

水体物理化学

精 要

许孙曲 编著



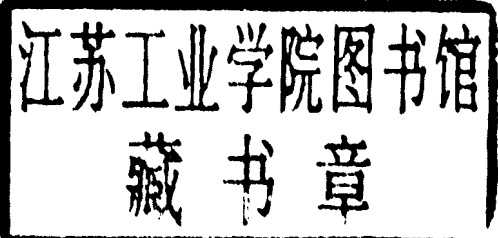
成都科技大学出版社

12

水体物理化学精要

许孙曲 编著

34609 / 2



成都科技大学出版社

内 容 提 要

本书介绍水体物理化学变化规律及其处理方法。包括与水体有关的热力学基础, 水体酸碱平衡图解法; 气液界面平衡与迁移; 溶解沉淀过程的热力学与动力学、氧化还原反应的图解算法; 水体中的质子、金属离子和水合电子的热力学计算; 水体固液界面物理化学和配位化学等方面的内容。可供有关专业师生及工程技术人员阅读。

水体物理化学精要

许孙曲 编著

成都科技大学出版社出版、发行
成都科技大学印刷厂印刷
开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 10.375
1991年5月第1版 1991年5月第1次印刷
印数: 1—1000册 字数: 240千字

ISBN7-5616-0880-2/O·65

定价: 7.00元

前 言

从人类的进化史和现代人的生活方式来看, 水体是人类赖以生存的一部分环境。如果把水体的概念定义为含水的体系, 则人体本身就是一个水的体系。因此, 认识水体的物理化学变化规律, 并掌握其处理方法, 是人人都必须具备的生活基础知识和基本技能。对于那些以水体为工作对象或工作环境的科技人员, 对此, 更须具备深一层的知识和高一筹的技能。同时, 为了满足生产与科研的需要, 在涉及水体的专业教育中, 开设一门“水体物理化学”课程, 来提高专业技术人员的物理化学知识水平, 似乎是愈来愈重要了。

本书就是根据这种需要, 在给本科生讲授《水化学》和给研究生讲授《水体物理化学》而编写的讲义的基础上, 根据十多年的教学实践, 经多次修改编著而成的。

本书以提高读者的水体基础理论水平和基本技能为目的。全书的中心内容是介绍水体物理化学变化规律及其处理方法。前面两章介绍与水体有关的热力学基础; 中间五章主要包括水体酸碱平衡图解法, 气液界面平衡与迁移, 溶解沉淀过程的热力学与动力学, 氧化还原反应的图解算法, 以及水体中的质子、金属离子和水合电子的热力学计算; 最后一章是近期研究的与水体有关的几个基础理论问题。关于水体固液界面物理化学和配位化学, 因为许多专业已专门开课, 并已出版了不少这类专著, 本书出于节约篇幅, 未列专章。

本书可作为与水体有关的各专业的教学参考书, 也可供此类科技人员学习参考。

本书初稿经江西大学化学系李凤仪教授和赣南师范学院化学系尹力教授审阅, 提出了许多宝贵意见, 在此表示谢意。在本书编写过程中, 得到卢继美副教授、李瑞珍讲师、刘家芳工程师、刘淑泉高工和曾平二级校对的大力协助。范颜宣同志为本书描绘全部插图。许菱同志帮助抄稿。在此一并致谢。

作者水平有限, 本书缺点和错误在所难免, 敬希读者批评指正。

许 孙 曲

一九九〇年九月一日

目 录

前 言

第一章 水体热力学基础

§ 1-1 水体热力学模型	(1)
§ 1-2 水体热力学参数	(3)
一、基本热力学参数及主要关系	(3)
二、组成变化的水体热力学参数	(5)
三、各种体系的化学位	(6)

第二章 水体化学反应热力学

§ 2-1 反应程度及化学亲和力	(9)
§ 2-2 水体中化学反应的预测	(11)
§ 2-3 温度与压力对水体中化学反应的影响	(15)
一、温度的影响	(16)
二、压力的影响	(18)

