

Visual MINTEQ 入门指南

与水化学应用示例

Visual MINTEQ Manual for Dummies

&

Examples in Aquatic Chemistry

V1.1

戴兆毅，张佳和

Zhaoyi Dai, Jiahe Zhang

2024/12, Wuhan, Hubei, China

目录

1. 前言和声明	1
2. 软件安装和基础使用	1
2.1. 软件安装	1
EXAMPLE 1. 纯水体系的模拟计算	2
2.2. 文件存储	3
EXAMPLE 2. 文件保存和打开	3
3. 基础设置和介绍	4
3.1. 浓度单位选择	4
3.2. 添加/编辑/清除组分	5
EXAMPLE 3. 在体系中添加 CO_3^{2-} 和 OH^-	7
3.3. 离子强度与活度	9
EXAMPLE 4. 活度计算模型的选择	11
3.4. $p\text{H}$ 值设置	14
EXAMPLE 5. pH 计算方式的选择	15
4. 常用功能介绍	17
4.1. 水-气体系的模拟	17
EXAMPLE 6. CO_2 引起的酸化	17
4.2. 水-固体系的模拟	20
EXAMPLE 7. 模拟矿物溶解过程	20
4.3. 多重问题	27
EXAMPLE 8. 多重问题选项卡的使用	28
5. 菜单栏功能介绍	37
5.1. Parameters 基础设置	37
(1) <i>Specify alkalinity</i> 指定碱度	37
(2) <i>Specify pe and Eh</i> 指定 pe 和 Eh	38
(3) <i>Add / Edit Biotic Ligand Model</i> 增加/编辑生物配体模型	39

(4) Various default settings 基础参数设置.....	39
(5) Show initial charge balance 展示初始电荷参数.....	41
5.2. Solid phases and excluded species 固体和未包括的物质	41
(1) Specify infinite solid phases 添加无穷多固体.....	42
(2) Specify finite solid phases 添加有限固体.....	42
(3) Specify possible solid phases 明确可能存在的固体	43
(4) Specify excluded species 明确需要排除的组分	43
5.3. Adsorption 水岩相互作用/吸附	44
5.4. Gases 气体.....	44
5.5. Redox 氧化还原反应.....	44
5.6. Multi-problem/Sweep 多重问题/滴定	45
5.7. Database management 数据库管理	46
5.8. Help 帮助.....	47
附件 1	48
附件 2	50
附件 3	53
附件 4	56
参考文献	59

图目录

图 2.1 软件下载界面（左）和安装程序图标（右）	1
图 2.2 默认模式下的 VM v3.1 主菜单	2
图 2.3 纯水计算结果.....	2
图 2.4 文件窗口（左）以及后缀名为.VDA 的 VM 文件（右）	4
图 3.1 浓度单位选择.....	5
图 3.2 添加组分的操作步骤图.....	5
图 3.3 编辑和清除组分界面.....	5
图 3.4 在体系中添加 1 mm NaHCO ₃ 和 1 mm Na ₂ CO ₃	7
图 3.5 在体系中添加 1 mm NaOH	7
图 3.6 在组分列表中添加有机组分的方法.....	8
图 3.7 在体系中添加土壤有机质.....	8
图 3.8 离子强度设置.....	9
图 3.9 更改活度系数模型的方法.....	11
图 3.10 加入 NaCl 之后的组分列表	11
图 3.11 使用 Davies 方程运行 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 溶液的计算结果.....	12
图 3.12 从图 3.11 点击“View species distribution”后观察到的元素分布.....	13
图 3.13 切换活度计算模型（左）切换活度计算模型后的主界面（右）	13
图 3.14 使用 SIT 模型运行 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 溶液的计算结果.....	14
图 3.15 pH 值设定.....	14
图 3.16 使用 SIT 模型计算 Calc. from mass & charge balance 模式下的 1 mol/kg H ₂ O 的 Cl ⁻ 溶液的计算结果.....	15
图 3.17 使用 SIT 模型计算 Calc. from mass balance 模式下的 1 mol/kg H ₂ O 的 Cl ⁻ 溶液的计算结果.....	16
图 4.1 在纯水中添加 380 ppm CO ₂	17
图 4.2 在纯水中添加 380 ppm CO ₂ 后的物质列表	18
图 4.3 查看添加 380 ppm CO ₂ 后的固定组分	18
图 4.4 在纯水中添加 380 ppm CO ₂ 的运行结果	18
图 4.5 将 380 ppm CO ₂ 添加到纯水中后 CO ₂ 的物质存在状态	19
图 4.6 在纯水中添加 430 ppm CO ₂ （当前大气的 CO ₂ 分压）	19
图 4.7 在纯水中添加 430 ppm CO ₂ （当前大气的 CO ₂ 分压）的运行结果	19
图 4.8 距今 1 亿年以来的气候演化历史和未来 200 年不同情景预测情况(Tierney	

et al., 2020) 以及近 65 年大气二氧化碳浓度变化 (截至 2019 年) (JEFF G, 2019)	20
图 4.9 添加无穷多 BaSO ₄	21
图 4.10 查看组分列表中是否添加 BaSO ₄	21
图 4.11 使用 SIT 模型在纯水中溶解无穷多 BaSO ₄ 的结果	22
图 4.12 在纯水中溶解无穷多 BaSO ₄ 时, 体系内物质的存在状态	22
图 4.13 在纯水中溶解无穷多 BaSO ₄ 时, 体系内 BaSO ₄ 的 SI.....	23
图 4.14 在 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 体系中添加无穷多的 BaSO ₄	23
图 4.15 使用 SIT 模型在 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 体系中溶解无穷多 BaSO ₄ 的结果	24
图 4.16 使用 Excel 计算 1 m NaCl 溶液中溶解无穷多 BaSO ₄ 时, 各物质的活度系数.....	25
图 4.17 在 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 体系中溶解无穷多 BaSO ₄ 时, 体系内 BaSO ₄ 的 SI.....	26
图 4.18 添加 0.01 mmol/kg H ₂ O 的 Barite	26
图 4.19 在 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 体系中溶解 0.01mm BaSO ₄ 的结果	27
图 4.20 在 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 体系中溶解 0.01 mmol/kg H ₂ O 的 BaSO ₄ 时, 体系内 BaSO ₄	27
图 4.21 在体系内添加 0.01 mol/kg H ₂ O 的 Na ₂ CO ₃ , 右图为物质列表	28
图 4.22 运行前的参数设置.....	29
图 4.23 对 0.01 mol/kg H ₂ O 的 Na ₂ CO ₃ 在不同 pH 下进行 100 次运算的结果.....	29
图 4.24 选择不同 pH 下的 100 次运算结果.....	30
图 4.25 将 0.01 mol/kg H ₂ O 的 Na ₂ CO ₃ 在不同 pH 下计算 100 次的运算结果导出为 Excel	30
图 4.26 25°C时不同 pH 下 0.01 mol/kg H ₂ O 的 Na ₂ CO ₃ 的存在形式.....	31
图 4.27 运行前的参数设置.....	31
图 4.28 系统自行添加了 Cl ⁻	32
图 4.29 对 430 ppm 的 CO ₂ 水溶液在不同 pH 下进行 100 次运算的结果	32
图 4.30 25°C时不同 pH 下 H ₂ CO ₃ 的存在形态.....	33
图 4.31 滴定参数设置.....	35
图 4.32 得到运算结果后, 将结果导出至 Excel	35
图 4.33 0.01 m Na ₂ CO ₃ 的滴定曲线	36
图 5.1 导航栏各选项卡.....	37

图 5.2 参数设置.....	37
图 5.3 碱度设置.....	38
图 5.4 明确电子活度界面.....	39
图 5.5 生物配体模型.....	39
图 5.6 基础设置第一页.....	40
图 5.7 如何将结果文件导出到 WPS 查看	40
图 5.8 基础设置第二页.....	41
图 5.9 在主界面显示初始电荷守恒情况.....	41
图 5.10 添加固体和未包括的组分.....	41
图 5.11 添加无穷多固体.....	42
图 5.12 添加有限固体.....	42
图 5.13 明确可能存在的固体.....	43
图 5.14 明确需要排除的物质的 SI.....	43
图 5.15 吸附选项卡.....	44
图 5.16 在体系中添加气体.....	44
图 5.17 添加氧化还原对.....	45
图 5.18 多重问题/滴定界面	46
图 5.19 数据库管理界面.....	46
图 5.20 VM v3.1 的各数据库路径	47
图 5.21 帮助界面.....	47
图 5.22 help file 界面	47

表目录

表 3.1 不同活度系数模型的参数和 <i>IS</i> 适用范围	10
表 3.2 Davies 模型与 SIT 模型运行 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 溶液的计算结果比较	14
表 3.3 使用 SIT 模型计算 Calculated from mass balance 情况下 1 mol/kg H ₂ O 的 NaCl 溶液与 Calc. from mass & charge balance 情况下 1 mol/kg H ₂ O 的 Cl ⁻ 溶 液的结果对比.....	16
表 4.1 使用 SIT 模型在纯水和 1 m NaCl 溶液中分别溶解无穷多 BaSO ₄ 的结果对 比.....	25
表 4.2 常用指示剂及其变色范围.....	33

1. 前言和声明

本指南是 Visual MINTEQ (VM) 的软件入门指南，以 v3.1 版本为基础，重点在于介绍基础水化学知识，并以 VM 为工具进行水化学的基本计算。本指南力求简洁明了，操作性强，不求全不求深，如需更加全面和深入的软件介绍及水化学知识请参照软件官方使用说明和水化学教材。有任何建议、谬误或问题请咨询作者（邮箱：daizhaoyi@cug.edu.cn）。

VM 软件主要以地表水和地下水的水化学模拟为主，需要注意的其优势、特点或不足简要列举如下：

- 适用于常温常压 (25 °C, 1 atm)，如果有较高温的场景需求，也可在数据库中输入焓变，但是精确度和温度适用范围可能不够；
- 可以进行多问题求解，方便进行作图，也方便研究某因素对体系平衡的影响；
- 在不同的离子强度范围内要选择合适的活度系数计算模型，**离子强度与活度节**有详细介绍。

2. 软件安装和基础使用

2.1. 软件安装

软件下载链接：<https://vminteq.com/download/>

按照图 2.1 所示，点击其中一个链接即可下载。解压缩文件，之后点击文件夹中的安装程序“setup”，进入安装界面。按照指令完成安装，并自行选择文件存储路径

注：文件存储路径最好选择纯英文路径，路径中包含中文可能会导致错误。

Visual MINTEQ version 3.1

Visual MINTEQ 3.1 can be downloaded from the following links:



点击下载其中之一即可

Last modified 26 November 2020.

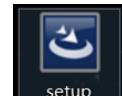


图 2.1 软件下载界面（左）和安装程序图标（右）

安装完成后，点击打开 VM 3.1，初始界面如图 2.2 所示。按照区域和功能，大致可以分为以下五个部分：菜单栏（蓝色），输入选项（红色），计算选项（橙色），组分输入（绿色），运行和结果查看（紫色）。“Reset”键可以将 VM 重置到初始默认状态。接下来随着软件的深入介绍，会对各个部分做详细介绍。在进入

细节之前，让我们首先做一个最简单计算。



图 2.2 默认模式下的 VM v3.1 主菜单

EXAMPLE 1. 纯水体系的模拟计算

在体系内不添加任何物质，体系内默认为纯水。(可使用文件夹中的 Example 1 直接开始计算)

软件打开后，直接点击主界面中的“Run”。



图 2.3 纯水计算结果

如图 2.3 所示，我们可以在结果页面中，得到溶液的基本特征（pH、离子强度、阴\阳离子总和、电荷差）、溶液中存在的物质及其浓度、活度，我们还可以通过点击下方的按钮查看物质的分布情、饱和指数以及平衡时的质量分布。

在默认设置下（活度模型为 Davies 方程，pH 计算依据为“Calculated from mass balance”），软件计算得到纯水的 pH 为 6.998（这就是为什么 pH= 7 是中性溶液的原因），离子强度为 1.00e-7 molal。pH 和离子强度的具体定义在后文会有详细介绍。

阳离子总量“**sum of cations**”和阴离子总量“**sum of anions**”相等，均为 1.0038e-7 eq/kg，因此电荷守恒，电荷差为 0，注意这里电荷的单位是 eq/kg，也就是 equal/kg，即电荷当量浓度，是指 mole 电荷数/kg H₂O。体系中的各种组分通常会携带不同数量和电负性的电荷，例如，H⁺携带一个正电荷，OH⁻携带一个负电荷，Ca²⁺带两个正电荷，因此 1 mol/kg 的这三种离子所带电荷分别是 1 eq/kg、-1 eq/kg 和 2 eq/kg。体系中阴阳离子总量可以计算如下：

$$\text{sum of cations (anions)} = \sum_{\text{all cations (anions)}} c_i \cdot z_i \quad (2.1)$$

其中，c_i 是离子 i 的质量摩尔浓度(mol/kg)，z_i 是它的电荷数。

电荷守恒“**charge balance**”：当体系中每千克溶剂的正负电荷当量相等时，体系达到电荷平衡/电荷守恒“**charge balance**”，即体系宏观不带电。

电荷差“**charge difference(%)**”：计算公式为：

$$\text{Charge difference (\%)} = 100\% \cdot \text{Abs} \left(\frac{\text{sum Anion} - \text{sum Cation}}{\text{sum Anion} + \text{sum Cation}} \right) \quad (2.2)$$

在水溶液组分列表中，可以看到存在 H⁺ 和 OH⁻ 两种组分，浓度都是 1.0038e-7 mol/L（注意不是 mol/kg），活度（也就是有效浓度）是 1.0035e-7 mol/L，略小于浓度，活度系数 = 活度/浓度 = 0.9997，趋近于 1（即无限稀释的理想溶液）。活度、浓度、活度系数等相关概念的详细介绍请看后续章节。

2.2. 文件存储

EXAMPLE 2. 文件保存和打开

以 Example 1 为例，在完成输入物质的添加以及计算模型的选择后，点击图 2.4 做左侧所示菜单栏中的“File”窗口，点击“Save input file”，即可保存输入文件，并放置在指定路径，在该路径中就会出现如图 2.4 右侧所示的文件。点击该文件即可进入 VM，并保持和之前一样的输入组分。

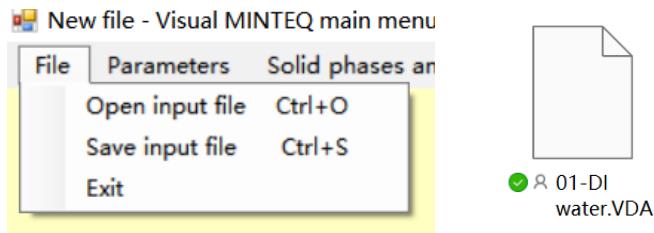


图 2.4 文件窗口（左）以及后缀名为.VDA 的 VM 文件（右）

3. 基础设置和介绍

3.1. 浓度单位选择

在添加不同组分之前，需要在主菜单上选择相对应的浓度单位。如图 2.2 所示，在“Concentration unit”下拉菜单中，共有以下 6 种浓度单位可供选择：

- (1) **Molal (mol solute/kg solvent)**
- (2) Millimolal (mmol solute/kg solvent)
- (3) Micromolal (μmol solute/kg solvent)
- (4) **mg/l (mg solute/liter solution)**
- (5) $\mu\text{g/l}$ (μg solute /liter solution)
- (6) Log Molal ($\log_{10}[\text{mol solute/kg solvent}]$)

这 6 种浓度单位可以大致分为两类：第一类是以溶剂质量为分母，包括 molal (缩写为 m)，millimolal，micromolal 和 log molal，常称为质量摩尔浓度（每千克溶剂中溶质的摩尔量）；第二类是以溶液体积为分母，包括 mg/l 和 $\mu\text{g/l}$ ，常称为体积质量浓度（每升溶液中溶质的质量），或通过溶质的摩尔质量可以换算成为体积摩尔浓度（如 mol/l，缩写为 M）。这两类浓度单位实际上对应着两种不同的溶液配制方式：质量摩尔浓度对应于使用天平进行溶液配制，分别称量溶剂和溶质的质量；体积摩尔浓度或体积质量浓度则对应于使用容量瓶进行溶液配制，将一定量的溶质放入容量瓶中，然后定容整个溶液到固定体积。当已知溶液密度时，两种单位之间也可以进行换算。

例：1 mol/kg H₂O 的 NaCl 的密度是 1.036 g/mL，可以将单位换算为 mg/L：

因为 1 mol NaCl 的质量为 58.5 g，则含有 1 kg H₂O 的溶液的总质量为 58.5 g NaCl + 1000 g H₂O = 1058.5 g solution，而溶液的体积可通过密度进行计算， $1058.5 \text{ g solution}/1.036 \text{ g/mL} = 1021.7 \text{ mL}$ 。则溶液浓度可换算为 $58500 \text{ mg}/1.0217 \text{ L} = 57256.5 \text{ mg/L} = 0.979 \text{ mol/L}$

注：molality (质量摩尔浓度，简写为“m”): mol 溶质/kg 溶剂；

molarity (体积摩尔浓度，简写为“M”): mol 溶质/L 溶液。

一般情况下，在水溶液和低离子强度的溶液中(< 0.3 M)，两种浓度单位近似等价，

即 $x \text{ mol/kg} \approx x \text{ mol/L}$ 。

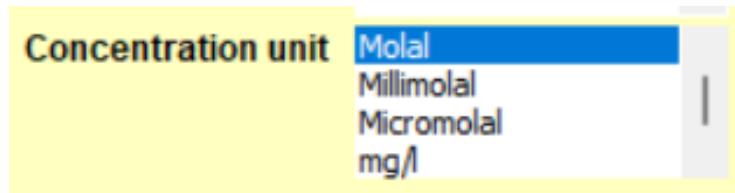


图 3.1 浓度单位选择

3.2. 添加/编辑/清除组分

在 VM 中添加组分，主要通过图 2.2 中的“添加物质区域”完成。如图 3.2 所示，首先需要在列表中查找所需添加的物质，然后输入对应的浓度“Total concentration”或固定活度“Fixed activity”（通过点击前面的圆点进行切换），最后点击“Add to list”，即可完成组分的添加。



图 3.2 添加组分的操作步骤图

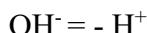
以 1 mol/kg 的 NaCl 溶液为例，将浓度单位设置为 molal 后，在下拉选项框中选择 Na+1，并在“Total concentration”窗口输入 1，点击“Add to list”。之后用同样的方式加入 Cl-1。添加完成后，可点击“View / edit list”按钮，查看组分是否添加正确，点开后列表内容如图 3.3 所示。

Components in the present problem		
Component name	Total concentration*	Act guess?**
H+1	0	<input checked="" type="checkbox"/>
Cl-1	1	<input checked="" type="checkbox"/>
Na+1	1	<input checked="" type="checkbox"/>

图 3.3 编辑和清除组分界面

需要注意的是，在主界面添加的是“total concentration”，也就是总浓度，重新输入的同一物质的浓度会覆盖原来输入的该物质的浓度，不会累加。因此，如果要加入 1 mm NaCl 和 1 mm KCl，应该分别加入 1 mm Na⁺，1 mm K⁺和 2 mm Cl⁻。

同时，由于输入的总浓度，因此能够从别的组分转换过来的组分不能在选项卡中找到，例如 OH⁻和 HCO₃⁻，它们可以如下表示：





当在组分中同时需要添加 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 时, 应该输入两者浓度之和的 CO_3^{2-} 以及与 HCO_3^- 相同浓度的 H^+ , 需要添加 OH^- 时, 应该选择 H^+ 并输入相应的负数。

EXAMPLE 3. 在体系中添加 CO_3^{2-} 和 OH^-

如果在溶液中加入 1 mm NaHCO_3 和 1 mm Na_2CO_3 , 应当按照上述的添加方案, 在体系中添加 3 mm Na^+ , 2 m CO_3^{2-} 和 1 m H^+ , 可以直接使用文件夹中的 Example 3.1。

Components in the present problem		
Component name	Total concentration*	Act guess?**
H+1	1	<input checked="" type="checkbox"/>
Na+1	3	<input checked="" type="checkbox"/>
CO3-2	2	<input checked="" type="checkbox"/>

图 3.4 在体系中添加 1 mm NaHCO_3 和 1 mm Na_2CO_3

如果在溶液中加入 1 mm NaOH , 则应当添加 1 mm Na^+ 和 -1 m H^+ 。可以直接使用文件夹中的 Example 3.2。

Components in the present problem		
Component name	Total concentration*	Act guess?**
H+1	-1	<input checked="" type="checkbox"/>
Na+1	1.0	<input checked="" type="checkbox"/>

图 3.5 在体系中添加 1 mm NaOH

如果错填某组分, 可以点击主界面的“View / edit list”按钮, 进入“List of components”界面, 点击错填组分右侧对应的“Delete this component”按钮, 删除该组分。如果未选错组分, 但浓度设置错误, 可以直接在“Total concentration”对应的空白处进行修改, 或者点击“Back to main menu”回到主界面, 重新添加正确的组分浓度。

对于有机组分, 如图 3.6 所示, 需要勾选“Show organic components”后, 然后在“Component name”组分列表中找到被隐藏的有机组分。

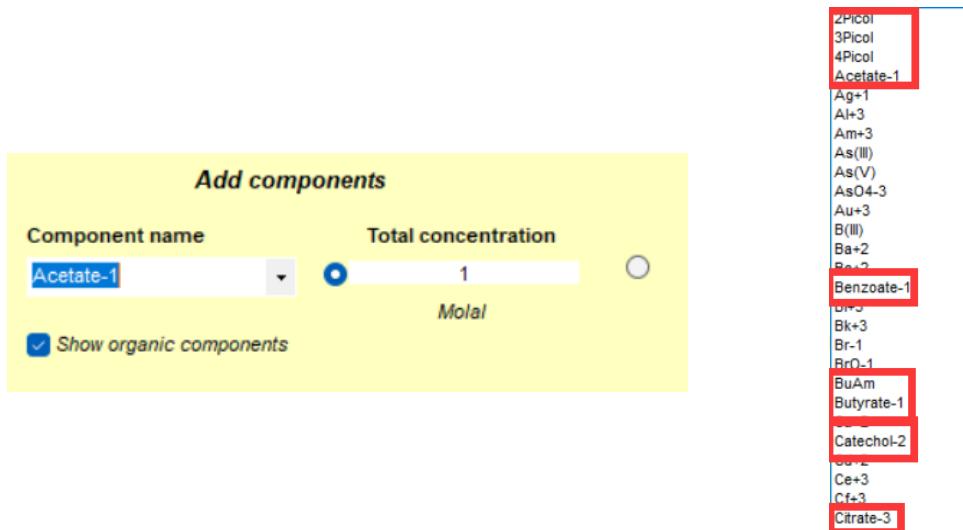


图 3.6 在组分列表中添加有机组分的方法

对于土壤有机质，点击图 3.2 左下角的“Add SOM”按钮，即可在体系中添加 NICA-Donnan 和 SHM 等土壤有机质。随后可以点击图 3.7 左图中的“Edit SOM parameters”，编辑已添加的土壤有机质。

