demostrar– que la aplicación del método Nox para balancear, siempre conduce a una combinación lineal de las ecuaciones del balance de áto-

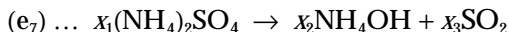
mos (2). Además, cuando se aplica en los casos en que existe una sola reacción —y sólo se escogen dos elementos que cambien su Nox— proporciona un atajo que simplifica los cálculos.

Desafortunadamente, cuando se trata de un sistema de reacciones paralelas, la ventaja desaparece y el método algebraico es insustituible, por lo menos para separar las dos o más reacciones “sobrepuestas”. Además, en los casos de ecuaciones que no pueden balancearse, el método Nox genera relaciones obviamente inútiles, que no muestran de manera explícita la imposibilidad de tal balance.

Antes de pasar a formalizar la relación entre los dos métodos, y como ilustración de estos últimos comentarios, resulta interesante considerar los siguientes ejemplos:

Ejemplo 7

Supóngase que se desea balancear la ecuación



El sistema que representa al balance de átomos de los elementos es:

	x_1	x_2	x_3
S	1	0	-1
N	2	-1	0
H	8	-5	0
O	4	-1	-2

que conduce a la matriz:

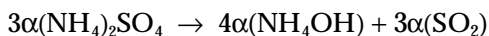
$$\mathbf{M}_{\text{HN}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

que muestra que el problema tiene solución única, que, como en todos los casos similares, es la trivial: $x_1 = x_2 = x_3 = 0$. Por ello, según se convino, la ecuación no puede balancearse. Ignoremos por lo pronto esta observación, y apliquemos el método de los números de oxidación, suponiendo que los únicos elementos involucrados en el cambio son S y N, y que escogemos $N_{\text{S}} = N_{\text{N}} = 0$.

Si para los otros dos elementos tomamos sus números usuales, entonces $N_{2,\text{N}}$ y $N_{3,\text{S}}$ se pueden calcular fácilmente como: $N_{3,\text{S}} = 4+$ y $N_{2,\text{N}} = 3-$, por lo que el CNNox queda de la manera siguiente:

$$\Delta N_{\text{S}} + \Delta N_{\text{N}} = [x_1(1)(0) - x_3(1)(4)] + [x_1(2)(0) - x_2(1)(-3)] = -4x_3 + 3x_2 = 0$$

y por lo tanto: $x_2 = 4\alpha$, $x_3 = 3\alpha$, $\alpha \in \mathbb{R}$; y como el balance de átomos de azufre dice que $x_1 = x_3$, la ecuación final será:

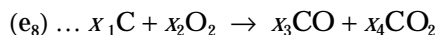


Ahora bien: el balance del hidrógeno produce la relación $24\alpha = 20\alpha$ y el del oxígeno: $12\alpha = 10\alpha$, lo cual implica $\alpha = 0$, valor que anula a todos los coeficientes y que nos repite que la única solución posible es la trivial.

Nótese que la ecuación $3x_2 - 4x_3 = 0$ corresponde al vector (0, 3, -4), que se obtiene como combinación de los renglones de la matriz \mathbf{M} : $2R_1 + R_2 - R_3 + R_4$. Dicha relación de CNNox nada dice, por sí sola, acerca de la insolubilidad del problema.

Siguen ahora tres ejemplos de reacciones que bien pueden considerarse como “casos patológicos”, según los métodos tradicionales.

Ejemplo 8



En este caso asignamos los números de oxidación usuales, y obtenemos:

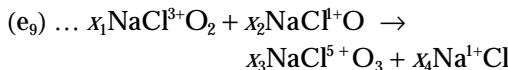
$$\Delta N_{\text{O}} = x_2(2)(0) - x_3(1)(-2) - x_4(2)(-2) = 2x_3 + 4x_4,$$

$$\Delta N_{\text{C}} = x_1(1)(0) - x_3(1)(2) - x_4(1)(4) = -2x_3 - 4x_4$$

por lo tanto el CNNox ¡dice: $0 = 0!$

Nótese que este resultado (nula información) se obtiene independientemente de los números de oxidación que quieran asignarse para los elementos.

Ejemplo 9



Se han seleccionado nuevamente los Nox de la química, y el único elemento cuyos números de oxidación cambian es el cloro, por lo que:

$$0 = \Delta N_{\text{Cl}} = x_1(1)(3) + x_2(1)(1) - x_3(1)(5) - x_4(1)(-1)$$

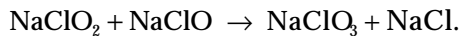
es decir $3x_1 + x_2 - 5x_3 + x_4 = 0$ ¿y...? ¡vaya ayuda!

