

广义单核配合物化学平衡体系的 Coates 信号流程图

张玉镭 谢协忠 孙淑娟

(山东农业大学水利土木工程学院 泰安 271018)

摘 要 提出了广义单核配合物平衡体系的 Coates 信号流程图数学模型。在总结 Coates 信号流程图基本运算法则的基础上,以二元酸及其盐、强酸、强碱相混合的溶液为例,详细说明了化学平衡 Coates 信号流程图模型的建立过程和 Coates 信号流程图运算规则在化学平衡关系式导出中的应用。表明用 Coates 信号流程图能够更系统全面地表示广义单核配合物平衡体系,并且具有直观、明了、应用简便的特点。

关键词 离子平衡 Coates 信号流程图 单核配合物 数学模型

Coates Sign Flow Graph of Chemical Equilibrium System in Broad Sense Mononuclear Complexes

Zhang Yulei, Xie Xiezhong, Sun Sujuan

(College of Hydraulic Civil Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018)

Abstract The mathematical model of coates sign flow graph of chemical equilibrium system in broad sense mononuclear complexes is proposed. On the basis of generalizing basic algorithm of the graph, the solution which is mixed by dicarboxylic acid (or its salts), strong acid and strong base is taken as the example to illustrate the process of creating the flow graph and to deduce chemical equilibrium relationship by using the calculating rule. Our research results show that the flow graph is intuitionistic, clear and simple and can elucidate the equilibrium system of broad sense mononuclear complexes systemically and generally.

Key words Ion equilibrium, Coates sign flow graph, Mononuclear complexes, Mathematical model

信号流程图是一种顶点与弧都具有权的有向图,它用图的结构表示线性方程组中诸变量间关系。从数学观点来讲,信号流程图是线性解方程组的一种方法。由于信号流程图方法直观、灵活、使用简便的特点,在工程系统中、特别是线性系统中得到广泛的应用,成为分析线性系统的一种重要工具。在众多学科领域最常用的是 Coates 信号流程图,其运算规则已通过数学科学严格证明。在化学平衡系统的处理中,同样可用信号流程图表达化学平衡系统中信号流动的过程。建立了化学平衡系统的信号流程图模型后,就可以利用必须获知的部分信息,通过流程图结构所表达的化学平衡浓度间的关系推断整个化学平衡系统的其它信息。

本文中,笔者建立了广义单核配合物平衡体系^[1]的 Coates 信号流程图模型,模型全面表达广义单核配合物的同时平衡系统,为表达和处理这一最重要的化学平衡体系提供一种新的数学方法。

张玉镭 男,40岁,主要从事水化学及水处理技术方面的研究。E-mail: vhyulz@sina.com
2003-01-29 收稿

1 Coates 信号流图及其运算规则

Coates 流图把矩阵用一种有向图来表示, 由于矩阵和线性方程有对应关系, 因此所得到的图可作为对应线性方程组的信号流图。对于许多物理系统来说, 它的输入和输出满足某种代数方程组, 可以根据它的特性直接作出信号流图, 再由信号流图按一定规则写出对应方程组的解。通过信号流图求解方程组的问题, 涉及到流图的运算规则^[2]。

表 1 Coates 信号流图的运算规则

Tab.1 Regulation of Operation on Coates Sign Flow Graph

| 运算 | 简要描述 | 待运算流图 | 运算后流图 |
|--------|--|-------|-------|
| 加法规则 | 两个顶点间 m 个同向边可以用一条与它们同向的边代替, 该边的增益为 m 个同向边的权之和 | | |
| 乘法规则 | 对于 $m+1$ 个顶点若有 m 条边顺向相连, 则可用有向边 (x_0, x_m) 代替, (x_0, x_m) 的增益为有向边的权之乘积 | | |
| 顶点消去法则 | 对于以 x_0 为终点和以 x_0 为始点的两个有向边, 当消去顶点 x_0 时, 由 x_0 关联的这二步通路变为一个有向边, 增益为二步通路上两权的乘积 | | |
| 自环消去法则 | 消去一顶点的自环, 影响该顶点上其它各入向边的权, 也即影响顶点的其它各增益分量 | | |
| 反向法则 | 反向只能以纯源点的顶点可作重新指向的反向顶点 | | |

