

# SHUICHULI JISUAN LITI XITI

[苏] Ф. И. 别拉恩  
姚雨霖 黄崇祥 译

## 水 处 理 计 算 例 题 习 题

3.5

## 内 容 提 要

本书主要介绍电厂及工业热能动力装置水处理的基本理论知识, 蒸汽锅炉中沉积物的形成, 以及蒸汽锅炉水工况。每节均以介绍的基本理论与计算知识, 结合生产和教学实践而选编一定数量的例题和习题(题后有答案)。

本书可供从事电厂、工业锅炉化学水处理的工程技术人员和中等专业学校有关专业的师生参考。

Ф. И. БЕЛАН  
ВОДОПОДГОТОВКА

РАСЧЕТЫ

ПРИМЕРЫ

ЗАДАЧИ

МОСКВА «ЭНЕРГИЯ» 1980

## 水 处 理

计算 例题 习题

[苏]Ф.И.别拉恩

姚雨霖 黄崇祥译

水利电力出版社出版

(北京德胜门外六铺炕)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

水利电力印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 9.75印张 216千字

1983年10月第一版 1983年10月北京第一次印刷

印数 00001—18620册 定价 1.05元

书号 15143·5176

## 译 者 的 话

随着热能动力装置的迅速发展，为保证机组安全经济运行，对水处理的要求越来越高。

作为从事电厂和工业锅炉化学水处理的技术人员和中等专业学校热工专业的学员，需要掌握哪些最主要的水处理理论基础，如何运用这些理论解决各种实际问题，尤其是附有大量计算、例题和习题的书籍，至今所见甚鲜。本书正是为适应这方面的需要而编写的。

本书内容比较丰富，主要为水溶液中氢离子活度（浓度）的计算、物质在水中的溶解度、水质指标、水的药剂处理、水的过滤、水的离子交换处理、蒸汽锅炉中沉积物的形成和锅炉水工况等。

本书各节均由三部分组成：一、每小节对有关的基本理论知识和计算公式作了简要介绍；二、按每节技术内容列举了一些例题和详细解答；三、针对各节要点结合电厂、工业热能动力装置的生产和教学实践，选编了一定数量的习题（题后有答案），读者通过学习本书，可巩固基本知识，掌握计算技能和提高解决各种生产实际问题的能力。这就是译者向读者推荐本书的原因。

在翻译本书的过程中，曾得到东方红汽轮机厂、重庆电厂和万源电厂有关同志的帮助。本书由重庆建筑工程学院热工教研室熊少卿讲师担任主审，给水排水专业研究生吴纠纠和靳国正同志曾协助审阅第四、第五和第六章。在此谨向他

们表示衷心感谢。

因译者水平有限，译文中错误和欠妥之处在所难免，敬请读者不吝指教。

译者

一九八二年于重庆

## 前 言（摘要）

本书是介绍火力发电厂和工业动力装置的水处理和水化学工况方面的问题。

本书所举例题和所列习题的内容及其计算公式和解答，都是针对电厂、工业动力装置的运行管理人员及中等专业学校热工专业的学生而选编的。在每章例题和习题前都有与之相应的主要理论基础和计算公式。

在编写本书时，作者主要着眼于使例题和习题的内容尽可能地符合于热力设备运行实际和《水处理》课程的教学大纲。

作 者

# 目 录

译者的话

前 言 (摘要)

第一章 水溶液中氢离子活度 (浓度) 的计算 ..... 1

第一节 离子的活度 ..... 1

第二节 氢离子的浓度指标pH值 ..... 5

第三节  $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统 ..... 9

第四节 凝结水 $\text{CO}_2$ 溶液的pH值 ..... 12

第五节 热交换器中加热蒸汽凝结水的pH值 ..... 14

第六节  $\text{NaOH—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统 ..... 19

第七节 水、凝结水的酚酞碱度和甲基橙碱度 ..... 25

第八节  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统 ..... 27

第九节  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{—NaOH—H}_2\text{O}$ 系统 ..... 33

