



# 离子水合力与电荷号大小的顾函数标度\*

顾 宏 堪

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

**提要** “水汽化学”这一门新科学已由顾宏堪实验室通过超痕量分析发现并创立。顾函数表明,水蒸发为水汽时携带的痕量金属离子的浓度,正相关于比电子亲和常数  $I_z / Z$ ,负相关于离子体积  $V$  和配位数  $N$ 。而这一键参数函数相当于量子力学 Schrodinger 方程中的电子位函数。同为正二价的不同离子,水-汽转移的浓度可以有较大的差异,表明不同的正二价离子与水的引力(水合力)有所不同,此差别可通过顾函数以相对能量值或“+”号的大小标出。

**关键词** 水汽化学 顾函数标度 离子水合力 离子电荷号大小

**学科分类号** P734

“水汽化学”作为一门科学,它已具有了自己的方法、规律、概念及理论(顾宏堪,1991;顾宏堪等,1991;Gu,1994)。本文应用水汽化学顾函数,对离子水合力与电荷号大小给予标度,以期定量地、形象地阐明痕量离子的水-汽转移机制和建立一个新的概念。

## 1 水汽化学、顾函数与 Schrodinger 方程

“水汽化学”是研究水汽中的化学物质及其相间转移的一门科学,是中国科学院海洋研究所顾宏堪实验室发现和创始的一门新科学。它的基本方法为,防吸附物理涂汞电极系统;规律为,天然水循环中  $Zn^{2+}$  等痕量离子的均匀分布规律及水-汽定值转移规律;概念为,原始天然水由  $Zn^{2+}$  等饱和的水蒸气形成,  $Zn^{2+}$  等在水蒸气中亦有其溶解度;理论为,热力学对此规律呈反常,而量子化学则呈正常,键参数与水-汽  $Zn^{2+}$  等转移浓度之间存在函数关系,即“顾函数”关系。

均匀分布及定值转移规律,后一化学规律是前一地球化学规律的机理。它们的发现,首先是在反向极谱中使用了顾宏堪等的新系统“天然 pH 无试剂防吸附物理涂汞电极系统”。该系统只测定标志生物学毒性的  $Zn^{2+}$  等自由金属离子及其不稳定络合物,而不受细颗粒金属的影响。分析淡水时,加一半天然海水作底液。在  $Zn^{2+}$  含量分别为 25, 50, 100,  $150\mu\text{g} / \text{L}$  的海水中,幼虾分别于 5, 4, 3, 2d 后死亡。防吸附电极毒性分析与标准毒物生物实验结果的一致性,表明了顾等方法系统的可靠性。

均匀分布及定值转移规律的离子平均浓度为:  $Zn^{2+}$  5.0,  $Cd^{2+}$  0.080,  $Pb^{2+}$  0.030,  $Cu^{2+}$  0.70,  $Bi^{3+}$  0.18,  $Sn^{4+}$   $0.99\mu\text{g} / \text{L} (\pm 30\%)$ 。现场测定样品,遍及青藏高原雪水、长

\* 国家自然科学基金资助项目,49576290号。顾宏堪,男,出生于1931年3月,研究员,Fax:0086-0532-2870882  
收稿日期:1996-01-04,收修改稿日期:1997-07-15

江水、黄河水、渤海东南海水及太平洋水以及南北极水和雪。自然规律已被海-汽转移模型所证实。

既然  $Zn^{2+}$  等痕量金属离子随水蒸发循环的转移限值, 等于这些离子在天然水中的本底浓度, 即  $Zn^{2+}$  等随天然水蒸发循环是以 100% 浓度进行的, 则原始天然水必然由  $Zn^{2+}$  等饱和的水蒸气形成。设想在原始时,  $Zn^{2+}$  等盐按其在水汽中的“溶解度”溶于水蒸气中, 当水蒸气冷凝为水时,  $Zn^{2+}$  等在水中的浓度也就决定了, 并且此后水中  $Zn^{2+}$  等与地球固相物质之间没有重要的平衡转移, 这个原始浓度一直保持到现在, 变化是局部的, 不影响天然水主体的浓度。现代河口  $Cu^{2+}$  等浓度在 pH 值为 7—8 的无污水中没有明显变化, 也表明了这一点。由于  $Cu^{2+}$  等处在痕量状态, 尽管它与粘土及腐殖质等的相互作用要强于常量成分, 但常量成分等的阻隔使痕量成分的“有效碰撞机率”极小, 因而没有明显的作用, 生物体对  $Cu^{2+}$  等的吸收也是如此, 并且与释出处在量平衡中。首先碰撞或作用的是大量的悬浮体和常量成分, 作用以后, 再进行痕量成分的置换就更困难, 加之海水中各体系浓度相差悬殊, 因此就使海水中的很多痕量体系常常主要不是受热力学及动力学规律所控制, 而是受常量成分等造成的“碰撞障碍”所控制(顾宏堪, 1991; 顾宏堪等, 1991; Gu, 1994; Gu *et al.*, 1984, 1991)。

