

# 海洋化学中的直线自由能关系\*

## I. 海水体系

张正斌 刘莲生 陈镇东  
(山东海洋学院) (美国, Oregon 州立大学)

直线自由能关系是化学上一个比较普遍的自然规律,它最初在 Brönsted 酸碱催化定律上表现出来,之后又出现了著名的 Hammett 方程,迄今有关这一方程式及其种种修正式已发表的论文已有上万篇左右<sup>[6]</sup>。直线自由能关系目前已在无机化学、有机化学、生物化学、催化和络合物化学、药物化学等方面得到具体应用,但尚未见在海洋化学上应用的专题报道,本文尝试在这一方面作探索性研究,结果证明在一定条件下,在海洋化学上也客观存在着直线自由能关系。应用直线自由能关系可自一般手册上易查得的络合物稳定常数(溶液中)估算海洋化学上的许多重要物理化学常数(它们一般较难测定),可望推动海洋化学的发展。

直线自由能关系和 Hammett 方程式等都是经验关系式,只在反应动力学的过渡状态理论发展后,直线自由能关系才得到初步推证。按过渡状态理论,反应速度常数  $k_r$  为:

$$k_r = K \left( \frac{kT}{h} \right) K^\ddagger \quad (1)$$

因

$$\ln K = -\Delta G^0/RT, \quad \ln K^\ddagger = \Delta G^\ddagger/RT$$

故

$$\ln k_r = -\Delta G^\ddagger/RT + \ln K \left( \frac{kT}{h} \right) \quad (2)$$

当温度一定时  $\left( \frac{kT}{h} \right) = m$ ,  $\Delta G^\ddagger/RT$  均为常数,

故

$$\log k_r = m \log K + C \quad (3)$$

此式实为:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_B &= m\Delta G_A + c' \\ \Delta G^\ddagger &= m\Delta G^\ddagger + c'' \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

上述“证明”是推导和推理相混杂的,因而不能算是一种严格的证明。为此,本文提出一种新的比较简捷的证明方法。

\* 本文由作者于 1981 年分别在中国海洋湖沼学会化学学会和中国海洋化学学会学术讨论会上报告的两篇论文组合而成。

收稿日期: 1982 年 3 月 19 日。

## 一、海洋化学中直线自由能关系的推导

### (一) 基本假设

Pearson<sup>[9,10]</sup> 曾提出络合物稳定常数  $\beta_{ij}$  可用下述公式计算:

$$\log \beta_{ij} = E_A^{(p)} E_B^{(p)} + C_A^{(p)} C_B^{(p)} \quad (5)$$

式中  $E_A^{(p)}$ ,  $E_B^{(p)}$  是决定酸碱作用的强度因素,  $C_A^{(p)}$ ,  $C_B^{(p)}$  是软硬度因素。

Drage 等<sup>[7]</sup> 提出下述四参数公式广泛地描述了 A-B 作用过程:

$$-\Delta H = E_A^{(D)} E_B^{(D)} + C_A^{(D)} C_B^{(D)}, \quad (6)$$

其中等号右端第一项是电价键合的贡献, 第二项是共价键合的贡献。

张正斌等<sup>[4]</sup> 提出了海洋中化学过程的  $\Sigma$  最小原理, 其数学表达式为:

$$\Sigma = |\sigma| + \alpha pX. \quad (7)$$

其中

$$\sigma = \Phi_A - \Phi_B, \quad (8)$$

此处  $\Phi_A$  和  $\Phi_B$  分别是酸碱软硬度的  $\Phi$  标度<sup>[4]</sup>。  $\sigma$  或为<sup>[5]</sup>:

$$\sigma = \frac{1}{(E_A E_B + C_A C_B)}, \quad (9)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} E_A &= \frac{Z_A}{r_A} \\ C_A &= \frac{1}{2} \Phi_A \end{aligned} \right\}, \quad (10)$$

$E_B$  和  $C_B$  则用作图法求得, 对海水体系可方便地查表 1 即得。作图法依据公式为:

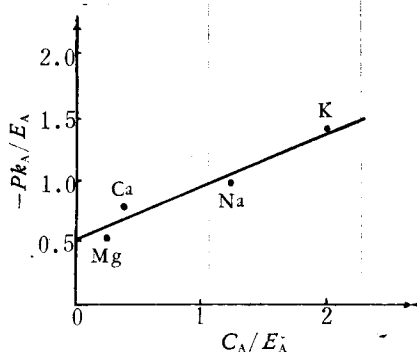


图1 海水中 A-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图 (A 为常量元素)

Fig. 1 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for A-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> systems in seawater (A is major element)

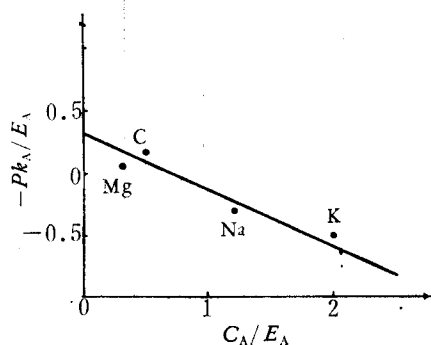


图2 海水中 A-Cl<sup>-</sup> 的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图 (A 为常量元素)

Fig. 2 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for A-Cl<sup>-</sup> systems in seawater (A is major element)

表 1  $AB_n$  中不同  $n$  时 B 的  $E_B$  和  $C_B$  值Table 1  $E_B$  and  $C_B$  values of B for different values of  $n$  in  $AB_n$ 

