

海洋化学

水的结构与水圈的化学

[美] R. A. 霍恩 著

科学出版社

海洋化学

(水的结构与水圈的化学)

[美] R. A. 霍恩著

厦门大学海洋系海洋化学教研室译

科学出版社

1976

内 容 简 介

本书试用物理化学原理,比较定量地探讨海洋中各种化学问题,以揭示海洋中化学过程的实质,克服过去化学海洋学单纯定性描述现象的缺点。书中就当前海洋化学新发展的若干基本问题,如水的结构,海洋中各种动力学过程,海洋与大气或沉积物的界面上的物理化学性质与过程等,做了比较深入的讨论;对海洋化学早期一些比较成熟的工作成果也作了概括的评述。最后还选介海洋化学几个比较独立发展的新专题,如海洋腐蚀、海水淡水与化学资源提取、水声传播的物理化学、海冰以及海洋中生命起源与进化等。

本书可作为海洋、水产、地质、国防、环境保护和化学等方面的科技工作者及大专院校师生了解和研究海洋化学及其他有关问题时参考。

R. A. Horne

MARINE CHEMISTRY

The Structure of Water and the Chemistry of the Hydrosphere

Wiley Interscience 1969

海 洋 化 学

(水的结构与水圈的化学)

[美] R. A. 霍 恩 著
厦门大学海洋系海洋化学教研室 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1976 年 5 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1976 年 5 月第一次印刷 印张: 22 3/4

报精 1—2,100 插页: 精 4 平 2

印数: 报平 1—1,450 字数: 529,000

统一书号: 13031·406

本社书号: 615·13—17

定 价: 精装本 3.60 元
平装本 2.80 元

译者序

当前,美苏两个超级大国争夺海洋霸权和世界革命人民反对海洋霸权的斗争,正在剧烈进行。我国和其他各国人民开发、利用海洋的生产和科研工作正在蓬勃开展。这一切势必促进海洋科学的发展。现在,海洋化学已逐渐形成海洋科学的一个重要分支,并正加深向其他边缘学科渗透,日益显示出它在理论的和实用的海洋科学中的作用。

近十年来,陆续有一些海洋化学的专著出版,反映了海洋化学的迅速发展。R. A. 霍恩的《海洋化学》一书,运用物理化学理论和实验方法,探讨有关海洋中各种化学问题,使化学海洋学克服过去纯粹定性描述现象的缺点,而能够比较定量地分析问题,以揭示海中化学过程的实质。书中就当前海洋化学新发展的若干问题,如水的结构、海中各种动力学过程、海洋与大气或沉积物的界面上的物理化学性质与过程等,做了比较深入的讨论,引用了到1968年为止所发表的主要有关研究报道。为了满足我国广大海洋工作者进一步了解海洋化学最近发展情况的需要,为了海洋化学专业教学的需要,我们认为将本书译出供大家参考,还是有价值的。

本书中除了介绍海洋化学一些比较成熟的工作成果外,还列举不同科学工作者对同一问题的各种不同看法和理论,也经常加入作者自己的意见。这一方面有利于使问题的讨论更加深入,使读者对该问题研究的当前发展状态有所了解,而另一方面又要求读者对书中所讨论的观点采取分析态度。

书中有些涉及政治观点的论述是有问题的。译者的态度是:凡属学术观点问题、译文保留作者原意,必要时加译者按语;凡属政治上有问题的,译文则予以删略。

本书翻译过程中所发现原文中错误之处,都由译者加以改正,有的还加说明。但是,由于我们水平有限,工作也有疏漏之处,译文中必定还有各种错误,希望读者多予指正。

参加本书译、校工作的有李法西、刘光、胡明辉、黄奕普、吴瑜端、夏海华等同志。本书翻译工作曾得到国家海洋局海洋科技情报研究所多方面的支持,特此致谢。

厦门大学海洋系海洋化学教研室

1973年12月于厦门

原 序*

海洋由水构成。因此，海洋化学形成为海洋学的核心。对于水和电解质水溶液各种性质以及其中所发生过程的物理化学的了解，便成为海洋化学的核心。然而，这却显然是过去化学海洋学所忽视的领域。本书第一部分有意补救这点疏忽。它讨论了电解质水溶液的物理化学，并尽可能以海水和有关体系为例。

第二部分提供了传统的化学海洋学的各种资料，但力求能以更紧凑和更有条理的形式表达它。

作者觉得，有关海洋各交界面的化学——即海洋与其大气环境和地质环境的关系和相互作用——已逐渐突出其重要性。有关这方面课题的文献资料很多而且还在迅速增加，但却非常零散。第三部分试图就这方面的材料作系统介绍，并特别重视它所包含的基本原理。

第四部分选择介绍一些专题，这些内容如果插入其他部分，势必影响该部分概念的阐述，然而这些内容我又感到非常重要，不宜删去。

作者希望本书能起下列四方面的作用：

1. 把海洋化学主要内容以一种易读而有用的表达形式呈献给海洋科学工作者。
2. 通过大量有关海水性质的附表，起了一本应用方便的参考手册的作用。
3. 作为一本研究生高级教材。