第三章 水体中的酸碱平衡

§ 3-1 酸碱的强度	(22)
一、水体中酸碱组份的来源	(22)
二、酸碱的相对强度	(22)
§ 3-2 质子自由能级图	(23)
§ 3-3 水体中酸碱平衡的代数法计算	(30)
一、酸碱溶液的质子条件	(30)
二、酸碱平衡的代数法计算	(31)
§ 3-4 水体中酸碱平衡对数浓度图解法	(35)

第四章 水体气液界面平衡与迁移

§ 4-1 水体气液平衡的主要类型	(41)
§ 4-1 CO_2 的溶解及碳酸盐体系的平衡	(41)
一、离解分数	(41)
二、碳酸盐体系的平衡	(43)
三、 CO_2 的溶解平衡	(47)
§ 4-3 CO_2 的溶解动力学	(49)

42012

一、 CO_2 水合动力学	(49)
二、 CO_2 的气—液界面迁移	(50)
三、静态水体的 CO_2 交换速率	(50)

第五章 水体中的溶解与沉淀过程

§ 5-1 引 言	(51)
§ 5-2 水体中溶解沉淀平衡的对数浓度图解法	(52)
一、难溶盐体系的对数浓度图	(52)
二、难溶氢氧化物与氧化物的对数浓度图	(55)
§ 5-3 细颗粒固体的溶解度和稳定性	(56)
一、细颗粒固体的溶度积常数	(56)
二、固体稳定性与颗粒粒度的关系	(58)
§ 5-4 水体中晶核的生成与晶体的成长	(59)
一、水体中形成固相的基本步骤	(59)
二、晶核的生成	(59)
三、晶体的成长	(62)

第六章 水体中的氧化还原反应

§ 6-1 氧化还原强度	(63)
§ 6-2 电子自由能级图	(65)
§ 6-3 电位-pH图与 $p\varepsilon$ -pH图	(70)
一、水体 pH 和电位对物质稳定性的影响	(70)
二、水的稳定性	(73)
三、 $\text{Me}-\text{H}_2\text{O}$ 系电位-pH图	(73)
四、 $p\varepsilon$ -pH图	(81)
§ 6-4 氧化还原反应平衡组成的计算	(83)
一、 $p\varepsilon$ 的计算	(83)
二、简单溶液平衡组成的代数计算	(83)
三、氧化还原体系的对数图解计算	(84)

第七章 水体中的质子、金属离子和水合电子

§ 7-1 引言	(87)
§ 7-2 质子和金属离子	(88)
一、Brønsted酸性和Lowis 酸性	(88)
二、金属离子的酸性	(89)
§ 7-3 金属离子水化过程的热力学计算	(90)
一、金属离子水化热(能)的计算	(90)
二、金属离子水化熵的计算	(94)
三、金属离子水化自由能(焓)的计算	(95)

四、水化热力学函数的应用举例	(95)
§ 7-4 水体中金属离子存在形态的估算	(100)
一、金属离子的水解	(100)
二、金属离子水解常数的估算	(101)
三、水体中金属离子的总浓度	(103)
四、金属离子的水解度与水解pH值的计算	(104)
五、水解产物的分布及水体中金属离子的存在形态	(104)
§ 7-5 水合电子及其应用举例	(106)
一、水合电子及其特性	(106)
二、水合电子与水溶液电解机理	(107)
三、水合电子与水溶液电解冶金时的析氢	(108)
四、水合电子与铜电解精炼时铜粉的生成	(109)
五、水合电子与水溶液电解的电流效率	(110)

第八章 与水体有关的几个理论问题的探讨

§ 8-1 关于稀溶液依数性公式的讨论	(111)
§ 8-2 工业废水铁氧体净水技术的理论分析	(117)
§ 8-3 离子交换水生产过程的热力学和动力学	(124)

主要参考文献

附 录

一、国际单位，一些常用的换算系数和数值常数	(134)
二、热力学特性表：水体系中常见化合态的 G_f° 、 H_f° 、 $\overline{S}^\circ$ 值	(137)
三、溶解平衡常数	(146)
四、一些氧化还原反应的平衡常数	(153)
五、水体状况下有关氧化还原过程的平衡常数 (25℃)	(154)
六、水的离子积 K_w	(157)