信号流图中的顶点可按入度和出度分类, 要特别注意的顶点是: 有出度无入度的点, 称为源点; 无出度而有入度的点, 称为汇点; 入度等于 1 而多出度的点。当应用一个 Coates 流图时, 应当首先注意顶点的类型, 然后再分析信号流动的传递通路及其增益。

例如, 可以利用 Coates 流图表示化学平衡中常用物理量之间的关系, 如图 1:

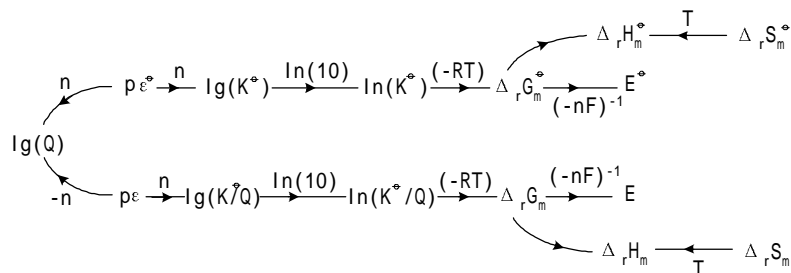


图 1 化学平衡物理化学量之间关系的信号流图

Fig.1 Coates sign flow graph of relation in chemical equilibrium physical chemistry capacity

可以利用信号流图运算规则和物理化学知识, 验证图 1 这个 Coates 信号流图的正确性。如: $\ddot{A}S_m^e$ 和 pe^q 为纯源点, $\ddot{A}S_m$ 和 pe 也为纯源点, 可对纯源点的有向边作重新指向这些顶点的反向运算。对 $pe^q \rightarrow \lg(Q) \leftarrow pe$ 作指向 pe 的操作, 等于把方程式: $\lg(Q) = n pe^q - n pe$ 改写为: $pe = pe^q - \frac{1}{n} \lg(Q)$ 。

在 Coates 流图中, 有源点、汇点和既有输入也有输出的顶点, 这使 Coates 把线性相关的物理量更大范围地关联在一个信号流图中, 因而增强了有向图的表达能力, 更方便用以表达化学平衡复杂体系中的浓度关系。当把化学平衡中的数量关系使用信号流图正确表示之后, 化学平衡的计算问题就转变为信号流图的运算问题了。流图的运算也叫做图的等效变换, 应用信号流图等效变换的关键在于准确掌握并灵活应用 Coates 信号流图的运算规则。

2 二元酸化学平衡信号流图模型

2.1 二元酸与强酸、强碱相混合的离子平衡信号流图与化学平衡浓度关系演算

二元酸与强酸、强碱的同时平衡系统 Coates 信号流图模型如图 2 所示:

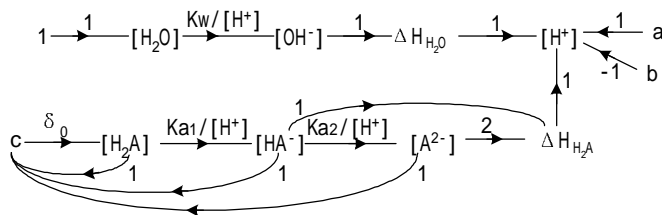
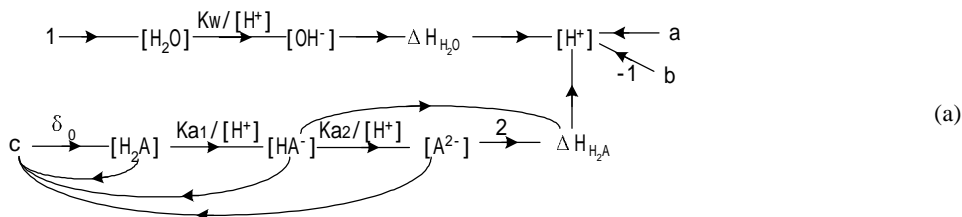