4. 由于强调了物理化学基础理论，我希望本书作为一本教材将能帮助化学海洋学变成科学性较强而描述性相对减少的学科，使它不致于象过去常出现的那样，纯粹是分析化学的事，而能以依我看是化学海洋学的真正主题为主要内容，这些主题就是：与海洋及其周围环境的化学组成及其变化直接相关的，过去和现在进行的物理化学过程的阐明。

R. A. 霍恩
于美国马萨诸塞州剑桥

* 本序略有删节。——译者

目 录

译者序	v
原序	vi
绪论	1
1. 海洋化学的定义	1
2. 海洋,作为一个化学环境	2

第一部分 水和电解质水溶液的物理化学

第一章 液态水的结构	5
1. 引言	5
2. 水分子	5
3. 水的结构的各种理论	6
4. 压力和温度对纯水结构的影响	17
5. 溶质的存在对水的结构的影响	22
6. 摘要	29
参考文献	29
第二章 海水热力学	32
1. 理想溶液和真实溶液	32
2. 纯水和海水的状态方程式	34
3. 海水中 PVT 变化的热力学	38
4. 活度、活度系数和 Debye-Hückel 理论	42
5. 溶解热、稀释热和混合热	46
6. 气体在水溶液中的溶解	49
7. 摘要	51
参考文献	52
第三章 溶液中的迁移过程	54
1. 引言	54
2. 介电物质的松弛作用	54
3. 扩散	56
4. 粘度	58
5. 电导率	63
6. 几种迁移过程的比较	73
7. 摘要	74
参考文献	75

第二部分 海水的化学组成

第四章 仪器和技术	77
-----------------	----

1. 现场测量	77
2. 采样和水样储存	80
3. 海水分析化学	83
4. 海洋的实验室模拟	83
5. 定义——盐度、氯度和 pH	88
6. 摘要	90
参考文献	90
第五章 海水的元素组成和盐度变化	92
1. Marcet 原则	92
2. 海水的元素组成	93
3. 海洋的盐度结构	96
4. 摘要	100
参考文献	100
第六章 海中的化学平衡	101
1. 海水中化学物质形式	101
2. 化学平衡原理	103
3. 化学动力学	105
4. 海水中化学物质形式及其平衡	106
5. 摘要	117
参考文献	117
第七章 溶解气体和碳酸盐体系	119
1. 地球的大气	119
2. 氮气和惰性气体	120
3. 氧气	124
4. 二氧化碳和碳酸盐体系	127
5. 摘要	138
参考文献	139
第八章 海水中的悬浮颗粒物	141
1. 引言	141
2. 粒度	141
3. 无机悬浮物质	143
4. 有机悬浮物质	143
5. 硅	146
6. 摘要	149
参考文献	149
第九章 海洋生物化学	151
1. 引言	151
2. 体液	151
3. 生物物质	153
4. 骨骼结构	159
5. 光合作用	160
6. 动物的代谢作用	163

7. 分解过程与海水中溶解有机物的含量	166
8. 磷酸盐、硝酸盐和含氮物质	169
9. 缺氧状态	175
10. 海洋生物对化学元素的浓集	179
11. 摘要	181
参考文献	183
第十章 海洋放射化学	186
1. 引言	186
2. 海洋中的天然放射性元素	187
3. 海洋的放射性污染	192
4. 停留时间和水的混合过程	193
5. 摘要	198
参考文献	198

第三部分 海洋各界面的化学

第十一章 空—海界面	200
1. 引言	200
2. 表面张力与气—水界面的水的结构	201
3. 表面活性剂与表面膜	205
4. 透过空—海界面的能量输送	206
5. 穿过空—海界面的水迁移过程	211
6. 穿过空—海界面的气体交换	216
7. 从大气向海洋的化学质量迁移	218
8. 气泡与从海洋向大气的化学质量迁移	222
9. 摘要	228
参考文献	229
第十二章 海洋—海底界面	232
1. 引言	232
2. 液—固界面双电层和水的结构	232
3. 现代海洋沉积物的化学性质	236
4. 离子交换	251
5. 海洋沉积物中间隙水的组成	254
6. 结核和其他添加物的堆积过程	257
7. 地球海洋的来源及其化学变化史	270
8. 摘要	276
参考文献	276