根据热力学理论计算, 重金属离子如  $Pb^{2+}$  及  $Cd^{2+}$  等的蒸发能是比较大的 ( $\Delta G^\circ > 1.4eV$ ), 它们在常温下的水-汽转移是可以忽略的。但实验结果表明, 在离子随水蒸发循环的转移限值以下, 水蒸发时其中痕量  $Zn^{2+}$  等可以 100% 浓度转移到蒸发水中, 因而自由能  $\Delta G^\circ$  不足以直接判断这个痕量浓度物理化学过程进行的可能性(Gu *et al.*, 1984)。宏观热力学对此规律无法作出理论解释, 既非宏观过程, 则逻辑推理为微观过程, 量子化学与键参数对“顾函数”作出了解释。

$$\text{“顾函数”为: } C = f(Iz / Z) / VN \text{ 或 } \frac{\frac{Iz}{Z}}{VN} = \frac{1}{a + \frac{b}{C}}$$

式中,  $a = 0.627$ ,  $b = 0.234$ ,  $R = 0.988$ ,  $S = 0.0721$ ;  $Iz / Z$  为“比电子亲和常数”(可视为水合力),  $Iz$  为最后电离势,  $Z$  为离子价数,  $V$  为离子体积,  $N$  为配位数(可视为水合数),  $C$  为水汽冷凝水中的离子浓度 ( $\mu g / L$ ), 亦为天然水  $Zn^{2+}$  等离子浓度,  $R$  为相关系数,  $S$  为标准偏差,  $a$  和  $b$  为常数。函数与反函数为同一曲线。函数的方程及曲线表明, 水蒸发时水汽带出的  $Zn^{2+}$  等离子浓度  $C$ , 正相关于  $Iz / Z$  水合力, 负相关于  $V$  离子体积及  $N$  离子水合数。

据函数的公式及曲线, 已计算及查算了周期表上各种离子的水汽化学浓度  $C / (\mu g / L)$  及水-汽转移通量  $F / (10^{12} g / a)$  (Gu, 1994)。量子力学 Schrodinger 方程中  $V' = -Z' e^2 / r$  为体系的位能函数(实质上也可视为键参数), 核外电子(电荷为  $-e$ )绕原子核(电荷为  $Z' e$ ,  $Z'$  为原子序数)运动, 电子受核的静电作用, 位能与核和电子电荷乘积成正比, 与电子离核距离  $r$  成反比。用量子力学处理原子分子结构问题, 首先要知道该体系的位能函数, 然后列出 Schrodinger 方程求解(Levine, 1974)。若将位能函数  $-Z' e^2 / r$  的分子除以离子价数  $Z(e^2$  可作为常数归入单位), 则其从形式到本质均与顾函数相应:

$$\frac{Iz}{VN}(\text{Gu}) \text{ 相应于 } \frac{-Z'e^2}{r}(\text{Schrodinger})$$

$$\frac{Iz}{Z} \text{ 相应于 } -\frac{Z'e^2}{Z}$$

$$Iz \text{ 相应于 } -Z'e^2$$

$$VN \text{ 相应于 } r \left( V = \frac{4}{3} \pi r^3, N_{\pm} = \frac{r_+}{r_-} \right)$$

因“比电子亲和常数” $Iz/Z$ 即最后电离势除以电荷，它标志原子核对外层电子的吸引力，第二电离势实际上就是类氢离子 $Z' = 2$ 时的能量的绝对值，从“核 $^+ - e^-$ ”引力本质上看，它与 Schrodinger 方程位能函数中核和电子电荷乘积 $-Z'e^2$ 项相应。至于离子体积 $V$ 和配位数 $N$ ，则都是离子半径 $r$ 的函数， $V = \frac{4}{3} \pi r^3$ 和 $N_{\pm} = \frac{r_+}{r_-}$ ，它与 Schrodinger 方程位能函数中电子离核距离 $r$ 项相应。

