



高等学校教材

# 水文地球化学基础

沈照理 主编

地质出版社

## 内 容 提 要

书中介绍了地下水圈中各种成因类型地下水的分布及成分特征,叙述了元素在水中的迁移性能。引进了溶液平衡理论及热力学计算的一些方法。对与国民经济有关的一些实际课题作概括介绍。

本书是为水文地质及工程地质专业的学生学习本课程用的主要教材,对从事生产与科研的水文地质工作者均有一定参考意义。

※ ※ ※

本书经地质矿产部水文地质学教材编审委员会于1984年12月召开的审稿会审稿,同意作为高等学校教材出版。

※ ※ ※

高等学校教材  
**水文地球化学基础**  
沈照理 主编

责任编辑:吴敦敦 于纯仁

地质出版社出版

(北京西四)

地质出版社印刷厂印刷

(北京海淀区学院路29号)

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub> 印张: 11<sup>7</sup>/<sub>8</sub> 字数: 281,000

1986年6月北京第一版·1986年6月北京第一次印刷

印数: 1—6,860册 定价: 1.90元

统一书号: 13038·教240

## 前 言

以前,《水文地球化学》的有关内容与章节是放在《专门水文地质学》下册中讲授的。直到1980年7月在长春召开的地质部地质院校修订教学计划会议上才把《水文地球化学基础》单列为一门课程,安排在《专门水文地质学》之前讲授。1981年6月,在武汉召开的水文地质教材编审委员会第一次会议上,审订了本课程的教学大纲,并落实了编写本教材的具体计划。

本课程在现行教学计划中的地位说明,它与《地下水动力学》课程的性质一样,是地质院校四年制水文地质及工程地质专业学生学完《水文地质学基础》后必修的专业基础理论课。在学完上述三门课程,并辅以专业野外教学实习之后,学生应该掌握对一个地区的水文地质条件进行各方面具体分析的基础理论;并且学会选择对地下水量与水质进行评价的具体方法;从而使学生能够对一个地区的地下水资源的性质及其形成条件得出应有的结论。这就为学习水文地质学中实用性较强的方法论课程——《专门水文地质学》打下基础。

学习本课程的目的,在于了解存在于地下水圈中水的成因类型划分,不同成因类型地下水的化学成分特征,以及元素在地下水中的迁移性能。为了更好地说明这些问题,在第一章中叙述了水的特征,以及能引起地下水成分发生改变的一些主要的物理化学作用,以作为一般理论基础;列第四章的目的在于说明地下水平均化学成分的概念,以及地下水圈中水的存在形式及水分子的离解与合成;第五章说明了水文地球化学研究方法的一般特点;第六章叙述的是与国民经济有关的应用部分。以往,这些课题是放在专门水文地质学中讲授的。经协商,此次亦列为本教材的内容,但不涉及调查方法部分。由于这些课题都可单独成章,它们的研究范围都很广,而研究程度亦各不相同,在本课程中不能一一详尽叙述,只能对它们的基本内容作简要的介绍。

本课程系首次列入教学计划,编者曾多次慎重地讨论了纲目及内容,在1983年秋印出初稿作为送审试用本,广泛征求了各方面的意见,1983年10月经编审委员会审查,编者于1984年3月又一次集中讨论,完成了目前提出的修改稿。本书的前言、绪论及第六章的第四、五节由沈照理执笔,第一章由张先起执笔,第二章由李昌静执笔,第三章由朱宛华执笔,第四章由孙世雄执笔,第五章由李雨新执笔,第六章第一、二、三、六节由朱立执笔。由沈照理主编。此稿本于1984年12月又经编审委员会审查。薛禹群、吴敦敖、沈治安、高明等提出了许多宝贵意见,对此,编者表示感谢。最后,由沈照理、朱宛华、李昌静修改定稿。

# 目 录

绪论	1
第一节 水文地球化学的含义	1
第二节 水文地球化学研究的意义	3
第一章 水溶液的物理化学基本知识	6
第一节 水的结构与性质	6
第二节 物理化学作用	11
第二章 地下水中元素(组分)的迁移	39
第一节 概述	39
第二节 元素迁移的方式	39
第三节 影响元素迁移的因素	45
第四节 化学元素的移动性	49
第五节 地球化学垒	53
第三章 地下水基本成因类型及成分的形成与特征	55
第一节 关于地下水基本成因类型的概念	56
第二节 渗入成因地下水成分的形成与特征	58
第三节 沉积成因地下水成分的形成与特征	67
第四节 火山成因-热水循环地下水成分的形成与特征	74
第五节 地下水成分的特征与分布	79
第四章 地下水圈化学的基本特征	82
第一节 地下水圈的概念	82
第二节 地下水的化学成分特征	83
第三节 地壳中的地球化学循环	92
第五章 水文地球化学的研究方法	97
第一节 地质-水文地质学方法	97
第二节 同位素方法的应用	102
第三节 热力学方法的应用	111
第四节 其它方法	127
第六章 水文地球化学的应用	132
第一节 地热	132
第二节 矿水	136
第三节 地下水质与地方病	140
第四节 地下水污染	143
第五节 成矿作用的水文地质条件	148
第六节 水文地球化学找矿的一般原理(以金属硫化物矿床为例)	154
参考文献	159
附录 I 在25℃与1atm(101325Pa)下某些物质的 $\Delta H_f^\circ$ 、 $S^\circ$ 与 $\Delta G_f^\circ$ 值	161
附录 II 碳酸平衡系数(25℃)	184

## 绪 论

### 第一节 水文地球化学的含义

“水文地球化学”作为术语，1938年初次见之于文献<sup>[36]</sup>，随后得到比较广泛的承认与使用。到五十年代成为一门独立的学科。然而，到目前为止，尚无统一公认的定义。根据多数人的阐述，这门学科的基本含义目前可用下述四句话加以概括，即：