B \ n	1		2	3	4	备 注			
Cl	I, II	$E_B = 0.25$	$E_B = 1.10$ $C_B = -4.85$	$E_B = 0.80$ $C_B = -5.55$	$E_B = 0$ $C_B = -5.40$	I 类: 指正离子为海水的主要组份(即 $Na^+$ , $K^+$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ )  III 类: 指正离子为典型软酸的场合			
		$C_B = -0.40$							
	III	$E_B = -0.25$							
		$C_B = -3.60$							
OH	I	$E_B = 0.50$	$E_B = 4.50$ $C_B = -2.40$	II	$E_B = 4.0$		II	$E_B = 4.3$	III' 类: 指正离子为 $\Phi_A > 3$ 的典型硬酸的场合  II 类: 指上述情况之外的所有场合
		$C_B = 0.45$			C <sub>B</sub> = 15			C <sub>B</sub> = 13	
	II	$E_B = 2.20$		III			$E_B = 4.0$		
		$C_B = -0.50$			C <sub>B</sub> = -25			C <sub>B</sub> = 14	
	III	$E_B = 3.75$							
		$C_B = -1.40$							
	CO <sub>3</sub>	I		$E_B = 0.80$					
				$C_B = -1.40$					
II		$E_B = 2.10$							
		$C_B = -0.40$							
III		$E_B = 4.15$							
		$C_B = -0.40$							
SO <sub>4</sub>	I	$E_B = 0.50$							
		$C_B = 0.45$							
	II	$E_B = 1.00$							
		$C_B = 0.45$							
	III	$E_B = 0.80$							
		$C_B = -0.70$							
腐殖酸 (hum)	II	$E_B = 1.50$				对 I 类: $E_B = -2.0$ $C_B = 6.5$			
		$C_B = -18.0$							
	III	$E_B = -1.50$							
		$C_B = -20.0$							

$$\frac{\log \beta_{AB}}{E_A} = E_B + C_A C_B / E_{AO} \quad (11)$$

作“( $\log \beta_{AB}/E_A$ ) 对 ( $C_A/E_A$ ) 图”得一直线,其截距和斜率分别为  $E_B$  和  $C_B$ 。对海水中主要配位体 ( $B = Cl^-, OH^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$  等), 所得图表如图 1-10 以及表 1 所示。可见对海水体系,  $\log \beta_{AB}/E_A$  对  $C_A/E_A$  作图有较好直线关系, 公式 (11) 适用于海水体系。

下面我们自公式 (11) 出发推导海洋中化学过程的直线自由能关系。

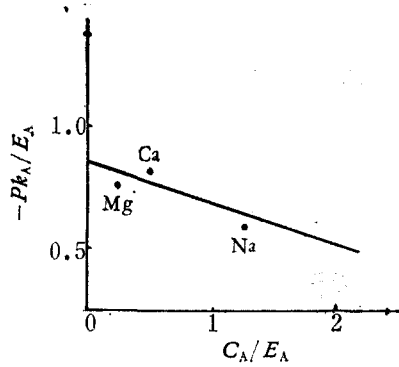


图3 海水中  $A-CO_3^{2-}$  的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图  
(A 为常量元素)

Fig. 3 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for  $A-CO_3^{2-}$  systems in seawater (A is major element)

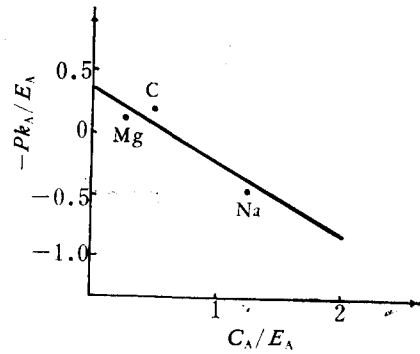


图4 海水中  $A-HCO_3^-$  的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图  
(A 为常量元素)

Fig. 4 The Correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for  $A-HCO_3^-$  systems in seawater (A is major element)

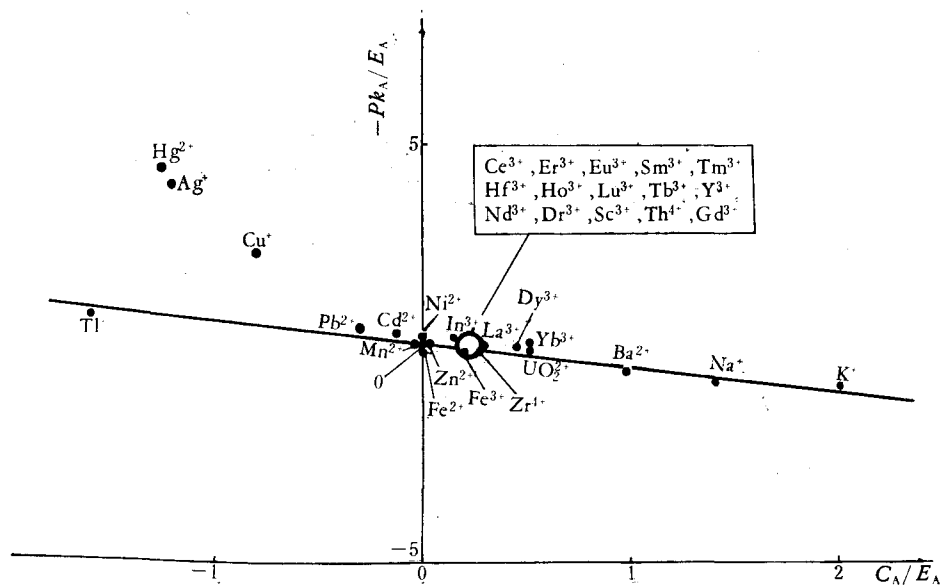


图5 海水中  $A-Cl$  体系的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图  
(A 为常量元素和微量元素)

Fig. 5 The Correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for  $A-Cl$  systems in seawater (A is major element and minor element)