图 2 二元酸水化学平衡系统的信号流图

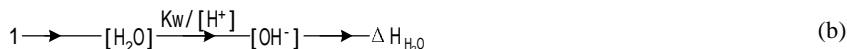
Fig.2 Coates sign flow graph of water chemical equilibrium system of dicarboxylic acid

为简明起见, 权为 1 时, “1” 书写省略。从而上图简略为图(a):



该系统分为两个弱酸二级系统、强酸和强碱, 它们由公用离子 H^+ 而相互耦合形成同时平衡系统。两个弱酸二级系统对公用离子浓度 $[H^+]$ 的贡献分别记为: ΔH_{H_2O} 和 ΔH_{H_2A} 。可以用 Coates 信号流图运算规则导出同时平衡系统的 $[H^+]$ 精确式, 这是计算整个化学平衡系统的关键性表达式。

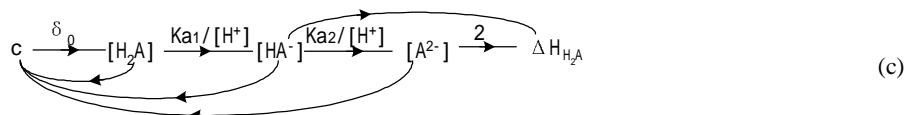
水离解的二级系统, 如图(b):



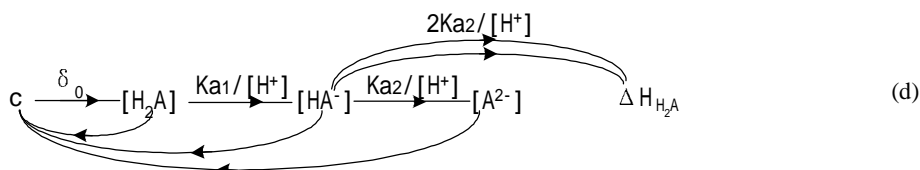
水的活度(本文不计离子强度的影响)为 1, 所以有一顶点权为 1 的通过权为 1 的边指向 $[H_2O]$ 。根据信号流图的乘法运算规则, 由顶点 1 与 $K_w/[H^+]$ 和 1 两个边权相乘, 可得水离解对 H^+ 的贡献:

$$\Delta H_{H_2O} = K_w / [H^+]$$

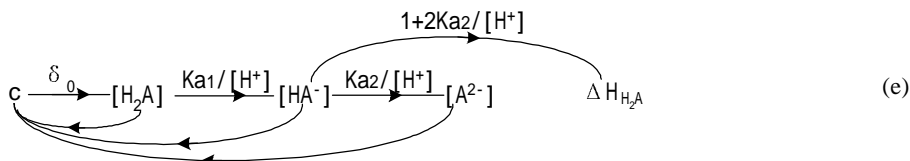
二元酸离解的二级系统, 如图(c):



