January, 1983

Σ最小原理和海水化学模型

张正斌 刘莲生

陈镇东

(山东海洋学院)

(美国Oregon大学)

海水化学模型或海水中元素溶存形式的研究在海洋化学上具有特殊的重要性,它不仅是研究海洋中元素分布、迁移和变化规律等等"元素海洋地球化学"的基础,而且也是研究海洋污染和防污、海水化学资源开发等的基础之一。迄今文献报道研究海水化学模型的方法均属化学平衡法[1-7]。

近年来我们从物质微观结构参数出发研究海洋,提出了海洋中化学过程的 $\Phi\begin{pmatrix} z \\ l \end{pmatrix}$, χ 规律及其应用的研究 $^{(8)}$,已被 Whitfield 的专著所肯定 $^{(9)}$.最近我们又把这一规律应用于 HSAB 的研究,并提出海洋中化学过程的 Σ 最小原理。本文将进一步讨论 Σ 最 小原 理,并探讨其在海水化学模型研究上的应用。

一、Σ最小原理

我们运用络合物匹配性原理(例如 Pearson 的 HSAB 原理的匹配关系、空间 匹 配性等)和能量最小原理,在大量实验数据的基础上,提出了海洋中化学过程的 Σ 最小原理,其数学表达式为:

$$\sum = \sigma + \alpha [f(pX_A, pX_B, \dots)]. \tag{1}$$

式中 $\alpha [f(pX_A, pX_B, \cdots)]$ 对 ML,型络合物在 M 固定时为 αpX_L ;

$$pX = -\log\{X\}_{(K_{\mathbf{R}})}$$
,
$$\sigma = |\Phi_A + \Phi_B|$$

 Φ_{A} 和 Φ_{B} 分别为我们提出的酸碱硬软度的 Φ 标度.

应用上述公式具体研究海水中元素的离子对-络离子模型即海水化学模型时,有两点不足: (1)没有计算出各种溶存形式的百分率; (2)对若干"碱"或负离子配位体,其电负性 χ 数值目前无可靠数据,因而亦无可靠的 ϕ_B 值。为此,本文提出另一新的计算 σ 值的方法。这两种计算 σ 值的方法各有所长,可为互补。

Drage 等人 $^{(10)}$ 曾提出著名的二元四参数方程式(即 E-C 方程式)计算酸 碱 加 合物 之间的相互作用,E-C 方程式可用下式表达:

$$H = E_A E_B + C_A C_B, \tag{2}$$

其中 E 和 C 分别表征 Lewis 酸 A 和碱 B 形成离子键和共价键趋势的参数。因此我们提议公式(1)中的 σ 也可用下述公式计算:

$$\left. \begin{array}{l} \sum = \sigma + \alpha p X \\ \sigma = \frac{1}{H} = \frac{1}{(E_A E_B + C_A C_B)} \end{array} \right\}, \tag{3}$$

其中

$$E_{A} = \frac{z_{A}}{r_{A}}$$

$$C_{A} = \frac{1}{2} \Phi_{A}$$
(4)

此处 z_A 和 r_A 分别是 A 的电荷和半径, Φ_A 是酸的硬软之 Φ_A 标度。

具体应用公式(3)时的难点是 E_B 和 C_B 的数值文献上报道极少(或无可靠的 数据)。 我们提出用下述方法计算,即按 Pearson [11] 的观点,酸碱加合物的稳定常数K 亦用公式 (2)那样的二元四参数方程式表达,即:

$$\log K = E_A E_B + C_A C_B, \qquad (5)$$

或改写成:

$$\frac{\log K}{E_A} = E_B + C_B \left(\frac{C_A}{E_A}\right). \tag{6}$$

以($\log K/E_A$)为纵坐标,(C_A/E_A)为横坐标,作" $\log K/E_A$ 与 C_A/E_A 关系图"应得一直线,直线的截距为 E_B ,直线的斜率 为 C_B 。由所作的" $\log K/E_A \sim C_A/E_A$ 图"是否为一直线可作为上述方法能否适用于具体的研究体系的一个客观检验标准。由本文的图 1 —图 14 可见(图 5 不属此内容,除外),上述方法是适用于海水体系的。

为何公式(1)和(2)可以联合而得到公式(3)呢?这是因为公式(1)和公式(2)都有其量子化学基础,又都可以用 $\Phi\left(\frac{z}{l},\chi\right)$ 规律表达之故。

首先我们讨论公式(1)的量子化学基础及其与 $\Phi(\frac{z}{l}, \chi)$ 规律的联系。 Klop-man (1^2) 应用多电子微扰理论处理酸(电子对接受体)-碱(电子对给予体)反应,得到溶液中酸碱加合物生成反应总微扰能变化 ΔE_z 的公式为:

$$\Delta E_{\text{in}} = -q_{\text{r}}q_{\text{o}} \frac{\Gamma}{\varepsilon} + \Delta S_{\text{o}}l_{\text{v}}(\tilde{R}) + \sum_{\substack{m \text{obs} \\ \text{obs}}} \sum_{\substack{n \text{nose} \\ \text{unose}}} \left[\frac{2(C_{\text{r}}^{m})^{2}(C_{\text{o}}^{*})^{2}\beta^{2}}{E_{\text{m}}^{*} - E_{\text{n}}^{*}} \right]$$
 (7)

(为省篇幅,式内各符号意义略.或可参阅文献[9]).