第十节 混合溶液的pH值 ..... 38

第十一节 缓冲溶液的pH值 ..... 42

第二章 物质在水中的溶解度 ..... 51

第一节 气体在水中的溶解度 ..... 51

第二节 难溶物质的溶解度 ..... 55

第三节 溶解物质浓度的电导监测 ..... 62

第三章 水质指标 ..... 72

第一节 溶液浓度的表示方法 ..... 72

第二节 硬度 ..... 73

第三节 碱度 ..... 79

第四章 水的药剂处理 ..... 85

---

|      |                         |     |
|------|-------------------------|-----|
| 第一节  | 澄清池及其运行 .....           | 85  |
| 第二节  | 水的药剂沉淀处理 .....          | 95  |
| 第三节  | 沉淀法软化水处理 .....          | 107 |
| 第四节  | 药剂液的投加 .....            | 118 |
| 第五节  | 循环式供水系统的水处理 .....       | 129 |
| 第五章  | 水的过滤处理 .....            | 155 |
| 第一节  | 粒状滤料过滤器 .....           | 155 |
| 第六章  | 水的离子交换处理 .....          | 165 |
| 第一节  | 钠离子交换法 .....            | 165 |
| 第二节  | 氢离子交换法 .....            | 177 |
| 第三节  | 阳离子交换装置系统 .....         | 184 |
| 第四节  | 水的离子交换法除盐 .....         | 191 |
| 第七章  | 蒸汽锅炉中沉积物的形成 .....       | 209 |
| 第一节  | 蒸汽锅炉和热交换器表面沉积物的形成 ..... | 209 |
| 第二节  | 锅炉水的磷酸盐处理 .....         | 221 |
| 第三节  | 锅炉水的碱处理 .....           | 234 |
| 第八章  | 蒸汽锅炉的水工况 .....          | 242 |
| 第一节  | 给水水质、汽水平衡 .....         | 242 |
| 第二节  | 蒸汽锅炉的排污 .....           | 249 |
| 第三节  | 分段蒸发 .....              | 265 |
| 第四节  | 蒸汽品质 .....              | 277 |
| 第五节  | 汽包锅炉炉水非稳定工况 .....       | 281 |
| 第六节  | 设备腐蚀 .....              | 289 |
| 附录   | .....                   | 301 |
| 参考文献 | .....                   | 303 |

# 第一章 水溶液中氢离子 活度（浓度）的计算

## 第一节 离子的活度

某种离子  $i$  的有效浓度称作该离子的活度  $a_i$ （克离子/升）。其值与溶液中物质（离子）的数量  $C_i$  成正比：

$$a_i = f_i C_i \quad (1-1)$$

活度系数  $f_i$  不仅与  $C_i$  有关，而且还与溶液中其它离子的浓度有关。溶液中所有离子对  $f_i$  的总影响，用溶液的离子强度  $\mu_i$  表示。 $\mu_i$  按下列公式确定：

$$\mu_i = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2) \quad (1-2)$$

式中  $Z$  —— 离子的化合价。

对于不同种类的电解质稀溶液， $\mu$  值可用下面的数值 [24] 确定：

|       |                  |                                   |                   |                                 |
|-------|------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------------------------|
| 物质    | NaCl             | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | ZnSO <sub>4</sub> | AlCl <sub>3</sub>               |
|       | KNO <sub>3</sub> | BaCl <sub>2</sub>                 | MgCO <sub>3</sub> | Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
|       |                  | Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |                   |                                 |
| $\mu$ | $C_{\text{克}}$   | $3C_{\text{克}}$                   | $4C_{\text{克}}$   | $6C_{\text{克}}$                 |

这里  $C_{\text{克}}$  —— 克分子浓度。

如果已知溶液的离子强度  $\mu$ ，则可按下列公式求出其活度系数

$$\lg f_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \quad (1-3)$$



式中  $A$  有下列数值[23]:

|       |       |      |       |       |       |       |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|
| 温度, K | 273   | 288  | 298   | 303   | 313   | 323   |
| $A$   | 0.488 | 0.50 | 0.509 | 0.514 | 0.524 | 0.535 |