第一章 水体热力学基础

§ 1-1 水体热力学模型

通常所说的水体，指的是一种由水溶液相，一个或多个固相和（通常有的）气相组成的有一定复杂性的实际体系。热力学体系是从真实世界隔离出来的部分。它们也可能就是天然水体，也可能是特定的区域。这些体系又分为孤立体系、封闭体系和敞开体系。这些体系的各自特点是众所周知的。

为了用对应的热力学体系来说明相应的水体的特性，我们研究图 1-1 所示的一般模型。热力学模型的主要特点包括水溶液相、气相和一个或多个固相的综合描述。

如果我们在图 1-1 中所示模型上加上足够的特定条件，我们将可定义一个热力学体系以适于定量描述。例如，我们可以指定体系的温度，所有相的总压和瞬时组成变量（压力、浓度、摩尔分数）。然后，我们可以考察整个体系自发变化的状况和每种可能化学反应和相变过程的平衡。另外，可采用封闭体系化学平衡的适当热力学条件，并计算各相的平衡组成。我们也可以从天然水体中隔离出一定部分构成一个热力学体系。图 1-2 中的每一种都是从图 1-1 中隔离出来的热力学体系。虚线表示热力学上的体系与环境的边界，而实线表示各相界线。

图1-2(a)表示最简单的热力学模型，它选自真实体系，即不与任何固相或气相发生物理化学反应的水溶液。当然，这种体系是理想体系，其中水本身和所有溶质都有一定

P, T					
分压	$P_i, P_j \cdots P_k$				气相
逸度	$f_i, f_j \cdots f_k$				
浓度	$c_i, c_j \cdots c_k$				水溶液相
活度系数	$r_i, r_j \cdots r_k$				
活度	$a_i, a_j \cdots a_k$				
	α 相	β 相			固相
摩尔分数	$x_i, x_j \cdots x_k$	$x_i, x_j \cdots x_k$		$x_i, x_j \cdots x_k$	
活度系数	$r_i, r_j \cdots r_k$	$r_i, r_j \cdots r_k$		$r_i, r_j \cdots r_k$	
活度	$a_i, a_j \cdots a_k$	$a_i, a_j \cdots a_k$		$a_i, a_j \cdots a_k$	