由公式 (7) 可见:

- (1) 公式右端第一项代表了酸碱间静电作用能,它可表示成 $\left(rac{z}{l}$ 或 $rac{z}{r}
 ight)$ 的函数。
- (2) 关于去溶剂化作用,对酸 Ed. (1) 为 (12);

$$E'_{ds(\pi)} = \frac{14.388(z - 0.5X)X}{R + 0.82} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right). \tag{8}$$

如今(i)14.388 $\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)$ = κ ; (ii) $X=z-(z-1)\sqrt{0.75}$, X在 1 和 1.42 之间变化,近似地用 C'代表; (iii) (R+0.82)是水溶液中阳离子的有效离子半径,其物理意义仍是一种离子半径,可用 R'代表之,则式(8)为:

$$E'_{ds(n)} = \chi C' \left[\frac{z}{R'} - \frac{0.5C'}{R'} \right].$$

上式中第二项比第一项小,又变化范围不大,故上式又可近似表达成:

$$E'_{ds(s)} = \frac{A_1 z}{R'} + B_1. \tag{9}$$

对碱,同理有如下相对应的公式:

$$E'_{ds(m)} \doteq \frac{A_2 z}{R'} + B_2, \tag{10}$$

可见 $E'_{ds,(n)}$ 和 $E'_{ds,(m)}$ 主要由 $\left(\frac{z}{R}\right)$ 决定的,是代表了体系的静电作用(形成离子对的邻近作用)的。这是公式(7)中右端第二项的含义。

(3)公式(7)的右端最后一项则代表共价作用(电荷迁移能),它与碱的前沿轨道能量 E_n 和酸的前沿轨道能量 E_n 直接相关, E_n 和 E_n 为 E_n 0 E_n 2 E_n 1 E_n 2 E_n 2 E_n 4 E_n 4 E_n 5 E_n 4 E_n 5 E_n 5 E_n 5 E_n 6 E_n 6 E_n 7 E_n 7 E_n 8 E_n 9 E_n

$$E_{m} = IP_{m} - a^{2} (IP_{m} - EA_{m})$$

$$E_{s} = IP_{s} - b^{2} (IP_{s} - EA_{s})$$
(11)

式中 IP 是电离势,EA 是电子亲合势,a 和 b 是参 数。又 按 Mulliken 的电负性 χ 的定义

$$\chi = k(IP + EA), \tag{12}$$

故 E_n 和 E_n 是电负性 χ 的函数. 其实把前沿轨道能量与电负性联系起来,文献上 早 有 报道.

总上所述,公式(1)的 Σ 最小原理及其表达式是微观结构参数 $\begin{pmatrix} z & z \\ l & d \end{pmatrix}$ 和 χ 的函数,即:

$$\Sigma = \delta + \beta \left[f\left(\frac{z}{l} - i \frac{z}{r}\right) \right] + \gamma [f'(\chi)]. \tag{13}$$

$$-\Delta H = \frac{H_A + H_B}{1 - S^2} + \frac{2SH_{AB}}{1 - S^2} + 2\frac{\sqrt{\left(\frac{H_A + H_B}{2}\right)^2 + \beta_A \beta_B}}{1 - S^2} - 2I_B$$
 (14)

(式中各符号意义见原文)出发,对弱电荷迁移,在引入一些简化假设后可参数化,最后导出公式(2)。对强电荷迁移,则可导出下述公式:

$$-\Delta H_{c} = \sqrt{(D_{A} - D_{B})^{2} + O_{A}O_{B}}, \qquad (15)$$

其中 D_A 、 D_B 和 O_A 、 O_B 分别是酸 A 和碱 B 的电价作用贡献和共价作用贡献,公式(15)与公式(2)相当。可见公式(2)是有一定的量子化学基础的。既然公式(2)或公式(15)是由静电作用贡献和共价作用贡献两部分构成,按 $\Phi(\frac{z}{l},\chi)$ 规律它们亦可用与公

式(13)相似的函数形式表达。既然公式(1)和(2)均为微观结构参数 $\begin{pmatrix} z & z & z \\ l & z & r \end{pmatrix}$ 和 χ 的函数,故两者可结合而得公式(3)的 Σ 最小原理之新表达式。又因公式(5)亦是微观结构参数 $\begin{pmatrix} z & z & z \\ l & z & r \end{pmatrix}$ 和 χ 的函数,在可以忽略 ΔS° 对 ΔG° 的贡献的条件下、通过公式(5)和(6)及作图法来计算公式(3)中的 E_B 和 C_B ,收得可靠的结果,这已为后两节的具体计算所证实。

由公式(3)所表达的 Σ 最小原理表明:海水中硬软酸碱之间的作用主要与 σ 值的大小和海水中研究对象的浓度 pX 两者相关。例如在 M(i)和 L(j)(i=a, b, …, j=a', b',…)结合成 M(i)-L(j)的稳定性研究中, Σ 值最小的一对 M(a)-L(a')的结合最稳定

二、海水中主要组分的化学模型

应用 Σ 最小原理来研究海水中主要组分的化学模型,首先要求得 C_B 和 E_B . 为此,使用上节介绍的作图法(即作" $-pK_1/E_A$ 对 C_A/E_A 图),这需知 K_1 , C_A 和 E_A 值. 本文使用的 K_1 , C_A 和 E_A 值如表 1 和表 2 所示.

B A	Na +	Mg ² +	Ca 2 +	K+
C1-	0.345	1.910	2,320	0.479
SO ² -	9.830	41.700	47.900	11.950
HCO -	0.332	2.970	4.060	
CO 2 -	5.040	205.000	580.000	

表 1 本文中使用的 A-B 缔合常数(K₁)值^[13]

表 2 公式(3)中使用的参数 C_A 、 C_B 、 E_A 、 E_B (海水常量组分)

E_{Λ} C_{Λ}	Na,+	Mg ² +	Ca 2 +	K+	B EB或 CB	C1	\$O ₄ -	НСО-₃	CO 2 -
E _A	1.05	3.08 0.69	2.02 0.53	0.75 1.48	E _B	0.25 -0.40	0.50 0.45	$0.30 \\ -0.50$	0.80 -0.10

由表 1 和表 2 数据作的" $-pK_1/E_A$ 对 C_A/E_A 关系图",对 Cl⁻,SO^{*}。HCO^{*}。,CO^{*}。分别如图 1 一图 4 所示。

由图 1 一图 4 求得的 Cl^- , SO_a^{a-} , HCO_a^- 和 CO_a^{a-} 的 E_B 和 C_B 之值已列在表 2 中.应用公式(3)作具体计算时尚需 pX 值,兹将本文选用的 pX_A 和 pX_B 值列于表 3 中.

