

环境化学计算

何燧源等 编著

中国环境科学出版社

环境化学计算

何燧源 等编著

中国环境科学出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 089 号

图书在版编目(CIP)数据

环境化学计算/何燧源等编. —北京:中国环境科学出版社,1995
ISBN 7-80093-860-3

I. 环… II. 何… III. 环境化学-计算 IV. X13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (95) 第 19860 号

环境化学计算

何燧源 等编著

责任编辑 李静华

*

中国环境科学出版社出版发行
(100062 北京崇文区北岗子街 8 号)

北京市通县永乐印刷厂印刷
各地新华书店经售

*

1996 年 1 月第 一 版 开本 787×1092 1/16

1996 年 1 月第一次印刷 印张 13 3/4

印数 1—2 000 字数 334 千字

ISBN 7-80093-860-3/X·994

定价:16.50 元

前 言

环境化学成为环境科学领域中一门分支学科的历史大约仅 20 年左右,但它的发展却是异常迅速的。环境化学又是一门边缘性和综合性很强的学科,其中所涉及的理论知识和实用技能的范围非常广阔,所以有关这一学科的定义和应该包含的内容迄今还没有十分一致的意见。但无疑,本学科的研究主题与许多理论性和实用性的化学学科和环境学科的其他分支有着最密切的联系。不妨说环境化学是一门研究环境中有关物质(特别是化学污染物)所发生的各种化学现象的科学。

在对工科类环境专业的环境化学课程进行多年教学实践的基础上,我们曾在 1989 年编写出版了《环境化学》一书,供本校和一些兄弟院校作专业教材或参考书之用。目前国内已有多种同名书籍出版,但大多没有在书中编入例题和习题。为培养环境类和化学类有关专业学生解题和独立思考能力并由此巩固所学理论知识、兼及教师教学和有关专业人员参考之需,我们编写了此书。

本书由五章组成。所涉及内容主要包括水环境化学和大气污染物化学,在最后一章中还加入了有关利用计算机的解题方法。每章从概述起,其中包括解题所必须的基本知识和计算公式,其次是各类例题的详解,最后为读者留下作练习用的若干习题,并在书后给出准确答案。本书由金云云负责编写第二章,何方负责编写第五章,其余各章的编写和全书润色工作由何燧源负责。

在本书编写过程中,参照和引用了许多国内外近期文献资料(一般都在书中相关处注明出处,一则便于读者查考,再则避去编者掠美之嫌),又蒙赵庆祥先生热情鼓励支持,李炽章先生审阅部分书稿,李静华先生为本书的出版作了大量工作,杨丽琼等绘制全部插图,在此深表感谢。

目前国内外尚未见有同类图书出版,我们不惮贻笑大方,勉力成书。实因时间仓促,水平有限,本书在内容和形式上一定还存在着许多缺点和错误,热切期望广大读者不吝赐教。

编 者

1995 年 3 月于华东理工大学

目 录

第一章 化学污染物的物性参数	(1)
第一节 蒸气压、蒸发热和沸点	(1)
第二节 扩散系数.....	(4)
第三节 溶解度.....	(6)
第四节 正辛醇/水分配系数.....	(11)
第五节 生物浓集因子	(12)
第六节 滞留时间、半减期和生存期.....	(13)
习题一	(16)
第二章 水环境化学	(19)
第一节 离子强度和离子的活度系数	(19)
第二节 酸碱反应	(26)
第三节 氧化还原反应	(47)
第四节 络合反应	(66)
第五节 液—固(沉淀)平衡	(72)
第六节 液—气(溶解)平衡	(79)
第七节 液—固(吸附)平衡	(83)
习题二	(87)
第三章 水处理技术	(94)
第一节 中和法	(94)
第二节 氧化还原法	(99)
第三节 化学沉淀法和混凝法.....	(108)
第四节 吸附法和离子交换法.....	(115)
第五节 其他方法(气提法和萃取法).....	(122)
习题三.....	(126)
第四章 大气污染物化学	(132)
第一节 大气组分的浓度表示方法.....	(132)
第二节 大气中 CO_x 污染物	(134)
第三节 大气中 NO_x 污染物	(144)
第四节 大气中 SO_2 污染物	(151)
第五节 大气中 VOC_s 类污染物.....	(158)
习题四.....	(164)
第五章 计算机解题方法	(169)
习题五.....	(197)
附录一 国际原子量表(1985年)	(199)

