

● 水环境化学

陈静生 主编

高等教育出版社

X13



高等学校教学用书

水环境化学

陈静生主编

陈静生 陶澍 邓宝山

金相灿 季维 唐飞 合编

● 高等教育出版社

X17
C44

287591

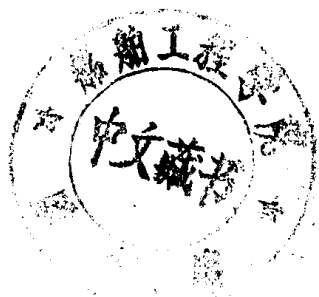
高等学校教学用书

水环境化学

陈静生 主编

陈静生 陶 澍 邓宝山

金相灿 李 维 唐 飞 合编



高等教育出版社

内 容 提 要

本书较全面系统地阐述了天然水化学成分的形成、分布及其与环境条件的联系；阐述了各类主要污染物在水环境中的迁移转化机理。各部分内容反映了环境科学所具有的多学科性特点，在讨论水环境化学问题时将地学与化学有机地结合起来，具有鲜明的地学特色。全书以阐明基本原理为主，注意反映当前国际上研究的进展，注意结合我国实际和介绍国内学者的研究成果。

本书可作为高等院校与环境科学（包括环境工程）有关的各专业高年级学生或研究生的教材或参考书，也可供从事环境科学研究工作的专业人员参考。

DW06/32-09

高等学校教学用书

水 环 境 化 学

陈静生 主编

陈静生 陶 澍 邓宝山 合编
金相灿 季 维 唐 飞

*

高等教育出版社出版

新华书店重庆发行所发行

重庆印制一厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张19.5 字数 460 000

1987年9月第1版 1987年9月第1次印刷

印数0 001—1 560

ISBN 7-04-000220-5/K·12

书号 12010·082 定价 3.25 元

前 言

水环境化学，是环境科学的分支学科——环境化学的次一级分支学科，是一门新兴的正在发展中的学科，人们尚未来得及对它的对象、任务、研究范围等作出确切的规定。其实，晚一点作出这样的规定可能是好事，而不是坏事。因为环境科学，包括其下属的各级分支学科，涉及内容均较广，学科交叉性很强，人们对它的理解不能不受到人们原先的专业知识范围、研究经验、兴趣及对环境问题的不同认识等因素的影响。正是这种不同的理解和认识，会促使不同学者从不同的角度，各有侧重地去研究问题，由此可能会大大丰富和充实这门新兴学科的内容。

化学家写作“水环境化学”必然会把重点放在说明影响天然水中化合物分布和循环的各种化学过程方面。如Werner Stumm与James J. Morgan所写的第二版“水化学”(Aquatic Chemistry, 1981,亦可译为水环境化学)一书，着重从基本化学原理方面阐述天然水中的各种化学平衡问题。

地学家(地球化学家)写作“水环境化学”必然会把较大的注意力放在阐述天然水(总水圈及各类水体)化学成分的形成过程及其与环境条件(地质、岩石、生物、土壤、气候、水文等)的联系方面。本人作为地学工作者写作这本书，必然会在本书中留下明显的地学痕迹。正如在本书的审稿会上，与会专家们所指出的，本书“反映了环境科学所具有的多学科特点。在讨论水环境化学问题时，将地学与化学有机地结合起来，因而具有鲜明的地学特色”。

本书的主体内容有二：一是以陆地水体为主要对象，讨论了天然水化学成分的形成、分布及其与环境条件的联系(简称天然水化学；第二章至第四章)，以使读者对与人类生活有密切关系的天然水环境的化学状况获得较全面的整体性的了解；二是讨论了各类主要污染物在水环境中的迁移转化规律，这是环境科学工作者较迫切地了解的问题(简称水污染化学；第五章至第九章)。但本书作为一本教学用书，尤其是作为高等学校环境科学类专业的教学用书，为使初学者获得较全面的知识，故以上述两部分为核心，向前和向后作了适当的延伸。如在第一章中首先介绍了作为分子的水的组成、结构和特性，和作为溶液的天然水的一般物理和化学性质；在第十章中概略地介绍了水环境化学的某些研究方法。

作为一本教材，本书以阐明有关问题的基本原理为主，注意吸收和反映国际上当前研究的进展，注意吸收和反映国内学者在有关问题上的研究成果。

本书的初稿是1983年夏完成的。在写作过程中得到中国科学院环境化学研究所刘静宜教授与汤鸿霄教授的帮助。汤鸿霄同志仔细地阅读了全稿，提出了许多宝贵意见。同年10月至次年1月在城乡建设环境保护部环境保护局委托北京大学环境科学中心举办的“全国环境保护科技骨干培训班”上，本书作为教材使用。其后，本书一直作为北京大学地理系“环境地球化学”课程的补充教材予以使用。本书的部分内容亦曾为吉林大学化学系“环境化学”课程老师在备课时参考使用。通过以上教学实践，收集和听取到对这本书的许多可贵意见。

1985年4月在北京召开了本书的审稿会。与会专家中山大学环科所唐永鑫教授、南开大学环境科学系戴树桂教授、南京大学地理系刘育民教授、吉林大学化学系岳贵春副教授、中科院环境化学所彭安研究员、中科院地理所章申研究员、清华大学环境工程系蒋展鹏副教授、北京师范大学环科所薛纪渝副教授与高等教育出版社张月娥同志等认真审阅全部书稿，根据国家教育委员会“关于编审高等学校理工科基础课和技术基础课教材的原则”的精神，对本书的题材选择、体系构思、内容安排、文字表述等各方面的问题提出了宝贵意见，特此致谢。