对于  $\mu \leq 0.01$  的稀溶液的  $f_i$ , 可用以下更简单的公式求出:

$$\lg f_i = -0.5Z_i^2\sqrt{\mu}$$

( 1-3a )

表1-1[24]给出了不同  $\mu$  时  $f_i$  的近似值。

表 1-1                      不 同  $\mu$  时  $f_i$  的 近 似 值

| 离子的电荷 | 溶液的离子强度 $\mu$ ，克离子/公斤 |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |      |       |      |      |
|-------|-----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------|-------|------|------|
|       | $1 \times 10^{-4}$    | $2 \times 10^{-4}$ | $5 \times 10^{-4}$ | $1 \times 10^{-3}$ | $2 \times 10^{-3}$ | $5 \times 10^{-3}$ | $1 \times 10^{-2}$ | $2 \times 10^{-2}$ | $5 \times 10^{-2}$ | 0.1  | 0.2   | 0.3  | 0.5  |
| 1     | 0.99                  | 0.98               | 0.97               | 0.96               | 0.95               | 0.92               | 0.89               | 0.87               | 0.81               | 0.78 | 0.7   | 0.66 | 0.62 |
| 2     | 0.95                  | 0.94               | 0.9                | 0.82               | 0.81               | 0.72               | 0.63               | 0.57               | 0.44               | 0.33 | 0.24  | —    | —    |
| 3     | 0.9                   | 0.87               | 0.8                | 0.73               | 0.64               | 0.51               | 0.39               | 0.28               | 0.15               | 0.08 | 0.04  | —    | —    |
| 4     | 0.83                  | 0.77               | 0.67               | 0.56               | 0.45               | 0.3                | 0.19               | 0.12               | 0.04               | 0.01 | 0.003 | —    | —    |

绝大多数天然水的  $\mu$  值, 可按经验公式确定[ 1 ]:

$$\mu = \frac{S}{40} \times 10^{-3}$$

( 1-4 )

式中  $S$  —— 水的含盐量, 毫克/公斤。

如果水中溶解物质的离子成分未知, 且不作高精度计算时, 应用上述经验公式较为简便。

例      题

1-1. 试计算含量均为  $10^{-3}$  克分子的  $\text{NaCl}$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中的离子活度。

解：根据公式（1-2）

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2}(C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2 + C_{\text{Fe}^{3+}} Z_{\text{Fe}^{3+}}^2 \\ &\quad + C_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) \\ &= \frac{1}{2}(1 \times 1^2 + 1 \times 1^2 + 2 \times 3^2 + 3 \times 2^2) \times 10^{-3} \\ &= 1.6 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

按表1-1求出活度系数： $f_{\text{Na}^+}=0.88$ ； $f_{\text{Cl}^-}=0.88$ ； $f_{\text{Fe}^{3+}}=0.32$ ； $f_{\text{SO}_4^{2-}}=0.59$ ，则各离子的活度（克离子/升）等于： $a_{\text{Na}^+}=0.88 \times 10^{-3}$ ， $a_{\text{Cl}^-}=0.88 \times 10^{-3}$ ， $a_{\text{Fe}^{3+}}=0.32 \times 10^{-3}$ ①， $a_{\text{SO}_4^{2-}}=0.59 \times 10^{-3}$ 。

1-2. 电厂汽轮机凝汽器的循环冷却水系统应供给下列组分（毫克当量/升）的水： $C_{\text{Ca}^{2+}}=10$ ； $C_{\text{Mg}^{2+}}=2.5$ ； $C_{\text{Na}^+}=3$ ； $C_{\text{SO}_4^{2-}}=8$ ； $C_{\text{Cl}^-}=2.5$ ； $C_{\text{HCO}_3^-}=5$ 。系统工作时的浓缩倍率 $K_{\text{液}}=1.7$ ，水温为298K。为防止形成水垢，补充水用 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 处理，碱度从5毫克当量/升降至2.0毫克当量/升。试确定系统中有无石膏沉淀。

解：当温度为298K时， $\text{CaSO}_4$ 的溶度积[24]等于：

$$\Pi P_{\text{CaSO}_4} = C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}} = 6.1 \times 10^{-5}$$