第四部分 若干选题

第十三章 有关化学海洋学方面若干选题	279
1. 海洋腐蚀	279
2. 海水淡化和从海水中提取化合物	282
3. 水下声音传播的物理化学	290

4. 结冰过程和海冰	293
5. 海中生命起源和进化	297
参考文献	301

附 录

表 A-1 本书所用记号、符号、定义、习惯用法和单位换算	304
表 A-2 元素周期表	306
表 A-3 水蒸气的一些性质	307
表 A-4 液态水的一些性质	307
表 A-5 冰(冰 I_h)的一些性质	307
表 A-6 海水中十种最普通的简单离子的水合数(1 大气压下)	308
表 A-7 纯水和海水的比容	309
表 A-8 纯水和海水的压缩系数	311
表 A-9 纯水和海水的膨胀系数	313
表 A-10 纯水的一些物理性质	315
表 A-11 海水的电导率	315
表 A-12 压力对海水电导的影响	316
表 A-13 海水中阳离子同一些无机阴离子配位体络合的稳定常数	317
表 A-14 氧化还原电位	328
表 A-15 海水中的活度和活度系数	333
表 A-16 海水中主要离子组份的结晶(离子)半径	334
表 A-17 元素分布的相对丰度	335
表 A-18 CO_2 在纯水和 NaCl 水溶液中溶解的亨利定律常数	336
表 A-19 硼酸在海水中的第一和第二离解常数	336
表 A-20 一氧化碳在海水中的溶解度	337
表 A-21 海水的一些光学性质	338
表 A-22 世界各大洋和海的面积、体积和平均深度	339
表 A-23 一些天然水的化学分析数据	339
表 A-24 一些主要海水组份的溶液的密度	340
表 A-25 海水中各盐类组份的偏克当量电导	341
表 A-26 纯水蒸气压与温度的函数关系	342
表 A-27 纯水中气体分子扩散系数(1 大气压下)	342
表 A-28 海水中的声速	343
表 A-29 海冰的性质	346
表 A-30 海水绝热冷却	347
表 A-31 海水的一些依数性质	348
表 A-32 海水沸点上升值	348
表 A-33 25°C 下海水的蒸气压和渗透压	349
表 A-34 海水各种组份盐类溶液的渗透压	349
一些专门术语英汉对照表	350
索引	353

绪 论

不要恩赐,不要外力,只靠自己管自己. 不断狂吼,不断吭鸣,正如一匹激怒的战马,
抛开它的骑者,这无羁的海洋啊,将地球阔步横跨.

[美国] Herman Melville (1819—1891) 《鲸鱼》

1. 海洋化学的定义

直到十九世纪后半叶为止,人们致力于对世界的研究,总是把他们所从事的工作叫做“自然哲学”. 对于这值得骄傲的老称号,是有许多东西值得介绍的,因为它高度地意涵着人类知识的统一性,可惜当今这却不幸地为人们所遗弃. 然而,为了方便,为了编目、学系的划分、课程的安排和预算计划的编制,自然哲学常被分割,而散见于很多而且很烦琐的课目或学科之中. 具体工作者在他的狭窄天地里工作,往往忘记人类知识这建筑原来就是一个整体,因为没有任何一门学科能够脱离其姊妹学科而单独存在,而且每门学科都必须结合着其他学科的成果,甚至于在不同程度上把其他学科的成果包括进去. 这一点在海洋学中尤其突出,至少在目前状况下,海洋学还不象是以一共同点(本行星的海洋及其边界)为基础汇集有关科学成果的一门可以明确辨认的科学.

化学研究对象是物质除其外形以外所赋有的性质. 这个定义也许会使现代人的耳朵听来感到犹如生疏的古亚里斯多德学派的味道,但正如多数有用的东西总是不很完善的那样,按我的经验体会,它却是一个含意很深而且很实用的定义. 这定义的含义之一就是: 化学家的任务是研究原子、分子和原子的扩展结构的性质,特别是它们彼此之间的作用. 海洋化学,或有时喜欢称为化学海洋学,简言之,则是研究存在于海洋环境中的物质的性质及其相互作用.

海洋化学本身是一个很广阔而且复杂的课题,而好在对于其他一些我们所难于掌握的海洋课题,诸如海底地质,波浪、潮汐与海流等水体运动,以及生物繁殖等,我们只有在它们包含有化学过程的范围内才间接地接触到.

原则上,海洋化学可以集中全部功夫在海水中所指定的一个代表单元的性质描述上面(图 I.1). 然而,海洋并不只是一个化学体系. 它犹如装在盒子里的一件珍品,因此,我们不仅要注意到海水的物理化学性质,也要适当注意到海洋与其各种边界的相互作用,即空气—海洋与海洋—海底交界面的物理化学.

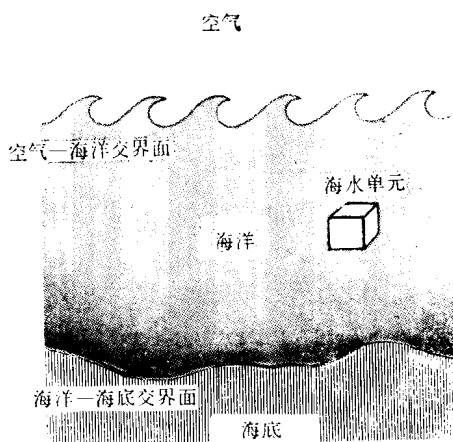


图 I.1 海洋作为一个物质体系及其边界

2. 海洋, 作为一个化学环境

当代, 我们是生活在人类开始致力于离开他们自己的星球而企图开发宇宙空间的邻星的狂热时代中, 这巨大的探险事业将会把一些极端的宇宙环境条件呈现在人们的眼前(表 I.1): 即宇宙空间的接近真空; 月球表面的极端干燥与极端的温度; 阴云密布的金星; 火星的稀薄大气层; 说不定还有围绕着木星的极冷的由氨、甲烷、氢和氦所组成的巨大的包围套。然而, 尽管这些多么神奇, 我仍然相信, 在大自然的所有创造中, 最不寻常的环境, 还是海海岸下那用嘴啃嚼着码头、用肩撞击着峭壁的家伙——地球的海洋。