附录二	基本物理常数	(201)
附录三	热力学数据	(201)
附录四	某些弱酸的电离常数(25℃)	(203)
附录五	某些弱碱的电离常数(25℃)	(204)
附录六	标准电极电位(25℃)	(204)
附录七	络合物稳定常数(25℃)	(206)
附录八	溶度积常数(25℃)	(207)
附录九	某些气体在水中的亨利常数(25℃)	(208)
习题答案		(209)
主要参考资料		(214)

第一章 化学污染物的物性参数

化学污染物有很多种物性参数,在此涉及的是与其在环境圈层中迁移、滞留能力相关的一些参数,如蒸气压、扩散系数、溶解度、(正辛醇/水)分配系数、生物浓集因子、滞留时间、半减期等。这些参数可通过实验测得,也可以用计算方法获得。

第一节 蒸气压、蒸发热和沸点

蒸气压是饱和蒸气压的简称,是在一定温度下与液体或固体处于平衡的蒸气所具有的压力。掌握污染物的蒸气压数据可借以预计该物质逸散于环境的能力和进入环境后的行为和历程。例如可利用蒸气压数据估算储器中有机试剂的蒸发率,又如农药在土壤中被吸收滞留的行为也与其蒸气压密切相关。

迄今已有很多方法被用来估算化合物的蒸气压,这些方法多是基于 Clausius-Clapeyron 方程式:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (1-1)$$

式中 P ——物质蒸气压,Pa;
 T ——温度,K;
 R ——气体常数,8.314J/(K·mol);
 ΔH_v ——摩尔蒸发热,J/mol。

在方程导出中作了蒸气是理想气体的假定。又若假定 ΔH_v 是不随温度变化的常数,则上式的不定积分形式和定积分的形式分别为

$$\ln P = -\frac{\Delta H_v}{RT} + \text{常数} \quad \text{或} \quad P = 133.3 \times 10^{(A-B/T)} (\text{Pa}) \quad (1-2)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (1-3)$$

在式(1-2)中,133.3是压力单位转换系数, A 和 B 是由化合物自身确定的常数。一些化学物质的 A 和 B 值列于表1-1之中。

表 1-1 一些化学物质的 A 和 B 值

化 学 物 质	A 值	B 值	化 学 物 质	A 值	B 值
氯仿	7.70	1633	甲酸	7.69	1815
1,2,3,4-四氢化萘	6.67	2400	二甲基苯胺	8.81	2850
甲苯	9.54	2340	硝基苯	8.65	2845
环己烷	7.44	1635	机车汽油	7.50	1530
甲醇	6.00	1242	航空汽油	7.62	1580

来源:Z. Adam, Hgdrocarbon Processing 1977/1-117。

应用以上有关蒸气压公式,还可以计算化学物质的另二个特性参数:摩尔蒸发热和沸点。

例 1 与某汽油蒸气压计算式相关的常数 $A=7.30, B=1600$, 求该种汽油在 50°C 和 10°C 时的蒸气压。

解:应用公式(1-2)计算可得

$$\begin{aligned} 50^\circ\text{C} \text{ 时蒸气压 } P &= \left\{ 133.3 \times 10^{\left(7.30 - \frac{1600}{323} \right)} \right\} \times 10^{-3} \\ &= 29.6(\text{kPa}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 10^\circ\text{C} \text{ 时蒸气压 } P &= \left\{ 133.3 \times 10^{\left(7.30 - \frac{1600}{283} \right)} \right\} \times 10^{-3} \\ &= 5.9(\text{kPa}) \end{aligned}$$

例 2 Freon-12(CCl_2F_2)正常沸点 $T_b=243.4\text{K}$, 摩尔蒸发热 $\Delta H_v=19970\text{J/mol}$, 求其在大气臭氧层(假定温度为 233.0K)内的蒸气压。

解:以 P_1^0 表示正常大气压, 即 $P_1^0=1.013 \times 10^5\text{Pa}$, 并将式(1-3)改写为

$$P_2 = P_1^0 \exp \left[\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_2 - T_b}{T_b T_2} \right) \right]$$

代入已知数值得

$$\begin{aligned} P_2 &= \left\{ 1.013 \times 10^5 \exp \left[\frac{19970}{8.314} \left(\frac{233.0 - 243.4}{243.4 \times 233.0} \right) \right] \right\} \times 10^{-3} \\ &= 65.2(\text{kPa}) \end{aligned}$$

