



中等职业教育国家规划教材  
全国中等职业教育教材审定委员会审定

# 环境水化学

● 魏振枢 主编



化学工业出版社  
教材出版中心

中等职业教育国家规划教材  
全国中等职业教育教材审定委员会审定

# 环境水化学

主编 魏振枢  
责任主审 陈家军  
审稿 许嘉琳 何孟常

(京)新登字 039 号

**图书在版编目(CIP)数据**

环境水化学/魏振枢主编 .—北京：化学工业出版社，  
2002.6

中等职业教育国家规划教材  
ISBN 7-5025-3878-X

I . 环… II . 魏… III . 环境化学：水化学-专业  
学校-教材 IV . X131.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 040383 号

---

中等职业教育国家规划教材  
全国中等职业教育教材审定委员会审定

**环境水化学**

主 编 魏振枢

责任主审 陈家军

审 稿 许嘉琳 何孟常

责任编辑：王文峡

责任校对：李 林

封面设计：潘 峰

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话：(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 13 字数 312 千字

2002 年 7 月第 1 版 2002 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3878-X/G·1032

定 价：16.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

## 中等职业教育国家规划教材出版说明

为了贯彻《中共中央国务院关于深化教育改革全面推进素质教育的决定》精神，落实《面向 21 世纪教育振兴行动计划》中提出的职业教育课程改革和教材建设规划，根据教育部关于《中等职业教育国家规划教材申报、立项及管理意见》(教职成〔2001〕1 号)的精神，我们组织力量对实现中等职业教育培养目标和保证基本教学规格起保障作用的德育课程、文化基础课程、专业技术基础课程和 80 个重点建设专业主干课程的教材进行了规划和编写，从 2001 年秋季开学起，国家规划教材将陆续提供给各类中等职业学校选用。

国家规划教材是根据教育部最新颁布的德育课程、文化基础课程、专业技术基础课程和 80 个重点建设专业主干课程的教学大纲（课程教学基本要求）编写，并经全国中等职业教育教材审定委员会审定。新教材全面贯彻素质教育思想，从社会发展对高素质劳动者和中初级专门人才需要的实际出发，注重对学生的创新精神和实践能力的培养。新教材在理论体系、组织结构和阐述方法等方面均作了一些新的尝试。新教材实行一纲多本，努力为教材选用提供比较和选择，满足不同学制、不同专业和不同办学条件的教学需要。

希望各地、各部门积极推广和选用国家规划教材，并在使用过程中，注意总结经验，及时提出修改意见和建议，使之不断完善和提高。

教育部职业教育与成人教育司

2001 年 10 月

## 前　　言

经济的发展离不开良好的社会环境和自然环境。经济要想持续稳定的发展，不仅依赖于科学技术的进步，同时还取决于环境资源的支撑能力的大小。水资源是最宝贵的环境资源之一，人类的生活和工农业的生产都离不开水。目前地球上可供人类利用的淡水十分有限，同时水资源的污染又日趋严重，使水质恶化现象加剧。

环境水化学是应用化学基础理论和基本研究方法，探讨天然水环境（江、河、湖、海）中的水体化学组成、分布变化、各化学物质的迁移转化等诸过程，以及其水文、生物、气象和地质等诸环境条件之间关系的一门交叉学科。随着环境科学的发展，人们对环境水化学这个领域越来越重视，随着研究工作的深入，环境水化学正在形成自己独特的理论体系和研究方法。

根据教育部教职成〔2001〕1号文件精神，依据《环境保护与监测专业指导性教学计划》的要求组织有关人员编写本书。本书是以水体为研究对象，从化学的角度研究与环境的关系（环境对水体的污染与影响）。本书主要内容有天然水的基本性质、化学成分和重要的表示方法；水体中的各种化学平衡，各种水体中主要化学成分的形成与特征；水环境污染和主要重金属、有机污染物在水体中的迁移转化规律；环境水化学的研究方法和实践环节研究课题。本书力求内容新颖全面、通俗易懂，应用性强，为培养合格的环境保护与监测的技术人员提供帮助。

参加本书编著工作的人员有魏振枢（练习与实训题目、附录、第4章部分）、许文俭（第1章部分）、李灵芝（第1章部分、第2章、第3章）、程西欣（第4章部分）、高国卿（第4章部分）、张欣（第5章）、程薇（第6章）、周晓莉（第7章、第8章）。全书由魏振枢统稿审阅并最后定稿。在本书编写过程中，参考了大量有关专著和资料（见书后参考文献），在此谨向这些著作者表示崇高的敬意和感谢。同时也得到了高建炳、李靖婧、管延泉、高孟霞、刘秉涛、邵坚、周宏斌、高广颖、姚虹、岳福兴等的大力协助并参加了部分写作工作，丰连海和张蕾为图表的绘制作了艰苦的工作，孔昭宁和魏蕾为本书的编写工作提供了便利条件。化工出版社的王文峩编辑为本书的顺利完成进行了具体的指导，在此一并表示谢意。

