



海洋湖沼科学理论丛书



海洋物理化学

张正斌 刘莲生 著

科学出版社

海洋湖沼科学理论丛书

海洋物理化学

张正斌 刘莲生 著

科学出版社

1989

内 容 简 介

本书以作者和我国有关专家的研究成果为主体,较系统和全面地总结了国内外有关的文献,对海洋物理化学各主要领域作了较深入的论述。全书分为十章,其中三章为重点:“海水活度系数”一章中论述了目前世界上流行的各种最新的统计力学理论和最精确的计算公式;“海洋络合作用”一章中系统而深入地讨论了目前各邻近学科十分关切的海洋中的金属有机配位体络合物和混合配位体络合物等,全面地综述了天然水体中元素的存在形式及其计算方法;“海洋界面化学”一章中则以化学吸附、表面络合和界面离子/配位子交换三大理论为中心,对液-固界面化学作了系统的热力学、统计力学和动力学表述。

本书可供海洋、化学、化工、生物、农业、环境科学等方面的科技人员参考,也可作为有关高校教材。

海洋湖沼科学理论丛书

海 洋 物 理 化 学

张正斌 刘莲生 著

责任编辑 赵价懿

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989年2月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1989年2月第一次印刷 印张 51 3/4

字数:1—470

插页:精 2

图 1—330

字数:1 202 000

ISBN 7-03-000836-7/P 14 (F)

ISBN 7-03-000839-1/P·143 (精)

报 纸 平 装 22.60 元

定价: 道 林 布 面 精 装 47.00 元

科技新书目: 182—平 090 精 091

《海洋湖沼科学理论丛书》

出版前言

海洋学和湖沼学是研究水体环境的两门姐妹学科,其主要内容包括海洋、湖泊、河川和沼泽等水体的物理、化学性质及其运动规律,水体与大气的相互作用,基底的形态构造特点、沉积物的性质(成分)及其变化规律,水体中(水层及水底)各种生命现象及其与环境因子的相互关系,各种自然资源的分布、蕴藏、再生及其开发利用,水体自然环境保护……等等。海洋学与湖沼学的研究内容基本相同,只是研究对象有所区别。前者研究世界大洋及其边缘海,而后者研究内陆水体。因此,近年来关于如何利用湖泊来进行海洋科学模拟实验等问题,受到了广泛的重视。瑞士的日内瓦湖目前已成为国际海洋水文动力模拟实验的场所就是一个明显的例子。

海洋学和湖沼学对人类的社会实践有巨大的意义,近二十年来,海洋学由于同国防建设和经济建设的关系日益密切而受到临海国家的极大重视。特别是近十年来,随着世界范围的能源和食物来源的探索 and 开发利用等方面的迫切需要以及有关海洋权益等国际政治、经济问题的日益尖锐化,海洋这个无比富饶的资源宝库和巨大水体引起了人们的更大关注。目前,世界上许多临海国家,竞相投入大量的人力物力,采取各种有效措施,大举向海洋进军,从而使得海洋学研究有了全面而迅速的发展。同样地,湖沼学的研究也由于它在工农业生产、城市规划、工业布局、交通运输、土地利用、环境保护等方面的重要性日益显著,在规模和发展速度上近年来也有了显著的扩大和提高,并取得了一些重要成果。

我国的海洋和湖沼科学,原有基础比较薄弱,只是在全国解放后,由于党和国家的重视,才得到迅速的发展。新中国建立二十多年来,我国广泛地开展了全国规模的海洋调查和内陆湖泊、河川、沼泽的调查研究,积累了系统的资料,从而对我国近海和内陆水体的基本状况及特点有了比较全面的认识。无论在海洋和淡水生物资源开发利用与增殖、养殖研究方面,或者在海流、潮汐、波浪等海水运动规律研究方面,都取得了比较显著的进展;与此同时,也逐步培养了一支有丰富实践经验和一定理论水平的科技队伍。但是,我国目前的海洋科学和湖沼科学研究,无论在理论水平和技术力量方面,远远不能适应四个现代化建设的需要,和世界先进水平相比,还有较大的差距。

为了促进我国海洋和湖沼科学研究的迅速发展,加快科技人员的培养和提高,进一步适应我国国民经济迅速发展的新形势和四个现代化建设的迫切需要,中国海洋湖沼学会和科学出版社决定组织全国海洋与湖沼科学方面的力量,编写出版一套《海洋湖沼科学理论丛书》。这套丛书的选题,包括海洋学,湖沼学,海洋水文、气象、物理、化学、地质和地球物理以及海洋生物学等各分支学科和研究领域;而在内容方面主要介绍各分支学科和研究领域的基础理论,反映最新研究成果和发展前景,以使读者获得较全面的基础理论知识及其应用途径,并在学科发展方向上受到启发。因此,这套《丛书》在很大程度上具有专业参考书的性质,它既不同于大专院校有关专业的教科书,也区别于专题论著,其主要读者