图1-1 水体一般热力学模型

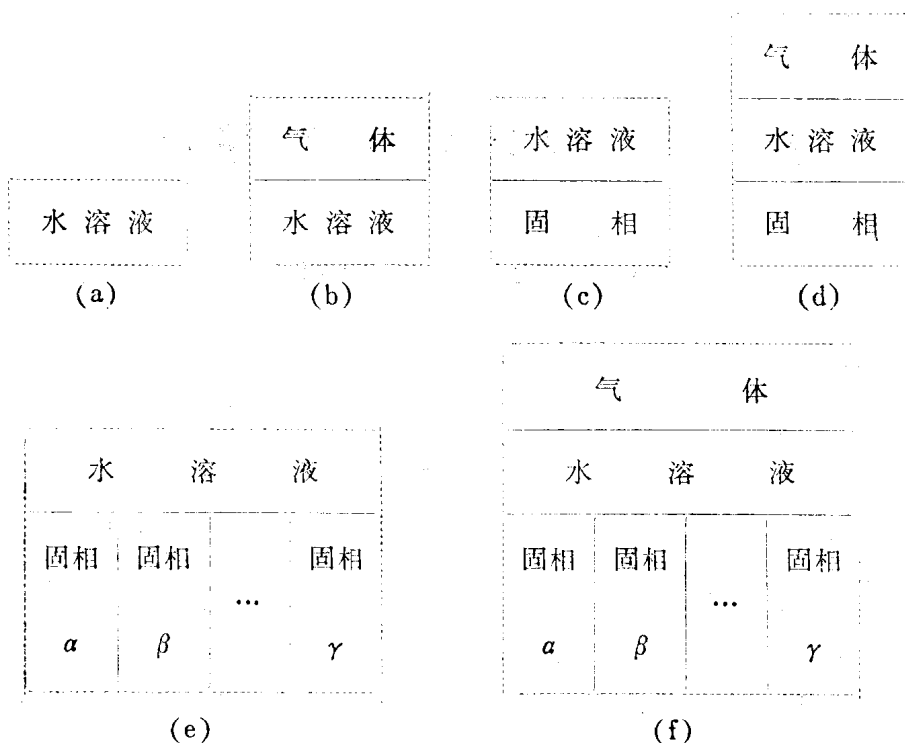


图1-2 从一般热力学模型中隔离出来的热力学体系

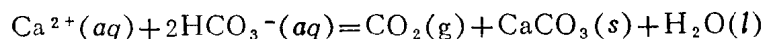
的逸出倾向，虽然很小。实验上，这种体系在测定溶液的热力学性质时是很重要的。保持在恒温下并暴露于大气中的实验室容器中的电解质水溶液是一种研究化学平衡的普通装置。由这样的实验体系获得的热力学数据（反应热、熵、自由能）可用来解释具有更多复杂特性的真实体系或模拟体系的行为。体系(a)是封闭的热力学体系。其内容物总量不变，不管是进行不可逆过程（例如溶液中的化学反应）或是处于平衡时，它都不与周围环境交换物质。这种封闭体系在用加入或除去某组元的方法而任意改变其内容物时，有时可以视为“敞开”体系。

图1-2(b)表示由水溶液和气相组成的封闭体系。整个封闭体系的每一相都是敞开相，可彼此进行物质交换。例如，含有水和二氧化碳两个组元的由气相和水相组成的体系中，水分子在液相和气相之间交换，而二氧化碳也在此两相间交换。(b)型的实验体系在研究水溶液电解质（水蒸气压降低）和描述气体溶解速率或溶解平衡中是重要的。当不考虑挥发问题时，(b)型体系变为(a)型体系。

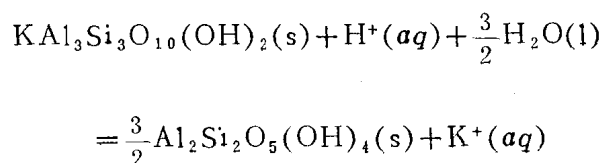
图1-2(c)表示由固相和水溶液相构成的封闭体系。如简单固相部分溶于水中的体系。在该体系条件下，固相不产生挥发组分。这种体系的实例是由水与硫酸盐、磷酸盐和硅酸盐组成的体系。在氮气中平衡的纯碳酸钙固体和水的实验室体系近似于(c)体系，这是因为碳酸盐溶液形成的含水二氧化碳的分压较低。体系(c)常用来描述沉积物—水界面的反应和平衡。考虑的平衡也可能是部分的。

在实际水体中，有时必须将气相、固相和水相一起考虑。图1-2(d)是该类型的最简模型。实例如 $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O—CaCO}_3$ 系和 $\text{H}_2\text{S—H}_2\text{O—MnS}$ 系等。(d)模型也是封闭体系，

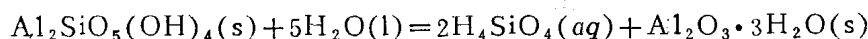
而各相是相对敞开的。固态碳酸钙与水反应导致 CO_2 迁移至气相中。水相中的钙离子和碳酸氢根离子反应又可使 CO_2 迁入气相并生成 CaCO_3 固体。



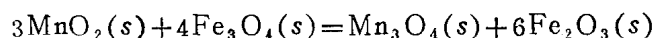
在图1-2(e)中, 其封闭体系中存在固相 α 、 β 、……。固相和水相之间的同时反应影响着溶液的成分。反之亦然。假定在体系(e)中不存在气相, 即该模型限制于低挥发性固体, 或主反应发生在与大气几乎隔绝的体系中。(e)模型的重要应用是, 固态铝硅酸盐和水溶液间的反应。例如, 白云母与高岭土之间的反应:



和高岭土与三水铝矿之间的反应:



体系(e)也适用于描述仅有几个纯固体之间的化学反应, 因为在恒温恒压下发生这种反应时, 溶液相的组成是不变的。例如在无氧体系中的反应:



当撤消所有特殊限制时, 可有图1-2(f)的模型。这就是图1-1的体系。利用这些热力学模型, 我们可以定量地讨论化学体系的稳定性以及自发变化的方向。

可用两种方法, 即动力学方法和热力学方法来描述化学平衡和化学变化。根据动力学观点, 平衡状态是相反反应的一种动态平衡。根据热力学观点, 平衡状态是稳定性最大的状态。封闭的化学体系经过自发化学反应和相变朝化学平衡变化。平衡时, 体系的化学成分不会再有所变化。可用热力学方法来获得描述组成、温度、压力和体积对化学平衡的影响的定量规律。用动力学方法可获得溶液相和气相中的化学反应的详细情况和趋向平衡的机理。显然, 为了弄清水体的化学行为, 要求深入了解变化过程的动力学。当然, 对于平衡状态而言, 动力学方法与热力学方法是一致的。本章主要介绍与水体化学变化有关的热力学基础。

§ 1-2 水体热力学参数

一、基本热力学参数及主要关系

水体既是一种热力学体系, 则适用于经典热力学和化学热力学的基本定义和主要通则。

①体系的基本热力学变量有:

T 绝对温度。强度性质, 状态函数;

S 熵。容量性质, 状态函数;

P 压力。强度性质, 状态函数;

V 容积。容量性质, 状态函数。

②体系与其环境之间的能量传递有:

Q 体系由其环境吸收的热;

W 环境对体系所作的功。

③体系的热力学特性函数有:

U 内能。容量性质, 状态函数;

H 焓或热函。容量性质, 状态函数;

F 赫荷茨自由能或功函。容量性质, 状态函数;

G 吉布斯自由能或自由焓。容量性质, 状态函数。

④热力学第一定律:

$$dU = \delta q - \delta w \quad (1-1)$$

⑤热力学第二定律: 存在着一种体系的状态函数 S , 称为熵。体系的熵是各部分熵的总和。

体系的总熵变是体系的内部熵 diS 和体系与其环境之间熵的流动 deS 的总和, 即

$$dS = diS + deS \quad (1-2)$$

$$deS = \frac{\delta q}{T} \quad (1-3)$$

对于体系中的可逆或平衡过程

$$diS = 0 \quad (1-4)$$

对于体系中的不可逆过程或天然过程

$$diS > 0 \quad (1-5)$$

由式(1-4)和(1-5)知 $diS \geq 0$

所以
$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (1-6)$$

⑥热力学状态函数的定义为

焓
$$H = U + PV \quad (1-7)$$

功函
$$F = U - TS \quad (1-8)$$

自由焓
$$G = H - TS = F + PV \quad (1-9)$$

⑦固定组成的封闭体系热力学函数之间的基本关系为(只有压力-体积功):

$$dU = TdS - PdV \quad (1-10)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (1-11)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (1-12)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (1-13)$$

⑧只涉及到压力-体积功的等温体系中可逆过程与不可逆过程的判据:

(a)恒温恒容体系:

可逆过程
$$dF = 0 \quad (1-14)$$

不可逆或天然过程
$$dF < 0 \quad (1-15)$$

不可能过程
$$dF > 0 \quad (1-16)$$

(b)恒温恒压体系:

$$\text{可逆过程} \quad dG=0 \quad (1-17)$$

$$\text{不可逆或天然过程} \quad dG<0 \quad (1-18)$$

$$\text{不可能过程} \quad dG>0 \quad (1-19)$$

⑨其它有用的热力学关系式:

只包括压力-体积功的等压过程

$$H_2 - H_1 = \Delta H = q \quad (1-20)$$

$$\text{热容} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1-21)$$

自由焓对压力的变化率

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (1-22)$$

自由焓对温度的变化率

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (1-23)$$

$$\left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{H}{T^2} \quad (1-24)$$

⑩自由焓与非压力-体积功之间的关系:

$$\text{可逆过程} \quad \delta W' = dG \quad (1-25)$$

$$\text{不可逆或天然过程} \quad -\delta W' < dG \quad (1-26)$$

二、组成变化的水体热力学参数

①由组成变化的敞开相构成的封闭体系的热力学基本关系式为:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-27)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-28)$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-29)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1-30)$$