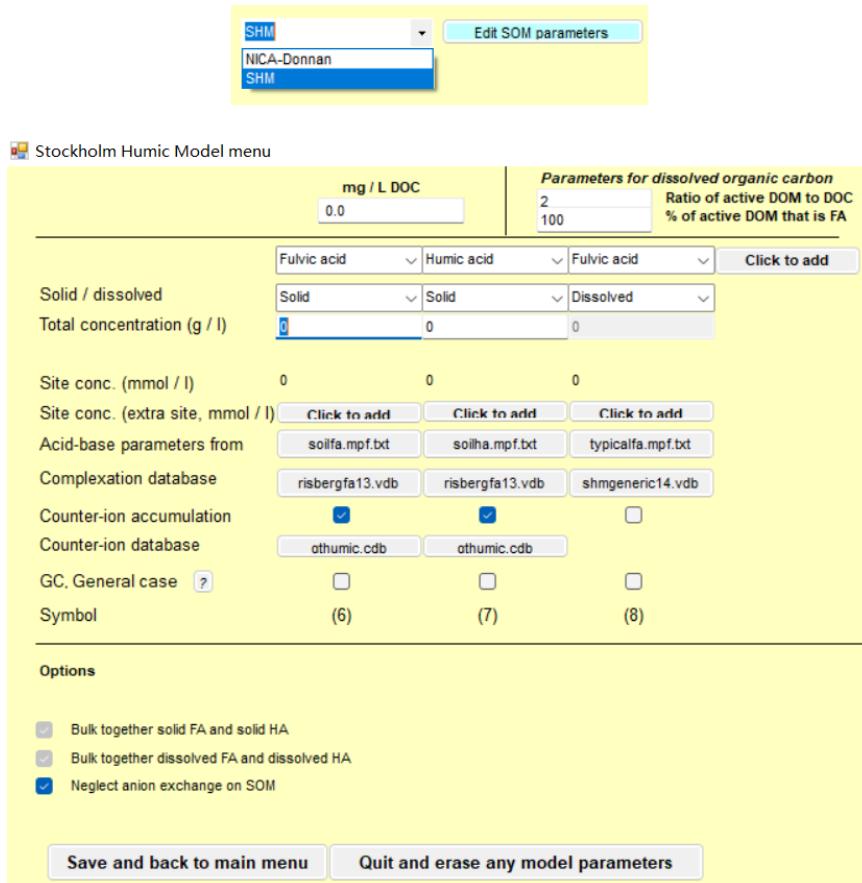


图 3.7 在体系中添加土壤有机质

3.3. 离子强度与活度

介绍离子强度与活度之前，我们要简单介绍一下理想溶液的概念。所谓**理想溶液**，就是指含有 **1 m** 的的溶质的**无限稀释溶液**。显然，理想溶液并不真实存在，浓度 **1 m** 的溶质对应于 **1 mole** 溶质/**55.56 mole** 水分子（即 **1 kg** 水），不能近似为理想溶液。在理想溶液中，因为是无限稀释，溶质之间没有相互作用，因此**有效浓度**就等于真实浓度。

但是，真是溶液中，离子化合物溶于水中时，会解离成带有电荷的离子（又称电解质，**electrolyte**），这些电解质会对溶液中组分的相互作用产生影响，也就是对离子的有效浓度（或浓度）会造成影响。在计算活度系数的 Debye-Hückel 理论的推导中，学者发现有一项反映了电解质的影响，因此将其定义为离子强度（Ionic Strength, **IS**）：

$$IS = 0.5 \cdot \sum_{all\ ions} c_i \cdot z_i^2 \quad (2.3)$$

其中，**i**，**c** 和 **z** 的含义同方程 (2.1)

例：1 mol/kg H₂O 的 NaCl 溶液的离子强度计算过程如下：

$$IS = 0.5 \cdot (c_{Na} \cdot z_{Na}^2 + c_{Cl} \cdot z_{Cl}^2) = 0.5 \cdot (1 \text{ mol/kg} \cdot (+1)^2 + 1 \text{ mol/kg} \cdot (-1)^2) = 1 \text{ mol/kg}$$

在 VM 中，离子强度在主界面的左侧设置（图 2.2 橙色），默认是通过溶液组分进行计算，也可以设置为固定值。后一种情况一般适用于模拟不知道具体组分的样品，但是可以通过测量 **TDS**（总溶解固体量）估算样品 **IS**。

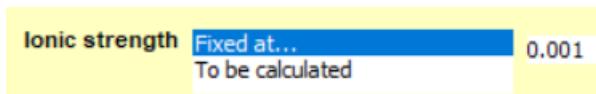


图 3.8 离子强度设置

活度 (activity)，就是上文提到的有效浓度。简单来说，之所以活度和有效浓度不同，主要是由于溶质之间的相互作用，以及溶剂和溶质之间的相互作用，使得溶质与理想状态（无限稀释的溶液，也就是没有溶质间相互作用的状态）存在一定差异。活度与浓度的比例系数被称为**活度系数** (activity coefficient, γ)，用来表示实际溶液与理想溶液的偏差：

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i}$$

其中， a_i 代表活度， c_i 代表浓度。回顾 Example 1，近似于极稀溶液的纯水（只含有 $1.0038e-7 \text{ m}$ 的 H⁺ 和 OH⁻，它们的活度系数都是 0.9997，近似于 1。

值得注意的是，在所有的化学平衡的计算中，都需要使用活度，而不是浓度。例如，可逆反应 $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ 的平衡常数 K 可用活度 a_i 或者质量摩尔浓度 m_i 和活度系数 γ_i 写为：

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{(m_C \cdot \gamma_C)^c \cdot (m_D \cdot \gamma_D)^d}{(m_A \cdot \gamma_A)^a \cdot (m_B \cdot \gamma_B)^b} \quad (2.4)$$

活度系数的计算有很多种模型和方法，很多水化学的教材都有介绍。简单来说，可以分为两大类：一类是以 Debye-Hückel (D-H) 理论为基础的一系列模型，一般来说与离子本身的化学性质不想关，只与离子的浓度、大小和电荷量相关，主要反映长程静电力相互作用，这一类的模型可以用一个通式表示：

$$\log_{10} \gamma_i = -A_\gamma z_i^2 \frac{IS^{1/2}}{1 + Ba_i \cdot IS^{1/2}} + b_\gamma IS \quad (2.4)$$

其中不同的模型的不同的 Ba_i 和 b_γ 值和它们的应用范围列在表 3.1 中， A_γ 只与温度、溶剂密度以及介电常数等性质相关。

表 3.1 不同活度系数模型的参数和 IS 适用范围

模型	Ba_i	b_γ	适用 IS 范围
D-H theory	0	0	< 0.01 m
Güntelberg Equation	1.0	0	< 0.1 m
Scatchard Equation	1.5	0	< 0.1 m
Extended D-H	Ba_i	0	< 0.1 m
Guggenheim Equation	1	b_γ	< 0.1 m
Davies Equation	1	$0.2A_\gamma z_i^2$ or $0.3A_\gamma z_i^2$	< 0.5 m

另一类是在 D-H 理论基础上，加入特异性离子间短程相互作用，一般与离子本身化学性质也相关，常见的有 SIT 理论 (specific ion interaction theory) 和 Pitzer 理论，在这两个理论中，不同的离子间相互作用都有不同的参数进行表示。简单来说，就是即使同样的 IS ，不同的离子浓度和电荷（如 Na^+ 和 K^+ ），它们与其他离子间的相互作用也不同。这一类模型一般基于大量的热力学数据进行开发，适用的离子强度范围要比 D-H 相关理论大。

在 VM 中，有三种活度系数计算模型可供选择，可以在主界面上方导航栏的“Parameters → Various default settings”中进行切换（参考图 3.9），根据 VM 的官方说明，解释如下：

(1) Davies: Davies 方程的有效性仅限于低或中等离子强度 ($I < 0.3 \text{ M}$)。一般来说，在任何情况下都不建议在 $I > 0.5 \text{ M}$ 时使用 Davies 方程。

(2) Debye-Hückel: 代表 Extended D-H 理论，当模型中的参数 a 、 b 都已知时，适宜的离子强度范围是 $0.7 - 0.8 \text{ M}$ 。当参数未知时，会自动切换为 Davies。

(3) SIT (Specific ion interaction theory according to Brønsted-Guggenheim-Scatchard): 适用于离子强度在 4 M 以内的体系。

需要注意的是，官方说明的适用 *IS* 范围大于表 3.1 的范围，建议用户在可能的条件下尽量保守选择适用的模型。

注：这些模型的计算公式和适用范围详见**附件1**

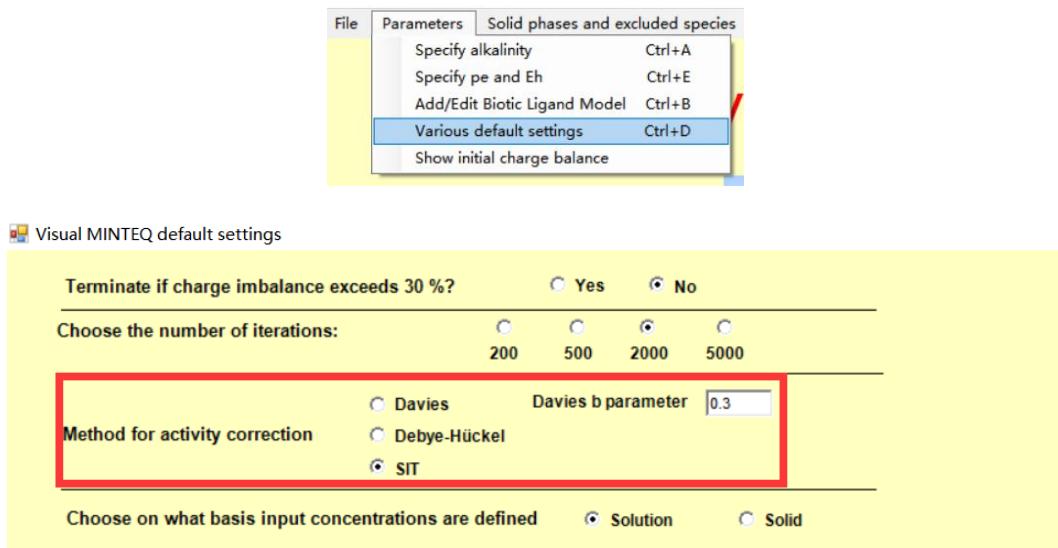


图 3.9 更改活度系数模型的方法

EXAMPLE 4. 活度计算模型的选择

以 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 溶液为例，在默认情况下（活度计算模型为 Davies），按照图 3.2 给出的操作步骤，下拉组分列表，选择 Cl-1，设置浓度为 1 molal，点击“Add to list”添加到列表，同样选择 Na+1，设置浓度为 1 molal，点击“Add to list”添加到列表。可以直接使用文件夹中的 Example 4。点击“view / edit list”按钮，查看最终的 list：

Components in the present problem		
Component name	Total concentration*	Act guess?**
H+1	0	<input checked="" type="checkbox"/>
Cl-1	1	<input checked="" type="checkbox"/>
Na+1	1	<input checked="" type="checkbox"/>

Delete this component
Delete this component
Delete this component

[Back to main menu](#) [Species tableau](#)

图 3.10 加入 NaCl 之后的组分列表

确认无误后，点击“Back to main menu”按钮回到主界面，然后点击“Run”运行该体系。即可得到如图 3.11 所示的结果界面。

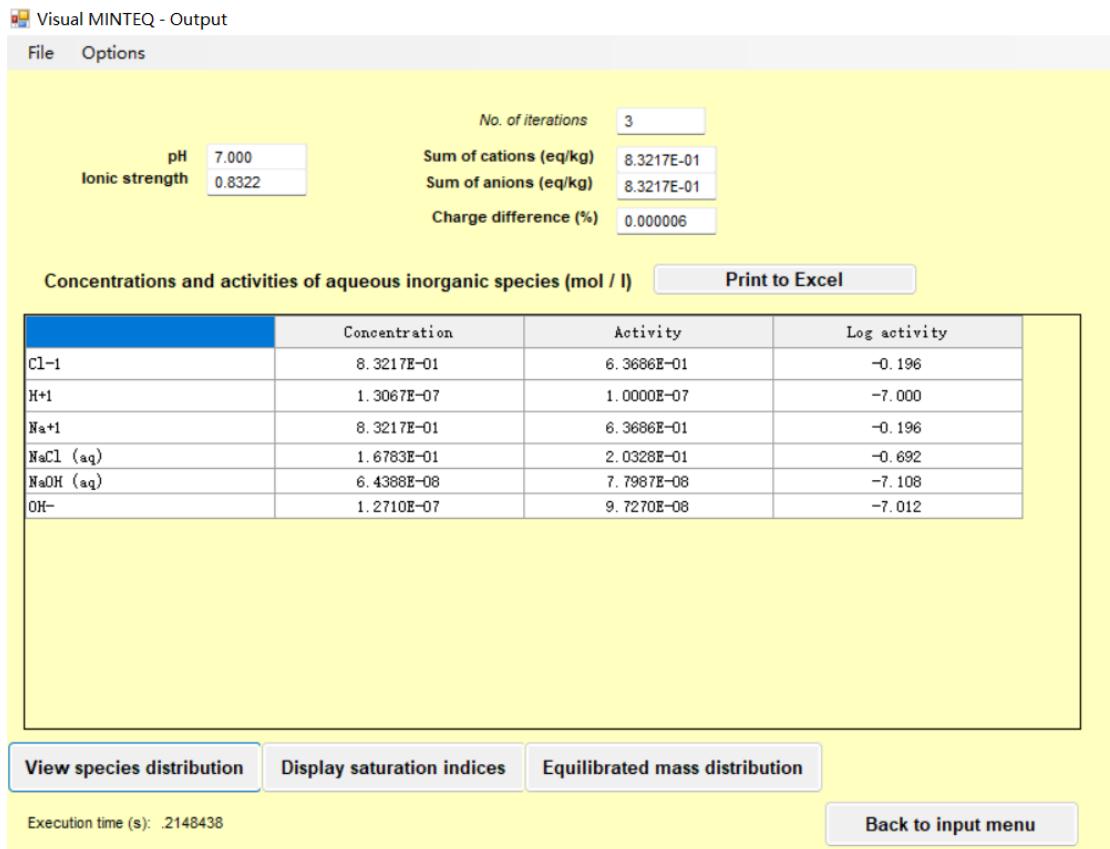


图 3.11 使用 Davies 方程运行 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 溶液的计算结果

结果显示，使用 Davies 方程计算活度时，根据“Calculated from mass balance”得出溶液的 pH 为 7.000，离子强度为 0.8322 m，阴阳离子总和均为 0.83217 eq/kg。且在下方的物质栏中可以发现，溶液中除了 Cl⁻、Na⁺、H⁺ 和 OH⁻ 以外，还存在 NaCl(aq) 和 NaOH(aq) 等离子对，这些离子对的出现是因为该热力学模型 (Davies) 认为 Na⁺ 离子和 Cl⁻ 离子以及 OH⁻ 离子形成了较强的相互作用，这两种离子对被认为是单独的物质 (species)，有各自的稳定常数。点击 “View species distribution” 可以看到 (图 3.12)，约有 16.8% 的 Na⁺ 离子和 Cl⁻ 离子形成了 NaCl(aq) 离子对。也就是说，综合起来看，Na⁺ 离子的综合的活度系数约是 6.37e-1 M/1.0 m ≈ 0.64，低于名义上的活度系数 (6.37e-1 M/8.32e-1 M = 0.77)。虽然在此我们用 Davies 模型进行举例，但是需要注意在如此高的离子强度下，不能使用 Davies 模型。

Percentage distribution among dissolved and adsorbed species		
Component	% of total concentration	Species name
Cl-1	83.217	Cl-1
	16.783	NaCl (aq)
Na+1	83.217	Na+1
	16.783	NaCl (aq)

[Back to main output menu](#)

[Print to Excel](#)

图 3.12 从图 3.11 点击“View species distribution”后观察到的元素分布

为了能够准确的了解体系内存在的物质以及其活度，我们需要将活度计算模型切换为 SIT 模型。点击“Back to input menu”回到主界面，点击导航栏中的“Parameters”选项卡，点击“Various default settings”选项，在“Method for activity correction”处，选择能适应离子强度更高的 SIT 模型。点击下方的“Save and Quit”按钮，回到主界面。如图 3.13 右侧所示，右上角显示的活度计算模型已经切换为 SIT。这时，重新点击“Run”，跳转到新的结果页面。

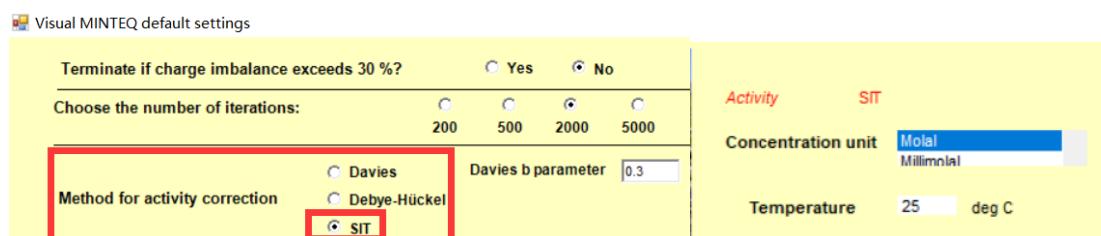


图 3.13 切换活度计算模型（左）切换活度计算模型后的主界面（右）

如图 3.14 所示，使用 SIT 模型计算的结果显示，溶液的 pH 为 6.963，离子强度为 1.000 m，阴阳离子总和均为 1.0000 eq/kg。且在下方的物质栏中只有 Cl⁻，Na⁺，H⁺ 和 OH⁻。与上面使用 Davies 模型进行模拟的结果对比，之所以没有 NaCl(aq) 和 NaOH(aq) 等离子对，是因为 SIT 模型中假设这种离子对也可以被认为是一种更加强的离子间相互作用，而没有把它们做为单独的具有稳定常数的组分。综合来看，用 SIT 模型模拟的 Na⁺ 离子活度系数是 6.69e-1 M/1.0 m ≈ 0.67，与 Davies 计算出来的差别并没有特别大（对比见表 3.2）。

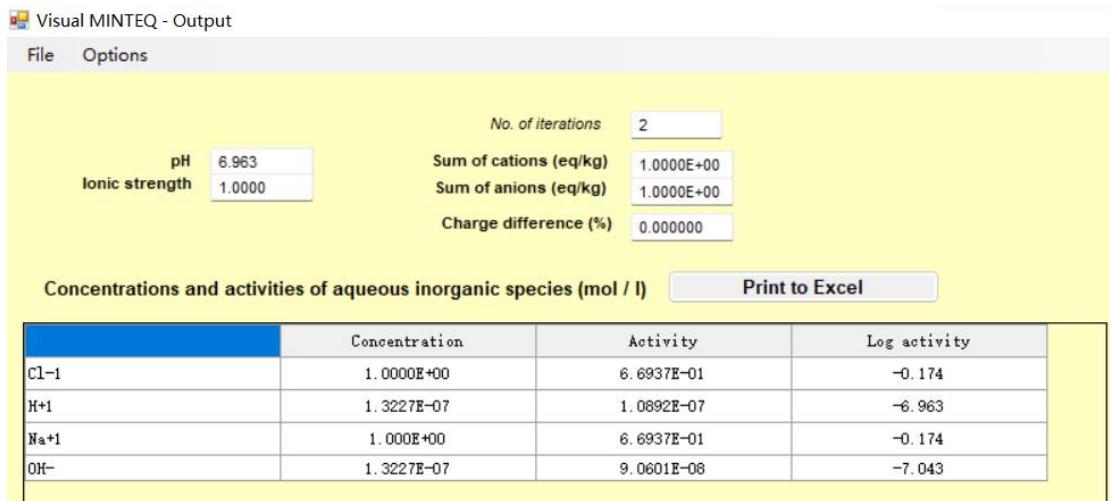


图 3.14 使用 SIT 模型运行 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 溶液的计算结果

将两种情况进行对比：

表 3.2 Davies 模型与 SIT 模型运行 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 溶液的计算结果比较

	Davies	SIT
pH	7.000	6.963
Ionic strength	0.8322	1.0000
Sum of cations / anions	0.83217	1.00000
Charge difference	0.000006	0.000000
Act. Coeff. of Cl ⁻	0.76531	0.66937
(overall Act. Coeff. of Cl ⁻)	(0.6386)	
Act. Coeff. of Na ⁺	0.76531	0.66937
(overall Act. Coeff. of Na ⁺)	(0.6386)	

3.4. pH 值设置

pH 是溶液酸碱程度的衡量指标，其中 p 是数学运算式，表示负的以 10 为底的对数，H 代表氢离子活度，因此用准确的数学表达式可以描述如下：

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} = -\log_{10}(\gamma_{H^+} m_{H^+}) \quad (2.1)$$

其中 a_{H^+} 是溶液中 H⁺ 的活度，等于活度系数 γ_{H^+} 与其浓度 m_{H^+} 的乘积，活度和浓度的单位一般都是 mol/kg H₂O。（活度定义见第 2.2.3 节）

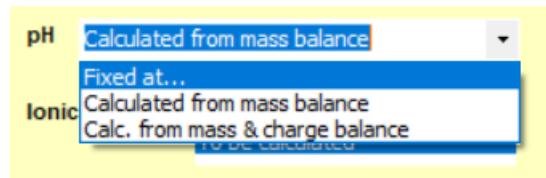


图 3.15 pH 值设定

在 VM 软件中，pH 值的设置方式共有三种，从上到下依次为：固定 pH、根据溶液质量守恒计算、根据质量守恒和电荷守恒计算：

(1) 固定 pH

当 pH 值已知时选择此选项。在出现的文本框中输入相应的 pH 值。适用于 (i) 分析特定 pH 值下多元物质的物质分布情况和存在状态，例如，pH=7.00 时， H_2CO_3 体系中各组分 (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) 的浓度；(ii) 溶液具体组分未知，但是溶液 pH 能够通过 pH 计测量得到，在该条件下对溶液已知组分进行分析模拟。

(2) 根据溶液质量守恒计算

适用于已知溶液的确切组成，但未知溶液的 pH 值的场景，比如实验室配制溶液。这要求所有输入物质的净电荷为零，否则产生的计算结果是错误的。也就是说，在该选项下，输入溶液组分时，要像配制溶液一样，将每种盐的阴阳离子浓度都输入进去。

(3) 根据质量和电荷平衡计算

当使用此选项计算 pH 值时，自动使用 H^+ 配平输入物质的净电荷。更适用于体系中添加溶解有机物等可变电荷组分的场景。

EXAMPLE 5. pH 计算方式的选择

若只在系统中添加 1 mol/kg H_2O 的 Cl^- ，不添加对应的阳离子。当选择 Calc. from mass & charge balance 作为计算 pH 的模式时，系统会自动根据电荷守恒，使用 (1 mol/kg H_2O 的) H^+ 配平电荷。可以直接使用文件夹中的 Example 5。因此，最终结果显示为加入了 1 mol/kg H_2O 的 HCl 。使用 SIT 模型得到了图 3.16 的最终结果。可以看到该溶液在“Calc. from mass & charge balance”模式下自动做到了电荷平衡。