## (二) 直线自由能关系的推导

对海洋中发生的两种化学过程  $AB_{(1)}$  和  $AB_{(2)}$ , 由公式 (11) 分别有:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\log \beta_{AB_{(1)}}}{E_{B_{(1)}}} &= E_A + C_{B_{(1)}} \left( \frac{C_A}{E_{B_{(1)}}} \right) \\ \frac{\log \beta_{AB_{(2)}}}{E_{B_{(2)}}} &= E_A + C_{B_{(2)}} \left( \frac{C_A}{E_{B_{(2)}}} \right) \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

和

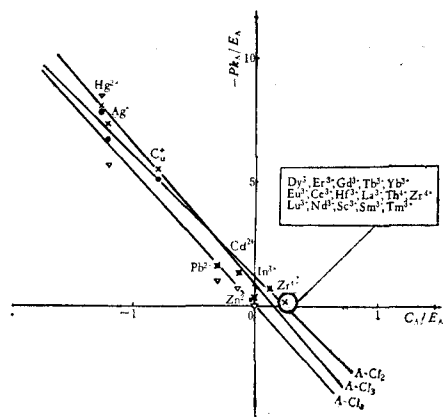


图 6 海水中 A-Cl<sub>2</sub>、A-Cl<sub>3</sub> 和 A-Cl<sub>4</sub> 体系的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图

Fig. 6 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for A-Cl<sub>2</sub>, A-Cl<sub>3</sub> and A-Cl<sub>4</sub> systems in seawater

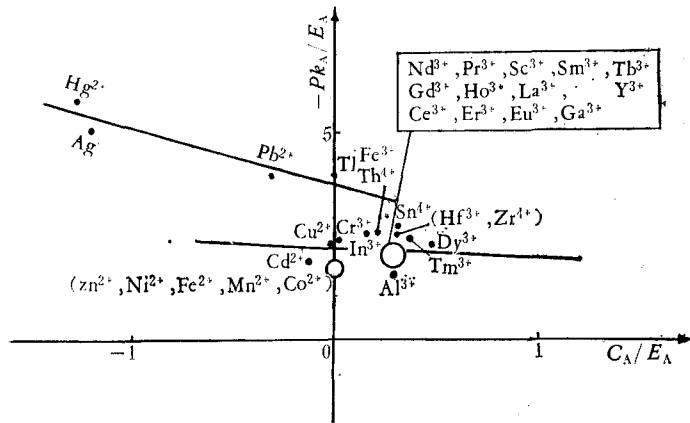


图 7 海水中 A-OH 体系的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图  
(A 为常量元素和微量元素)

Fig. 7 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for A-OH systems in seawater (A is major element and minor element)

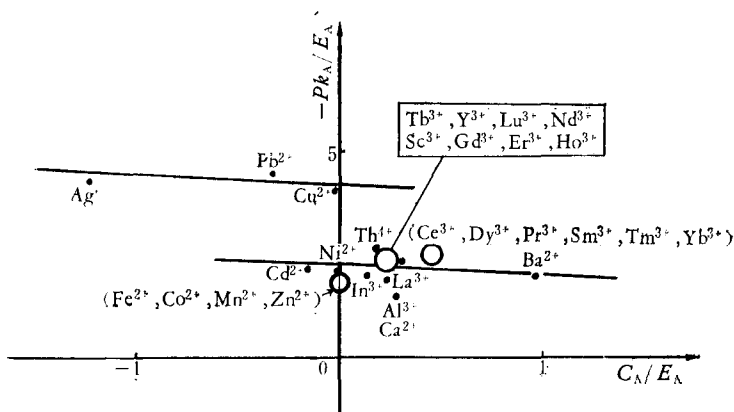


图 8 海水中 A-CO<sub>3</sub> 体系的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图  
(A 为常量元素和微量元素)

Fig. 8 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for A-CO<sub>3</sub> systems in seawater (A is major element and minor element)

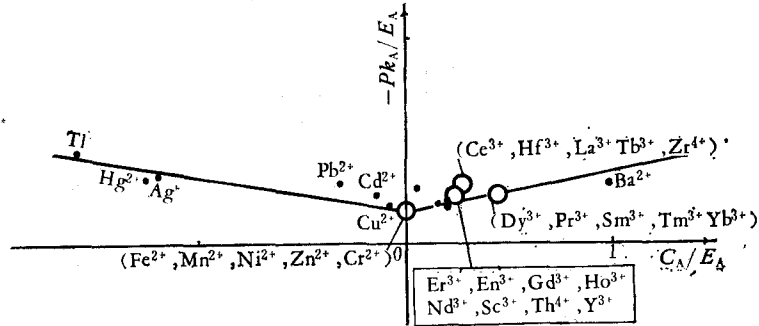


图 9 海水中 A-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 体系的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图  
(A 为常量元素和微量元素)

Fig. 9 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for A-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> systems in seawater  
(A is major element and minor element)

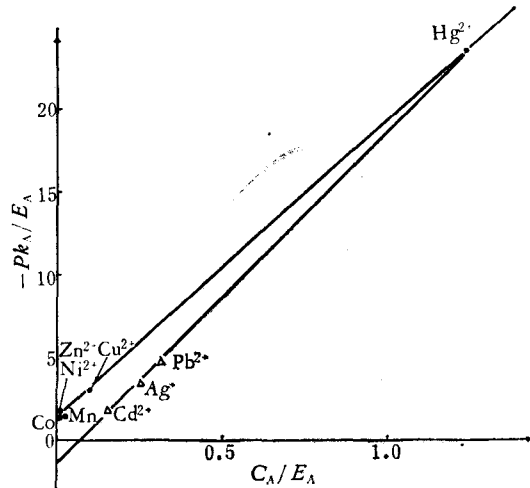


图 10 海水中 A-hum 体系的  $-pK_A/E_A$  和  $C_A/E_A$  的关系图

Fig. 10 The correlation between  $-pK_A/E_A$  and  $C_A/E_A$  for A-hum systems in seawater

