

水质控制 物理化学方法

[美]小沃尔特·J·韦伯 著

上海市政工程设计院 译

中国建筑工业出版社

水质控制物理化学方法

[美]小沃尔特·J·韦伯 著

上海市政工程设计院 译

中国建筑工业出版社

本书主要介绍过程动力学, 包括反应和反应器的基础理论, 凝聚和絮凝、沉淀、过滤、消毒、曝气和气传等传统工艺的论述; 吸附、离子交换、膜法、化学氧化等深度净化技术; 腐蚀及其控制和污泥处理等辅助处理。内容着重于介绍工艺的过程, 除在理论上作详细的阐述外, 对每一工艺过程均以数学方程予以推导, 提供了阐释、设计、应用和控制等方面的推理基础。每章均附有计算例题。本书可供从事给排水科研、设计、教学和管理等方面的人员阅读参考。

**PHYSICOCHEMICAL PROCESSES FOR
WATER QUALITY CONTROL**

WALTER J. WEBER, JR.

Wiley-Interscience

A DIVISION OF JOHN WILEY & SONS, INC. 1972

* * *

水质控制物理化学方法

上海市政工程设计院 译

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 850×1168毫米 1/32 印张: 19 ³/₈ 字数: 519 千字

1980年12月第一版 1980年12月第一次印刷

印数: 1—5,640 册 定价: 2.35元

统一书号: 15040·3951

译 者 的 话

本书译自美国小沃尔特·J·韦伯所著《水质控制的物理化学方法》一书。原书系作者在美国密歇根大学任教时,作为高年级学生和研究生的教科书,是70年代初期美国给水排水处理工艺基础理论方面比较全面的、具有代表性的著述。阅读这本书,可以了解美国在给水排水基础理论方面的发展进程和方向,以及其他学科在给水排水方面应用的概貌。我们期望本书的翻译出版对推动我国的给水排水科研、设计和生产运行管理有所帮助。

本书由吴骅同志主译。

周嘉民、钟淳昌、陈宝书、蔡康发、戚盛豪、任鹤云、徐仑芳等同志参加翻译和校阅。

本书个别章节还承上海市自来水公司王庆元同志、上海环境化学研究所许景文同志复校,特此表示感谢。

鉴于本书涉及多种学科,加上我们水平有限,错误之处,请读者指正。

上海市政工程设计院

1980.3

目 录

第一章	过程动力学、反应和反应器	1
第二章	凝聚和絮凝	60
第三章	沉淀	111
第四章	过滤	138
第五章	吸附	199
第六章	离子交换	262
第七章	膜法	308
第八章	化学氧化	366
第九章	消毒	416
第十章	腐蚀和腐蚀的控制	462
第十一章	曝气和气体的传递	506
第十二章	污泥的处理	535
附录一	符号	601
附录二	换算系数	609

第一章 过程动力学、反应和反应器

过程动力学

迁移过程和反应过程

在自然水体中以及用于给排水处理的反应器中所发生的物质浓度和物质组成成分的变化，是迁移和反应这两种截然不同的过程之一或两种过程联合作用的结果。上述变化可以由跨越某一系统边界的平流式或分散式或两者兼有的质量迁移作用所引起，也可以由发生在系统边界内的反应或过程所引起。对水和废水处理系统而言，上述两种形式的过程都很重要。诚然，绝大多数水和废水处理的运行都涉及投加反应物质，或除去反应后的产物。将处理后水排入受纳水体，不过是一个例子，其中就存在着上述两种重要的过程。

一般地讲，过程动力学就是对上述两个过程所造成的变化情况进行分析。第一，必须了解变化的程度；第二，必须了解变化的速度。上述两种变化情况都必须从迁移过程和反应过程的角度下进行分析。

对过程动力学进行定量分析的符合逻辑的出发点，是推导由迁移和反应过程所产生的物料平衡关系式。这种物料平衡关系，可以针对水和废水处理的一个池子、一段管子、一个湖泊或者一段河流而写出。对迁移过程而言，分散性迁移的程度是以控制体积内的组分分布和浓度梯度分布为函数的。物质的平流性迁移是由液体的主体流造成的。发生在某一控制体积内的组分之间或各组分内部反应的影响，可以叠加到迁移影响上去。反应的结果往往使组分得以产生或消耗。