化工出版社组织人员（专家）对本书进行了审定，由徐忠娟和李党生担任主审，参加审稿工作的还有许宁、杨永杰、李耀中、李弘、李广超等。

由于编著者水平和能力所限，加之时间过于仓促，书中可能存在不少缺点和错误，恳请读者批评指正。

编者  
2002年2月

## 内 容 提 要

本书主要内容有天然水的基本性质、化学成分和重要的表示方法；水体中的化学平衡，各类水体中主要化学成分的形成与特征；水环境污染和主要重金属、有机污染物在水体中的迁移、降解和转化规律；环境水化学的研究方法和实践环节研究课题。本书内容新颖全面、通俗易懂，适用性较强。

本书可以作为中等职业学校的教材或教学参考书，也可供高职高专相关专业和从事环境保护与监测工作的科研、工程技术和管理方面的人员使用和参考。

# 目 录

绪论.....	1
<b>1. 水化学基础知识 .....</b>	<b>4</b>
学习指南.....	4
1.1 水的分子结构 .....	4
1.1.1 水的分子结构特征和特异性质 .....	4
[知识窗] 水爬高的本领.....	6
[知识窗] 水组成的发现史.....	7
1.1.2 水的同位素组成 .....	8
[知识窗] 海水——新能源原料的源泉.....	9
1.1.3 水的环境效应 .....	9
1.2 水体中的化学平衡.....	11
1.2.1 化学反应速率.....	11
1.2.2 化学平衡.....	13
1.2.3 气体在水中的溶解平衡.....	20
1.2.4 天然水体中的溶解-沉淀平衡 .....	21
1.2.5 酸碱平衡.....	28
[知识窗] 什么是 pH? 为什么规定 pH 小于 5.6 为酸雨? .....	33
1.2.6 氧化还原平衡.....	40
1.2.7 配位平衡.....	53
1.2.8 吸附作用.....	57
本章小结 .....	61
练习与实训 .....	61
<b>2. 天然水的化学成分 .....</b>	<b>63</b>
学习指南 .....	63
2.1 天然水成分的一般组成.....	63
[知识窗] 关于水的知识 .....	64
2.1.1 天然水的组成成分.....	65
2.1.2 天然水的化学成分.....	66
2.2 天然水的化学特征.....	71
2.2.1 大气降水的成分特征 .....	71
2.2.2 海水的成分特征 .....	72
[知识窗] 赤潮之谜 .....	73
2.2.3 河水的成分特征 .....	74
2.2.4 湖泊和水库水的成分特征 .....	75
2.2.5 地下水的成分特征 .....	76

2.3 天然水化学成分的综合指标、分类及表示方法	77
2.3.1 天然水化学成分的综合指标	77
2.3.2 天然水化学成分分类	82
2.3.3 天然水化学成分表示方法	84
本章小结	85
练习与实训	85
<b>3. 天然水化学成分的形成与特征</b>	<b>87</b>
学习指南	87
3.1 天然水的矿化途径及主要离子累积规律	87
3.1.1 天然水的矿化途径	87
3.1.2 天然水中主要离子成分累积的基本规律	88
[知识窗] 奇妙的钟乳石和石笋	90
[知识窗] 饮用水并非越纯越好	92
3.2 地表水化学成分的形成机理	92
3.2.1 河水化学成分的形成与分带特征	92
3.2.2 湖水化学成分的形成与变化特征	94
3.2.3 海水溶质成分的形成过程	95
[知识窗] 中国，也是个海洋大国	97
3.3 地下水化学成分的形成	97
3.3.1 地下水化学成分的形成与特征	97
3.3.2 地下热水化学成分的形成与特征	100
本章小结	101
练习与实训	101
<b>4. 水环境的污染</b>	<b>102</b>
学习指南	102
4.1 水环境污染的形成原因	102
4.1.1 水环境污染的基本概念	102
[知识窗] DDT 在湖水中的富集实例	104
[知识窗] 人体也是个污染源	105
4.1.2 水污染的方式及污染途径	105
4.2 典型水污染的特征	108
4.2.1 病原微生物污染	108
[知识窗] 古罗马瘟疫为何如此猖獗	109
4.2.2 需氧有机物污染	109
4.2.3 富营养化污染	111
[知识窗] 触目惊心的赤潮中毒事件	112
4.2.4 感官性污染物（含恶臭污染）	113
4.2.5 酸、碱、盐污染	113
4.2.6 硬度的变化	114
4.2.7 毒污染	114