若以 $[(Iz/Z)/VN]/(eV/\text{\AA}^3)$ 对 $C$ 作图，和以 $[-(Z'/Z)/r]/(e^2C/\text{\AA})$ 对 $C$ 作图，则得到同一条曲线。因而，设 $y = [(Iz/Z)/VN]/(eV/\text{\AA}^3)$ ， $x = [-(Z'/Z)/r]/(e^2C/\text{\AA})$  ( $C$ 为库仑)， $x$ 对 $y$ 作图得线性关系 $y = 2.63 - 0.0794x$ 。数学关系与物理意义一致，合乎逻辑。

建立在离子超痕量分析基础上的水汽化学顾函数，与经受客观验证的科学设想 Schrodinger 方程的一致性，表明二者都是客观规律的反映，具有共同的原子内部微观机制。水汽携带痕量离子 $Zn^{2+}$ ， $Cu^{2+}$ ， $Pb^{2+}$ ， $Cd^{2+}$ ， $Sn^{4+}$ ， $Bi^{3+}$ 等进行水-汽界面转移，其浓度与离子的电子位能有关。水汽携带离子，具有键的性质，水汽和水中 $Zn^{2+} \cdot nH_2O$ 等的水配位及水合，都是由键力形成的。

### 2 离子水合力与电荷号大小的顾函数标度( $Z'/Z$ 值)

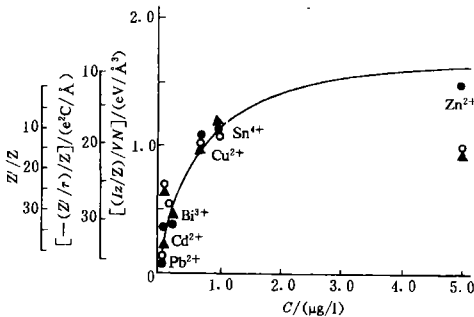


图 1 水汽化学顾函数图

Fig.1 Diagram showing Gu's function in water vapor chemistry

○为 $(Z'/Z)$ ; ▲为 $[-(Z'/r)/Z]$ ;  
●为 $[(Iz/Z)/VN]$

“水汽化学”水-汽转移离子浓度 $C$ ，对顾函数 $[(Iz/Z)/VN]/(eV/\text{\AA}^3)$ 和 Schrodinger 方程电子位函数 $[-(Z'/r)/Z]/(e^2C/\text{\AA})$ 及简化式 $Z'/Z$ 作图 1，得出同一条曲线，显示同一规律。由顾函数 $(Iz/Z)/VN = 1/(a + b/C)$ 计算的水-汽转移离子浓度 $C/(\mu\text{g/L})$ 列于表 1 中，同时列出 $Z'/Z$ 。据 $Z'/Z$ 对 $C/(\mu\text{g/L})$ 之间的规律性，及同为正二价的不同离子水-汽转移浓度的差别，表明不同离子的正二价离子与水的引力或水合力不同，因而 $Z'/Z$ 值简化地标志了这种不同引力的相对能量值。 $Iz/Z(eV, \text{能量})$ 与 $Z'e^2/Z(C, \text{电量库仑})$ 均可标志离子电荷

“+”的能量(相对值),而可以不同大小的“+”号标出。电离势及核与电子之间的引力显示的力,实质上是同一种力。原子不同,核与电子之间的引力不同,电离势不同,原子失去电子后所带“+”号的能量不同(“+”引力来自核),“+”号大小应表示为不同的能量。这是定量的表示法。离子的“+”电荷引力来自原子核,必与原子序数有关。反之,离子“-”号电荷引力亦与原子序数有关。这都是原子和离子中质子与电子的引力及其平衡问题。若不问能量大小,原子失去或得到一个电子即标以同样大小的“+”或“-”号,是定性的表示法。电子的电荷电量相同(电子  $e = 1.602 \times 10^{-19} C$ ),而电子在不同原子、不同能级中的能量不同。因而,同是正二价离子的水合力不同,在水-汽交换中由水蒸发为水蒸气时从水相带入汽相的离子浓度也不同。据顾函数,略去负相关,仅考虑正相关的水合力时,即显示了这种规律性。