②化学位:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \end{aligned} \quad (1-31)$$

③偏摩尔数量:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \bar{G}_i = \mu_i \quad (1-32)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{V}_i \quad (1-33)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{S}_i \quad (1-34)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{H}_i \quad (1-35)$$

④恒温恒压下多组元封闭体系的吉布斯自由能:

$$G = \sum_i \sum_a \mu_i^a n_i^a \quad (1-36)$$

⑤在多组元封闭体系中, 等温等压平衡或自发变化的条件:

$$\text{平衡} \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (1-37)$$

$$\text{或} \quad \sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (1-38)$$

$$\text{自发变化} \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i < 0 \quad (1-39)$$

$$\text{或} \quad \sum_i \mu_i dn_i < 0 \quad (1-40)$$

⑥组份变化的各相吉布斯-杜亥姆公式:

$$-SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (1-41)$$

三、各种体系的化学位

1. 气体

①纯气体

$$\text{理想气体} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P / P^\circ \quad (1-42)$$

$$\text{如} \quad P^\circ = 1 \quad \text{则} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P \quad (1-43)$$

$$\text{非理想气体} \quad \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f \quad (1-44)$$

$$\text{如} \quad P \rightarrow 0 \quad \text{则} \quad f/P \rightarrow 1$$

②混合气体

$$\text{理想混合气体} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i / P^\circ \quad (1-45)$$

$$\text{如} \quad P^\circ = 1 \quad \text{则} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln P_i \quad (1-46)$$

$$\text{非理想混合气体} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i \quad (1-47)$$

$$\text{如} \quad P \rightarrow 0 \quad \text{则} \quad f_i / P_i = 1$$

$$2. \text{ 纯固体和液体} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T, P) \quad (1-48)$$

3. 非电解质溶液

$$\text{理想溶液} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln X_i \quad (1-49)$$

$$\text{非理想溶液} \quad \mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln a_i \quad (1-50)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, P) + RT \ln \gamma_i X_i \quad (1-51)$$

γ_i 为活度系数。当 γ_i 为1, 该溶液趋于理想行为, 当溶剂的 $X_i \rightarrow 1$, $\gamma_i = 1$ 时, 即选取纯

物质为标准态。当溶质的 $X_i \rightarrow 0$, $\gamma_i = 1$ 时, 即选取稀溶液为标准态。溶质浓度以 m 表示时, 则表示为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln \gamma_i' m_i \quad (1-52)$$

$$(m \rightarrow 0, \gamma_i' \rightarrow 1)$$

溶质浓度以 M 表示时, 则化学位为

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln f_i M_i \quad (1-53)$$

$$(M_i \rightarrow 0, f_i \rightarrow 1)$$

在一般情况下, 对于溶质, $\gamma_i \neq \gamma_i' \neq f_i$, 对应的 μ_i^* 也不相同。但通常不加区别, 都写成 μ_i^* 。不过, 在每种情况下都要指明其标度。

4. 电解质溶液

对于中性电解质 $M\nu^+A\nu^-$

$$\mu = \nu^+ \mu_+ + \nu^- \mu_- \quad (1-54)$$

μ 为电解质的化学位, 定义为

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial m} \right)_{T, P, n_i} \quad (1-55)$$

m 为电解质的重量摩尔浓度, n_0 为溶剂的摩尔数。离子的化学位为

$$\left. \begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^* + RT \ln \gamma_+ m_+ \\ \mu_- &= \mu_-^* + RT \ln \gamma_- m_- \\ (m \rightarrow 0, \gamma_+, \gamma_- \rightarrow 1) \end{aligned} \right\} \quad (1-56)$$

$$\text{故得} \quad \mu = (\nu^+ \mu_+^* + \nu^- \mu_-^*) + RT \ln (\gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-} m_+^{\nu^+} m_-^{\nu^-}) \quad (1-57)$$

$$\text{因为} \quad \gamma_{\pm}^{\nu} = \gamma_+^{\nu^+} \gamma_-^{\nu^-} \quad (1-58)$$