- (1) 水文地球化学是水文地质学的一部分；
- (2) 它是在水文地质学与地球化学基础上发展起来的，并已成为一门独立的学科；
- (3) 它是以地下水化学成分的形成以及各种化学元素在其中的迁移规律为主要研究对象的一门学科
- (4) 它是探索地球壳层各带中地下水的地球化学作用的一门新兴学科。

水是世界上普遍存在而且作用十分巨大的物质，各方面的科学家（化学、物理、天文、地质、水文地质、地球化学、水文化学、水文学、生物学、地理学、土壤学等）都研究它。化学家研究它称为水化学，研究各种地表水（河、湖、海、洋）化学成分的称为水文化学。这些学科的研究对水文地球化学来说，有些理论基础是共同的，内容上互有联系，并互有推动与促进的作用。

地下水化学成分的形成条件与地表水有明显的不同，它经常受地质及水文地质因素的控制。

地下水埋藏在地壳中，它在漫长的地质历史时期中循环着，并不断与周围介质（大气、地表水、岩石）相互作用着。随着分析技术的不断提高，地下水中发现的组分越来越多。人们认识到地下水中有些组分是由周围岩石溶滤得来的。正如古老的希腊名言所述“水流经的岩石怎样，水也就怎样”。但是，在另外一些条件下，水文地质工作者发现，将地下水的化学成分与其围岩作简单的对比，已不能圆满地解释地下水化学成分的形成，不同的岩石处于相同因素作用（如大气降水的冲刷溶滤作用）下，最后可形成化学成分相近的地下水。而岩性相似的地层，当所处的地球化学环境及地质历史发展过程不同时，其中水的化学成分就可以很不相同。这里，必须结合水文地质条件，特别是地质发展历史来研究地下水化学成分的形成。在这种情况下，用前述的希腊名言就不对了，应该修改如下：“地下水的化学成分反映了地区的地质发展历史”。

这说明水文地球化学是水文地质学的一部分。根据现代水文地质学的研究成就，进行水文地球化学研究时，应该首先明确某些基本观点：①不应该把地下水看作为互相孤立、互不联系的，而应该把地下水看作运动着的流体矿床，因此，必须与地下水动力学结合起来研究；②在研究地下水的形成作用时，必须考虑到地下水域（盆地）的地质发展历史，必要时应该对地下水域（盆地）进行古水文地质条件的分析。

与水文地球化学关系极为密切的是地球化学，后者是前者发展的基础之一。地球化学者把研究地下水的那一部分称为地下水地球化学，或范围更广些，包括大气水及地表水，称为水圈地球化学。这表明从出发点、服务对象以及研究方法等诸方面，水文地质者与地下水地球化学者之间是有区别的。但实际上，就不少课题的研究内容与具体方法而论，水文地球化学与地下水地球化学似乎已成为同义词了。

关于水文地球化学的研究对象，A. M. 奥弗琴尼柯夫<sup>[31]</sup> (Овчинников) 有如下一段解释：“水文地球化学研究地下水化学成分的形成作用及化学元素在其中迁移的规律，研究关于各种元素及其同位素在地下水中的克拉克值，迁移、积聚、沉淀及分散因素的概念，以及地下水中气体成分的概念等”。

到了六十年代末，水文地质工作者密切注意探索地下水在地壳层中所起的地球化学作用。这在水文地球化学研究史上是个进展，因为这样就明确与扩大了研究的对象与范围。С. Л. 什瓦尔采夫<sup>[42]</sup> (Шварцев, 1982) 把水文地球化学定义为：是研究水与岩石、气体及有机物质间相互作用的科学，是研究这种相互作用的性质、演化、内源与外源、地下水圈成分的形成，以及地下水圈在地球发展的地质历史中的地球化学的科学。目前看来，这个定义比较简明而完善。

Aqua omnis sunt<sup>[注1]</sup>。远到其它天体、星际空间，深到地球内部，到处都有水的存在。德国学者弗·阿乌艾尔巴赫 (Ф. Ауэрбах)<sup>[6]</sup> 写道“最迷(惊)人的与最好的是水”。物理化学家艾·赫·弗利茨曼 (Э. Х. Фрицман) 指出：“地表上以及与其相邻的圈层中，从所起作用的巨大与重要性而论，没有一种自然物质能与水相比”。地质学家 В. И. 维尔纳茨基<sup>[32]</sup> (Вернадский) 在确定水的作用时指出：“水是地球历史的场所，没有一种物体，按其对基本的、最巨大的地质作用所产生的影响而论，能与水相比拟的。没有一种地球物质(矿物、岩石、生命体)是不含水的。所有的地球物质渗浸于水中并占有水”。

地壳上部的岩石圈、水圈、生物圈、大气圈是地球表部环境的主要单位，它们之间进行着极为复杂的物质的运动与转移。这部分地球化学作用归为外生循环。与此相区别，将地壳下部及地幔中进行的地球化学作用归为内生循环。在地壳表层各带中进行着各种不同的自然-地质作用。在地壳上部进行着风化、冲刷、淋滤、成壤、岩溶、成岩、成盐、表生成矿等作用。在深部进行着岩浆、变质、内生成矿、成岩等作用。在各种作用中都有地下水参与。在这里，地下水本身是一种地质营力，起着各种不同的影响。例如，风化作用是个由众多学者经过长期研究的课题，近年来不少学者在识别现代风化作用的性质时，运用了有关水化学成分的资料，取得了令人满意的成果<sup>[35]</sup>。很多深部的作用，如火山、热泉、热液、地震、拗曲、隆起、裂隙、深断裂等，可在其浅部表现中观测到。在这些作用中，亦都有地下水参与，并起着各种不同的影响。水文地球化学研究有助于识别地下水活动，并探讨其所能起的作用。特别是近十余年来，探测技术有很大的提高，人造卫星上天，探索月球与宇宙空间，开拓了星球科学的新领域。海洋地质学飞速发展，深部钻探正在不断深入地揭示着地壳及海底的秘密。新的科学资料证明，地下水在地壳表层各带中的地球化学形成过程中起着极为重要的作用。