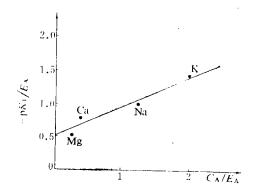


图 1 作图法求 CI 的 E_B 和 C_B (适用于海水常量组分)

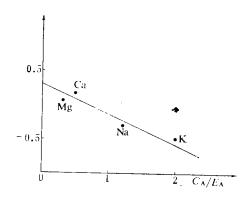


图 2 作图法求 SO² 的E_B 和 C_B (适用于海水常量组分)

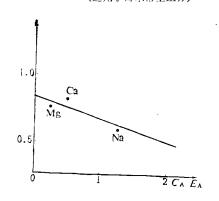


图 3 作图法求 HCO₃ 的 E_B 和 C_B (适用于海水常量组分)

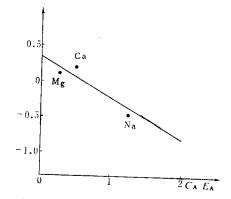


图 4 作图法求 CO_3^2 的 E_B 和 C_B (适用于海水常量组分)

寒 3	本文计算中应	田的nY	For a V /da	
\$K 0	坐入日昇中巡	\mathbf{H} \mathbf{H} \mathbf{H} \mathbf{H} \mathbf{H} \mathbf{H} \mathbf{H} \mathbf{H}	利 D X n 佰	ī

阳离子组分 A	总浓度(A)a	$pX_A = -\log\{X_A\}_{\tilde{B}_B}$	阴离子组分 B	总浓度(B)点	$pX_B = -\log\{X_B\}_{\#\aleph}$
Na Mg Ca K H	0.4822 0.05489 0.01063 0.01062 7.94×10 ⁻⁹	0.39 1.57 2.03 2.08 pH=8.1	CI SO, HCO; CO; OH 腐殖酸(hum)	0.5657 0.02906 2.097×10 ⁻³ 1.877×10 ⁻⁴ 2.138×10 ⁻⁶ 1.0×10 ⁻⁶	0.33 2.33 2.77 4.82 5.70 7.47*

^{*}假设(hum)%=3.4%, -log{3.4×10-8}=7.74.

其中 pX_A 和 pX_B 是由(A) $_{\mathbb{R}}$ 和(B) $_{\mathbb{R}}$ 及海水化学模型中游离A 或B 的百分率(%)计算 而得。因 pX_A 和 pX_B 值的不同将得到不同的海水化学模型,所以应用公式(3)计算海水 化学 模型和 pX_A 和 pX_B 值,虽然需要多次循环迫近法,直至先后求得的二次 pX_A 和 pX_B 值和元素的各种溶存形式所占的百分比率在计算误差允许的范围内一致为止。用以上数据计算的 Σ 值已列在表 4 中。根据 Σ 最小原理, Σ 值较小的一对 AB(或如一般文献上表示的 MX 或 ML)的稳定性较高,在海水中溶存的百分率亦较高。用这一方法计算结果 如 表 4 所 示与化学平衡法的结果一致。

为了计算海水中元素的各种溶存形式所占的百分比率,可用下述公式具体计算:

$$% (A)_{\# =} = \frac{100}{1 + \sum_{j} \{ \exp[-\sum_{AB (j)}] \}},$$
 (16)

$$\% (\Lambda B_{(j)}) = \frac{100 \{ \exp[-\sum_{AB_{(j)}}] \}}{1 + \sum_{j} \{ \exp[-\sum_{AB_{(j)}}] \}}, \qquad (17)$$

和

% (B) ** =
$$\frac{100}{1 + \sum_{i} \{\exp[-\sum_{A(i)} B]\}}$$
, (16')

$$\% (A_{(i)} B) = \frac{100 \{ \exp[-\sum_{A_{(i)} B}] \}}{1 + \sum_{A_{(i)} B} \{ \exp[-\sum_{A_{(i)} B}] \}} . \tag{17'}$$

计算所得海水中主要组分的溶存形式的百分率如表 4 所示,可见与化学平衡法(特别与 Pytkowicz 等 [18] 的结果)一致。

上述计算结果和表 4 告诉我们:

- 1.海水中主要正离子大部分以游离状态存在,它们的游离百分 率顺 序 为: Na=K>Mg=Ca. Na^* 、 K^* 、 Mg^{2*} 、 Ca^{2*} 、 Sr^{2*} 和 H^* 都是硬酸,它们主要与硬碱相结合,因海水中水的浓度最大(55.51 克分子/升), H_2O 是硬碱,对属硬酸的金属离子的 亲合力高。其 Φ_{H2O} 值 又与上述正离子 的 Φ_A 值在数值上接近,故 Na、 K^* 、 Ca^{2*} 、 Mg^{2*} 、 Sr^{2*} 等主要以水化离子形式存在。
- 2. 用 Φ_{Λ} 和 Φ_{B} 表达的 Σ 最小原理计算的海水化学模型中,正、负离子间结合 最 强 的是 H⁺ 跟 OH⁻、HCO_s、CO_s²⁻、B(OH)、之间,因为它们的 Φ_{Λ} 与 Φ_{B} 比较接近;结合次强的是 H⁺ 与 SO₄²⁻,Mg²⁺ 与 OH⁻,CO_s²⁻ 与 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 等 等,它们的 Φ_{Λ} 与 Φ_{B} 之绝对值比较接近,其 pX 值也较小, Φ_{Λ} 与 Φ_{B} 相差较远的诸 如 Na⁺,K⁺,Mg²⁺,Ca²⁺与Br⁻,Na⁺,K⁺与HCO_s、CO_s²⁻和 B(OH)、等等,其 pX 也较大些,则基本上不缔合。以上三种情况与本文计算的结果完全一致,亦与目前文献上用化学平衡法所得的化学模型完全一致。
- 3.文献[1-7]中介绍的一般海水化学模型都认为没有 M-Cl 型离子对形成。我们曾根据 Σ 最小原理, ϕ_{Cl} 与海水中主要离子的 ϕ_{A} 值相差虽较大(可是比 Br 要小),但 它在海水中浓度较大,为诸元素之冠,故预料有一定量的 M-Cl 离子对生成。本文计算结果与上述一致,亦与 Pytkowicz 等最近报道的结果一致。由表 4 可见,M-Cl 型离子对的生成不仅不可忽略,而且其溶存百分率比 M-SO₄ 型离子对更高些。
 - 4.海水中主要离子间的相互作用可以形象地用图 5a 和图 5b 表示。图 5a 表示 离 子对