Quizá podría pensarse, numerando los cloros, que un primer cloro, Cl^{3+} en el NaClO_2 , se oxida a Cl^{5+} en el NaClO_3 , y que un segundo cloro, Cl^{1+} del NaClO , se reduce a Cl^{-} en NaCl . El balance de átomos para los cloros así numerados dice que $x_1 = x_3$ y que $x_2 = x_4$, con lo que:

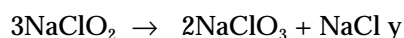
$$\Delta N_{\text{Cl}(1)} = x_1(1)(3) - x_3(1)(5) = -2x_1$$

$$\Delta N_{\text{Cl}(2)} = x_2(1)(1) - x_4(1)(-1) = 2x_2$$

por lo tanto $0 = -2x_1 + 2x_2$, de donde $x_1 = x_2 = \alpha$, y entonces $(\alpha, \alpha, \alpha, \alpha)$ es un vector de coeficientes que balancea la reacción. Si por ejemplo $\alpha = 1$, sólo se obtiene:



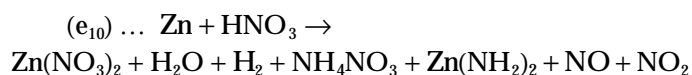
¿Y dónde quedan otras soluciones como $9\text{NaClO}_2 + 3\text{NaClO} \rightarrow 7\text{NaClO}_3 + 5\text{NaCl}$? ¿Y el resto del infinito número de soluciones esencialmente diferentes? ¿Dónde está la información que dice que las reacciones más simples de dismutación



son de tomarse en cuenta?

Aquí ni el método del ion-electrón da información precisa, y agregamos que en opinión de algunos autores, estas semirreacciones suelen resultar tan arbitrarias como las asignaciones de números de oxidación (Carrano, 1976).

Ejemplo 10



En México diríamos “¡chin, eso no es química! ¡Cuatro elementos y nueve coeficientes! Pero veremos que el problema se puede abordar de inmediato con la ayuda del método algebraico. Las matrices \mathbf{M} y \mathbf{M}_{HN} son:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & -2 & -4 & -4 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 0 & -2 & -2 & -1 & -1 \\ 0 & 3 & -6 & -1 & 0 & -3 & 0 & -1 & -2 \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M}_{\text{HN}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & -4 & -8 & -3/2 & -1/2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & -10 & -16 & -4 & -2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -4 & -7 & -3/2 & -1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -3 & -6 & -2 & -1 \end{pmatrix}$$

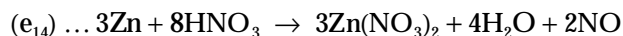
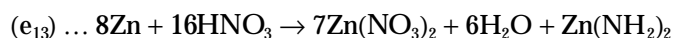
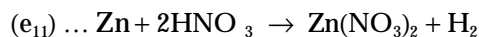
Podemos escoger cinco parámetros que corresponden a coeficientes de los productos 5 a 9, y obtener las soluciones:

$$\begin{aligned} x_1 &= \alpha_1 + 4\alpha_2 + 8\alpha_3 + 3/2\alpha_4 + 1/2\alpha_5 \\ x_2 &= 2\alpha_1 + 10\alpha_2 + 16\alpha_3 + 4\alpha_4 + 2\alpha_5 \\ x_3 &= \alpha_1 + 4\alpha_2 + 7\alpha_3 + 3/2\alpha_4 + 1/2\alpha_5 \\ x_4 &= 3\alpha_2 + 6\alpha_4 + 2\alpha_4 + \alpha_5 \\ x_5 &= \alpha_1 \\ x_6 &= \alpha_2 \\ x_7 &= \alpha_3 \\ x_8 &= \alpha_4 \\ x_9 &= \alpha_5 \end{aligned}$$

De esta manera, el espacio de soluciones S puede verse como:

$$\bar{\mathbf{C}} = \alpha_1 \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_2 \begin{pmatrix} 4 \\ 10 \\ 4 \\ 3 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_3 \begin{pmatrix} 3 \\ 16 \\ 7 \\ 6 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_4 \begin{pmatrix} 3 \\ 8 \\ 3 \\ 4 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix} + \alpha_5 \begin{pmatrix} 1 \\ 4 \\ 1 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}$$

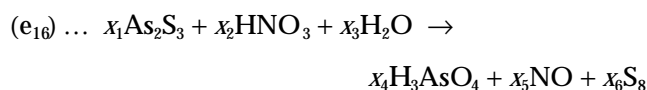
Lo que revela que la ecuación química original (e_{10}) resulta de la sobreposición de las siguientes cinco reacciones (si la manipulación matemática corresponde o no a la realidad química, eso es otra cosa):



Evidentemente, hay manera de expresar la solución S a partir de otras cinco bases diferentes, en cuyo caso aparecerían otras cinco reacciones básicas diferentes a las mostradas.