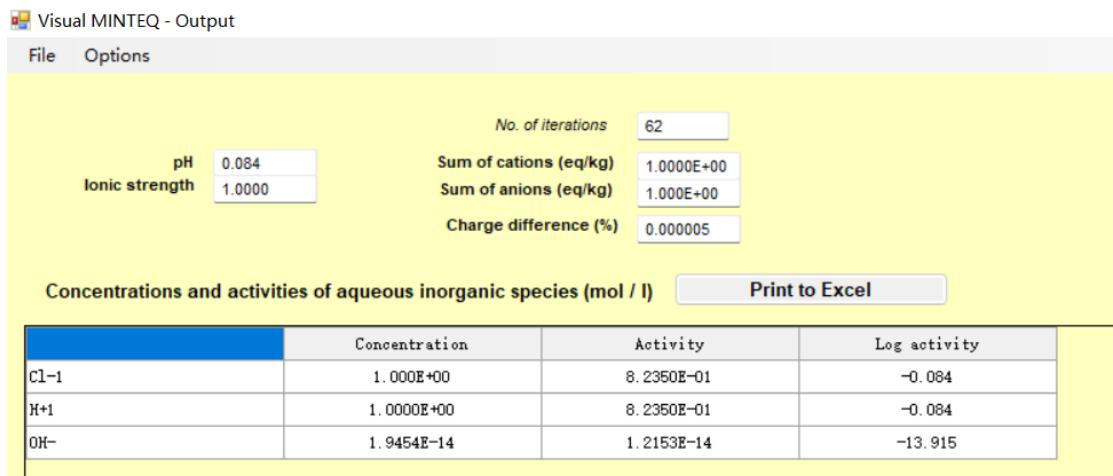


图 3.16 使用 SIT 模型计算 Calc. from mass & charge balance 模式下的 1 mol/kg H_2O 的 Cl^- 溶

液的计算结果

当选择 Calc. from mass & charge balance 作为计算 pH 的模式时，将得到图 3.17 的结果。首先，溶液不再电荷平衡，阳离子只有水经水解出现的 $1.30\text{e-}7 \text{ m}$ H^+ ，阴离子则是以加入的 1.0 m Cl^- 离子为主；其次，离子强度只有 0.5 m (方程 2.3)；最后 pH 也是近中性的 6.94 。

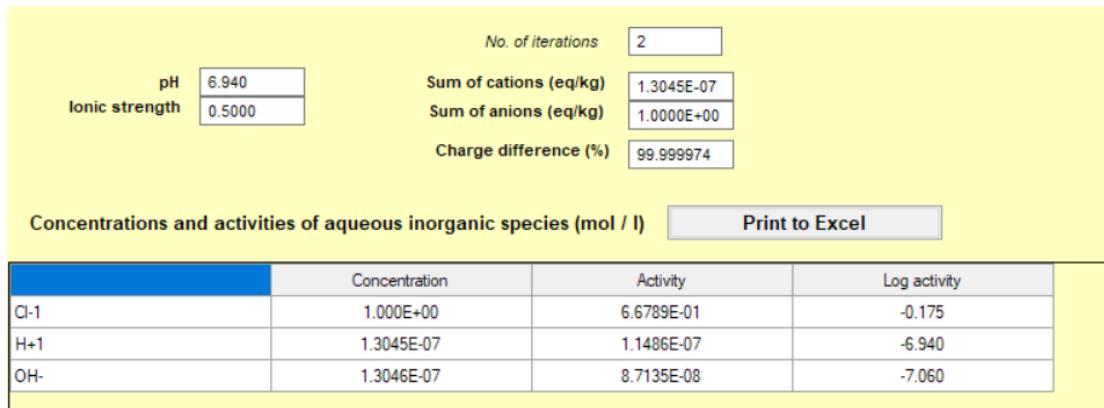


图 3.17 使用 SIT 模型计算 Calc. from mass balance 模式下的 $1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ 的 Cl^- 溶液的计算结果

将使用 SIT 模型计算的 Calculated from mass balance 情况下 $1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ 的 NaCl 溶液与 Calc. from mass & charge balance 情况下 $1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ 的 Cl^- 溶液的结果进行对比，得到表 3.3

表 3.3 使用 SIT 模型计算 Calculated from mass balance 情况下 $1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ 的 NaCl 溶液与 Calc. from mass & charge balance 情况下 $1 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$ 的 Cl^- 溶液的结果对比

	<i>Calc. from mass balance</i>	<i>Calc. from mass & charge balance</i>
<i>pH</i>	6.963	0.084
<i>Ionic strength</i>	1.0000	1.0000
<i>Sum of cations / anions</i>	1.00000	1.00000
<i>Charge difference</i>	0.000000	0.000005
<i>Act. Coeff. of Cl⁻</i>	0.66937	0.82350

4. 常用功能介绍

4.1. 水-气体系的模拟

当体系中需要加入气体，模拟气体在体系中的溶解或析出时，可以使用该模块进行模拟。如下文的图 5.16 所示，VM v3.1 可以添加包括 CO₂、CH₄、O₂ 在内的多种气体。接下来，我们以 CO₂ 引起的酸化为例，介绍该软件的“Gases”模块。

EXAMPLE 6. CO₂引起的酸化

点击主界面的“Gases”选项卡，点击“Specify”。勾选第一项“Specify fixed CO₂ partial pressure”，该选项会自动设置为大气中的 CO₂ 分压（0.00038 atm，从图 4.8 中可知，大致为 2004 年数据），但由于近年来 CO₂ 排放量的增加，其分压已经不再是该数值，为此，我们可以在该选项的白色方框中自行修改。修改后点击右侧的“Add”按钮即可。在本案例中，我们可以先使用该默认值进行计算（可以直接使用文件夹中的 Example 6.1），并与现代实际值进行比较。

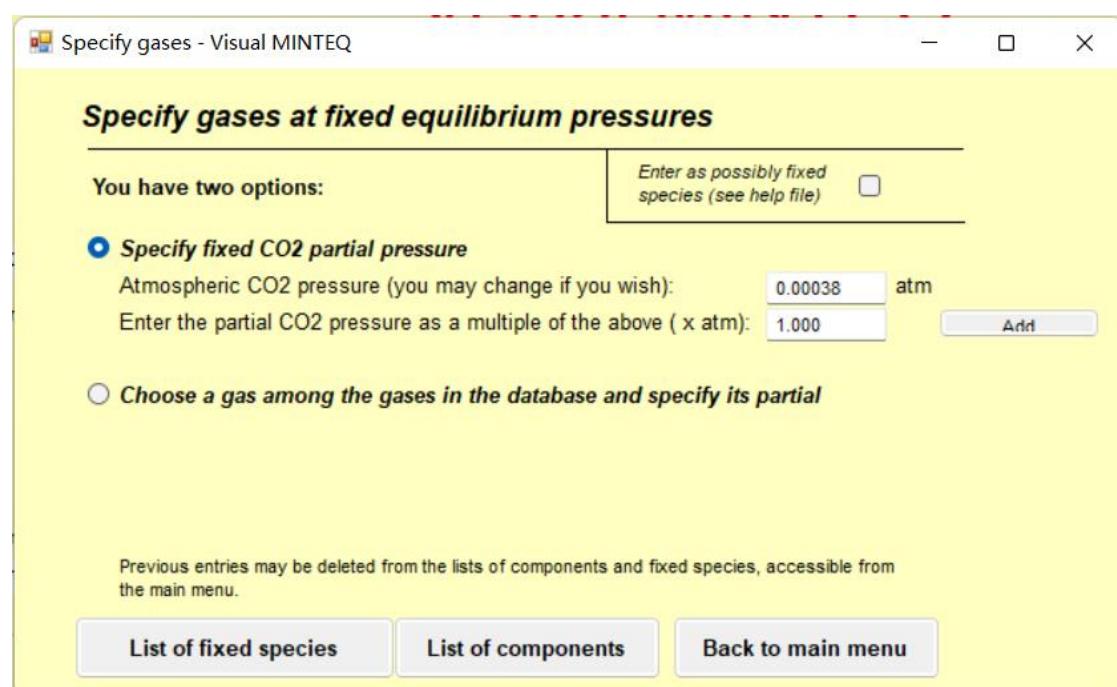


图 4.1 在纯水中添加 380 ppm CO₂

在加入 CO₂ 以后，可以在物质列表中进行查看。点击主界面的“View / edit list”，可以看到列表中增加了“CO₃₋₂”。然后可以点击图 4.2 中红色方框框出的“List of fixed species”按钮，跳转到图 4.3 所示的固定组分列表界面，进一步查看列表中是否添加了 CO₂。

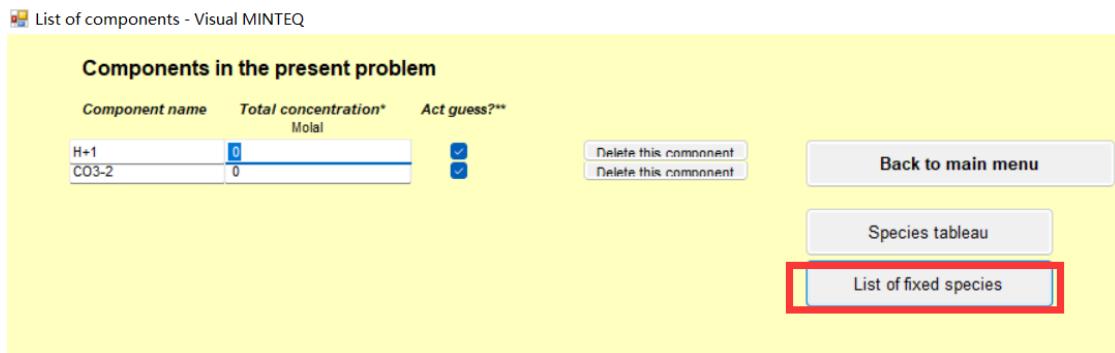


图 4.2 在纯水中添加 380 ppm CO₂后的物质列表

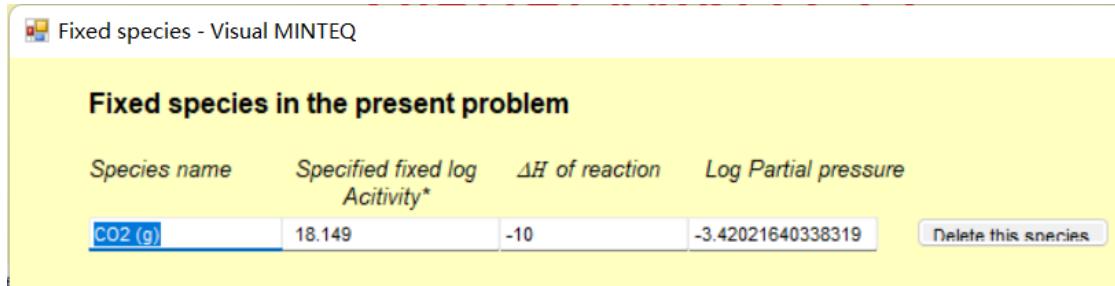


图 4.3 查看添加 380 ppm CO₂后的固定组分

在确认无误后，点击“Bake to main menu”回到主界面。点击“Run”运行。得到如图 4.4 所示的结果。当在纯水中添加 380 ppm CO₂ 后，体系的 pH 为 **5.620**。注意，这就是为什么**酸雨的定义**并不是< 7.0，而是<5.6，因为自然中纯水与空气达到平衡之后 pH 就会降到 5.6 左右。

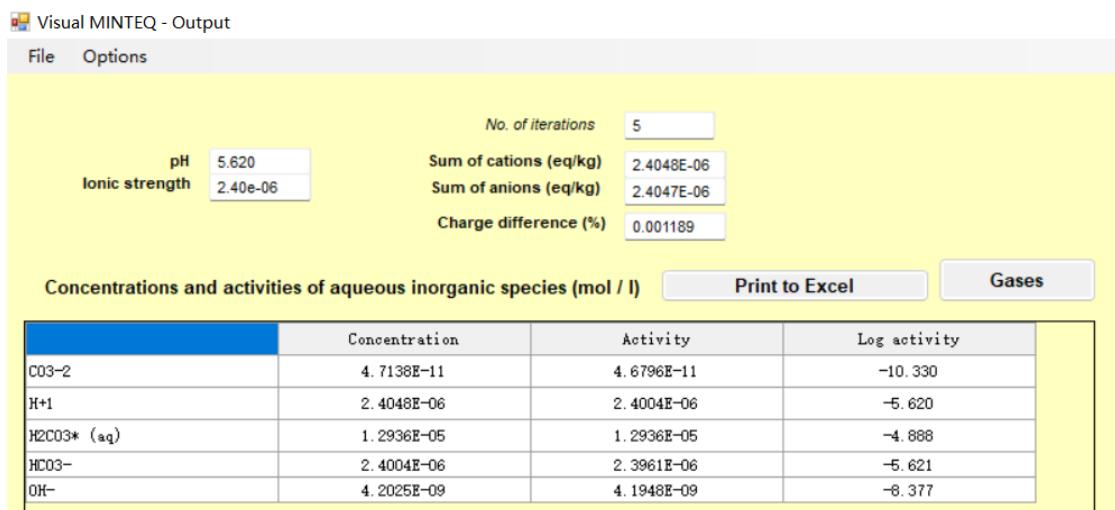


图 4.4 在纯水中添加 380 ppm CO₂ 的运行结果

点击如图 4.4 结果页面左下角的“View species distribution”按钮，查看此时 CO₂ 的物质存在状态。从图 4.5 可以看出，在该情况下，CO₂ 主要以碳酸的形式存在，占总量的 84.347%，剩余的部分为 HCO₃⁻。

Visual MINTEQ - Species table

Percentage distribution among dissolved and adsorbed species

Component	% of total concentration	Species name
CO ₃ ⁻²	84.347	HCO ₃ * (aq)
	15.652	HC ₀₃ ⁻

图 4.5 将 380 ppm CO₂ 添加到纯水中后 CO₂ 的物质存在状态

接下来，我们以目前的 CO₂ 分压为例，重复以上操作（可以直接使用文件夹中的 Example 6.2）。

Specify gases - Visual MINTEQ

Specify gases at fixed equilibrium pressures

You have two options:

Specify fixed CO₂ partial pressure

Atmospheric CO₂ pressure (you may change if you wish): atm

Enter the partial CO₂ pressure as a multiple of the above (x atm): Add

图 4.6 在纯水中添加 430 ppm CO₂ (当前大气的 CO₂ 分压)

Visual MINTEQ - Output

No. of iterations: 5

pH: 5.593 Ionic strength: 2.56e-06

Sum of cations (eq/kg): 2.5580E-06 Sum of anions (eq/kg): 2.5579E-06

Charge difference (%): 0.000195

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l) Print to Excel Gases

	Concentration	Activity	Log activity
CO ₃ ⁻²	4.7160E-11	4.6807E-11	-10.330
H ⁺	2.5580E-06	2.5532E-06	-5.593
HCO ₃ * (aq)	1.4638E-05	1.4638E-05	-4.835
HC ₀₃ ⁻	2.5539E-06	2.5491E-06	-5.594
OH ⁻	3.9513E-09	3.9438E-09	-8.404

Visual MINTEQ - Species table

Percentage distribution among dissolved and adsorbed species

Component	% of total concentration	Species name
CO ₃ ⁻²	85.144	HCO ₃ * (aq)
	14.856	HC ₀₃ ⁻

图 4.7 在纯水中添加 430 ppm CO₂ (当前大气的 CO₂ 分压) 的运行结果

将两次的计算结果进行比较。可以发现溶液的 pH 从 5.620 降低到了 5.593, CO₂ 仍然主要以碳酸的形式存在, 含量从 84.347% 变为 85.144%, 剩余的部分为 HCO₃⁻。可以看到, 工业革命以来, 人类向大气中排放大量的温室气体, 对应的温室效应使地球气候变温暖。从本次模拟的结果可以看出, 以温室气体中的 CO₂ 为例, 随着 CO₂ 的增多, 纯水的 pH 有所下降, 溶于水中的碳酸含量变多, 这对于淡水和海洋生物的生活环境甚至是整个生态环境都是一种很大的威胁。

注: 当前的 CO₂ 分压数据可以通过 <https://www.co2.earth/daily-co2> 网站获取。

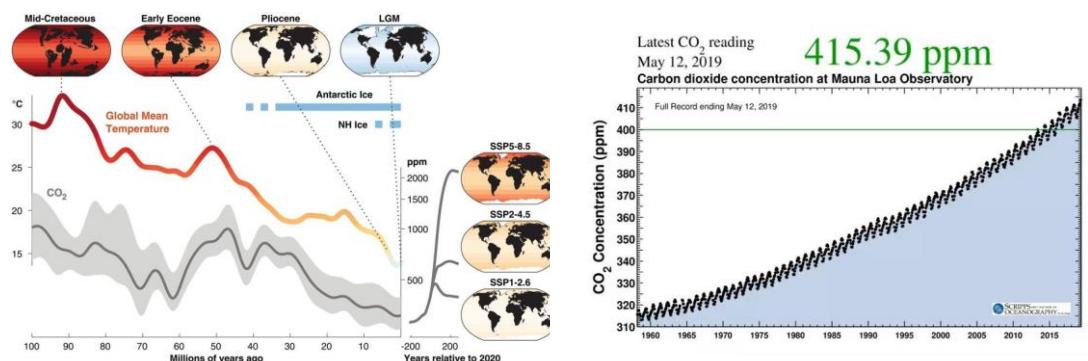


图 4.8 距今 1 亿年以来的气候演化历史和未来 200 年不同情景预测情况 (Tierney et al., 2020) 以及近 65 年大气二氧化碳浓度变化 (截至 2019 年) (JEFF G, 2019)

4.2. 水-固体系的模拟

在 VM 中, 可以在体系中加入一定量或者无穷多的固体, 以模拟在体系中固体与溶液发生的反应。下面我们用三个案例对该软件的“Solid phases and excluded species”模块进行讲解。

注:

离子活度积 “ion activity product/IAP”: 实际溶液中离子活度之间的乘积。在温度相同时, 当 $IAP > K_{sp}$ 时, 矿物沉淀; 当 $IAP < K_{sp}$ 时, 矿物溶解; 当 $IAP = K_{sp}$ 时, 矿物沉淀溶解达到平衡状态。

饱和指数“saturation index SI”: IAP/K_{sp} 的比值称为 Ω , 该比值的对数称为饱和指数, 简称 SI。当 $SI > 0$ 时, 矿物沉淀; 当 $SI < 0$ 时, 矿物溶解; 当 $SI = 0$ 时, 矿物沉淀溶解达到平衡状态。

EXAMPLE 7. 模拟矿物溶解过程

按照图 3.9 的操作, 将活度计算方程改为 SIT。

(1) 在纯水中加无穷多的 BaSO₄

当体系内无任何物质时, 选择固体选项卡中的第一项“添加无穷多固体”, 进

入添加固体的界面图 4.9，在下拉栏中选择“Barite”，点击“Add”在体系中加入无穷多 Barite，随后点击“Back to main menu”回到主界面，点击“View / edit list”查看是否将组分添加到列表中，如图 4.10（可以直接使用文件夹中的 Example 7.1）。在列表中看到 Ba+2 和 SO4-2，确认无误后。点击“Run”运行，得到如图 4.11 的结果。

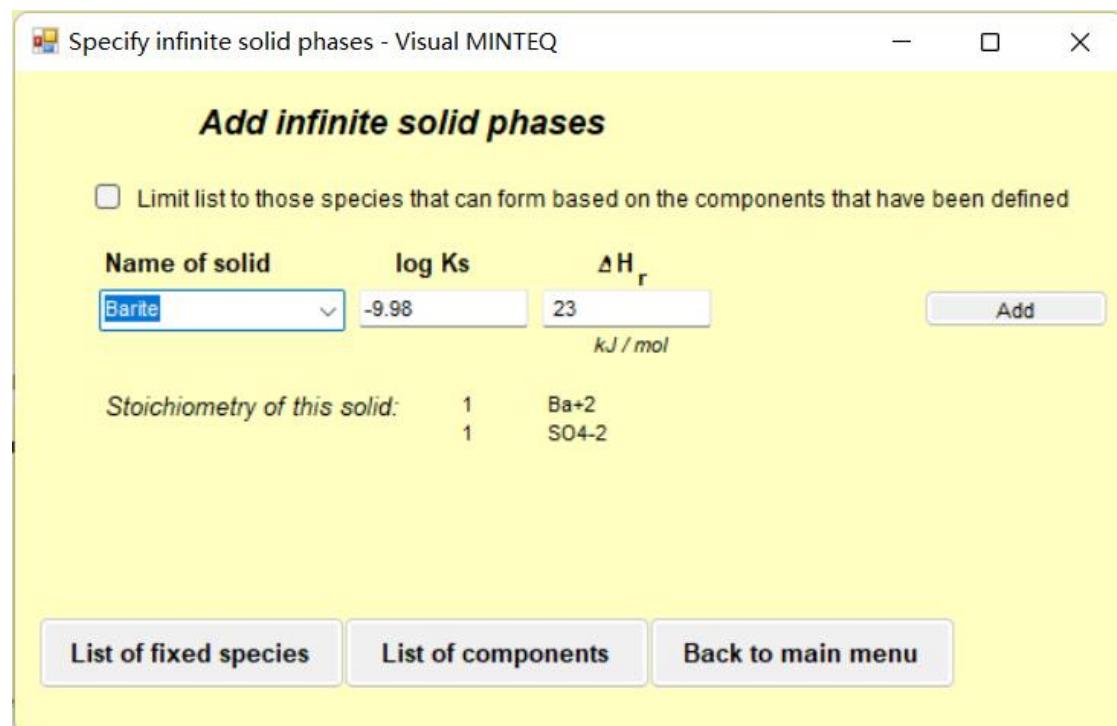


图 4.9 添加无穷多 BaSO₄

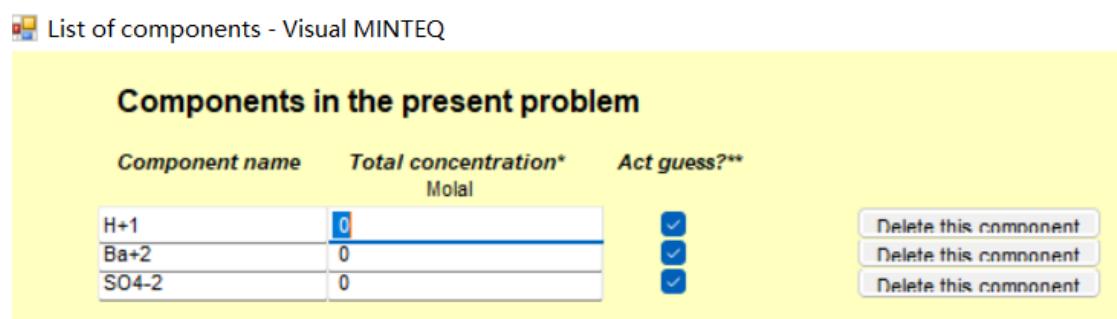


图 4.10 查看组分列表中是否添加 BaSO₄

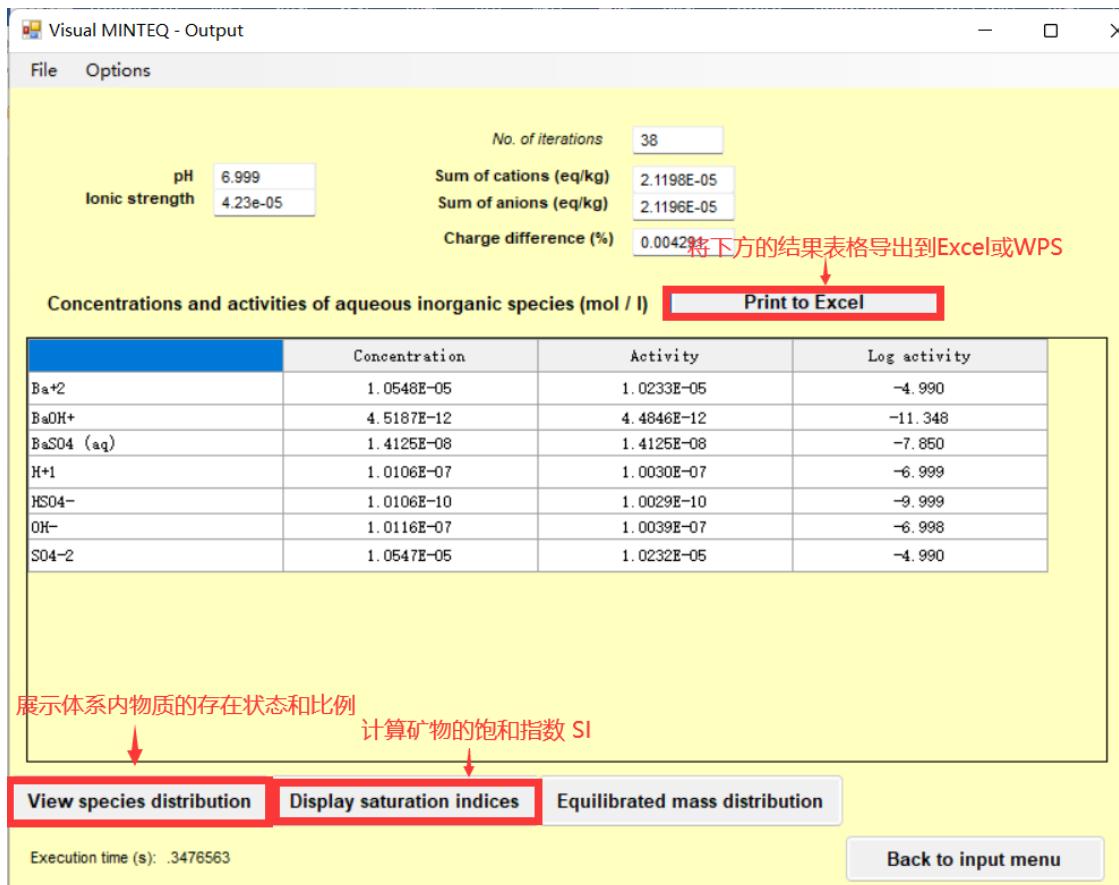


图 4.11 使用 SIT 模型在纯水中溶解无穷多 BaSO_4 的结果

点击结果界面中的“View species distribution”按钮，查看体系中溶解态的物质状态。了解到溶液中主要包含 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} ，还有一些以假定的 $\text{BaSO}_4(\text{aq})$ 状态存在。