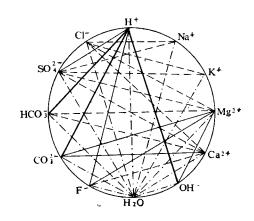
表4 海水中主要组分的化学模型——本文计算的2值和主要溶存形式(%)及其与文献值的比较

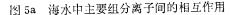
海水中主主要离子组分A		Na			×			Mg		О	Ca	
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	溶存形式 (%)		 	溶存形式(%)			溶存形式(%)		浴仔开	溶存形式(%)	
与A 作用的	文 蘇 佔	*	值		1 	本文值	が様々	本文值	盾	77	 	本文值
		1%	≥/位*	· NAV 177	%	2值	一	%	∇億	¥ ₹ □	18	26
M(游离的)	98 (82.78)	75.8		98—99 (78.11)	81.3		87—92 (47.70)	35.0		85—92 (43.05)	46.5	
MCI * - 1	(13.44)	20.4	0.56	(17.60)	14.6	0.73	0 (42.84)	52.4	-0.17	0 (47.08)	49.8	0.03
MSO 4 - 2	2.24 (3.74)	3.78	1.26	(4.28)	4.1	1.29	7.9—12 (9.13)	11.7	0.48	7.9 - 12 (9.46)	3.9	1.08
MHCO 3 ~ 1	(4.69×10-2)	7.5×10-2	3.07	0	4×10^{-2}	3.32	0.1-0.5	2.0×10-1	2.20	0.06-0.53	0.30	2.23
MCO 3 - 2	6.33×10-3	7.5×10-3	4.04	0	3×10-3	5.25	0.15	0.15	2.43	0.05 (0.38)	0.30	3.25
海水中主要位置大组公司		CI			SO ₄			HCO ₃			°00	
	路存;	洛存形式(%)		姓	溶存形式(%)		效	溶存形式(%)		熔存形	溶存形式(%)	
B 与 / 作用的 / 一	文献位	***************************************	類	· (************************************	本文值	【程	###	本文值	· —	1	1X K	本文值
A离子	1	%	2值	T WHY	%	2值	¥ €	8	2值	大戦値	86	MG
X"-(游离的)	100 (83.19)	7.87		39—46 (15.79)	12.6		68-81 (81.40)	75.2		8-9 (8.08)	10.0	
NaX 1 - n	(11.45)	18.0	0.62	26-40 (61.95)	60.2	-0.68	$\frac{11-20}{(10.80)}$	15.0	0.68	$\frac{3-16}{(16.25)}$	20.9	0.33
МgX 2 - п	(4.16)	1.70	1.07	15—22 (17.24)	23.9	-0.28	614 (6.31)	7.5	1.00	44—50 (43—31)	62.9	-0.82
CaX: - n	(0.88)	1.4	1.74	3-5	2.0	0.78	$\frac{1.5-3}{(0.15)}$	2.0	1.49	$\frac{21-38}{(21.38)}$	3.4	0.46
KX1-n	(0.33)	0.2	2.48	0.42	1.0	1.04		0				

* 按 Z 最小原理, Z 值小者预示溶存百分率较高,

之间相互结合的强弱。图 5b 表示溶存形式所占的百分比率,因对 $A_{(i)}$ $B_{(j)}$,它对 $A_{(i)}$ 或 $B_{(j)}$ 而言分别所占的百分率是不同的,故两者之间用两条线表示。例如:

其他离子对之间的关系类同.





- —— 强结合:
 - 中强结合;
- ---- 弱结合;
- ---- 很弱但重要的水化合物.

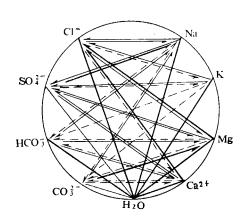


图 5b 海水中主要组分离子的溶存百分率

- --- 溶在%>25%;
- 1%<溶存%<25%;</p>
- ---- 溶存%<1%。

三、海水中微量组分的化学模型

关于海水中微量元素的化学模型在文献[1、3、7]中已有一般性的 讨 论, 文献[2、3、5]中对 Cu、Zn、Cd、Pb、Mn、Co、Ni、Hg 等作了比较仔细的研究。但不同作者所得结果差别很大, 远已超出化学平衡法的实验误差。迄今为止, 对所有已知溶存形式的微量元素尚未见用统一的方法进行定量计算。我们用本文提出的方法对四十种左右微量元素的化学模型, 按统一的方法进行定量计算, 结果与文献报道的一致。

