

第一章 天然水

第一节 天然水的物理化学性质

一、水分子的结构与水分子的缔合

1. 水分子的结构

水是自然界一切生命赖以生存的物质,又是社会发展不可缺少的重要资源。水在地球上分布十分广泛,全球水资源储量约为 $1.36 \times 10^{18} \text{m}^3$,覆盖近70%的地球表面。水的分子式为 H_2O ,相对分子质量为 18.015,在水分子中,氢占 11.19%,氧占 88.81%。常温下,水是无色、无味、无臭的透明液体,纯水几乎不导电。水具有许多异常特性,这些都与水分子的结构有关。在水分子中,三个原子核是以氢核为底、氧核为顶呈等腰三角形方式排列,如图 1-1 所示。

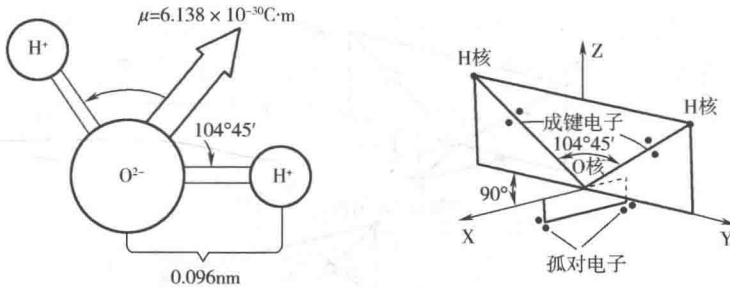


图 1-1 水分子的结构

在水分子中,氢氧原子核呈等腰三角形排列,氧原子核位于三角形的顶角上,两个氢原子核位于两个底角上,水分子中氧原子的 6 个外层电子($2s^2 2p^4$)经杂化,与 2 个氢原子上的 2 个电子构成了 2 个 O—H 共价键和 2 对孤对电子。O—H 距离为 0.096nm, H—H 距离为 0.154nm, H—O—H 所夹键角为 105° (准确值 $104^\circ 45'$)。在水分子中, O—H 线从 O 原子算起约 0.6 键长处是构成 O—H 共价键的两个电子,由于氧的电负性远大于氢,使它们的共用电子对在很大程度上偏向氧原子核,使氢核几乎裸露出来。水分子的电子云如图 1-2 所示。

氢原子的 s 电子云同氧原子的 p 电子云相重叠,形成整个水分子的电子云,其形状类似一个扭转了一半的十字体。电子云的密度主要集中在氧核附近,这样在氧核附近的大量电子完全屏蔽住原子核的正电荷,裸露出来形成两个带正电的极。这四个极并不在一个平面上,而是处在 H—O—H 的等分角线延长处垂直于 H—O—H 平面上,相对位置类

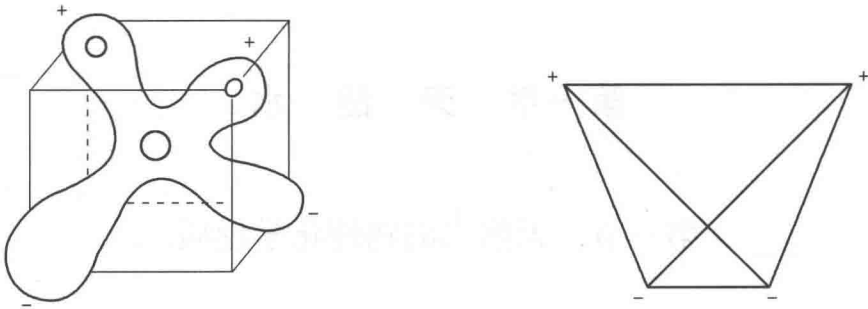


图 1-2 水分子的电子云与四个极的相对位置

似于一楔形四面体。因此,水分子中正电荷的电荷重心和负电荷的电荷重心并不是在同一个点上,故水分子是一个极性分子和偶极子,构成一端带正电,另一端带负点的极性分子。水分子的偶极距很大($\mu = 6.138 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$),故极性很强。

2. 水分子的缔合

相邻水分子间由氢键联结,使水能以缔和水分子簇(H_2O)_n的巨型分子形式存在,这种由单分子水结合成多分子水而不引起水的化学性质改变的现象称为水分子的缔合作用。如图 1-3 所示。

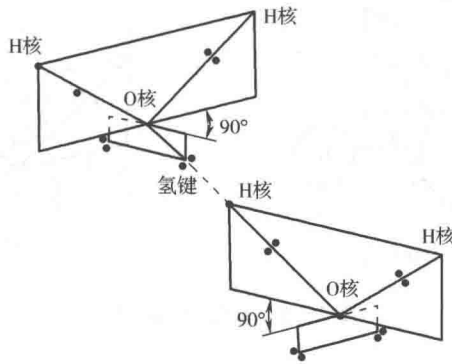
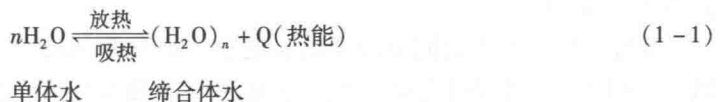


图 1-3 水分子缔合示意图

液态水分子的缔合体不是固定的,它在某一瞬间受到破坏,而在下一瞬间各自又与新的对象结合。水分子缔合体的稳定时间为 $10^{-12} \sim 10^{-6} \text{s}$,但从统计观点看,在一定的温度和压力下存在一定缔合状态。

水分子缔合可用下列平衡表示:



水的缔合度随温度的升高而减弱,当温度为 4°C 时,缔合程度最大,水的密度也最大。自然界中的水只有以气态存在时才呈现单分子状态,而以液态及固态存在时均呈

多分子形式存在。 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 中的 n 主要取决于温度,一般认为在标准大气压和 20°C 时, n 的平均值约为40,只有水温接近 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 时, n 值才接近1,也就是具有单分子水的形式。

当水处于气体状态时,由于分子间距离过大,无法形成氢键,水分子基本上单独存在。固体冰中,相邻水分子以氢键结合,形成正四面体的空间网状结构。由于氢键具有方向性,导致水分子之间的孔隙变大,密度减小。冰融化后,氢键断裂,冰变成了一块块的分子团,分子团堆积使得水的密度增加。水的固态密度低于液态密度的特性对于地球生命来说有着极其重要的意义。