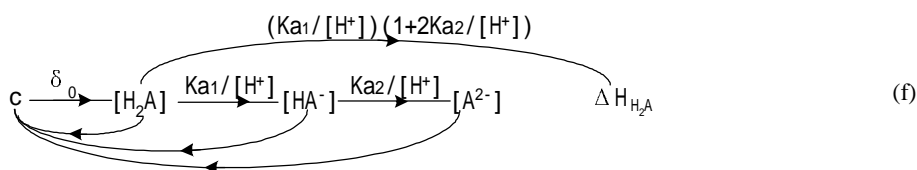
H_2A 对 ΔH_{H_2A} 的增益分别来自通过 HA 和通过 A^{2-} 的两条有向路实现的。一条路是: $[H_2A] \rightarrow [HA^-] \rightarrow \Delta H_{H_2A}$, 另一条为 $[H_2A] \rightarrow [HA^-] \rightarrow [A^{2-}] \rightarrow \Delta H_{H_2A}$ 。按 Coats 图的运算规则, 先将 $[HA^-] \rightarrow [A^{2-}] \rightarrow \Delta H_{H_2A}$ 简化为一条新的 $[HA^-] \rightarrow \Delta H_{H_2A}$ 路, 其边权为 $2K_{a2}/[H^+]$, 流图变为, 如图(d):



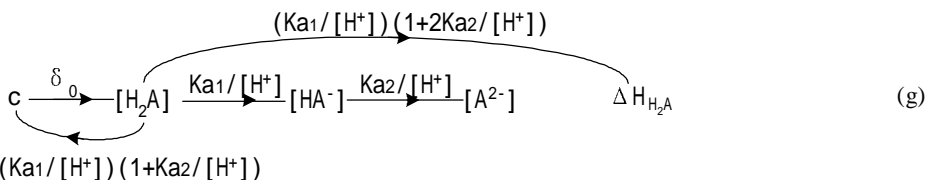
再用加法规则合并: $[HA^-] \rightarrow \Delta H_{H_2A}$ 的边权为 1 和 $2K_{a2}/[H^+]$ 的两条路, 流图变为, 如图(e):



用乘法运算可得 $[H_2A]$ 对 ΔH_{H_2A} 的增益, 流图变为, 如图(f):



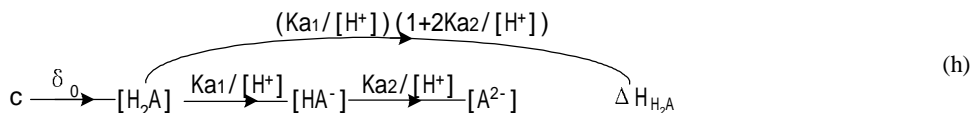
同样, $[H_2A]$ 对 c 的信号增益分别来自三条路: $[H_2A] \rightarrow c$, $[H_2A] \rightarrow [HA^-] \rightarrow c$ 和 $[H_2A] \rightarrow [HA^-] \rightarrow [A^{2-}] \rightarrow c$ 实现的, 合并这三条路后, 结果如图(g):



$[H_2A]$ 和 c 互为唯一的源点, 形成回路, 所以 d_0 的表达式是 $c \leftarrow [H_2A]$ 这一有向边上权的倒数:

$$\delta_0 = 1 / (1 + Ka_1/[H^+](1 + Ka_2/[H^+]))$$

选用 d_0 作为权表示 c 与 H_2A 的关系, 省略 $c \leftarrow [H_2A]$ 有向边, 得如图(h):



c 与 ΔH_{H_2A} 的关系即为浓度为 c 的二元酸离解对同时平衡系统 $[H^+]$ 的增益:

$$\Delta H_{H_2A} = \frac{(Ka_1/[H^+])(1 + 2Ka_2/[H^+])}{1 + (Ka_1/[H^+])(1 + Ka_2/[H^+])} c$$

在同时平衡系统中, 还要考虑溶液中由强酸加入的 H^+ 浓度 a 和由强碱加入的 OH^- 浓度, 溶液中 $[H^+]$ 精确式, 由四个方面的贡献, 如图(i):



可写出 $[H^+]$ 精确式为:

$$[H^+] = a - b + K_w / [H^+] + \frac{(K_{a1} / [H^+]) (1 + 2K_{a2} / [H^+])}{(1 + K_{a1} / [H^+]) (1 + K_{a2} / [H^+])} c$$