对象是有一定专业基础的科研人员、研究生、高等院校有关专业的教师和高年级学生以及有关生产部门的科技人员。

由于本《丛书》的内容比较广泛,涉及的分支学科和研究领域较多,具体选题将根据我国海洋科学和湖沼科学各分支学科发展的需要和当前科学研究工作的实际情况逐步确定,并陆续出版。

在我国,编辑出版这样一套专业性较强的基础理论丛书,还是初次尝试。缺点和错误在所难免,我们衷心希望读者提出宝贵意见,特别是有关选题和内容方面的建议,共同为编写好这套《丛书》而努力。

《海洋湖沼科学理论丛书》编委会

1979年

《海洋湖沼科学理论丛书》编委会

主 编

曾 呈 奎

副 主 编

赫崇本 何恩典 刘健康 施成熙 张立政

委 员

毛汉礼	文圣常	方宗熙	业治铮	朱元鼎	刘瑞玉
纪明侯	李法西	严钦尚	陈吉余	陈清潮	季中淳
赵焕庭	姚明达	秦蕴珊	柴 岫	倪达书	黄 胜
景振华	管秉贤	黎尚豪	濮培民		

序

时至今日,海洋这个巨大的水体和无穷的宝库,业已受到世人的极大关注,研究海洋、开发海洋的专业队伍,业已形成浩浩荡荡的大军。尤其近十年来,由于世界范围的能源及水和食物来源的勘察和开发,由于海洋权益之纷争,诸多国际政治经济矛盾的日益尖锐,更加促成了海洋科学全面迅速的发展。

我国海洋科学的原有底子很薄,新中国成立以后,在党和政府的关怀、支持下,才获得了蓬勃的发展,但与世界水平相比,无论在理论研究和技术力量方面,还有一定差距,远远不能适应我国四化建设的需要。我国海洋科技工作者正有许多事情亟待要做。

海洋的主体是水,水是一种化合物,所以海洋化学是海洋科学理所当然的重要组成。海洋化学的研究内容非常广泛,例如:海水的组成、物理-化学性质及其运动规律,水体和大气的相互作用,海水中元素的分布、存在形式和迁移变化规律,洋底沉积物和间隙水的化学,河口化学,海洋中各种化学资源的开发利用,海洋自然环境保护,海洋中生物、地质和水文等环境因子与海洋化学的关系,等等。显而易见,这些研究内容对国防建设和经济建设都至关重要,与海洋科学的其他领域,关系也极密切。所以,海洋化学在海洋科学中占有十分重要的地位。近年来,国际上已有不少海洋化学专著出版,象征着这门学科已趋成熟。

我国的海洋化学原是海洋科学中较为薄弱的一环。50年代以后,相继成立了若干教育和研究机构,培养了众多专业人材,进行了大量的海洋调查,发表了不少学术论文。近年来,若干研究成果已达国际水平,受到国外同行学者的重视和称许。

海洋化学成为一门独立的学科,必须具有自己的理论体系,海洋物理化学即是海洋化学的理论体系之核心。它主要包括液态水的结构、海水状态方程式、海水热力学、海洋化学动力学、海洋电化学、海洋界面化学等。迄今,国内外尚未见有这方面的专著问世。现在张正斌和刘莲生合著的《海洋物理化学》即将出版,这是一件很有意义的事。这部著作以以上内容为纵线,以海洋界面化学作用、海洋络合作用、海洋中的酸-碱作用、海洋中的氧化-还原作用、海洋中的沉淀-溶解作用等为横线,互相交织,融为一体,大体上反映了这门新学科的概貌。这本书中有大量篇幅是以我国海洋化学家和作者自己的研究成果写成的,基本上体现了我国海洋物理化学事业的研究水平,标志着我国海洋化学事业有了新的进步。相信此书出版将对促进海洋物理化学、海洋化学和海洋科学的发展,促进我国四化建设,促进国际学术交流,起到有力的推动作用。本书的两位作者,勤奋刻苦、治学严谨,学术上造诣深,在海水络合物化学、海洋化学微观研究,海洋中元素-有机物-固体粒子液-固界面化学作用和液-固界面分级离子/配位子交换理论研究等方面都取得了可喜的成果,得到了国内外专家的高度评价。海洋化学事业后继有人,十分欣慰,故乐之为序。

赫崇本

1985年于青岛

前 言

本书是作者为海洋化学专业的博士和硕士研究生讲授海洋物理化学的讲义删减压缩而成,目的是把海洋物理化学的基本内容、现状和发展趋势介绍给读者。全书各章基本上适合海洋化学硕士研究生的需要,在此基础上,为了满足博士研究生和从事教学、研究工作的大学教师和科研人员进修提高的更高要求,又重点对海洋物理化学的三个主要方面——海水活度系数、海洋中的络合作用和海洋中的界面化学作用,作了较深入的介绍,从而使这部分内容占了篇幅的十分之七,形成本书的一个特点。