3. 水分子结构的两个特点

水分子由于结构方面的原因,形成了两个突出的特点:一是水分子有很强的极性,二是水分子间有很强的氢键。

关于水分子结构方面具有很强的氢键特点方面,是因为每个水分子在正极一方有两个裸露的氢核,在负极一方有氧的两对孤对电子,每个水分子都可以把自己的两个氢键交出,与其他两个水分子共有,同时又可以由两对孤对电子接收第3和第4个水分子的氢核。这样在这5个水分子之间就形成了4个氢键,而每一个外围分子又可再与另外的分子继续生成氢键,从而无限地伸展下去。

由于水分子内的键角是一定的,所以水分子之间的氢键结合力也具有方向性,彼此按照四面体顶点的方式排列起来,构成立体空间结构。

在固体冰结构中,立体空间结构最明显。冰结构中的水分子氢键数目达到饱和值,即每个水分子生成四个氢键,但每两个水分子间形成了整齐排列的六方晶系晶格,使不相邻分子间保持较大空隙,冰的结构示意如图1-4所示。

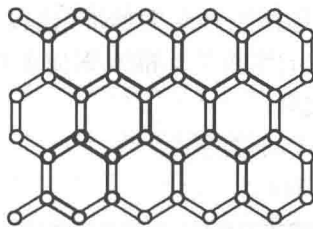


图1-4 冰的结构(六方晶系)

在固体冰中,通过氢键连接的各水分子间排列紧密,它们彼此的中心距离为 0.276nm ,但仅相邻而不直接结合,各分子的间距要大得多,最远的达 0.347nm 。可见冰的结构相当疏松,其密度仅为 0.92 。当冰受热融化为水时,分子热运动增强,使一部分氢键解体,但是不是所有氢键都能被破坏。由 0°C 的冰转化为 0°C 的水时,大约有 15% 的氢键解体,若继续升高温度,将有更多的氢键随之解体。关于氢键解体的数量,一般来说,在 $20\sim 40^\circ\text{C}$ 大约有一半的氢键解体,而即使到达 100°C ,也仍然有相当大一部分氢键存在。只有在水蒸气中各分子间氢键才完全消失,水分子才呈单个气体 H_2O 分子存在。

二、水的同位素

水的化学式为 H_2O , 分子量为 18。但是 H 和 O 都有同位素, 因此会形成各种不同分子量的水分子。在自然界中, H 和 O 各有 3 种稳定同位素, 即 H^1 、 H^2 (简称为 D)、 H^3 (简称为 T), 和 O^{16} 、 O^{17} 和 O^{18} 。因此天然水实际上是下列 18 种水的混合物:

$HO^{16}H$	$DO^{16}D$	$DO^{16}T$
$HO^{18}H$	$DO^{18}D$	$DO^{18}T$
$HO^{17}H$	$DO^{17}D$	$DO^{17}T$
$HO^{16}D$	$HO^{16}D$	$TO^{16}T$
$HO^{17}D$	$HO^{17}D$	$TO^{17}T$
$HO^{18}D$	$HO^{18}D$	$TO^{18}T$

其中 H_2O 是最普通的水分子, 含量占 99.745% (摩尔百分含量), 其余为重水。表 1-1 列举了蒸馏水中不同水分子的摩尔百分含量。

表 1-1 蒸馏水中不同水分子的摩尔百分含量

分子	摩尔百分含量/%	分子	摩尔百分含量/%
H_2O^{16}	99.745	HDO^{17}	0.000006
H_2O^{18}	0.198	D_2O^{16}	0.000002
H_2O^{17}	0.042	D_2O^{18}	0.000000004
H_2D^{16}	0.015	D_2O^{17}	0.000000008
HDO^{18}	0.000029		

在水的同位素研究中, 通常选择某种水为标准, 比较其密度差。设 r 为水的密度差值, 令 $r=0.000001$ 。如果所研究的水重于标准水则加正号, 否则加负号。天然水的总同位素密度变化于 $-23r$ 至 $+21r$ 之间。

天然水按总同位素成分分为以下类型:

轻水: 雪水和冰水 ($-3r, -23r$)。

零水 (标准水): 地表各大河的水 ($0r$)。

重水: 湖水和海水 ($+2r, +3r$)。

特重水: 油田水 ($+3r, +16r$ 或更高)。

复杂成因的混合水: ($0r, \pm 1r, \pm 2r$)。

表 1-2 列举各类天然水平均密度差值。

表 1-2 各类天然水平均密度差值

各类水	密度差值(r)	
	以大洋水为标准	以陆地水为标准
雪水	-3.8	-2.3
雨水	-2.5	-1.0

续表

各类水	密度差值(r)	
	以大洋水为标准	以陆地水为标准
陆地水	-1.5	0
大洋水	0	+1.5
动物体内水	-0.3	+1.2
植物体内水	+0.2	+1.7
矿物水	+0.9	+2.4

地下水的密度差值变化于0到-3.5 r 之间。浅层地下水的加重不明显。随着地下封闭性的增强,水的重同位素增加,可达+7 r 、+8 r 。矿体溶液的密度差值较大,为+8 r ,有时达+14.4 r 。

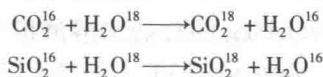
从表1-2中可知,在自然界中进行着一系列物理化学过程,使水中的同位素产生了局部分离。一般认为,蒸发作用是促成天然水中同位素分离的主要作用。因为蒸发是天然水循环的基本因素,而重水的蒸汽压比普通水的蒸汽压略低一些,所以在蒸发区中(如海水中)重水成分稍高。由水蒸气凝结生成的雨水和雪水中重水的成分较低。南极的雪水是地球上最轻的,其大部分样品的总同位素成分低于-13 r 至-23 r ,故南极冰是由海洋上空的大气水形成。

在蒸发时存在着氘(D)和 O^{18} 浓度的同步变化,即H和O的重同位素同时增加,在天然水中 dD 和 dO^{18} 间存在线性关系 $\delta D = 8\delta O^{18} + 10$,说明蒸发对天然水中的H、O同位素的分离起到了主导作用。

雨水和雪水中重同位素的含量随纬度和高程发生有规律的变化,纬度和海拔越高, dD 和 dO^{18} 含量越低。两极雨雪中 O^{18} 的含量约比赤道地区雨水中 O^{18} 的含量低55%。温带河水中D和 O^{18} 的含量较为稳定(其中 O^{18} 含量为 0.1970 ± 0.0002 原子%)。