物料平衡关系式

应用物料平衡关系式来分析过程动力学时，其主要核心为质量守恒定律的热力学原理。应用这一原理，可以获得我们所关心的每一组分的连续方程式。一般方程式代表着参与反应或惰性物质的暂时性和空间性的分布状态。前者称为非保守物质，后者称为保守物质。物料平衡原理可以写成：

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & \text{净输入率} & & & & \\
 & & \text{---} & & \text{---} & & \\
 \text{在一个控制体系统内部的组分 } i \text{ 的净聚集率} & \text{通过控制体系统边界的组分 } i \text{ 的量输入率} & \text{通过控制体系统边界的组分 } i \text{ 的量输出率} & \text{在控制体系统内组分 } i \text{ 的化学反应速度} & & & \\
 & & & & & & (1-1)
 \end{array}$$

上述平衡关系式是按系统的特定组分即组分 i 而写出的，控制体积是任意的，如图 1-1 所示。该控制体积的体积为 V ，其边界的表面积为 S_v 。

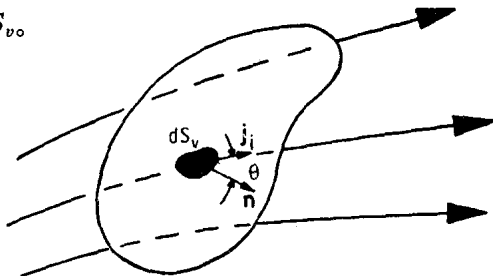


图 1-1 液流通过一个控制体积

现考虑控制体积 V 内，在 $\Delta t = t_2 - t_1$ 一段时间内组分 i 总量的变化。当 $t = t_1$ 时，控制体积中组分 i 的量为

控制体积内组分 i 的质量（当 $t = t_1$ 时）

$$= \int_V C_i dV \Big|_{t=t_1} \quad (1-2)$$

式中 C_i 为 A 的质量浓度。 C_i 既是位置又是时间的函数。同样可得

控制体积内组分 i 的质量（当 $t = t_2$ 时）

$$= \int_V C_i dV \Big|_{t=t_2} \quad (1-3)$$

因此，组分 A 在控制体积内的聚集率的时间函数方程将是

控制体积 V 内组分 i 的净聚集率

$$= \frac{\int_V C_i dV \Big|_{t=t_2} - \int_V C_i dV \Big|_{t=t_1}}{\Delta t} \quad (1-4)$$

通过控制体积的输入或输出的 i 数量，决定于控制体积区内的通量分布。质量通量 $\mathbf{j}_i$ 是一个矢量，其大小代表了单位时间内垂直于液流微表面上的每一单位面积上的 i 的质量；其方向则平行于液流的方向。因此，流出控制体积的质量的净速度为：

$$\text{流出控制体积的质量净速度} = \oint_{S_v} \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} dS_v \quad (1-5)$$

式中 $\mathbf{n}$ 为垂直于 S_v 的单位矢量，其方向是从表面向外。

组分 i 的反应速度定义是：仅由反应因素所引起的，在控制体积 V 内的组分 i 浓度的时间变化率。此反应速度是 i 的浓度的函数，因此，也要随着控制体积内的空间位置和时间而变化。所以，

$$V \text{ 内的化学反应速度} = \int_V r_i dV \quad (1-6)$$

联合式 1-1、1-4、1-5 和 1-6，并取极限 $\Delta t \rightarrow 0$ ，得

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\int_V C_i dV \right] = - \oint_{S_v} \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} dS_v + \int_V r_i dV \quad (1-7)$$