本书由北京大学陈静生主编，并写作了第一至第八章。第九章由陶澍、邓宝山编写，第十章由唐飞、金相灿、季维编写。

本书在写作和教学实践过程中得到北京大学地理系的领导和环境地学教研室的同事们和同学们的多方面的支持。中国科学院环境化学研究所汤鸿霄同志为本书的写作提供了丰富的素材。高等教育出版社汪安祥同志关心本书写作；张月娥、陈文同志为本书出版进行了认真细致的编辑加工；杨丽莉同志为本书清绘图表。在此对以上同志一并表示衷心谢意。

本书内容涉及领域广泛，由于编者水平所限，书中必然会有许多错误和不当之处，敬请广大读者批评指正。

最后，关于各种度量单位的应用，在本书中已尽可能使用了法定计量单位。但某些引证性历史资料（如按毫克当量百分数 $m \cdot e\%$ 划分水质类型等）改换后就不能反映原作者的意思，仍保留使用原单位，望读者注意。

编 者

1986年2月

目 录

第一章 从分子与溶液的角度看水与天然水

- 一、作为分子的水的组成、结构和特性 1
 - (一) 水的同位素组成 1
 - (二) 水的异常特性 5
 - (三) 水分子的结构 6
 - (四) 水的异常特性与结构的关系 8
- 二、作为溶液的天然水的某些物理和化学性质 8
 - (一) 天然水的依数性质 9
 - (二) 与输送现象有关的性质 10
 - (三) 电解质水溶液中的离子 12
 - (四) 离子活度和离子强度 14
 - (五) 天然水中物质的溶存状态 16

第二章 水圈的结构、溶质成分的形成及影响因素

- 一、水圈的结构 21
- 二、海洋水溶质成分的形成过程 24
 - (一) 海洋水原始溶质组成设想 24
 - (二) 决定海洋水现代溶质组成的机理 27
- 三、陆地水溶质成分的形成过程及影响因素 28
 - (一) 岩石的化学风化作用与陆地水溶质成分的形成 28
 - (二) 影响陆地水溶质成分的其他主要化学与物理过程 35
 - (三) 地质、地理条件对陆地水溶质成分的影响 40

第三章 天然水主要离子化学

- 一、天然水中的主要离子 45
 - (一) 硅(Si) 46
 - (二) 钙(Ca^{2+}) 47
 - (三) 镁(Mg^{2+}) 50
 - (四) 天然水的硬度 50

- (五) 钠(Na^+) 52
- (六) 钾(K^+) 53
- (七) 碳酸氢根(HCO_3^-)与碳酸根(CO_3^{2-}) 53
- (八) 氯(Cl^-) 55
- (九) 硫酸根(SO_4^{2-}) 56
- (十) 主要离子缔合体 57

二、天然水按主要离子总量和成分的分类

- (一) 天然水按离子总量(又称矿化度)的分类 59
- (二) 天然水按主要离子成分的分类 60

三、天然水中离子总量增长与水化学类型的关系及地理分布的规律性

- (一) 天然水中离子总量增长与水化学类型的关系 61
- (二) 水化学类型的地理区域分布规律 62

四、天然水的pH值、酸度及碱度

- (一) 天然水的pH值 63
- (二) 天然水的酸度与碱度 65

第四章 主要类型陆地水与大气降水化学

- 一、河水化学 67
 - (一) 河水化学特征概述 67
 - (二) 我国河流水化学特征 69
- 二、湖水化学 77
- 三、潜水(浅层地下水)化学 82
 - (一) 概述 82
 - (二) 我国潜水化学 85
 - (三) 我国华北城市地区潜水硬度升高的问题 86
- 四、大气降水化学 90
 - (一) 大气降水的化学成分 90
 - (二) 大气降水的酸度 92

(三) 酸雨化学过程	94
(四) 我国的酸雨问题	97
第五章 重金属在水环境中的迁移转化 (一)	99
一、重金属化合物的沉淀—溶解作用	100
(一) 氢氧化物	100
(二) 硫化物	101
(三) 碳酸盐	103
二、重金属离子的水解作用	105
(一) 基本概念	105
(二) 常见重金属的水解特征	107
(三) 氢氧化物沉淀生成与羟基络离子生成之间的关系	109
三、水环境中配位体对重金属的络合作用	111
(一) 概述	111
(二) 水环境中的无机配位体对重金属的络合作用	112
(三) 水环境中的有机配位体对重金属的络合作用	117
第六章 重金属在水环境中的迁移转化 (二)	129
四、水环境中的胶体对重金属离子的吸附作用	129
(一) 水环境中胶体的种类	129
(二) 吸附机理	134
(三) 吸附等温式	143
(四) 水体中的悬浮物和底泥对重金属离子的吸附作用	146
五、重金属在水环境中的氧化还原作用	148
(一) 环境物质的氧化态与还原态	149
(二) 自然环境的氧化还原电位	150
(三) 氧化还原条件对水环境中重金属迁移的影响	154
六、某些重金属的生物甲基化作用	160
(一) 汞的甲基化反应	160
(二) 影响无机汞甲基化的因素	161
(三) 汞的甲基化速率	162
(四) 甲基汞与二甲基汞之间的转化	162