[知识窗] 关于镉的污染问题	115
4.2.8 油污染	117
[知识窗] 谁是海湾战争的赢家?	118
4.2.9 放射性污染物	118
4.2.10 地面径流污染	119
4.2.11 固体污染物	119
4.2.12 热污染	119
4.2.13 酸雨	120
[知识窗] 首创“酸雨”一词的 R.A. 史密斯	121
本章小结	122
练习与实训	122
<b>5. 重金属污染物在水环境中的迁移转化规律</b>	125
学习指南	125
5.1 重金属化合物的沉淀-溶解作用	125
5.1.1 氢氧化物沉淀-溶解作用	125
5.1.2 硫化物沉淀-溶解作用	126
5.1.3 碳酸盐的沉淀-溶解作用	127
5.2 重金属离子的水解作用	127
5.2.1 金属离子的分级水解	127
5.2.2 常见重金属离子的水解特征	127
5.2.3 氢氧化物沉淀生成与羟基配离子生成	129
5.3 水环境中配位体对重金属的配合作用	129
5.3.1 无机配离子对重金属离子的配合作用	129
5.3.2 有机配体对重金属离子的配合作用	129
5.4 水环境中胶体对金属离子的吸附作用	130
5.4.1 水环境中胶体的种类	130
5.4.2 胶体吸附作用对金属离子浓度的影响	130
5.5 几种有毒重金属污染物在水体中的行为	131
5.5.1 汞(Hg)	131
[知识窗] 汞与水俣病	134
5.5.2 铬(Cr)	134
5.5.3 镉(Cd)	135
5.5.4 铅(Pb)	136
5.5.5 砷(As)	138
[知识窗] 拿破仑死亡之谜	140
本章小结	141
练习与实训	141
<b>6. 有机物在水环境中的降解和迁移转化</b>	143
学习指南	143
6.1 概述	143

6.1.1 有机物在水环境中的主要迁移转化过程	143
6.1.2 有机物氧化性质的分类	146
[知识窗] 美国洛夫运河事件	147
6.2 河流中需氧有机物的自净作用	147
6.2.1 水体自净作用的分类	147
6.2.2 水体自净的场所	149
6.2.3 河流自净过程中需氧有机物的转归	149
[知识窗] 日本米糠油事件	150
6.3 典型有机物的生化降解过程	151
6.3.1 碳水化合物的降解	151
6.3.2 脂肪和油类的降解	152
6.3.3 蛋白质的降解	153
6.4 持久性有机物与有毒污染物及其迁移变化	154
6.4.1 芳烃类污染物的迁移变化	154
6.4.2 酚类污染物的迁移变化	155
[知识窗] 酚污染实例	156
6.4.3 合成洗涤剂污染物的迁移变化	157
6.4.4 有机农药污染物的迁移变化	157
本章小结	159
练习与实训	159
<b>7. 环境水化学的研究方法</b>	160
学习指南	160
7.1 环境水化学野外现场调查	160
7.1.1 水样采样点的布置原则	161
[知识窗] 流水为什么不腐?	163
7.1.2 水样的采集与保存	164
[知识窗] 中国长江洪水	168
7.2 环境水化学研究中的实验室方法	168
7.2.1 化学分析原则	168
7.2.2 实验模拟的意义与设计	170
[知识窗] 世界水日	171
7.2.3 同位素示踪技术在实验模拟中的应用	171
本章小结	172
练习与实训	172
<b>8. 实践性教学环节研究课题</b>	174
学习指南	174
8.1 碳酸种类与 pH 关系测定实验	174
8.1.1 碳酸在水中的存在形式分析	174
8.1.2 天然水中的碱度及其组成	174
8.1.3 碱度的测定及其表示方法	175