随着生产实践及科学技术的不断发展，水文地球化学无论在研究对象，还是研究方法方面，都会继续深广地突飞猛进。

[注1]拉丁语：水，到处都有。

## 第二节 水文地球化学研究的意义

水文地球化学的研究不仅具有重要的理论意义，而且对国民经济很多部门的发展都有着重大的实践意义。

地下水的形成与起源是水文地质学基本理论课题之一。水文地球化学研究对这个课题的解决，应该起着重大的促进作用。地下水是整个水圈的一个组成部分。水是人们赖以生活的重要物质，没有水便没有生命。水又是自然界中物理、化学及生物等性质非常独特的物质。它的很多特性远非均已得到科学论证。它既平凡而又奇特。例如，有的天然水是优质的饮用水，它们的成分早已研究得很全面，然而要人工制备它们却是很困难的事。正如B. И. 维尔纳茨基指出的：“天然水与实验室人工取得的水极不相同。”人所共知，不少矿泉能治病，而人们很多次尝试人造矿水均以失败告终。矿物学者B. M. 费道洛夫斯基 (H. M. Федоровский) 不得不承认：天然水中还包含着某些《未知数》，他设想，这些未知数可能是天然水的分子与同位素的独特结构，或者还有某些人所未知的东西。总之，水是自然界中极为复杂的物质。无怪美国物理学者约翰·但 (Дж. Дэй) 及化学家克·台维斯 (K. Девис)<sup>[6]</sup>把水称为科学的镜子。

有关天然水性质的一个重要问题之一，是它们的离子-盐类成分的形成问题。。从水圈的整体看，地表水中海洋水占绝大多数 (占97.5%)，而淡水是极少数。如果将地表水的化学成分作一些比较，则可以看到，大陆地表水与海洋水之间存在着两个不相衔接的现象：①化学成分方面，海洋水中氯及钠占绝对优势，而河湖水中则以重碳酸钙为主；②海洋水的矿化度比河湖水的矿化度平均高175倍 (强淡化的海水及强盐化的湖水、河水自当别论)。

大量的钻探资料证明 (包括晶质岩地区钻探结果) 地下水的化学成分存在着某些规律性，即在由地表至一定深度处，经常见到低矿化的淡水，然后，在不同深度上可见到高矿化的氯化物水。如果以岩石圈上层地下水圈的自由 (重力) 水而论，则同样可以得到与地表水类似的数字，淡水仅占2% (以重碳酸盐水为主，硫酸盐水及氯化物水很少)，而地下重力水中约98%属高矿化水，其中主要为氯化物水及卤水 (>50g/l)。从这些概略统计中可以看出，高矿化氯化物水和卤水在地下水圈中占有极大的比例。

综上所述，天然水中 (地表水及地下水均包括在内) 的绝大部分 (占97—98%) 是以氯化物为主的海洋水及高矿化的地下水或卤水。后两者的形成条件是长期争论的复杂问题。

水-盐起源与水-盐循环有关，人们容易见到的是降水冲刷地面，然后沿江河汇流入海。另外容易感觉到的是降水渗入地下，补给地下水并抬高水位。盐随水去，渗入地下，进入海洋。这是很久以来解释海水及地下水成分形成的一种学说 (溶滤-渗入说)。但是，事物是复杂的，人们观察到自然界中发生着另外一些事实：热矿泉水的出露，火山作用带出大量的物质，特别是海底这些作用的存在等，使人们思考有没有内生水的存在？它们是如何参与地下水形成过程的？就以大洋水主要盐类成分中元素的起源而论，便是个十分复杂的问题，很多资料说明，它不可能是地壳岩石圈岩石风化的产物。详见表0—1。亦不能简单地用氯化钠的溶解度大这一点来解释，因为氯化镁与氯化钙的溶解度比氯化钠更大。

地球内部作用的研究成果有力地促进了这方面思想的发展，即认为来自地球深处的含



进入大洋的元素和它们在现代海水中的含量之间的比例

表 0-1

离 子	在岩石风化过程中进入海洋中的元素含量 (g/t)	在现代海洋中的元素含量 (g/t)	海洋中的元素含量与进入海洋中的元素含量之比 (%)
Na <sup>+</sup>	16980	10561	62
Mg <sup>2+</sup>	12540	1272	10
Ca <sup>2+</sup>	21780	400	1.8
K <sup>+</sup>	15540	380	2.4
Cl <sup>-</sup>	188.4	18980	10074
S(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	312	884	283
Br <sup>-</sup>	0.972	65	6687

水的易挥发组分可参与水圈的形成。A.П. 维诺格拉道夫 (Виноградов) 著作《地球的化学演化》(1959) 的发表, 是这方面研究阶段发展的一个重要标志。他阐述了地幔带是地球地表水和深部水的唯一物源区。包括海洋水, 它的主体亦来自地幔。这个作用是在地球发展的全部地质历史中进行的, 直至现在还在进行着。

这里我们多费些笔墨仅仅是为了明确问题所在, 而不是论述各种假说的实质与论点。希望在不同领域从事地下水调查研究的水文地质工作者都予以重视, 藉助地球化学现代理论与先进技术, 求得这些基本理论问题的顺利解决。