De vuelta al método Nox

Hasta este momento hemos mostrado que las relaciones con las que culmina la regla CNNNox, son combinaciones lineales de los renglones de la matriz de coeficientes, \mathbf{M} . Dicha matriz puede ser llevada a la forma hermítica normal \mathbf{M}_{HN} , por medio de operaciones elementales en los renglones de la matriz original, y como tales operaciones –repetimos– no alteran al espacio generado, toda combinación lineal de los renglones de \mathbf{M}_{HN} es también combinación lineal de los renglones de \mathbf{M} . Finalizamos esta colección de ejemplos considerando la ecuación siguiente –que ya ha sido ampliamente discutida (Bulpin, 1996; Garritz, 1996)– pero que agregamos para ejemplificar la observación anterior:



Como referencia, se introduce el balance de átomos, que genera la siguiente matriz:

$$M = \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 & 0 & -8 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 3 & 1 & -4 & -1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & -3 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

y llamamos R_i , $i = 1, \dots, 5$, a cada uno de sus renglones. M se transforma en:

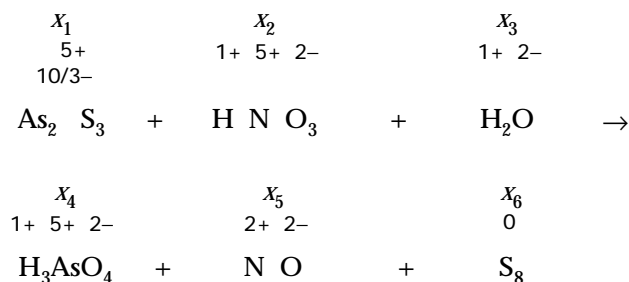
$$M_{HN} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -8/3 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 80/9 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -32/9 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -16/3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -80/3 \end{pmatrix}$$

y produce la solución α (24, 80, 32, 48, 80, 9), $\alpha \in R$.

Si $\alpha = 1$, la ecuación balanceada queda:



Con el método de los números de oxidación y bajo el supuesto de que los únicos elementos que cambian Nox son S y N, la selección común, $N_O = 2-$, $N_H = 1+$, obliga a asignar los siguientes números de oxidación:



de donde se obtiene el siguiente CNNNox, que en el paso final aprovecha el balance de nitrógeno, $x_2 = x_5$:

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta N_N + \Delta N_S \\ &= [x_2(1)(5) - x_5(1)(2)] + [x_1(3)(-10/3) - x_6(8)(0)] \\ &= 3x_2 - 10x_1 \end{aligned}$$

Vemos que se produce el vector $R = (10, -3, 0, 0, 0, 0)$. Obsérvese ahora que es una combinación lineal, $R = 2R_2 - 2R_3 + 5R_4 + R_5$, de los renglones de la matriz original, M . Y que, en la matriz hermítica normal, M_{HN} , puede obtenerse también el mismo vector, pero con la combinación simple: $R = 3R_2 - 10R_1$.

El método Nox. Formalización

Recalcamos que este método asigna a cada elemento $\varepsilon = 1, \dots, k$, en cada compuesto $i = 1, \dots, n$ de la ecuación química un "número de oxidación", $N_{i\varepsilon}$, que no tiene que conservarse de compuesto a compuesto, que puede ser totalmente arbitrario y que sólo está sujeto a la condición básica de que,

$$\sum_{\varepsilon} S_{i\varepsilon} N_{i\varepsilon} = 0$$

en cada especie química, sea reactivo o producto.