、计算海水中微量元素化学模型的方法同上,亦即应用公式(3). 计算时所 用的 E_{Λ} 和 C_{Λ} 值引自文献[1]中表 1, $\log K_{\pi}$ 值选自文献[6、14]. 为适用海水条 件 之下, $\log K_{\pi}$ 用下述公式校正之:

$$\log K_{*} = \log K_{*}^{\circ} + S\Delta z^{2}I^{1/2}/(1 + BI^{1/2}) + CI + DI^{2},$$
 (18)
其中 S 是 Debye-Hückel 斜率(在 25° C 和 1 个大气压下为 0.511 mol $^{-1/2}$ l $^{1/2}$) $\Delta z = \Sigma z^{2}$ (产物) $-\Sigma z^{2}$ (反应物),即 $\Delta z^{2} = z_{j} - \sum_{i} \nu_{i,j} z_{i}^{2}$. 对水解反应: $M^{z+} + \nu H_{2}O - \nu H^{+}$ M(OH) $\sqrt{z^{2}-v}$, 校正式为:

$$\log K_{j}^{*} = \log K_{j}^{0} + S\Delta z^{2} I^{1/2} / (1 + I^{1/2}) + bI,$$
 (19)

其中 $\Delta z^2 = (z-v)^2 + v - z^2$. 式中可调参数 B、C、D 和 b 值可总结实验数据通过电子 计算机求出(Whitfield, 1981, 与作者的私人通信),I 采用一般海水体系的离子强度值(I=0.7M)。 计算时所用的 E_B 和 C_B 仍是应用体系的"-pK、 $/E_A$ 对 C_A/E_A 关系图",由所得直线的截距和斜率而求得。图 6 —14 即是 AB、 $(B=Cl^-,OH^-,CO_b^-,SO_a^+$ hum (腐植酸),n=1,2,3,4)的" $-pK_1/E_A\sim C_A/E_A$ 图",所得的 E_B 和 C_B 如表 5 所示。计算时所用的 pX 值已在表 3 中列出。用上述诸数据由公式(3)计算到的海水中微量组分的 化 学模型——海水中微量组分的主要溶存形式已列入表 6 [计算百分率的公式仍用方程式(16)—(17')]。