(五) 其他重金属的甲基化问题	163
第七章 重金属水环境化学研究中几个较被关注的问题	165
一、水环境中重金属形态问题概述	165
二、水环境中溶解态金属的分布规则及研究意义	165
(一) 海水与淡水中金属形态分布的差别	167
(二) 水中溶解态金属形态对水生生物的毒性效应	167
(三) 水中溶解态金属形态与水生生物积累金属的关系	169
(四) 水中金属形态与水质标准的关系	169
三、水环境中颗粒态金属的分布规则及研究意义	170
(一) 概述	170
(二) 沉积物金属形态分布规则	172
(三) 沉积物中金属的形态与底栖生物浓集金属的关系	174
(四) 沉积物金属形态在研究水体污染历史中的应用	175
四、水体沉积物金属化学若干问题	176
(一) 在金属水环境化学研究中研究沉积物的重要性	176
(二) 水体沉积物金属的背景值	179
(三) 沉积物金属浓度测定值的校正问题	181
五、沉积物中金属的释放问题	189
(一) 盐水对沉积物的作用	189
(二) 氧化还原条件改变与金属释放	189
(三) 有机络合剂的使用与金属释放	191
第八章 耗氧有机物在水环境中的降解作用	192
一、概述	192
二、微生物在有机的生物化学氧化中的作用	195
(一) 生化反应中的细菌	195
(二) 生化反应中的酶	196
(三) 生化反应中的辅酶	197
三、有机物生物化学分解基本反应	199

四、有机物生化降解经路.....	200	(二) 持久性有机物的光化学降解.....	244
五、代表性耗氧有机物的生化降解过 程	205	(三) 持久性有机物生化降解的基本反应	248
(一) 碳水化合物的降解.....	206	(四) 持久性有机物的生化降解途径.....	253
(二) 脂肪和油类的降解.....	207	(五) 持久性有机物的生化降解速度.....	257
(三) 蛋白质的降解.....	208		
第九章 持久性有机物在水环境中的迁 移转化.....	212	第十章 水环境化学研究的若干方法	261
一、环境中的持久性有机物及其迁移 的一般模式.....	212	一、水环境化学野外现场调查研究	261
二、持久性有机物在水/气两相间的 迁移.....	213	(一) 概述.....	261
(一) 持久性有机物在水/气两相间的平 衡	213	(二) 采样点布设原则.....	262
(二) 持久性有机物从水中向大气挥发的 速度.....	216	(三) 水样的采集与保存.....	265
三、持久性有机物在水/固两相间的 迁移.....	220	二、水环境化学研究中的实验模拟	269
(一) 持久性有机物在固相表面的吸附机 理.....	221	(一) 概述.....	269
(二) 各类持久性有机物在环境胶体上的 吸附.....	222	(二) 实验模拟的重要意义.....	270
(三) 持久性有机物在固相表面的吸附平 衡.....	226	(三) 模拟实验研究的设计.....	271
四、持久性有机物在水/生物两相间 的迁移.....	229	(四) 模拟实验研究的条件控制.....	272
(一) 生物富集作用.....	229	(五) 同位素示踪技术在模拟研究中的应 用.....	273
(二) 分配系数和富集因素.....	231	三、水环境化学研究中的数值模拟	274
(三) 水生生物积累持久性有机物的速度	239	(一) 化学热力学平衡模拟.....	274
(四) 影响持久性有机物生物富集的因素	242	(二) 化学反应动力学及迁移动力学模拟 问题说明.....	277
五、持久性有机物在水环境中的转 化	243	四、水环境化学研究中常用的水质模 型简介.....	278
(一) 持久性有机物在水环境中的化学降 解.....	243	(一) 概述.....	278
		(二) 河流系统常用数学模型的基本方程	279
		(三) 河流降解性物质的水质模型.....	285
		(四) 重金属污染物在河流中的迁移模式	287
		(五) 湖泊水质预测模式.....	291
		五、遥感技术在水环境化学研究某些 领域中的应用.....	292
		(一) 海洋石油污染遥感测定.....	293
		(二) 湖泊类水体的 BOD 遥感测定	296
		(三) 水体富营养化的遥感测定.....	298

第一章 从分子与溶液的角度看水与天然水

一、作为分子的水的组成、结构和特性

在讨论作为溶液的天然水的化学之前，有必要先讨论一下作为分子的水的组成、结构和特性。因为水之所以在环境系统和人类生活中有巨大的作用均与此有关。

(一) 水的同位素组成

水的化学式为 H_2O ，从高温水蒸气测得的分子量为18，恰与水的分子式相符合。但是氢和氧都有同位素，因此会形成各种不同分子量的水分子。在自然界中，氢和氧各有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} 、 O^{18} 。因此普通水实为下列18种水分子的混合物：

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

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

在水的总同位素研究中，通常选择某种水为标准水，比较其密度差 (以 r 为单位， $r=0.000001$ 密度单位)。如果所研究的水重于标准水则加正号，否则加负号。根据不同作者的资料，天然水的总同位素密度变化于 $-23r$ 至 $+21r$ 之间。据弗龙斯基(В. И. Ферронский)研究(1975)，苏联天然水按总同位素成分分为以下类型：

轻的水：雪水和冰水($-3r$ ， $-23r$)，

零水(标准水)：俄罗斯平原各大河的水($0r$)，

重的水：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和表1-3分别列举各类天然水的增密值和不同水体水的增密值。

表1-1 蒸馏水中不同水分子百分含量
(Hutchinson, 1957)

分子	摩尔数%	分子	摩尔数%
H_2O^{16}	99.745	HDO^{17}	0.000006
H_2O^{18}	0.195	D_2O^{16}	0.000002
H_2O^{17}	0.042	D_2O^{18}	0.000000004
HDO^{16}	0.015	D_2O^{17}	0.0000000008
HDO^{18}	0.000029		

表1-2 各类天然水平均增密值

(O·A·阿列金, 水文化学原理, 地质出版社, 1960)

	增密值 (r)	
	以大洋水为标准	以陆地水为标准
雪	-3.8	-2.3
雨①	-2.5	-1.0
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

表1-3 不同水体水的增密值

(O·A·阿列金, 水文化学原理, 地质出版社, 1960)