式 1-7 给出连续方程式的一般积分式，它对任意假设的控制体积 V 均为有效，且与通量或反应的机理无关。该式也可用于 C_i 和 r_i 仅是时间函数的均匀分布有限体积的场合。

$$V \frac{dC_i}{dt} = F_i^* + V r_i \quad (1-8)$$

式中 F_i^* 是宏观角度上 i 的净输入通量， V 为一个常数。

如控制体积 V 内， i 浓度的分布并不均匀，则 C_i 亦将随着位置不同和时间而变化。此时，必须将此种连续方程式用于控制体积系统内的某一点，然后再对这些偏微分方程式进行积分而求解。求解的结果将给出组分 i 随着时间和空间位置的浓度分

布曲线。

在完成这项演算之前，必须改变 1-7 式的形式。变更的方法有二：第一，全表面积上的积分必须用全体积上的积分来代表。利用高斯发散定理 (Gauss divergence theorem) 可完成此项演算。该定理认为，

$$\oint_{S_v} \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} dS_v = \int_V \nabla \cdot \mathbf{j}_i dV \quad (1-9)$$

式中的 ∇ 是一个算符。例如在矩形坐标系中，

$$\nabla = \mathbf{i}_x \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{i}_y \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{i}_z \frac{\partial}{\partial z}$$

式中 $\mathbf{i}_x$ 、 $\mathbf{i}_y$ 和 $\mathbf{i}_z$ 分别为 x 、 y 和 z 方向的单位矢量。应按照 Leibnitz 公式改变一下积分和微分的次序，

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V C_i dV = \int_V \frac{\partial C_i}{\partial t} dV \quad (1-10)$$

式中 V 是一个常数。将式 1-9 和 1-10 导入式 1-7，再将所有的项移到左侧，并组合所有因数于统一的积分符号下，

$$\text{得} \quad \int_V \left[\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}_i - r_i \right] dV = 0 \quad (1-11)$$

或者，因为控制体积是任意的，

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + r_i \quad (1-12)$$

上式即为要求的连续方程式的形式。

在式 1-12 能积分以前，必须先联系通量 $\mathbf{j}_i$ 与浓度 C_i 的关系。在后一节中将讨论这些关系式的推导方法。

质量迁移的力学

迁移过程

基本连续关系式 1-12 是一个包括组分 i 的浓度和通量两者的微分方程式。为了探求通量 $\mathbf{j}_i$ 与浓度 C_i 之间的相关关系，以及为了探求通量 $\mathbf{j}_i$ 与系统的其它特征之间的相关关系，必须探讨质

量迁移的机理。其目的是便于导出只含一个随变数 C_i 的等式，并对其积分后能给出 C_i 的瞬时性和空间性的分布。

如液体含有一种不均匀分布的组分，意即存在浓度梯度，则该液体将受到自然力的作用而使浓度差变得最小。被吸附物质在活性炭孔隙中的扩散、氧气自曝气池气泡中的扩散、化学和生物污泥的脱水以及溶解气体的气提等等，都是浓度梯度导致的迁移过程的典型例子。

一种物质在一个系统内分散成均匀分布状态所需的时间相差很大。如在混合池内，液体的动力特性能迅速消除浓度梯度。如在静止水体内，质量迁移或传递机理是分子的无规则运动。这两种不同的迁移类型分别称为对流性和分子性（或扩散性）的质量迁移。

稀的混合气体的性状就是一个简单例子，可用来阐明在一个系统内一种组分怎样自然地消灭它的分布不均匀性。在此混合物中，分子仍各自运动，并且连续不断地发生着溶质和溶剂分子之间的碰撞。碰撞的结果是使每一个溶质分子都连续地和不规则地跑了一段路程。其最终结果是使单个分子离开高浓度区或低浓度区，这类运动称为“无规游走”（random walk）。虽然一种特定分子在此系统内的运动是不规则的，但在事实上，高浓度区内有更多的分子在游走。这一事实表明：必然有一定数量的分子离开高浓度区而进入低浓度区。