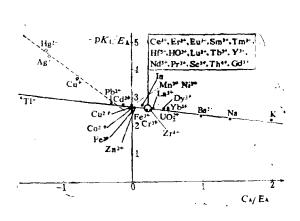


图6 海水中微量元素 M-Cl的 $-pK_1/E_A$ 对 C_A/E_A 关系图

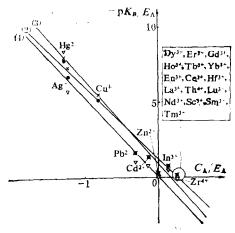


图 7 海水中微量元素 MC1_n (n=2,3,4)的-pK_n/E_A 关系图

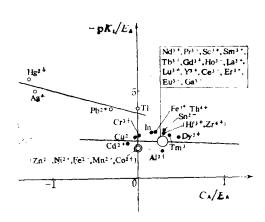


图8 海水中微量元素 MOH 的 $-pK_1/E_A$ 对 C_A/E_A 关系图

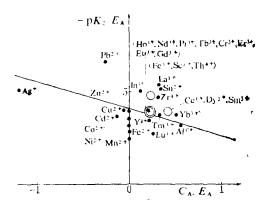


图 9 海水中微量元素 $M(OH)_2$ 的 $-pK_1/E_A$ 对 C_0/E_A 关系图

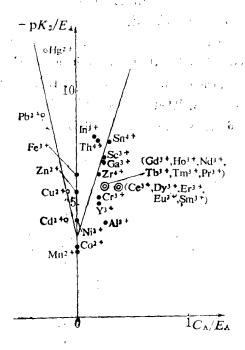


图10 海水中微量元素 M(OH), 的 $-pK_3/E_A$ 对 C_A/E_A 关系图

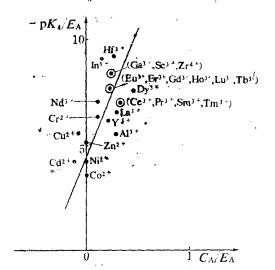


图11 海水中微量元素 M(OH)。的 $-pK_{\star}/E_{A}$ 对 C_{A}/E_{A} 关系图

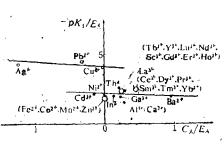


图12 海水中微量元素 $MCO_{\bullet}^{\bullet-2}$ 的 $-pK_1/E_A$ 对 C_A/E_A 关系图

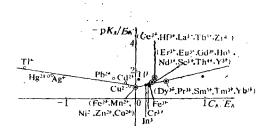


图13 海水中微量元素 MSO_{\star}^{*-2} 的 $-pK_{\star}/E_{\Lambda}$ 对 C_{Λ}/E_{Λ} 关系图

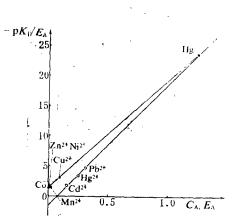


图 14 海水中微量元素 M(hum)的-pK, $/E_{\Lambda}$ 与 C_{Λ}/E_{Λ} 的关系

表 5 AB_a 中不同 n 时 B 的 E_B 和 C_B 值

	,		KO AD.	11				14 4 8 15			
В .		1	2		3			4		备	注
	 I . I	$E_B = 0.25$	$E_{\rm B} = 1.10$	E_{B}	=0.80		E_{B}	=0	【类:	指正	离子为海水的主要
Cl	i	$C_{\rm B} = -0.40$				ļ				组分	(Na + , K + , Ca 2 +
	I	$E_{\rm B} = -0.25$	$C_B = -4.85$	C_{B}	=-5.55	.	C_{B}	=-5.40		Mg 2)
		$C_{\rm B} = -3.60$,						■类:	指正常	等子为典型软酸的
	I	$E_{\rm B}=0.50$			$E_B=4$	0		$E_{\rm B}=4.3$		场合.	
	-	$C_{\rm B}=0.45$	$E_{\rm B}=4.50$	I		-	I		▮′类	: 指正	离子为 $\phi_A>3$ 的
ОН	1	$E_{B}=2.20$	-		$C_{\rm B} = 15$			$C_B=13$	- 10		硬酸的场合.
		$C_{\rm B} = -0.50$	$C_{B} = -2.40$		$E_{\rm B}=4$.	0		$E_B=5.5$	▮ 类:		述诸情况之外的所
•	I	$E_{\rm B} = 3.75$		I			ľ			有场台	i.
		$C_{\mathrm{B}} = -1.40$			$C_B = -$	25		$C_{\rm B}=14$			
	I	$E_B=0.80$									
	<u>.</u>	$C_{\rm B} = -0.10$						į			
CO ₃	I	$E_{\rm B} = 2.10$									
		$C_{\rm B} = -0.40$									
		$E_{B} = 4.15$									÷
		$C_{\rm B} = -0.40$				j					
	I	$E_B=0.50$									
ļ		$C_{\rm B}=0.45$									
SO ₄	1	$E_{\rm B} = 1.00$									
501		$C_B = 0.45$						í			
	I	$E_{\rm B}=0.80$						1			
		$C_{\rm B} = -0.70$									
!	I	$E_{\rm B} = 1.50$	i						对 I :	E R = -	-2.0
腐植酸		$C_{\rm B} = -18.0$						1		$C_{\rm B} = 6$	
(hum)	1	$E_{\rm B} = -1.50$								- u -u	, 0
		$C_{\rm B} = -20.0$	· .					1			
			A ALCOHOL:	e	Sales and the same of	·					

丰	6	海水中微量元素的化学模型
77	n	准 八甲 做 萬 儿 条 叶化 子 悮 皇

									_				表	6 海	水中微	量兀茅	的化学	関型
					}	游离					Ci				ОН			
	亢	素	$C_{\mathbf{A}}$	EA	$\frac{C_{\rm A}}{E_{\rm A}}$	游离子	MO	C1	MCI	2	MCI	3	MC	14	MO	Н	M(OI	1) ₂
			{			%	Σ值	%	Σ值	%	Σ值	%	Σ值	%	Σ值	%	Σ值	%
•	Au+		-1.77	0.91	-1.95	14.0	-0.16	60.0				,			-0.11	17.7	i	ı
	Ag+		J	,	ļ	1		1	-4.87	43.0	-4.93	50.0	-3.87	7.0	1.27	*		
	Pb ²	+	-0.50	1.57	-0.32	0.5	-1.08	2.0	-2.76	86.0	ı		' !		0.72	*	5,50	. *
]						1			
	Hg ²		,	,	3	J	1		-3,61						1			
	Cd ²	т	-0.32	2.06	-0.15	*	-0.32	0.1	-3.49	92.1	-2.43	1.1	-0.41	0,1				
	Cu 2	+	-0.20	2 50	-0.08	10.0	-0 21	17 7							0 10	8.6	-0.33	23.4
	Cu		0.20	2.00	0.00	10.0	0.21		}						0.10	0.0		
	Co2	+	-0.01	2.74	-0.004	*	_0.37	0.9	-2.37	93.6			1		-0.33	1.0	-0.93	3.4
	Ni2	+			-0.004	1 1	i	1	-2.31		1				-0.26	0.8	-0.52	1.5
	Zn =		i e		-0.004	•		ł	-2.35						-0.29	0.9	-0.78	2.0
					}							1						
	Fe 2	+	0.00	2.72	0.00	7.1	-0.34	15.6							1		-0.75	40.1
1	Mn²	+	0.04	2.56	0.016	19.5	-0.30	38.0	<u> </u>						0.09	15.5	 	
	Ce ³	+	0.83	2.63	0.32	*	0.00	*	1.88	*					0.32	*	2.96	*
	Pr ^{3 +}	٠	0.86	2.68	0.32	*	0.00	*	0.13	1.6					0.24	*	1.34	*
	Nd 3	+	0.51	2.73	0.19	2.3	-0.15	3.1	0.32	*					-0.05	2.6	0.33	1.0
	Pm ³	+	0.54	2.78	0.19	0.6	-0.15	1.0			. !				-0.15	0.1	0.20	*
;	Sm 8	+	0.92	2.80	0.33	*	0.1	*			;				0.00	*	1.00	*
	Eu ³	+	0.58	2.86	0.20	0.1	-0.16	0.1							0.91	*	-0.14	*
	Gd 3	+	0.66	2.91	0.22	*	-0.37	*							-0.37	*	0.10	*
	Тbз	+	0.64	2.97	0.22	*	-0.16	*	i !				' !		-0.51	*	-0.43	*
	Dy ³	+	0.65	3.00	0.43	*	-0.26	Į				[-0.57	*	-0.54	*
	Hos	+	0.66	ł	ì	Į.	-0.16	i							-0.64	*	-0.64	*
	Er 3	+	ſ	3.06		ì	-0.17	1	,						-0.69	*	-0.74	*
	Tın 3		Í	3.13	ľ	1	-0.02	i							-0.65	*	-0.01	*
	Yb ³		1	3,16	1	1	0.16					!			$\begin{bmatrix} -0.47 \\ -1.04 \end{bmatrix}$	*	0.92	*
	Lu ³	+	0.77	3,23	0.24	*	-0.16	*	1				!		1.04	<u> </u>	0.52	<u> </u>
	Sc ^a	+	0.76	3.70	0.21	*	-0.29	*	ļ		i				-2.19	*	-4.05	*
	Y 3 +			3.23	1	1	-0.17	1]	1					-1.02		-2.29	*
	Th 4		0.78	4.03	0.19	*	-0.37	1	-	Ì					-2.78		-6.08	*
	La ³		1	2.61	1		0.01	1	1	1		!	:		-0.37	*	1.62	*
	Cr ³		1	4.55	1	i .	-0.44	*	1	1				i	-3.84	*	-6.85	*
	Fe ³		1	4.68	1	i .		1	ļ	{	f I	!		i	-4.10	*	-7.28 -7.74	*
	Ga ³		J.	4.84	1			į	1		1				-4.40 -5.70		-7.74 -10.05	
	Zr 4		!	5.50		1	1							!	-5.70	*	-10.05	
	Sn 1		J	5.64		1				į	î				-3.91 -4.12	*	-7.30	*
	Ti		1	4.69	,	1		į		1			1		-4.12 -6.70		-11.6	*
	Al ³		1	6.00	1	1	ļ I	į				1		:	-9.70	*	-28.2	*
	Ge ¹		1	7.55		1					'		1		-17.0		-35.5	*
	Si 4		3.52	9.77	0.30	*	<u> </u>								1 1.0		50,0	