由方程式 (12) 之第 2 式得:

$$E_A = \left[ \frac{\log \beta_{AB(2)}}{E_{B(2)}} \right] - \frac{C_{B(2)} C_A}{E_{B(2)}} \quad (13)$$

故将式 (13) 代入方程式 (12) 之第 1 式得:

$$\frac{\log \beta_{AB(1)}}{E_{B(1)}} = \frac{\log \beta_{AB(2)}}{E_{B(2)}} + C_A \left[ \frac{C_{B(1)}}{E_{B(1)}} - \frac{C_{B(2)}}{E_{B(2)}} \right] \quad (14)$$

或

$$\log \beta_{AB(1)} = \frac{E_{B(1)}}{E_{B(2)}} \log \beta_{AB(2)} + C_A \left[ C_{B(1)} - \frac{C_{B(1)} E_{B(1)}}{E_{B(2)}} \right] \quad (15)$$

即可写成:

$$\log \beta_{AB(1)} = m \log \beta_{AB(2)} + C_{SLFE} \quad (16)$$

其中  $m = E_{B_{(1)}}/E_{B_{(2)}}$  在一定温度下对过程  $AB_{(1)}$  和  $AB_{(2)}$  均为已知;

$$C_{SLFE} = C_A \left[ C_{B_{(1)}} - \frac{C_{B_{(1)}} E_{B_{(1)}}}{E_{B_{(2)}}} \right]$$

表明  $\log \beta_{AB_{(1)}}$  与  $\log \beta_{AB_{(2)}}$  之间存在着直线自由能关系(因  $\Delta G_{AB}^0 = -RT \ln \beta_{AB}$ )。

## 二、海水中元素溶存形式(海水化学模型)中 A-Cl, A-OH, A-SO<sub>4</sub>, A-CO<sub>3</sub>, A-F 等离子 对稳定常数之间的直线自由能关系

关于海水中元素溶存形式(即通常文献中亦称海水化学模型)的研究,不仅是海洋物理化学的一个重要内容,也是海洋无机、有机,海水分析,海水资源开发,海洋污染和保护等分支的一个必不可少的内容,是海洋化学研究的基础。研究海水化学模型有价值的实验工作迄今报道极少,主要依赖理论计算,其计算方法目前有二:(1)化学平衡法;(2)微观结构参数法<sup>[4,5]</sup>。两者中以前者为主。

用化学平衡法计算海水中元素的溶存形式,即计算各种溶存形式的百分率,其主要计算公式为:

$$A\% = \frac{100}{1 + \sum_n \sum_j \beta_{AB(j)_n}^0 [B(j)]^n \gamma_A \gamma_{B(j)}^n / \gamma_{AB(j)_n}}, \quad (17)$$

$$AB(j)_n\% = \frac{100 [\beta_{AB(j)_n}^0 [B(j)]^n \gamma_A \gamma_{B(j)}^n / \gamma_{AB(j)_n}]}{1 + \sum_n \sum_j \beta_{AB(j)_n}^0 [B(j)]^n \gamma_A \gamma_{B(j)}^n / \gamma_{AB(j)_n}}。 \quad (18)$$

故必需知:(1)海水各组份的量<sup>[2]</sup>;(2)活度系数<sup>[2,3]</sup>;(3)稳定常数  $\beta_{AB(j)_n}$ <sup>[9,12,14]</sup>。三者中,目前关键的是稳定常数  $\beta_{AB(j)_n}$  的选用。例如对海水中铀(VI)的溶存形式,不同作者因选

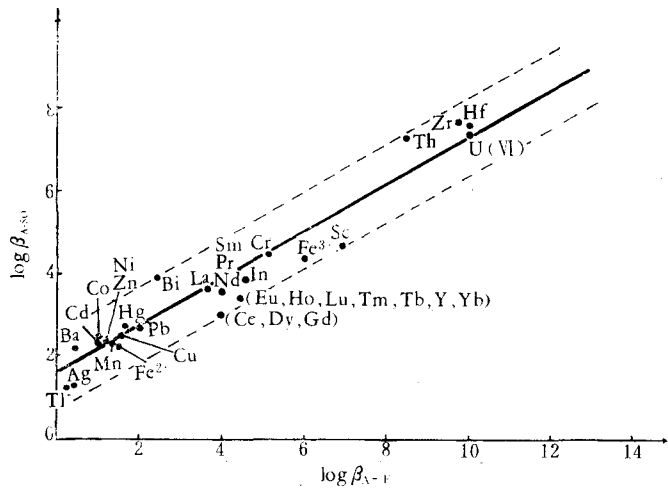


图 11 海水化学模型的  $\log \beta_{A-SO_4}$  和  $\log \beta_{A-F}$  的直线关系

Fig. 11 The linear relationship between  $\log \beta_{ASO_4}$  and  $\log \beta_{AF}$  for Chemical model of seawater

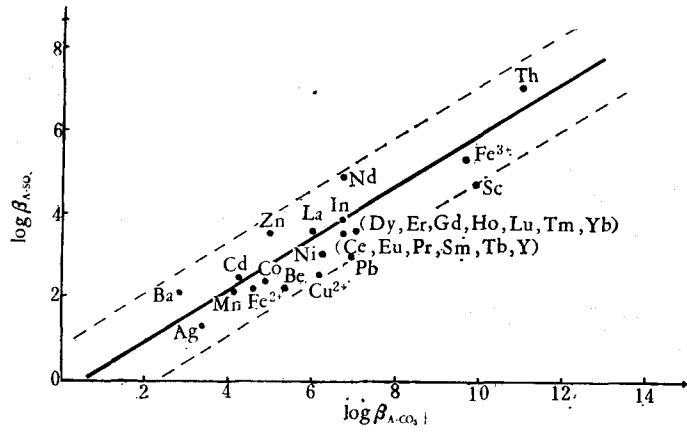


图 12 海水化学模型的  $\log \beta_{A-SO_4}$  与  $\log \beta_{A-CO_3}$  的直线关系  
 Fig. 12 The linear relationship between  $\log \beta_{ASO_4}$  and  $\log \beta_{ACO_3}$  for chemical model of seawater