对于上述组分的补充水，可求得循环水中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的克离子浓度等于：

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 5 \times 10^{-3} \times 1.7 = 8.5 \times 10^{-3} \text{ 克离子/升}$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = (8 + 3)^* \times 0.5 \times 1.7 \times 10^{-3}$$

$$= 9.35 \times 10^{-3} \text{ 克离子/升}$$

① 原文误为 $a_{\text{Na}^+}=0.86 \times 10^{-3}$ ， $a_{\text{Cl}^-}=0.86 \times 10^{-3}$ ， $a_{\text{Fe}^{3+}}=0.32 \times 10^{-3}$ 。——译者

\* 括号中的“3”表示由于加入硫酸， $\text{SO}_4^{2-}$ 的增加量。

则

$$\begin{aligned}C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{SO}_4^{2-}} &= 8.5 \times 10^{-3} \times 9.35 \times 10^{-3} \\&= 7.95 \times 10^{-5} > \Pi P_{\text{CaSO}_4}\end{aligned}$$

即在循环水系统中,  $\text{CaSO}_4$  沉淀是可能的。为了证实这一点, 再用  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的活度进行更精确的计算。

该水溶液的离子强度等于:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2} \times 10^{-3} (C_{\text{SO}_4^{2-}} + Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + C_{\text{Ca}^{2+}} + Z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + C_{\text{Mg}^{2+}} + Z_{\text{Mg}^{2+}}^2) \\&\quad + \frac{1}{2} \times 10^{-3} (C_{\text{Na}^+} + Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{HCO}_3^-} + Z_{\text{HCO}_3^-}^2 + C_{\text{Cl}^-} + Z_{\text{Cl}^-}^2) \\&= 4.35 \times 10^{-2}\end{aligned}$$

活度系数  $f_2 = 0.46$  (表1-1)。则

$$\begin{aligned}f_2^2 C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{SO}_4^{2-}} &= 0.46^2 \times 8.5 \times 10^{-3} \times 9.35 \times 10^{-3} \\&= 1.68 \textcircled{1} \times 10^{-5} < \Pi P_{\text{CaSO}_4}\end{aligned}$$

就是说用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  处理该水是可以的。本例题表明, 对非稀溶液的技术计算, 应考虑水溶液的离子强度。总之, 在精确计算时, 必须考虑到物质的离解度。

1-3. 如果锅炉补给以下组分的水:  $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 60.0$  毫克/公斤;  $C_{\text{Cl}^-} = 9.0$  毫克/公斤;  $C_{\text{Na}^+} = 69.0$  毫克/公斤;  $C_{\text{OH}^-} = 1.5$  毫克当量/公斤, 炉水的浓缩倍率为20, 试求炉水中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{OH}^-$  的实际浓度及活度 (克离子/公斤)。

解: 先将离子浓度用克离子/公斤表示。为此, 将给水中所有离子的浓度乘以  $20 \times 10^{-3}$ , 并除以分子 (原子) 量, 则得出 (克离子/公斤):

$$\begin{aligned}C_{\text{SO}_4^{2-}} &= 12.5 \times 10^{-3} \quad C_{\text{Cl}^-} = 5.06 \times 10^{-3} \quad C_{\text{Na}^+} = 60.0 \times 10^{-3} \\C_{\text{OH}^-} \textcircled{2} &= 30.0 \times 10^{-3}。溶液 (炉水) 的离子强度等于:\end{aligned}$$

---

①、② 原文分别误为  $0.18 \times 10^{-5}$  和  $C_{\text{OH}^-}$ 。——译者

$$\mu = \frac{1}{2} \times 10^{-3} (12.5 \times 2^2 + 5.06 \times 1^2 + 60.0 \times 1^2 + 30.0 \times 1^2) = 73.0 \times 10^{-3}$$