例 3 甲硫醇(CH_3SH)在 $t_1=-34.8^\circ\text{C}$ 时蒸气压 $P_1=13330\text{Pa}$, $t_2=-7.9^\circ\text{C}$ 时 $P_2=53320\text{Pa}$, 计算其蒸发热 ΔH_v 和正常沸点 T_b 。

解:将(1-3)式改写为

$$\Delta H_v = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \ln \frac{P_2}{P_1}$$

代入已知数值得

$$\begin{aligned} \Delta H_v &= \left\{ 8.314 \left(\frac{238.4 \times 265.3}{265.3 - 238.4} \right) \ln \frac{53320}{13330} \right\} \times 10^{-3} \\ &= 27.1(\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

以 P_1^0 表示正常大气压, 即 $P_1^0=1.013 \times 10^5\text{Pa}$, 并将式(1-3)改写为

$$T_b = \left[\frac{1}{T_2} + \left(\ln \frac{P_2}{P_1^0} \right) \frac{R}{\Delta H_v} \right]^{-1}$$

代入已知数值得

$$\begin{aligned} T_b &= \left[\frac{1}{265.3} + \left(\ln \frac{53320}{1.013 \times 10^5} \right) \frac{8.314}{27100} \right]^{-1} \\ &= 279.9(\text{K}), \text{ 或 } 6.7(^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

例 4 ClF_3 的蒸气压数据如下, 求其蒸发热 ΔH_v 。

$t(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{Pa})$	$t(^{\circ}\text{C})$	$P(\text{Pa})$
-46.97	3873.7	-33.14	9905.5
-41.51	5706.6	-30.75	11521.1
-35.59	8476.5	-27.17	14351.1

解:将式(1-1)改写为

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = \frac{-\Delta H_v}{R}$$

以 $\ln P$ 对 $1/T$ 标绘或作线性回归, 则所得直线斜率为 $-\frac{\Delta H_v}{R}$ 。先将题给蒸气压数据转换为 $\frac{1}{T} - \ln P$ 数据关系:

$1/T (\times 10^{-3} \text{K}^{-1})$	$\ln P (-)$	$1/T (\times 10^{-3} \text{K}^{-1})$	$\ln P (-)$
4.421	8.262	4.166	9.201
4.317	8.649	4.125	9.352
4.209	9.045	4.065	9.572

使用计算器将以上数据作线性回归, 得直线斜率

$$-\frac{\Delta H_v}{R} = -3.682 \times 10^3$$

则
$$\Delta H_v = [(3.682 \times 10^3) \times 8.314] \times 10^{-3}$$

$$= 30.61 (\text{kJ/mol})$$

例 5 氧硫化碳(OCS)的蒸气压表达式为

$$\lg P = \frac{-1318.260}{T} + 12.27789 - (1.4778 \times 10^{-2})T + (1.8838 \times 10^{-5})T^2$$

求该化合物在 200.0K 时的蒸气压和蒸发热。

解: 将 $T=200.0$ 代入蒸气压表达式得

$$\begin{aligned} \lg P &= \frac{-1318.260}{200.0} + 12.27789 - (1.4778 \times 10^{-2}) \times 200.0 \\ &\quad - (1.8838 \times 10^{-5}) \times (200.0)^2 \\ &= 3.485 \\ P &= 3055 \text{Pa} \end{aligned}$$

将蒸气压表达式对温度取导, 可得

$$\frac{d \lg P}{dT} = \frac{1318.260}{T^2} - (1.4778 \times 10^{-2}) + 2 \times (1.8838 \times 10^{-5})T$$

将 $T=200.0$ 代入得

$$\frac{d \lg P}{dT} = 0.0257 \text{K}^{-1}$$

将(1-1)式改写为

$$\Delta H_v = 2.303RT^2 \frac{d \lg P}{dT}$$

代入已知数值得

$$\begin{aligned} \Delta H_v &= \{2.303 \times 8.314 \times (200.0)^2 \times 0.0257\} \times 10^{-3} \\ &= 19.68 (\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

例 6 Freon-22(CHClF_2)的蒸发热 $\Delta H_v = R(4271 - 7.96T)$, 且在 $T_1 = 300\text{K}$ 时蒸气压 $P_1 = 10.86 \times (1.013 \times 10^5) \text{Pa}$, 导出其蒸气压的计算公式。