如果按 1961 年 L. G. Sillén 教授发表著名论文“海水物理化学”算起,至今国内外尚无一本海洋物理化学的专著或教材出版。因此,本书应包括哪些内容,章节如何安排,均无先例可循。书中的章节安排和材料取舍,一方面反映了作者学术观点和见解,另一方面亦受制于篇幅。例如一般物理化学研究都从宏观和微观两方面并进,有关海洋化学微观研究方面的内容应是本书之“当然内容”,但因篇幅所限只得安排另书出版了。作者最后选择了如下三方面内容组成本书的主要章节:(1)第一章的液态水的结构和第二章的海水状态方程式,这是海洋物理化学基础性的内容。(2)海水体系热力学,包括第三章的海水热力学基础,第四章的海水中离子与水相互作用——离子水化作用和第五章的海水中离子-离子相互作用——海水活度系数。(3)海洋中发生的五种主要化学过程,即海洋中的络合作用、酸-碱作用、氧化-还原作用、沉淀-溶解作用、液-固界面化学作用组成了本书第六章至第十章。有关海洋电化学和化学动力学方面的内容和上述诸内容的统计力学处理都已分别在以上章节中介绍。以上内容基本上代表了当前海洋物理化学的概貌、近年来的新进展和取得的主要成果。兹对这些章节略作说明。

第一章中对液态水的结构作了较全面的介绍。在理论上,既介绍了 Pauling 模型, Samoilov 的类冰结构模型, Pople 的弯曲氢键理论等较早些的理论,也介绍了 70 年代的“闪动簇团模型”,又介绍了 80 年代的“五聚物-单体混合模型”,后两者都用统计力学作了理论处理。在实验方面介绍了 X 射线衍射法和中子散射法等研究液态水结构的先进技术。第二章介绍了各种形式的海水状态方程式,特别是被联合国教科文组织推荐的 Millero-Chen-Bradshaw-Schleicher 方程式。海洋化学的最大特点之一是压力对化学平衡的影响要充分估及,本章内容即是进行这方面计算的前提和关键。第三章介绍了海水的热容和焓、海水的熵、海水的偏摩尔体积、海水膨胀性和压缩性等海水热力学基础内容。第四章主要阐述海水中离子与水的作用即离子水化作用,介绍了离子水化数测定的实验方法和离子与水相互作用的三种热力学模型,特别是 Millero 的热力学模型和 Bockris-Saluja 结构水模型,后者与第一章内容紧密地扣在一起。在海洋化学中,大多数问题的严格处理都要考虑水化作用,不过离子水化最为简单而已。第五章的海水中离子-离子相互作用即海水活度系数内容约占全书 20%,因为这部分内容在海洋物理化学中有重要地位,而且,它不仅是 L. G. Sillén 的第一篇论文的关键内容之一,也是 Garrels 和 Thompson 的第一篇海水化学模型论文的关键内容之一。该章中不仅较全面和系统地介绍了