再求出活度系数： $f_1 \approx 0.8$ ； $f_2 \approx 0.387$ 。因此， $a_{\text{OH}^-} = f_1 C_{\text{OH}^-} = 24 \times 10^{-3}$ ，即24毫克当量/升； $a_{\text{SO}_4^{2-}} = f_2 C_{\text{SO}_4^{2-}} = 4.85 \times 10^{-3}$ ，即 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子的活度为465毫克/升，而它的实际浓度为1200毫克/升。

## 习 题

1-1. 试用公式(1-3)，绘制活度系数与溶液离子强度的关系曲线。

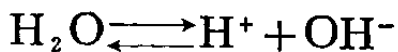
1-2. 利用例题1-2中的数据，当 $\text{CaSO}_4$ 的电离度为61%时，试求 $\text{CaSO}_4$ 的实际溶度积。

1-3. 在冷却水的循环系统中，补充水的组分（以毫克当量/公斤表示）如下：碱度3.5；硬度4.5； $C_{\text{Ca}^{2+}} = 3.8$ ； $C_{\text{Cl}^-} = 1.5$ ； $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 4.5$ ； $C_{\text{Na}^+} = 1.5$ 。

试求在何种条件下（蒸发系数多大，碱度降低多少），用硫酸处理（酸处理）补充水能够避免 $\text{CaSO}_4$ 沉淀。需考虑溶液的离子强度。

## 第二节 氢离子的浓度指标pH值

部分水分子电解成离子：



某温度下，它的平衡状态用电离常数表示：

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1-5)$$

由于纯水中  $H^+$  和  $OH^-$  的浓度不大，所以  $f_{H^+} = f_{OH^-} = 1$ 。

方程（1-5）中离子或分子的浓度用克离子/升、克分子/升或克当量/升表示。水分子的浓度是一个常数，它等于 55.56 克分子/升，所以

$$K_w = 55.56K = C_{H^+} + C_{OH^-} \tag{1-6}$$

$K_w$  值称为水的离子积，不同温度下的  $K_w$  值列在表 1-2 中〔2〕。

表 1-2                      水      的      离      子      积

| 温 度, K | $K_w \times 10^{14}$ | 温 度, K | $K_w \times 10^{14}$ |
|--------|----------------------|--------|----------------------|
| 273    | 0.112                | 333    | 9.61                 |
| 278    | 0.186                | 343    | 21.0                 |
| 283    | 0.293                | 353    | 35.0                 |
| 288    | 0.452                | 363    | 53.0                 |
| 291    | 0.570                | 373    | 59.0                 |
| 293    | 0.68                 | 395    | 120                  |
| 298    | 1.01                 | 423    | 234                  |
| 303    | 1.47                 | 438    | 315                  |
| 308    | 2.09                 | 473    | 485                  |
| 313    | 2.92                 | 523    | 550                  |
| 318    | 4.02                 | 579    | 304                  |
| 323    | 5.47                 |        |                      |

当呈中性反应时， $C_{H^+} = C_{OH^-}$ ，因而（在 295K 时）  
 $C_{H^+} + C_{OH^-} = C_{H^+}^2 = 10^{-14}$ ，或  $C_{H^+} = 10^{-7}$  克离子/升。

氢离子浓度的负对数记作 pH，即  $-\lg C_{H^+} = \text{pH}$ ，或

$$C_{H^+} = 10^{-\text{pH}} \tag{1-7}$$

同样， $-\lg C_{OH^-} = \text{pOH}$ ，或

$$C_{OH^-} = 10^{-pOH} \quad (1-7a)$$

## 例 题

1-4. 试求298K时0.1NHCl溶液的pH值。

解：设  $f_{H^+} = f_{Cl^-} = 1$ ，则

$C_{H^+} = 10^{-1}$  克离子/升，所以  $pH = -\lg 10^{-1} = 1$ 。

考虑活度系数，再求该溶液的 pH 值。溶液的离子强度等于 0.1（见第一节）， $f_{H^+} = 0.78$ （表1-1），则

$a_{H^+} = f_{H^+} C_{H^+} = 0.78 \times 0.1 = 0.078$  克离子/升。

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(0.078) = 1.11$$

1-5. 在  $f_{H^+} = f_{SO_4^{2-}} = 1$  的条件下，试求 0.05MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的 pH 值。