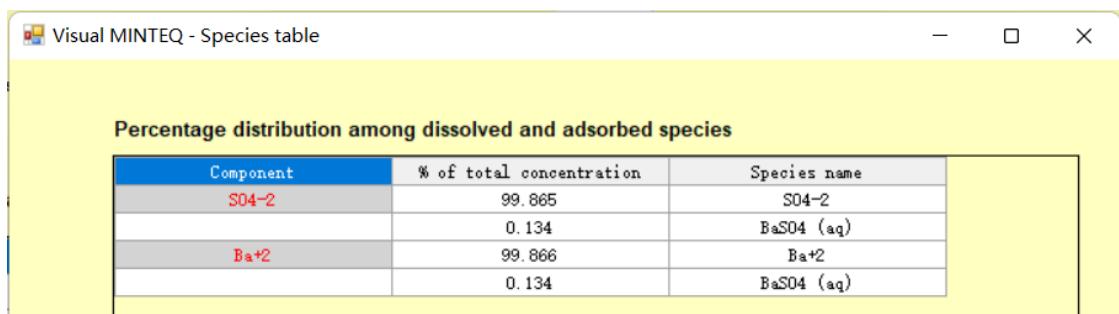


图 4.12 在纯水中溶解无穷多 BaSO_4 时，体系内物质的存在状态

点击结果界面（图 4.11）中，左下角的“Display saturation indices”，计算溶液中 BaSO_4 的 SI。发现在该体系中， BaSO_4 的 SI 为 0，即平衡状态。

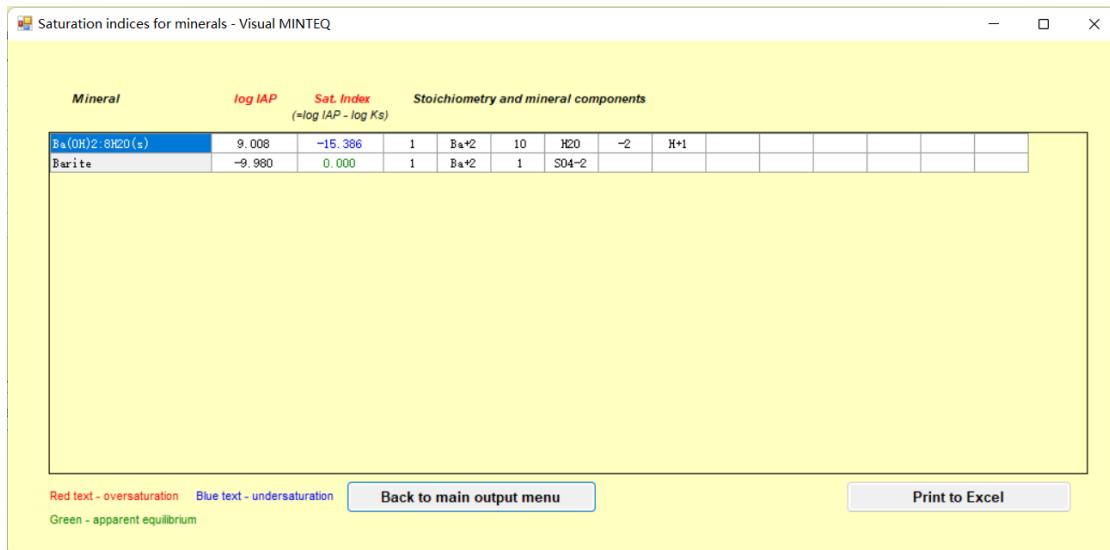


图 4.13 在纯水中溶解无穷多 BaSO₄时，体系内 BaSO₄的 SI

(2) 在 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 溶液中加无穷多的 BaSO₄

按照图 3.2 示范的操作在体系中加入 1 mol/kg H₂O 的 Na⁺和 Cl⁻，之后按照图 4.9 在体系中添加无穷多 BaSO₄（可以直接使用文件夹中的 Example 7.2）。按照图 4.10 的方法，查看列表中存在的组分是否正确，列表内容如图 4.14 所示。回到主界面后，点击“Run”运行结果。

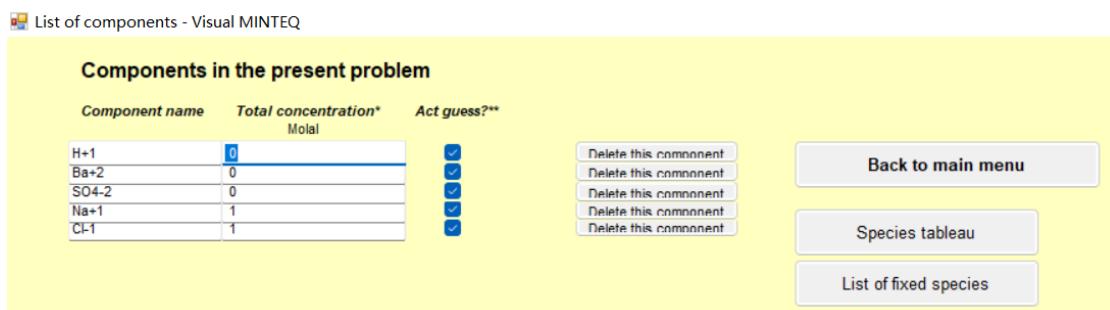


图 4.14 在 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 体系中添加无穷多的 BaSO₄

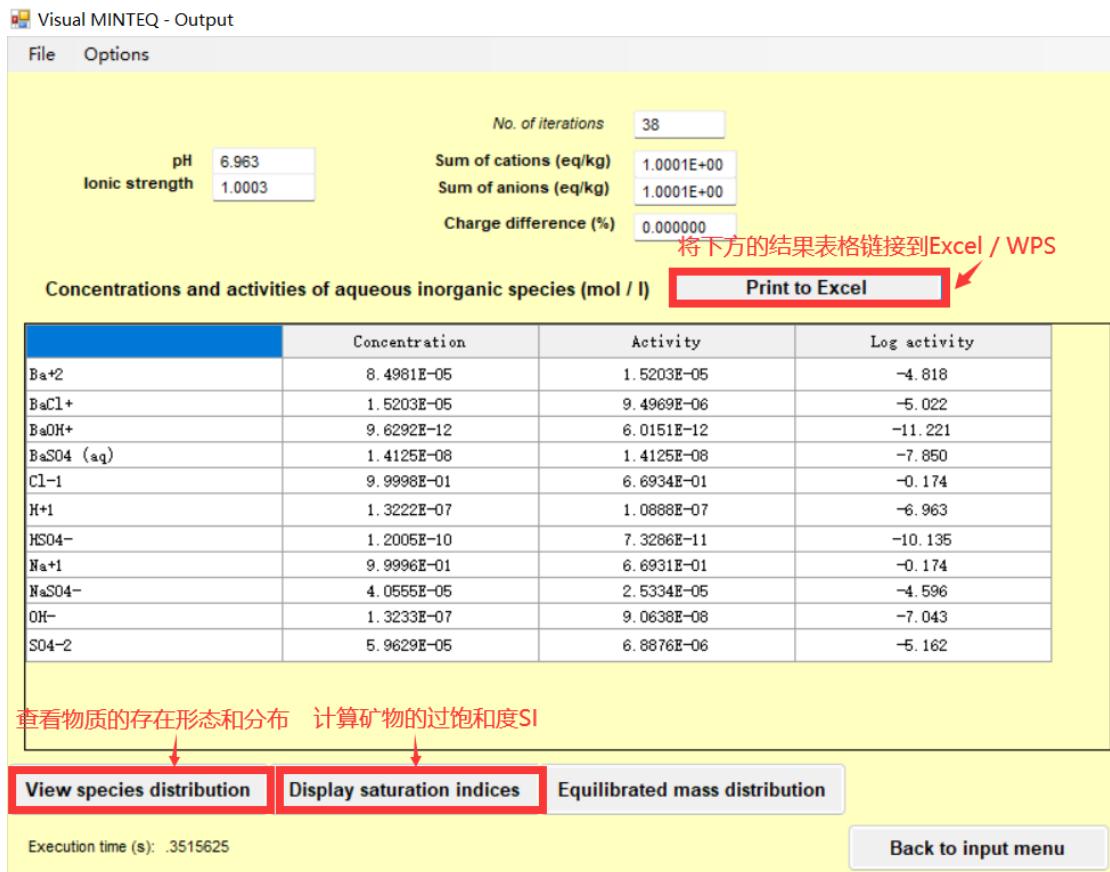


图 4.15 使用 SIT 模型在 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 体系中溶解无穷多 BaSO₄ 的结果

如图 4.15 所示, 与纯水体系相比, 添加 1 m NaCl 后, 体系中形成了一些新的组分。将纯水和 1 m NaCl 溶液中分别溶解无穷多 BaSO₄ 的结果进行对比 (表 4.1), 可以发现, 在 1 m 的 NaCl 溶液中, Ba²⁺ 和 SO₄²⁻ 的浓度都有所增大, 其中, Ba²⁺ 的浓度从 1.0548×10^{-5} 提升到了 8.4981×10^{-5} , SO₄²⁻ 的浓度从 1.0547×10^{-5} 提升到了 5.9629×10^{-5} , (但 Ba²⁺ 的活度从 1.0233×10^{-5} 提升到了 1.5203×10^{-5} , 而 SO₄²⁻ 的活度从 1.0232×10^{-5} 下降到了 6.8876×10^{-6}), 即 BaSO₄ 的溶解度增大。这是因为, 加入的 1 m NaCl 增大了溶液的离子强度, 这使得沉淀的溶解度增加。

活度系数的计算: 点击结果界面图 4.11 和图 4.15 中的“Print to Excel”, 将计算结果导入 Excel。如果没有 Office 的 Excel, 可以按照图 5.7 的操作, 将文件导出到 WPS 中。随后, 如图 4.16 所示, 在 Excel 中, 用活度除以浓度, 即可得到各组分的活度系数。

经过分别计算和比较, 可以发现, 与纯水相比, 1 m 的 NaCl 溶液中, 由于离子强度的增大, Ba²⁺ 和 SO₄²⁻ 的活度系数都有所降低。

	Concentration	Activity	Log activity	γ
Ba ⁺²	0.000084981	0.000015203	-4.818	0.178899
BaCl ⁺	0.000015203	9.4969E-06	-5.022	=C3/B3
BaOH ⁺	9.6292E-12	6.0151E-12	-11.221	0.624673
BaSO ₄ (aq)	1.4125E-08	1.4125E-08	-7.85	1
Cl ⁻¹	0.99998	0.66934	-0.174	0.669353
H ⁺¹	1.3222E-07	1.0888E-07	-6.963	0.823476
HSO ₄ ⁻	1.2005E-10	7.3286E-11	-10.135	0.610462
Na ⁺¹	0.99996	0.66931	-0.174	0.669337
NaSO ₄ ⁻	0.000040555	0.000025334	-4.596	0.624683
OH ⁻	1.3233E-07	9.0638E-08	-7.043	0.684939
SO ₄ ⁻²	0.000059629	6.8876E-06	-5.162	0.115508

图 4.16 使用 Excel 计算 1 m NaCl 溶液中溶解无穷多 BaSO₄时，各物质的活度系数

表 4.1 使用 SIT 模型在纯水和 1 m NaCl 溶液中分别溶解无穷多 BaSO₄的结果对比

	纯水	1 m 的 NaCl 溶液
pH	6.999	6.963
Ba ²⁺ 浓度 (m)	1.0548×10^{-5}	8.4981×10^{-5}
SO ₄ ²⁻ 浓度 (m)	1.0547×10^{-5}	5.9629×10^{-5}
Ba ²⁺ 活度 (m)	1.0233×10^{-5}	1.5203×10^{-5}
SO ₄ ²⁻ 活度 (m)	1.0232×10^{-5}	6.8876×10^{-6}
Ba ²⁺ 活度系数	0.9701	0.1789
SO ₄ ²⁻ 活度系数	0.9701	0.1155

点击结果页面左下角的“Display saturation indices”，计算溶液中 BaSO₄的 SI。因为溶液始终与其中的无穷多 BaSO₄保持沉淀溶解平衡，所以 SI=0。

Saturation indices for minerals - Visual MINTEQ

Mineral	log IAP	Sat. Index (=log IAP - log K _s)	Stoichiometry and mineral components							
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O(s)	9.023	-15.371	1	Ba ⁺²	10	H ₂ O	-2	H ⁺¹		
Barite	-9.980	0.000	1	Ba ⁺²	1	SO ₄ ⁻²				
Halite	-0.349	-1.899	1	Na ⁺¹	1	Cl ⁻¹				
Mirabilite	-5.596	-4.482	2	Na ⁺¹	1	SO ₄ ⁻²	10	H ₂ O		
Thenardite	-5.511	-5.832	2	Na ⁺¹	1	SO ₄ ⁻²				

Red text - oversaturation Blue text - undersaturation Green - apparent equilibrium

[Back to main output menu](#) [Print to Excel](#)

图 4.17 在 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 体系中溶解无穷多 BaSO₄ 时，体系内 BaSO₄ 的 SI

(3) 在 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 体系中溶解 0.01 M 的 Barite/不完全溶解：

选用 SIT 模型，先按照示例（2）的方法，在体系中加 1mol NaCl。之后，在加入固体的选项卡中选择第二项“添加有限固体”。按照图 4.18 的操作，在体系中添加 0.01 mmol/kg H₂O 的 Barite。（可以直接使用文件夹中的 Example 7.3）之后回到主界面，点击“Run”运行，得到图 4.19 所示的结果。

Specify finite solid phases - Visual MINTEQ

Add finite solid phases

Limit list to those species that can form based on the components that have been defined

Name of solid	log K _s	ΔH _r	Amount of solid
Barite	-9.98	23	0.00001
		kJ / mol	Molal

选择需要添加的物质 点击添加物质

Stoichiometry of this solid: Choose unit for

1 Ba ⁺²	Molal
1 SO ₄ ⁻²	

[List of finite solids](#) [List of components](#) [Back to main menu](#)

图 4.18 添加 0.01 mmol/kg H₂O 的 Barite

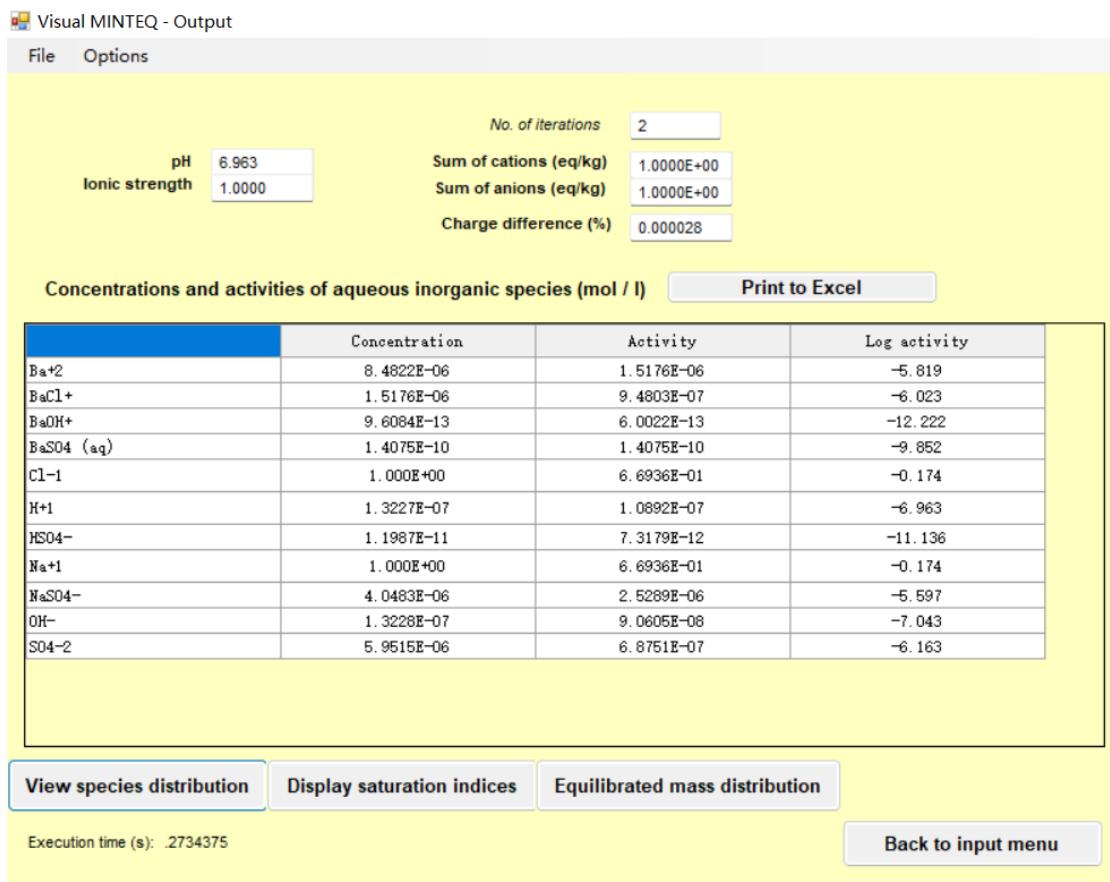


图 4.19 在 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 体系中溶解 0.01mm BaSO₄ 的结果

点击结果页面左下角的“Display saturation indices”，计算溶液中 BaSO₄ 的 SI。由于加入的 barite 量比较小，全部溶解于溶液中，SI 为 -2.002，小于 0。

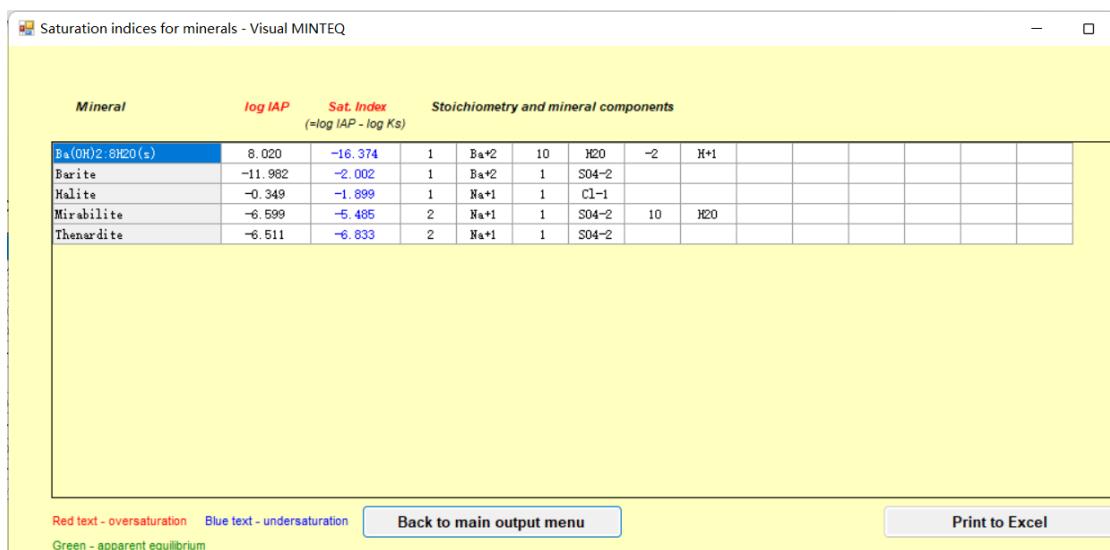


图 4.20 在 1 mol/kg H₂O 的 NaCl 体系中溶解 0.01 mmol/kg H₂O 的 BaSO₄ 时，体系内 BaSO₄

4.3. 多重问题

当需要在相同的条件下，对相似的体系进行相同运算时（如滴定过程、蒸发

过程), 可以选择使用该选项卡的功能。接下来我们用三个案例对该软件的“Multi-problem/Sweep”模块进行讲解。

EXAMPLE 8. 多重问题选项卡的使用

(1) Na_2CO_3 的水解

先按照图 3.2 给出的步骤, 在体系中添加 0.01 mol/kg H_2O 的 Na_2CO_3 。(可以直接使用文件夹中的 Example 8.1)