[知识窗] 废干电池为什么会引起死亡悲剧?	177
8.2 环境水化学研究中的实验模拟	178
8.2.1 实验的目的及实验装置	178
8.2.2 实验程序的编排	178
8.2.3 实验结果和结论的推断	178
8.3 水化学成分的表示方法(图示法)	179
8.3.1 天然水化学成分的调查	179
8.3.2 天然水化学成分的表示方法	179
[知识窗] 世界环境日	180
8.4 简化野外水质半微量分析	181
8.4.1 简化的野外测定操作	181
8.4.2 水样的过滤方法	183
8.4.3 野外水质半微量分析中总硬度的操作流程	183
本章小结	184
练习与实训	184
<b>附录</b>	187
附录 1 地表水环境质量标准(GHJB 1—1999)	187
附录 2 地下水质量标准(GB/T 14848—93)	189
附录 3 海水水质标准(GB 3097—1997)	191
附录 4 生活饮用水卫生标准(GB 5749—85)	192
附录 5 污水综合排放标准(GB 8978—1996)	193
<b>参考文献</b>	195

## 绪 论

在科学技术日益进步的今天，人类世界面临着五大问题，即人口爆炸、粮食不足、资源枯竭、能源不足和环境污染。以上的五个问题基本上都涉及环境问题。从广义上说，环境问题是一种世界性的生态危机，主要表现在七个方面：一是全球气候正在变暖；海平面上升，二氧化碳等气体的大量聚集，使地球表面出现温室效应，气候异常，旱涝灾害次数增加，森林草原火灾增多；二是土地过分损失，人均耕地不断下降；三是人均资源日益减少；四是供水不足，各国专家普遍认为，不久的将来淡水不足将成为经济发展和粮食生产的制约因素；五是大气臭氧层的损耗，将构成潜在的环境危机，影响水生态系统，最终还将对人类健康造成重大危害；六是生物物种加速灭绝，动植物资源急剧减少；七是人口迅速增长，给生态环境造成与日俱增的压力。

自然环境是人类赖以生存和从事生产等各种社会活动的基本条件。水是生命的源泉，是工业的血液，是城市的命脉，作为人类生存不可缺少的物质条件，它是任何其他东西不可取代的。但是水资源又是有限的，它绝非像过去人们所说的“取之不尽、用之不竭”，而是已出现了水荒的危机。随着人口的剧增，工农业生产速度的加快，对水的需求量越来越大，而另一方面水质的污染却又日益加剧，使得水的问题成了一件举足轻重的大事。为了唤醒人们提高水患意识，1993年1月18日，第47届联合国大会根据联合国环境与发展大会在《21世纪行动议程》中所提出的建议通过决议，确定每年3月22日为“世界水日”，要求世界各国根据各自的国情开展相应的活动，以提高公众的水资源开发与保护意识。其目的是使全世界都关心并解决淡水资源短缺日益严重的问题。随着全球都市化的发展，到本世纪末，世界人口大约有一半会住在城市，城市的发展带来了经济的繁荣，与此同时也带来了缺水的危机。可以想象，在一个人口集中的大城市，如果它周围的淡水资源是有限的，一旦人口的增长和经济的发展超过一定限度，就会出现供水的危机。到本世纪末，人类需要消耗掉将近一半的地表流水，几乎所有的大城市都将面临缺水的危机，这个问题在发展中国家会更加严重。因为到那时人口将超过千万的特大城市多在发展中国家。

我们人类居住的地球表面，约71%被海洋覆盖，淡水却只有地球总水量的2.59%左右。而可利用的淡水资源不到淡水总量的1%，就是这不到1%少得可怜的淡水还受到人类对它的污染。

联合国粮农组织1995年的调查表明，全世界目前淡水用量为 $4.13 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，农业和工业用水分别占世界用水总量的70%和25%。据专家测算，因人口增长，本世纪末全球淡水使用量将增至 $7 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ，人均水资源拥有量将减少24%，年人均可供水量将由目前的 $3000 \text{ m}^3$ 降至 $2280 \text{ m}^3$ 。

缺水问题日益严峻的人为因素有三个。第一是水的浪费，我国水量的85%是用于农业灌溉，但有效利用率只有25%~40%。城市中浪费水的现象更是司空见惯，目前世界先进国家工业用水重复利用率已达70%以上，而我国为20%~30%，仅相当于日本20世纪60年代和美国50年代的水平。加之发展中国家因资金缺乏导致市政设施陈旧落后，也有近一半的水白白漏掉。第二是水的污染，20世纪70年代初全国日排放污水量为 $3 \times 10^{10} \text{ kg}$ ~ $4 \times 10^{10} \text{ kg}$ 。

$10^{10}$ kg，1980年日排放污水量达 $7.5 \times 10^{10}$ kg，进入20世纪90年代，全国日排放废、污水已经超过 $1 \times 10^{11}$ kg，其中80%以上未经任何处理直接排入水域，使河流、湖泊、水库遭受了不同程度的污染。经过对532条河流的监测，有436条河流受到不同程度的污染。中国七大江河流经的15个主要大城市河段中，有13个河段的水质污染严重。第三是过量开采地下水。许多城市在发展中过度抽取地下水，造成地下水位下降，水源枯竭、井泉干枯，地面下沉的严重后果。