扩散性质量迁移

连续关系式指出，质量迁移关系式阐明了扩散分子的通量和系统内浓度梯度之间的关系。Fick (1855) 曾经提出这一类型的经验表达式

$$F_{i,z} = -D_{i,z} \frac{dC_i}{dz} \quad (1-13)$$

式1-13一般称为 Fick 第一定律，它对在一个等温和等压系统内的组分 i 在 Z 方向上的通量 $F_{i,z}$ 下了定义，上述 Z 方向对应于某一座标轴系统，而该坐标轴系统随着混合物的平均质量速度 v 而

移动, D_{i_1} 为组分 i 的扩散度或扩散系数。式1-13适用于稀溶液, 因为那里的混合物总密度接近于常数。水和废水处理有关的稀溶液中的绝大多数组分的 D_{i_1} 值, 约在 $0.5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5}$ 厘米²/秒之间。

必须着重指出, 任何通量必然是一个矢量, 因为通量是由梯度导致而来的。用式1-13所表明的最普通的 Fick 定律, 通常写成方向上的分量 (例如 x 、 y 和 z), 因而是一个标量的关系式。当写成标量型式时, 如未特别注明, 则必须牢记: 通量和浓度梯度均属向量性质。

对固定座标系统而言, 在 z 方向上的 i 通量 J'_{i_z} 可写成:

$$J'_{i_z} = -D_{i_1} \frac{\partial C_i}{\partial Z} + v_z C_i \quad (1-14)$$

式中 v_z 为 V 在 Z 方向上的分量。此关系式也可写成一般的矢量式:

$$\mathbf{j}_i = -C_i \nabla C_i + V C_i \quad (1-15)$$

式中的 ∇ 是一个算符。因而通量可以认为是由两个分量所组成, 一个代表系统内的浓度梯度, 另一个则反映液体的主体流动所造成的通量。

上述讨论的质量迁移过程, 只不过是在静置或层流系统内由于浓度梯度而造成的质量迁移过程, 在那里, 各个分子的不规则运动是造成此项迁移的机理。在绝大多数实际应用中, 主体的流态类似于紊流状态, 而不类似于层流状态。在此情况下, 液体的运动将更为复杂, 它涉及不规则的流速波动或涡流、成块液体的传递而不是单分子的传递等等, 其状态在若干方面与分子扩散中的“无规游走”相似。因此, 紊流系统内的质量迁移速度较之层流系统内的要大好几倍。

对流式质量迁移

为了刻划紊流区的特征, Prandtl (1925) 曾经提出了混合长度的假设理论。按照他的考虑, 所获得的通量式与层流状态的极为相似, 所不同的在于此时的浓度梯度系数将是分子扩散和涡流扩散两项的总和 (Welty, wicks 和 wilson, 1969)。该式若

用矢量来表达, 可写成:

$$\mathbf{j}_i = -(D_{i_i} + \varepsilon_D) \nabla C_i + \mathbf{V} C_i \quad (1-16)$$

式中 ε_D 为涡流扩散系数, 同时可以理解, 式1-16中的各项均应以时间平均值表示。在完全紊流系统内, ε_D 的数值将较 D_{i_i} 的数值大千万倍。

界面与移动液体之间的质量迁移, 以及两个互不混杂的溶液体之间的质量迁移, 都是质量迁移的其它形式。它们的迁移速度取决于液体运动的动力学特性, 而其速度方程式的形式为

$$F'_i = k_i \Delta C_i \quad (1-17)$$

式中 F'_i 为 i 的通量, ΔC_i 为 i 在界面处的浓度与主体溶液中的平均浓度的差值, k_i 为质量迁移系数。 k_i 值的大小反映了液体流动和系统几何形状的特性。

反 应 和 力 能 学

在前节中, 探讨了某一组分在系统内部的质量迁移, 也探讨了离开或进入该系统的质量迁移。在开始本章的讨论时已指出, 分析过程动力学既应考虑迁移过程又应考虑反应过程。为此, 现在应当考虑反应过程。在分析反应过程时, 必须考虑两个要点。第一是力能学, 即研究反应在热力学上的可行性; 第二是动力学, 即反应的进行速度。