表 I.1 太阳系的各种极端的环境条件

环 境	介 质	温 度 (°C)	压 力 (大气压)	重 力 场
地 球, 海 洋	0.5M NaCl 水液溶	0 至 +25	1 至 1000	1
地 球, 大 气	O ₂ , N ₂ , CO ₂	-67 至 +57	0 至 1	1
地 球, 中 心	Fe	+4000	3,700,000	0
宇 宙 空 间	接近真空		0	可变动
月 球	接近真空	-153 至 +134	0	0.165
太 阳	H ₂ , He	+4700 至 +5700	~ 1	
水 星	接近真空	-253 至 +340	0.003	0.37
金 星	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O ₄	+427	0.1	0.89
火 星	CO ₂ , H ₂ O, N ₂	-100 至 +10	0.1	0.38
木 星	H ₂ , He, NH ₃ , CH ₄	-138		27
土 星	CH ₄ , NH ₃	-153		11
天 王 星	CH ₄	-170		0.96
海 王 星	CH ₄	-170		15

海洋的体积共有 1,370,000,000 立方公里, 约有 1,413,000,000,000,000,000 公斤重, 是一种中等浓度的电解质水溶液。它覆盖的面积约 361,000,000 平方公里, 也就是地球表面的 71% (见附录表 A.22)。

在这大量水体中所含有的物质可按习惯分为两种类型(图 I.2): (1) 溶解物质, 包括盐类、有机化合物和溶解气体; (2) 以另一相存在的物质, 如气泡以及无机的和有机的固体, 这些固体具有各种粒度大小, 包括胶体状态和颗粒状态。必要时也可把溶解物质再分为电解质和非电解质两类, 即溶于水中能形成带电粒子或称离子的物质, 和不能形成离子的物质。上述两类型物质在单元海水中的含量是会随着地理位置的不同以及在同一位置的不同深度和时间而变化的。有时, 我们所取的海水单元中还可能含有上面还没提到的另一相——譬如, 一条鱼。

海水中最为人所共知的溶解物质就是盐类。关于海水的化学组成, 本书第二部分将予详述, 但可在此先说一说: 一个 1 公斤重的“典型”海水单元含有约 19 克氯(以氯离子形式), 11 克钠离子, 1.3 克镁和 0.9 克硫(绝大部分以硫酸根离子形式)。换言之, 海水可以粗略地说, 是 0.5M¹⁾ 的 NaCl 水溶液, 含有 0.05M MgSO₄, 再加少量或痕量你所能想象的任何其他物质。

1) 关于本书所采用的记号、符号、定义、习惯用法和单位换算, 见附录表 A.1。

在水星,太阳照射那一边的温度为 $+340^{\circ}\text{C}$,热到足以熔化铅,而黑暗的一边则很冷, -253°C ,连空气都要凝固.即使在我们最近邻的月球上,温度也有剧烈的变化,从月球中午的 $+134^{\circ}\text{C}$ 到子夜的 -153°C .与此相反,地球海洋的温度变化却很少超过 25°C 范围的,不论是海洋任一固定位置的温度变化,或是不同位置的温度差异,都是如此.显然,海洋是一个很好的恒温箱.这一独特而且简单的事实所造成的后果是很可观的,因为它是生命的发源与持续的必不可少的条件之一.邻近海洋的地区也因而能够造成温和的气候条件,这对人类文明发展史同样起了重要的作用.

海洋的热结构或温度垂直分布有的是非常复杂的,随着空间与时间而变化.不论是对于海洋科学基本原理的掌握,还是对于用水声技术侦察敌军舰艇等实际问题方面,这节课都是很重要的,它本身形成了海洋学一个很庞大的独立的分支,而超出本书所涉及的范围.温度垂直分布状态可分为十几种或更多的类型,它们反映了各种特定海区和特定季节的特征.图1.3表出一种“典型的”温度垂直分布状态¹⁾.最上面的200米是表层,在该层温度变化很显著,常出现周日变化,受气象条件的影响也很强烈.在表面层下面,温度随深度而缓慢地降低.其