根据水文地质学家关于一个国家如果平均每人每年供水不足 $1000\text{m}^3$ 即为缺水国家的标准，目前世界上有80个国家（约20多亿人口）正面临淡水资源不足。我国也是一个干旱缺水严重的国家，虽然水资源拥有量居世界第六位。但人均却只相当于世界人均的 $1/4$ 。据最新对149个国家和地区的统计。中国人均水资源量仅排在第109位，中国已被列为全世界13个人均水资源贫乏国家之一。由于中国降水在时空上分布不均，全国有18个省、直辖市、自治区人均占有的水量低于全国平均水平，其中北方有9个省（直辖市、自治区）低于 $500\text{m}^3$ 。目前全国600多座城市中，有300多座城市缺水，其中严重缺水的有108个。

我国水资源总量为 $2.81 \times 10^{12}\text{m}^3$ ，根据1997年人口、耕地计算，人均水资源量只有 $2200\text{m}^3$ 。仅相当于世界人均占有量的四分之一。到2030年，我国亩均水资源 $1900\text{m}^3$ ，相当于世界亩均占有量的五分之四。但是，这后面隐藏的严峻事实是我国水土资源分布高度不均，也就是南方水多地少，北方水少地多。据统计，我国水资源有80%以上分布在长江流域及其以南地区，而该地区的人口占全国的53.5%，耕地占35.2%。在长江流域以北广大地区，人口占全国的44.4%，耕地占全国的59.2%，水资源仅占全国的14.7%。水土资源不均最严重的地区是黄河、淮河、海河三河流域，这里耕地占全国的39.4%，人口占全国的34.7%，而水资源仅占全国的7.7%。

从目前全国水环境状况看，水污染尚未得到有效的控制。七大水系、主要湖泊、近岸海域及部分地区地下水的污染依然严重。重点流域的氨氮、生化需氧量、高锰酸盐指数和挥发酚等有机污染突出；湖泊以富营养化为特征，总磷、总氮、化学需氧量和高锰酸盐指数等污染指标居高不下；近岸海域的无机氮、活性磷酸盐和重金属仍呈加剧之势。流经城市的河流水质90%不符合饮用水水源标准；75%的湖泊水域富营养化；城市地下水50%以上受到严重污染。“三河三湖”（即黄河、淮河、海河和太湖，巢湖、滇池）的治理仅仅是拉开了我国水污染防治的序幕。黄河和长江的污染问题也已经到了非治理不可的程度。1999年，在黄河流域的114个重点监测断面上，按照我国地表水环境质量标准（见附录1），V类和劣V类水体分别为70%和56.2%，黄河主要支流的污染更为严重。目前，黄河水量少，自净能力弱，水环境处于危机之中。在西部大开发中，黄河流域的经济发展将进入较快增长时期。黄河水污染必然使领域水资源短缺进一步加剧。长江上游沿岸地区经济社会的快速发展和城市化进程的加快，使这一地区的污染物排放量迅速增加，污染随之加重，特别是三峡库区及其上游的水质日益恶化。如果不采取有效措施，预计到2010年，长江上游重点地区废水排放量将以年均4.1%的速度增长；沿江城镇生活垃圾入江量，将由1995年的约 $2 \times 10^9\text{kg}$ 增加到2010年的 $4.67 \times 10^9\text{kg}$ ；三峡库区的水体自净能力将大幅度下降。2009年三峡库区建成蓄水后，库区将从一个流速快、流量大的河流，变成一个流速缓、滞留时间长、回水面积大的人工湖。水体稀释自净能力下降，水污染必然加重。根据预测，三峡工程建成后，湖区上游岸边污染带主要污染物浓度将比建坝前增加2~10倍，成为严重污染的水体。这些情况表明，对我国水环境面临的严峻形势不可掉以轻心。特别是全国淡水湖泊从20世纪90年代

开始出现污染加重趋势，而且目前仍未得到有效控制；20世纪80年代以来，近海赤潮频次逐年增加。因此，未来我国水污染发展趋势还有待于进一步研究。

在经历了不少惨痛的教训后，中国政府于1994年3月制定了《中国21世纪议程》，其中把水资源保护和可持续开发利用放在重要地位，并准备实施南水北调工程，使有限的水资源被充分利用，使中国有限水资源能更好地为中国社会经济的发展、人民生活水平的提高和环境的改善提供服务。