平衡和力能学

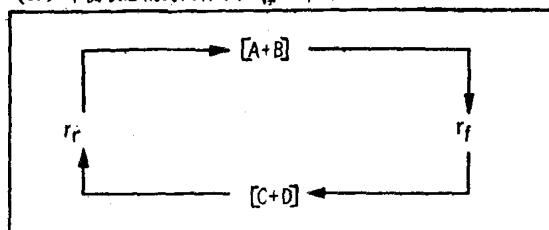
平衡系指反应系统的特定状态。从热力学观点分析, 平衡代表着最稳定的状态, 同时在系统内不发生组分的任何净变化。

对任一封闭体系——在此系统内, 组分的变化只产生于内部的反应——当它不处于平衡时, 将发生自发的反应和内部的变化, 直到平衡为止。对于敞开体系——在此系统内, 组成成分的变化除产自内部反应以外, 还产自于组分的投入或减少或其两者——其固定组分不随时间而变化的状态是一种稳定状态而不是一种平衡状态。稳定状态是一种条件, 在此条件下, 系统内所发生

的反应并不处于热力学上的平衡状态而是趋向于平衡状态。但是，由于反应剂的投入或反应产物的输出，故从热力学上看来此系统是属于不平衡的稳定状态，在那里虽然内部反应在进行，但组成成分却没有真正的变化。简言之，当一个封闭体系处于平衡时，向前反应 r_f 和逆反应 r_r 的速度是相等的，它并不与连串的稳定状态的系统不相同，在那里反应剂和反应产物不断地循环着，如图1-2所示。



(A) 平衡状态的封闭体系: $r_{\text{净}} = r_f - r_r = 0$



(B) 稳定状态的连串体系并有循环: $(r_f)_{\text{净}} = (r_r)_{\text{净}}$

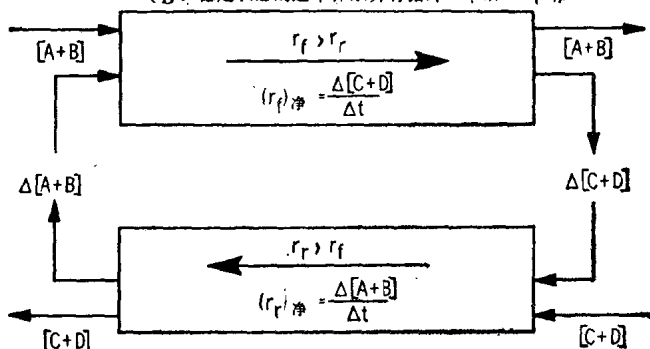


图 1-2 封闭和敞开体系的平衡和稳定状态的比较

A. 平衡状态的封闭体系 $r_{\text{净}} = r_f - r_r = 0$

B. 稳定状态的连串体系并有循环: $(r_f)_{\text{净}} = (r_r)_{\text{净}}$

在封闭或敞开的化学系统内发生的任何反应或变化，可按它与平衡状态的关系归纳成三大类：（1）自然变化；（2）非自然变化；（3）可逆变化。

从名字本身可知自然变化是一种反应，它驱使系统越来越接近于平衡状态，换句话说，反应运动趋向最大稳定性。反之，非自然变化的反应并不是自发的，而由投入的外界能所造成，它使反应系统越来越离开平衡状态，并趋向于更低的稳定性。例如一个电池，它要自发地进行化学反应而移向最大稳定的平衡状态，同时在自然变化过程中放出电能。充电则代表着非自然变化，必须施加外界能才可使电池的化学系统远离平衡状态。

可逆变化是介于自然和非自然变化之间的有限情况。一个可逆变化的反应可以包括两个方向上的一系列平衡状况时的连串反应。当一个封闭化学体系处于完全平衡时，任何变化必须是可逆的。这个推理可从上面对自然和非自然变化所下定义中引伸出来。一个自然反应是一个趋向平衡的反应，因此，发生在已处于平衡系统内的任何变化不可能是自然的。与之相反，没有一个这样的反应可称为非自然变化的反应，若此反应与原先的假设即“此化学系统在起始时是处于平衡状态”发生矛盾，因为相反方向的反应必然产生于自然变化的反应。因此，唯一遗留着的可能性将是：在完全处于平衡的封闭体系中，能发生的任何变化一定是可逆变化。