解: 将题给 ΔH_v 表达式代入式(1-1), 可得

$$d\ln P = \left(\frac{4271}{T^2} - \frac{7.96}{T} \right) dT$$

对二侧积分

$$\begin{aligned} \int_{P_1}^P d\ln P &= \int_{T_1}^T \left(\frac{4271}{T^2} - \frac{7.96}{T} \right) dT \\ \ln P &= 4271 \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) - 7.96 \ln \frac{T}{300} + \ln(10.86 \times 1.013 \times 10^5) \\ &= 73.55 - \frac{4271}{T} - 7.96 \ln T \end{aligned}$$

此即为 Freon-22 的蒸气压计算公式。

第二节 扩散系数

扩散系数表示物质在介质中的扩散能力。对于符合 Fick 定律的扩散,扩散系数可理解为单位时间内物质浓度沿扩散方向降为一单位时,其通过单位面积的传递量。扩散系数值与扩散物质和介质的温度有关,而与压强、浓度的关系较小。

气态污染物 A 在空气介质 B 中的扩散系数 D_{AB} 可使用以下 Gilliland 方程* 计算

$$D_{AB} = 0.01477 \frac{T^{3/2}}{[(\tilde{V}_A)^{1/2} + (\tilde{V}_B)^{1/2}]P} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (1-4)$$

式中 T —温度, K;

$\tilde{V}$ ——物质呈液态并处于正常沸点时的摩尔体积, cm^3/mol , 一些化学物质的 $\tilde{V}$ 值列于表 1-2;

P ——气压 $\left(\frac{\text{Pa}}{1.013 \times 10^5 \text{Pa}} \right)$;

M ——分子量。

(* 方程来源: Ind. Eng. Chem., 1934/681)

表 1-2 一些化学物质的摩尔体积

物质	摩尔体积 (cm^3/mol)	物质	摩尔体积 (cm^3/mol)
空气	29.9	NO_2	32.2
H_2	14.3	SO_2	40.4
CO_2	34.0	SO_3	47.8
CO	30.7	C_2H_6	51.8
O_2	14.8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$	136.1
N_2	36.0	H_2O	18.8
NO	23.9		

来源: E. H. Howard, Air Pollution Control (Technomic publishing Co., Inc) 1991/215.

物质 A 在水介质 B 中的扩散系数 D_{AB} 可使用以下 Wilke 方程* 计算

$$D'_{AB} = 1.19 \times 10^{-9} \frac{M_B^{1/2} T}{\mu_B \tilde{V}_A^{0.6}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (1-5)$$

式中 M_B ——水的分子量;

μ_B ——水的粘度, $\text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$;

$\tilde{V}_A$ ——物质 A 的摩尔体积, cm^3/mol ;

T ——温度, K。

有关水在不同温度下的粘度数据可从印永嘉编“大学化学手册”中查获。

(* 方程来源: Chem. Eng. Prog. 1949/218)

例 7 估算标准气压和 20°C 条件下 SO_2 在大气中的扩散系数。

解: 按 Gilliland 方程解题。对于 SO_2 , $M_A = 64$, $\tilde{V}_A = 40.4$; 对于空气 $M_B = 28.9$, $\tilde{V}_B = 29.9$, 将这些数值和已知的温度、压力值代入式(1-4)得

$$D_{AB} = 0.01477 \frac{293^{3/2}}{[40.4^{1/2} + 29.9^{1/2}]^2 \times 1} \times \left[\frac{1}{64} + \frac{1}{28.9} \right]^{1/2} \\ = 0.119 (\text{cm}^2/\text{s})$$

例 8 估算 SO_2 于 20°C 水中的扩散系数

解: 按 Wilke 方程解题。已知水分子量 $M_B = 18$, 水在 20°C 时的粘度 $\mu_B = 0.01 \text{g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, SO_2 的摩尔体积为 $40.4 \text{cm}^3/\text{mol}$, $T = 293$, 将这些数值代入式(1-5)得

$$D'_{AB} = 1.19 \times 10^{-9} \times \frac{18^{1/2} \times 293}{0.01 \times 40.4^{0.6}} \\ = 1.61 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$$

与上例结果比较可知, SO_2 在大气中的扩散系数比在水中的大 ~ 7400 倍。

例 9 根据例 8 所得 SO_2 的水中扩散系数值, 推算 CO_2 在 20°C 水中的扩散系数。

解: 由 Wilke 方程可推得

$$D'_{\text{CO}_2} = D'_{\text{SO}_2} \times \left(\frac{\tilde{V}_{\text{SO}_2}}{\tilde{V}_{\text{CO}_2}} \right)^{0.6}$$