$$\begin{aligned} \text{其中} \quad \nu &= \nu^+ + \nu^- \\ m_{\pm}^{\nu} &= m_+^{\nu^+} m_-^{\nu^-} \end{aligned} \quad (1-59)$$

$$\text{所以} \quad \mu = \mu_{\pm}^* + RT \ln \gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} \quad (1-60)$$

$$\text{其中} \quad \mu_{\pm}^* = \nu^+ \mu_+^* + \nu^- \mu_-^*$$

$$\begin{aligned} \text{又因} \quad a &= \gamma_{\pm} m_{\pm} \\ \text{故} \quad \mu &= \mu_{\pm}^* + RT \ln a_{\pm} \end{aligned} \quad (1-61)$$

以上当 $m_{\pm} \rightarrow 0$ 时, $\gamma_{\pm} \rightarrow 1$ 。体系为 H_2O -MA 体系。

如果体系中含有其它电解质 $(NX)_1, (NX)_2, \dots, (NX)_i$, 则为 H_2O -MA- $(NX)_i$ 体系。

对于 MA, $\mu = \mu_{\pm}^* + RT \ln \gamma_{\pm}^{\nu} m_{\pm}^{\nu} (MA)$ 。对于 $\gamma_{\pm}$ 和 $\mu_{\pm}^*$, 可有两种不同惯例, 即无限稀惯例:

$$m_{\pm, MA} + \sum_i m_{\pm, NX_i} \rightarrow 0, \gamma_{\pm} \rightarrow 1$$

和恒离子介质惯例:

$$m_{\pm, MA} \rightarrow 0, \gamma_{\pm} \rightarrow 1$$

在混合电解质溶液中的个别离子

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i m_i$$

$$I \rightarrow 0, \gamma_i \rightarrow 1$$

则为无限稀惯例。

其中,
$$I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i \approx \frac{1}{2} \sum Z_i^2 m_i$$

C_i 为离子 i 的摩尔浓度, Z_i 为 i 离子的电荷数, 取溶液中全部离子的总和。

但对于恒离子介质惯例, 则

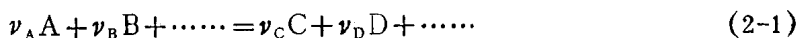
$$m_i \rightarrow 0, \gamma_i \rightarrow 1$$

由上述各关系式, 我们可由 X , m , M 及 γ , γ' , f , $\gamma_{\pm}$ 和各种 μ_i° 求得 μ_i , 亦即可由浓度、活度系数和标准化学位求算化学位。在参考态 (标态) 及其附近, $\gamma=1$, 即可直接用浓度和 μ_i° 求 μ_i 。不同的标态, μ_i° 数值不同。但最终的 μ_i 值都应是一致的。 μ_i° 可由文献查得。

第二章 水体化学反应热力学

§ 2-1 反应程度及化学亲和力

设有下列反应



其中 ν_i 是该反应的反应物和产物的化学计量系数（相对体积摩尔数），A, B, ……和 C, D, ……代表反应物和产物的化学符号（分子量），该反应可简写为

$$\sum_i \nu_i M_i = 0 \quad (2-2)$$

式(2-2)中， M_i 是组元 i 的分子量， ν_i 是 i 的化学计量系数。对于产物， ν_i 为正，而反应物的 ν_i 为负。化学反应引起的每一组元的摩尔数变化 dn_i 产生的吉布斯自由能变化是

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-3)$$

式中的总和意指全部组元全部相态的总和。

在此，导入一个称为反应程度的变量 ξ ，定义为

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (2-4)$$

且

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \xi \quad (2-5)$$

式中， n_i 是在任一反应程度时 i 的摩尔数， n_i^0 是在起始条件($\xi=0$)下 i 的摩尔数。 ξ 的单位是摩尔； ν_i 是无量纲数。注意， ξ 和 ν_i 是任意的。但二者的乘积对于确定体系的化学反应来说，是有物理意义的。