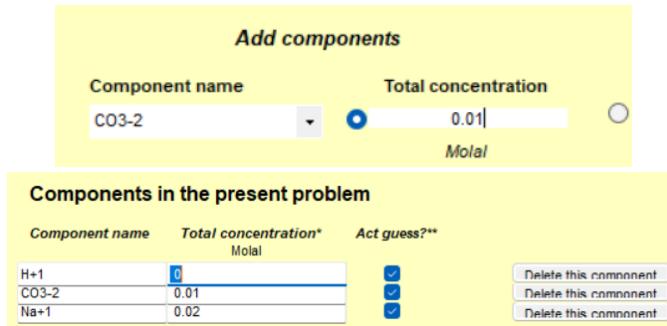


图 4.21 在体系内添加 0.01 mol/kg H_2O 的 Na_2CO_3 , 下图为物质列表

点击 Multi-problem/Sweep 选项卡, 点击第一行的“Sweep: one parameter is varied”选项。本次模拟参数: 设置初始 pH 为 0, 每次升高 0.14, 共计运行 100 次, 使 pH 达到 14, 观察 Na_2CO_3 的组分比例变化。

如图 4.22 所示, 我们需要在上方的“State the number of problems”框内填写 100, 在“Choose sweep component”区域选择“pH”, 右侧白框内设置“Start”为 0, “Increment between values”为 0.14。

之后, 在“Choose components / species for sweep output”区域, 选择 pH 和 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 $\text{H}_2\text{CO}_3^{*}(\text{aq})$ 、(H+1、OH- (可选))等 3(5) 个参数的“log concentration”值作为输出值。首先在“Add comp./ species”区域选择需要添加的物质, 在“What type?”区域选择对应的数据呈现方法, 最后点击“Add”按钮, 完成输出参数的添加。设置无误后, 点击“Save and back”。回到主界面后, 点击“Run”运行结果。

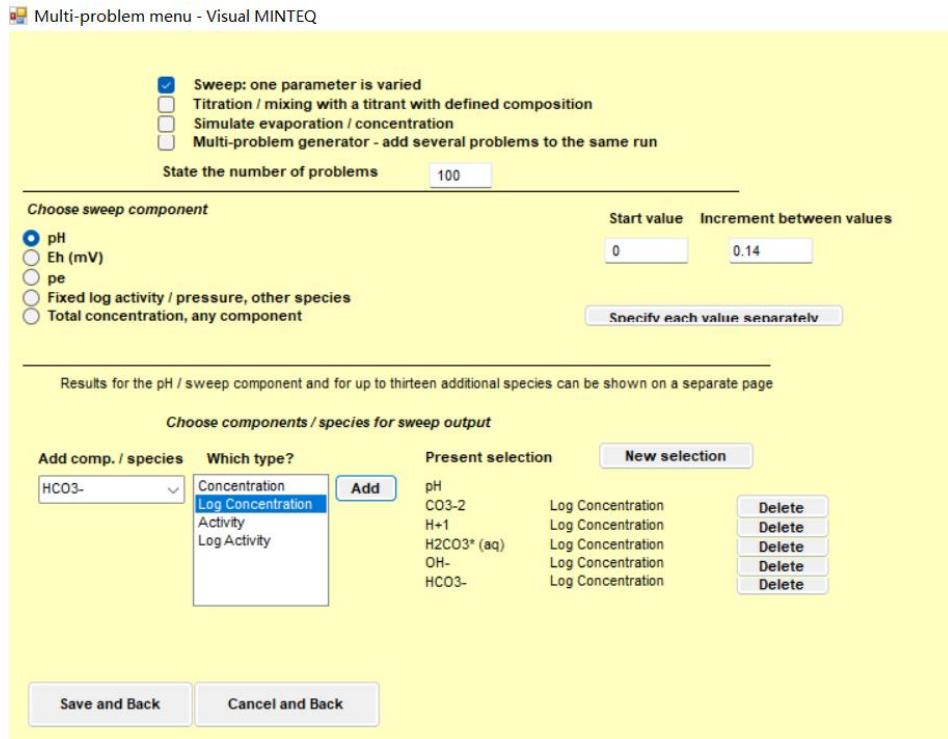


图 4.22 运行前的参数设置

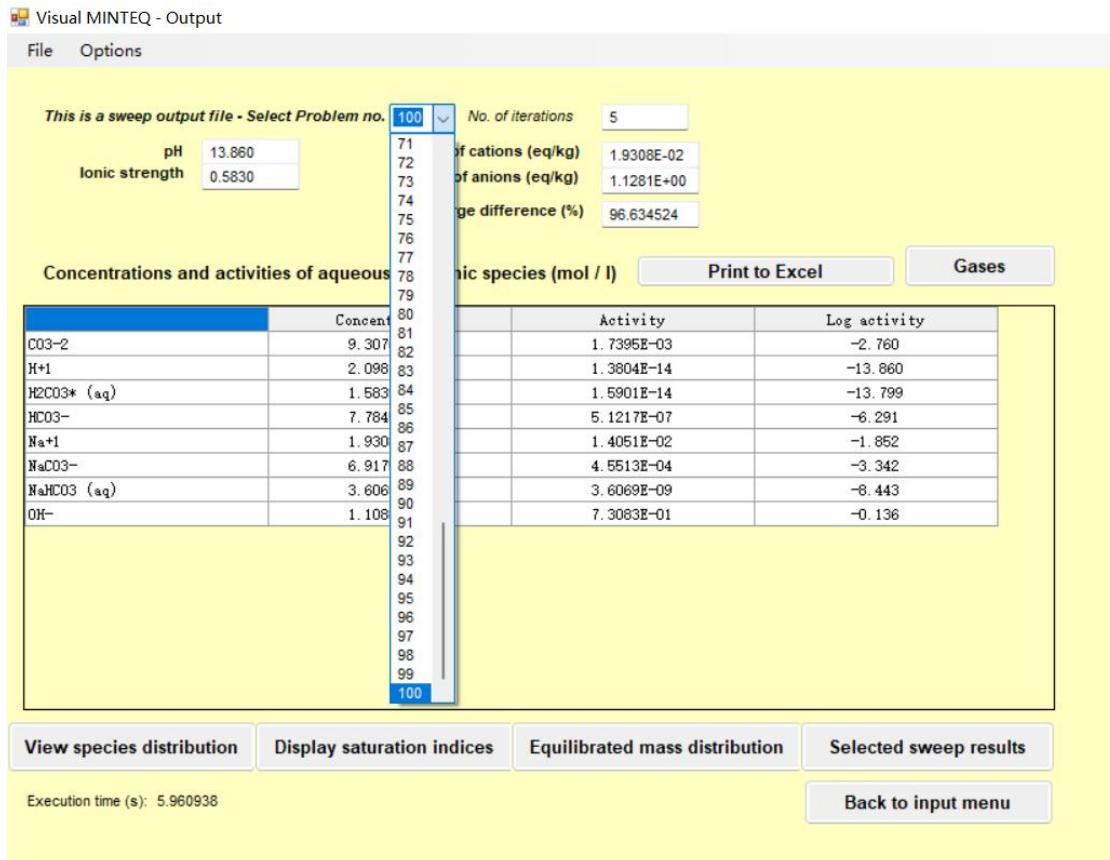


图 4.23 对 0.01 mol/kg H₂O 的 Na₂CO₃ 在不同 pH 下进行 100 次运算的结果

得到 100 次的运算结果以后，点击结果界面右下角的“Selected sweep results”按钮，筛选计算结果。

Iteration indices	Equilibrated mass distribution	Selected sweep results			
Visual MINTEQ - Selected sweep results					
Problem no.	pH	CO ₃ ²⁻	H ⁺	H ₂ CO ₃ * (aq)	OH ⁻
		Log Concentration	Log Concentration	Log Concentration	Log Concentration
1	0.000	-17.898	0.193	-2.000	-13.806
2	0.140	-17.678	0.038	-2.000	-13.679
3	0.280	-17.457	-0.117	-2.000	-13.553
4	0.420	-17.235	-0.272	-2.000	-13.427
5	0.560	-17.012	-0.426	-2.000	-13.301
6	0.700	-16.785	-0.579	-2.000	-13.174
7	0.840	-16.554	-0.731	-2.000	-13.046
8	0.980	-16.319	-0.883	-2.000	-12.917
9	1.120	-16.079	-1.033	-2.000	-12.787
10	1.260	-15.834	-1.181	-2.000	-12.656
11	1.400	-15.583	-1.329	-2.000	-12.523
12	1.540	-15.328	-1.475	-2.000	-12.390
13	1.680	-15.069	-1.620	-2.000	-12.255
14	1.820	-14.805	-1.764	-2.000	-12.119
15	1.960	-14.538	-1.907	-2.000	-11.982
16	2.100	-14.268	-2.050	-2.000	-11.845
17	2.240	-13.996	-2.192	-2.000	-11.707
18	2.380	-13.722	-2.333	-2.000	-11.568
19	2.520	-13.447	-2.474	-2.000	-11.429

图 4.24 选择不同 pH 下的 100 次运算结果

在该界面点击“Print to Excel”，将结果导出到 Excel。原始数据见附件 2。

Problem no.	pH	CO ₃ ²⁻	H ⁺	H ₂ CO ₃ * (aq)	OH ⁻
		Log Concentration	Log Concentration	Log Concentration	Log Concentration
1	0.000	-17.898	0.193	-2.000	-13.806
2	0.140	-17.678	0.038	-2.000	-13.679
3	0.280	-17.457	-0.117	-2.000	-13.553
4	0.420	-17.235	-0.272	-2.000	-13.427
5	0.560	-17.012	-0.426	-2.000	-13.301
6	0.700	-16.785	-0.579	-2.000	-13.174
7	0.840	-16.554	-0.731	-2.000	-13.046
8	0.980	-16.319	-0.883	-2.000	-12.917
9	1.120	-16.079	-1.033	-2.000	-12.787
10	1.260	-15.834	-1.181	-2.000	-12.656
11	1.400	-15.583	-1.329	-2.000	-12.523
12	1.540	-15.328	-1.475	-2.000	-12.390
13	1.680	-15.069	-1.620	-2.000	-12.255
14	1.820	-14.805	-1.764	-2.000	-12.119
15	1.960	-14.538	-1.907	-2.000	-11.982
16	2.100	-14.268	-2.050	-2.000	-11.845
17	2.240	-13.996	-2.192	-2.000	-11.707
18	2.380	-13.722	-2.333	-2.000	-11.568
19	2.520	-13.447	-2.474	-2.000	-11.429

Include last column when printing to Excel
Main output menu Print to Excel

图 4.25 将 0.01 mol/kg H₂O 的 Na₂CO₃ 在不同 pH 下计算 100 次的运算结果导出为 Excel

以 pH 为横坐标，其他数据为纵坐标作图，得到图 4.26 所示的图像。25°C 下，在不同的 pH 值下，CO₃²⁻的存在形态图。在 pH≈6.37 时（碳酸的 K_{a1}），体系中以 H₂CO₃ 为主，H₂CO₃ 和 HCO₃⁻的含量相等，在 pH≈8.30 时，体系中以 HCO₃⁻为主，CO₃²⁻和 H₂CO₃ 的含量相等，在 pH≈10.25 时（碳酸的 K_{a2}），体系中以 CO₃²⁻为主，CO₃²⁻和 HCO₃⁻的含量相等。

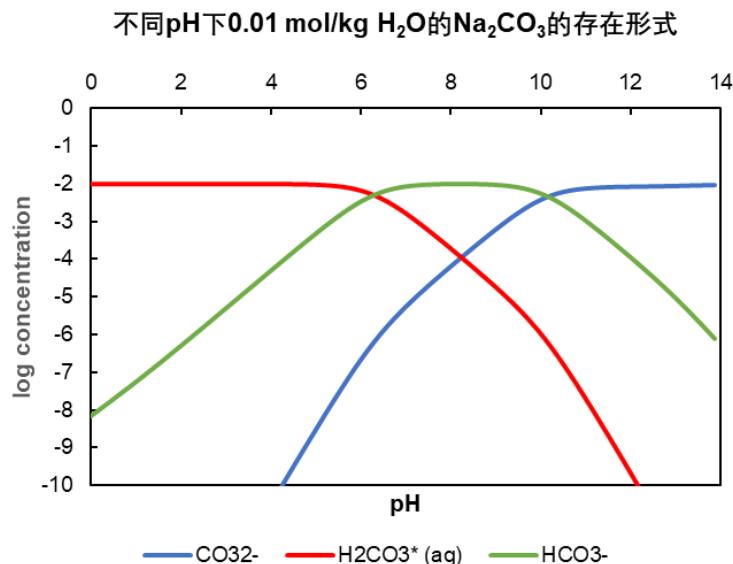


图 4.26 25°C时不同 pH 下 0.01 mol/kg H₂O 的 Na₂CO₃ 的存在形式

(2) H₂CO₃ 的电离

如图 4.1 所示，在体系中添加 430 ppm CO₂。（可以直接使用文件夹中的 Example 8.2）之后与上一案例的操作相似，我们按照图 4.27 设置参数。之后回到主界面，点击运行。

Multi-problem menu - Visual MINTEQ

<input checked="" type="checkbox"/> Sweep: one parameter is varied <input type="checkbox"/> Titration / mixing with a titrant with defined composition <input type="checkbox"/> Simulate evaporation / concentration <input type="checkbox"/> Multi-problem generator - add several problems to the same run	
State the number of problems <input type="text" value="100"/>	
Choose sweep component <input checked="" type="radio"/> pH Start value <input type="text" value="0"/> Increment between values <input type="text" value="0.14"/> <input type="radio"/> Eh (mV) <input type="radio"/> pe <input type="radio"/> Fixed log activity / pressure, other species <input type="radio"/> Total concentration, any component <input type="checkbox"/> Specify each value separately	
Results for the pH / sweep component and for up to thirteen additional species can be shown on a separate page	
Choose components / species for sweep output	
Add comp. / species <input type="text" value="HCO3-"/> Which type? <input type="button" value="Add"/> <div style="border: 1px solid #ccc; padding: 2px; display: inline-block;"> Concentration Log Concentration Activity Log Activity </div>	Present selection <input type="button" value="New selection"/> pH CO ₃ ²⁻ H ₂ CO ₃ [*] (aq) HCO ₃ ⁻ <input type="button" value="Delete"/> <input type="button" value="Delete"/> <input type="button" value="Delete"/>
<input type="button" value="Save and Back"/> <input type="button" value="Cancel and Back"/>	

图 4.27 运行前的参数设置

系统自己加入了 Cl^-

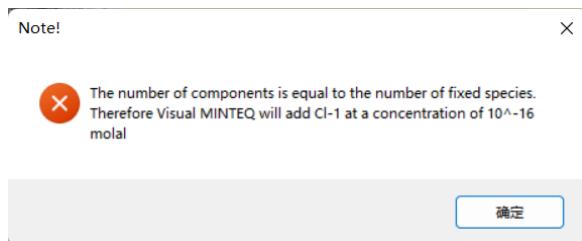


图 4.28 系统自行添加了 Cl^-

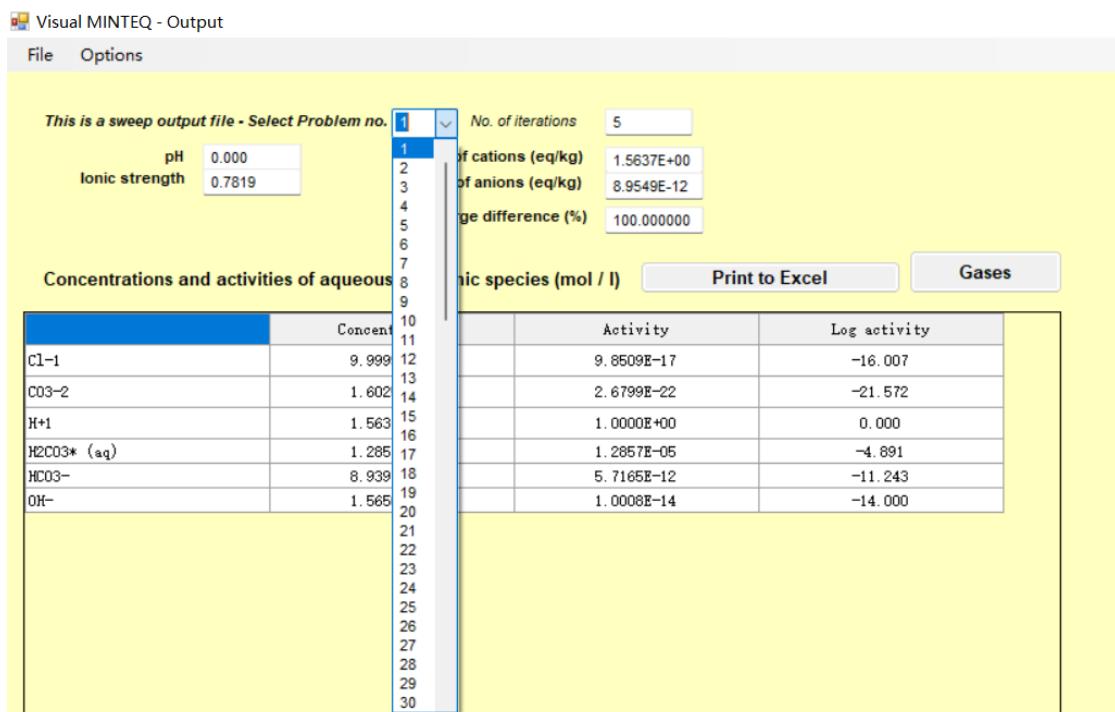


图 4.29 对 430 ppm 的 CO_2 水溶液在不同 pH 下进行 100 次运算的结果

与上一运行结果相同，我们将结果导出至 Excel。并使用公式计算总 H_2CO_3 体系浓度。

以 pH 为横坐标，其他数据为纵坐标作图，得到图 4.30 所示的图像（当前已隐藏总碳酸体系浓度，可点击图像的筛选按钮关闭掩藏）。 25°C 下，在不同的 pH 值下， H_2CO_3 的存在形态图。在 $\text{pH} \approx 6.37$ 时（碳酸的 $K_{\text{a}1}$ ），体系中以 H_2CO_3 为主， H_2CO_3 和 HCO_3^- 的含量相等，在 $\text{pH} \approx 8.30$ 时，体系中以 HCO_3^- 为主， CO_3^{2-} 和 H_2CO_3 的含量相等，在 $\text{pH} \approx 10.25$ 时（碳酸的 $K_{\text{a}2}$ ），体系中以 CO_3^{2-} 为主， CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含量相等。

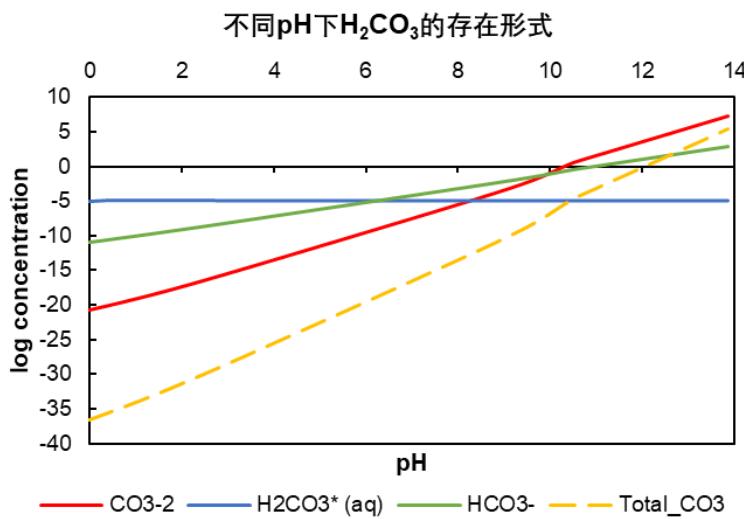


图 4.30 25°C 时不同 pH 下 H_2CO_3 的存在形态

(3) 10 mm Na_2CO_3 的滴定曲线

和本节的案例 (1) 一样，现在体系中加入 10 mm Na_2CO_3 。（可以直接使用文件夹中的 Example 8.3）

点击 Multi-problem/Sweep 选项卡，点击第二行的“Titration / mixing with a titrant with defined composition”选项。本次模拟参数：使用 1.0 M 的 HCl 滴定 1000 个单位的 Na_2CO_3 ，每次滴定消耗 0.25 单位的 HCl ，共计运行 100 次，观察 Cl^- 和 pH 的变化关系。

注：

滴定终点：指示剂在反应中指示的反应物恰好完全反应时的 pH，在滴定时，该点前后 pH 变化迅速，常常可以通过酸碱指示剂的变色来判断。

指示剂：酸碱指示剂一般为有机弱酸或弱碱，这类指示剂能在一定范围内依溶液中氢离子活度的高低进行不同程度的解离，并重新形成不同比例的分子和离子。因其分子与离子的颜色不同，可借以指示溶液的 pH 值或酸碱反应的终点。这种变色是可逆的，因此，当使用指示剂指示反应终点时，首先需要选择指示剂变色点与反应终点相近的指示剂，之后不管是使用酸还是碱进行滴定都是可以的。又称酸碱中和指示剂。常用指示剂及其变色范围见表 4.2。数据来源于：

https://wenku.baidu.com/view/1165d665935f804d2b160b4e767f5acfalc783a4.html?_wkts_=1731590237998&needWelcomeRecommend=1

表 4.2 常用指示剂及其变色范围

溶液的组成	变色 pH 范围	颜色变化
甲基紫 (第一变色范围)	0.13~0.5	黄~绿
苦味酸	0.0~1.3	无色~黄色
甲基绿	0.1~2.0	黄~绿~浅蓝

孔雀绿 (第一变色范围)	0.13~2.0	黄~浅蓝~绿
甲酚红 (第一变色范围)	0.2~1.8	红~黄
甲基紫 (第二变色范围)	1.0~1.5	绿~蓝
百里酚蓝/麝香草酚蓝 (第一变色范围)	1.2~2.8	红~黄
甲基紫 (第三变色范围)	2.0~3.0	蓝~紫
茜素黄 R (第一变色范围)	1.9~3.3	红~黄
二甲基黄	2.9~4.0	红~黄
甲基橙	3.1~4.4	红~橙黄
溴酚蓝	3.0~4.6	黄~蓝
刚果红	3.0~5.2	蓝紫~红
茜素红 S (第一变色范围)	3.7~5.2	黄~紫
溴甲酚绿	3.8~5.4	黄~蓝
甲基红	4.4~6.2	红~黄
溴酚红	5.0~6.8	黄~红
溴甲酚紫	5.2~6.8	黄~紫红
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄~蓝
中性红	6.8~8.0	红~亮黄
酚红	6.8~8.0	黄~红
甲酚红	7.2~8.8	亮黄~紫红
百里酚蓝/麝香草酚蓝 (第二变色范围)	8.0~9.0	黄~蓝
酚酞	8.2~10.0	无色~紫红
百里酚酞	9.4~10.6	无色~蓝
茜素红 S (第二变色范围)	10.0~12.0	紫~淡黄
茜素黄 R (第二变色范围)	10.1~12.1	黄~淡紫
孔雀绿 (第二变色范围)	11.5~13.2	蓝绿~无色
达旦黄	12.0~13.0	黄~红