大洋水中氧同位素成分最稳定, O^{18} 的含量为0.1991%,比河水中的 O^{18} 高。大洋水表层的 O^{18} 含量比深部高,这也可以用蒸发引起的分离作用来解释,由于热带蒸发强,而寒冷气候条件下大部分水汽又冷凝,因此大洋水中O的同位素也有随纬度分布的规律性。

在有大气参加的化学反应中,经常发生 O^{16} 和 O^{18} 的部分分离。自然界广泛存在下列两种置换反应:



上述反应一般向右进行。所以在天然水中,尤其是在河水中, O^{18} 含量最低。海水中由于蒸发作用, O^{18} 含量稍高一些。

空气中氧的同位素成分 O^{18} 较多。对于这个问题,一些学者认为,是由于有机物质氧化时,绝大多数是与大气中的 O^{16} 结合,从而使 O^{18} 在空气中相对富集。

天然水中H、O同位素的研究通常被用来研究天然水的成因。通常把水中H的稳定

同位素氘(D)作为研究地下水补给来源的示踪剂,因为氘在地下水的径流过程中不发生显著变化,而仅与补给区的地理纬度、海拔、高程和蒸发分馏条件有关。如我国学者在北京地区的研究中发现,北京城区部分地下热水中的氘的浓度 dD 值为 $-6.33r \sim -9.78r$,与城区雨水中 ($-6.33r \sim -7.48r$)、河水中 ($-6.90r \sim -7.48r$) 及浅层地下水中 ($-6.90r \sim -7.48r$) 的氘的浓度非常相似。因此可知,北京城区地下热水是由大气降水渗入补给的。

三、天然水的物理性质

在自然界不存在化学概念上的纯水。因为天然水在循环过程中不断地与环境中的各种物质相接触,并且或多或少地溶解它们,所以天然水实际上是一种溶液,并且是成分极其复杂的溶液。例如,作为天然水主体的海水是含有 $3.3\% \sim 3.7\%$ 盐类的浓稠的电解质水溶液,在这种溶液中不仅含有像 NaCl 那样的一价对一价的电解质,而且含有大量的 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 等二价离子,这些离子在海水中多以络离子的形式存在。天然水的物理化学性质在许多方面与纯水存在不同,例如,天然水的电导率是纯水的数百倍。另外,由于溶质与水结合,在一定程度上也可改变水的结构。

1. 冰点

纯水的冰点为 0°C 。作为溶液的天然水,随着溶质含量的增高,冰点相应地降低。溶液的冰点与溶质的摩尔数之间构成关系式(1-2):

$$\ln N = \frac{\Delta H_v}{R}(1/T - 1/T_0) \quad (1-2)$$

式中 T_0 、 T ——分别为纯溶剂及溶液的冰点

ΔH_v ——溶解热

N ——溶质的摩尔数,若溶质的摩尔数很小,则 $T = T_0$

R ——气体常数 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

如不用溶质的摩尔数而用质量摩尔浓度 m ,则:

$$T_0 - T = \lambda_b \cdot m \quad (1-3)$$

$$\lambda_b = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_v \times 1000} \quad (1-4)$$

式中 M_1 ——溶质的分子质量

λ_b ——摩尔冰点降低常数,对溶剂来说是特定的常数

水的摩尔冰点降低常数为 $1.855^\circ\text{C}/\text{mol}$ 。天然淡水溶质含量低,冰点降低不明显。海水的大多数物理化学性质与 $0.5\text{mol}/\text{kg}$ 的食盐水溶液极为相似,假若采用式(1-4)求 $0.5\text{mol}/\text{kg}$ 的食盐水的冰点降低,则为 -0.93°C 。但是实际上测出的 $0.5\text{mol}/\text{kg}$ 的食盐水冰点降低,大约为计算值的 2 倍,这是因为在式(1-4)中把食盐设想为一个不解离的分子。实际上食盐在水溶液中完全解离成离子,由于每个离子均具有与分子相同的作用,所以必须把质量摩尔浓度加倍。这一事实正是盐类在水溶液中解离成离子的一个证据。通过实验查明,海水的冰点(T)与海水的含盐量(S)之间存在如下关系:

$$T - T_0 = -0.0535S - 0.0000029 \quad (1-5)$$

图 1-5 所示为天然水的冰点与含盐量的关系。

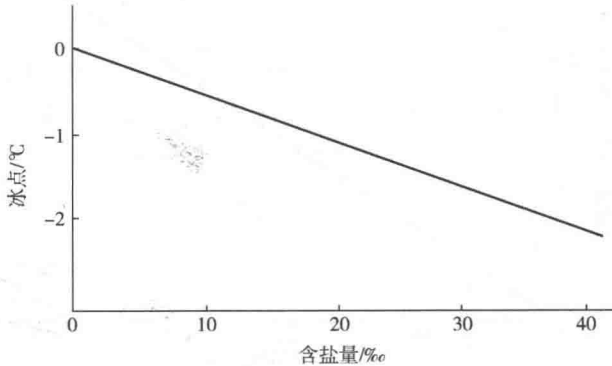


图 1-5 天然水的冰点与含盐量的关系

2. 蒸汽压

纯水的蒸汽压是温度的函数。此外,由于电解质的溶解,溶液的蒸汽压下降。在稀溶液中,根据拉乌尔定律:

$$P = N_1 \cdot P_0 \quad (1-6)$$

式中 P 、 P_0 ——分别为溶液及纯水的蒸汽压

N_1 ——溶剂水的摩尔分数

在计算溶液的蒸汽压时,如果不把各个离子当作分子来计算,就不能得到正确的计算结果,这与计算冰点时的情况是一致的。

对天然水而言,其蒸汽压(P)与含盐量(S)之间存在下列关系:

$$P = P_0(1 - 0.000537S) \quad (1-7)$$

根据式(1-7),对含盐量为 35‰的海水, $P = 1098P_0$,即蒸汽压约较少 2%,但是蒸汽压随含盐量的变化要比蒸汽压随温度的变化小许多。

3. 渗透压

天然水有比纯水高的渗透压。渗透压 $P(0^\circ)$ 与冰点(t°)之间有下列关系:

$$P(0^\circ) = -12.08t^\circ \quad (1-8)$$

此外,渗透压随温度变化可用下式计算:

$$P(t^\circ) = P(0^\circ) \times \frac{(273 + t)}{273} \quad (1-9)$$

再者,渗透压 P 与温度 t 、氯离子浓度 $c(\%)$ 之间存在着下述关系:

$$P = (1.240 + 0.00454t)c \quad (1-10)$$

图 1-6 所示为天然水的渗透压与含盐量的关系。

4. 扩散

天然水中的水分子及离子的运动大致可区分为两大类:

- (1) 由于水流而引起的水的整体运动。
- (2) 由于分子和离子的运动所引起的扩散。

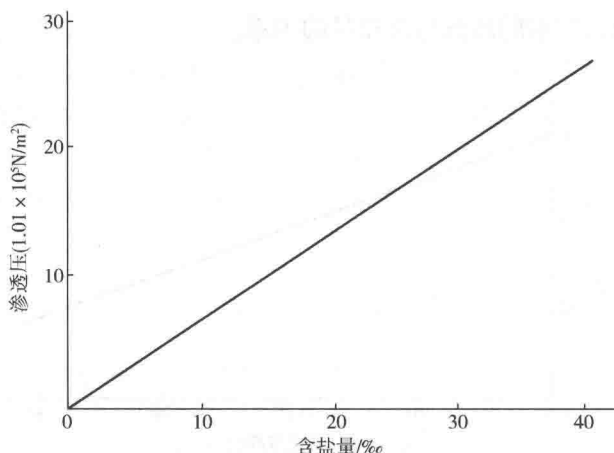


图 1-6 天然水的渗透压与含盐量的关系

天然水的混合主要是由前者引起的。但在界面上物质的移动与天然水中的化学反应过程大多数是由扩散所控制的。

扩散系数 D 可由菲克定律得出：

$$J = -D(\partial c / \partial x) \quad (1-11)$$

式中 J ——由于扩散在单位时间通过单位面积物质的量 [$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]

$\partial c / \partial x$ ——溶质移动方向上的浓度梯度

D ——溶质在某种介质中的扩散系数, m^2/s

根据实验事实所设想的扩散机理认为,不是一个水分子的氢原子变成氢离子后相继向相邻的水分子移动,而是一个水分子与相邻的水分子或溶质交换位置。

在液体水中处于正四面体中心的水分子,有 4 个水分子在顶点的方向上与之配位。其中,两个水分子的方向是与氢核构成共价键的方向,其他两个水分子的方向是具有孤对电子的方向。因此,两个分子以偶极距的正极朝向中心分子,而另两个水分子的负极朝向中心分子。

电解质对水的扩散系数影响较大,在这里可以设想,如果将该中心的水分子用正离子置换,一价的离子在 0.6nm 的距离上具有 $10^6\text{V}/\text{cm}$ 的强大场强,可以引起周围的水分子以其偶极子负的方向朝着正离子的方向定向。这样定向的水分子由于受到正离子很强的约束力,所以称作电缚水分子,位于中心的离子称为水合离子。与此相反,处于距离很远位置上的水分子,由于不受离子电场的影响,具有液体水本来的构造。在上述两者之间的区域内,受到离子和水分子两方面的影响,形成了液体水结构遭到破坏的区域。如图 1-7 所示。

图 1-7 中的 A、B、C 分别表示水分子在离子附近定向的区域、水结构达到破坏的区域和水保持原有结构的区域。离子半径越小,离子电荷越高,A 区域就越厚。而 B 区域反而有变小的倾向。

A 区变大,B 区变小,从整体上看,离子周围的结构是明确的,所以这样的离子称为促成结构离子。

与此相反,离子半径大的,由于A区小,B区大,即破坏了水的结构,称为破坏结构离子。例如, K^+ 和 Cl^- 对结构稍有破坏性, NO_2^- 和 ClO_4^- 这样的大离子是强的破坏结构离子,而 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 SO_4^{2-} 属于促成结构离子。

在水的扩散中,由于使水结构加强的离子存在,妨碍了水分子相互位置的交换,所以水的扩散系数减小。相反,由于破坏结构离子的存在可使水的扩散系数增加。在KCl、NaCl和 $MgSO_4$ 存在下,水的扩散系数的实测值(D)与纯水的扩散系数(D_0)之比如图1-8所示。

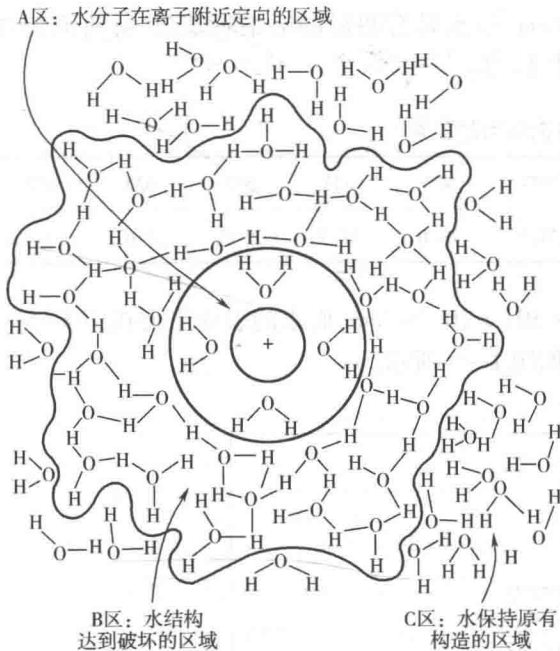


图1-7 正离子周围水的结构

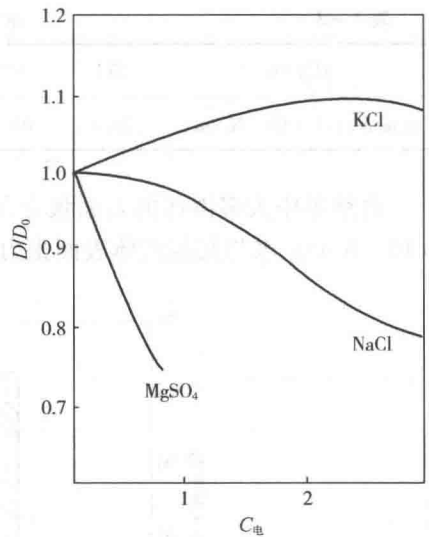


图1-8 D/D_0 与电解质浓度

从图1-8中可以明显看出,含有KCl的溶液水的扩散系数稍有增加,含有 $MgSO_4$ 的溶液水的扩散系数显著减少。

5. 盐类离子的水化作用

由于水是极性分子,水分子中的正极(H)被水中阴离子所吸引,负极(O)则被水中阳离子所吸引。由于水中离子与水分子偶极间的相互吸引作用,使水中正、负离子周围为水分子所包围,这种作用称为盐类离子的水化作用,这也是多数盐类离子溶于水的主要原因。