表 1 离子水合力与电荷号大小的顾函数标度 ( $Z'/Z$  值)

Tab.1 Gu's function scale of the ion hydration force and the charge size ( $Z'/Z$  value)

0.681 3 Li <sup>+</sup> 0.28 0.098	15.1 Be <sup>2+</sup>	$\leftarrow (I_p/Z)/VN$ $Z'/Z$										107.5 B <sup>3+</sup>	382.1 C <sup>4+</sup>	374.4 N <sup>3+</sup>	O	625.9 F <sup>7+</sup>
0.224 11 Na <sup>+</sup> 0.077 0.027	1.04 6 Mg <sup>2+</sup> 0.70 0.25	$\leftarrow C$ $\leftarrow F$										4.81 Al <sup>3+</sup>	10.4 Si <sup>4+</sup>	21.6 P <sup>5+</sup>	36.5 S <sup>6+</sup>	24.1 Cl <sup>5+</sup>
0.0362 19 K <sup>+</sup> 0.0087 0.0030	0.243 10 Ca <sup>2+</sup> 0.067 0.023	0.614 7 Sc <sup>2+</sup> 0.23 0.081	0.833 7 Ti <sup>3+</sup> 0.41 0.14	4.64 V <sup>5+</sup>	8.16 Cr <sup>3+</sup>	0.611 12 Mn <sup>2+</sup> 0.23 0.081	0.796 13 Fe <sup>2+</sup> 0.37 0.13	0.924 13 Co <sup>2+</sup> 0.51 0.18	1.09 14 Ni <sup>2+</sup> 0.80 0.28	1.08 14 Cu <sup>2+</sup> 0.78 0.27	1.49 15 Zn <sup>2+</sup> 5.3 1.9	0.811 16 Ge <sup>2+</sup> 0.38 0.13	3.36 As <sup>2+</sup>	5.80 Sc <sup>4+</sup>	17.6 Br <sup>2+</sup>	
0.0258 37 Kb <sup>+</sup> 0.0061 0.0021	0.105 19 Sr <sup>2+</sup> 0.026 0.0091	0.351 13 Y <sup>3+</sup> 0.11 0.039	0.681 10 Zr <sup>4+</sup> 0.28 0.098	1.19 8 Nb <sup>5+</sup> 1.1 0.39	3.39 Mo <sup>5+</sup>	5.47 Te <sup>7+</sup>	Ru	Rh	0.771 23 Pd <sup>2+</sup> 0.35 0.12	0.101 47 Ag <sup>+</sup> 0.025 0.0088	0.367 24 Cd <sup>2+</sup> 0.11 0.039	0.695 16 In <sup>3+</sup> 0.29 0.10	1.13 12 Sn <sup>4+</sup> 0.90 0.32	0.749 17 Sb <sup>3+</sup> 0.33 0.12	0.109 13 Te <sup>4+</sup> 0.027 0.0095	7.00 I <sup>+</sup>
0.0132 55 Cs <sup>+</sup> 0.0034 0.0012	0.0404 28 Ba <sup>2+</sup> 0.0097 0.0034	0.116 19 La <sup>3+</sup> 0.029 0.010	0.649 18 Hf <sup>4+</sup> 0.25 0.088	1.13 15 Ta <sup>5+</sup> 0.90 0.32	2.95 W <sup>6+</sup>	4.55 Re <sup>7+</sup>	Os	Ir	2.25 Pt <sup>2+</sup>	0.0709 79 Au <sup>+</sup> 0.017 0.0060	0.187 40 Hg <sup>2+</sup> 0.049 0.017	0.0376 81 Tl <sup>+</sup> 0.0090 0.0032	0.117 41 Pb <sup>2+</sup> 0.029 0.010	0.380 28 Bi <sup>3+</sup> 0.12 0.042	Po	At
Fr	0.0343 44 Ra <sup>2+</sup> 0.010 0.0035	Ac											0.213 19 Ce <sup>3+</sup> 0.057 0.020	0.151 31 En <sup>2+</sup> 0.039 0.014	0.173 30 Th <sup>3+</sup> 0.045 0.016	