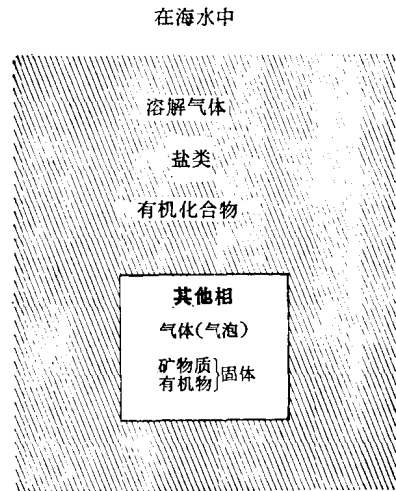


图 1.2 海水中所含物质的类型

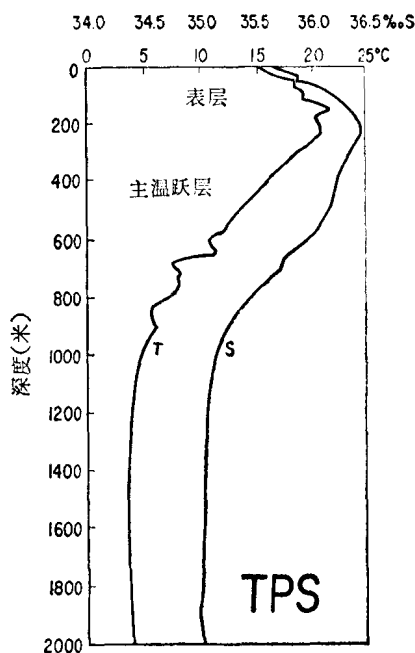


图 1.3 典型的温度、盐度垂直分布曲线

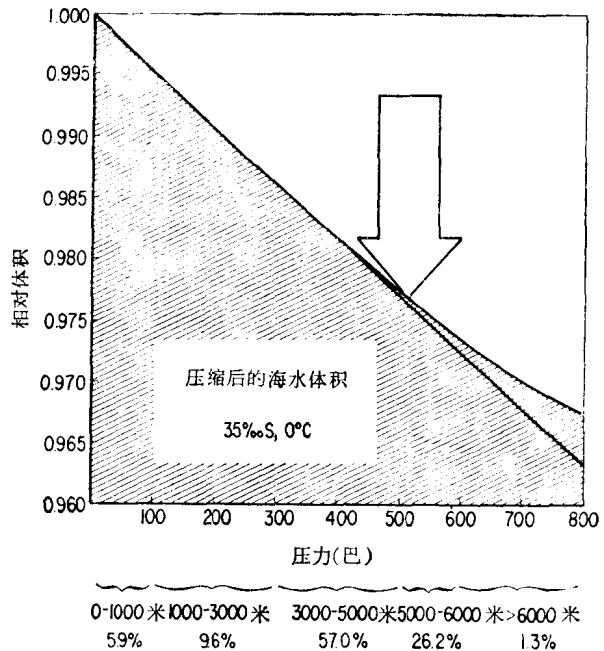


图 1.4 海水相对体积与压力的函数关系,以及海洋中各深度与压力范围所占面积百分率

1) 图 1.3 同时表出盐度垂直分布. 盐度的定义详见第四章,这里暂时可先看为一千克海水中所含总盐分的克数.

相对比较稳定的范围,称为“主温跃层”,有时会出现季节变化。在主温跃层之下,深层水的温度转而非常稳定,一般保持在 $0-+4^{\circ}\text{C}$ 之间,而 $+4^{\circ}\text{C}$ 乃是纯水具有最大密度时的温度。

海洋作为化学环境,其最不寻常而引人注目的现象也许是静压力的存在。虽然它跟目前实验室所能达到的压力比起来并不算大,但是从人类生活的尺度来看,它的确是相当可观的,因而我可以这样说,这静压力还是“高”的。海中的压力变化范围,从海表面的1大气压一直到最深海底的1,000大气压。图I.4的横坐标下面还标出地球海洋整个覆盖面积中各不同深度及其海底压力范围所占的百分率,不包括沿岸海区。

这些海洋组成一个动力学体系,它同化工过程车间中的一个反应器或洗涤塔不无相似之处。它们借助于潮汐、海流、涡动、上升流和下降流而进行混合。每小时都有巨大体积的水通过江河迳流、大气降水以及冰的融化等途径加入海洋,又有巨大体积的水通过蒸发与结冰等途径排除出去。海洋是在不断地沥滤着陆地和净洗着天空。

初看起来,好象体现海洋环境特征的一些条件并不奇特。其实,每一个特征条件都在酝酿着创造出个奇妙复杂的而终于是令人惊叹的体系。我们将会看到,水本身就是人所共知的最不寻常和复杂的物质,它所有物理化学性质都有其特异之处。 NaCl 至少是一种规矩的“正常”1:1型电解质。但是它在海水中的浓度已远远足以突破它这一单纯的简化特征。一些电解质水溶液理论往往只适用于电解质相当稀释以致于每个离子只能“看到”其周围水分子而不能彼此相互“看到”的情况。当浓度增大时,离子间作用力显示出来,情况便复杂得多。 0.5M 的浓度已处于离子间作用开始显示的范围。海水中含量仅次于 NaCl 的 MgSO_4 ,同其他2:2型电解质一样,它在水溶液中的性状是复杂的。这复杂性体现在诸如海水中声波的反常吸收现象和该盐所引起的特殊生理效应等与一般迥然不同的现象上面。

最后,还得提到深海环境的特征:低温和高压。单就纯液态水结构的复杂程度就足以使竭力用最现代实验技术与理论方法来研究它的人们感到困惑,不仅如此,由于电解质或界面的存在,再加上温度和压力的作用,它们所引起的结构变化更使人们感到为难。事实上,我们将会看到,日益增多的证据说明,正是在海洋学所感兴趣的温度和压力范围内,水的结构发生了既是重要又是难搞清楚的变化过程。