离子水化后生成水合离子,如水合铁离子 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 、水合亚铁离子 $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 、水合铝离子 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 和水合氢离子 H_3O^+ 等。

6. 水的密度

水与普通物质不同,当冻结时其体积不是收缩而是膨胀的。在 $0 \sim 4^\circ C$ 温度内,随着温度的升高,水的体积反而缩小,至 $4^\circ C$ (严格讲为 $3.98^\circ C$)时体积最小,而密度最大,达到 $1.0000 g/cm^3$,超过或低于此温度体积都会膨胀。 $0^\circ C$ 时,水的密度为 $0.9999 g/cm^3$,而 $0^\circ C$

时的冰体积增大,密度降为 $0.9168\text{g}/\text{cm}^3$ 。

另外,当压力加大时,一般物质的凝固点均有所升高,而水的冰点却略为下降。一般物质在压力升高时热膨胀系数均减小,而水在 $0\sim 45^\circ\text{C}$,热膨胀系数随压力升高而增大。这些都是水在温度或压力变化时体积效应的异常现象。

7. 水的表面张力

液体自由表面的分子,由于液体内部分子对它们的吸引,会受到向内部吸引的力,这就是表面张力,从而使液面具有缩小的趋势,即表面张力就是作用于液体表面边界单位长度上的力。在常温下的所有液体中,除汞之外,水具有最大的表面张力,达 $72.75 \times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$,而其他液体只有 $(20\sim 50) \times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$,故水具有明显的毛细管现象,并有润湿作用。水的表面张力随温度升高而减小,见表 1-3。

表 1-3 水温与表面张力的关系

温度/K	273	323	373	473	523	573	623	647
表面张力/ $(\times 10^{-5}\text{N}/\text{cm})$	75.5	63.1	51.5	29.0	18.9	9.6	1.6	0

自然界中大多液体的表面张力在 $(20\sim 50) \times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$,而水的表面张力在 $(70\sim 80) \times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$,水与其他液体表面张力对比如图 1-9 所示。

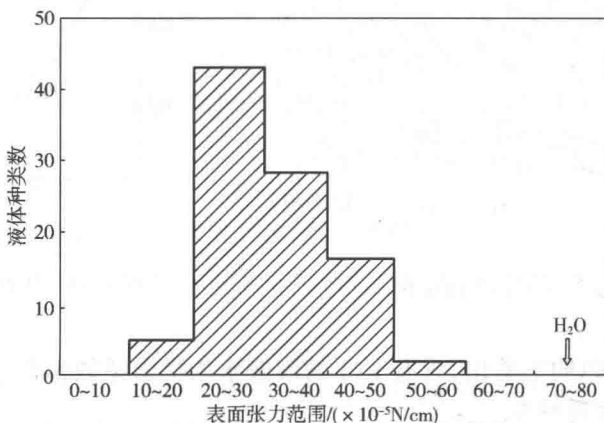


图 1-9 水与其他液体的表面张力对比

水依靠较大的表面张力产生毛细现象,而且在很大程度上也影响水溶液中的吸附现象,如水在 18°C (291K) 时,表面张力为 $73 \times 10^{-5}\text{N}/\text{cm}$,可使直径为 0.1mm 的毛细管中的水位上升 15cm 。

水中加入溶解的盐类可增加表面张力;水中加入表面活性剂可减小表面张力。

8. 水的比热容最大

在所有液体和固体物质中,水具有最大的比热容,即 1g 水每升高或降低 1°C 时所吸收或放出的热量比任何 1g 其他物质都多,达到 $75.3\text{J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ 。因此天然水体可以调节环境气温,使其变幅不至于过分剧烈,起到调节自然界温度的作用,使得地球上的气候适

合于人类居住及动植物的生长。

水的溶解热和蒸发热也是异常的,由冰溶解为水时,其比热容要增大2倍以上,而一般固体熔化时比热容的变化很微小。由于这一特性,冰在溶化时可使冰水混合液的温度保持在冰点。而当水沸腾时,水温保持在沸点,在101325Pa的压力下水的沸点为100℃,水在达到沸点以前有着很长的液态阶段,这一特殊性是因为水分子偶极间的引力大大超过一般液体,是水分子间强烈氢键缔合作用造成的,这些都是水在比热容方面的特有现象。

9. 水具有相对高的熔点和沸点

水具有很高的沸点。在元素周期表中,与氧同族的元素是硫、硒、碲,它们的氢化物分别是 H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 。与氧同族的这几种化合物的熔点、沸点等参数见表1-4。

表1-4 水与类似化合物特性的比较

化合物	相对分子质量	熔点/℃	溶解热($\times 4.18$) /(kJ/mol)	沸点/℃	蒸发热($\times 4.18$) /(kJ/mol)	偶极距/D
H_2O	18	0.0	1.44	+100	9.72	1.84
(H_2O)	18	-100	0.50	-80	3.00	—
H_2S	34	-85.5	0.57	-60.3	4.46	1.10
H_2Se	81	-65.7	0.60	-41.2	4.62	0.40
H_2Te	130	-51	1.00	-2.2	5.55	<0.20

从表1-4中可见,按元素周期表规律,这几种化合物的特性应呈单一倾向变化,对于 H_2Te 、 H_2Se 、 H_2S 来说确实是这样变化。按此规律推算,水应具有如表中(H_2O)一行所列的数值,在液体状态时,水的温度范围应该在 -100°C 至 -80°C ,也就是说,在地表温度条件下水应该完全以气态存在,而事实上,水主要呈液态存在。因此,自然界中的水表现出了异常高的熔点和沸点,有别于同族元素的其他化合物。水的这些异常特性是水能在环境系统中发挥巨大作用的原因之一。