已知 a 、 b 、 c 和各浓度平衡常数值, 可以计算出 $[H^+]$ 值 (未计离子强度影响), 由 $[H^+]$ 及 c , 在信号流图中可以找到计算同时平衡系统中其它平衡浓度值的计算途径, 从而完成计算或表达式的书写。

2.2 二元酸及其盐与强酸、强碱相混合的离子平衡信号流图及其平衡关系演算

相对图 2 表达的平衡系统, 更一般的情况为溶液是由二元酸及其两种形式的盐与强酸、强碱相混合而形成的同时平衡系统, 可以用如图 3 所示 Coates 流图表示。与图 2 相比较, 都同样包含了质量平衡方程式、质子平衡方程式和各级离解平衡关系式, 所不同的是, 图 3 所示的同时平衡系统信号流图中的初始物质有三种形式。

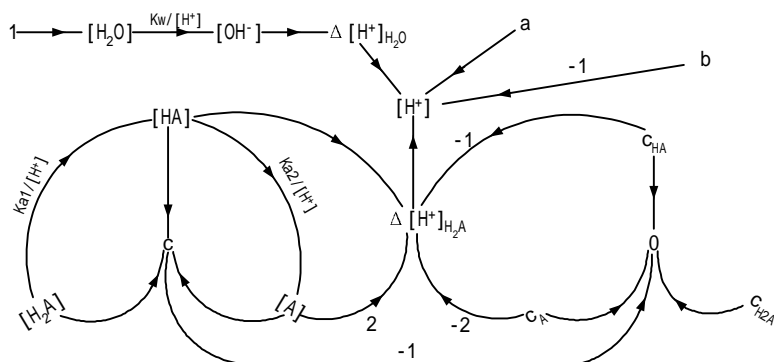


图 3 二元酸及其盐化学平衡系统的信号流图

Fig.3 Coates sign flow graph of water chemical equilibrium system of dicarboxylic acid and its salts

在质量平衡方程式中, $[H_2A]$ 通过三条路对“0”顶点作贡献: $[H_2A] \rightarrow c \rightarrow 0$ 、 $[H_2A] \rightarrow [HA] \rightarrow c \rightarrow 0$ 和 $[H_2A] \rightarrow [HA] \rightarrow [A^{2-}] \rightarrow c \rightarrow 0$, 另外的贡献来自三种形式的初始浓度, 这些贡献之和使顶点的权为零, 即:

$$[H_2A] \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} \left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right) \right) - (c_{H_2A} + c_{HA} + c_A) = 0$$

$$[H_2A] = \frac{(c_{H_2A} + c_{HA} + c_A)}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} \left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right)}$$

对于质子平衡方程式, 可由 $[H^+]$ 的贡献用 3.2 中类似的方法得出:

$$\Delta H_{H_2A} = [H_2A] \frac{K_{a1}}{[H^+]} \left(1 + 2 \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right) - (c_{HA} + 2c_A) = 0$$

再代入 $[H_2A]$ 表示式, 则为:

$$\Delta H_{H_2A} = \frac{c_{H_2A} + c_{HA} + c_A}{1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} (1 + 2 \frac{K_{a2}}{[H^+]})} - (c_{HA} + 2c_A)$$

2.3 广义单核配合物同时平衡系统流图举例

可把 Coats 信号流图广泛、方便地应用于其它广义单核配合物平衡、萃取平衡、气体吸收解吸平衡以及由这些平衡所构成的同时平衡系统的表达、浓度关系式的推导及平衡浓度的计算工作中。在处理十分复杂的系统时, 把信号流图方法和代数方法及计算机方法相结合, 显得会更为适宜些。以下仅对配合平衡、氧化还原平衡及沉淀溶解平衡的同时平衡系统建立典型的 Coates 信号流图模型, 并作简要说明。

2.3.1 金属配合物同时平衡举例 金属离子 M 与配合剂 L 的配合平衡, 初始物质为 M、L 有 M 与 L 的各种配合物, 各种物质按一定浓度 c 加入溶液, 同时平衡时平衡常数表示式、物料平衡式构成了相关的平衡浓度间方程式, 同时平衡系统 Coates 信号流图, 如图 4 所示:

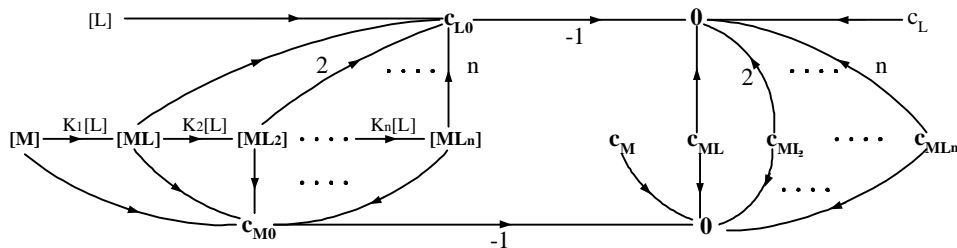


图 4 单核配合物水化学平衡系统的信号流图

Fig.4 Coates sign flow graph of water chemical equilibrium system of Mononuclear Complexes

流图中 c_{M0} 和 c_{L0} 分别表示了同时平衡系统中 M 和 L 的分析浓度, 两个 0 顶点作为汇点, 表示了关于 M 和 L 的两个物料平衡关系; 各级配合物 $[M]$ 、 $[ML]$ 、 $[ML_2]$... $[ML_n]$ 平衡浓度间有平衡常相关联形成等式。

2.3.2 二元酸的酸根与金属离子 M 形成配合物的同时平衡 除了配合平衡中的平衡常数关系和物料平衡关系外, 还包含了质子平衡关系。如流图中的汇点 $[H^+]$ 表示的关系: 配合平衡系统对溶液 $[H^+]$ 的增量与水离解对 $[H^+]$ 的增量之和为 $[H^+]$ 。

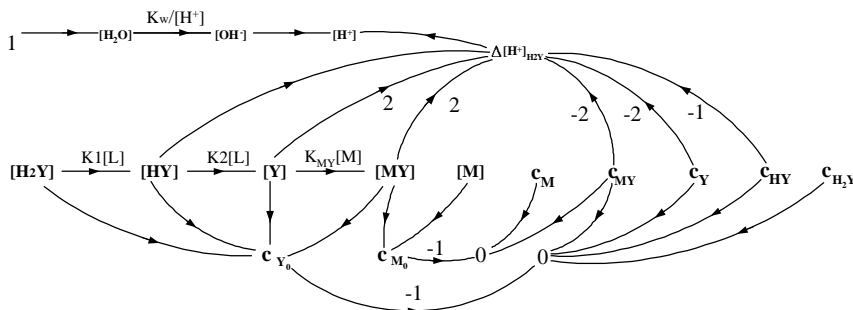


图 5 酸根整合剂配合物水化学平衡系统的信号流图

Fig.5 Coates sign flow graph of water chemical equilibrium system of acid radical chelate ligand Complexes

2.3.3 氧化还原同时平衡体系的信号流图 以两个一般的氧化还原电对形成的氧化还原同时平衡

体系为例。三个 0 顶点分别表示了三个物料平衡关系：同时平衡体系的电子平衡式关系式和两个电对的物料平衡关系式。

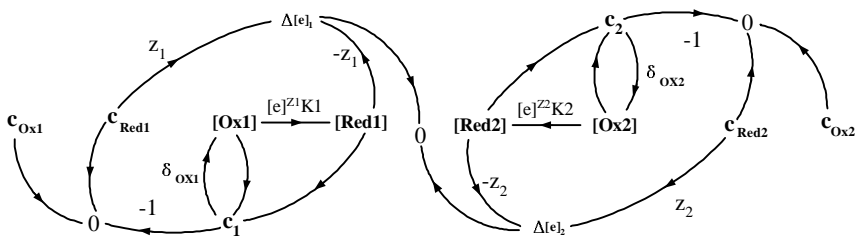


图 6 一般氧化还原水化学平衡系统的信号流图

Fig.6 Coates sign flow graph of common oxidation-reduction water chemical equilibrium system