查明地下水的分布和形成规律, 提出合理有效的兴利防害的措施, 为发展与地下水有关的国民经济诸方面服务, 是水文地质工作者的职责。水文地球化学研究在这里本身就属于地下水分布和形成规律研究的一部分, 从另一角度看, 它又为阐明水文地质条件增添了一些有效的方法。为了比较精确地查明补给排地条件, 阐明地下水资源的性质, 目前已比较普遍地应用地下水化学成分的资料, 作为各种标志; 应用同位素技术作为示踪计算年龄等用途。

阐明人类活动的影响是当今水文地球化学研究的主要课题之一。自从人类出现以来, 就伴随着出现了人类的地质作用; 而随着人类自身的发展, 这种作用越来越显得重要。人类一方面与其它有机物质一样, 属生物圈的一部分, 对环境显示其应有的影响; 另一方面, 亦是最重要的, 是在于类所起人的社会生产作用。许多学者经过计算, 廿世纪以后, 生产能力经过14—15年即翻一番, 成为地球表面主要的影响因素。特别值得提出的是它的加速度很大, 经过几十年的时间可发生极大的变化。为此, 地球化学者A. E. 费尔斯曼 (A. E. Ферсман) 于1922年就提出了“技术成因迁移”的概念。随后法国学者E. 莱鲁阿 (Lerua) 及盖依耶尔·德·萨尔登 (Гейяр де Шарден)<sup>(39)</sup> (1927) 认为生物圈的一般概念已包括不了人类社会活动(作用)的特点, 提出了“人类活动圈”(Noosphere)的概念。由此, 人类活动圈与技术成因迁移的地球化学成为解决自然资源合理利用与保护, 以及防止环境污染等课题的理论基础。

本教材第六章叙述了一些与国民经济实际问题有关的应用水文地球化学方面的研究内容, 它们是: 与地热能开发有关的地下热水; 有医疗意义的矿水; 与地下水水质有关的地方病与地下水污染的环境问题; 水文地球化学找矿方法和地下水成矿机理等。

此外, 我国在地震监测工作中已十分重视地下水动态观测及化学成分的测定, 并取得了不少成功的经验。工农业、矿山、城市及水利水电建设的各种工程中均有不少与水质有

关的实际问题。

我国是文明古国，四千多年前我们的祖先已凿井取水<sup>〔1、2〕</sup>。根据记载，如《周书》：“黄帝穿井”，《世本》：“伯益作井”，《史记》：“舜穿井”。河北邯郸涧沟龙山文化遗址中发现的水井就是证据。

秦昭王时，蜀守李冰造都江堰，开稻田，蜀地沃野千里，无水旱灾，“穿广都”<sup>〔注1〕</sup>“盐井诸坡池”，人无淡食之忧，富饶无比。可见李冰不仅在我国古代水利工程史上树立一块丰碑，而且揭开了四川开发卤水的序幕，成为蜀有凿井求盐的创始人<sup>〔注2〕</sup>。

北宋的科学家沈括（公元1031—1095）所著《梦溪笔谈》记载：“信州铅山县”<sup>〔注3〕</sup>有苦泉，流以为涧。挹其水熬之，则成胆矾，烹胆矾则成铜，物之变化固不可测”。

明朝学者李时珍（1519—1593）所著的《本草纲目》中提出按泉水成分分成五类①硫磺泉；②朱砂泉；③矾石泉；④雄黄泉；⑤砒石泉。以上史料可以看出，我国古代科学技术，有过辉煌的历史，我们的祖先在科学上有过许多贡献。

我国解放后，水文地球化学工作得到了很大的发展，运用水文地球化学基本理论，研究了地下水的形成问题。随着地质勘探事业的发展，水文地球化学找矿方法得到了广泛的应用，特别是放射性水文地球化学找矿法取得了优异的成果。热水、矿水、油田水等方面的水文地球化学研究亦取得了可喜的进展。近年来，环境水文地质方面的研究突飞猛进，可以期望，在今后的生产实践及科学技术发展中，水文地球化学的研究成果将更显示出它的作用，并作出应有的贡献。

〔注1〕 成都，双流。

〔注2〕 见孙世雅《四川卤水开发史略》手稿，1979。

〔注3〕 信州今江西上饶，铅山在其西南，是宋代主要产铜地。

# 第一章 水溶液的物理化学基本知识

地下水乃是复杂的天然溶液，就目前所知 存在于地壳中的87种稳定化学元素，在地下水就发现了70种以上，无疑，随着分析方法精度的提高，余下的其它元素也将会在地水中找到。

地下水成分的复杂性，不仅在于其中有为数众多的化学元素，还在于各种化学元素在各种水中的含量变化很大，以致在不同类型的水中每一化学元素存在的形式的多样性。必须指出，所谓地下水的化学成分是指存在于地下水中的①各种元素的离子；②溶解的和未溶解的气体成分，天然的和人造的同位素；③形成特殊种类溶解物质的复杂的有机化合物；④活的或死的微生物（细菌）；⑤不同成分的机械和胶体物质，复杂的有机络合物和其它络合物等。

地下水的化学特性是在地质历史发展过程中，由水-岩石-气体-有机物质系统相互作用的结果<sup>[5]</sup>，这种相互作用的机理应服从于现代物理-化学理论，学习本章的目的就在于学会应用这些理论，熟悉一些物理化学参数，从而理解形成地下水化学成分及促使其变化的化学作用。

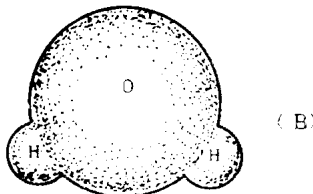
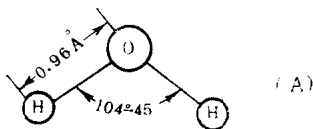
## 第一节 水的结构与性质