根据以上所述事实,我可以不怕犯过分夸张的错误地再三指出:深海代表着宇宙中最引人注目的最奇妙的环境。

第一部分

水和电解质水溶液的物理化学

第一章 液态水的结构

1. 引言

海洋由水构成。十分奇怪的是，这一众所周知的海洋学的重要真理，过去却为许多海洋学工作者所大大忽视。以前，化学海洋学把它自己的大部分领域，让一些比较边缘的问题所占据，而显然地忽视了最基本和最中心的问题——即液态水和电解质水溶液的结构和物理化学。我希望这本书将弥补这个疏忽，并且通过逐一探讨海水的分子图象和海水的微观力学行为，作为使化学海洋学提高为一门严密的、分析性强的科学的第一步。

2. 水分子

我们对水分子构形的知识，大部分建筑在气态水的基础上。然而，我们没有理由相信在液体中水分子本身的结构有多大的变化。

用水分子的电子云来表示的图象，好象装在一个扭歪的方匣中的一个收缩的软套(图 1.1)。氧原子居中心，而两个氢原子位于这方匣的一个面的两个对角。H—O—H 的角度是 $104^{\circ} 31'$ (Mecke 与 Baumann, 1932; Darling 与 Dennison, 1940)，而不是完全正方体所应有的 109.5° 。氧原子的八个电子中有两个靠近原子核，两个包含在与氢原子结合的键中，而两对孤对电子则形成两个臂，伸向与包含氢原子的面相对的另一面的两个对角。这两臂的电子云特别为人注意，因为它们代表能够吸引邻近水分子中氢原子局部正电荷的带负电区域，并借此把水分子与水分子连结起来。在水蒸气中，O—H 的键距为 0.9568 \AA ，而在冰中则略为远些，为 0.99 \AA 。Herzberg(1945) 曾讨论水的光谱，Mulliken (1932, 1933) 和 Lennard-Jones

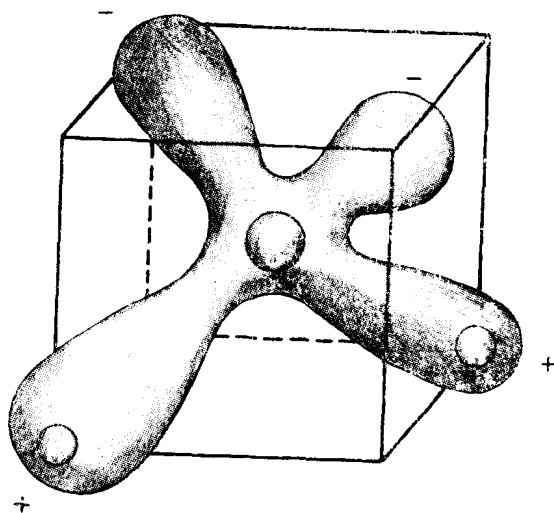


图 1.1 水分子的电子云

与 Pople (1950) 曾用分子轨函法解释水的电子结构。水的结构除了可用电子云 (如图 1.1) 来说明外, 还可用一丛电子轨道的图象来说明 (图 1.2)。在游离的氧原子中, L 层的电子构型是 $(2S)^2(2P_z)^2(2P_y)(2P_x)$, 其中 $(2S)^2$ 电子对的电荷密度是球形分布在最内层电子对的外围, 而 $(2P_z)^2$ 和 $2P_y$ 与 $2P_x$ 电子的电荷密度则以旋转对称的形式分别分布在相互垂直的 x, y 和 z 轴周围。两个氢原子分别与 $2P_y$ 和 $2P_x$ 结合后, 相互间的静电斥力会使两键所成的 90° 角扩展, 而这种扰动产生了杂化作用。结果, 相应于价电子在 S 态而分子具有最低位能的价键角以及最大电荷密度的两轴之间的夹角都同样会加大。 P 与 S 态的杂化也使氧的两对未成键电子的电荷分布发生变化, 致使它们不对称地从氧核向与两个质子相反的方向伸展。