用力能学语言讲，平衡是一种状态，在此状态下，当温度和总压力不变时，驱使化学反应的可资利用能量为最小。各反应剂的总可用能等于平衡时各反应产物的总可用能，因此，该阶段或状态时反应的净可用能将等于零。因为参与化学反应的物质的总可用能，是该物质的总质量或浓度的函数（能量是一种派生出来的性质），因此对某一给定化学系统而言，当处于最小可用能或最大稳定性的平衡条件时，它必定与一种特殊平衡条件下的组成情况相联系。

自由能

当处于平衡时，反应的可用能为最小，称为该反应的自由

能。对一种单一的化学物质而言，我们可用简单的语言来阐明它的性质，该项性质表明此化学物质的焓和它的固有或然率或称熵的总和。Gibbs 自由能 (G) 是衡量所得净功大小的尺度，或者说自由能是在等温条件下用来做工作的那一部分的热能，即焓 H ：

$$G = H - TS \quad (1-20)$$

式中 T 为绝对温度，而 S 则为熵。

对反应中的封闭体系而言，自由能的变化可用下式表达

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i d\bar{n}_i \quad (1-21)$$

式中 V 为系统的体积， P 为压力， μ_i 为物种 i 的化学势， $\bar{n}_i$ 为物种 i 的克分子数， $\sum \mu_i d\bar{n}_i$ 是全体系内各种组分的总和。化学势 μ_i 实际上是组分 i 的部分克分子自由能。

按照规定，当一个反应称为自发时（即热力学上有利）其 ΔG 值必须是负值，

$$\Delta G = \sum G_{\text{产物}} - \sum G_{\text{反应剂}} \quad (1-22)$$

在例如式1-23所表明的一般化学反应中，反应产物与反应剂之间的自由能差值，可用式1-24来阐述，



$$\Delta G = G_{AB_2} - (G_A + 2G_B) \quad (1-24)$$

式中 G_{AB_2} 是反应产物 AB_2 的自由能， G_A 和 G_B 分别为反应剂 A 和 B 的自由能。显然，若化学反应处于平衡状态，则 ΔG 必须等于零，因此促使化学反应向右侧进行的可用能，必须准确地与促使化学反应向左侧进行的可用能相等，因而体系内的组分不发生任何净的变化。如 ΔG 为负值，亦即 $\sum G_{\text{反应剂}} > \sum G_{\text{反应产物}}$ ，则化学反应要向右侧（顺向）进行，其最终结果是使反应产物聚集和反应剂消失。反之，若 ΔG 为正值，即 $\sum G_{\text{反应产物}} > \sum G_{\text{反应剂}}$ ，则化学反应要向左侧（逆向）进行，其最终结果是使反应剂聚集而反应产物消失。图1-3列出不同反应程度时的自由能变化。在图中，反应程度是用通俗语言来表达的，它指出有多少百分比的反应剂通过反应而转变成相应的反应产物，因此，它与体系的组成直接有关。