缓冲溶液“buffer”：吸收加入溶液中的酸和碱，使溶液的 pH 值在特定的范围内保持相对稳定的状态。

缓冲容量“buffer capacity”：指缓冲液的缓冲能力，取决于缓冲溶液中物质的浓度。缓冲溶液越浓缩，其缓冲容量越大。

缓冲液在所用的共轭弱酸的 pK_a 接近缓冲液所需的 pH 范围时功能最佳。

如图 4.22 所示，我们需要在上方的“State the number of problems”框内填写 100，之后点击第二行的“Titration / mixing with a titrant with defined composition”选项后的“Go to Titration Manager”，进入滴定设置界面。

之后，在“Titration Manager”界面，设置参数，“Volume of solution to be titrated”设置为 1000，“Volume of titrant”设置为 0.25，“Concentration unit of titrant”选择“mol/L”，之后在“Define titrant composition (max. 10 components)”部分选择 1.0 M 的 HCl，选择 Cl-1 和 H+1，浓度都设置为 1.0 M，点击“Save and Next”。点击界面左下角的“Save and Back to Multi/Sweep menu”回到滴定界面。

在“Choose components / species for sweep output”区域，选择 pH 和 Cl- 的

“concentration”值作为输出值。首先在“Add comp./ species”区域选择需要添加的物质，在“Which type?”区域选择对应的数据呈现方法，最后点击“Add”按钮，完成输出参数的添加。设置无误后，点击“Save and back”。回到主界面后，点击“Run”运行结果。

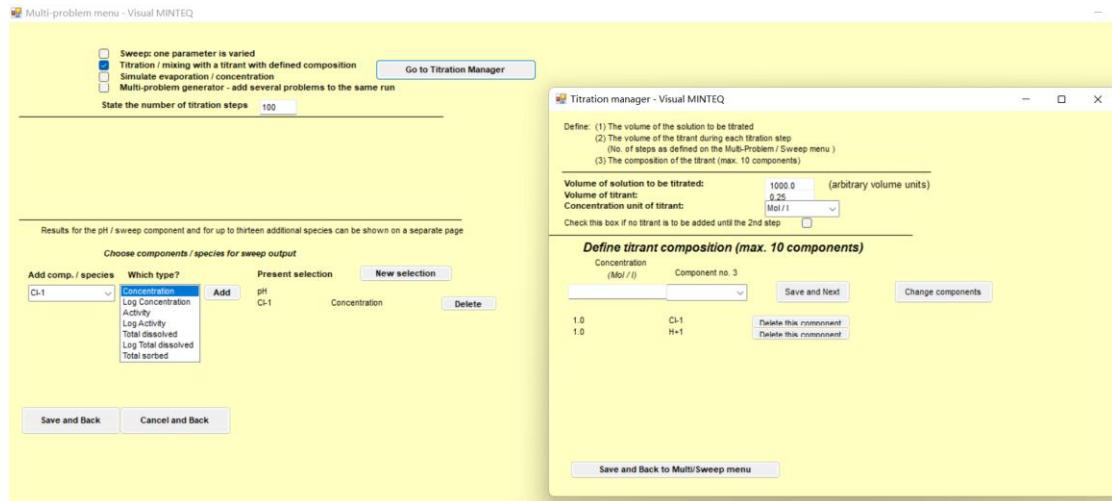


图 4.31 滴定参数设置

得到 100 次的运算结果以后，和上述两个案例一样，点击结果界面右下角的“Selected sweep results”按钮，筛选计算结果。并点击“Print to Excel”，将结果导出到 Excel。原始数据见附件 4。

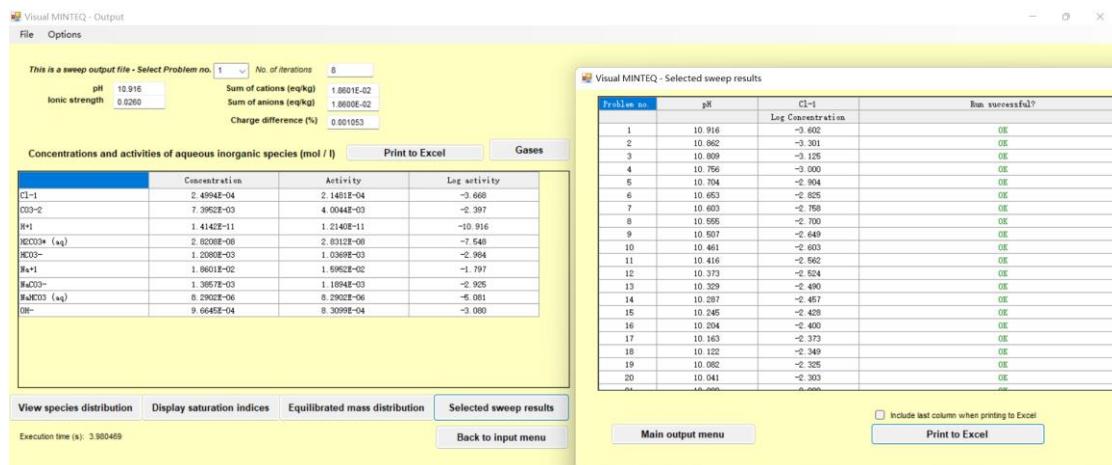


图 4.32 得到运算结果后，将结果导出至 Excel

以 Cl⁻为横坐标（用来指示滴定剂的总量），pH 为纵坐标，绘制滴定曲线（图 4.33）。从这个图可以看到，当 pH 在两个 pKa 值附近时，同样量的滴定剂导致的 pH 变化较小（也就是曲线较缓），而在 pKa±2 的值附近 pH 变化十分迅速。这是因为在 pKa 附近，加入的酸更多贡献于碳酸根种形的变化（即 CO₃²⁻ → HCO₃⁻ → H₂CO₃），在远离 pKa 时，加入的酸更多贡献于溶液 pH 的变化。在 pH 快速变化的点也常被选作滴定的终点，这样进行指示剂颜色判断时对加入酸的总量判断的

误差较少。

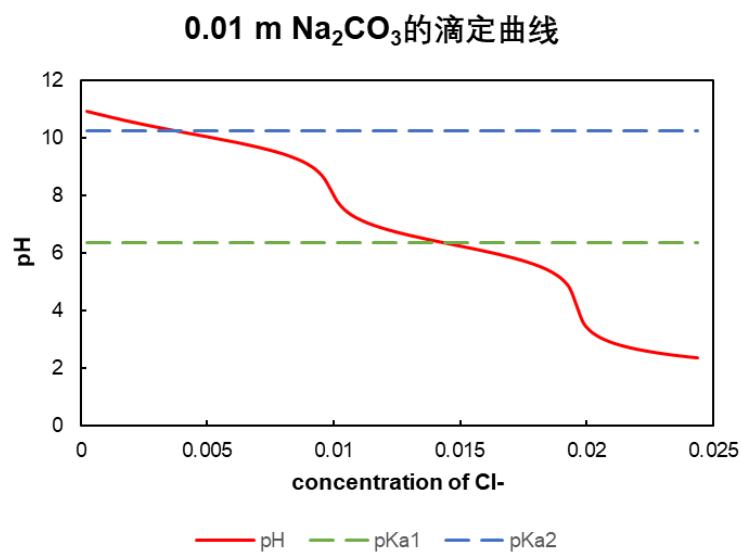


图 4.33 0.01 m Na₂CO₃ 的滴定曲线

5. 菜单栏功能介绍

VM 的导航栏有 9 个不同的选项卡，使用这些模块能够帮助我们模拟更为复杂的体系。接下来，将结合案例对各选项卡的功能进行简要的介绍和展示。

File Parameters Solid phases and excluded species Adsorption Gases Redox Multi-problem / Sweep Database management Help

图 5.1 导航栏各选项卡

5.1. Parameters 基础设置

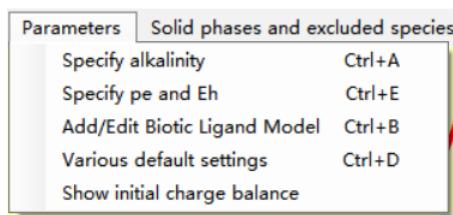


图 5.2 参数设置

(1) Specify alkalinity 指定碱度

注：

碱度“alkalinity”：将水溶液用酸滴定至 pH 4.3（近似或者低于 CO₂ 的中和点 pKa，能够将碳酸体系全部转化为 CO₂）所需的酸（或 H⁺）的浓度。

在 VM 中，存在两种碱度的计算方法：

(1) Dickson A G 提出的碱度计算方法主要测量的是碳酸体系以及其他发生解离的酸 (Dickson A G, 1981)。

$$\text{Total Alkalinity} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + 2[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{BO}_3^-] + [\text{Al(OH)}_4^-] - ([\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4]) \quad (3.1)$$

(2) 使用小于 1 的碱度因子

测定总碱度时，使用硫酸将 pH 值调至 4.5，不足以将所有 HCO₃⁻完全转化为 H₂CO₃。为了从溶液中去除剩余的碳酸盐，在某些方法中使用 N₂(g)进行 CO₂(g)净化。在未采用此操作的情况下，HCO₃⁻的实际碱度因子会小于 1。

如图 5.3 所示，在 VM 中，碱度值可以通过设置，使用“HCO₃⁻, CO₃²⁻, CaCO₃ 和 meq/L”这些碳酸体系的其中一种，指定体系的碱度值。

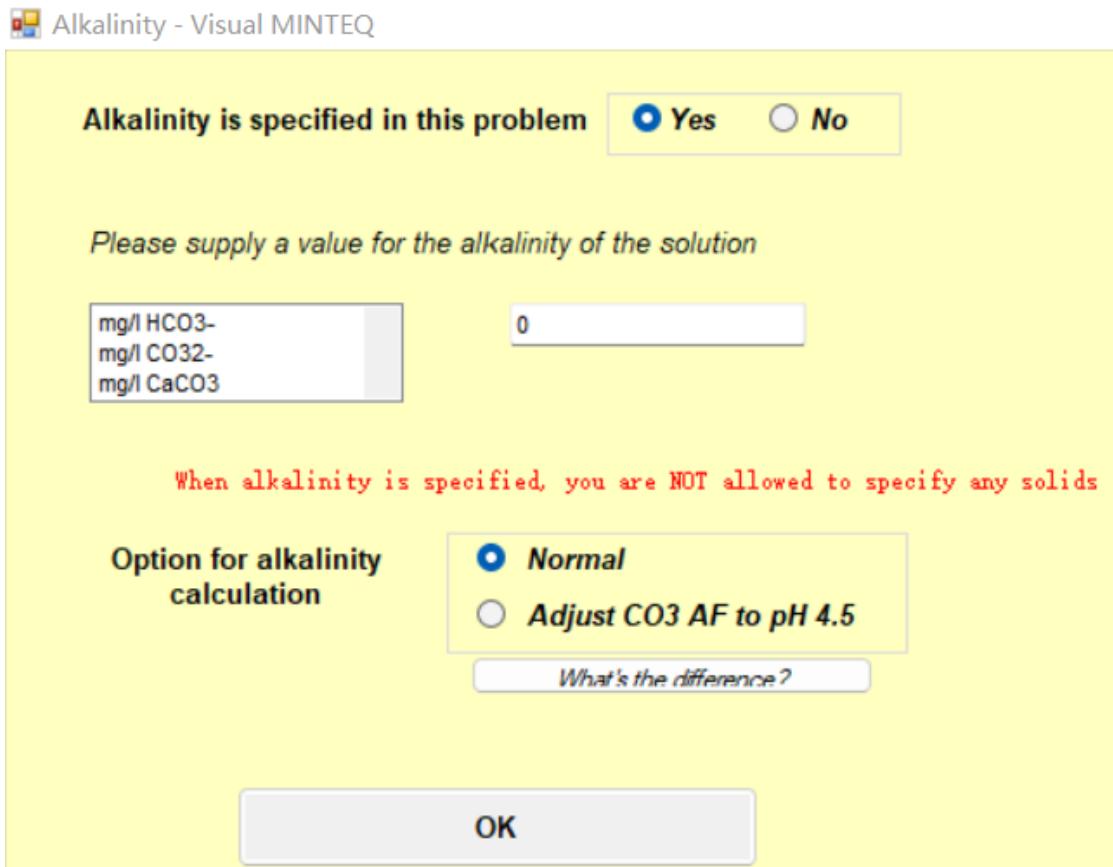


图 5.3 碱度设置

(2) *Specify pe and Eh* 指定 *pe* 和 *Eh*

需要配合“Redox”的氧化还原模块使用。当在“Redox”选项卡中，设置好反应的氧化还原对后，可以在此处设置电子活性或者氧化还原电位，从而调节氧化还原组分两者之间的活性比。

注:

pe: 电子活性，电子活度的负对数

Eh: 氧化还原电位

$$Eh = \frac{RT}{vF} \cdot \ln K \quad (3.2)$$

其中 *v* 是反应中的电子数。

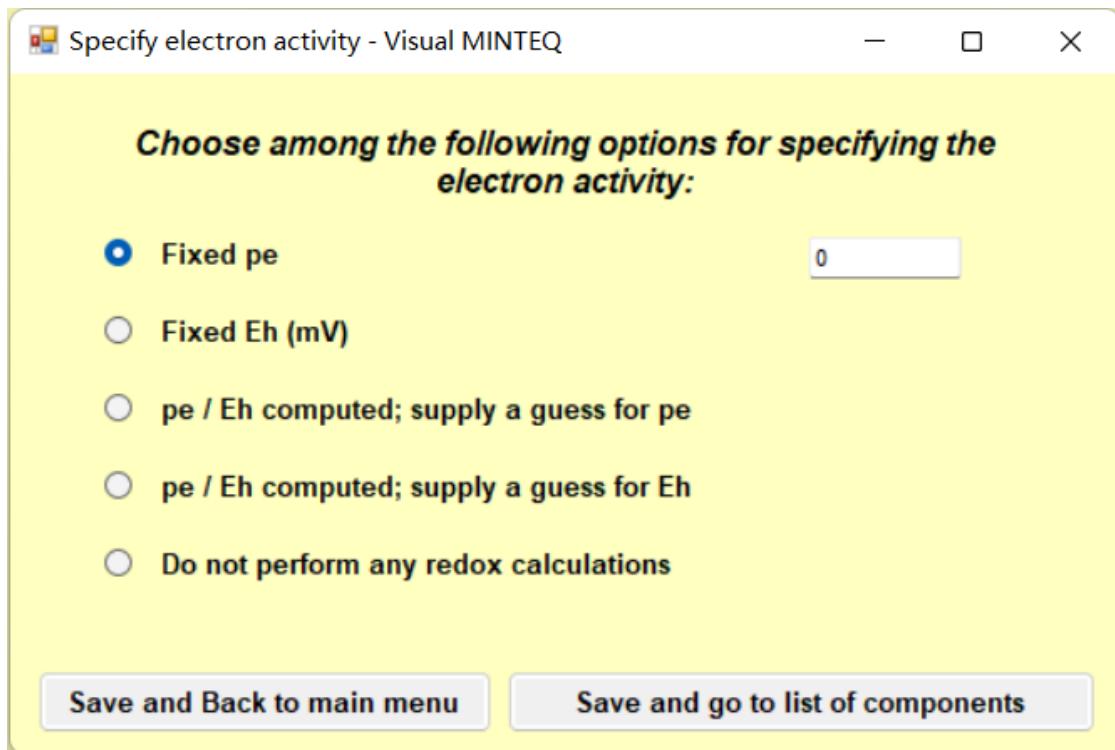


图 5.4 明确电子活度界面

(3) Add / Edit Biotic Ligand Model 增加/编辑生物配体模型

该部分需结合“Adsorption”吸附选项卡进行设置，参照已有文献进行选择。

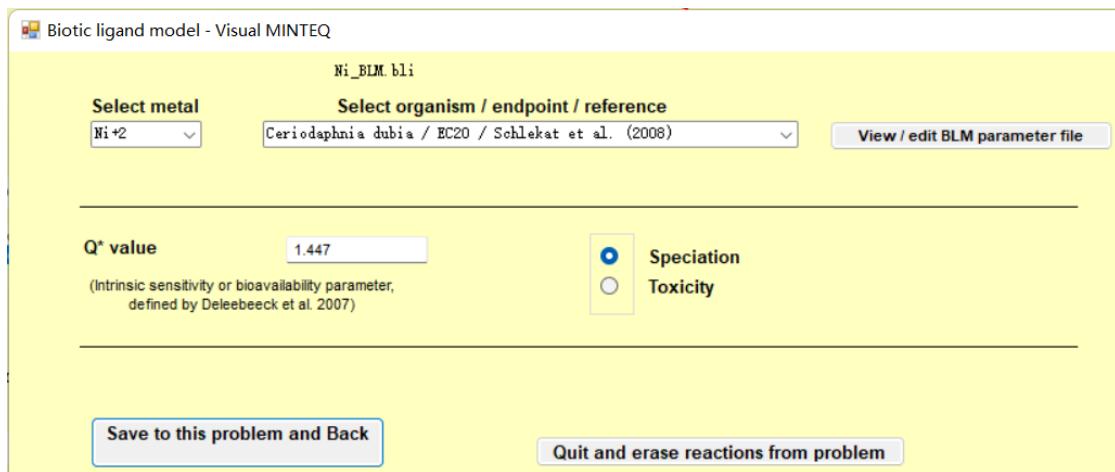


图 5.5 生物配体模型

(4) Various default settings 基础参数设置

在该模块中，可以对很多基础设置进行修改。比如报告电荷守恒情况，设置多重问题次数，切换活度计算模型（图 3.9），计算结果导出到微软 Excel 或者 WPS（图 5.7），以及文件保存路径和数据库路径。

注：VM 连接的默认文件输出软件是 Microsoft Excel，如果电脑未安装 Office，需要在该界面如图 5.7 所示的“Spreadsheet program”处，勾选“WPS Spreadsheet”将结果数据导入到

