

# 碳酸盐水化学平衡系统 Coates 信号流图模型与 Mathcad 求解

张玉镭 谢协忠 姜林<sup>#</sup>

(山东农业大学水利土木工程学院 <sup>#</sup>山东农业大学应用化学与材料科学学院 泰安 271018)

**摘 要** 建立了化学平衡系统 Coates 信号流图模型, 对碳酸盐离子平衡系统的 Coates 信号流图模型作了自由度分析, 并依据 Coates 信号流图推导平衡浓度关系式。对两个水化学平衡系统进行了数值计算。

**关键词** 水化学 化学平衡 碳酸盐 地面水 Mathcad

## Coates Sign Flow Graph of Carbonate Water Chemical Equilibrium System and the Solution of Mathcad

Zhang Yulei, Xie Xiezhong, Jiang Lin<sup>#</sup>

(College of Hydraulic Civil Engineering, Tai'an 271018)

(<sup>#</sup>College of Applied Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018)

**Abstract** Degree of freedom of chemical equilibrium system in carbonate water is analyzed by establishing the model of coates sign flow graph, and the relationship of equilibrium concentration is deduced according to the coates sign flow graph. In the mean time, two equilibrium systems in water chemistry are calculated in detail.

**Key words** Coates sign flow graph, Water chemistry, Chemical equilibrium system, Carbonate, Surface water, Mathcad

化学平衡系统计算问题可分为公式推导和数值计算两类。化学平衡系统的推导公式, 主要是从三组分单级平衡着手, 通常十分烦琐; 另一方面, 在对离子平衡作数值计算时, 通常要依据近似公式和近似判据作计算, 或者判定平衡系统中的优势存在组分或主要组分, 并假定其它组分与主要组分相比可忽略不计, 从而作近似计算, 再对结果作是否符合假定的验证。若符合所用假定, 则对化学平衡系统的求解成功, 否则另作假定, 重新计算和检验, 直到计算结果与所用假定相符合。

为了方便公式推导, 笔者建立并应用同时平衡系统的信号流图模型, 通过两个典型水化学平衡系统<sup>[1,2]</sup>实例, 说明对化学平衡系统建立 Coates 信号流图<sup>[3]</sup>模型、自由度分析及利用 Mathcad 辅助进行数值求解的一般处理过程。整个过程中尽可能避开了对“化学直观”<sup>[4]</sup>的依赖。

由于以下组分浓度在计算中均采用物质的量浓度表示, 为简明起见省略了浓度单位 mol/L 的书写。

### 1 化学平衡体系的 Coates 信号流图模型与自由度分析

---

张玉镭 男, 40 岁, 讲师, 主要从事水化学及水处理技术方面的研究。E-mail: vhyulz@sina.com  
2003-02-09 收稿

Coates 信号流图模型是一种顶点和有向边都被赋权的有向图, 是利用有向图求解线性方程组的方法, 由于大部分离子平衡系统可以化为线性方程组的求解问题, 也必然可以用 Coates 信号流图表示和求解。同时平衡的自由度分析可归结为三个要点:

(1) 查明二级平衡系统的数目和辅助离子的数目。二级系统的主型体在相互转化中, 需要辅助离子, 如  $\text{H}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等; 在同时平衡中, 两个以上的二级平衡系统公用的辅助离子, 本文称作为公用离子; 已算作主形体的组分, 不再算为辅助离子。

(2) 查明浓度关系数目。溶液都符合电中性条件, 一般情况下, 这是一个不变的已知关系。还有其它关系如物料平衡关系式等。

(3) 化学平衡的自由度(或独立变量数)可由下式确定:

$$\text{自由度} = (\text{系统数} + \text{辅助离子数}) - (\text{恒定组分数} + \text{已知组分数}) - \text{已知关系数}$$

在等温行等压下当同时平衡体系的自由度为零时, 平衡点是确定的, 可以由已知的条件通过计算完全获知平衡点的各平衡浓度<sup>[5]</sup>; 当自由度不为零时, 就要通过实验获得与自由度相等数目的已知条件。

## 2 $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$ 水化学平衡系统模型

把天然地面水下层或地下水看作由纯水与地壳的  $\text{CaCO}_3$  接触, 在一定温度(298K)且不与大气  $\text{CO}_2$  接触的条件下形成的稀溶液(忽略离子强度效应)。

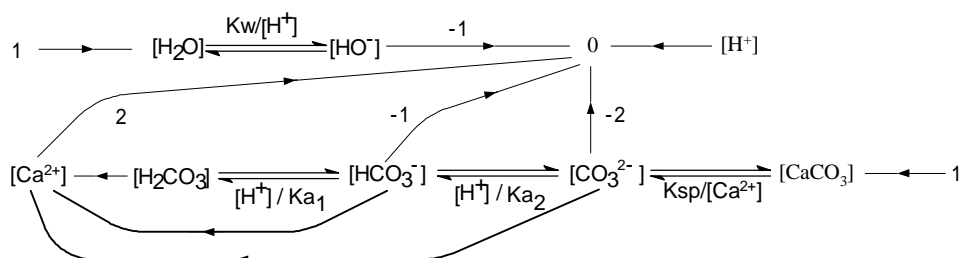


图 1  $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$  水化学平衡系统可逆赋权有向图模型

Fig.1 Reversible weighed digraph of  $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$  water chemical equilibrium system

用可逆赋权有向图表示水的离解平衡和  $\text{CaCO}_3$  溶解及碳酸离解平衡, 并且以单线表示水的活度为 1 和电中性关系式, 则得图 1。图 1 中可逆符号表示的化学平衡式部分, 每个顶点的入度不大于 1, 符合“顺向乘, 逆向除”规则。如按需要将可逆赋权有向图设计为 Coates 图, 则得  $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$  水化学平衡系统 Coates 信号流图模型, 如图 2 所示。

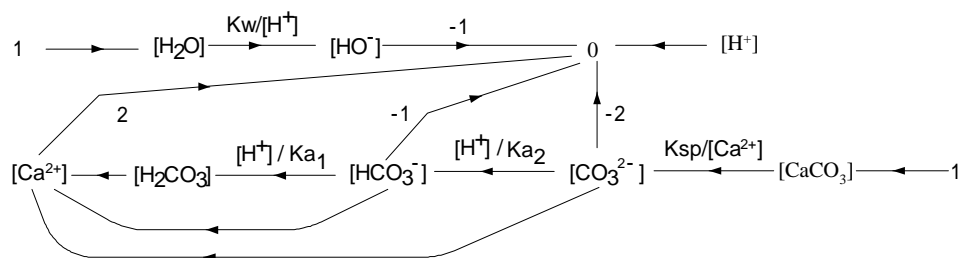


图 2  $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$  水化学平衡系统 Coates 信号流图模型

Fig.2 Coates Sign Flow Graph of  $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$  water chemical equilibrium system

$\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCO}_3$  活度恒为 1, 是两个恒定组分; 两个子平衡系统公用  $\text{H}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  以形成同时平衡的耦合系统。“0” 汇点表示了电中性关系式。由于  $\text{CaCO}_3$  按 1/1 的比例溶解,  $[\text{Ca}^{2+}]$  等于  $\text{CO}_3^{2-}$  的分析浓度。

化学平衡系统的模型及问题的可解性分析: (系统数+辅助离子数) - (恒定组分数+已知组分数) - 已知关系数 =  $(2 + 2) - (2 + 0) - 2 = 0$ 。该式说明, 在  $T$ 、 $p$  一定的条件下, 不再需要其它已知条件, 即可完全求解该平衡系统。

### 3 $\text{CO}_2 \sim \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCO}_3$ 水化学平衡系统模型

把浅层天然地面水看作由纯水与大气的  $\text{CO}_2$  及地壳中  $\text{CaCO}_3$  充分接触, 在一定温度(298K)、一定大气压(1atm)及  $\text{CO}_2$  分压( $10^{-3.5}$ atm)的条件下形成的稀溶液(忽略离子强度效应)。 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CaCO}_3$  活度恒为 1, 称作恒定组分;  $\text{CO}_2$  为已知组分; 两个子平衡系统并且公用  $\text{H}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  以形成同时平衡的耦合系统。系统中仅存在一个浓度关系即电中性关系式。 $\text{CO}_2 \sim \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCO}_3$  水化学平衡系统可逆赋权有向图和 Coates 信号流图模型如图 3、图 4。

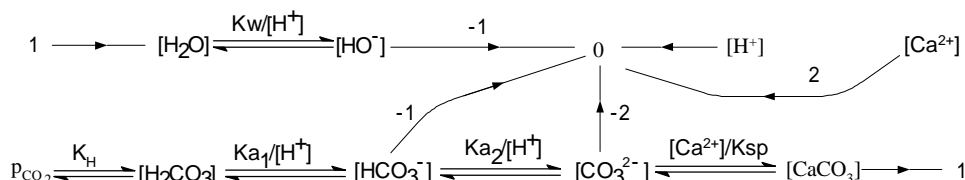


图 3  $\text{CO}_2 \sim \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCO}_3$  水化学平衡系统可逆赋权有向图模型

Fig.3 Reversible weighed digraph of  $\text{CO}_2 \sim \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCO}_3$  water chemical equilibrium system

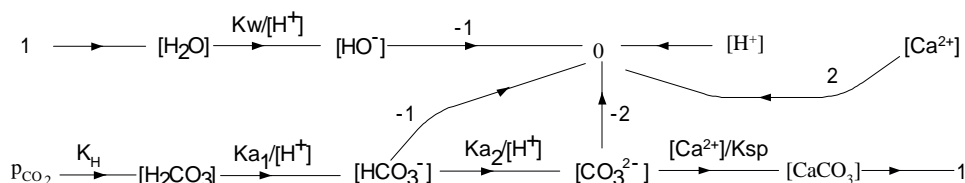


图 4  $\text{CO}_2 \sim \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCO}_3$  水化学平衡系统 Coates 信号流图模型

Fig.4 Coates Sign Flow Graph of  $\text{CO}_2 \sim \text{H}_2\text{O} \sim \text{CaCO}_3$  water chemical equilibrium system

化学平衡系统的模型及问题的可解性分析: (系统数+辅助离子数) - (恒定组分数+已知组分数) - 已知关系数 =  $(2 + 2) - (2 + 1) - 1 = 0$ 。该式说明, 在  $T$ 、 $p$  一定的条件下, 不再需要其它已知条件, 即可完全求解该平衡系统。

### 4 用 Mathcad 软件在求解同时平衡系统中的应用

多数的数学软件都有方程组数值解的功能, Mathcad 也有各种不同的求解函数和方法, 本文推荐使用 Given~Find 求解功能对化学平衡方程组作数值解。也可以用 root() 求根函数。通过下面的示例可以看出, 用 Given~Find 求解功能更简便方便。

#### 4.1 Given~Find 求解方法

以求解  $\text{CaCO}_3 \sim \text{H}_2\text{O}$  平衡系统为例, 用 Mathcad 的 Given~Find 方法求解该方程组, 示例 Mathcad 工作表中的求解过程如下:

平衡常数:  $K_w = 10^{-14}$   $K_{a1} = 10^{-10.3}$   $K_{a2} = 10^{-10.3}$   $K_{sp} = 10^{-8.3}$

猜测值:  $H = 10^{-10}$   $Ca = 10^{-3}$   $CO_3 = 10^{-3}$   $HCO_3 = 10^{-9}$   $H_2CO_3 = 10^{-10}$   $OH = 10^{-5}$

$$HCO_3 \cdot \frac{H}{K_{a1}} = H_2CO_3 \quad CO_3 \cdot \frac{H}{K_{a2}} = HCO_3 \quad CO_3 = \frac{K_{sp}}{Ca}$$

$$H + 2Ca = OH + HCO_3 + 2CO_3 \quad Ca = H_2CO_3 + HCO_3 + CO_3 \quad H \cdot OH = K_w$$

$$(H \ OH \ CO_3 \ HCO_3 \ H_2CO_3 \ Ca) = \text{Find}(H, OH, CO_3, HCO_3, H_2CO_3, Ca)^T$$

各未知浓度的计算结果:

$$H = 1.13 \times 10^{-10} \quad pH = -\log(H) \quad pH = 9.947 \quad OH = 8.85 \times 10^{-5} \quad Ca = 1.277 \times 10^{-4} \quad CO_3 = 3.924 \times 10^{-5}$$

$$HCO_3 = 8.846 \times 10^{-5} \quad H_2CO_3 = 1.994 \times 10^{-8}$$

验证:  $(Ca \cdot CO_3 = K_{sp}) = 1$   $(Ca = H_2CO_3 + HCO_3 + CO_3) = 1$   $(H + 2Ca = OH + HCO_3 + 2CO_3) = 1$

表明结果正确。

## 4.2 解辅助离子高次方程的方法

以求解  $CO_2 \sim H_2O \sim CaCO_3$  平衡系统为例, 按图 5 或图 6 中的浓度关系可较方便地写出  $H^+$  浓度的高次方程。

用 root() 求根函数的 Mathcad 工作表如下:

已知平衡常数:  $K_H = 10^{-1.5}$   $K_w = 10^{-14}$   $K_{a1} = 10^{-6.3}$   $K_{a2} = 10^{-10.3}$   $K_{sp} = 10^{-8.3}$

已知:  $p_{CO_2} = 10^{-3.5}$

关于  $[H^+]$  的高次方程  $f([H^+])=0$ :

$$f(H) = \left( H + 2 \cdot \frac{K_{sp}}{p_{CO_2} \cdot K_H \cdot \frac{K_{a1}}{H} \cdot \frac{K_{a2}}{H}} \right) - \left[ \frac{K_w}{H} + \left( \frac{H}{K_{a2}} + 2 \right) \cdot \left( p_{CO_2} \cdot K_H \cdot \frac{K_{a1}}{H} \cdot \frac{K_{a2}}{H} \right) \right]$$

$[H^+]$  的迭代初值:

$$H = 10^{-2}$$

利用 Mathcad 的求根函数求  $[H^+]$ :  $H = \text{root}(f(H), H)$   $pH = \log(H)$   $pH = 8.297$

把  $[H^+]$  代入有关的平衡关系式, 计算其它平衡浓度:

$$OH = \frac{K_w}{H} \quad OH = 1.982 \times 10^{-6} \quad H_2CO_3 = p_{CO_2} \cdot K_H \quad H_2CO_3 = 1 \times 10^{-5}$$

$$HCO_3 = H_2CO_3 \cdot \frac{K_{a1}}{H} \quad HCO_3 = 9.936 \times 10^{-4} \quad CO_3 = HCO_3 \cdot \frac{K_{a2}}{H}$$

$$CO_3 = 9.872 \times 10^{-6} \quad Ca = \frac{K_{sp}}{CO_3} \quad Ca = 5.077 \times 10^{-4}$$

$$HCO_3 + HCO_3 + CO_3 = 1.997 \times 10^{-3}$$

验证电中性:  $(H + 2Ca = OH + HCO_3 + 2CO_3) = 1$  为真, 说明结果无误。

## 5 结语

可逆赋权有向图模型与 Coates 信号流图模型都是化学平衡有向图模型, 前者因边的可逆更具有灵活性, 较接近化学传统表示方法, 后者所用的 Coates 信号流图有利于化学平衡计算。本文对两个典型的水化学离子平衡系统, 建立了可逆赋权有向图模型并转化为 Coates 信号流图模

型, 对化学平衡系统的自由度进行分析。示例说明, 这种化学平衡问题的处理方式具有许多与传统上不同的特点, 具有真观性, 能更完整地表示同时平衡系统。

#### 参考文献

- [1] V L Snoeyink, D Jenkins. 蒋展鹏, 刘希曾 译. 水化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1990: 115.
- [2] W Stumm, J J Morgan. 汤鸿霄 等译. 水化学. 北京: 科学出版社, 1987: 185.
- [3] 卢开澄, 卢华明. 图论及其应用. 北京: 清华大学出版社, 1995: 150.
- [4] 孟凡昌, 蒋 勉. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社, 1997: 9.
- [5] 周性尧, 任建国. 分析化学中的离子平衡. 北京: 科学出版社, 1998: 6.