目前主要的活度系数理论,例如 Debye-Hückel 理论、离子缔合理论、水化理论、簇团展开理论、积分方程式理论等,还强调了离子缔合理论、特殊相互作用理论、Scatchard 理论、簇团展开理论和 Pitzer 理论等在海水体系中的应用。从海洋物理化学的观点来分析,海水有两个主要特点务必时刻考虑,其一是因海水是中等浓度的电解质溶液而引起的“海水的活度系数效应”,其二是因海水组成的极度复杂性而引起的“海水的络合效应”。后一内容在第六章中予以论述。30 年前作者主要从事络合物稳定性和络合平衡的研究,因此该章内容也反映了作者的兴趣。其第一部分着重介绍若干一般络合物化学专著中论述较少但在海洋化学中十分重要的内容,例如平均物理化学函数,溶液中络合平衡的统计基础,逐级稳定常数与配位数的关系,混合配位体络合物等。第二部分综述海洋中元素存在形式方面研究的发展概况,除宏观的化学平衡法外,还介绍了微观结构参数法(Σ 最小原理),并提出无机配位体、有机配位体和固体配位体的复合化学模型表达法。第六章较详细地介绍了海洋中金属有机络合物的研究现状和主要发展趋势,这是当今海洋化学中一个众所瞩目的研究领域,占篇幅较多。第七章主要介绍了海水的 pH、碱度和缓冲容量,及其影响因素,特别讨论了碳酸盐体系和 HSAB 原理及其在海洋化学上的应用。碳酸盐体系中目前人们对 CO_2 在全球的循环兴趣甚浓,对此我们应用箱式模型作了定量论述。第八章海洋中氧化-还原作用,主要内容在不少海洋化学和地球化学的专著中均有详述,本书无意重复。除对海洋体系的 E_h 和 $p_e, p_e\text{-pH}$ 图作简短介绍外,仅对海洋化学研究中的两个新趋势即微生物过程和水热流作了讨论。第九章的海洋中的沉淀和溶解作用,作者原则上与第八章一样处理,仅对海洋碳酸盐体系,特别是方解石的溶解作用,作了较多介绍,读者如偶有所得,吾即感欣慰矣。第十章的海洋中的界面化学作用,约占全书 25% 的篇幅,反映了作者的兴趣和近十年来的科研成果。界面化学效应亦是海水除活度系数效应和络合效应之外的另一突出的特性。著名海洋学家 Koczy 曾说过,“海洋中的化学反应……主要由界面上发生的现象决定的……,海水被地球上两个最广泛的界面(一个是其上部与大气接触,另一个是其下部与沉积物混在一起)所限制”。即使海水中的悬浮体乃至生物屑体上的液-固界面反应,从界面大小和科学意义而言毫不逊于前两者。液-固界面化学与气-固界面化学相比还是相当落后的。在实验方面,多数工作仍处于“pH 计+原子吸收分光光度计”的水平,现代波谱技术尚未发挥作用;在理论上,诸如等温线分类近年来虽有突破,提出了“5 类 23 种”的新分类法,并作了定量统一的解释,但还没有从物质结构角度在分子水平上用量子力学给予严格的理论解释。液-固界面作用理论目前主要有三个:(1) 化学吸附理论;(2) 表面络合理论;(3) 界面分级离子/配位子交换理论。本书对之作了较系统的论述,目前三者各有千秋,高低难分。但因迄今液态水的结构问题尚未搞清,故液-固界面作用的理论问题目前不可能真正解决。此外,本书还对液-固交换动力学、液-固界面络合物、有机物对液-固界面作用的影响等学科前沿领域亦作了评述。综观全书,最显著之欠缺当为海洋化学微观研究的内容未能列入(将另书出版)。综上所述可见,在液态水研究中虽然动用了先进的理论方法和实验技术,但是对于初看起来似乎非常简单的结果却是一个十分复杂的物理化学体系问题,迄今尚未完善解决。由此可以想象,含有中等浓度的上百种电解质、胶态悬浮体和活的生物的海水体系的种种海洋物理化学问题和各式各样化学作用过程将是何等的复杂,但也正因为这一点,才使得海洋物理化学百倍地引人入胜,激发了许多海洋化学家的巨大兴趣。他们深信:成功往往与困难相伴

生,真正的科学家不是没有挫折,而是永不被挫折所击败。

海洋由水、溶解的无机物和有机物、不溶的悬浮物和沉积物以及生物所组成,因此对于水、电解质溶液(含活度系数)及其在海水中的存在形式和海水化学模型,和液-固界面化学的论述,必然成为海洋物理化学的核心;探讨海洋中一切化学过程并对其物理化学规律的阐明就成了本书的主题。然而,这显然是过去海洋化学所忽视的领域,本书有意对此作补救。目前海洋化学正由描述性较多变成科学性较强的学科。欲使本书谈到的种种理论去解决实际问题,必须能以数字表示结果,这就离不开数学公式。理论的最后形式亦往往是数学公式。热力学、统计力学和化学动力学的不少结果也要经过冗长的数学处理始能获得。但读者切勿沉醉于数学公式中,不求甚解,不问其源,不知其理,不结合实践,于学习是得不偿失的。

如前所述,目前尚无海洋物理化学的专著可为借鉴,作者感兴趣的内容所占之篇幅可能超过了它的价值(重要性)。虽然本书所选内容力求能表达我国的特色,能包括我国海洋化学家的科研成果,但因此可能会过多地反映了作者的主观见解。如果用一个圆圈代表本书所写的内容,则圆圈之外的是那么多的空白,对作者来说就意味着无知。圆圈越大,它与外界空白的接触面也越大。作者在撰写本书时,感到圆圈过大,可能超过了我们的学识水平,缺点和错误在所难免,请国内外海洋化学家和广大读者批评指正。

在本书撰写过程中,曾得到化学界徐光宪教授和戴安邦教授的关怀和鼓励,海洋界曾呈奎教授和赫崇本教授的指导和支持,在此一并敬致谢忱!特别是赫教授,在1981年本书油印稿在国内交流和广泛征求意见时,在百忙中审阅了本书,并为我们写了序文以为鼓励。今敬爱的赫教授已离开我们,作者想借此机会,再次表示深沉的怀念和诚挚的谢意。