发生化学反应的体系总自由能为

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) \mu_i \quad (2-6)$$

用反应程度表示，式(2-3)可表示为

$$dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (2-7)$$

内部熵增则为

$$d_i S = -\frac{dG}{T} = -\frac{1}{T} \sum_i \nu_i \mu_i d\xi \quad (2-8)$$

$\sum_i \nu_i \mu_i$ 称为反应自由能变量 ΔG ， $-\sum_i \nu_i \mu_i$ 称为反应亲和力 A 。因此，

$$\Delta G = -A = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (2-9a)$$

由式(2-7)得

$$\frac{dG}{d\xi} = \Delta G = -A \quad (2-9b)$$

反应的自由能变量是体系的吉布斯自由能对反应程度的变化率, ΔG 和 A 是化学反应体系的内涵状态变量。

由式(2-8)和式(2-9)得

$$d_i S = -\frac{\Delta G}{T} d\xi = \frac{A}{T} d\xi \quad (2-10)$$

因此, 反应平衡时, $d_i S=0$, $\Delta G=0$ 或 $A=0$, 自由能变化率为0, 此时, 体系的自由能最小。对于自发反应, $d_i S>0$, $\Delta G<0$ 或 $A>0$ 。

总之, 对于化学反应 $\sum_i \nu_i M_i = 0$

$$\text{平衡时} \quad d_i S=0; \quad \Delta G=-A=\sum_i \mu_i M_i=0 \quad (2-11)$$

$$\text{自发反应} \quad d_i S>0; \quad \Delta G=\sum_i \nu_i \mu_i<0; \quad A=-\sum_i \nu_i \mu_i>0 \quad (2-12)$$

此两式对于直接辨别纯物质(固态和液态)化学反应与混和物(气态、液态溶液、固态溶液)化学反应是有用的。对于纯物质反应, $\mu_i=\mu_i^*(T, P)$ 。在给定温度和压力下, 式(2-11)和式(2-12)的应用很简单, 即 $\Delta G=\sum_i \nu_i \mu_i^*$ 在定温定压下的任一反应程度都是常数, 反应或处于平衡或在一个方向上自发进行。图2-1为纯物质化学反应吉布斯自由能 G 和反应自由能变量 ΔG 随反应程度而改变。1为 $\Delta G=0$, 且对于任何相对量的产物和反应物都存在平衡状态。2为 $\Delta G<0$, 反应物自发形成产物。3为 $\Delta G>0$, 反应物不可能变成产物, 逆反应为自发反应。

对于非纯物质体系, 把式(1-50)代入式(2-6)得

$$G=\sum_i (n_i^0 + \nu_i \xi) (\mu_i^* + RT \ln a_i) \quad (2-13)$$

对于包括溶液和气体混合物的反应, 吉布斯自由能对 ξ 的曲线在平衡组成时具有最小值。 G 的最小值相当于 $\Delta G=0$ 时的 G 值。 ΔG 是 G 对 ξ 的导数。式(2-13)中的 $(n_i^0 + \nu_i \xi) RT \ln a_i$ 项看作混合自由能。对于纯物质之间的反应(图2-1), 不存在此项, 且 G 函数无最低值。图2-2示出单个反应的混合物 G 函数, 反应的吉布斯自由能变量与反应程度之间的一般关系(与图2-1比较)。点 e 相当于反应的平衡态。点 f 代表非平衡态, 由此点, 体系可自发地进行到平衡。点 r 代表反应逆向自发进行。

所以, 可用 $\frac{dG}{d\xi}$ 来判别反应的方向。

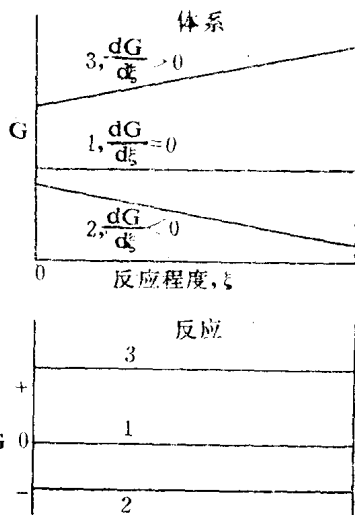


图2-1 吉布斯自由能函数 G 和反应的吉布斯自由能变化 ΔG 随纯物质反应的反应程度而变化