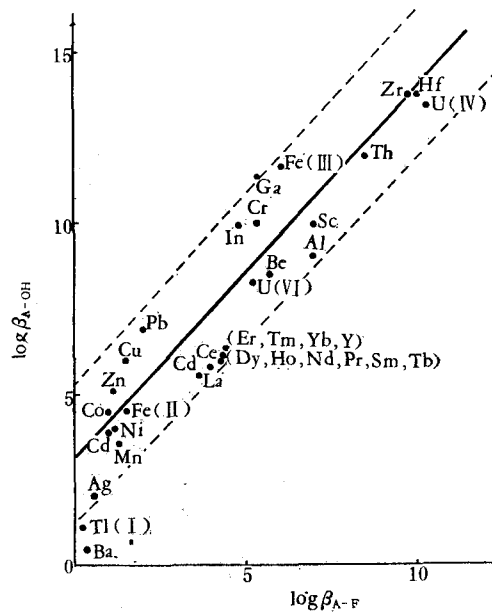


图 13 海水化学模型的  $\log \beta_{A-OH}$  与  $\log \beta_{A-F}$  的直线关系  
 Fig. 13 The linear relationship between  $\log \beta_{A-OH}$  and  $\log \beta_{A-F}$

用不同的  $\beta_{UO_2(CO_3)_3^{4-}}$  值而得到不同的结果<sup>[3]</sup>。无论对海水中常量元素的化学模型抑对微量元素化学模型之研究，此种问题迄今尚未很好解决。海水条件下稳定常数  $\beta_{AB(D)_n}$  的实验测定的报道不多，主要使用经验公式计算，例如<sup>[15]</sup>：

$$\log \beta_{AB(D)_n}^* = \log \beta_{AB(D)_n}^0 + \frac{S\Delta Z^2 I^2}{(1 + BI^{1/2})} + CI + DI^2, \quad (19)$$

式中各符号意义可参阅原文 (Whitfield, 1981)。

选择可靠稳定常数值的另一途径是找出不同稳定常数之间内在联系的规律性，例如



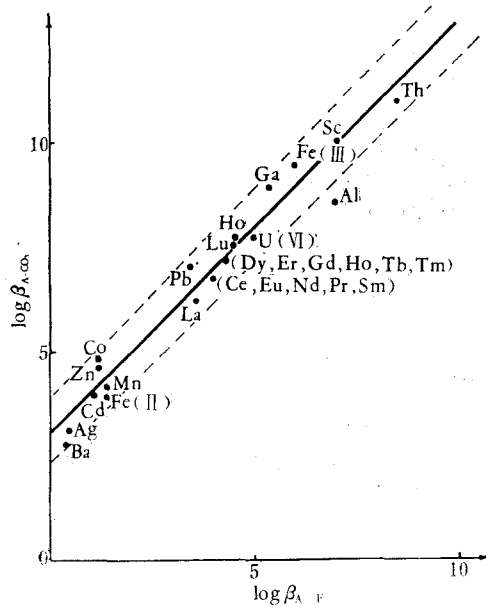


图 14 海水化学模型的  $\log \beta_{A-CO_3}$  与  $\log \beta_{A-F}$  的直线关系

Fig.14 The linear relationship between  $\log \beta_{A-CO_3}$  and  $\log \beta_{A-F}$

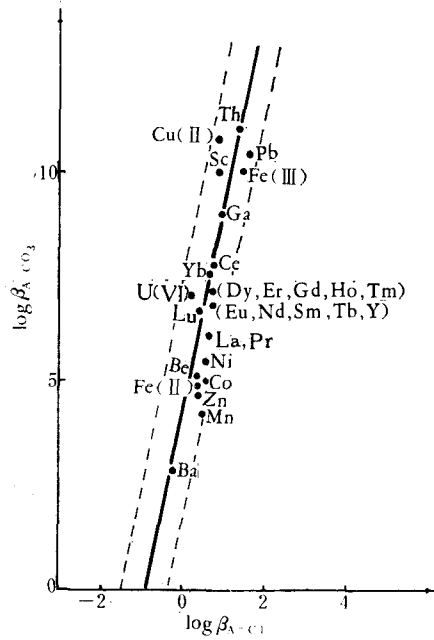


图 15 海水化学模型的  $\log \beta_{A-CO_3}$  与  $\log \beta_{A-Cl}$  的直线关系

Fig.15 The linear relationship between  $\log \beta_{A-CO_3}$  and  $\log \beta_{A-F}$

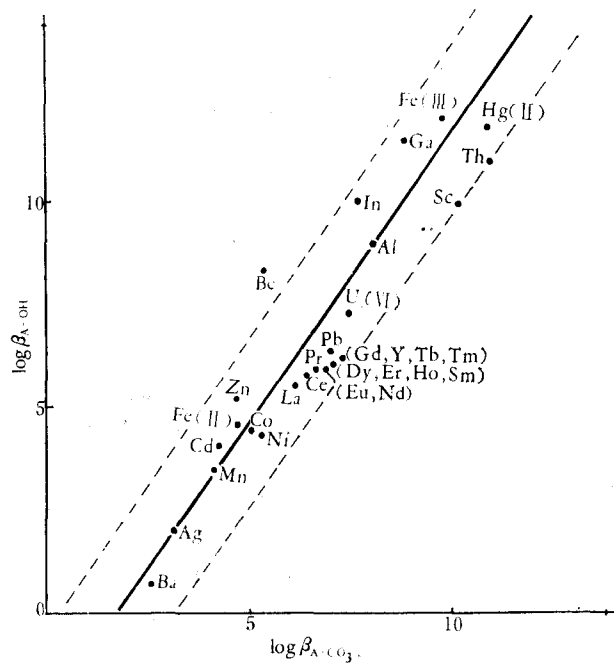


图 16 海水化学模型的  $\log \beta_{A-OH}$  和  $\log \beta_{A-CO_3}$  的直线关系

Fig.16 The linear relationship between  $\log \beta_{A-OH}$  and  $\log \beta_{A-CO_3}$