注: C 单位为 ( $\mu g / L$ ); F 为 ( $10^{12} g / a$ ) (世界海洋)。

参 考 文 献

顾宏堪主编, 1991. 渤海东海海洋化学. 北京: 科学出版社. 500  
 顾宏堪 陈钧铭 刘明星等, 1991. 天然水循环中的痕量金属离子. 北京: 海洋出版社. 107  
 Gu Hongkan, 1994. Water - Water Vapor Ion Flux Calculated by Gu's Function. In: Inha University. International Symposium ISMY - III. Korea: Inha University. 51  
 Gu Hongkan, Liu Mingxing, Li Guoji, 1984. Some trace metal ions in natural waters of Tianshan Mountains and Qinhai - Tibet Plateaus—An evidence of the homogeneous distribution of trace metal ions in

natural waters. *Chin J Oceanol Limnol*, 2(1):81—87

Gu Hongkan, Liu Mingxing, Li Guoji, 1984. The anomaly of thermodynamics in trace physico-chemical system. *Chin J Oceanol Limnol*, 2(2):125—135

Gu Hongkan, Zhang Lingsu, Li Xu, 1991. Water-water vapor transfer of trace metal ions in natural water cycle. *Marine sciences*, 3(4):71—76

Levine I N, 1974. *Quantum Chemistry*, Allyn and Bacon. New York: Inc. 506



## GU'S FUNCTION SCALE OF ION HYDRATION FORCE AND CHARGE SIZE

GU Hong-kan

(*Institution of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

**Abstract** "Water Vapor Chemistry" as a new science has been developed on the basis of ultra trace analysis in our laboratory. Gu's Function, which is derived from the analysis, shows that the trace metal ion concentration taking by the water vapor evaporated from water is positively correlated to "specific electron affinity constant" i.e. the ratio of the last ionization potential  $I_z$  to the ion valence  $Z$ ; it is negatively correlated to the ion volume  $V$  and coordination number  $N$ . Gu's Function  $C = f [(I_z / Z) / VN]$  for a bond parameter in water vapor chemistry corresponds to the potential energy function  $Z' e^2 / r$  in the Schrodinger Equation in quantum chemistry. For different ions with the same  $2+$  charge, the ion concentration of water-water vapor transference can be highly different, indication that the  $2+$  charge of different ions is associated with different attractive forces (hydration forces). These different attractive forces of charge can be scaled with the relative energy or charge size using Gu's Function.

The ionization potential ( $I_z$ ) and the nucleus<sup>+</sup> - e<sup>-</sup> attractive force ( $-Z' e^2$ ) actually show the same type of force. Different atoms have their different nucleus<sup>+</sup> - e<sup>-</sup> attractive forces and ionization potentials. When different atoms lose their electrons, their ion charge<sup>+</sup> energies from the nucleus<sup>+</sup> —attractive force are different; such a difference can be expressed quantitatively by different sizes of the "+" charges. Since the "+" attractive force of the ion charge "+" is from the atomic nucleus, the ion "+" attractive force is related to the atomic number. It is also the case in the ion charge -. These are all associated with the attractive force and the problem of the balance between proton and electron in the atom and ion.

The mean ion concentration for a homogeneous distribution and constant transfer are: Zn<sup>2+</sup>, 5.0; Cd<sup>2+</sup>, 0.080; Pb<sup>2+</sup>, 0.030; Cu<sup>2+</sup>, 0.70; Bi<sup>3+</sup>, 0.18; Sn<sup>4+</sup>, 0.99 μg / L (± 30%). The samples for

analysis consisted of the Qinghai – Tibet plateaus snow water, the Changjiang River water, the Huanghe River water, the China Seas water, the Pacific water and the Antarctic and Arctic polar water and snow. The natural patterns are consistent with the sea – vapor transfer model.

**Key words** Water Vapor Chemistry Gu' s function scale Ion hydration force Ion charge size

**Subject classification number** P734

\*\*\*\*\*

### 《海洋与湖沼》学报历年获奖目录

- 1988 年 山东省科协优秀科技期刊 一等奖
- 1990 年 中国科学院优秀自然科学期刊 二等奖
- 1991 年 山东省科委、山东省新闻出版局、山东省科协优秀科技期刊  
(总分第一名) 一等奖
- 1992 年 中国科学院优秀科技期刊 二等奖
- 1992 年 中国科协优秀科技期刊 一等奖
- 1992 年 国家科委、中宣部、国家新闻出版总署优秀科技期刊 二等奖
- 1993 年 华东区优秀科技期刊 一等奖
- 1997 年 全国优秀科技期刊 三等奖
- 1997 年 中国科协优秀科技期刊 二等奖