水与氧同族元素的氢化物的沸点(T)与熔点(M)如图1-10所示。

10. 溶解及反应能力极强

许多物质在水中不仅有很大的溶解度,而且有最大的电离度。水作为一种溶剂,其溶解能力极强,而且由于其介电常数很大,使溶质电离的能力很强。

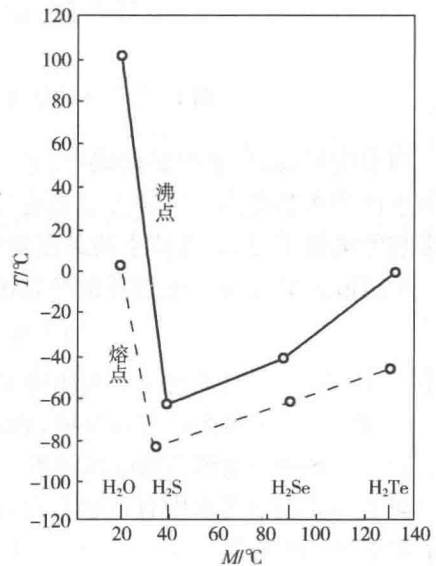


图1-10 与氧同族元素的氢化物的沸点与熔点

水中溶解的各种物质可以进行各种化学反应,与许多金属氧化物、非金属氧化物以及活泼金属都可以产生化合作用,其生成的物质再进一步参加不同性质的各种反应,而且也可以与溶剂水发生各种反应,所有这些都使水在环境中起着巨大的地球化学营力的作用。

11. 水的黏度与流动性

液体的黏度与流动性是一对矛盾体。水具有较小的黏度和较大的流动性,由于在液体中产生流动,每个分子必定要偏离平衡位置,所以黏度与分子的相对位置(即结构)有密切的关系。在任何情况下,黏度均随温度升高而急剧降低,图 1-11 给出了纯水的黏度(η_0)以及 40‰海水与纯水黏度比(η/η_0)随温度的变化关系。

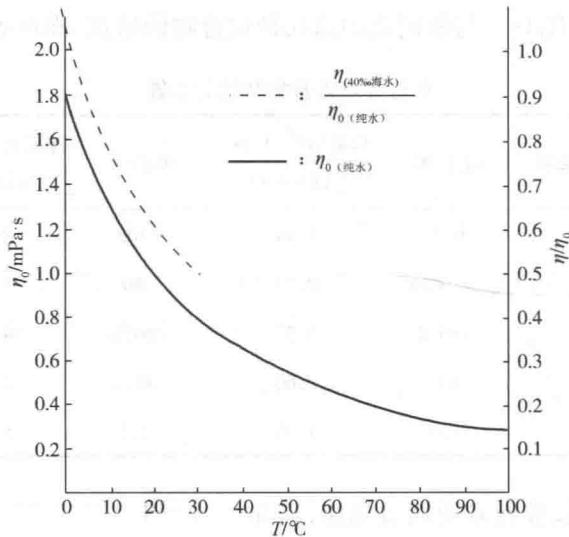


图 1-11 水的黏度及海水/纯水黏度比随温度的变化

当温度增高时,水的黏度减小;另一方面,当水中溶解盐的含量增高时,黏度增大,所以海水比淡水黏度高。这是由于黏度与水的结构密切相关,所以,当存在对水的结构有明显影响的电解质时,必然使水的黏度发生较大的变化。

水溶液的黏度 η 与电解质的摩尔浓度 c 之间有下列关系:

$$\eta = \eta_0(1 + A \cdot \sqrt{c} + B \cdot c) \quad (1-12)$$

式中 $A \cdot \sqrt{c}$ ——离子间的静电场决定的

$B \cdot c$ ——水溶液所特有项,和离子与水分子的相互作用有关

c ——电解质的摩尔浓度

图 1-12 表示当水中有电解质存在时,水溶液的黏度(η)与纯水黏度(η_0)的比值随电解质浓度 c 的变化。

从图 1-12 中可知,像 $MgSO_4$ 等具有二价离子的盐类,可使水溶液的黏度显著增加。

水溶液黏度随电解质浓度的增加的现象是由于当电解质浓度低的时候,每个离子在各自的范围内相互独立,而随着电解质浓度的增加,相邻离子就变成互相重叠了,如图 1-13 所示。A 区域是水分子受到静电场的作用而定向的区域,具有明确的构造,从

而妨碍水溶液的流动,使黏度增大。

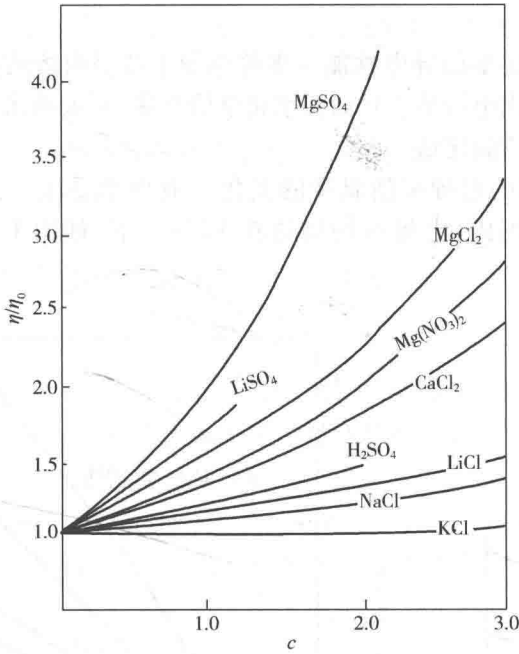
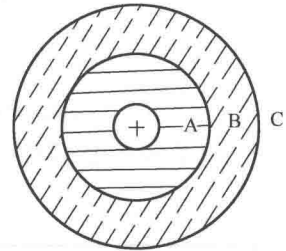


图 1-12 各种电解质浓度与黏度的关系



A区: 水分子在离子附近定向的区域
B区: 水结构达到破坏的区域
C区: 保持纯水构造的区域

图 1-13 正离子周围水的结构

另外,压力对水的黏度也具有影响,当水处于中等压力时,黏度较小;当压力继续增加时,水的黏度将会随压力的增加而增大。

12. 水的介电常数

介电常数(ϵ)是指在某种介质中两电荷间引力或斥力比在真空或空气里减少的量。介电常数越大,两电荷质点间的引力越小,反之,则越大。水具有很高的介电效应,因此纯水的介电常数很大。天然水中由于含有电解质,在电解质静电场的影响下,对周围的水分子有某种束缚,因此天然水的介电常数有所降低。

设纯水的介电常数为 ϵ_0 、天然水溶液的介电常数为 ϵ ,有如下关系:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{c}{2} \sum n_i \delta_i \quad (1-13)$$

式中 n_i ——离子数

δ_i ——各个离子的特定值,称介电常数降低系数,该值表示电解质束缚水的能力

c ——电解质的摩尔浓度

几种常见离子的介电常数降低系数 δ_i 见表 1-5。

表 1-5 介电常数降低系数 δ_i

离子	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻
δ_i	-11	-8	-8	-24	-3	-7	-7