解：如果浓度用克分子/升表示，溶液中的溶质为 K<sub>n</sub>A<sub>m</sub>，则浓度  $C_K = nC$  克离子/升， $C_A = mC$  克离子/升。

在本例题中， $n = 2$ ， $m = 1$ ，因而， $C_{H^+} = 2C_{SO_4^{2-}} = 2 \times 5 \times 10^{-2} = 0.1$  克离子/升，则  $pH = -\lg C_{H^+} = -\lg 10^{-1} = 1$ 。

如考虑活度系数，pH 值将发生变化。浓度为  $5 \times 10^{-2} M$  溶液的离子强度  $\mu = 0.15$ ，活度系数  $f_{H^+} = 0.74$ （表1-1），则

$$\begin{aligned} pH &= -\lg a_{H^+} = -\lg(f_{H^+} C_{H^+}) = -\lg 0.74 \times 10^{-1} \\ &= 1.13 \end{aligned}$$

因此，要想求得更精确的结果，应当考虑溶液的离子强度和活度系数。此外，在本例中，还必须注意到 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 发生两级电离：



第二级电离常数  $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ 。将  $K_2$  值代入奥斯特

瓦尔德(Оствальда)公式:  $K_2 = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$ , 解出  $\alpha$  ( $\text{HSO}_4^-$  离子的电离度), 得  $\alpha = 0.38$  (而不是上面所采用的 1)。此时:

$$\begin{aligned} C_{\text{H}^+} &= C_{\text{H}_2\text{SO}_4} + C_{\text{SO}_4^{2-}} & C_{\text{HSO}_4^-} &= C_{\text{H}_2\text{SO}_4} - C_{\text{SO}_4^{2-}} \\ C_{\text{SO}_4^{2-}} &= \alpha C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

代入硫酸浓度  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , 得出以克离子/升表示的离子浓度:  $C_{\text{H}^+} = 6.9 \times 10^{-2}$ ;  $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.9 \times 10^{-2}$ ;  $C_{\text{HSO}_4^-} = 3.1 \times 10^{-2}$ 。当  $\mu = 8.8 \times 10^{-2}$  时, 活度系数等于 0.787, 则  $\text{pH} = 1.27$  (原文误为 1.45——译者)。这就十分精确了。但是, 当硫酸的原始浓度  $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \leq 1 \times 10^{-3}$  时,  $\alpha$  即达到 85%, 与不考虑溶液离子强度得出的 pH 值比较, 其涉及的仅仅是小数点后的第二位数字不同。因此, 对  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  浓度  $\leq 10^{-3}$  和无其它电解质的溶液, 其 pH 值的计算可以不考虑活度系数。

1-6. 如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的 pH 值为 2.8, 试求溶液的克分子浓度。

解:  $C_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} = 1.58 \times 10^{-3}$  克离子/升, 对于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (见例 1-5),  $C_{\text{H}^+} = 2C$ , 则  $C = C_{\text{H}^+} / 2 = 0.79 \times 10^{-3} \text{M}$  ①。

1-7. 当  $f_{\text{OH}^-}$  (原文误为  $f_{\text{OH}}$ ——译者) = 1 时, 试求 0.05M 的 NaOH 溶液中氢离子和氢氧根离子的浓度。

解:  $\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^-} = -\lg 5 \times 10^{-2} = 1.3$ , 在 298K 时,  $\text{pOH} + \text{pH} = 14$ , 则  $\text{pH} = 14 - 1.3 = 12.7$ , 因而,  $C_{\text{OH}^-} = 10^{-1.3}$ ,  $C_{\text{H}^+} = 10^{-12.7}$ 。

## 习 题

1-4. 试求温度为 295K、 $C_{\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-5}$  克离子/升

① 原文将  $1.58 \times 10^{-3}$  和  $0.79 \times 10^{-3}$  误为  $1.63 \times 10^{-3}$  和  $0.81 \times 10^{-3}$ 。——译者