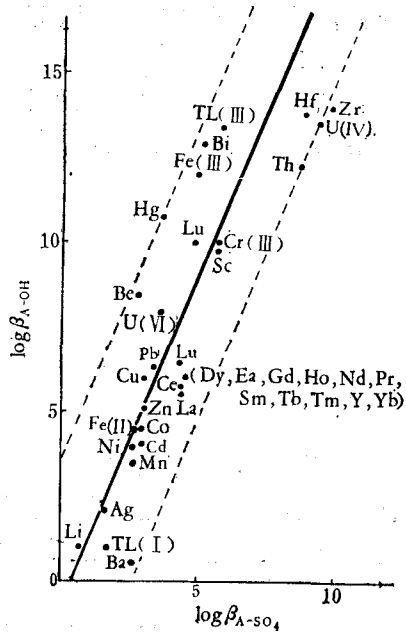


图 17 海水化学模型的  $\log \beta_{A-OH}$  与  $\log \beta_{A-SO_4}$  的直线关系  
 Fig. 17 The linear relationship between  $\log \beta_{A-OH}$  and  $\log \beta_{A-SO_4}$

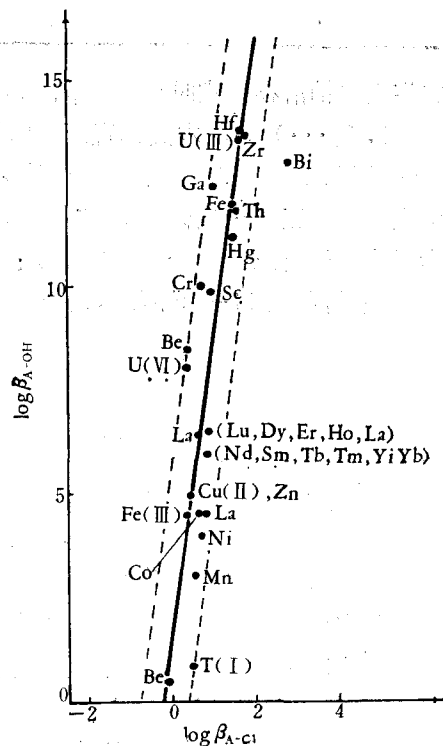


图 18 海水化学模型的  $\log \beta_{A-OH}$  与  $\log \beta_{A-Cl}$  的直线关系  
 Fig. 18 The linear relationship between  $\log \beta_{A-OH}$  and  $\log \beta_{A-Cl}$

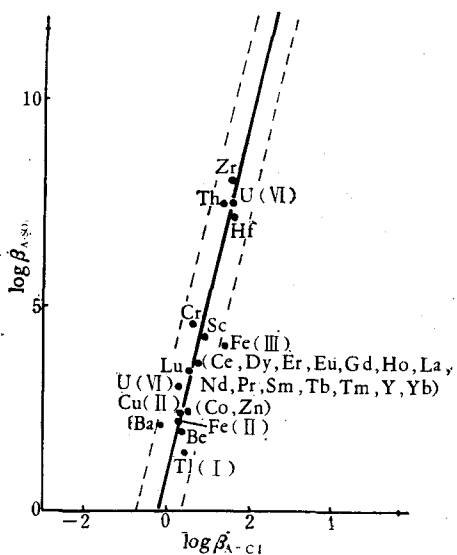


图 19 海水化学模型的  $\log \beta_{A-SO_4}$  与  $\log \beta_{A-Cl}$  的直线关系  
 Fig. 19 The linear relationship between  $\log \beta_{A-SO_4}$  and  $\log \beta_{A-Cl}$

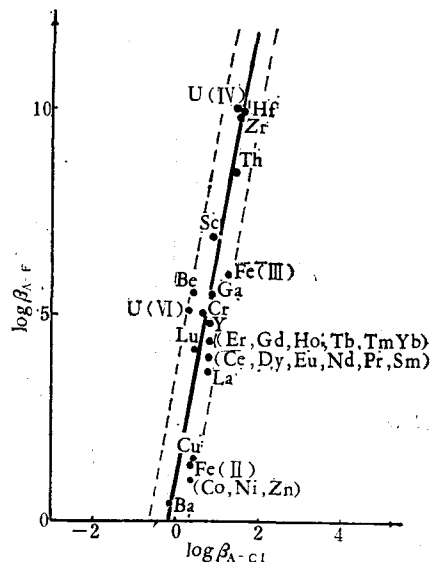


图 20 海水化学模型的  $\log \beta_{A-F}$  与  $\log \beta_{A-Cl}$  的直线关系  
 Fig. 20 The linear relationship between  $\log \beta_{A-F}$  and  $\log \beta_{A-Cl}$

在研究海水中铀溶存形式时用到的  $\beta_n$  与  $n$  的关系<sup>[1,31]</sup>等等。但这规律只用于  $AB_n$  同一系列 ( $n = 1, 2, \dots$ ) 内。本文把直线自由能关系应用于此,可提供一种应用广泛(对应任意两化学过程  $AB_{(1)}$  和  $AB_{(2)}$ ) 的求得可靠稳定常数  $AB_{(1)}$  或  $AB_{(2)}$  的方法。