水体及地点	增密值 (r)
大西洋, 北纬45°	+2.3
大西洋, 赤道处	+2.9
大西洋, 4500米深处	+2.3
黑海, 表面水	+0.7
地中海	+2.1
大盐湖 (美国)	+2.7
哈得逊湾	+1.3
火山附近的间歇泉 (日本)	-2.0
雨水 (英国)	-0.6

①P、B 契斯指出, 大雷雨时的水具有正的增密值, 达2.7, 而通常条件下的雨水具有负的增密值

表1-4 北京地区水的总同位素测定结果表

(转引自李学礼, 水文地球化学, 原子能出版社, 1982)

水样	取样地点	取样日期	水温(℃)	密度差 $\Delta\rho$
海水	大连老虎滩	1974、7、18	未测	0
雨水	北郊地质所	1974、7、24	未测	-3.1
	北郊地质所	1974、7、25	未测	-3.6
地表水	永定河	1974、11、7	未测	-3.6
	潮白河	1974、10、27	未测	-3.4
井水	北郊自来水	1974、10、22	13	-3.6
	国棉三厂浅井	1974、10、11	14	-3.4
冷泉	顺义县东府	1974、10、25	14	-3.1
	昌平县秦城	1974、10、27	13	-3.4
	海淀区八大处	1974、10、28	13	-3.6
	海淀区樱桃沟	1974、10、28	14	-3.6
	门头沟区潭柘寺	1974、10、30	13	-3.9
	房山悬河北庄	1974、10、30	14	-3.1
	怀柔县莲花池	1974、10、25	14	-3.4
热水	7号孔	1974、10、11	47.9	-3.1
	8号孔	1974、10、24	58.8	-4.0
	5号孔	1974、10、24	54	-4.0
	15号孔	1974、10、24	38.5	-4.8
	昌平县小汤山	1974、11、3	49.5	-3.4
	16号孔	1974、9、6	50	-4.0
	13号孔	1974、10、11	40	-4.5
	10号孔	1974、10、24	44	-4.8
	9号孔	1974、10、11	40	-4.5

地下水的增密值变化于0到-3.5r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+7r、+8r。矿体溶液和矿物包体水的增密值较大，为+8r，有时达+14.4r。

近年来，我国国家地震局地质研究所在研究北京地区天然水同位素成分时，以1974年7月在大连老虎滩采集的渤海海水为标准水样，其测定结果见表1-4。据表1-4所载两次测定结果，北京地区大气降水重水浓度的平均值目前定为 $r = -3.5$ 。

从上述几个表所列数据中可以知道，在自然界中进行着一系列物理化学过程，它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，而重水的蒸气压比普通水的蒸气压略低一些，所以在蒸发区中（如海水中）重水成分稍高，这可能是蒸发作用的结果。由水蒸气凝结生成的雨水和雪水中重水的成分较低。南极的水（雪和万年雪）是地球上最轻的水，其大部分样品的总同位素成分低于-13r至-23r。可以推测，南极冰是海洋上空形成的大气水。

泰勒(Taylor, 1974)的资料表明，在蒸发时存在着氘(D)和 O^{18} 浓度变化的同步性，即氢和氧的重同位素同时增加，在一系列天然水中 dD 和 dO^{18} 之间存在着线性关系 $\delta D = 8\delta O^{18} + 10$ (图1-1, 单位：相当于平均海水值的千分数)，图中的埃茨(Eights)站、伯尔德(Byrd)站和南极站均位于南极洲。图中右上角的虚线范围代表着强蒸发作用的内陆湖水。这一情况进一步证明了蒸发作用对天然水氢、氧同位素分离起主导作用。

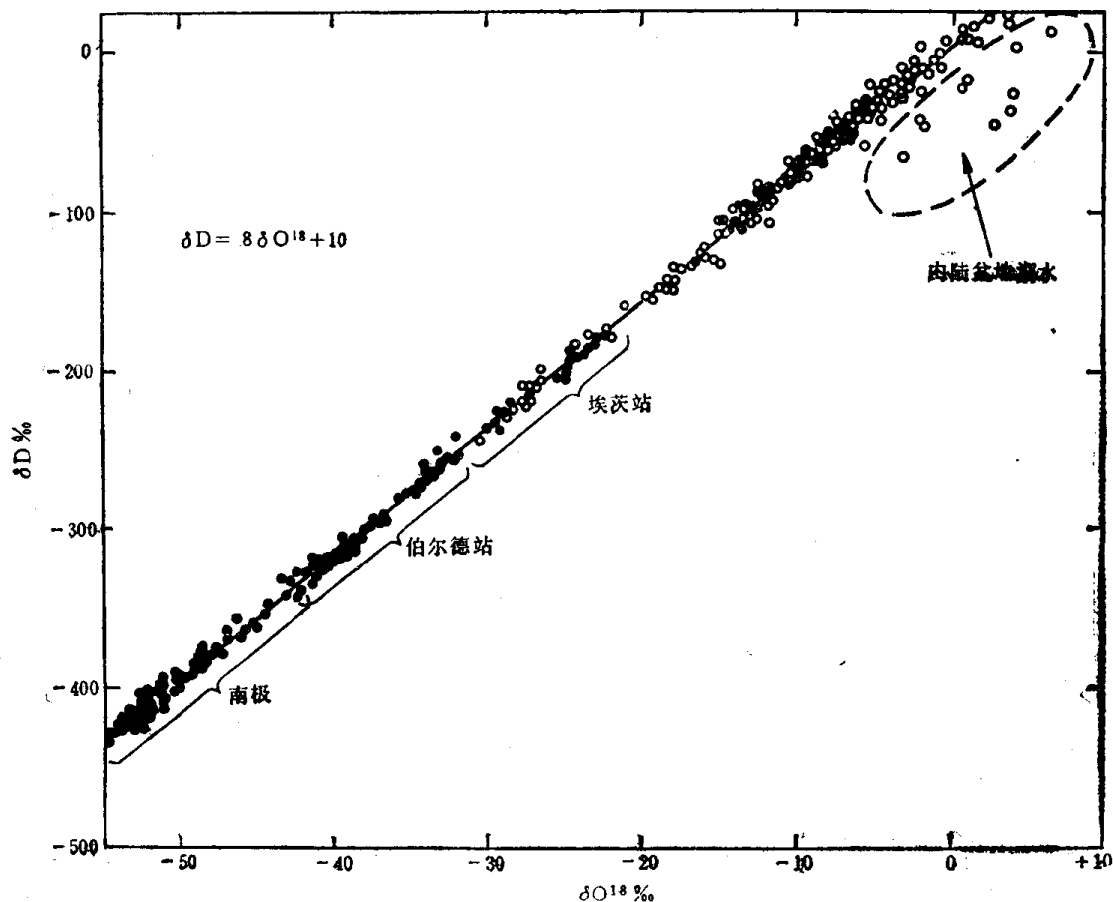
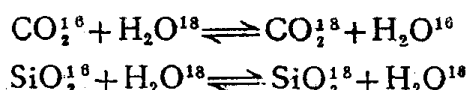


图1-1 不同气候条件下地表水中氘(D)与 O^{18} 之间的关系
(转引自[日]堀部纯男等，海水化学，科学出版社，1983)

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 ± 0.0003 原子%， D 的含量为 0.0149 ± 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原子%，比河水中的 O^{18} 高。大洋水表面的 O^{18} 含量比深部多，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，因此大洋水中氧的同位素也有随纬度分带的规律性。

在有大量氧参加的化学反应中，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，海水由于蒸发作用， O^{18} 含量稍高一些，而在 CO_2 和 SiO_2 中， O^{18} 含量相对较高(图1-2)。

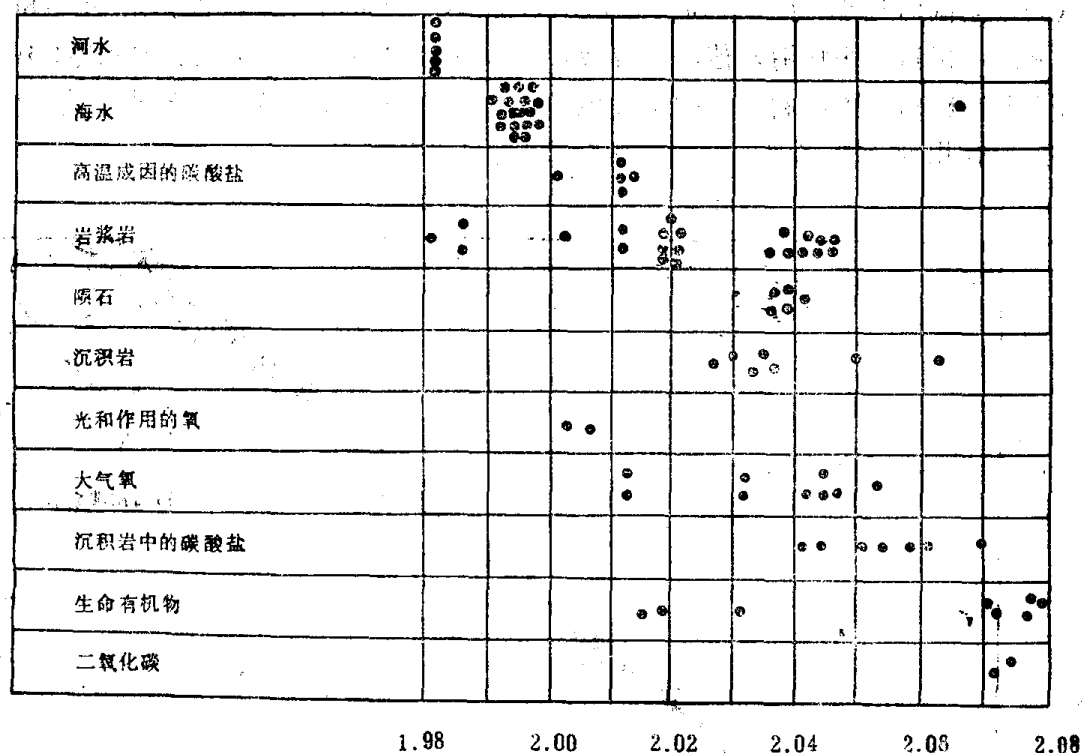


图1-2 各种自然体中 O^{18}/O^{16} 比值 (波伦斯基, 1961年)

由图1-2可知，空气中氧的同位素成分与二氧化碳中氧的同位素成分相近，即含 O^{18} 较多。过去认为，这种现象与植物吸收 CO_2 经光合作用放出 O_2 有关，但测定表明，光合作用中释放的氧为 O^{16} ，与水中氧的同位素成分一致。对于空气中富 O^{18} 的问题，一些学者认为，主要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。

天然水中氢、氧同位素的研究往往被用来研究天然水的成因问题。通常把水中氢的稳定同位素氘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。如美国著名的地热水研究者D·E·乌阿依特研究了活火山区热水的同位素成分，同时对这些地区的地表水和大气降水

的同位素成分也进行了研究，发现每一个地区的热水和大气降水都有自己的 O^{16}/O^{18} 和 H/D 的比值。并且发现，这些比例关系由一个地区到另一个地区的变化趋势对地下热水和大气降水来说都是相同的。此外，由气候季节的变化所引起雨水的氧和氢同位素成分周期性变化，与热水同位素成分的周期性变化很吻合。由此得出结论：活火山区或不久前熄灭的火山地区的热水，是由大气降水补给生成的，初生水（岩浆水）如有混入也不可能超过百分之几。又如，我国学者在北京地区的研究中也发现，北京城区东南部分地下热水中的氘的浓度 dD 值（以海水为基准相比之值）为 -6.33 — $-9.78r$ ，这与城区雨水中（ -6.33 — $-7.48r$ ）、河水中（ -6.90 — $-7.48r$ ）及浅层地下水中（ -6.90 — $-7.48r$ ）的氘的浓度都非常相似。因此可以认为，北京东南城区地下热水是由大气降水渗入补给的。

(二) 水的异常特性

与同类化合物相比，水具有一系列异常特性，其中最主要的异常特性是：

1. 具有相对高的熔点和沸点

表1-5 水与类似化合物特性的比较

(转引自汤鸿霄, 用水废水化学基础, 建筑工程出版社 1979)

化合物	分子量	熔点 (°C)	融解热 (4.18kJ/mol)	沸点 (°C)	蒸发热 (4.18kJ/mol)	偶极距 (D)
H ₂ O	18	0.0	1.44	+100	9.72	1.84
(H ₂ O)	18	-100	0.50	-80	3.00	—
H ₂ S	34	-85.5	0.57	-60.3	4.46	1.10
H ₂ Se	81	-65.7	0.80	-41.3	4.62	0.40
H ₂ Te	130	-61	1.00	-2.2	5.55	<0.20

在周期表中，与氧同族的元素是硫、硒、碲，它们的氢化物分别为H₂O、H₂S、H₂Se、H₂Te，兹将它们的熔点、沸点及其它特性参数列于表1-5中。按周期表规律，这几种化合物的特性应呈单一倾向变化。对于H₂Te、H₂Se、H₂S来说确实是这样变化的。按此规律推算，水应具有如表中(H₂O)一行所列的数值，水呈液态时的温度范围应该在-100°C至-80°C之间。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(图1-3)。水具有异常高的熔点和沸点，是水能在环境系统中发挥巨大作用的原因之一。

2. 温度—体积效应异常

水与普通物质不同，当冻结时其体积不是收缩而是膨胀。在0—4°C这段温度内，随着温度的升高，水的体积反而缩小，至4°C时体积最小，而密度最大，超过或低于此温度时体积都会膨胀。另

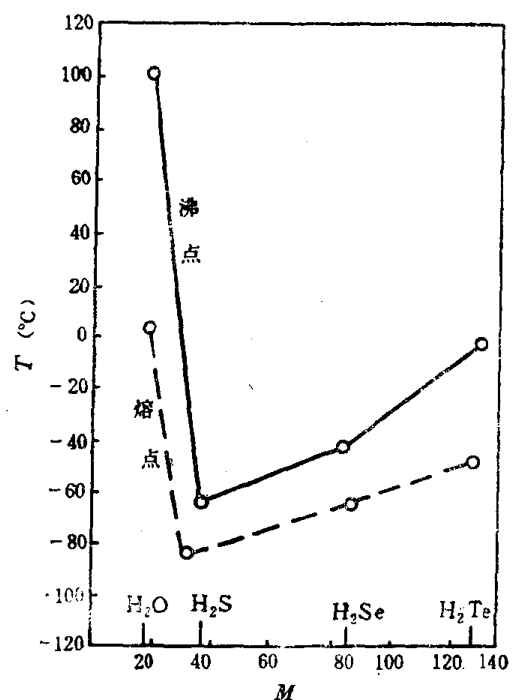


图1-3 与氧同族的元素氢化物的沸点与熔点

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—45℃范围内，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。

3. 热容量最大

在所有液体和固体物质中，水具有最大的比热，即1克水每升高或降低1℃时所吸收或放出的热量比任何1克其他物质都多。因此大的天然水体可以调节气温，使其变幅不致于过分剧烈。从表1-5中可见，水的融解热和蒸发热也是异常的。由冰融解为水时，其热容量要增大两倍以上，而一般固体熔化时热容量的变化很微小。由于这一特性，冰在融化时可使冰水混合液的温度保持在冰点，而当水沸腾时，可使水温保持在沸点。这些都是水在热容量方面的特有现象。

4. 溶解及反应能力极强

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(80)，使溶质电离的能力很强。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。水中溶解的各种物质可以进行各种化学反应，而且也可以与溶剂水发生各种反应。水与许多金属氧化物、非金属氧化物以及活泼金属都可产生化合作用，其生成的物质再进一步参加不同性质的各种反应。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。

5. 有很大的表面张力

在常温下的所有液体中，除汞以外，水具有最大的表面张力，达72.75达因/厘米，而其他液体大多在20—50达因/厘米范围内(图

1-4)。

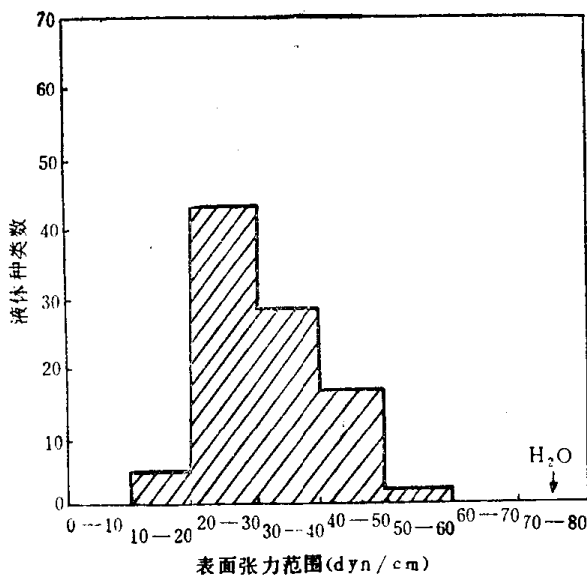


图1-4 90种代表性液体的表面张力

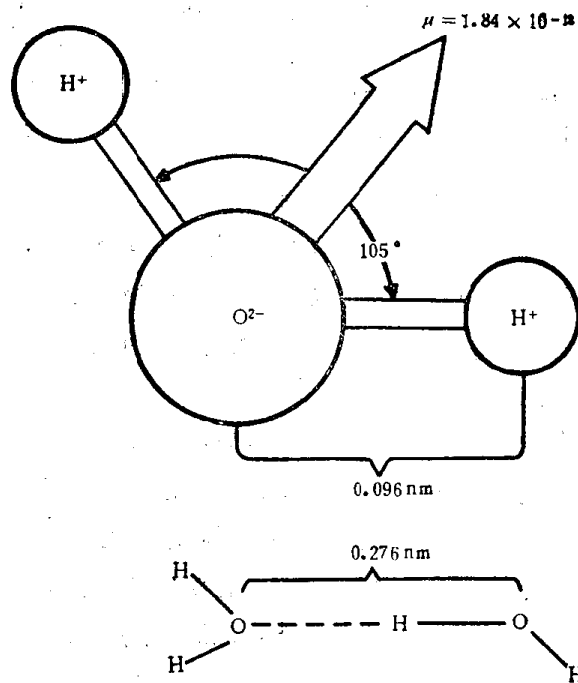


图1-5 水分子的结构及氢键(引自Horne, 1978)

(三) 水分子的结构

水所以具有许多异常特性与水分子的结构有关。水在分子结构方面有两个突出的特点，

- (1) 水分子有很强的极性；
- (2) 水分子间有很强的氢键。

在 H_2O 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（图1-5）。据对水蒸气分子的测定，其O—H距离为0.096纳米，H—H距离为0.154纳米，H—O—H所夹键角为 105° 。在水分子中O—H为共价键，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。水分子的电子云被设想如图1-6。氢原子的s电子云同氧原子的p电子云相重叠，形成整个水分子的统一电子云，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，两对电子呈现为两个带负电的极。在氢核附近，电子密度小，不能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，它们的相对位置类似于一个楔形四面体（图1-7），从而构成一端带正电另一端带负电的极性分子。水分子的偶极距很大（ $\mu=1.84$ 德拜），故极性很强。

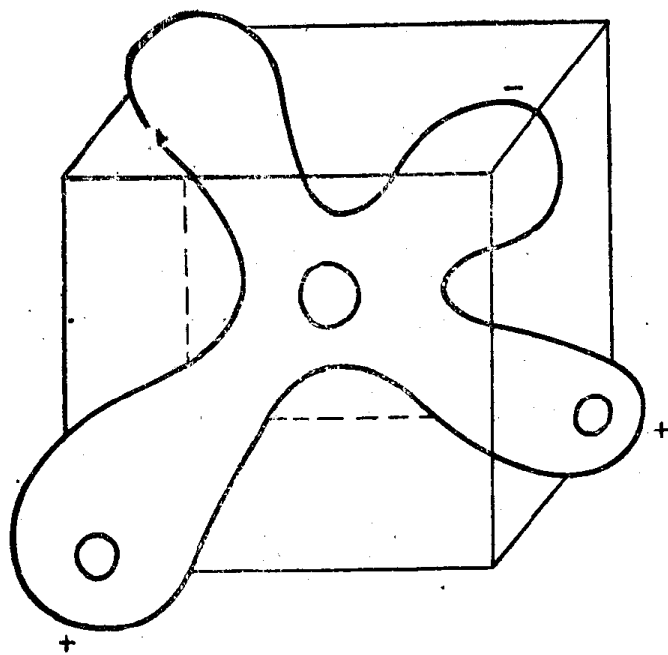


图1-6 水分子的电子云（引自豪恩，1978）

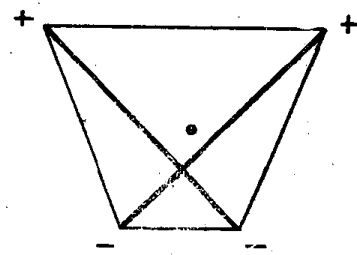


图1-7 水分子的结构

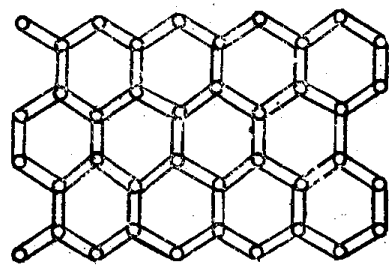


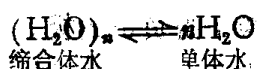
图1-8 冰的结构（六方晶系）（由顶面看，戴维斯等1966）

水分子结构方面的另一特点是分子间有很强的氢键。每个水分子可以同相接近的4个水分子生成4个氢键。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受第3及第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。

在固体的冰结构中，水分子氢键数目达到最高饱和值，即每个分子生成四个氢键，但每两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（图1-8）。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0.276纳米，但仅是相邻而不直接结合的各分子的间距要大得多，最远的达0.347纳米。可见冰的结构相当疏松，其比重仅为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℃的冰转化为0℃的水时，大约有15%左右的氢键解体，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在各种研究中所得结果是不一致的。一般来说，在20—40℃范围内大约有一半左右的氢键解体，而即使到达100℃，也仍然有相当大一部分氢键仍然存在。只有在水蒸气中各分子间氢键才完全消失，水分子呈单个气体分子存在。

液态水中若干分子由氢键结合在一起的现象，称为水缔合。弗兰克(Frank)等(1957)提出，液态水分子的缔合体不是固定不变的，它在某一瞬间受到破坏，而在下一瞬间各自又



与新的对象相结合。水分子缔合体的稳定时间约为 10^{-9} — 10^{-12} 秒，但从统计观点看，在一定的温度和压力下存在一定的缔合状态。

(四) 水的异常特性与结构的关系

根据水的结构可以对水的异常特性加以说明。

水具有相对高的融点和沸点，并且热容量很高、表面张力很强。对所有这些可作如下解释：因为水分子间有氢键结合，而氢键的作用比范德华作用强得多，所以在提高温度增强水分子热运动时，不但要克服分子间的范德华力，而且更要摆脱分子间氢键的束缚。这样，改变水的物态就需要更多的热量和更高的温度。因此，水的融点和沸点都比按周期表推算的要高得多，融解热和蒸发热也都有较高的数值。同样，水之所以具有很大的比热，能够储存或释放较多的热能，也是由于需要热能来调整分子间氢键数量。另外，由于氢键的作用使水的内聚力很大，内部水分子强烈倾向于把表面的分子拉向内部，从而造成了很强的表面张力。

水的温度—体积效应异常的原因可作如下解释：当水受热温度升高时，同时进行着两种对水的密度发生影响的过程。一方面是分子的热运动，使分子间距增大，导致水的体积膨胀，密度减小。另一方面，温度升高会使若干氢键解体，这就使单体水分子有可能填充到原有晶格的空隙中去，使水分子间减少空隙排列的更紧密，因而导致其体积缩小，密度增大。水的密度随温度变化的实际结果是上述两种相反过程的综合表现。在4℃以前，氢键解体使密度增大的过程占优势，而在4℃以后，分子运动增强使密度减小的过程占主导地位。因此，在约4℃时水具有最大的密度，而在0—4℃这一温度内，出现了温度升高水的体积缩小的异常现象。水在结冰时体积膨胀，是因为形成完整的晶格排列使结构更加疏松之故。在0—45℃范围内，水的膨胀系数随着压力升高反而增大，是由于在高压下水分子填充空隙而缩小体积的作用不如低压下那样显著，因而随着热运动增强使体积膨胀的作用得以充分地显示出来。

水的溶解能力强，介电常数大，电离能力强，化学反应活泼，这在很大程度上是由于水分子的极性很强，易于同另外物质生成氢键，产生水合作用。

二、作为溶液的天然水的某些物理和化学性质

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，所以天然水实系一种溶液，并且是成分极其复杂的溶

液。作为天然水主体的海水是含有3.3—3.7%盐类的浓稠的电解质水溶液。在这种溶液中不仅含有象NaCl那样的一价对一价的电解质，而且含有大量的Ca²⁺与SO₄²⁻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很不相同，例如，海水的电导率是纯水的数万倍。另外，由于溶质与水结合，在一定程度上也可改变水的结构。本节从溶液的角度阐述天然水的某些物理化学性质。

(一) 天然水的依数性质

1. 冰点

纯水的冰点为0℃。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下列关系式：

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

式中：T₀、T——分别为纯溶剂及溶液的冰点；ΔH_f——溶解热；N为溶剂的摩尔分数。溶质的摩尔分数很小，则T=T₀。

如不用溶质的摩尔数而用重量摩尔浓度*m*，则：

$$T_0 - T = \lambda_b \cdot m$$

$$\lambda_b = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_f \times 1000}$$

式中：M₁——溶质的分子量，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度/摩尔。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重量摩尔浓度的食盐水溶液极为相似，假若采用上式求0.5重量摩尔浓度的食盐水的冰点降低，则为-0.93℃。但是实际上测出的0.5重量摩尔浓度的食盐水冰点降低，大约为计算值的2倍，这是因为在上式中把食盐设想为一个不解离的分子而计算的结果。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，所以必须把重量摩尔浓度加倍。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)与海水的盐度(S)之间存在如下关系式：

$$T - T_0 = -0.0535S - 0.000029$$

图1-9表示天然水的冰点与盐度的关系。

2. 蒸气压

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

$$p = N_1 p_0$$

式中：p、p₀——分别为溶液及纯水的蒸气压；N₁——溶剂水的摩尔分数。

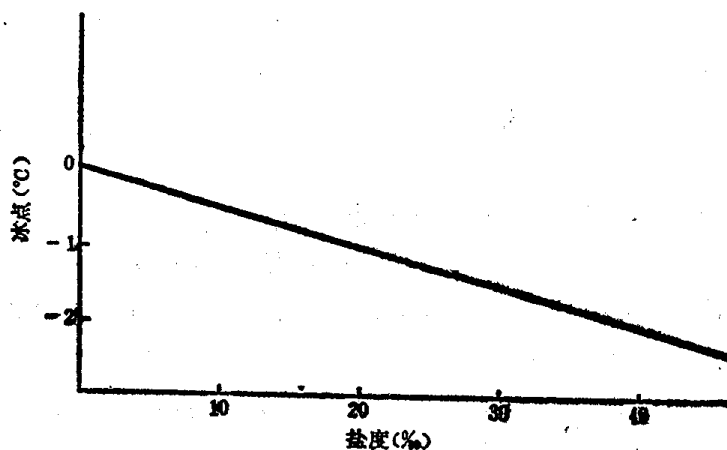


图1-9 天然水的冰点与盐度的关系

(引自：[日]堀部纯男等，海水化学 科学出版社，1983)