中国政府历来十分重视水污染其治理工作，1988年以来，《中华人民共和国水法》等一系列的法律、法规的颁布实施，使中国水资源的开发、利用、保护、管理纳入了法制轨道。1993年以后，取水许可制度已在全国范围内得到基本实施，截止到1995年底，全国近90%的取水户已进行了取水登记，并领取了法定的许可证，使乱开滥采水资源和破坏水环境的现象得到了有效的控制，而且促进了计划用水和节约用水，使中国每年平均以1%的供水增长率维持了1.4%的人口增长和8%~9%的经济增长。

由于天然水体在以降水、地表水、地下水及海水等形态进行循环的过程中，经受到人为的和自然过程的诸多因素的作用，水质将会发生各种各样的变化，会有许多溶解的或不溶解的物质进入水体中。因此，环境水化学是从化学变化的角度，研究和描述水环境中各种物质之间相互作用的科学，涉及各类化学平衡。是应用化学的基础理论和基本研究方法，探讨天然水环境（江、河、湖、海）中的水体化学组成、分布变化及化学和生物物质的迁移转化等诸过程，以及其水文、生物、气象和地质等诸环境条件之间关系的一门交叉学科，并正在形成它自己独特的理论体系和研究方法。环境水化学还是一门重要的基础课程，将对许多学科领域的研究和开发起到重要的作用，例如天然水的地球化学、水污染化学、给排水工程、水处理工程、水产养殖、水资源的保护利用与开发、水利工程和水土保持、给排水工程、海洋科学与工程、腐蚀与防腐科学以及水质分析与水环境监测等。学好环境水化学基础知识，对于今后更好地掌握更多的知识将会起到重要的作用。

环境问题是复杂的，保护环境的任务也是艰巨的，我国的环境保护的奋斗目标也已十分明确。我们必须加强宣传，加强法制管理，提高全民族的环境意识，加强对废水的监测评价和综合治理。确定我们的环境保护主攻方向和规划，为把我国建设成为环境优美、山清水秀、鸟语花香、人人身心健康的人间天堂而努力。

# 1. 水化学基础知识

 学习指南 在基本化学知识的基础上，进一步掌握水的分子结构，理解水的特异性质和同位素的组成。学习化学平衡定律、活度和活度系数，了解焓、自由能与化学反应的关系，气体在水中的溶解平衡，天然水的溶解-沉淀平衡。

学习水化学中的溶解平衡、酸碱平衡、氧化还原平衡、配位平衡和吸附作用。

重点内容是化学平衡的基本原理、水体中的碳酸盐平衡、吸附等温方程式的应用。难点是焓和自由能的意义和应用。

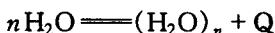
## 1.1 水的分子结构

### 1.1.1 水的分子结构特征和特异性质

#### 1.1.1.1 水的分子结构特征

水是地球上最常见的物质。水与一般液体物质相比，其物理化学性质在很多方面不符合常规而有其特性，也正是有了这些特性，才使它在自然界中发挥出各种巨大的作用。人类生活的环境能发展到今天的状况，是与地球上存在数量巨大、性质独特的水直接有关。

水是氧的氢化物，具有 V 字形结构的极性分子，水分子的结构见图 1-1。分子间存在氢键（图 1-2），并且有多分子间的缔合反应：



所以，在液态水中除有简单  $\text{H}_2\text{O}$  分子外，还存在  $(\text{H}_2\text{O})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 、 $(\text{H}_2\text{O})_4$  等缔合分子。见图 1-3。由于这种缔合使它的许多性质与其同族、同周期相应元素的氢化物相比，均有独特之处。

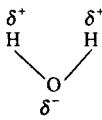


图 1-1 水分子的结构

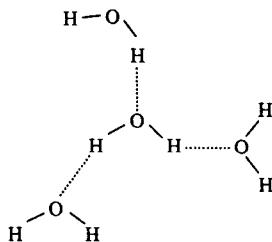


图 1-2 水分子中的氢键

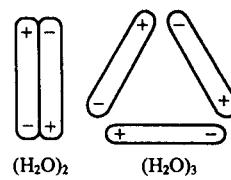


图 1-3 水分子的缔合

#### 1.1.1.2 水的特异性质

(1) 具有相对较高的熔点和沸点 从表 1-1 列出的水与其同族化合物  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$  和  $\text{H}_2\text{Te}$  的各种特性参数的比较可以看出（见图 1-4，图 1-5），对于  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$  和  $\text{H}_2\text{Te}$  来说，各种特性参数均呈现单一性有规律的变化。若按照这种变化规律推算，水应具有如表中第一行 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 所列的数值。即水呈液态时的温度范围应该是  $-100 \sim -80^\circ\text{C}$ 。换句话说，地表温度条件下的水应该完全以气态存在，事实上，水主要呈液态存在。正是因为水具有相对

较高的熔点和沸点，使水在自然环境系统中起着不可估量的作用。

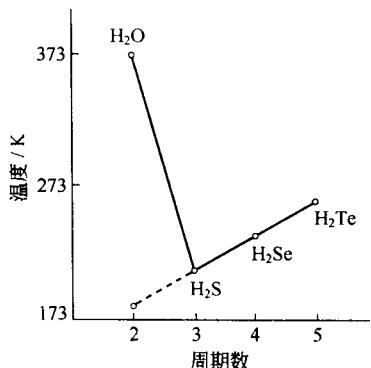


图 1-4 第 VI 主族元素氢化物的熔点比较图

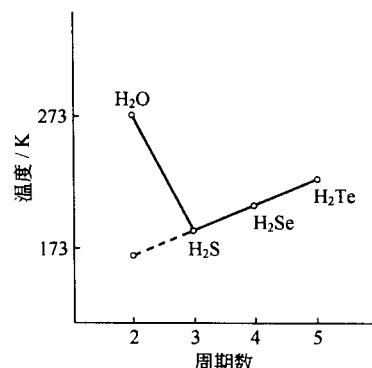


图 1-5 第 VI 主族元素氢化物的沸点比较图

表 1-1 水与周期表中第 VI 主族元素氢化物特性比较

化 合 物	相对分子质量	熔点/K <sup>②</sup>	熔解热/(kJ/mol)	沸点/K <sup>②</sup>	蒸发热/(kJ/mol)
$H_2O$	18	273	6.02	373	40.67
$(H_2O)^{\oplus}$	18	(173)	(2.09)	(193)	(12.55)
$H_2S$	34	187.5	2.38	212.7	18.66
$H_2Se$	81	207.3	2.51	231.7	19.33
$H_2Te$	130	222	4.18	270.8	23.22

① 按照  $H_2O$  在第 VI 主族元素氢化物中单一倾向的变化规律推算的数据。

② K 为热力学温度，与摄氏温度的关系为  $1K = 1^{\circ}C + 273.15$ 。

(2) 体积随温度变化情况异常 水的体积随温度的改变并不遵循“热胀冷缩”的普遍规律。水的密度在  $4^{\circ}C$  时为最大值（见图 1-6）。当水结冰时，由于氢键的缔合作用，体积膨胀而变轻，浮在水面上，这一特征对于水下生物的生存有重大作用。例如在严冬季节，水体表面冰雪封冻， $4^{\circ}C$  的水密度最大而沉降到底部，在夏季被太阳辐射能加热的水因密度低而存在于水体表面，在春秋季节，随着夜晚表面水温的降低，密度变大，而沉于底部，迫使下部的水上升，形成上下垂直混合。这种过程使得溶解在水中的  $O_2$ 、 $CO_2$  及其他营养物得以在整个水域均匀分布，这就为水生物在严冬冰盖的深水层提供了生存条件，所以不论在世界什么地区，海洋以下约 1km 处的水温大体都稳定在  $0 \sim 4^{\circ}C$  之间。

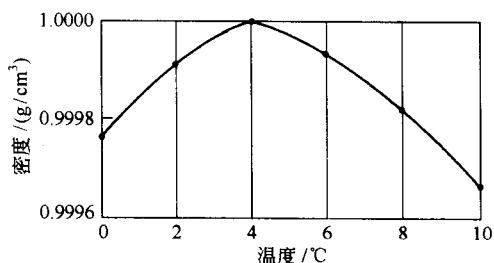


图 1-6 水的密度与温度的关系图

(3) 热容量最大 在所有的液体和固体物质中，水具有最大的热容量。如水的生成热 ( $-285.83\text{ kJ/mol}$ )，汽化热 ( $40.67\text{ kJ/mol}$ )，熔化热 ( $6.02\text{ kJ/mol}$ )，摩尔热容 ( $20^{\circ}C$  时为  $75.2\text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ) 均很大，沸点高达  $100^{\circ}C$ ，故热稳定性大，在  $2000\text{ K}$  的高温下仅解离 0.588%。其他非金属元素的氢化物常温常压下多为气体状态。而  $H_2O$  呈液态。这对于维持地表温度不发生很大的涨落起着极为重要的作用。像海洋湖泊等大型的水体，白天吸收太阳能而贮存于水体中，夜晚温度降低后通过水分的缓慢蒸发而将储存的热量释放到大气中，所