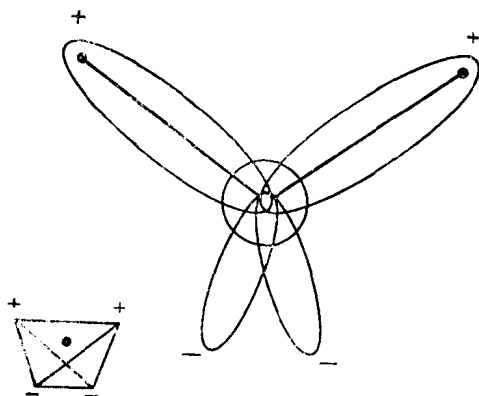


图 1.2 水分子的电子轨道

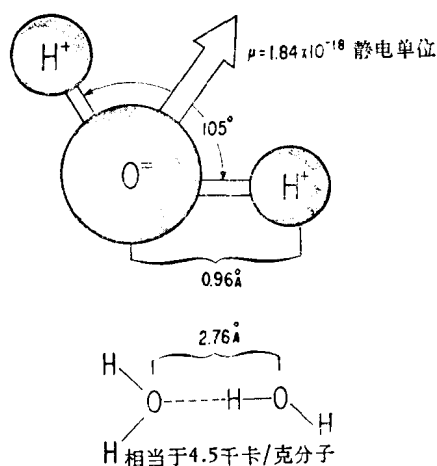


图 1.3 水分子与氢键的结构形象概图

虽然水分子的键角和键长已经确知, 但是分子中电荷的确切的分布情况则问题仍未解决。 Bjerrum (1951) 为了研究冰的性质, 将氧核的正电荷看成完全被电子所屏蔽, 氢核的正电荷则相当强烈地为电子所屏蔽, 而其他入譬如 Verwey (1941) 则倾向于另一种略有不同的电荷分布。然而, 在任何情况下, 重要的特点是: 这电荷分布产生了一个很大的偶极矩, 1.84×10^{-18} 静电单位。这一重要参数, 以及键角和键长, 都用图象概括地在图 1.3 示出。这一形象有多大重要性呢? 如果水分子没有这带负电的电子云臂和这偶极矩, 它们就不可能相互作用, 地球的“海洋”就会是气态的, 而生命也许就会成为不可能!

3. 水的结构的各种理论

前面我已提到, 液态水在它所有的物理化学性质方面都是异乎寻常的。表 1.1 引自 Sverdrup 等的《海洋》一书 (1942), 它列出这些性质的一部分, 以及它们的重要性¹⁾。

让我们先考虑其中一种类型的性质——发生相转换时的温度。周期表 (见附录中表 A.2) 中第 VIA 族各元素氢化物, 随着分子量由 H_2S 、 H_2Se 到 H_2Te 的增大, 其熔点也按序增高。在这正常的顺序中, 却来了一个例外的 H_2O , 它在这族化合物中具有最小的分

1) 其他有关水的性质的表, 见本书附录。

子量,但却要到比它的姊妹化合物的熔点高了 60°C 左右才能融解. 在沸点方面也有类似而且更突出的异常现象. 同其同类化合物作合乎情理的对比,水在室温应该是气体,然而事实上它的沸点却比它按类推应有的沸点要高160°C! 很明显,这中间一定有什么奥妙. 液体中的水分子并不是象它们看来所应有的那么容易分开,有某种东西在阻碍它们向蒸气飞脱,使它们结合在一起. 把水分子相互结合在一起的力就是氢键,这一点我们目前已了解得相当清楚,下面即将讨论. 然而,有关几何构形,即液态水中水分子相互结合的方式,则远远还没有搞清楚. 虽然早在 1884 年就已经察觉到液态水中某种结构的存在(见 Chadwell, 1927 对早期水结构理论的评述),而且这已成为三十多年来曾经付出很大科学研究力量的课题,然而,对于液态水的结构,目前还不清楚.

表 1.1 液态水一些异常物理性质 (Sverdrup 等, 1942)

性 质	同 其 他 物 质 比 较	在物理的和生物的环境中的重要作用
热 容	所有固体和液体中最高 (NH ₃ 除外)	能防止温度变化范围过大;水体运动所产生热输送量很大;能使体温趋于均一.
溶解潜热	最大 (NH ₃ 除外)	由于吸收、放出潜热,能使在冰点有恒温作用.
蒸发潜热	所有物质中最高	巨大的蒸发潜热对大气层中的热与水的输送起了非常重要的作用.
热 膨 胀	最高密度的温度随盐度的增加而下降;纯水是在4°C	淡水和稀海水的最高密度的温度在冰点之上;这性质在控制湖泊中的温度分布和垂直循环中起重要作用.
表面张力	所有液体中最高	在细胞生理学中很重要;控制某些表面现象和滴的形成与行为.
溶解能力	一般说,比其他液体能溶解较多物质,并有较大溶解度	与物理和生物现象有显著的联系.
介电常数	所有液体中纯水最高	对于无机溶解物的行为有头等重要性,因为能造成高度的电离.
电 离 度	很小	为一中性物质,但既含有 H ⁺ 也含有 OH ⁻ 离子
透 明 度	相对地大	对红外与紫外部分的辐射能的吸收大;对能谱的可见光部分的选择性吸收比较小,因此,水是“无色”的;具有特征性的吸收在物理和生物现象中是重要的.
热 传 导	所有液体中最高	虽然在小尺度范围内有其重要性,如在活细胞中,但分子热传导过程远不如涡动热传导过程的剧烈.