2.3.4 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原同时平衡体系的信号流图 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原水化学平衡体系除了含有一般氧化还原平衡中都有的平衡常数关系式和三个物料平衡关系式外，还含有质子平衡关系式。同时平衡体系中的 $[\text{H}^+]$ 浓度为外加强酸的 $[\text{H}^+]$ 浓度 a 、水离解平衡系统对 $[\text{H}^+]$ 的增量 $[\text{OH}^-]$ 及 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 半反应平衡系统对 $[\text{H}^+]$ 的增量 $\Delta[\text{H}^+]_{\text{Mn}}$ 三者之和。

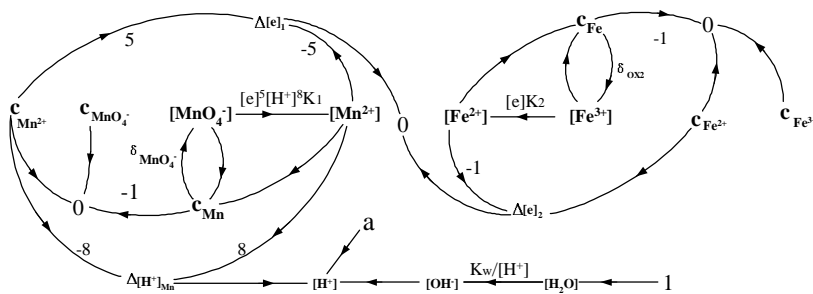


图 7 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原水化学平衡体系的信号流图

Fig.7 Coates Sign Flow Graph of $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oxidation-reduction water chemical equilibrium system

2.3.5 $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$ 浓溶解平衡体系的同时平衡信号流图 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CaCO}_3]$ 在平衡计算中以 1 计，所以流图中有两个“1”顶点分别指向 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CaCO}_3]$ 。“0”顶点是一个汇点，表示了电荷守恒关系式； $[\text{Ca}^{2+}]$ 顶点为 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 之和，表示了 CaCO_3 按 1:1 的 $\text{Ca}:\text{CO}_3$ 比例溶入形成的浓度关系。其它各有向边表示了平衡常数关系式。

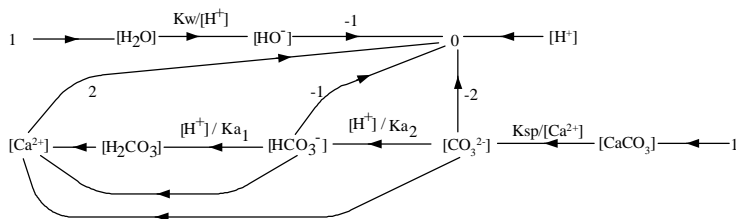


图 7 $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$ 水化学平衡系统 Coates 信号流图模型

Fig.7 Coates Sign Flow Graph of $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$ water chemical equilibrium system

3 结论

广义单核配合物平衡体系是最为常用的平衡体系，其 Coates 信号流图，包含了同时平衡系统中全部的平衡浓度关系。由于信号流图的特点，人们更易于从信号流图中得到直觉和灵感，

有利于推理和判断。因此,用这种 Coats 信号流图建立化学平衡模型不仅在化学中具有重要的意义,同时还宜于让更多学科理解化学平衡的计算、方便于非化学专业人员运用化学平衡计算去分析和解决实际问题,有利于促进不同学科间的相互交叉。

参考文献

- [1] 周性尧,任建国. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社. 1998, (8): 210~216.
- [2] 卢开澄,卢华明. 图论及其应用. 北京: 清华大学出版社. 1995, (8): 152~158.