WPS 的工作簿文件中。

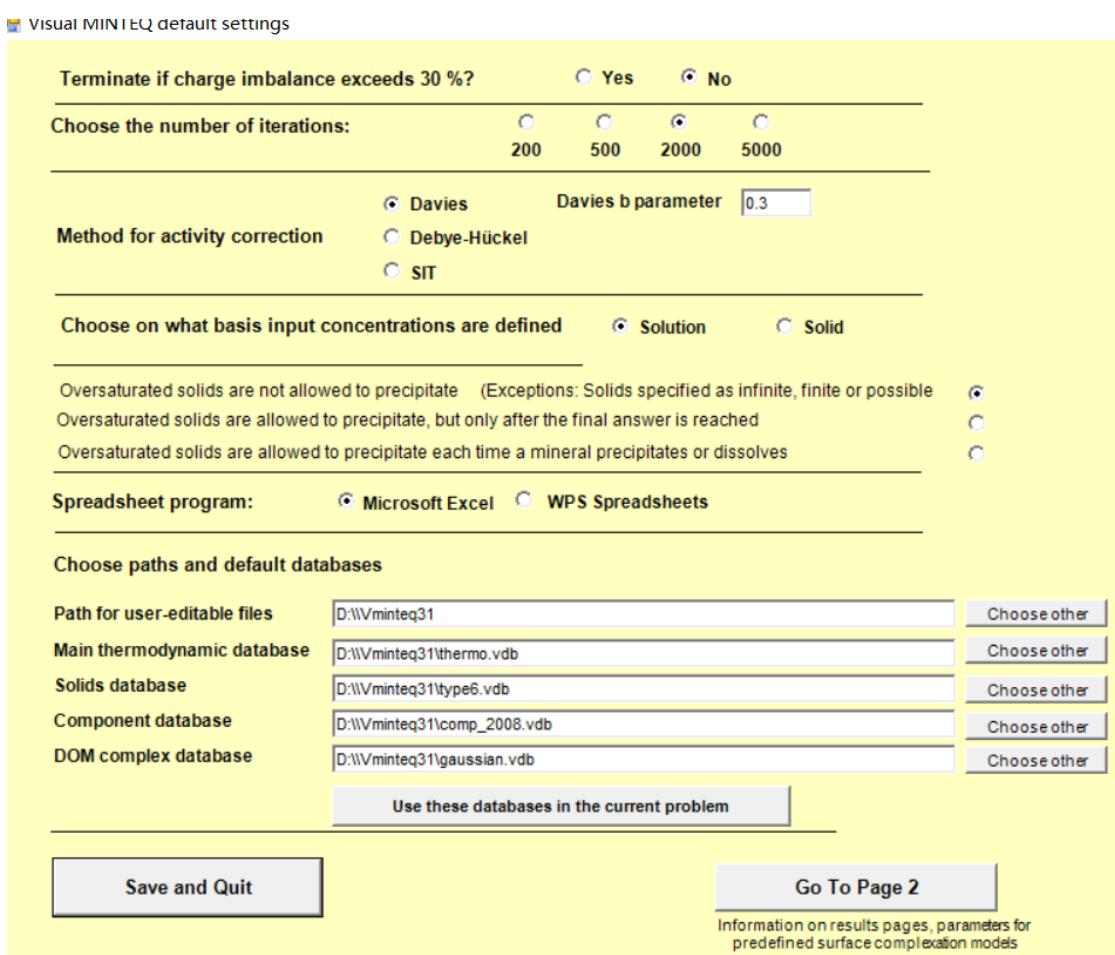


图 5.6 基础设置第一页

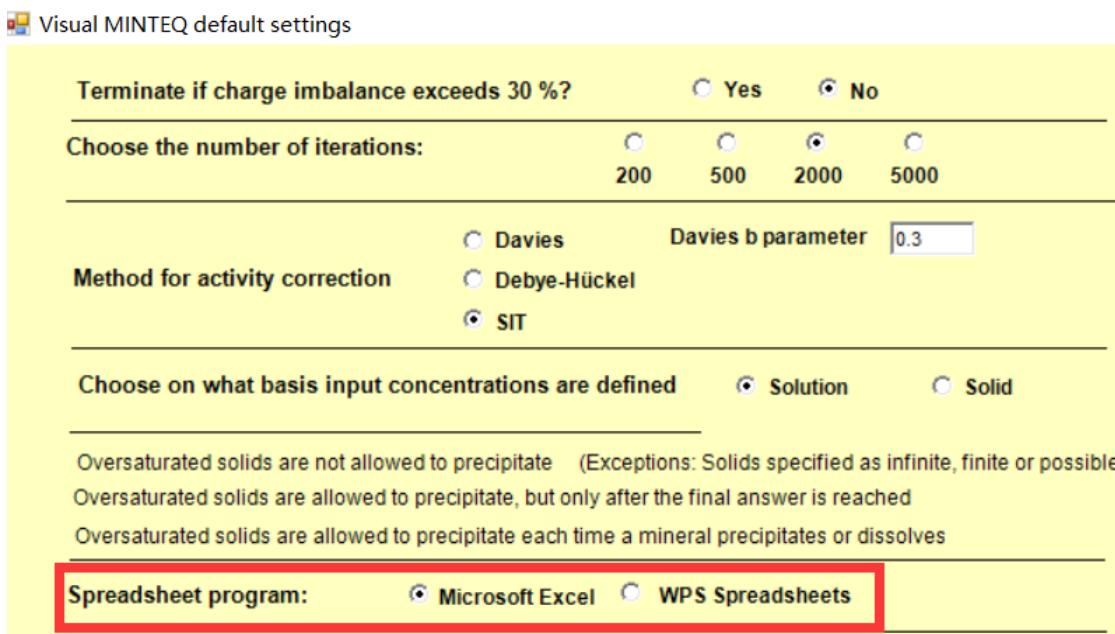


图 5.7 如何将结果文件导出到 WPS 查看

切换到第二页还可以限制溶液中组分的最小浓度和饱和指数上下限，以及界

面点位密度设置。

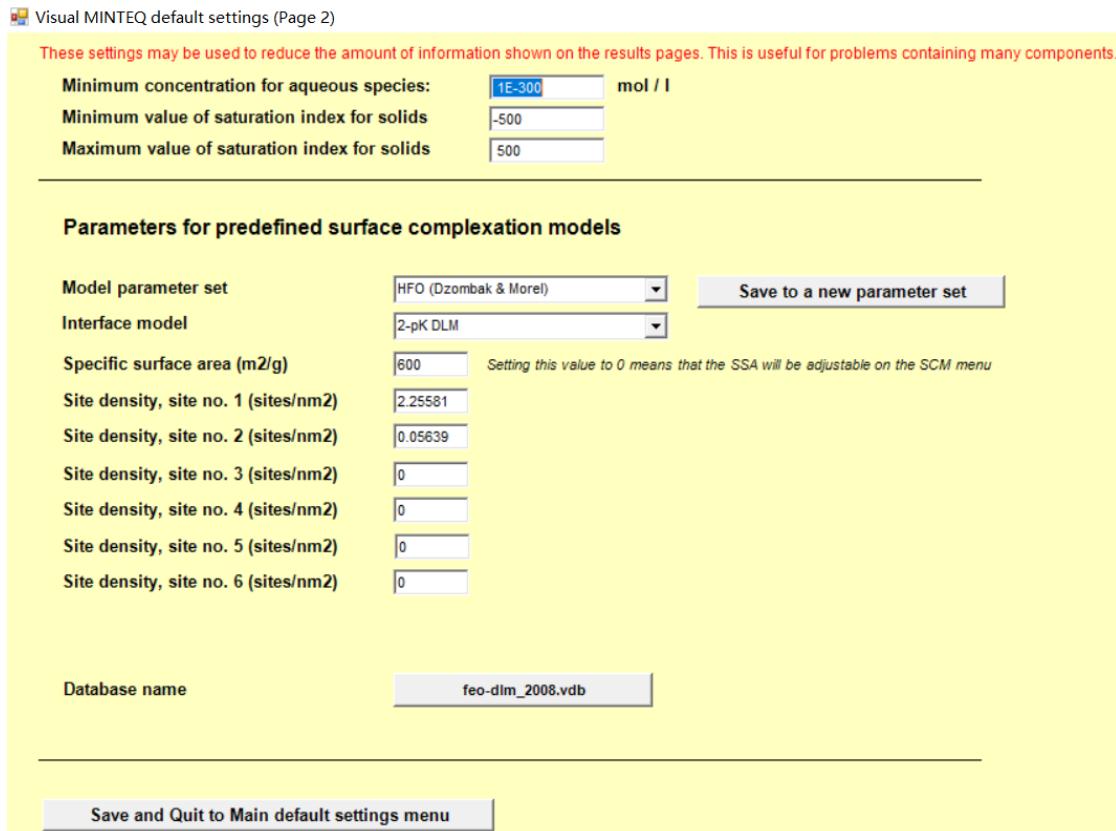


图 5.8 基础设置第二页

(5) *Show initial charge balance* 展示初始电荷参数

点击该选项后，可以直接在主界面的右侧查看输入组分的初始电荷情况。

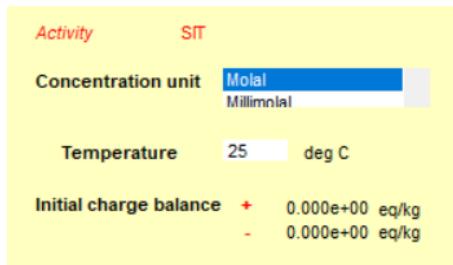


图 5.9 在主界面显示初始电荷守恒情况

5.2. Solid phases and excluded species 固体和未包括的物质

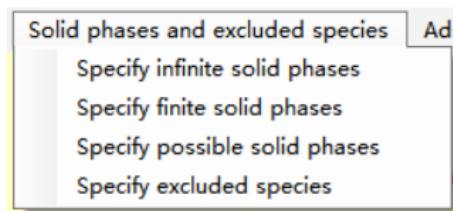


图 5.10 添加固体和未包括的组分

(1) Specify infinite solid phases 添加无穷多固体

无穷多固体是指在体系中添加足够量的固体，使之在溶液中不会完全溶解。即，水样与固体始终处于平衡状态。离子活度积(IAP)总是等于溶解度常数 K_{sp} 。

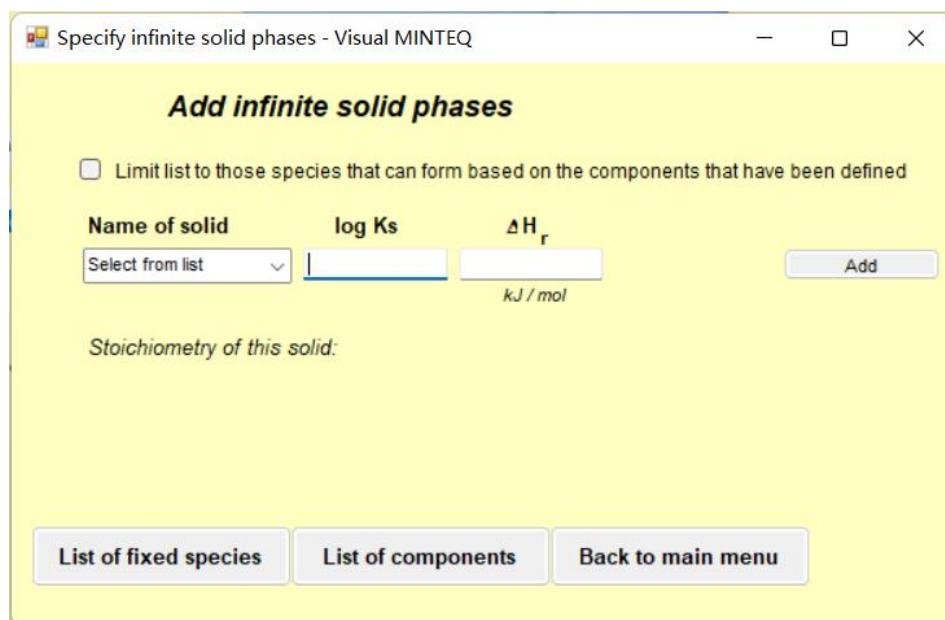


图 5.11 添加无穷多固体

(2) Specify finite solid phases 添加有限固体

有限固体是指在体系中加入固定量的固体，这些固体可能会完全溶解。用户需要提供初始存在量的值，单位为 mol/l。适用于分析某温度下，有限的固体在不同的复杂体系中是否会完全溶解。计算过程中，如果 VM 发现溶液相对于固体过饱和，则将在假设溶液相对于固体处于平衡状态的情况下重复计算，并报告平衡状态下剩余固体的量。

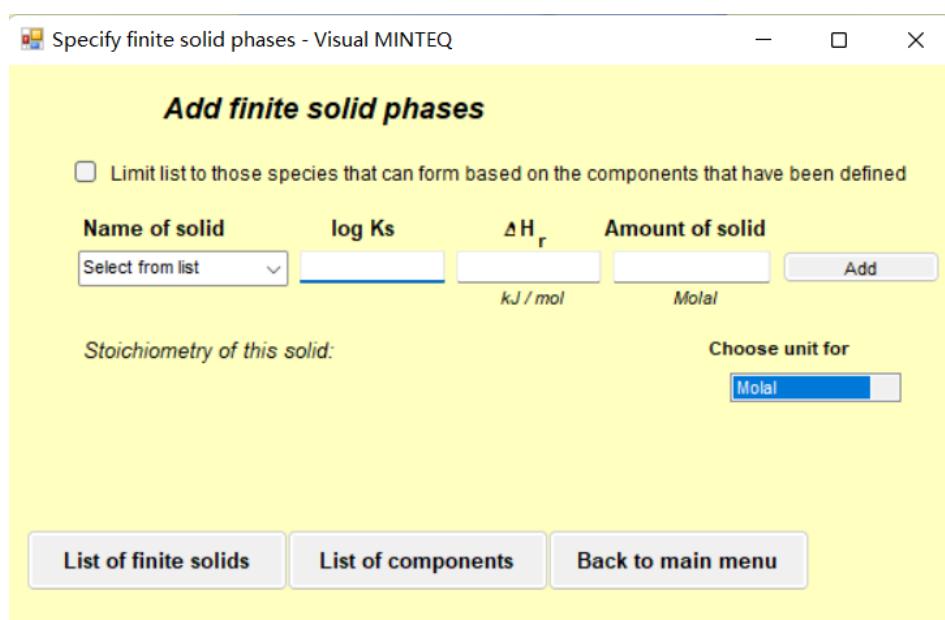


图 5.12 添加有限固体

(3) *Specify possible solid phases* 明确可能存在的固体

可能存在的固体是最初不存在但在模拟过程中可能析出的固体。适用于分析组分复杂的体系中是否会形成意料之外的沉淀。同样，计算过程中，如果 VM 发现溶液相对于固体过饱和，在假设溶液相对于固体处于平衡状态的情况下重复计算，并报告平衡状态下存在的剩余固体量。

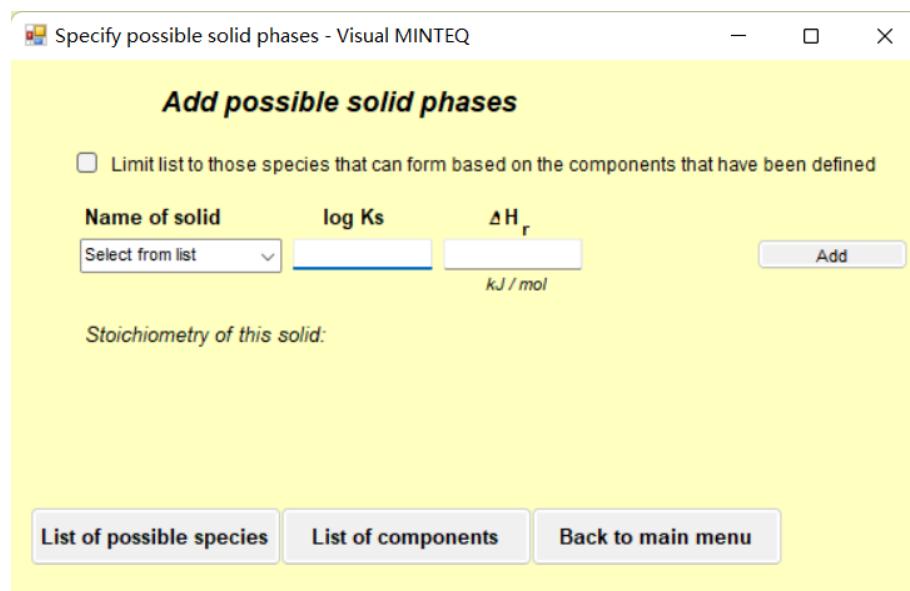


图 5.13 明确可能存在的固体

(4) *Specify excluded species* 明确需要排除的组分

排除体系中可能存在/形成的组分.

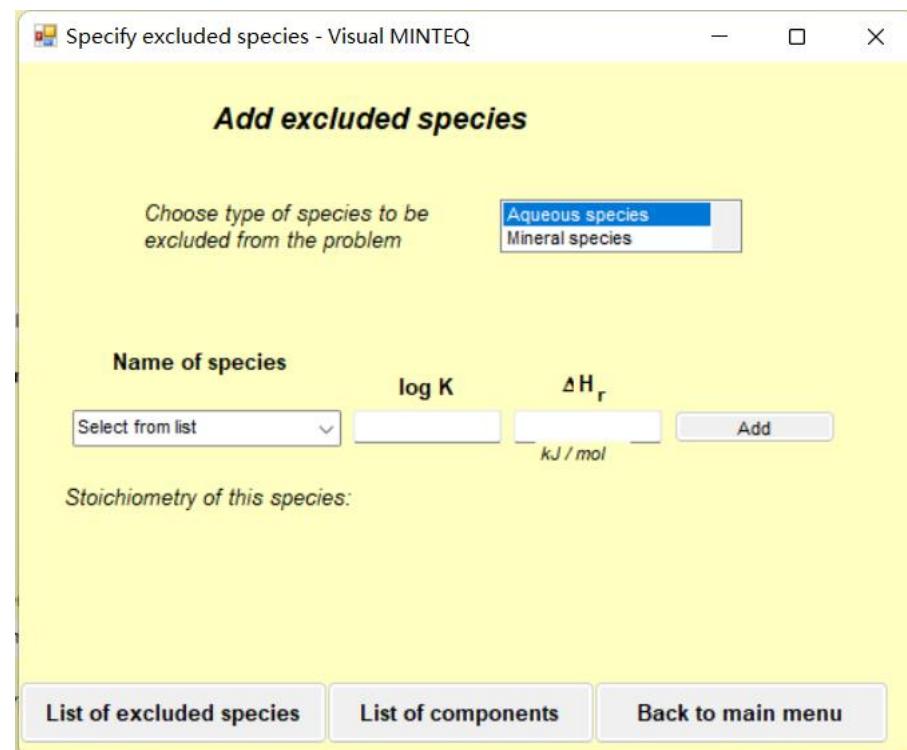


图 5.14 明确需要排除的物质的 SI

5.3. Adsorption 水岩相互作用/吸附

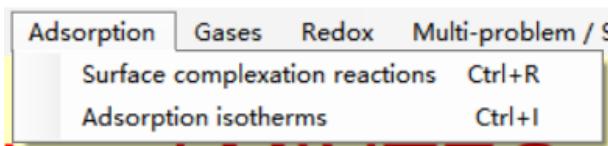


图 5.15 吸附选项卡

当涉及到吸附解吸附反应时，可使用该选项卡。

5.4. Gases 气体

当体系中需要加入气体，模拟气体在体系中的溶解或析出时，可以使用该模块进行模拟。VM v3.1 可以添加包括 CO₂、CH₄、O₂在内的多种气体。其中，CO₂的添加可以直接勾选第一个选项，系统会自动设置为 380 ppm(软件建立时的 CO₂分压)，也可以自己重新设置 CO₂ 分压值，也可以勾选第二个选项像其他气体一样添加。

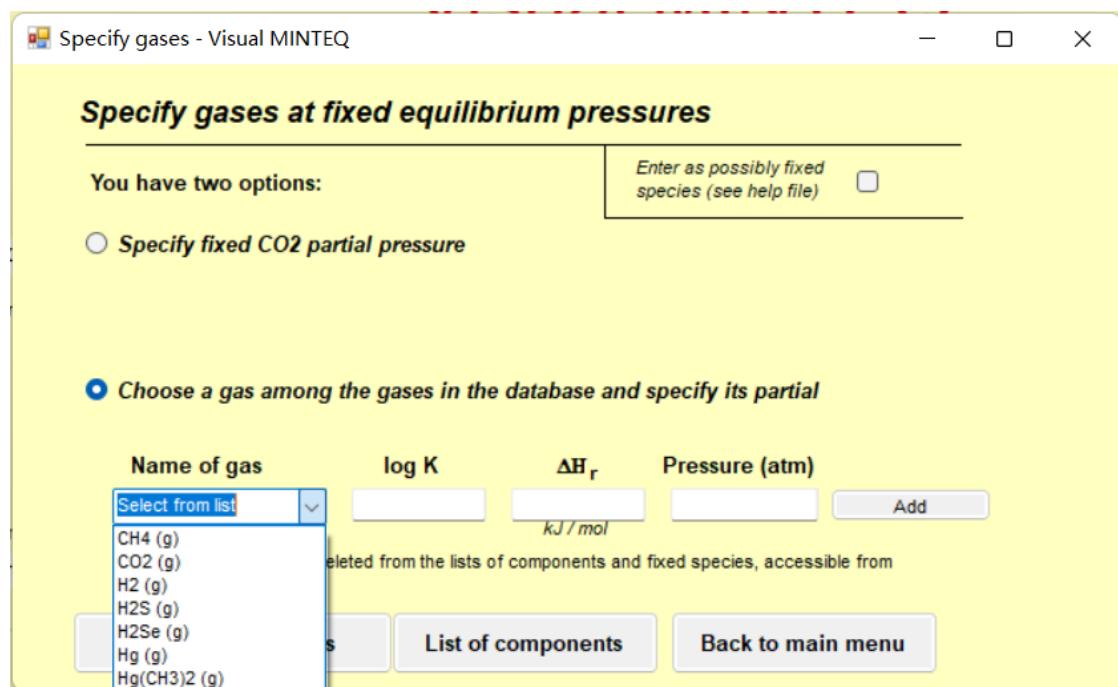


图 5.16 在体系中添加气体

5.5. Redox 氧化还原反应

当涉及到模拟氧化还原反应时，可使用该选项卡。

Specify redox couples - Visual MINTEQ

Add fixed-ratio redox couples

Limit list to those species that can form based on the components that have been defined

Redox couple	log K _s	ΔH _r
Select from list		

kJ / mol

Add

List of fixed species List of components Back to main menu

图 5.17 添加氧化还原对

5.6. Multi-problem/Sweep 多重问题/滴定

当需要在相同的条件下，对相似的体系进行相同运算时（如滴定过程、蒸发过程），可以选择使用该选项卡的功能。

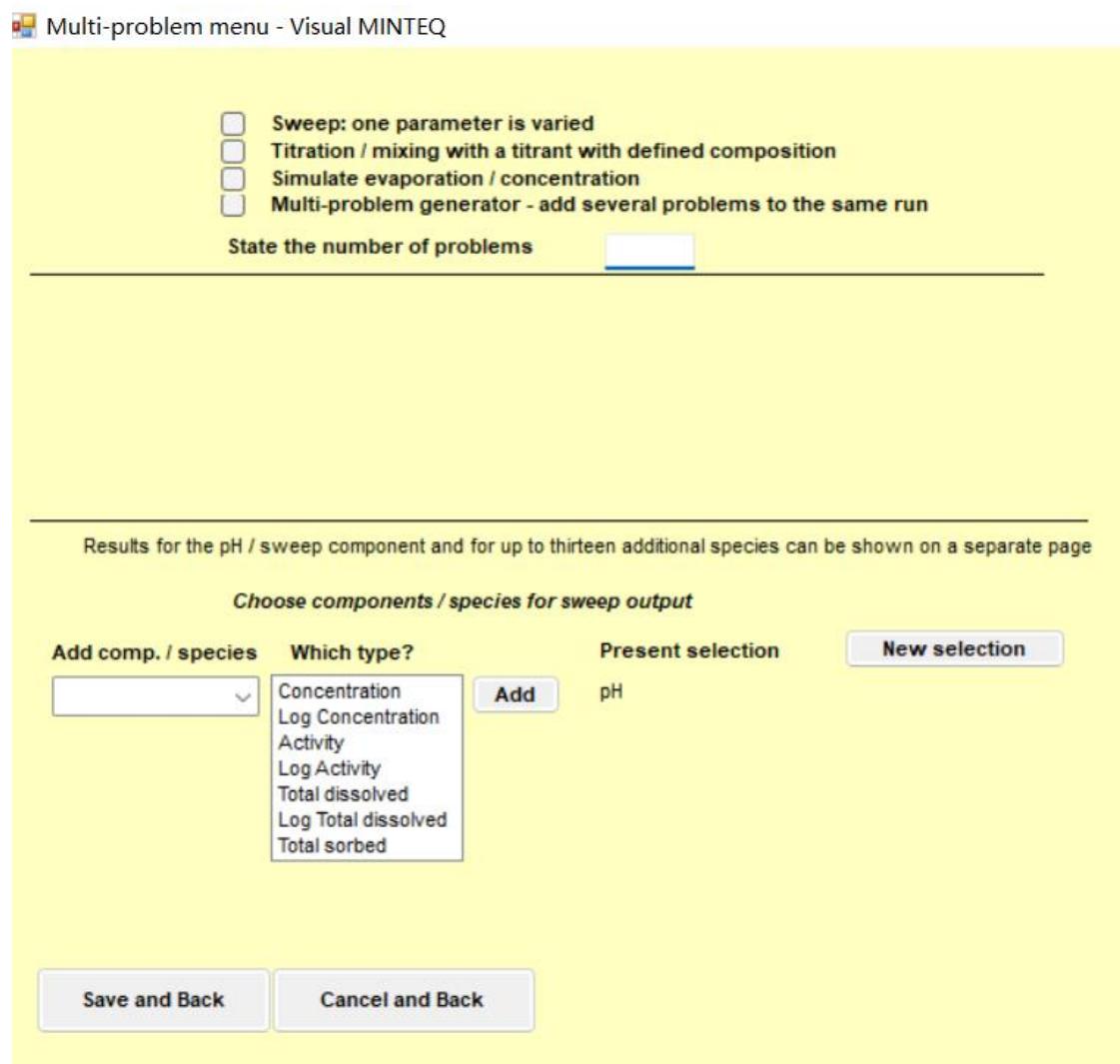


图 5.18 多重问题/滴定界面

5.7. Database management 数据库管理

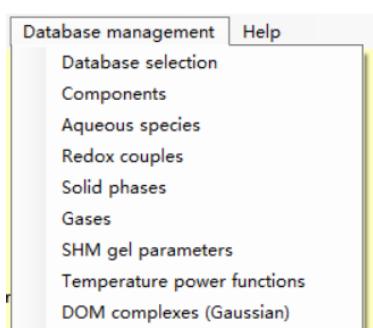


图 5.19 数据库管理界面

在该选项卡中，可以修改 VM v3.1 的数据库路径。编辑对应的原始数据库，可以完成对数据库的修改。图 5.20 为 VM v3.1 中，各数据库的路径，可以通过点击该选项卡中的“Database selection”来到该界面。

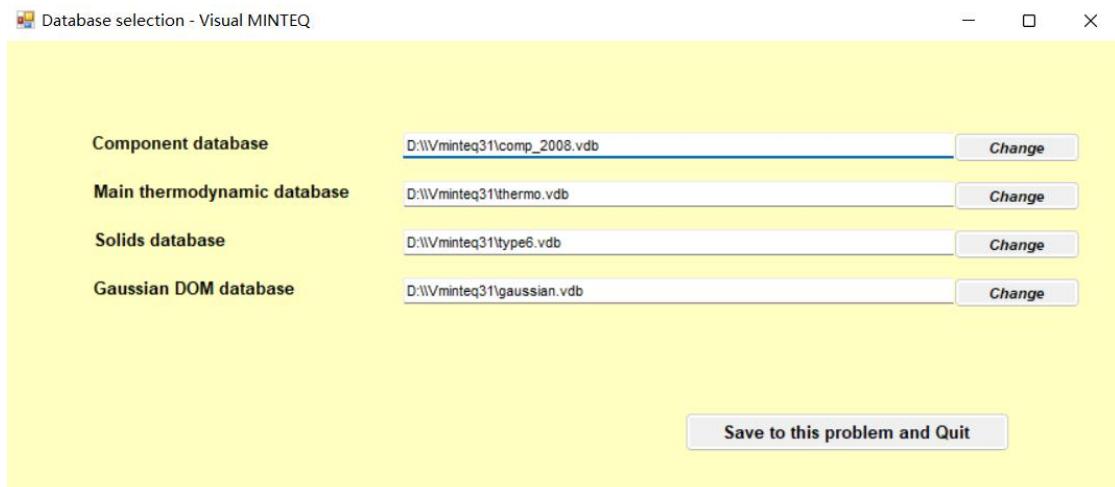


图 5.20 VM v3.1 的各数据库路径

5.8. Help 帮助

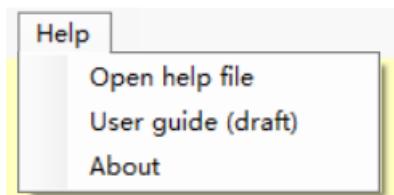


图 5.21 帮助界面

该选项卡中“Open help file”可以来到软件的帮助界面，对软件中多个方面存在的问题进行解答。点击“User guide”可以来到软件的使用手册界面。点击“About”可以来到软件的版本界面。