张正斌 刘莲生

1987年夏于青岛

目 录

序.....	ix
前言.....	xi
第一章 液态水的结构	1
1.1 水分子结构	1
1.2 液态水的结构模型	4
1.2.1 混合型理论模型.....	6
1.2.2 连续体模型	12
1.3 压力和温度对纯水结构的影响	13
1.3.1 压力对纯水结构的影响	13
1.3.2 温度对纯水结构的影响	14
1.4 溶质对水结构的影响	17
1.4.1 电缩作用	17
1.4.2 双区模型	17
1.4.3 三区模型	18
1.5 液态水结构的新进展——五聚物-单体混合模型简介	20
1.5.1 统计力学理论处理	21
1.5.2 中子散射法	24
参考文献.....	26
第二章 海水状态方程式	29
2.1 海水的状态参数	29
2.1.1 温度	29
2.1.2 氯度和盐度	30
2.1.3 压力	31
2.1.4 密度、比重和比容.....	31
2.2 海水状态方程式概述	32
2.3 通过多项式表达的状态方程式	34
2.3.1 Knudsen-Ekman 经典海水状态方程式	34
2.3.2 其他多项式状态方程式	37
2.4 通过具有热力学基础的方程式近似表达的海水状态方程式	39
2.4.1 Tait-Gibson 海水状态方程式	39
2.4.2 Tumlirz 海水状态方程式	44
2.5 用物理化学公式表达的海水状态方程式	45
2.6 根据声速导出的海水状态方程式	46
参考文献.....	52
第三章 海水热力学基础	54

3.1 海水体系的基本热力学关系	54
3.2 海水溶液	56
3.3 化学势和偏摩尔量	60
3.4 Gibbs-Duhem 方程式	63
3.5 海水的热容和焓	65
3.5.1 海水的 热容	65
3.5.2 海水的 焓	68
3.6 海水的熵	73
3.6.1 基本公式	73
3.6.2 海水组分的偏摩尔熵	76
3.6.3 海水的熵	77
3.6.4 压力对熵的影响	80
3.7 海水的偏摩尔体积	86
3.7.1 基本公式	86
3.7.2 海水中海盐的偏摩尔体积	91
3.7.3 向海水转移过程中偏摩尔体积的变化	94
3.7.4 海水中离子的偏摩尔体积	95
3.7.5 海水中水的偏摩尔体积	98
3.8 海水的膨胀性	99
3.8.1 基本公式	99
3.8.2 海水的膨胀性	100
3.8.3 海水的热膨胀系数	103
3.9 海水的压缩性	105
3.9.1 基本公式	105
3.9.2 水的等温压缩性	108
3.9.3 海水的等温压缩性	110
3.9.4 海盐的平均表观摩尔压缩性和平均偏摩尔压缩性	111
3.9.5 海水的压缩性与海水其他性质的关系	113
参考文献	114
第四章 离子水化作用——海水中离子与水相互作用	117
4.1 离子水化数	117
4.1.1 离子淌度法(电导法)	117
4.1.2 迁移数法	118
4.1.3 电动势法	119
4.1.4 水化熵法	119
4.1.5 活度系数法	120
4.1.6 扩散法	120
4.1.7 声速-压缩系数法	121
4.1.8 有效体积法	121
4.1.9 介电常数法	122
4.1.10 核磁共振法	122
4.1.11 离子水化数测定方法的比较	124

4.1.12 统计力学算法	128
4.2 离子水化的热力学模型	129
4.2.1 离子-水相互作用模型	129
4.2.2 离子-溶剂相互作用的连续(非结构)电介质模型	132
4.2.3 离子-溶剂相互作用的结构水化模型	139
4.2.4 几点讨论	155
参考文献	160
第五章 海水体系中离子-离子相互作用——海水的活度系数	162
5.1 基本概念	162
5.1.1 不同的浓度标度	163
5.1.2 电解质活度和离子活度	164
5.1.3 部分离解的电解质的活度系数	166
5.1.4 渗透系数	168
5.1.5 过剩函数——过剩 Gibbs 自由能	169
5.1.6 电解质的过剩化学势	170
5.2 离子互吸的 Debye-Hückel 离子氛理论	172
5.2.1 离子互吸的 Debye-Hückel 理论的基本假设	172
5.2.2 离子氛概念	172
5.2.3 离子互吸的 Debye-Hückel 理论的基本方程式	174
5.2.4 电解质活度系数与离子互吸理论	181
5.2.5 离子互吸理论与渗透系数和其他热力学性质	188
5.3 离子缔合理论	190
5.3.1 离子缔合概念	190
5.3.2 Bjerrum 的离子缔合理论	191
5.3.3 Fuoss 的离子缔合理论	195
5.3.4 三离子缔合物和离子簇团	198
5.4 溶液活度系数的离子水化理论	200
5.5 电解质混合物的若干经验规则	205
5.5.1 混合过程	205
5.5.2 Harned 规则	206
5.5.3 Young 规则	209
5.5.4 Эдановский 规则	212
5.6 电解质溶液的统计力学理论	216
5.6.1 DH 理论及其修正	217
5.6.2 簇展开理论——Mayer 电解质溶液理论	221
5.6.3 积分方程式理论	246
5.7 海水体系	256
5.7.1 离子缔合概念与 Mayer 理论和 Rasaiah-Friedman 理论	256
5.7.2 特殊相互作用模型	266
5.7.3 Scatchard 方程式	270
5.7.4 Pitzer 理论	279
5.7.5 海水体系的渗透系数和活度系数	289