在常温下,纯水的介电常数为 81,表示正负电荷在水中的相互吸引力比在真空或空气中减少 1/81,在 0℃时,纯水的介电常数为 88,100℃时为 56。

13. 水的导电性能

一般使用“电导”或“电导率” κ 来描述水的导电性能。水的电导主要是由溶质控制的,采用电导率仪器可以非常准确地测定出电导率。目前在水化学研究中,对天然水的离子总量的测定多采用电导法,而不采用化学滴定法。

图 1-14 给出了各种含盐量下海水的电导率随温度的变化。电导率受压力的影响比较小,在一般深海所受到的压力范围内,电导率的增值在 12% 以下,如图 1-15 所示。

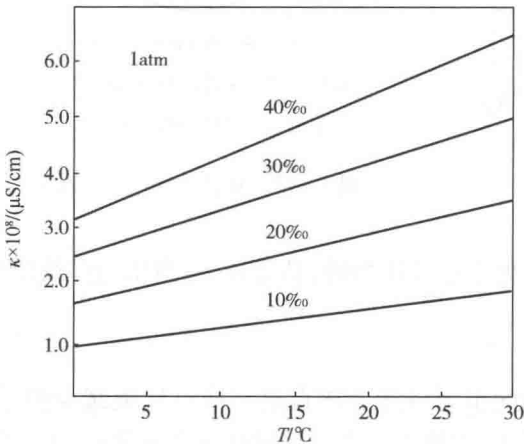


图 1-14 海水的电导率与温度的关系

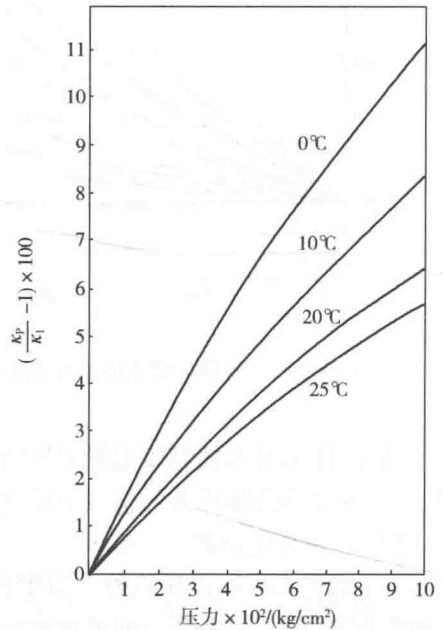


图 1-15 海水(35‰)电导率随压力的变化
纵轴是压力为 P 时电导率
相对 1 个大气压增加率%

水本身为弱电解质,只有极少的分子离解成 H^+ 和 OH^- 。极纯的水几乎不导电,电阻率很大。理论上的纯水在 25℃时的电导率为 $0.054 \mu S/cm$,电阻率为 $18.248 M\Omega \cdot cm$ 。在水中溶有电解质时,导电能力增加。

海水的电导率与含盐量成比例增加,在相同含盐量的情况下,0℃附近,温度每增加 1℃电导率增加 3%;在 20℃附近,温度每增加 1℃电导率增加 2%。

14. 水的光学性质

水的透明度与通过它的光线的波长有关,紫外线能完全透过水,而红外线则很难透过。水可吸收大部分可见光中的橙色和红色,故蓝色光可透过较厚的水层。

物质之所以呈现不同的颜色,是由于其对不同波长的光有不同程度的透射与反

射。对于透明的物质呈现的是透过光的颜色,对于不透明的物质呈现的是反射光的颜色。

溶液的颜色是因它选择性地吸收某波长的光而呈现吸收光互补色的颜色。水中细小的悬浮物与胶体粒子会降低水的透明度,并产生光的散射,使水浑浊。

15. 吸光度和透射比

溶液的吸光度是在特定波长下溶液中成分吸收光的量的度量指标。根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律,溶液吸收光的量与吸光分子浓度和光在溶液中穿过的长度成比例,而与入射光的强度无关。由于即使是纯水也会吸收入射光,所以用空白样(通常是蒸馏水)作为参比。吸光度可以通过下面的式子得到:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon(\lambda)cx = -k_A(\lambda)x = -A(\lambda) \quad (1-14)$$

式中 I ——特定波长 λ 下穿过已知长度的溶液后的光强度, mW/cm^2

I_0 ——特定波长 λ 下穿过已知长度(通常为 1.0cm)的空白样(如蒸馏水)后的透射光强度, mW/cm^2

λ ——波长, nm

$\varepsilon(\lambda)$ ——波长 λ 下吸光物质的摩尔吸收系数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$

c ——吸光物质的浓度, mol/L

x ——光路的长度, cm

$k_A(\lambda)$ ——波长为 λ 时的吸收系数, cm^{-1}

$A(\lambda)$ ——波长为 λ 时的吸光度,量纲为 1

四、天然水的化学特性

1. 水溶液中的离子

天然水中的溶解物质大部分是强电解质,在水中以离子的形式存在。

在水溶液中,离子之间存在着相互作用。由于热运动离子趋向无序状态,但是离子之间的库仑力又使离子的分布趋于有序状态。在稀溶液(如天然淡水)中,由于离子与离子之间的距离较大,库仑力小,离子的分布近于无序运动;在浓溶液(如海水)中,可将它们作为部分有序对待。

德拜等人研究了完全解离的强电解质稀溶液中的离子分布。在远离中心离子的地方,同号与反号两种离子的几率相等,呈现无秩序排列;但在接近中心离子处,反号离子的几率则增加,这样中心离子被反号离子所包围,构成了“离子氛”。离子氛中总剩余电荷应等于中心离子的电荷,使整个溶液保持为电中性。例如,水溶液中含有 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 离子时, Ca^{2+} 离子将与周围的 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 构成的离子氛如图 1-16 所示。

从中心离子向外,电荷密度按照指数规律随距离增加而衰减,从理论上来说到达无限远处电荷密度才为 0,即离子氛的范围是无限大的。但实际上,离子氛是有厚度的。设离子氛的半径为 $1/\kappa$,则 $1/\kappa$ 的计算公式为:

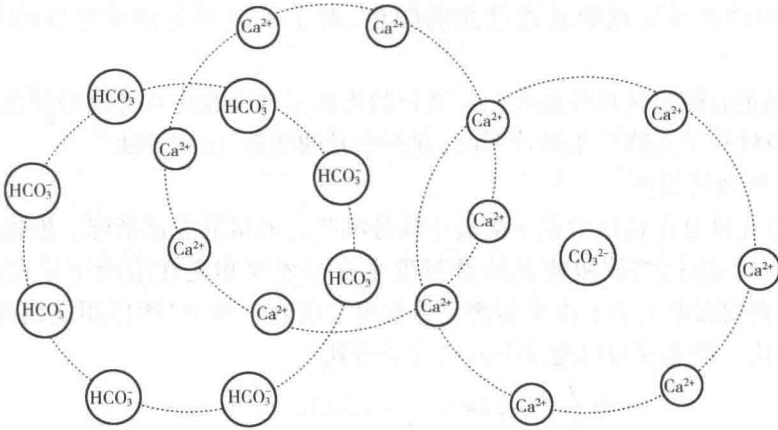


图 1-16 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 构成的离子氛示意图

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{4.29 \times 10^{-10}}{\sqrt{c \sum \mu_i z_i^2}} \quad (1-15)$$

式中 c ——溶液中电解质的摩尔浓度, mol/L

μ_i —— i 离子的浓度(单位体积溶液离子与溶质的摩尔比)

z_i ——单个离子所带电荷数

\sum ——溶液中各种离子的求和

离子氛半径代表中心离子静电场强度的作用范围,离子氛半径 $1/\kappa$ 值与溶液中各种离子的浓度和电荷有关。

对浓度小于 0.1 mol/L 的溶液,理论上推导出来的热力学量与实验数据一致,一般认为这是稀溶液的界线,显然,天然淡水属于稀溶液的范畴。

在含盐量为 35‰ 的海水中,每千克含有 6.75×10^{23} 个离子,相当于在半径为 0.7 nm 的球形范围内存在一个离子。将其与图 1-13 所示的中心离子周围 B 区域外缘的半径 0.6 nm 相比可以看出,在海水中,只有 1/3 的水分子具有普通水的结构。

如果水溶液的浓度达到 1 mol/L 以上,则各个离子 B 区域的水将重合,也就是说,这种状态的水溶液其实已经接近熔融盐了。

在 0.1 ~ 1 mol/L 的中等浓度溶液中,离子间的相互作用变大。贝耶伦(N. Bjerrum)研究了在正负离子间有库仑力作用而生成离子对的情况。据计算结果,离子在溶液中的分布情况如图 1-17 所示。

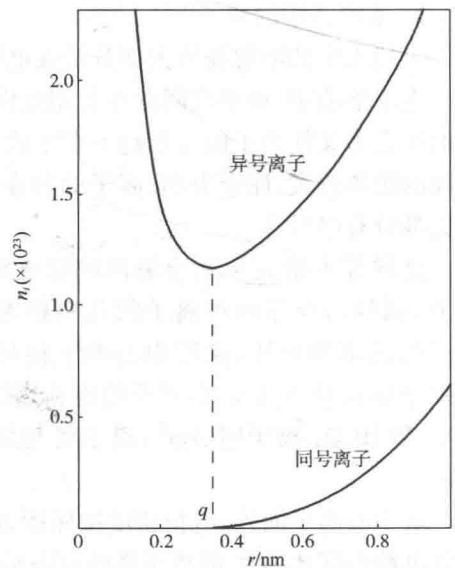


图 1-17 离子间的径向分布函数
1:1 电解质水溶液, 25℃

图 1-17 中,纵轴表示每千克溶液中某种离子的浓度,横轴为离子间距离。可见,同号离子随着距中心离子距离(r)的增加而增加。异号离子在径向分布上存在着极小值的区段,极小值区段距中心离子的距离(q)称为贝耶伦距离。贝耶伦认为,当 $r < q$ 时,异号离子与中心离子缔合形成离子对;而当 $r > q$ 时,不存在离子的缔合。

贝耶伦缔合理论仅考虑了正负离子间存在着静电力作用,实际上,离子之间还存在着距离的量子力学作用、离子与溶剂之间的相互作用、溶剂化范围的重合等。再有,中心离子与特定的配位体可生成络离子。因此,有人建议将溶液中由于配位体结合的称为络离子,将由于库仑力结合的称为离子对。

对电解质水溶液中的离子状态,近年来还存在着另一种认识,认为在水溶液中,食盐完全解离成 Na^+ 和 Cl^- ,不仅是由于“离子晶体”的影响,更主要的是受水是强极性溶剂的影响。而在弱极性溶剂中 Na^+ 与 Cl^- 也可以再缔合。

2. 离子的活度和强度

对于天然水这样的强电解质溶液,离子的运动必然会受到其周围离子氛中反号离子的吸引,对其运动产生牵制作用,使离子的活性降低,使化学反应相应有所减缓。表面看来,似是离子的数目减少了,即离子的浓度降低了,或者说,有一部分离子浓度在化学反应中不起作用了。此时如果用原来的溶液浓度进行化学计算,就会出现一定程度的偏差,为保证计算的精度,必须对溶液的离子浓度进行校正。校正后的浓度即成为离子的有效浓度,又称离子的活度。实际上溶液中的各分子也存在着相互作用,只是其相互作用的程度比离子要低。

离子或分子的活度即有效浓度,是真实浓度的函数,一般情况下要小于真实浓度,若用 a 表示活度,则活度 a 与浓度 c 只差一校正系数 f ,即:

$$a = f \cdot c \quad (1-16)$$

校正系数 f 称活度系数,代表有效浓度对真实浓度的比值,一般情况下小于 1,对于无限稀释的溶液,其活度将趋向于浓度:

$$\lim_{c \rightarrow 0} a = c \quad (1-17)$$

相应有:

$$\lim_{c \rightarrow 0} f = 1 \quad (1-18)$$

活度是离子的一种特性。同一种离子不论它们来自何种电解质,在相同条件下都有同一活度。

各种不同离子的活度并不完全一样,目前尚无法测定某一种离子的活度。实际测得的都是包括阳离子和阴离子的某种电解质的活动能力,称为该种电解质的平均离子活度,以 a_{\pm} 表示,而其阳离子活度为 a_+ 、阴离子活度 a_- 。于是对 1:1 价型电解质,如 NaCl 有:

$$a_{\pm} = \sqrt{(a_+)(a_-)} \quad (1-19)$$

同样可得平均离子活度系数为:

$$f_{\pm} = \sqrt{(f_+)(f_-)} \quad (1-20)$$

虽然没有方法直接测定每种离子的活度系数,但可以利用计算方法从平均活度系数近似地求得某些离子活度系数值。例如, K^+ 和 Cl^- 的电子层结构和离子半径十分相似,可