将 $\tilde{V}_{\text{SO}_2} = 40.4$, $\tilde{V}_{\text{CO}_2} = 34.0$ 和例 7 所得结果代入此式得

$$D_{\text{CO}_2} = 1.61 \times 10^{-5} \left(\frac{40.4}{34.0} \right)^{0.6} \\ = 1.79 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$$

例 10 已知 KCl 在 25°C 水中的扩散系数 $D_{25} = 1.994 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$, 求其在 4°C 水中的扩散系数。

解: 由 Wilke 方程可推得

$$D_4 = D_{25} \times \frac{\mu_{25}}{\mu_4} \times \frac{T_4}{T_{25}}$$

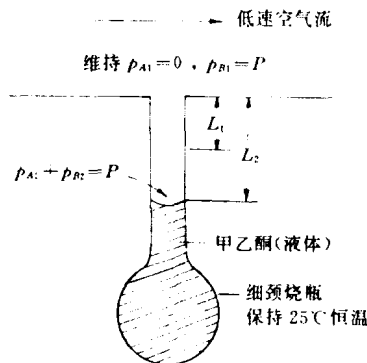
代入已知数值可得

$$D_4 = 1.994 \times 10^{-5} \times \frac{0.008904}{0.01567} \times \frac{277}{298} \\ = 1.05 \times 10^{-5} (\text{cm}^2/\text{s})$$

例 11 估算甲乙酮在 $P = 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 和 25°C 条件下于空气中的扩散系数。

解:对此,先用右图所示装置求测各中间参数

测得甲乙酮在球管上方的分压 $p_{A_1}=0$ 。其在液面上的分压即为其 25℃ 时的蒸气压 $p_{A_2}=12076\text{Pa}^*$; 由此,液面上空气分压 $p_{B_2}=P-p_{A_2}=1.0\times 10^5-12076=87924\text{Pa}$,又测得在 $t=55.61\text{h}$ 蒸发时间内,液面高度由 $L_1=4.05\text{cm}$ 转为 $L_2=5.75\text{cm}$;将这些数值连同甲乙酮在 25℃ 时的密度 $\rho_A=0.8\text{g/cm}^3$,其分子量 $M_A=72$ 一起代入以下计算公式*,即可求得甲乙酮在空气中的扩散系数



$$D_{AB} = \frac{10^6 RT}{P \ln(P_{B_1}/P_{B_2})} \times \frac{\rho_A}{M_A} \times \frac{L_2^2 - L_1^2}{2t}$$

$$= \frac{10^6 \times 8.314 \times 298}{(1.0 \times 10^5) \ln\left(\frac{1.0 \times 10^5}{87924}\right)} \times \frac{0.8}{72} \times \frac{5.75^2 - 4.05^2}{2 \times 55.61 \times 3600}$$

$$= 0.089(\text{cm}^2/\text{s})$$

(* 数据和公式来源:表 1-2 脚注中所引文献 p216)。

第三节 溶解度

化学物质在水中的溶解度被定义为:一定温度下该物质在一定数量纯水中的最大溶解量。在此涉及的计算限于有机物在水中的溶解度及与气体在水中溶解度相关的亨利常数。

一、有机物溶解度

溶解度是影响有机化合物在环境中迁移和归宿的重要因素。具有较大溶解度的物质迅速为流动水体分散,水生生物对它们的生物浓集因子以及土壤和沉积物对它们的吸附系数都较小,同时易被微生物降解。某些化学降解过程(如水解、氧化)和迁移过程(如挥发、雨水清洗)也受溶解度影响。

估算有机物溶解度的方法有多种,这里所介绍的是以物质分子结构为视点的估算方法。相关的计算式*为

$$-\lg S = x + \sum y_i m_i + \sum z_i n_i \quad (\text{g/g}(\text{H}_2\text{O})) \quad (1-6)$$

式中 x ——取决于化合物类型的基值;

$y_i m_i$ ——与分子中各原子的种类及其位置相关的系数 y_i 乘以它们的出现频率 m_i ;