表 1-1 列出一些经过选择的离子和分子物种的标准自由能值

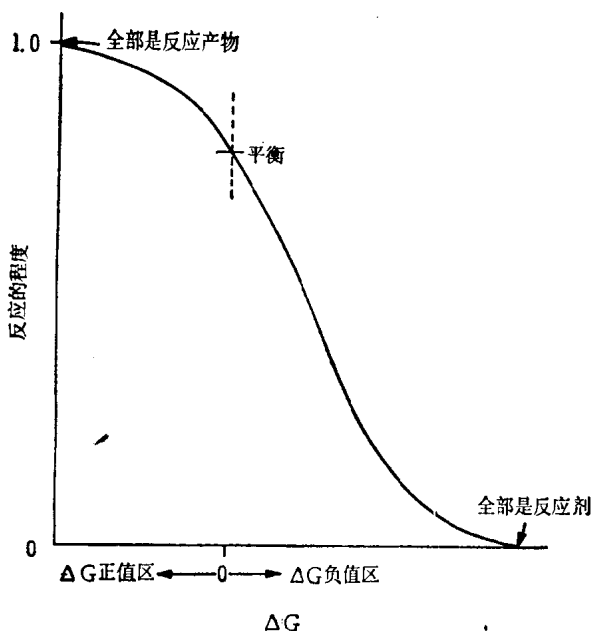


图 1-3 不同反应程度时的自由能变化

G° 。按照定义，元素（它们位于一个相内，其温度通常为 25°C ）的标准自由能等于零。所谓标准状态系指一个便于参考的状态，用来比较各元素和各物质的热力学性质。例如，一个物质的标准状态自由能 G° ，是当各项元素处于标准状态时，组成一个克分子的该物质的自由能，对气体元素而言，标准状态是指压力趋近于零的极限状态，或称作完全气体状态。液体和固体元素的标准状态为一个大气压。一个物质的相对逸度称为活度 a_i ；对标准状态而言， $a_i^\circ = 1$ ；其余状态下的活度为

$$RT \ln a_i = \mu_i - \mu_i^\circ \quad (1-25)$$

式中 R 为普通气体常数， μ_i° 为标准状态下的化学势或称为组分 i 在标准状态下的部分克分子自由能。

当用反应发生的速度去解释反应的热力学自发性时（例如以有利的自由能关系式来表达），应予特别注意。仅对那些平衡条

标准状态自由能数据

表 1-1

物 种	G° (千卡/克-克分子)	物 种	G° (千卡/克-克分子)
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{aq})$	-41.7	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+(\text{aq})$	-106.2
$\text{HCOOH}(\text{aq})$	-85.1	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{c})$	-166.0
$\text{HCOO}^-(\text{aq})$	-80.0	$\text{H}^+(\text{aq})$	0.0(按照规定)
$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$	-126.2	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-56.7
$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	-140.3	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	-31.5
$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	-149.0	$\text{I}_2(\text{aq})$	+3.9
$\text{CNO}^-(\text{aq})$	-23.6	$\text{I}_3^-(\text{aq})$	-12.3
$\text{HCN}(\text{aq})$	+26.8	$\text{I}^-(\text{aq})$	-12.4
$\text{CN}^-(\text{aq})$	+39.6	$\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$	-54.4
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-8.9	$\text{Mn}^{3+}(\text{aq})$	(-19.6)(估计数)
$\text{HClO}(\text{aq})$	-19.1	$\text{MnO}_2(\text{c})$ (软锰矿)	-111.1
$\text{ClO}_2(\text{g})$	+29.5	$\text{MnO}_4^-(\text{aq})$	-107.4
$\text{ClO}_2(\text{aq})$	+2.7	$\text{MnO}_4^{2-}(\text{aq})$	-120.4
$\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$	-51.5	$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{ppt})$	-146.9
$\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{ppt})$	-205.5	$\text{MnCO}_3(\text{ppt})$	-194.3
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	-176.1	$\text{O}_3(\text{g})$	+39.1
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	-315.4	$\text{OH}^-(\text{aq})$	-37.6
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-20.3	$\text{S}^{2-}(\text{aq})$	+22.1
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-2.5	$\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$	-116.1
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}(\text{aq})$	-55.9	$\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	-6.5

注: aq为水溶液
c为化合物
g为气体
ppt为沉析物
l为液体

件极易达到的反应而言,例如单纯的电子迁移反应,有利的标准自由能(或电极电势)指出,在合理的观察时间内,确实发生着反应。绝大多数涉及有机反应的氧化作用都在非平衡条件下进行,此时,热力学自发性并不一定是真正反应性的需要指标。因此,如果(仅仅是如果)反应确能开始,则发生在反应中的自由能变化,只不过是测量等温条件下反应的热量。在本章后面更详细的分析中将看到,对反应速度最有意义的因素是活化能。活化能表现为抵抗电势反应性的能垒。