时溶液的pH值。

答：pH=9.0。

1-5. 温度为293K时，Ca(OH)<sub>2</sub>饱和溶液含氢氧化钙1650毫克/升。如果溶液是用纯蒸馏水制备并完全离解，试求该溶液的pH值。

答：11.81。

1-6. 实验室的某实验最后在100毫升试样中加入氧化剂而结束。由于误操作，试样烧瓶放在0.1NHCl溶液滴管下并在其中滴入了一滴酸（0.05毫升）。如果试样的pH值从原来等于7下降到3或以下，分析就不得不重新进行。试用计算确定，是否需继续分析？试样中无缓冲化合物。

1-7. 向pH=5的溶液中加入若干酸，使C<sub>H<sup>+</sup></sub>值增加到10倍。试求在295K温度下所得溶液的pOH和pH值。

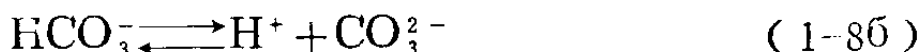
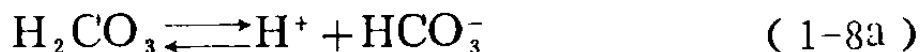
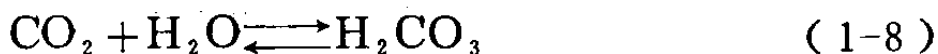
答：pH=4；pOH=10。

1-8. 某些溶液中氢离子的浓度(以毫克当量/升表示)等于：a)  $8 \times 10^{-7}$ ；b)  $4 \times 10^{-4}$ ；c)  $0.05 \times 10^{-6}$ ；d)  $3.2 \times 10^{-8}$ ；e)  $2.1 \times 10^{-10}$ 。试求其pH值。

1-9. 试求pH值等于：a) 4.5；b) 8.4；c) 6.5；d) 10.2；e) 3.02；f) 7.08溶液的氢离子浓度。

### 第三节 CO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O系统

当CO<sub>2</sub>溶解于纯水或凝结水中时，发生如下反应：



反应式(1-8)强烈地向左移动。在水中含有的CO<sub>2</sub>总量



中，仅约有0.2%以 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 形式存在，并且实际上又不易区别碳酸和 $\text{CO}_2$ ，所以，在以后所讲的“游离碳酸”或“游离 $\text{CO}_2$ ”皆指水中碳酸和 $\text{CO}_2$ 的克分子的总和 $C^{\text{实}}_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{CO}_3}$  ( $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 除外)。①上列反应的平衡用电离常数表示：

$$K_1 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-}}{C^{\text{实}}_{\text{CO}_2}} f_{\text{H}^+} f_{\text{HCO}_3^-} \quad (1-9)$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} \frac{f_{\text{H}^+} f_{\text{CO}_3^{2-}}}{f_{\text{HCO}_3^-}} \quad (1-9a)$$

$$K_{\text{真}} = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (1-9b)$$

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_{\text{真}}$ 的数值随温度改变而变化（见表1-3）[16]：

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1}{C_{\text{H}^+} f_1^2} C^{\text{实}}_{\text{CO}_2} \quad (1-10)$$

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 K_2}{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2 f_2} C^{\text{实}}_{\text{CO}_2} \quad (1-11)$$

式中  $f_1$ 、 $f_2$ ——分别为一价离子（ $\text{H}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ ）和两价离子（ $\text{CO}_3^{2-}$ ）的活度系数。

$\text{CO}_2$ 的总量（以克分子/公斤表示）由各项总和确定：

$$q_{\text{CO}_2} = C^{\text{实}}_{\text{CO}_2} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (1-12)$$

或者用方程式（1-10）和（1-11）代替上式后两项得：

$$q_{\text{CO}_2} = C^{\text{实}}_{\text{CO}_2} \left( 1 + \frac{K_1}{C_{\text{H}^+} f_1^2} + \frac{K_1 K_2}{C_{\text{H}^+}^2 f_1^2 f_2} \right) = C^{\text{实}}_{\text{CO}_2} \varphi_1 \quad (1-13)$$

式中

① 此处在原文基础上做了一些补充。——译者