Dada esta manera de seleccionar los Nox, se satisface el "cambio neto nulo en los números de oxidación", o sea, que "la suma total de los cambios en los números de oxidación de todos los elementos debe ser cero". Al aplicar el CNNNox se encuentra una relación simple entre los coeficientes de la ecuación original que es la base del método Nox. Como se ha visto en los ejemplos, esta nueva regla CNNNox puede escribirse de la siguiente manera, en donde, de una vez se ha definido $\Delta N_{i\varepsilon}$, el cambio neto en el número de oxidación del elemento ε :

$$\text{CNNNox} \quad \sum_{\varepsilon} \left(\sum_{i=1}^m S_{i\varepsilon} N_{i\varepsilon} x_i - \sum_{i=m+1}^n S_{i\varepsilon} N_{i\varepsilon} x_i \right) = \sum_{\varepsilon} \Delta N_{i\varepsilon} = 0 \quad (3)$$

La ecuación (3) puede simplificarse un poco al invertir el orden de las sumas y con el uso de la definición:

$$\delta_i \begin{cases} 1 & \text{si } i > m \text{ (productos)} \\ 0 & \text{si } i \leq m \text{ (reactivos)} \end{cases} \quad \sum_{i=1}^n \left(\sum_{\varepsilon} (-1)^{\delta_i} S_{i\varepsilon} N_{i\varepsilon} \right) x_i = 0 \quad (4)$$

Es importante remarcar aquí que esta relación es una combinación lineal de los coeficientes de la ecuación química, a la que llamaremos (ρ):

$$(\rho) \quad a_1 x_1 + \dots + a_n x_n = 0 \quad (5)$$

donde

$$a_i = \sum_{\varepsilon} (-1)^{\delta_i} S_{i\varepsilon} N_{i\varepsilon} \quad (6)$$

Los ejemplos en los que hemos empleado el método Nox, (e_6) y (e_{16}), podrán verse ahora como casos particulares del resultado más general, que se enuncia:

Teorema

Sea (1) la ecuación que representa una ecuación química. Entonces, toda relación lineal entre sus coeficientes, que respete el balance de átomos, es una combinación lineal de las ecuaciones representadas por los renglones de la matriz que genera el mismo balance de átomos.

Demostraremos el teorema para el caso en que las relaciones a que se refiere sean del tipo Nox –ecuación (5), que obviamente son lineales– y con independencia de lo arbitrario que estos números puedan haber sido.

Demostración

Sea

$$(1) \dots x_1 A_1 + \dots + x_m A_m \rightarrow x_{m+1} A_{m+1} + \dots + x_n A_n$$

una ecuación química cualquiera. Sean $M \in M[k \times n; R]$ la matriz de los coeficientes que corresponde al balance de átomos de (1) y $M_{HN} \in M[r \times n; R]$ la que se obtiene a partir de M , reduciéndola a su forma hermitica normal:

$$M_{HN} = \left(\begin{array}{c|cccccc} & x_1 & \dots & x_r & x_{r+1} & \dots & x_n \\ \hline \varepsilon_1 & 1 & 0 & 0 & -u_{1,r+1} & \dots & -u_{1,n} \\ \dots & 0 & \dots & 0 & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_r & 0 & 0 & 1 & -u_{r,r+1} & \dots & -u_{r,n} \end{array} \right)$$

Se denota como $\bar{R}_i, i = 1, \dots, r$ a cada uno de sus renglones. Así, $\supset i, i = 1, \dots, r, \bar{R}_i = (0, \dots, 1, \dots, 0, -u_{i,r+1}, \dots, -u_{in})$ representa la ecuación:

$$x_i - u_{i,r+1} x_{r+1} - \dots - u_{in} x_n = 0$$

La matriz M_{HN} asegura que S es una familia con $h = n - r$ parámetros (que en este caso corresponden a las incógnitas x_{r+1}, \dots, x_n) y, de la ecuación anterior, tenemos que $\supset i, i = 1, \dots, r,$

$$x_i = \sum_{j=1}^h u_{ij} \alpha_j, \quad \alpha_j \in R, j=1, \dots, h \tag{7}$$

La relación (5), obtenida por la aplicación del método Nox se puede transformar en otra equivalente:

$$(\rho') \quad c_1 x_1 + \dots + c_r x_r = 0 \tag{8}$$

mediante la sustitución en (5) de las incógnitas $x_{r+i}, i = 1, \dots, h$ que tengan coeficientes distintos de cero, en términos de las primeras r , tomadas de (7), utilizando las ecuaciones pertinentes, entre las que se obtienen del balance de átomos.³

Utilizando las ecuaciones (7), escribimos:

³ La forma de la matriz M_{HN} y la regla de Cramer garantizan que esto siempre es posible. Si, por ejemplo, la ecuación fuera:



–en donde los coeficientes que corresponden a los parámetros son x_5 y x_6 – y (p) fuera

$$(p) \dots -5x_1 + 12x_3 + 2x_5 + 4x_6 = 0,$$

$$0 = \sum_{i=1}^r c_i x_i = \sum_{i=1}^r c_i \left(\sum_{j=1}^h u_{ij} \alpha_j \right), \quad \alpha_j \in R, j = 1, \dots, h$$

Se desarrolla ahora esta doble suma “por renglones”, con lo que, reagrupándola por columnas, se obtiene la identidad:

$$0 = \sum_{i=1}^r c_i \left(\sum_{j=1}^h u_{ij} \alpha_j \right) = \sum_{j=1}^h \alpha_j \left(\sum_{i=1}^r c_i u_{ij} \right)$$

Esta última relación vale para todo conjunto ordenado $(\alpha_1, \dots, \alpha_h) \in R^h$ de parámetros, y por lo tanto, tomando sucesivamente las colecciones $(1, 0, \dots, 0), (0, 1, \dots, 0), \dots, (0, 0, \dots, 1)$ para éstos, podemos concluir que $\supset j, j = 1, \dots, h,$

toda suma $\sum_{i=1}^r c_i u_{ij}$ vale cero.

Regresando a la matriz M_{HN} , notamos que

$$c_1 \bar{R}_1 = (c_1, 0, \dots, 0, -c_1 u_{11}, \dots, -c_1 u_{1h})$$

$$c_2 \bar{R}_2 = (0, c_2, \dots, 0, -c_2 u_{21}, \dots, -c_2 u_{2h})$$

...

$$c_r \bar{R}_r = (0, 0, \dots, c_r, -c_r u_{r1}, \dots, -c_r u_{rh})$$

y sumando cada lado de las igualdades obtenemos que

$$\sum_{i=1}^r c_i \bar{R}_i = \left(c_1, c_2, \dots, c_r, -\sum_{i=1}^r c_i u_{i1}, \dots, -\sum_{i=1}^r c_i u_{ih} \right)$$

que, según se vio en el párrafo anterior, es

$$\sum_{i=1}^r c_i \bar{R}_i = (c_1, c_2, \dots, c_r, 0, \dots, 0),$$

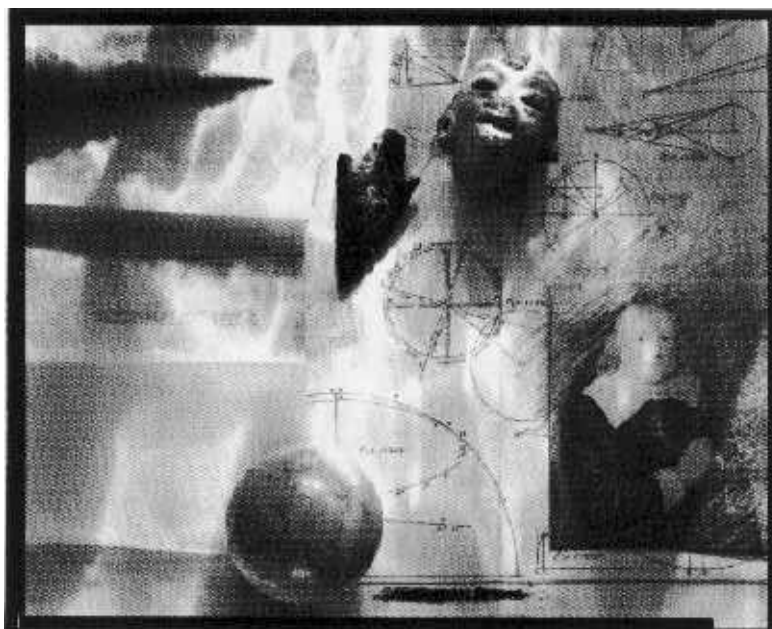
igualdad que prueba que el vector $\bar{R} = (c_1, c_2, \dots, c_r, 0, \dots, 0)$ es combinación lineal de los renglones \bar{R}_i de la matriz M_{HN} , y por lo tanto también de los renglones de M . Finalmente, reinterprestando el vector \bar{R} como ecuación, obtenemos precisamente la relación (p’), lo que demuestra el teorema. Este resultado nos permite contestar la pregunta que motivó el presente artículo:

el balance de nitrógeno dice que $x_1 - 2x_3 - x_5 - x_6 = 0$, y el del oxígeno, $3x_1 - 6x_3 - x_4 - x_5 - 2x_6 = 0$, de donde se concluye que

$$x_5 = -x_1 + 2x_3 + x_4, x_6 = 2x_1 - 4x_3 - x_4, \text{ con lo que (p) se transforma en}$$

$$(p') \dots -x_1 - 2x_4 = 0,$$

en la que, como puede verse, ya no aparecen los coeficientes que corresponden a los parámetros.