海水中主要无机配位体是  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $F^-$  等,它们与海水中等量元素和微量元素形成离子对或络离子。我们发现:与它们对应的络离子稳定常数之间,存在着直线自由能关系,如图 11-20 所示,无一例外。

### 三、海水中金属和有机物质 (hum) 相互作用的稳定常数与海水化学模型的稳定常数之间的直线自由能关系

海水中金属与有机物质相互作用的研究近年来日益受到重视,其中报道较多的是海水中金属与腐殖酸的作用。因腐殖酸的成份和结构十分复杂,故不同作者自海水中分离所得的结果也不一致,包括海水中金属与腐殖酸作用的稳定常数 ( $\beta_{A-hum}$ ) 值的报道也不尽相同。

本文中我们引用 Mantoura-Dickson-Riley<sup>[8]</sup>, Stevenson<sup>[15]</sup>, Hirata<sup>[13]</sup> 和 Turner-Whitfield-Dickson<sup>[16]</sup> 报道的  $I = 0.65$  时之  $\beta_{A-hum}$  值,三者比较一致。结果发现它们与海水化学模型的稳定常数  $\beta_{A-OH}$ ,  $\beta_{A-Cl}$ ,  $\beta_{A-CO_3}$ ,  $\beta_{A-SO_4}$ ,  $\beta_{A-F}$  之间存在着直线自由能关系,如图 21-24 所示,无一例外。

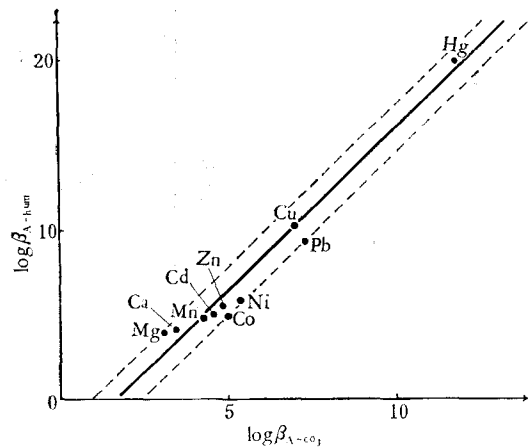


图 21 海水中金属与有机物质 (hum) 相互作用的  $\log \beta_{A-hum}$  和  $\log \beta_{A-CO_3}$  的直线关系

Fig. 21 The linear relationship between  $\log \beta_{A-hum}$  and  $\log \beta_{A-CO_3}$  for metal interactions with organic compound (hum)

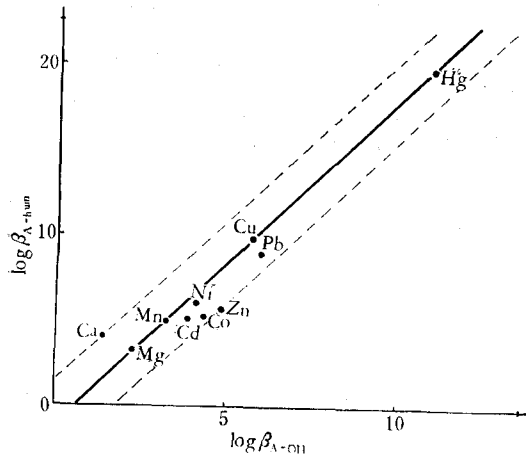


图 22 海水中金属与有机物质 (hum) 相互作用的  $\log \beta_{A-hum}$  和  $\log \beta_{A-OH}$  的直线关系  
 Fig. 22 The linear relationship between  $\log \beta_{A-hum}$  and  $\log \beta_{A-OH}$  for metal interactions with organic compound (hum)

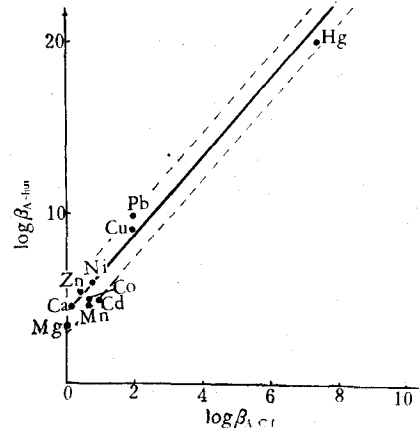


图 23 海水中金属与有机物质 (hum) 相互作用的  $\log \beta_{A-hum}$  和  $\log \beta_{A-Cl}$  的直线关系  
 Fig. 23 The linear relationship between  $\log \beta_{A-hum}$  and  $\log \beta_{A-Cl}$  for metal interactions with organic compound (hum)

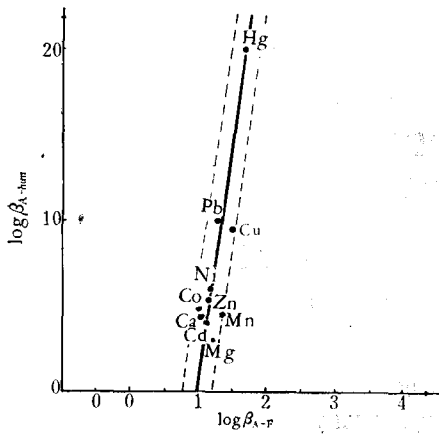


图 24a 海水中金属与有机物质(hum)相互作用的  $\log \beta_{A-hum}$  和  $\log \beta_{A-F}$  的直线关系  
 Fig. 24a The linear relationship between  $\log \beta_{A-hum}$  and  $\log \beta_{A-F}$  for metal interactions with organic compound (hum)