$z_i n_i$ ——与分子中各结构单元相关的系数 z_i 乘以它们的出现频率 n_i 。

上式所计得的是 25℃ 下的溶解度。此式也仅适用于熔点小于 25℃ 的化合物,否则应使用如下的校正式

$$-\lg S_{\text{col}} = -\lg S + 0.0095(T_m - 25) \quad (1-7)$$

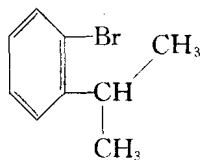
式中 T_m 为物质的熔点。在表 1-3 中列出了式(1-6)中所涉及的各项数值。

表 1-3 水中溶解度计算参数*

化合物类型		x 值
C ₆ H ₆	芳烃化合物	0.50
X, H, =C	卤代不饱和脂肪烃(在不饱和碳上含非氟卤原子且在分子中含氢)	0.50
F, H, (Cl), -C	卤代饱和脂肪烃(分子中含氢和氟)	0.50
X, H, -C	非氟卤代饱和脂肪烃	0.90
X, -C 或 F, (X), -C	含氟和其它卤原子且不含氢的多卤代饱和脂肪烃	1.25
X, =C	非氟多卤代不饱和脂肪烃	0.90
H, C	脂肪烃	1.50
H, C	脂环烃	-0.35

原子种类(及所在位置)	y 值	结构单元	z 值	
C	0.25	-C=C-	纯脂肪烃中非共轭双键	-0.35
H	0.125	-C=C-C=C-	脂肪烃中共轭双键	-0.55
F(芳烃碳)	0.19	-C≡C-	纯脂肪烃中叁键	-1.05
F(饱和碳)	0.28	$\begin{array}{c} X \\ \\ >CH, \end{array}$	同一饱和碳上含卤原子和氢原子	-0.30
Cl(芳烃碳, 不饱和碳)	0.675	$\begin{array}{c} X \\ \\ -CH_2 \end{array}$		
Cl(饱和碳)	0.375	-CHX-	非端位重复基团	-0.10
Br(芳烃碳, 不饱和碳)	0.795	$\begin{array}{c} C \\ \\ -C-C, \end{array}$	带侧链脂族或非端位单取代	-0.10
Br(饱和碳)	0.495	$\begin{array}{c} C \\ \\ -C-R \\ \\ C \end{array}$		
I(芳烃碳, 不饱和碳)	1.125			
I(饱和碳)	0.825			

(* 以上公式和表 1-3 来源:参考资料[4]/2-39,40)。

例 12 估算邻溴异丙基苯($C_9H_{11}Br$)在 25℃ 水中的溶解度值。**解:** 化合物的结构式为(1) 基本类型是芳烃, 从表 1-3 查得 $x=0.50$

(2) 由分子中原子给出的贡献为:

$$9C = 9 \times 0.25 = 2.25, 11H = 11 \times 0.125 = 1.375$$

芳烃上的 Br = 0.795, 则 $\sum y, m_i = 4.42$

(3) 由分子结构给出的贡献为:

烷基链分枝 = -0.10, 即 $\sum z, n_i = -0.10$

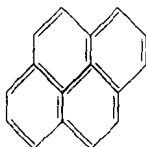
(4) 将以上数据代入式(1-6)

$$-\lg S = 0.50 + 4.42 + (-0.10) = 4.82$$

$$S = 1.51 \times 10^{-5} (\text{g/g}(\text{H}_2\text{O})) \text{ 或 } 15.1 (\text{mg/L})$$

例 13 估算芘($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$)在 25°C 水中的溶解度。已知其 $T_m = 150^\circ\text{C}$ 。

解: 化合物的结构式为



(1) 分子属芳烃, 从表 1-3 查得 $x = 0.50$

(2) 由分子中原子给出的贡献为:

$$16\text{C} = 16 \times 0.25 = 4.00, 10\text{H} = 10 \times 0.125 = 1.25$$

$$\text{则 } \sum y_i m_i = 5.25$$

(3) 分子中无特别结构单元, 则 $\sum z_i n_i = 0$

(4) 将以上数据代入式(1-6)

$$-\lg S = 0.50 + 5.25 + 0 = 5.75$$

(5) 由于芘在 25°C 下是固体, 所以要使用(1-7)校正式:

$$-\lg S_{\text{col}} = -\lg S + 0.0095(T_m - 25)$$

$$= 5.75 + 0.0095(150 - 25) = 6.94$$

$$S_{\text{col}} = 1.15 \times 10^{-7} (\text{g/g}(\text{H}_2\text{O})) \text{ 或 } 0.115 (\text{mg/L})$$