参考文献	297
第六章 海洋中的络合作用——海水化学模型	303
6.1 海洋化学模型和海水化学模型	303
6.2 水溶液中络合物的稳定性	306
6.2.1 离子对和络合物	306
6.2.2 络合物稳定常数	308
6.2.3 溶液中络合平衡的统计基础	330
6.2.4 溶液中络合物逐级稳定常数与配位数之间的关系	334
6.2.5 络离子在溶液中稳定性的若干规律	339
6.3 压力和温度对平衡常数的影响	346
6.3.1 理论和方法	346
6.3.2 压力和温度对海水中络合平衡的影响	352
6.4 混合配位体络合物的稳定面和理论上限	354
6.4.1 稳定函数和稳定面	354
6.4.2 混合配位体络合物的理论上限	360
6.5 海水化学模型	366
6.5.1 化学平衡算法	366
6.5.2 微观结构参数算法	377
6.6 海水中微量元素的溶存形式及无机配位体的化学模型	384
6.6.1 确定海水中微量元素溶存形式的一般规律和方法	384
6.6.2 化学平衡法计算海水中微量元素溶存形式的典型计算例举	390
6.6.3 微观结构参数法计算海水中微量组分的化学模型	402
6.7 海水中的有机络合物及有机配位体的化学模型	410
6.7.1 海洋中的有机物质	410
6.7.2 海水中的有机配位体	413
6.7.3 海水(及其他天然水)中金属的络合容量和金属-天然有机配位体络合物的条件稳定常数	433
6.7.4 海水中元素的有机和无机配位体的混合化学模型	450
6.8 若干特殊水体的化学模型	456
6.8.1 河水的化学模型	456
6.8.2 冰岛地热水(0—370℃)的化学模型	457
6.8.3 城市污水的化学模型	459
参考文献	466
第七章 海洋中的酸和碱	471
7.1 海水的 pH 和碱度	472
7.1.1 海水的 pH	472
7.1.2 海水的碱度	474
7.2 海水的缓冲容量	476
7.2.1 缓冲容量	476
7.2.2 海水的缓冲容量	477
7.3 海水碳酸盐体系	478

7.3.1	海水碳酸盐体系的平衡常数	478
7.3.2	碳酸盐体系各组分的估计	481
7.3.3	海水的对数图	484
7.4	碳循环和箱式模型	484
7.4.1	箱式模型简介	485
7.4.2	箱式模型计算 CO_2 在全球的循环	489
7.5	影响海水 pH 和碱度的因素	493
7.5.1	生物过程的影响	493
7.5.2	缺氧水和孔隙水的碱度和 pH	494
7.6	硬软酸碱理论及其在海洋化学中的应用	495
7.6.1	硬软酸碱原理	495
7.6.2	硬软酸碱原理的量子化学基础	497
7.6.3	硬软酸碱原理在海洋化学中的应用	500
	参考文献	501
第八章	海洋中氧化-还原作用	503
8.1	Eh 和 pe	503
8.1.1	定义	503
8.1.2	离子强度和络合物生成对电极电位的影响	507
8.2	海洋中微生物过程和水热流	508
8.2.1	微生物过程的能量	508
8.2.2	洋中脊水热流与海水的混合	508
8.3	pe -pH 图	516
8.3.1	pe -pH 图的结构	516
8.3.2	海洋体系的 pe -pH 图	518
8.4	海洋中氧化-还原的 Sillén 模型	519
8.4.1	Sillén 的海水模型升	519
8.4.2	海水模型升的氧化-还原滴定	520
	参考文献	521
第九章	海洋中的沉淀和溶解作用	522
9.1	岩石、河水、海水和沉积物的化学本质	523
9.1.1	岩石、河水、海水和沉积物中元素的含量	523
9.1.2	各种矿物的溶解度	527
9.2	氧化物和氢氧化物的溶解度	527
9.2.1	溶解度和溶度积及它们的介质效应	527
9.2.2	氧化物和氢氧化物的溶解度	528
9.3	海洋碳酸盐体系	531
9.3.1	方解石和文石的溶解度	531
9.3.2	其他碳酸盐的溶度积	535
9.4	深海中方解石溶解作用的 Keir 模型	536
9.4.1	理论 I (一种碳酸盐粒子的情况下)	536
9.4.2	理论 II (两种碳酸盐粒子的情况下)	547