水为什么是一种良好的溶剂呢？研究表明，这与水的化学成分、自身结构及分子间排布有关，即与水的偶极性结构、氢键联结以及由其决定的一系列特异性性质有关<sup>[7,17,18]</sup>。

### 一、水分子内部结构

#### (一) 水分子中氢、氧原子核的空间排布

水分子中氢原子围绕氧原子的排布是不对称的，即两个氢原子不是排列在通过氧原子中心的一条直线上，而是以  $104^{\circ}45'$  的夹角进行排布的



(见图1—1A)。而且由于当氢原子的唯一的一个电子为氧原子所共享后，氢原子核就成为一个赤裸裸的质子，质子与氧原子核相比是微不足道的，并浸入于氧原子的核外电子云中。

这样，在水分子中，氢、氧原子核是呈等腰三角形排布的，从而构成水的分子核。氧核位于两腰相交的角顶上，而两个氢核（质子）则位于等腰三角形的两个底角顶上，两腰间夹角为  $104^{\circ}45'$ 。整个水分子核则浸入于其核外十个电子所组成的电子云中（见图1—1B）。水分子的半径为  $1.38 \text{ \AA}$ <sup>①</sup>。

图 1—1 水中氢键及水分子间联结立体示意图

(A) 水分子氢键联结；(B) 水的四面体

①  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ，下同。

水分子中氢、氧原子的这种排布，使水分子在结构上正、负电荷静电引力中心不相重合，从而形成水分子的偶极性质，即位于氧原子一端的为负极，而位于氢原子一端的为正极。这是决定水分子在结构上具有偶极性的根本原因。

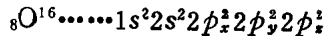
## (二) 水分子的核外电子运转轨道与电子云

组成水分子核外电子云的共有十个电子，它们分别沿着各自的轨道和一定的运转方向在不停地运转，从而构成水分子的核外电子云。所谓电子云就是电子在原子核外出现的机率分布，也就是电子在核外空间出现的机会多少的分布情况。

水分子核外电子云是由氢、氧原子键合之后，以氧原子核外电子运转轨道为主，发生轨道杂化的结果。

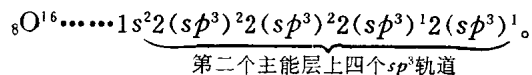
我们知道，氢原子的核外电子结构是比较简单的，即： $1\text{H}^2 \dots \dots 1s^1$ 。在氢原子核外只有一个电子在第一亚层中绕核不停地运转。

氧原子核外电子结构就复杂得多了，氧原子的核外电子结构为： $8\text{O}^{16} \dots \dots 1s^2 2s^2 2p^4$ 。根据洪特（Hund）规则，在每个轨道上电子配对偶合之前，每个电子都力求独占一个P轨道，因而按轨道分布的氧原子的电子结构为：

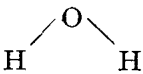


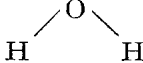
当两个氢原子和一个氧原子化合而成为水分子时，假如生成的水分子是由两个氢原子的1s电子和氧原子的 $2p_x$ 、 $2p_z$ 电子成键的话，那么两个氢原子间应获得 $90^\circ$ 的键角；而实际上经过实验室的实际测量为 $104^\circ 45'$ 。同上述 $90^\circ$ 的假想值偏差很大，这就使人对上述假想成键方式产生怀疑。

那么，水分子核外电子结构形式究竟是怎样的呢？目前，最恰当的解释似乎是杂化轨道理论。这一理论认为，当两个氢原子与一个氧原子成键后，使氧原子中的一个2s轨道和三个2p轨道产生杂化，从而形成四个新型轨道，即四个 $sp^3$ 杂化轨道。这四个 $sp^3$ 杂化轨道具有相同的能量，稍小于2p轨道的能量，而稍大于2s轨道的能量，经计算，这四个 $sp^3$ 杂化轨道间的夹角应为 $109^\circ 47'$ 。这时，氧原子的8个核外电子就应有如下构型：



组成水分子时，每个氢原子的1s轨道就和氧原子中仅有1个电子的 $2sp^3$ 轨道交叠成键，形成水分子如图1—2所示的电子运转轨道图形。

根据图1—2，可解释如下，即在水分子核外电子云的构成中共有十个电子，其中两个氢原子提供两个电子，氧原子提供八个电子。它们在分别配对偶合之后沿五个轨道在运转，而两个氢原子中的1s电子则与氧原子的2s及2p电子（共6个电子）产生轨道杂化，形成四个椭球形轨道，其中两个轨道是由两个氢原子中的1s电子同氧原子中2个 $2(sp)^1$ 电子组成共享电子对的轨道；而另两个椭球形轨道则分别是氧原子2个 $2(sp)^2$ 电子的轨道，也就是被称做两对“孤对”电子对的轨道。这四个椭球形轨道的空间相对位置如图1—3所示，即两对共享电子对轨道轴位于  所在平面上，而两对“孤对”电子对轨道轴则位于