以地球就不像被岩石覆盖的月球表面那样存在着由 $-150\sim120^{\circ}\text{C}$ 巨大温差的变化。我国吐鲁番盆地的大陆性气候非常典型，夏季白天酷热如焚，温度高达 $47.8^{\circ}\text{C}$ ，可在日色西沉之后，降温异常显著，可以冷到 $0^{\circ}\text{C}$ 以下。“早穿皮袄午穿纱，围着火炉吃西瓜”便是一个生动的写照。植物体内体温的调节是靠蒸腾作用来实现的，若没有蒸腾作用，叶子所吸收的太阳光能量，一分钟内即可使植株体内温度迅速上升 $30^{\circ}\text{C}$ ，眨眼之间就可以把植物“煮熟”。基于类似的道理，大多数的热血动物的体温只在一个很窄的范围内变化，一般是维持在 $35\sim38^{\circ}\text{C}$ 起落幅度内。因为新陈代谢化学作用所产生的热量传给血液中的水以后，迅速分布遍体。而在温度上升之前，就为透过皮肤毛孔的汗水蒸发所消除。因此水能很好地起到调节气温和体温的作用。

(4) 溶解和反应能力较强 被称做“通用溶剂”的水具有极强的溶解能力，所以，能不同程度地溶解各种物质，当然其中也包括大量的污染物质。自然界没有纯净的水，除经特制难以得到纯水。溶解于水中的各种物质，不但它们之间会相互作用，而且与水也会发生各种反应。例如离子型化合物溶于水时，由于带电离子的水化作用，使晶体中的离子易于转入水中，水中的正负离子由于外面的水化层而阻止了相互的吸引，难以互相集结形成晶胞，所以在一般情况下，只要能溶解于水中的离子型化合物，均呈离子状态存在，从而使水成为一个复杂的体系。这也正是环境水化学的研究内容之一。

(5) 具有很大的表面张力 水的表面张力( $20^{\circ}\text{C}$ 时为 $72.75\times10^{-3}\text{N/m}$ ) (表面张力是垂直地通过液体表面任一单位长度并沿着与液面相切的方向的收缩表面的力) 仅次于汞，因此水有明显的毛细、润湿和吸附等作用，使水能在土壤微粒间的小空隙中长期存留(也与大的蒸发热有关)，土壤靠此作用可以保持水分。通过根细胞壁输送大量水分和营养素。为进行光合作用，植物的叶子和叶绿素体要和空气接触，以吸收 $\text{CO}_2$ 并释放出 $\text{O}_2$ 。水反常大的蒸发热，对于吸收一定量的太阳能而言，可使水的蒸发量减至最低，不会使植物因吸收太阳能而将液体蒸发殆尽。



## 水爬高的本领

水往低处流是人们常见的自然现象，这符合自然界能量最低原理——任何物体总是在千方百计使自己占据一个最低的位置，以求处在最稳定的地位。

然而，水可以往高处走，也许有人会说，水泵的作用能够使之这样。而帮助水爬高的第一个原因是大气，或者准确地说是大气压的作用。我们知道，在海平面上， $0^{\circ}\text{C}$ 时的 $0.76\text{m}$ 竖直水银柱的压强叫一个标准大气压，即 $101.3\text{kPa}$ 。如果水管外承受的是一个大气压，管内抽成真空，大气压可以帮助水在管内爬行 $10.336\text{m}$ 的高度。但由于无法绝对真空，一般水柱上升高处不会超过 $8\sim9\text{m}$ 。

其实，水本身的爬高本领是异常突出的。它可以不需要任何人或机械的帮助，登上悬崖陡壁，爬上参天古木的树冠。自然高度的限制也不复存在。比如，一株高大的树木，每天通过叶子蒸腾成千上万升水，植物体内产生负压，使下面的水源源不断地爬上树顶端。只要你留神观察，这类现象是屡见不鲜的。例如，我们在洗脸之前，漫不经心地将一块毛巾扔到盛水的脸盆中，刚巧一头栽倒水里，一头挂在脸盆口上，只要过少许时间，便能看到水越过了脸盆高壁的边缘，从毛巾上一滴一滴地跌落下来。

我们可以做这样一个实验，在一个盛水器皿中，插入一个孔径如绣花针头大小的玻璃管