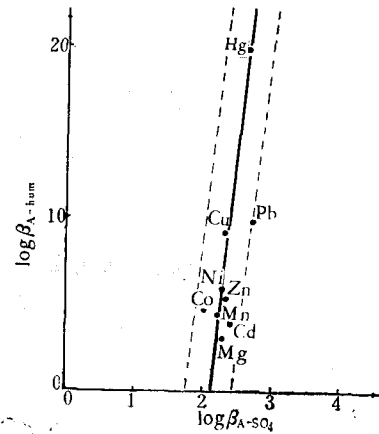


图 24b 海水中金属与有机物质 (hum) 相互作用的  $\log \beta_{A-hum}$  和  $\log \beta_{A-SO_4}$  的直线关系  
 Fig. 24b The linear relationship between  $\log \beta_{A-hum}$  and  $\log \beta_{A-SO_4}$  for metal interactions with organic compound (hum)

参 考 文 献

[1] 张正斌, 1974. 溶液中络合物逐级稳定常数与配位数之间的 S 型关系和直线关系. 科学通报 19(2): 76-80.  
 [2] 张正斌, 刘莲生, 1977. 海洋中的若干化学问题. 科学通报 22(4-5): 164-181.  
 [3] 张正斌, 刘莲生, 1977. 络合物化学与海洋化学. 化学通报 6: 343-358.  
 [4] 张正斌, 刘莲生, 陈镇东, 1983.  $\Phi(\frac{\sigma}{I}, \chi)$  规律与 HSAB 原理的关系—— $\Sigma$  最小原理和海水化学模型. 中国科学(B辑) 1: 1-12.  
 [5] 张正斌, 刘莲生, 陈镇东, 1983.  $\Sigma$  最小原理与海水化学模型. 海洋学报 5(1): 41-56.

- [6] Chapman, N. B. and J. Shorter, 1972. Advance in Linear Free Energy Relationship plenum press, London, pp. 369.
- [7] Drago, R. S., G. C. Vogel and T. E. Needham, 1971. A Four-Parameter equation for predicting Enthalpies of adduct formation. *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**: 6014—6026.
- [8] Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley, 1978. The complexation of metals with humic materials in natural water. *Estuarine and Coastal Marine Science*, **6**: 387—406.
- [9] Neihof, R. A. and G. I. Loeb, 1974. Dissolved Organic matter in seawater and electric charge of immersed surface. *J. Mar. Res.*, **32**: 5—12.
- [10] Pearson, R. G., 1968. Hard and soft acid and bases, HSAB part I; part II. *J. Chem. Educ.*, **45**: 581, 643.
- [11] ———, 1973. Hard and Soft Acid and Bases, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. Stroudsburg, pp. 480.
- [12] Sillén, L. G. and A. E. Martell, 1964. Stability constants of metal ion complexes, Chemical Society Special Publication 17, London, 754 pp.
- [13] Shizuko Hirata, 1981. Stability constants for the complexes of transition—metal ions with fulvic and humic acid in sediments measured by gel filtration. *Talanta* **28**: 809—815.
- [14] Smith, R. M. and A. E. Martell, 1976. Critical Stability Constants, Vol. 4, Inorganic Complexes. Plenum Press, London, 257 pp.
- [15] Stevenson, F. J. 1976. Stability constants of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  complexes with humic acid. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **40**: 665—672.
- [16] Turner, D. R., M. Whitfield and A. G. Dickson, 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**: 855—881.

## LINEAR FREE ENERGY RELATIONSHIPS IN MARINE CHEMISTRY I. SEAWATER SYSTEMS

Zhang Zhengbin (Chang Chen-ping)      Liu Liansheng

(Shandong College of Oceanology)

and

Chen Chen-tung

(Oregon State University, U.S.A.)

### ABSTRACT

In this article a new method is being suggested for the derivation of linear free energy relationship in marine chemistry from equation (11):

$$\frac{\log \beta_{AB}}{E_A} = E_B + C_A C_B / E_A \quad (11)$$

For the two chemical processes AB (1) and AB(2) existing in ocean, from equation (11) we have respectively:

$$\frac{\log \beta_{AB(1)}}{E_{B(1)}} = E_A + C_{B(1)} \left( \frac{C_A}{E_{B(1)}} \right)$$

and

$$\frac{\log \beta_{AB(2)}}{E_{A(2)}} = E_A + C_{B(2)} \left( \frac{C_A}{E_{B(2)}} \right)$$

From the above equations we have:

$$\log \beta_{AB(1)} = \frac{E_{B(1)}}{E_{B(2)}} \log \beta_{AB(2)} + C_A \left[ C_{B(1)} - \frac{C_{B(1)} E_{B(1)}}{E_{B(2)}} \right]$$

or

$$\log \beta_{AB(1)} = m \log \beta_{AB(2)} + C_{SLFE} \quad (16)$$

It is obvious that the linear free energy relationship between  $\log \beta_{AB(1)}$  and  $\log \beta_{AB(2)}$  is deduced.

The experimental data of several important systems in marine chemistry have been selected to identify the linear free energy relationships. The results are as follows:

1. In the ion-pair/complex ion model, the linear free energy relationship between the main stability constants of Me-Cl, Me-OH, Me-SO<sub>4</sub>, Me-CO<sub>3</sub> and Me-F have mutually been confirmed.

2. The linear free energy relationships between the stability constants of "metal-humic acid" interaction and the stability constants in the chemical model of seawater have been affirmed.

3. The linear free energy relationships between the stability constants of "trace metal-marine particle" and the solution hydroxo stability constants for the metals [ $*\beta_1^{\text{solu}}$  and  $*\beta_2^{\text{solu}}$ ] have been also confirmed in part II.

In accordance with the linear free energy relationships, many physico-chemical constants that are very difficult to determine in ocean can be found from general solution complexes stability constants, so that establishment of linear free energy relationship in marine chemistry provides a new method to estimate physico-chemical constants in ocean.