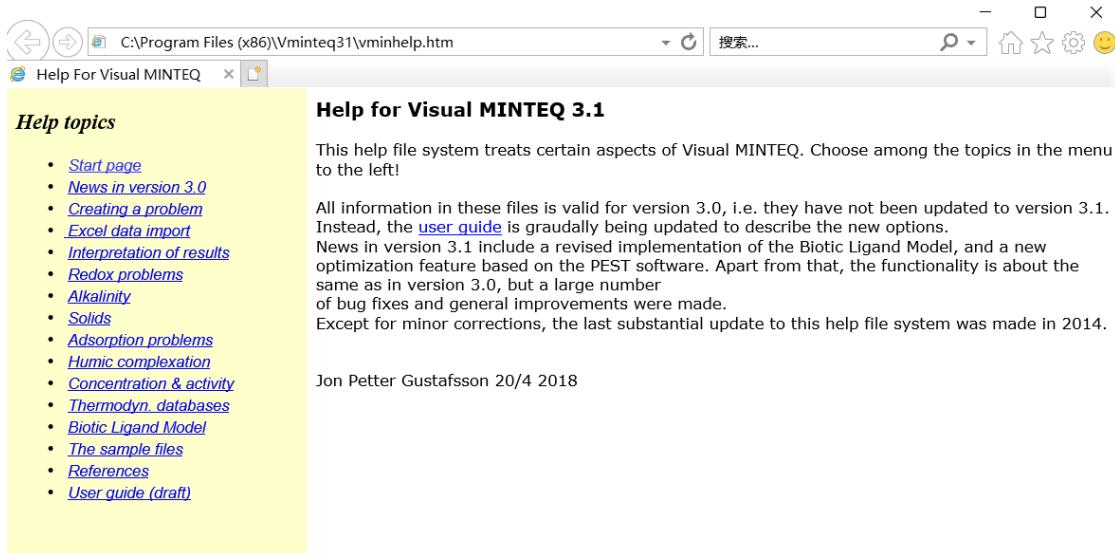


图 5.22 help file 界面

附件 1

下面将结合 Gustafsson J P (2011) 给出的 VM v3.0 操作手册, 对 VM v3.1 中使用的活度计算模型进行介绍。

(1) *Davies equation:*

$$-\log \gamma_i = A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right) - B \cdot I \quad (1)$$

其中, γ_i 是物质 i 的活度系数, I 是离子强度, z_i 是离子所带电荷, A 是 Debye-Hückel 常数, 由温度决定其取值, 在 0.51-25°C 之间都可取值 (附表 1 是根据 (Trusdell et al., 1974) 给出的关系进行计算得出的 A 的取值), B 是 Davies 参数, 在 Visual MINTEQ v3.1 中取值为 0.3, 但是 B 值可以自行在“Parameters”选项卡的“Various Default Settings”中自行修改。

(2) *Extended Debye-Hückel (WATEQ Debye-Hückel) equation:*

$$-\log \gamma_i = \left(\frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + B_{DH} \cdot a_i^0 \cdot \sqrt{I}} \right) - b_i \cdot I \quad (2)$$

γ_i 、I、 z_i 和 A 等参数与 *Davies equation* 的解释一致, B_{DH} 是与随温度变化有不同取值的常数 (附表 1), a_i^0 和 b_i 是与加入物质相关的参数, 其中, a_i^0 是粒子大小参数。并不是所有物质的 a_i^0 和 b_i 参数都能在数据库中查找到, 当加入的物质的 a_i^0 和 b_i 在“Database management”选项卡的“Aqueous species”中均为 0, 则表示该数据未能找到, 在进行计算时, 系统会切换为 *Davies equation* 进行计算。

附表 1 在不同温度时, A 和 B_{DH} 的不同取值

温度 (°C)	A	B_{DH}
0	0.4917	0.3248
5	0.4952	0.3256
10	0.4988	0.3263
15	0.5026	0.3271
20	0.5067	0.3279
25	0.5108	0.3286
30	0.5152	0.3294

(3) *Specific ion-interaction theory (SIT)*

$$-\log \gamma_i = A \cdot z_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + 1.5\sqrt{I}} \right) + \sum_k \varepsilon(i, k) \cdot m_k \quad (3)$$

VM 中保存的是 Brønsted-Guggenheim-Scatchard 版本的 SIT 模型 (Grenthe et al., 1997)。其中, $\varepsilon(i, k)$ 是物质之间相互作用的参数, 与离子强度的大小相关。

当两个物质中有其中一个不带电时,, $\epsilon(i, k) = 0$;

当两个物质所带的电荷之和 <0 时,, $\epsilon(i, k) = 0.15 * (z_i + z_k + 1)$;

当两物质所带电荷之和 ≥ 0 时, $\epsilon(i, k) = 0.2 + 0.2 * (z_i + z_k - 1)$ 。

附件 2

Problem no.	pH	CO3-2	H+1	H2CO3* (aq)	HCO3-	OH-
1	0	-17.898	0.193	-2	-8.156	-13.806
2	0.14	-17.678	0.038	-2	-8.031	-13.679
3	0.28	-17.457	-0.117	-2	-7.905	-13.553
4	0.42	-17.235	-0.272	-2	-7.78	-13.427
5	0.56	-17.012	-0.426	-2	-7.654	-13.301
6	0.7	-16.785	-0.579	-2	-7.527	-13.174
7	0.84	-16.554	-0.731	-2	-7.4	-13.046
8	0.98	-16.319	-0.883	-2	-7.271	-12.917
9	1.12	-16.079	-1.033	-2	-7.141	-12.787
10	1.26	-15.834	-1.181	-2	-7.01	-12.656
11	1.4	-15.583	-1.329	-2	-6.877	-12.523
12	1.54	-15.328	-1.475	-2	-6.743	-12.39
13	1.68	-15.069	-1.62	-2	-6.608	-12.255
14	1.82	-14.805	-1.764	-2	-6.472	-12.119
15	1.96	-14.538	-1.907	-2	-6.336	-11.982
16	2.1	-14.268	-2.05	-2	-6.198	-11.845
17	2.24	-13.996	-2.192	-2	-6.06	-11.707
18	2.38	-13.722	-2.333	-2	-5.922	-11.568
19	2.52	-13.447	-2.474	-2	-5.783	-11.429
20	2.66	-13.17	-2.615	-2	-5.644	-11.29
21	2.8	-12.892	-2.756	-2	-5.504	-11.151
22	2.94	-12.614	-2.896	-2	-5.365	-11.011
23	3.08	-12.336	-3.037	-2	-5.225	-10.872
24	3.22	-12.057	-3.177	-2	-5.086	-10.732
25	3.36	-11.777	-3.317	-2	-4.946	-10.592
26	3.5	-11.498	-3.457	-2.001	-4.806	-10.452
27	3.64	-11.219	-3.597	-2.001	-4.667	-10.312
28	3.78	-10.939	-3.737	-2.001	-4.527	-10.172
29	3.92	-10.66	-3.877	-2.002	-4.387	-10.032
30	4.06	-10.381	-4.017	-2.002	-4.248	-9.892
31	4.2	-10.102	-4.157	-2.003	-4.109	-9.752
32	4.34	-9.823	-4.297	-2.005	-3.97	-9.612
33	4.48	-9.545	-4.437	-2.006	-3.832	-9.472
34	4.62	-9.267	-4.577	-2.009	-3.695	-9.332
35	4.76	-8.99	-4.717	-2.012	-3.558	-9.192
36	4.9	-8.714	-4.857	-2.017	-3.422	-9.052
37	5.04	-8.44	-4.997	-2.023	-3.288	-8.912
38	5.18	-8.168	-5.137	-2.032	-3.157	-8.772
39	5.32	-7.899	-5.277	-2.043	-3.028	-8.632
40	5.46	-7.633	-5.416	-2.058	-2.903	-8.491

41	5.6	-7.372	-5.556	-2.079	-2.783	-8.351
42	5.74	-7.117	-5.695	-2.106	-2.669	-8.211
43	5.88	-6.869	-5.835	-2.14	-2.563	-8.07
44	6.02	-6.63	-5.974	-2.183	-2.466	-7.929
45	6.16	-6.402	-6.113	-2.237	-2.379	-7.789
46	6.3	-6.184	-6.252	-2.302	-2.303	-7.648
47	6.44	-5.978	-6.391	-2.378	-2.239	-7.507
48	6.58	-5.783	-6.531	-2.465	-2.186	-7.367
49	6.72	-5.598	-6.67	-2.563	-2.142	-7.226
50	6.86	-5.422	-6.809	-2.669	-2.108	-7.086
51	7	-5.255	-6.949	-2.783	-2.082	-6.945
52	7.14	-5.094	-7.088	-2.903	-2.062	-6.805
53	7.28	-4.938	-7.228	-3.029	-2.047	-6.665
54	7.42	-4.787	-7.368	-3.158	-2.036	-6.525
55	7.56	-4.638	-7.508	-3.29	-2.028	-6.385
56	7.7	-4.492	-7.648	-3.424	-2.022	-6.244
57	7.84	-4.348	-7.787	-3.56	-2.018	-6.104
58	7.98	-4.205	-7.927	-3.698	-2.016	-5.964
59	8.12	-4.064	-8.067	-3.837	-2.014	-5.824
60	8.26	-3.924	-8.207	-3.977	-2.014	-5.684
61	8.4	-3.784	-8.347	-4.118	-2.016	-5.544
62	8.54	-3.646	-8.487	-4.261	-2.018	-5.404
63	8.68	-3.51	-8.627	-4.405	-2.022	-5.264
64	8.82	-3.375	-8.766	-4.551	-2.028	-5.123
65	8.96	-3.242	-8.906	-4.699	-2.036	-4.983
66	9.1	-3.112	-9.046	-4.851	-2.047	-4.843
67	9.24	-2.986	-9.185	-5.007	-2.062	-4.702
68	9.38	-2.864	-9.325	-5.168	-2.083	-4.561
69	9.52	-2.749	-9.464	-5.336	-2.11	-4.421
70	9.66	-2.641	-9.603	-5.512	-2.145	-4.28
71	9.8	-2.542	-9.742	-5.697	-2.189	-4.139
72	9.94	-2.453	-9.88	-5.893	-2.244	-3.997
73	10.08	-2.376	-10.019	-6.1	-2.31	-3.856
74	10.22	-2.31	-10.158	-6.319	-2.388	-3.715
75	10.36	-2.256	-10.297	-6.549	-2.477	-3.574
76	10.5	-2.212	-10.436	-6.79	-2.576	-3.433
77	10.64	-2.177	-10.575	-7.039	-2.684	-3.292
78	10.78	-2.151	-10.714	-7.295	-2.8	-3.151
79	10.92	-2.131	-10.854	-7.557	-2.921	-3.011
80	11.06	-2.115	-10.993	-7.824	-3.048	-2.87
81	11.2	-2.104	-11.133	-8.095	-3.178	-2.73
82	11.34	-2.095	-11.272	-8.369	-3.311	-2.589
83	11.48	-2.089	-11.411	-8.645	-3.447	-2.448
84	11.62	-2.084	-11.551	-8.923	-3.584	-2.308

85	11.76	-2.08	-11.69	-9.203	-3.723	-2.167
86	11.9	-2.077	-11.828	-9.485	-3.864	-2.025
87	12.04	-2.074	-11.967	-9.769	-4.006	-1.884
88	12.18	-2.072	-12.105	-10.056	-4.151	-1.741
89	12.32	-2.07	-12.242	-10.345	-4.297	-1.599
90	12.46	-2.067	-12.378	-10.637	-4.445	-1.455
91	12.6	-2.064	-12.513	-10.933	-4.596	-1.31
92	12.74	-2.061	-12.648	-11.232	-4.75	-1.165
93	12.88	-2.058	-12.781	-11.537	-4.908	-1.018
94	13.02	-2.054	-12.912	-11.847	-5.069	-0.869
95	13.16	-2.05	-13.043	-12.162	-5.234	-0.719
96	13.3	-2.046	-13.172	-12.481	-5.403	-0.568
97	13.44	-2.042	-13.299	-12.806	-5.576	-0.416
98	13.58	-2.038	-13.426	-13.135	-5.751	-0.263
99	13.72	-2.034	-13.552	-13.466	-5.929	-0.109
100	13.86	-2.031	-13.678	-13.8	-6.109	0.045

附件 3

Problem no.	pH	CO3-2	H2CO3*	HCO3-	Total
			(aq)		
1	0	-20.752	-4.847	-11.005	-36.604
2	0.14	-20.53	-4.846	-10.879	-36.255
3	0.28	-20.31	-4.845	-10.753	-35.908
4	0.42	-20.09	-4.844	-10.628	-35.562
5	0.56	-19.869	-4.844	-10.502	-35.215
6	0.7	-19.645	-4.844	-10.376	-34.865
7	0.84	-19.418	-4.844	-10.249	-34.511
8	0.98	-19.188	-4.844	-10.121	-34.153
9	1.12	-18.953	-4.844	-9.993	-33.79
10	1.26	-18.715	-4.844	-9.863	-33.422
11	1.4	-18.472	-4.844	-9.733	-33.049
12	1.54	-18.226	-4.844	-9.601	-32.671
13	1.68	-17.975	-4.844	-9.469	-32.288
14	1.82	-17.721	-4.844	-9.335	-31.9
15	1.96	-17.464	-4.844	-9.201	-31.509
16	2.1	-17.204	-4.844	-9.066	-31.114
17	2.24	-16.941	-4.844	-8.93	-30.715
18	2.38	-16.676	-4.844	-8.794	-30.314
19	2.52	-16.409	-4.844	-8.657	-29.91
20	2.66	-16.14	-4.844	-8.52	-29.504
21	2.8	-15.869	-4.845	-8.382	-29.096
22	2.94	-15.598	-4.845	-8.245	-28.688
23	3.08	-15.325	-4.845	-8.106	-28.276
24	3.22	-15.051	-4.845	-7.968	-27.864
25	3.36	-14.776	-4.845	-7.829	-27.45
26	3.5	-14.5	-4.845	-7.69	-27.035
27	3.64	-14.224	-4.845	-7.551	-26.62
28	3.78	-13.947	-4.845	-7.412	-26.204
29	3.92	-13.67	-4.845	-7.273	-25.788
30	4.06	-13.392	-4.845	-7.133	-25.37
31	4.2	-13.114	-4.845	-6.994	-24.953
32	4.34	-12.836	-4.845	-6.854	-24.535
33	4.48	-12.557	-4.845	-6.715	-24.117
34	4.62	-12.279	-4.845	-6.575	-23.699
35	4.76	-12	-4.845	-6.435	-23.28
36	4.9	-11.721	-4.845	-6.295	-22.861
37	5.04	-11.441	-4.845	-6.156	-22.442
38	5.18	-11.162	-4.845	-6.016	-22.023
39	5.32	-10.882	-4.845	-5.876	-21.603
40	5.46	-10.602	-4.845	-5.736	-21.183

41	5.6	-10.322	-4.845	-5.596	-20.763
42	5.74	-10.042	-4.845	-5.456	-20.343
43	5.88	-9.762	-4.845	-5.316	-19.923
44	6.02	-9.482	-4.845	-5.176	-19.503
45	6.16	-9.201	-4.845	-5.036	-19.082
46	6.3	-8.921	-4.845	-4.895	-18.661
47	6.44	-8.64	-4.845	-4.755	-18.24
48	6.58	-8.359	-4.845	-4.615	-17.819
49	6.72	-8.077	-4.845	-4.475	-17.397
50	6.86	-7.796	-4.845	-4.334	-16.975
51	7	-7.514	-4.845	-4.194	-16.553
52	7.14	-7.232	-4.845	-4.053	-16.13
53	7.28	-6.95	-4.845	-3.913	-15.708
54	7.42	-6.667	-4.845	-3.772	-15.284
55	7.56	-6.384	-4.845	-3.631	-14.86
56	7.7	-6.1	-4.845	-3.49	-14.435
57	7.84	-5.816	-4.845	-3.349	-14.01
58	7.98	-5.53	-4.845	-3.208	-13.583
59	8.12	-5.244	-4.845	-3.066	-13.155
60	8.26	-4.957	-4.845	-2.925	-12.727
61	8.4	-4.668	-4.845	-2.782	-12.295
62	8.54	-4.378	-4.845	-2.64	-11.863
63	8.68	-4.085	-4.845	-2.497	-11.427
64	8.82	-3.79	-4.845	-2.353	-10.988
65	8.96	-3.491	-4.845	-2.208	-10.544
66	9.1	-3.188	-4.845	-2.062	-10.095
67	9.24	-2.878	-4.845	-1.915	-9.638
68	9.38	-2.56	-4.845	-1.765	-9.17
69	9.52	-2.229	-4.845	-1.613	-8.687
70	9.66	-1.88	-4.845	-1.455	-8.18
71	9.8	-1.506	-4.845	-1.292	-7.643
72	9.94	-1.102	-4.845	-1.121	-7.068
73	10.08	-0.67	-4.845	-0.943	-6.458
74	10.22	-0.231	-4.845	-0.763	-5.839
75	10.36	0.187	-4.845	-0.589	-5.247
76	10.5	0.572	-4.845	-0.422	-4.695
77	10.64	0.879	-4.845	-0.275	-4.241
78	10.78	1.159	-4.845	-0.135	-3.821
79	10.92	1.439	-4.845	0.005	-3.401
80	11.06	1.719	-4.845	0.145	-2.981
81	11.2	1.999	-4.845	0.285	-2.561
82	11.34	2.279	-4.845	0.425	-2.141
83	11.48	2.559	-4.845	0.565	-1.721
84	11.62	2.839	-4.845	0.705	-1.301

85	11.76	3.119	-4.845	0.845	-0.881
86	11.9	3.399	-4.845	0.985	-0.461
87	12.04	3.679	-4.845	1.125	-0.041
88	12.18	3.959	-4.845	1.265	0.379
89	12.32	4.239	-4.845	1.405	0.799
90	12.46	4.519	-4.845	1.545	1.219
91	12.6	4.799	-4.845	1.685	1.639
92	12.74	5.079	-4.845	1.825	2.059
93	12.88	5.359	-4.845	1.965	2.479
94	13.02	5.639	-4.845	2.105	2.899
95	13.16	5.919	-4.845	2.245	3.319
96	13.3	6.199	-4.845	2.385	3.739
97	13.44	6.479	-4.845	2.525	4.159
98	13.58	6.759	-4.845	2.665	4.579
99	13.72	7.039	-4.845	2.805	4.999
100	13.86	7.319	-4.845	2.945	5.419

附件 4

Problem no.	Cl-1	pH
1	0.00024994	10.916
2	0.00049974	10.862
3	0.00074942	10.809
4	0.00099898	10.756
5	0.0012484	10.704
6	0.0014977	10.653
7	0.0017469	10.603
8	0.001996	10.555
9	0.0022449	10.507
10	0.0024937	10.461
11	0.0027424	10.416
12	0.002991	10.373
13	0.0032395	10.329
14	0.0034878	10.287
15	0.003736	10.245
16	0.0039841	10.204
17	0.004232	10.163
18	0.0044799	10.122
19	0.0047276	10.082
20	0.0049752	10.041
21	0.0052227	10
22	0.00547	9.958
23	0.0057172	9.916
24	0.0059643	9.873
25	0.0062113	9.829
26	0.0064582	9.783
27	0.0067049	9.736
28	0.0069515	9.687
29	0.007198	9.635
30	0.0074443	9.58
31	0.0076906	9.521
32	0.0079367	9.458
33	0.0081827	9.388
34	0.0084285	9.309
35	0.0086743	9.22
36	0.0089199	9.114
37	0.0091653	8.983
38	0.0094107	8.81
39	0.0096559	8.558
40	0.009901	8.176
41	0.010146	7.793

42	0.010391	7.54
43	0.010636	7.367
44	0.01088	7.235
45	0.011125	7.129
46	0.011369	7.038
47	0.011613	6.959
48	0.011858	6.889
49	0.012102	6.824
50	0.012346	6.764
51	0.012589	6.708
52	0.012833	6.656
53	0.013077	6.605
54	0.01332	6.557
55	0.013563	6.51
56	0.013807	6.464
57	0.01405	6.419
58	0.014293	6.375
59	0.014536	6.332
60	0.014778	6.288
61	0.015021	6.245
62	0.015263	6.201
63	0.015506	6.157
64	0.015748	6.112
65	0.01599	6.067
66	0.016232	6.02
67	0.016474	5.971
68	0.016716	5.921
69	0.016957	5.868
70	0.017199	5.812
71	0.01744	5.752
72	0.017682	5.687
73	0.017923	5.616
74	0.018164	5.536
75	0.018405	5.445
76	0.018646	5.337
77	0.018886	5.202
78	0.019127	5.02
79	0.019368	4.734
80	0.019608	4.178
81	0.019848	3.629
82	0.020088	3.355
83	0.020328	3.185
84	0.020568	3.062
85	0.020808	2.967

86	0.021047	2.888
87	0.021287	2.822
88	0.021526	2.765
89	0.021766	2.714
90	0.022005	2.669
91	0.022244	2.628
92	0.022483	2.59
93	0.022722	2.556
94	0.02296	2.524
95	0.023199	2.495
96	0.023437	2.467
97	0.023676	2.441
98	0.023914	2.416
99	0.024152	2.393
100	0.02439	2.371

参考文献

- Dickson A G, 1981. An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data[J]. Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, 28(6): 609-623.
- Grenthe I, Plyasunov A V, Spahiu K, 1997. Estimation of medium effects on thermodynamic data.[M]//Modelling in Aquatic Chemistry. Paris: Nuclear Energy Agency: 325-426.
- Gustafsson J P, 2011. Visual MINTEQ 3.0 user guide[J]. KTH, Department of Land and Water Resources, Stockholm, Sweden, 550.
- JEFF G, 2019. Climate Change: Why 415 Is Such a Dangerous Number[EB/OL]//RollingStone. (2019-05-14)[2024-07-23]. <https://www.rollingstone.com/politics/politics-news/climate-change-mauna-loa-carbon-dioxide-measurement-834627/>.
- Tierney J E, Poulsen C J, Montañez I P, et al., 2020. Past climates inform our future[J]. Science, 370(6517): eaay3701.
- Trusdell A H, Jones B, 1974. WATEQ: A COMPUTER PROGRAM FOR CALCULATING CHEMICAL EQUILIBRIA OF NATURAL WATERS[C].