参考文献	551
第十章 海洋中的界面化学作用——吸着作用和离子/配位子交换作用	552
10.1 海洋环境中的吸着作用	552
10.1.1 海水中的吸着作用	552
10.1.2 河口海域的吸着作用	557
10.1.3 海水资源开发中的吸着作用	565
10.1.4 海洋腐蚀与吸着作用	567
10.2 吸着等温线和等温式	568
10.2.1 吸着等温线及其分类	568
10.2.2 吸着等温式	572
10.3 影响液-固界面吸着作用的主要因素	592
10.3.1 pH 影响	592
10.3.2 溶液组成的影响	602
10.3.3 液-固界面吸着等温线和等温式——微量元素浓度的影响	605
10.3.4 影响液-固界面吸着的其他因素	633
10.4 液-固界面的离子/配位子交换性质	634
10.4.1 水合氧化物	635
10.4.2 粘土矿物	644
10.4.3 液-固界面的离子/配位子交换性质	649
10.5 液-固界面化学吸着理论	651
10.5.1 液-固界面分级离子/配位子交换理论 I. 热力学理论	651
10.5.2 液-固界面分级离子/配位子交换理论 II. 统计力学理论	664
10.5.3 液-固界面吸附作用的双电层理论	677
10.5.4 液-固界面络合理论	690
10.6 液-固界面离子/配位子交换动力学	700
10.6.1 海水中微量元素液-固界面离子/配位子交换动力学概述	700
10.6.2 反应级数、反应速率常数和活化能的测定	702
10.6.3 交换机理	707
10.7 有机物对海水中微量元素与固体粒子交换作用的影响	724
10.7.1 概况	724
10.7.2 海水中有有机物对微量元素-粘土矿物体系液-固界面交换作用的影响	725
10.7.3 海水中有有机物对微量元素-水合氧化物体系液-固界面交换作用的影响	733
10.8 混合交换剂的加和性	747
10.8.1 混合交换剂体系的加和性与非加和性的一般模式	747
10.8.2 加和性	749
10.8.3 非加和性	753
参考文献	756
附表	764

第一章 液态水的结构

1.1 水分子结构

海洋主要由水构成,研究水的结构和性质显然是海洋物理化学最基本的课题。我们对水分子结构的知识主要基于如表 1-1 所列的实验结果。对气态水和液态水,

表 1-1 水分子的主要物理性质的实验结果

实 验 内 容 (物 理 性 质)		实 验 结 果
组成		H ₂ O
生成能	(1) 0°K 时 $O + H + H \rightarrow H_2O$ 生成能	-219.34 kcal/mol
	(2) 零点振动能	13.25
	(3) 电子束缚能=(1)-(2)	-232.59
	(4) 25°C 时生成焓	-221.54
	(5) 0°K 时 O—H 键键能= $\frac{1}{2} \times (1)$	109.7
	(6) H—O 的解离能	101.5
	(7) H—OH 的解离能=(1)-(6)	117.8
转动惯量 $\times 10^4 g \cdot cm^2$		1.9187
键长 $\times 10^8 cm$		0.95718
键角		104.523°
偶极矩		$1.834 \times 10^{-29} e.s.u.cm$
平均极化率		$1.444 \times 10^{-24} cm^3$
平均四极矩		$-5.6 \times 10^{-26} e.s.u.cm^2$
水的分子能量	(1) 总能量	2080.55 eV
	(2) 电子束缚能	-10.086 eV
	(3) 第 1 电离能	12.62 eV
	第 2 电离能	14.5 eV
	第 3 电离能	16.2 eV
	第 4 电离能	18.0 eV

注: 1cal = 4.1868J.

表内的实验据均可作参考。水的结构及其主要物理性质如图 1-1 所示。

对水分子结构,主要的理论描述有: 静电模型^[1]、分子轨道理论和电子密度分布^[2]等。限于篇幅,在此我们仅概要地和定性地介绍水分子结构的分子轨道理论。

为了描述水分子中电子的运动,目前主要依靠近似波函数方法,其中常用的一个方法是原子轨道线性组合 (LCAO) 近似法。首先,如果我们考虑每个水分子的 O—H 键是由一个氧原子的 2p 轨道与一个氢原子的 1s 轨道所形成的分子轨道组成的,在属于氧原子的 8 个电子中,有 4 个电子分别在 1s 和 2s 轨道上,另外两个电子在垂直于图 1-2(a) 纸面的 2p_z 轨道上,留下两个电子则分别分布在图 1-2(a) 所示的 2p_y 和 2p_x 上,他们与两个