二、亨利常数

溶解性气体对天然水体中水生生物类有很大意义。如溶解氧和溶解二氧化碳对水生生物的呼吸作用和光合作用来说是不可须臾或缺的。许多工业排气组分如 HCl 、 SO_2 、 NH_3 等一旦溶入天然水体并进一步发生反应后, 会对水体产生各种不良影响。表征气体物质 A 在水中溶解平衡的亨利常数及相应亨利定律表达式如下:

$$[A_{(\text{aq})}] = K_H \cdot p_A \quad (1-8)$$

式中 $[A_{(\text{aq})}]$ ——溶质 A 在水中溶解度, mol/L ;

p_A ——溶质 A 在气相中分压, Pa ;

K_H ——亨利常数, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa})$;

对亨利常数可利用热力学的方法求值^{*}。也可以在实测溶解平衡数据后, 利用亨利定律表达式(1-8), 经处理数据后求得。此外, 温度变化会影响气体在水中的溶解度, 所以亨利常数实际上是随温度变化的, 其间关系可用下式表示:

$$\ln K_H = a + b/T + cT - 4.618 \quad (K_H \text{ 单位: } \text{mol}/(\text{L} \cdot \text{kPa})) \quad (1-9)$$

上式中 a 、 b 、 c 为由溶质本身性质决定的常数, T 为绝对温度, 公式适用范围(273—313K)。某些化合物的 a 、 b 、 c 值列出在表 1-4 之中。

表 1-4 亨利常数计算参数

化合物	a 值	b 值	c 值
HF	6.61712	3360.464	-0.02789
HCOOH	-10.3069	5634.802	0.0
CH ₃ COOH	-25.6721	8322.372	0.02121
NH ₃	-8.09694	3917.507	-0.00314

(以上公式和表 1-4 来源: C. M. Daniel: Chemical Modeling of Aqueous systems. (Am. Chem. Soc.) 1990/62)

例 14 根据热力学数据估算 NH₃ 在 25℃ 时的亨利常数。已知热力学数据:

化 合 态	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ/mol)	$S_m^\ominus$ (J/(mol · K))
NH ₃ (g)	-46.11	192.3
NH ₃ (aq)	-80.76	109.9

解: 对于溶解过程: $\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq})$

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-80.76) - (-46.11) = -34.65 \text{ (kJ/mol)}$$

* 以热力学方法求得亨利常数是无限纲的标准亨利常数 ($K_H^\ominus$); 量纲中包含帕斯克 (Pa) 单位的称实验亨利常数 (K_H)。

$$\Delta_r S_m^\ominus = 109.9 - 192.3 = -82.4 \text{ (J/(mol · K))}$$

$$T\Delta_r S_m^\ominus = 298 \times (-82.4) \times 10^{-3} = -24.6 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &= (-34.65) - (-24.6) \\ &= -10.05 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{由此可得 } \ln K_H^\ominus &= \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \\ &= \frac{(-10.05 \times 10^3)}{8.314 \times 298} \\ &= 4.056 \end{aligned}$$

$$K_H^\ominus = 57.7$$

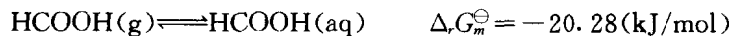
在此, $K_H^\ominus$ 是无限纲的标准亨利常数。将其转为实验亨利常数 K_H 为:

$$\begin{aligned} K_H &= K_H^\ominus / 1.013 \times 10^5 \\ &= 57.7 / 1.013 \times 10^5 \\ &= 5.70 \times 10^{-4} \text{ (mol/(L · Pa))} \end{aligned}$$

例 15 用热力学方法计算甲酸在 25℃ 时的亨利常数。已知有关反应的热力学数据



解: 将题给三反应式相加得



由此可计得标准亨利常数

$$K_H^\ominus = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right)$$

$$= \exp\left[\frac{-(-20.28 \times 10^3)}{8.314 \times 298}\right]$$

$$K_H^\ominus = 3.6 \times 10^3$$

转为实验亨利常数

$$K_H = \frac{K_H^\ominus}{1.013 \times 10^5}$$

$$= 3.6 \times 10^{-2} (\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}))$$

例 16 按下列 30℃ 时的平衡数据, 求算 SO_2 在该温度下的亨利常数。

$p_{\text{SO}_2} (\text{kPa})$	$\text{kg}(\text{SO}_2)/100\text{kg}(\text{H}_2\text{O})$
10.532	1.0
6.933	0.7
4.800	0.5
2.626	0.3