	ОН	,		CC) ₃	so	4	腐植 hui		
M(O)	H) ₃ 	M(OI Σ值		Σ值	%	Σ值	%	Σ值	%	文献结果(化学平衡法)
0.36		1.20	% 0.8		<u> </u>	1	1			AuCl 2 91%, AuClBr 9%
1		1		1.16	*	1.26	*			AgCl ₄ - 54%, AgCl ₃ - 24%, AgCl ₅ 17%
	i		-	-1.87	12.0					(1)PbCO ₈ 76%,PbCl ⁺ 11%,PbCl ₂ 5%
-										(2)PbCl ₂ 42%,PbCl 19%,PbOH 10%,PbOHC 19%
!										HgCl ²⁻ 66%, HgCl ₈ Br 12%, HgCl ₃ 12%
						i				(1)CdCl2 50%,CdCl 40%,CdCl8 6%
					i .			İ		(2)CdCl2 38%,CdCl 29%,CdCl3 28%
2.10	0.1		-	-0.20	17.3	-0.08	13.1	0.12		(1)Cu(OH) ₂ 83%,CuCO ₃ 11%
1										(2)CuOHCl 65%, CuCO 3 22%, CuCl 6%
		1				-0.41		1		Co ²⁺ 54%, CoCl 31%, CoCO ₃ 7%, CoSO ₄ 7%
						-0.38				Ni ²⁺ 53%, NiCl 31%, NiCO ₃ 9%, NiSO ₄ 6%
i		1			i	-0.39		1		(1)Zn(OH) ₂ 50%,Zn ² + 22%,ZnCl ₂ 8%,ZnCO ₃ 6%
1		ŀ		-0.04	1.8	-0.37	16.7			(2)ZnC1+ 44%,Zn ² +16%,ZnCl ₂ 15%,ZnOHCl 13%
	1			İ	i	0.15		1		Fe(OH) ₂ 84%, FeCl ₂ 7%, Fe ² + 7%
			_!			-0.152			!	Mn ²⁺ 58%, MnCl 30%, MnSO ₄ 7%
-5.871					1	-0.67			:	
-6.5 1						-0.74			i	
-1.476						-0.62		i		
-2.12 89 -7.90 10						-0.69		1	1	1
-3.0498		į				-0.88		i		i
-4.36 ⁹ 9		ı				-0.66			- 1	:
4.3899		1				-0.90 -0.830		1		M(OH) ₃
4.65 99		i				-0.96				
5.0010						-1.00				
5.5410	0				1	-1.04				
1.6210	0	,				-1.28				
18.910	0					-1.53				
4.4399	.7	1	_	1.65	* :-	1.24	*	i		
9.1 :10	0	T.	_;	2.52	* -	1.71	*		Ť	
7.3710	0	;	- 1	1.37	* -	1.25		į	!	
10.6 3	-1	2.297	-2	2.82	* -	2.02	+	I	İ	
5.64100						0.65			İ	
13.9100						2.64	+		1	Cr(OH) ₈ 85%, CrO - 14%
16.4100		'		1.09	* -	2.79	•)Fe(OH) 395%,Fe(OH) 5%
3.7622.					1			i		2)Fe(OH) ± 60%, Fe(OH) 440%
25.3 4.	i							1	i	•
27.5 4.	i	1			:			i		
1.66, 1.		.999.0)						İ	Ti(OH) ₄
32.1100					1			1	İ	Al(OH) ₃
19.4 0.)		1			1	1	Ge(OH)₄
4.8 *	- 7 9	. 2 100			İ	•			1	Si(OH) ₄

由以上结果和表6可见:

- 1.由图 6 一图 14(以及图 1 一图 4)可见,所得的"一p K_* / E_A 对 C_A / E_A 关系图"均为较好的直线或基本上是直线的关系,说明本文提出的公式(3)及应用作图 法 求 E_B 和 C_B 的方法在实践中是可行的。本文方法的一个突出优点是可以应用公式(3)和 (16)—(17′)定量地计算出海水中常量组分和微量组分的溶存形式的百分率。本文中 求 得 E_B 和 C_B 自使用了实验测得的络合物稳定常数值,但经过用作图法求得 通 用的 E_B 和 C_B 值后,即可应用来计算一些尚未用实验测定过稳定常数的体系的元素溶存形式,这时只需知道其微观结构参数 E_A 和 C_A 就足够了。这一特点如果对海水中常量组分化学模型的计算 尚 未被人们重视的话,则对海水中微量组分的化学模型的计算就充分显示出来了,它可对若干迄今未知的微量组分的主要溶存形式作出预报。上述计算方法简便,计算必需数 据 易 于 查得,故在实践中易于推广。
- 2.本文的微观结构参数法计算得到的海水微量组分的化学模型与宏观的化学平衡法的结果相比较,两者很好一致。这首先表现在总趋势上的一致。由表 6 可见,在酸碱硬软度的 σ 标度中属软酸和中间酸的海水微量元素,即在表 6 中 $C_A/E_A \leq 0$ 者,主要以 "A-Cl"型络合物的形式存在于海水中,HSAB的 σ 标度表中属 硬 酸 的 海 水 中 微量 元素,即 $C_A/E_A > 0.1$ 者,则主要以"A-OH"型络合物的形式存在。其次,从具体的溶存形式之百分率而言,两类方法的计算结果亦很好一致(表 4 和表 6)。
- 3.上述海水中微量组分化学模型的总趋势如果用"AB% 对 C_A/E_A "作图,则可得图 15.图中对 A(OH),呈"S型"曲线,对 ACI、呈"反 S型"曲线,ACO。 和 ASO。 显不 甚高耸的"峰型"曲线。S型与反 S型两曲线的交点为(AB%=50%, $C_A/E_A=0.1$)。因此, $C_A/E_A>0.1$ 的微量组分在海水中主要以"A-OH"型络离子形式存在, $C_A/E_A<0.1$ 的微量元素在海水中的主要溶存形式则是"A-CI"型络离子。 C_A/E_A 在 0.1 左右的微量元素在海水中的溶存形式比较复杂,"A-CI","A-OH",ACO。 4 等形式的络合物都可能存在。通过图 15,可清楚地看出海水中微量组分的化学模型与其结构的关系,因它的规律性如此显著,从而可由微量组分的结构(通过结构参数 E_A , C_A)而预示其在海水中的主要溶存形式。

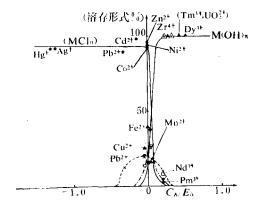


图 15 海水中元素溶存百分率与 C_{\star}/E_{\star} 值的关系

4.关于海水中主要有机物质——腐植酸(hum)与海水中微量组分的络合作用,在Stumm和 Brauner⁽⁷⁾,Mantoura,Dickson和 Riley⁽¹⁵⁾以及 Rashid⁽¹⁶⁾、Takematsu和 Noburu⁽¹⁷⁾等均作过研究。一般认为"A-hum"型络合物溶存的百分率很低而可忽略不计,但"Cu-hum"络合物的溶存百分率则可达 10%左右⁽⁷⁾,在 Cu 的溶存形式中已占有相当重要的位置。本文的计算结果(Cu-hum) = 8.3%,与文献结果较好一致。其次,已知在由海洋沉积物中分离出来的腐殖质上过度元素的离子交换能力的大小顺序,遵循 Irving-Williams 系列:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$$

而过渡元素的 $(-C_{\Lambda}/E_{\Lambda})$ 值的大小顺序为:

$$Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+},$$
 (-0.016) (0.00) (0.002) (0.004) (0.08) (0.006)

可见它与 Irving-Williams 系列完全一致.

参考文献

- 〔1〕 张正斌, 刘莲生, 化学通报, 6(1977), 343-358.
- (2) Ahrland, S., Metal Complexes Present in Seawater, In Dahlem Workshop on the Nature of Seawater, ed. E.D. Goldberg, Berlin: Dahlem Konferenzen, 1975, 17-42.
- (3) Dyrssen, D. and M Wedberg, Equilibrium Calculation of the Speciation of Elements in Seawater, In The Sea; Ideas and Observation on the Natural of Seawater, ed E.D.Goldberg, New York, Wiley-interscience, 1974, 181-195.
- (4) Garrels, R.M. and M.E. Thompson, Amer. J. Sci., 260(1962), 1, 57-66.
- (5) Kester, D.R., et al., Chemical Speciation in Seawater, In Dehlem Workshop on the Nature of Seawater, ed E.D.Goldberg, Berlin: Dahlem Konferenzen, 1975, 17-42.
- (6) (a) Sillén, L.G., The Physical Chemistry of Seawater, In Oceanography, ed. M. Sears, Amer. Assoc. Advanc. Sci., 1964, 549-581. (b) Sillén, L.G., and A.E. Martell, Stability Constants of Metal Ion Complexes, London, The Chemical Society Special Publication No. 17 and 25 (1964 and 1971).
- [7] Stumm, W. and P. A. Brauner, Chemical Speciation, In Chemical Oceanography 2nd edition, eds. J.P.Riley, and G.Skirrow, New York, Acadmic Press, 1975, 173-239.
- 〔8〕 张正斌、刘莲生,科学通报,21(1976). 231—236, 334—336, 531—535; 23(1978), 538—543; 24(1979). 980—985; 海洋与潮沼,10(1979), 214—229.
- (9) Whitfield, M. and D.R. Turuner, Chemical Periodicty and the Speciation and Cycling of the elements, In Trace Metals in Seawater, ed. C.S. Wong, Plenum Press, New York, 1982.
- (10) Drago, R.S., et al., J. Amer. Chem. Soc., 93(1971), 6014; 97(1975), 3324; Inorg. Chem., 15(1976), 1800.
- (11) Pearson, R.G., Hard and Soft Acids and Bases, Dowden, 1973.
- (12) (a)Klopman, G., J. Amer. Chem. Soc., 90(1968), 223.
 (b)Klopman, G., Chemical Reactivity and Reaction Path, Chepter 4, 1973.
- (13) (a)Sipos, L., B, Raspor, H.W.Nürnberg, and R.M.Pytkowicz, Mar. Chem., 9 (1980), 37-47,

- (b)Johnson, K.S. and R.M. Pytkowicz, Mar. Chem., 8(1979), 87-93.
- (14) Smith, R.M. and A.E. Martell, Critical Stability Constans, Vo.14, Inorganic Complexes, p257, Plenum Press, New York, 1976.
- (15) Mantoura, R.F.C., A. Dickson, and J.P.Riley, Estuarine and Coastal Marine Science, 6(1978).
 4, 387-408.
- (16) Rashid, M.A., Chem. Geol., 13(1974), 115-123.
- (17) Takematsu Noburu, J. Oceanogr. Soc. Japan, 35(1979), 1, 36-42.