本表中所指水的表面张力和热传导为所有液体中最高一点,不包括汞和高温时其他熔融液体(如熔融金属等). ---译者

水蒸气没有什么结构可言. 这气体大多数分子呈单体状态,有时出现双聚合体状态,而可能在很罕见情况下出现三聚合体状态. 水蒸气在低压下放电时会出现带电簇团*, 如 H₃O⁺ (Anderson 等, 1966). 其固体状态的水,冰,是很有规则排列的,其结构已经明确(即将在下面介绍). 目前的困难集中在液态结构这一中心问题,而我们所面对的有关水

* 簇团, 英文为 cluster, 或译为“集团”, 在物质结构和统计力学中有一种观点认为: 在某种状态如非理想气体或液体中,除存在单体分子外,还存在由若干数目的单体分子集结而成的簇团,分布其中. ---译者

结构的理论不是一种两种,也不是几种,而是许多种。这些理论以惊人的速度,不断繁茂起来¹⁾。问题的错综复杂越来越厉害,并不是因为这些理论不行,反之,它们有些工作却做得惊人的出色。Franks 与 Ives (1966) 曾对当前这方面的境况做了精辟的总结,他写道:“近年来的不断努力使各种有部分成功的模型都在前进中遇到一些难关,虽然存在一些未解决的难题,但看来这些好象正是在不同模型之间逐步形成许多最后能被接受的形象。”有些现代技术,如足以摸清那些已够复杂的生物分子(如脱氧核糖核酸,即 DNA; 和肌红蛋白)的如此有力的技术,都还不能揭示水结构的秘密;这一点提醒了我们,指出我们是在同一个极度复杂的体系打交道。目前水结构研究领域还很纷乱,争论还很多。因此,读者必须注意,以下我将谈到的问题只能当做是设想的和试验性的东西。

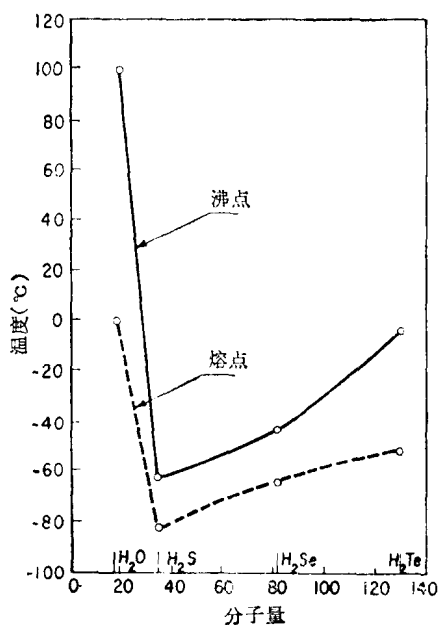


图 1.4 第 VI A 族元素氢化物的物相转换温度 (Horne, 1968)

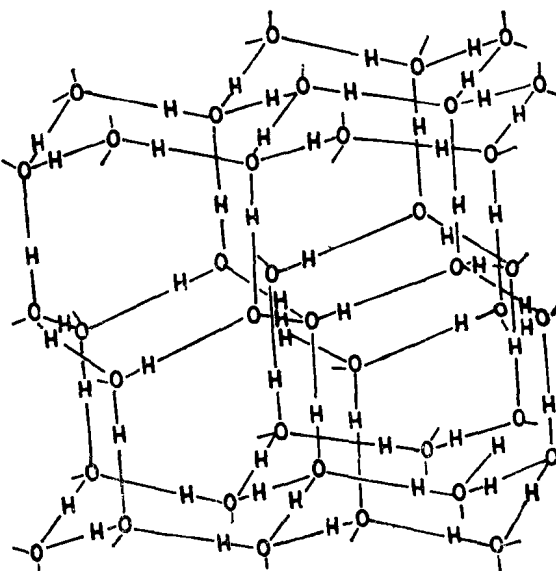


图 1.5 冰-I_h 中氧原子中心的排列 (Barnes, 1929)

所提出的液态水结构的理论模型可分为两大类: 连续体理论和混合型理论,但二者都是以液态水如何偏离固体的结构这个角度出发的。据此,我们现在可先探讨 1 大气压下冰的最普遍形态冰-I_h 的结构。用 X-光分析,并经中子散射研究证实 (Dennison, 1921; Barnes, 1929; Wollan 等, 1949; Peterson 与 Levey, 1953, 1957; Chidambaram, 1961), 知道冰-I_h 的结构属六方晶系(图 1.5), O 原子的排列与磷石英 (SiO₂) 中 Si 原子的排列相同。这两种晶体的晶格能够互相置换的特点对某些硅酸盐矿石的水合起了重要的作用 (Macey, 1942)。在冰结构中每个 O 原子通过氢键,按照四面体的方位,与另四个 O 原子连结, O 原子间距离为 2.76 Å (图 1.6)。H 原子位于 O 与 O 的连线上(或称为 H 键),但比较靠近其中一个 O 原子。这些 O 原子组成由许多折褶的六角环联成的层状网络,每层是其邻

1) 有关水结构理论的评介,见 R. A. Horne, *Surv. Progr. Chem.*, **4**, 1, 1968; J. L. Kavanau, "Water and Solute-Water Interaction (水和溶质与水间的相互作用)", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964; O. Y. Samoilov, "Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and the Hydration of Ions (电解质水溶液结构与离子水合)", Consultants Bureau, New York, 1965; E. Wicke, *Angew. Chem.*, **5**, 106, 122(1966)。