同  所在平面垂直的平面上。

在理想的情况下，这样构成的水分子内的键角应是 $109^\circ 47'$ ，但由于两对“孤对”电

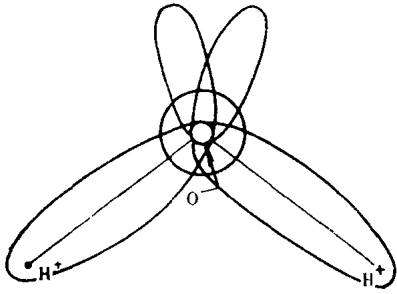


图 1-2 水分子核外电子轨道示意图

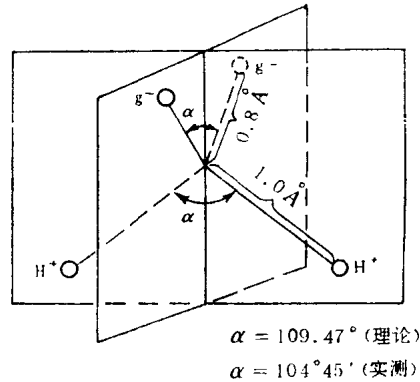


图 1-3 水分子内四个椭球形轨道轴的空间相对位置

子对之间有较强的排斥作用，因此使水分子中的两个氢原子向一起靠拢，故造成了水分子内键角为 $104^\circ 45'$ （有的资料中为 $104^\circ 31'$ ）。

由于水分子核外电子具有这样一种构型，就使得水分子成为一侧具有两对未共享电子对的分子。这两对“孤对”电子带负电荷，因是水分子中负电荷的集中区，因而在水分子的结构中具有特殊重要的意义。它们吸引着相邻水分子中的氢原子核（质子），使相邻水分子间彼此相互连结，是造成水分子间氢键联结的根本原因。

### （三）水分子的空间几何形状及电子云外形

由于水分子核及核外电子的上述排布与构型，同时也由于两对“孤对”电子的影响，使水分子的几何形状呈现出一个失去两个顶角的四面体状（见图1-4）。

水分子核外电子云外形呈现出犹似一个其中两个轮叶被拆去部分，然后又被扭转成 $90^\circ$ 角的四叶风扇轮叶的形状，其中两个短叶为两对“孤对”电子的轨道，而两个长叶则为两对共享电子对的轨道。水分子的整个核外电子云则犹似被配置在被砍掉了锥尖的四棱锥内，也像似对顶交叉摆放着的四只梨子（见图1-5）。

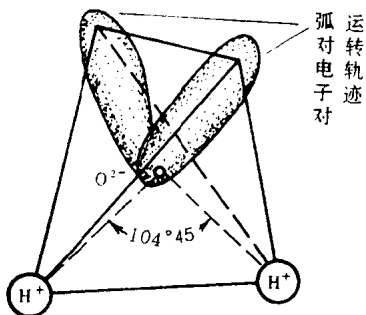


图 1-4 水分子的几何外形

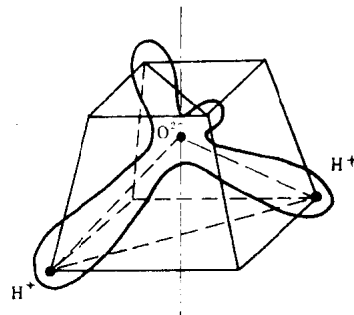


图 1-5 水分子核外电子云外形

上面就是目前人们对水分子内部结构和电子云构型图象的认识和推测。尽管水分子中的键角和键距均早已被确定，但有关水分子核外电子云的精确排布却未得到真正解决，尤其是尚不能通过实验予以验证。然而，目前许多研究者普遍认为，水分子中的电荷分布是与水分子的大偶极矩有关。

### （四）水分子的极性

氧的电负性是3.5，而氢的电负性为2.1，很明显氧的电负性大于氢，氧和氢的这种电

负性差别，导致了氧和氢之间形成共价键时电子分布的不均匀性，由图1—1可见，氢带有部分正电性，而氧带有部分负电性，这就造成了一种极性键。这里面水分子中的“孤对”电子对起着决定性的作用。由极性键所形成的分子称为极性分子，这类分子中正、负电荷中心不相重合，即存在着两个“极”，也称偶极分子。水分子是一种典型的偶极分子。

一个偶极分子的极性程度大小，可根据其偶极矩的大小加以判断。所谓偶极矩，是说假如一个分子中有两个带相反电荷 $\pm q$ 的质点，其点间距离为 $d$ ，这时偶极矩就可定义为：

$$\mu = q \cdot d \quad (1-1)$$

偶极矩是一个表征电场性质的物理量，可通过实验测得，它是一种矢量，其方向为由正到负。水分子的偶极矩 $\mu = 1.86 \times 10^{-18} \text{ cm} \cdot \text{静电单位}$ 。习惯上把 $10^{-18} \text{ cm} \cdot \text{静电单位}$ 作为偶极矩的单位并称其为“德拜”，以 $D$ 表之，这样，水分子的偶极矩又可写成 $\mu = 1.86 D$ 。

由于水分子中正、负电荷中心之间距离较大，故水分子的偶极矩较其它物质均大些，因此水分子表现出较强的极性。当水分子相互靠拢时，相邻水分子就会因其所具有的偶极性而发生相互静电吸引。

## 二、水分子间的联结与排布

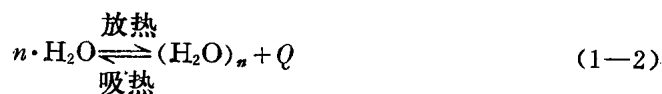
水分子之间是靠氢键使其联结和排布起来的。所谓氢键，即是由于当水分子中的氢原子，在保持同本水分子氧原子的最基本共价键的同时，因水分子中氧原子的电负性较强，又能同相邻水分子中氢原子产生一种静电吸引的结果。这种引力（即氢键强度）比普通分子间力（范德华力）要强一些，但比典型的离子键要弱一些。氢键具有饱和性和方向性。这样一来，水分子就具有两种类型的键，即存在于水分子内部的氢、氧原子间的极性共价键和存在于相邻分子间的氢键。