氢的 $1s$ 电子配对而形成 O—H 键。这两个 O—H 键分子轨道的形式是：

$$\phi(b') = \lambda \phi(H':1s) + \mu \phi(O:2p_{x'}) \quad (1-1)$$

$$\phi(b'') = \lambda \phi(H'':1s) + \mu \phi(O:2p_{y'}) \quad (1-2)$$

此处 $\phi(s)$ 是原子轨道, λ 和 μ 是参数, λ/μ 是轨道极性的量度, $\phi(O:2p_{y'})$ 是沿着 y' 轴方位的氧原子的 $2p$ 原子轨道。

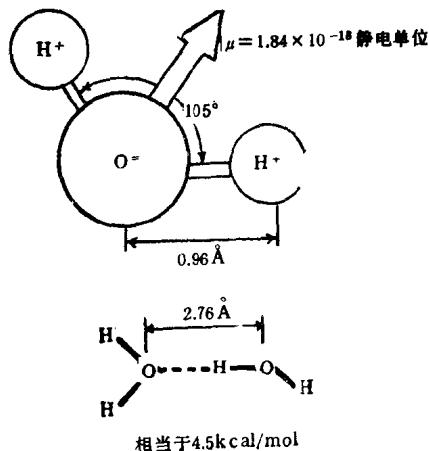


图 1-1 水分子与氢键的结构形象图

如果上述分子轨道能很好地描述水的 O—H 键, 则水的键角是 90° 。然而, 表 1-1 的实验观测值是 104.523° , 说明公式 (1-1) 和 (1-2) 基本上没有达到正确描述水分子结构的目的。计算证明, 氢之间的排斥作用而引起键角的增加不超过 5° 。因此, 人们提出更重要的因素可能是杂化作用。氧原子的 $2s$ 轨道与 $2p_{y'}$ 和 $2p_{x'}$ 轨道杂化, 这样不仅使键角扩张, 还会使氧轨道与氢轨道重叠增强, 建立更强的键(参看图 1-2)。氧的 $2s$ 和 $2p$ 轨道杂化, 形成两个成键杂化轨道和两个孤对杂化轨道, 使水分子大致为四面体状结构(见图 1-3)。

Pople 等对水中孤对杂化轨道 l' 和 l'' 和成键杂化轨道 b' 和 b'' 分别用下述公式表示：

$$\begin{aligned} \phi(l') &= \cos \varepsilon_l (O:2s) + \sin \varepsilon_l \phi(O:2p[l']) \\ \phi(l'') &= \cos \varepsilon_l (O:2s) + \sin \varepsilon_l \phi(O:2p[l'']) \end{aligned} \quad (1-3)$$

和

$$\begin{aligned} \phi(b') &= \lambda [\cos \varepsilon_b \phi(O:2s) + \sin \varepsilon_b \phi(O:2p[b'])] + \mu \phi(H':1s) \\ \phi(b'') &= \lambda [\cos \varepsilon_b \phi(O:2s) + \sin \varepsilon_b \phi(O:2p[b''])] + \mu \phi(H'':1s) \end{aligned} \quad (1-4)$$

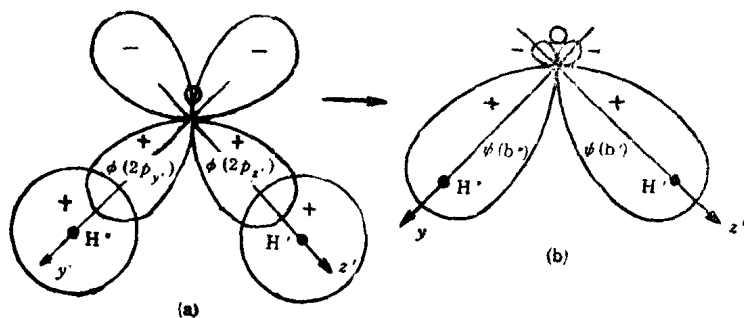


图 1-2 水分子结构

其中 ε_l 和 ε_b 分别是描写杂化作用的常数, $\phi(O:2p[l'])$ 是在方位 l' 上氧的 $2p$ 轨道(余类推)。 λ/μ 是键极性的量度。使用原子轨道的 Slater 表达式、分子轨道的正交条件和表 1-1 中键长、键角和偶极矩的实验值, 可算得公式 (1-3) 和 (1-4) 中的常数: $\cos \varepsilon_b = 0.093$, 表明成键轨道主要从原子的 p 函数形成的; $\cos \varepsilon_l = 0.578$, 说明孤对杂化轨道似有 sp^3 性质, 孤对杂化轨道夹角为 120° 。应当指出, 上述计算还是很粗的, 近年来, 用比较精确的波函数来计算水的物理性质, 可得与实验测定值相当接近的结果^[2,4]。

图 1-4 是用与式 (1-3) 和 (1-4) 差不多的波函数在 H—O—H 平面上绘得的价电子