解: 亨利常数表达式为 $K_H = \frac{[\text{SO}_{2(\text{aq})}]}{p_{\text{SO}_2}}$, 对题给平衡数据作线性回归处理, 则所得直线斜率即为亨利常数 K_H 。令 $X = p_{\text{SO}_2}$, $Y = [\text{SO}_{2(\text{aq})}]$, 则直线斜率即 K_H 的计算公式为:

$$K_H = \frac{n\sum X_i Y_i - \sum X_i \sum Y_i}{n\sum X_i^2 - (\sum X_i)^2}$$

对计算式中各项数值列表如下:

	X_i	Y_i	X_i^2	$X_i Y_i$
	10.532	1.0	110.92	10.532
	6.933	0.7	48.07	4.853
	4.800	0.5	23.04	2.400
	2.626	0.3	6.90	0.788
Σ	24.89	2.5	188.93	18.57

代入上式得

$$K_H = \frac{(4 \times 18.57) - (24.89 \times 2.5)}{(4 \times 188.93) - (24.89)^2}$$

$$= 0.09 \left(\frac{\text{kg}(\text{SO}_2)/100\text{kg}(\text{H}_2\text{O})}{\text{kPa}} \right)$$

作单位转换

$$K_H = 0.09 \times \left(\frac{\frac{1000}{64}/100}{1000} \right)$$

$$= 1.4 \times 10^{-5} (\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}))$$

例 17 应用公式(1-9)计算 NH_3 在 25℃ 时的亨利常数, 并与例 1-14 的计算结果相比

较。

解: 按公式(1-9)并从表 1-4 中查得氨的亨利常数计算参数 $a = -8.09694$, $b = 3917.507$, $c = -0.00314$ 。将 a 、 b 、 c 值代入式(1-9)

$$\begin{aligned}\ln K_H &= (-8.09694) + \frac{3917.507}{298} + (-0.00314) \times 298 - 4.618 \\ &= -0.501\end{aligned}$$

则 $K_H = 0.606(\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{kPa}))$ 或 $6.06 \times 10^{-4}(\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}))$

由例 14 得到的 K_H 计算值为 $5.70 \times 10^{-4}(\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{Pa}))$, 则二者间相对偏差为

$$\begin{aligned}D &= \frac{(6.06 \times 10^{-4}) - (5.70 \times 10^{-4})}{5.70 \times 10^{-4}} \\ &= 6.3\%\end{aligned}$$

第四节 正辛醇/水分配系数

化学物质的正辛醇/水分配系数 K_{ow} 被定义为该物质在正辛醇有机相和水相间平衡浓度之比:

$$K_{ow} = \frac{\text{正辛醇相中平衡浓度}}{\text{水相中平衡浓度}} \quad (\text{无量纲})$$

正辛醇含一个亲水基团—OH 和一个含有 8 个碳原子的直链烷烃疏水基团, 结构规则, 性质稳定, 不易挥发, 用正辛醇/水系统能较好模拟生物系统。且化合物的 K_{ow} 值与该化合物在土壤中的吸附系数、生物浓集因子等参数间有很好的相关性。

一般在低浓度和环境介质温度 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$) 条件下通过实验测得 K_{ow} 值, 各种环境污染物 K_{ow} 的数值范围在 ($10^{-3} \sim 10^7$) 间。目前也已提出很多估算 K_{ow} 的方法, 比较简单的是使用溶剂回归方程的方法。该回归方程表达式* 为

$$\lg K_{ow} = a \lg K_{sw} + b \quad (1-10)$$

式中, K_{sw} 是对象化合物(溶质)在某溶剂(s)和水(w)之间的分配系数。对于某确定的溶质和溶剂(即具有确定 K_{sw} 值)的体系, 利用表 1-5 可得到计算 K_{ow} 所需的 a 和 b 值。

为求 K_{ow} 所需的 K_{sw} 数据可在如下文献中查获: A. Leo et al, Chem. Rev., 1971/555。

表 1-5 溶剂回归方程 ($\lg K_{ow} = a \lg K_{sw} + b$) *

溶剂	a 值	b 值	a 值	b 值
环己烷	1.481	2.729	0.941	0.690
庚烷	0.947	2.700	0.541	1.203
四氯化碳	0.856	1.852	0.829	0.181
二甲苯	1.062	1.798	0.974	0.579