氢原子在通常情况下是一价的，但在有氢键联结的情况下又似乎是二价的。形成氢键是氢原子的一种特性，这可能与氢原子的体积小和所处的静电场强度大有关。同时，也只能在两个电负性很大的原子间才能形成氢键。

水分子的氢键一般包括分子内氢键（极性共价键）和分子间氢键（附加键），通常以 $\text{O}-\text{H} \cdots \cdots \text{O}$ 表之。水分子内氢键长 $0.96 \text{ \AA}$ ，分子间氢键长 $1.8 \text{ \AA}$ ，总氢键长 $2.76 \text{ \AA}$ 。

氢键就是联结相邻水分子内两个氧原子的桥梁，使水分子间较牢固地联结起来。尤其是当水处于液态时，氢键表现出高度的韧性，键长往往不固定，可发生摆动，但却不易断开，以此来阻止水分子向蒸汽飞脱。

相邻水分子由于有氢键联结，使水能以 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 巨型分子形式存在，水以巨型分子（分子群）存在是液态及固态水的基本存在形态。这种由单分子水结合成比较复杂的多分子而不引起水的化学性质变化的现象，称做水分子的缩合作用。水分子缩合一般可用下列平衡式表达：



式中 $Q$ 表示热量。当温度升高时，平衡向左移动（吸热），缩合程度减少，在沸点时只有少数缩合分子。温度降低时平衡向右移动（放热），水缩合作用增强，在温度 $4^\circ\text{C}$ 时，缩合程度最大，此时水的密度最大，体积最小。

事实上,自然界中的水只有以汽态存在时才呈单分子水,而以液、固态存在时均呈巨型分子形式存在。具体而言,  $(\text{H}_2\text{O})_n$  的  $n$ , 一般变化于12—860之间, 主要取决于温度而变化, 仅在250—300℃时,  $n$  值接近1, 即水的式子具有  $\text{H}_2\text{O}$  形式。

目前对水分子结构与排布的研究, 多是以对冰的结构研究为基础的, 在冰的晶格中每个水分子均与周围四个水分子相联结: 构成较规则的四面体状, 在每个四面体中, 居中心的水分子间均被四个相邻近的水分子所环绕, 形成四个氢键并构成冰晶体的中空结构, 因而使冰的密度较小, 由许许多多这样的四面体相互联结, 便形成了一个网层状的庞大冰体。

当温度升高时, 冰开始融化, 这时四面体结构即部分地遭到破坏, 以致水分子的堆积较为密集, 使液体水的密度大于冰。就是在熔点时的水中仍残留有多数氢键, 因此中空四面体结构的水分子集合体依然存在。随着温度的继续升高, 冰晶体的四面体结构进一步松动, 以韧性较强的氢键联结的水分子间摆动加剧, 造成四面体结构变形以至于消失。

### 三、水的特异性质

水的特异性质是多方面的, 一般可概括如下:

#### (一) 水具有独特的热理性质

(1) 水的生成热很高。水的生成热为  $-285.8 \text{ kJ/mol}$  (或  $-68.32 \text{ kcal/mol}$ ), 故水的热稳定性很高, 在2000℃的高温下其离解不及百分之一, 约为0.588%。

(2) 水具有很高的沸点和达到沸点以前的极长的液态阶段。这一性质使得地球上大量液态水的存在, 地球上才得以有生命物质繁衍存在。

(3) 水的热传导、热容、熔化热、汽化热以及热膨胀, 几乎比所有其它液体都高。

由于水具有一系列特殊的热理性质, 特别是反常高的比热, 因此水能很好地起到调节自然界温度的作用, 防止温差变化过大。如海洋的巨大热容量, 对昼夜和冬夏的温差起着调节作用, 使地球上的气候适于人类居住与动植物生长。相反, 在无水的月球, 昼夜温差高达200℃。

#### (二) 水具有较大的表面张力

水与其它液体相比, 具有较大的表面张力。水在20℃温度下, 其表面能为  $72.8 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ , 可以说液体中除汞之外, 水具有最大的表面张力。水的表面张力对研究包气带水的地球化学现象将具有重要意义。

#### (三) 水具有较小的粘滞度和较大的流动性

所谓粘滞度是一种表征液体内部质点间阻力(内摩阻)程度的性质。一般来说, 液体的运动可被视为是液体的变形, 而粘滞性就是一种阻抗液体质点间形变的能力。水的粘滞度小, 流动性大, 从本质上来说, 同样也是由于水分子的极性和氢键联结所决定的。水分子间的韧性, 氢键使水分子联结不易断开, 但可作一定距离的摆动和拉长, 故水易于变形。

据已有资料表明, 水分子中  $\text{H}^+$  (质子) 的活动性为  $32.5 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ ,  $\text{OH}^-$  的活动性为  $17.8 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ , 而其它离子的活动性只有  $6 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$  (上面的数据都是在  $1 \text{ V/cm}$  的电场下的活动性)。同时水分子在热运动过程中, 经常不断地进行新的排布和联结。

#### (四) 水具有高介电效应

在水中盐类离子晶体发生离解时，一些水分子围绕着每个离子形成一层抵消外部静电引力（或斥力）的外膜，它会部分地中和离子的电荷，并阻止正、负离子间的再行键合。这种水分子的封闭外壳起着类似绝缘介质的作用，从而减少离子间的引力（或斥力）。这种绝缘效应（或屏蔽效应）称为介电效应。

#### （五）水具有使盐类离子产生水化作用的能力

水分子是一种偶极分子，并且有很大极性，因此它们可借助相当强的静电力来吸引和牵制溶于水中的离子。水分子的正极（氢端）吸引水中阴离子，而负极（氧端）吸引阳离子。这种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的过程称做离子的水化作用（或离子的溶剂化作用）。离子的水化作用减弱了正、负离子之间的相互吸引力，这是多数盐类能够溶解于水的重要原因。