¿Cuál es el fundamento matemático del método Nox? Sea $\mathbf{M} = (a_{ij}) \in M(k \times n; R)$ la matriz que representa el balance de átomos (2) de una ecuación química (1), y $S \subset R^n$ el conjunto de sus soluciones.

Entonces $\bar{C} = (c_1 \dots c_m, c_{m+1}, \dots, c_n) \in R^n$ es un elemento de S si y sólo si, para cada renglón $R_i = (a_{i1}, a_{i2}, \dots, a_{in})$ de \mathbf{M} , se cumple que $a_{i1}c_1 + a_{i2}c_2 \dots + a_{in}c_n = 0$. La igualdad anterior se denota como el producto interior $R_i \cdot \bar{C} = 0$ y expresa que R_i y \bar{C} son vectores ortogonales de R^n .

De aquí se concluye que el conjunto S es precisamente el complemento ortogonal del espacio generado por los renglones de \mathbf{M} y en él están exclusivamente los vectores que son ortogonales a cada renglón.

Si llamamos $S_i = \{\bar{C} \in R^n; \bar{C} \perp R_i\}$ $i = 1, \dots, k$ entonces $S = \bigcap S_i$.

Supóngase ahora que $a_1x_1 + \dots + a_nx_n = 0$ es una relación obtenida por el método Nox [con las a_i definidas por (6)] y que, de acuerdo con la convención usada, se identifica con el vector $\bar{R} = (a_1, \dots, a_n)$ del que sabemos, por el teorema, que es una combinación lineal de los renglones R_i de \mathbf{M} .

La condición $a_1x_1 + \dots + a_nx_n = 0$ se satisface cuando $\bar{X} = (x_1, \dots, x_n)$ es un vector ortogonal a \bar{R} y, si denotamos como S_R a la colección de las n -adas que satisfacen la condición $S_R = \{\bar{X} \in R^n; \bar{X} \cdot \bar{R} = 0\}$, entonces resulta inmediato que siendo \bar{R} una combinación lineal de los renglones de \mathbf{M} , todo vector ortogonal a cada uno de ellos —y que por lo tanto está en S — es necesariamente ortogonal a \bar{R} , lo que prueba que S es un subconjunto de S_R .

Ahora bien, el ajuste final de coeficientes se hace tomando en cuenta los balances de átomos —que están explícitos

en \mathbf{M} — y por lo tanto, eliminan de S_R a todo vector que los viole.

El resultado final es que la subcolección de S_R que satisface todas las condiciones de \mathbf{M} , no es otra que S , lo que puede resumirse notando que $S = \bigcap S_i$, y que $S \subset S_R$ y entonces $S \cap S_R = S$, o sea que $S_1 \cap S_2 \cap \dots \cap S_k \cap S_R = S$.

Bibliografía

- Bulpin, J. and Mo, N., Altering the balance, *Educ. Chem.* **33**[5], 123, 1996.
- Cardinali, M.E., Giomini, C. and Marrosu, G., Equations in the balance, *Educ. Chem.* **33**[2], 51-52, 1996.
- Carrano, S.A., Balancing an Atypical Redox Equation, *J. Chem. Educ.*, **55**[3], 382, 1978.
- Diamond, J., Chemistry Department, Linfield College, jimd@calvin.linfield.edu, Balancing Equation Stumper, sent to Chemed-I list, March 6th, 1996.
- Garritz, A., Altering the balance, once more, *Educ. Chem.* (Submitted for publication, 1996).
- Garritz, A. y Rincón, C., Capricho valenciano (I). ¿Tiene alguna interpretación física el método de balanceo por números de oxidación?, *Educ. quím.* **7**[4], 190-195, 1996.
- Herstein, I.N. y Winter, D.J., *Álgebra lineal y teoría de matrices*, Grupo Editorial Iberoamérica, México, 1989.
- Kahn, P.J., *Introduction to linear algebra*, Harper, New York, 1967.
- Kolb, D., More on balancing Redox Equations, *J. Chem. Educ.* **56**[3], 181-184, 1979.
- Stout, R., Redox Challenges. Good Times for Puzzle Fanatics, *J. Chem. Educ.*, **72**[12], 1125, 1995.