#### （六）水具有良好的溶解性能

这是水的最突出的特性，几乎所有物质都能被水溶解。当然，有的物质易溶解些，而有的则难溶解些。水对固体的溶解性能主要是由于水是极性分子，其介电效应好，能使盐类离子水化等特性有关。

## 第二节 物理化学作用

### 一、质量作用定律、平衡常数和自由能

任何一个化学反应进行的方向和程度，均与系统中组成化学方程式右半部和左半部物质的热力学浓度（活度）的真实比值有关，这种比值决定了反应或者向右进行，或者向左进行，直至达到某种程度为止，系统中物质的热力学浓度比值的改变，可控制反应的方向，在同一温度和压力的条件下，当参与反应的物质平衡共存时，物质的热力学浓度的比值是一个常数<sup>[27,28,29]</sup>。

设化学反应的种类是



参加反应的物质为B、C、D、E，反应式中的b、c、d、e为反应方程式的计量数。在平衡时：

$$K = \frac{\{D\}^d \cdot \{E\}^e}{\{B\}^b \cdot \{C\}^c} \quad (1-4)$$

K——平衡常数，上述公式叫质量作用定律，平衡常数反映了平衡时各物质的浓度存在着一定的关系，这种关系并不随着物质的反应起始量而变，故称为常数。能量变化时，平衡可用公式表示为：

$$\Sigma \text{生成物的自由能} - \Sigma \text{反应物的自由能} = 0 \quad (1-5)$$

为了说明反应式的自由能变化与平衡常数的关系，选择体系适当的自由能是必要的。伴随化学反应的自由能变化叫做反应自由能，它的定义是生成物的自由能的总和减去反应物的自由能总和。我们需要确定参加这一反应的各种物质的自由能，为此，可以给各元素人为地规定数值，并以此为基础去确定该元素的化合物的自由能。化合物的标准生成自由能变化( $\Delta G_f^\circ$ )定义为：由稳定单质生成1 mol 化合物时的自由能变化称为化合物的生成自由



能变化,101325Pa时的生成自由能称为标准生成自由能变化。稳定单质的标准生成自由能变化为零。生成自由能变化和标准生成自由能变化的常用单位是 J/mol (或cal/mol)。一些物质25℃时的标准生成自由能变化列于附录 I 中。

如果生成物和反应物全部处于特定的标准状态下,那么我们就称之为标准反应自由能变化 ( $\Delta G_r^\circ$ )

$$\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{生成物} - \sum \Delta G_f^\circ \text{反应物} \quad (1-6)$$

$\Delta G_f^\circ$ 的数值一般可查物理化学手册,也可用下列Gibbs-Helmholtz (吉布斯-亥姆霍兹) 方程式求得:

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1-7)$$

式中,  $\Delta H_f^\circ$ ——每mol化合物的标准生成热 (kcal/mol)

$\Delta S^\circ$ ——反应中的标准熵变 (J/°C·mol或暂用cal/°C·mol)

$T$ ——热力学温度 (K)

反应自由能变化的标准状态

表 1-1

固体的标准状态	101325Pa及指定温度下纯固体最稳定的形式
液体的标准状态	101325Pa及指定温度下纯液体最稳定的形式
气体的标准状态	101325Pa下的纯气体假定它有理想气体的性状

例,我们要计算方铅矿的标准生成自由能变化,反应方程式为,  $\text{Pb} + \text{S} \rightarrow \text{PbS}$ , 从附录 I 可查到,方铅矿的标准生成热为  $\Delta H_f^\circ = -23.35 \text{ kcal/mol}$  (即  $-97761.78 \text{ J/mol}$ ), 反应式的熵变  $\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{方铅矿}} - S^\circ_{\text{S}} - S^\circ_{\text{Pb}} = 21.84 - 7.62 - 15.51 = -1.29$ , 故  $\Delta G_f^\circ = -23.35 - 298.15 \times (-0.00129) = -22.9654 \text{ kcal/mol}$  (即  $-96151.54 \text{ J/mol}$ )。

这就是方铅矿的标准生成自由能变化,同一化合物的生成自由能,在各种手册中发表的数值往往差别甚大,这主要是各人的测定方法不同造成的。

现在我们来讨论化学反应式标准反应自由能变化 ( $\Delta G_r^\circ$ ) 与平衡常数的关系,对反应式 (1-3) 来说,在恒温恒压条件任意态之反应自由能变化  $\Delta G_r$  为:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln \frac{\{\text{D}\}^d \{\text{E}\}^e}{\{\text{B}\}^b \{\text{C}\}^c} \quad (1-8)$$

其中:  $\Delta G_r^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{生成物} - \sum \Delta G_f^\circ \text{反应物}$

$$\frac{\{\text{D}\}^d \{\text{E}\}^e}{\{\text{B}\}^b \{\text{C}\}^c} = Q$$

则:  $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln Q \quad (1-9)$

已知各种物质在标准态时活度为1,因此,参加反应的全部组分均处于标准态时,必有  $Q = 1$  与  $\ln Q = 0$

故  $\Delta G_r = \Delta G_r^\circ \quad (1-10)$

因此,  $\Delta G_r^\circ$  又称反应标准自由能变化(全部组分均处于标准态时化学反应的自由能变化)。

当化学反应达到平衡时,有  $\Delta G_r = 0$ ,且式(1-8)中的  $\frac{\{\text{D}\}^d \cdot \{\text{E}\}^e}{\{\text{B}\}^b \cdot \{\text{C}\}^c}$  成为平衡态的活度商,

从 (1-4) 式中可见,它就是平衡常数,故 (1-9) 式变成: