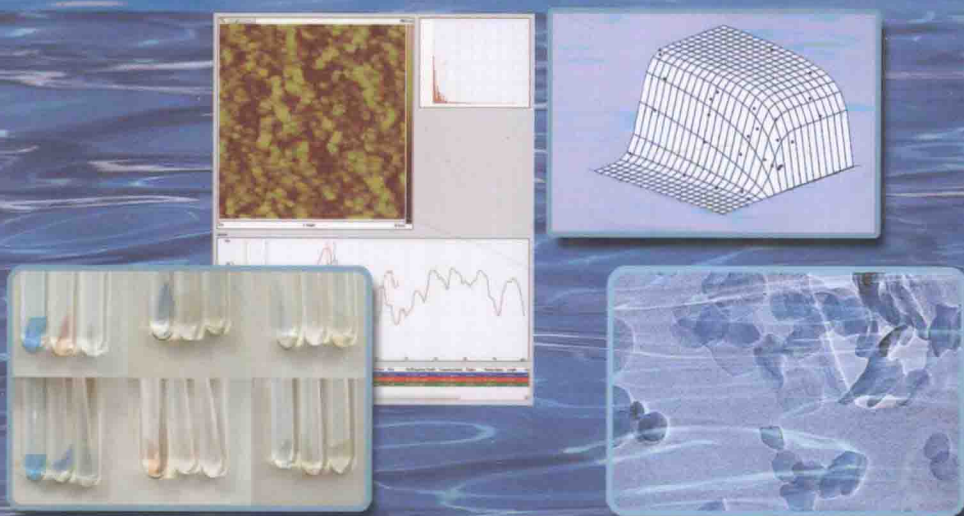


GUSHUI JIEMIAN HUAXUE YU XIFU JISHU

固水界面化学与 吸附技术

马 伟 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

固水界面化学与吸附技术

马 伟 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2011

内 容 提 要

本书主要阐述了固水界面化学与吸附技术的基础理论、新成果和发展趋势。全书共分9章,分别从水化学理论、固体界面的官能团和电量分布,阳离子、阴离子、有机分子和微粒在水中的分布规律和界面吸附反应理论,重金属生物吸附的特征等内容角度入手,系统地介绍了固体与水溶液的吸附规律,突出了溶液离子和分子状态、固体界面特性和界面反应三个方面分析探讨了固体吸附反应的基本方法和发展,从而揭示了吸附技术在元素分离、水质净化和溶液纯化等领域广泛应用的潜力。

本书可以作为高等院校无机化学、水科学等专业研究生的教材,也可供化学、化工、环境、生物、药学、材料、冶金等有关专业人员参考和阅读。

图书在版编目(CIP)数据

固水界面化学与吸附技术/马伟编著. —北京:冶金工业出版社, 2011. 10

ISBN 978-7-5024-5717-4

I. ①固… II. ①马… III. ①固体—水溶液—水化学—研究
②吸附—研究 IV. ①O645.2 ②O647.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 206588 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 谢冠伦 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 张祺鑫

ISBN 978-7-5024-5717-4

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2011 年 10 月第 1 版, 2011 年 10 月第 1 次印刷

787mm × 1092mm 1/16; 18.75 印张; 494 千字; 284 页

55.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)



前言

上善若水。水善利万物而不争，处众人之所恶，故几于道。居善地，心善渊，与善仁，言善信，政善治，事善能，动善时。夫惟不争，故无尤。

从老子的以水论道，到李时珍借水驱病强体；从 Henry Cavendish 揭示水的组成到 Anders Nilsson 对传统水分子结构质疑。水不仅是人类生存的必需品，也是探索人类文明的一个永恒课题。

作者有幸跟随两位老师——马荣骏教授和肖锦教授进入了水处理工程和水化学领域，又有幸与国内外同行和学生们一起对相关课题进行了系列研究。从探讨海带提取物在金属管道中的成膜缓蚀作用，到海藻吸附金属离子净化水质成效的检验；从研究有关离子、分子的吸附特性，到生物吸附剂、天然改性材料和各种专属吸附剂的合成与测试。十年间积累了一些数据和资料，并开设了一门研究生课程——“固水界面化学”。为了使学生有本系统的参考书，也为了激发更多的人从事这方面的研究，在有关人员的建议和支持下，我们依据现有的研究基础并将收集的资料加以总结编写成书，定名为《固水界面化学与吸附技术》。

本书本着科学性、先进性和系统性的原则，广泛吸取了国内外有关书籍、期刊和网站的有益内容，结合相关研究成果和最新的进展，着重从水化学、固体表面结构与相关粒子在水中的分布等方面对固水界面的物理化学行为加以阐述和讨论，可作为研究生的学习资料，也可供科研工作者、工程人员参考和阅读。

本书引用了很多书籍和文献，在此对其作者表示感谢。书中还引用了20多名学生的研究论文和发表论文中的数据，在此为他们所作的贡献表示诚挚的谢意。同时更要感谢田丽妍、程子洪、肖莉莉、林燕兰、姜晨、赵南南、吴志敏、王天罡、黄琦、张星、宋晓燕和吕鹏飞等同学为本书的编写做了大量的工作。本书的出版得力于大连市学术专著资助出版基金资助和冶金工业出版社的鼎力支持，在此表示衷心的感谢。

尽管我们努力收集和整理相关的最新成果，但由于作者学识所限，书中不足之处，敬请读者批评指正。

编者

2011年3月

目 录

1 水化学基础	1
1.1 冰和水的结构特点	1
1.1.1 冰的结构	1
1.1.2 水分子的结构对其性质的影响	2
1.2 水的来源、性质及含杂质情况	7
1.2.1 海水的组成	8
1.2.2 海水的性质	10
1.3 水溶液中离子和分子的非理想行为	12
1.3.1 离子的非理想行为	12
1.3.2 分子的非理想行为	16
1.4 电子活度的负对数和 $p\varepsilon$ -pH 图	16
1.4.1 电子活度的负对数 $p\varepsilon$	16
1.4.2 $p\varepsilon$ -pH 图	17
1.5 不同水体系的相图	20
1.5.1 电解质溶液理论	20
1.5.2 单组分系统相图——水的相图	21
1.5.3 水盐系相图	24
1.5.4 双水相相图	27
1.6 水的纯度与水质分析结果检验	29
1.6.1 水中杂质和水的纯度分类	29
1.6.2 水质分析结果检验	32
参考文献	34
2 固体与水化界面官能团	36
2.1 离子化固体结构	36
2.1.1 等大球体的最紧密堆积及其空隙	36
2.1.2 不等大球体最紧密堆积及其空隙	37
2.1.3 离子晶体	37
2.1.4 离子晶体的结构规则	38
2.1.5 典型的离子晶体结构	39
2.1.6 硅酸盐的晶体结构	40
2.2 晶体结构缺陷与表面结构中的晶格缺陷	44
2.2.1 点缺陷	45

2.2.2 线缺陷	47
2.2.3 面缺陷	48
2.3 氧化物和水合氧化物(氢氧化物)的结构类型与表面官能团	49
2.3.1 氧化物的结构类型及其结构特征	49
2.3.2 氧化物表面的官能团与 Lewis 酸点位	59
2.3.3 带可变电荷的有机物质表面	62
2.4 其他典型吸附剂表面基团的介绍	62
2.4.1 离子交换树脂	62
2.4.2 活性炭	65
2.4.3 生物质	67
2.5 水化固体的表面酸度	68
2.5.1 水合氧化物的两性性质	69
2.5.2 M—OH 基的酸度	69
2.5.3 不同固体的表面酸度	70
2.6 固体/水溶液界面的官能团配位化学作用	71
参考文献	74
3 固体表面的电量、电势分布模型	76
3.1 固体表面化学官能团与表面电荷产生	76
3.2 表面电荷分类	77
3.2.1 带永久电荷的表面	77
3.2.2 带可变电荷的表面	77
3.3 表面电荷的性质	78
3.4 表面电荷平衡	79
3.5 表面电荷的测定	80
3.6 表面电位(电势)	80
3.7 表面电荷的变化	82
3.8 零电荷点	82
3.8.1 几种常见的表面电荷零点	83
3.8.2 电荷零点(PZC)和净电荷零点(PZNC)的 pH	86
3.9 表面电位和描述模型	86
3.9.1 Helmholtz 模型	86
3.9.2 Gouy-Chapman 模型	88
3.9.3 Stern 模型	88
3.9.4 三电层模型	89
3.9.5 复合模型	92
3.10 扩散双电层的厚度和电位随距离的分布规律	92
3.11 电荷分布对表面反应平衡常数的影响	94
3.12 pH 和表面电荷对表面配合物形成的影响分析	98

参考文献	101
4 固体颗粒物在水体中的化学行为	103
4.1 水体中颗粒物的范畴及其与溶液间的相互作用	103
4.2 金属离子的水解聚合——以 H_2O 和 OH^- 为配位体	103
4.2.1 金属水合离子、水合半径、水合能	103
4.2.2 金属离子的水解聚合	107
4.2.3 金属水合配合离子浓度 pc-pH 图、羟合配离子分率 $\alpha\text{-pH}$ 图	107
4.2.4 金属离子水解沉淀	113
4.3 晶核作用和晶体生长	114
4.3.1 晶核作用	114
4.3.2 晶体生长	115
4.4 阴离子的配合作用	117
4.5 水中有机物的配合作用	121
4.5.1 配合形式	122
4.5.2 配合物的稳定性	122
4.5.3 配合物构成的特性	123
4.6 颗粒在双水相体系中的分配	124
4.6.1 双水相体系的特点	124
4.6.2 固体微粒的分布规律	125
4.7 水质稳定与水质稳定指数	129
4.7.1 水质稳定	129
4.7.2 判别水质稳定性的主要方法——水质稳定指数法	129
4.8 吸附-沉淀的界限	138
参考文献	139
5 吸附反应	141
5.1 吉布斯函数	141
5.1.1 吉布斯方程	141
5.1.2 吉布斯公式的意义和应用	142
5.2 吸附反应	142
5.2.1 吸附过程及吸附过程的两种机理	142
5.2.2 吸附平衡的定量表示：吸附等温线	144
5.2.3 不均匀表面活性点体系中的吸附	148
5.2.4 利用化学平衡计算模型求出吸附体系中的物质	152
5.2.5 特殊情况下的吸附等温线：表面沉淀	153
5.2.6 其他等温模型	156
5.3 吸附过程中的动力学研究	158
5.3.1 传质过程模型	158

5.3.2	反应动力学模型	160
5.3.3	其他模型	161
5.4	吸附床反应	163
	参考文献	166
6	阳离子吸附特征	168
6.1	吸附剂	168
6.1.1	广谱吸附剂	168
6.1.2	专属吸附剂	169
6.2	阳离子吸附特性	172
6.2.1	单价阳离子吸附	172
6.2.2	二价阳离子吸附	184
6.2.3	三价/四价阳离子	191
6.2.4	含氧金属阳离子的吸附	192
6.3	对阳离子的选择性	192
6.3.1	单价阳离子	192
6.3.2	二价阳离子	193
6.3.3	同价交换作用	194
6.3.4	异价交换作用	195
	参考文献	196
7	阴离子吸附特征	199
7.1	阴离子吸附作用	199
7.1.1	阴离子吸附的模型	199
7.1.2	pH 与阴离子吸附之间的关系	200
7.1.3	离子强度及阳离子对吸附的影响	200
7.1.4	阴离子在氧化物上吸附的可逆性	201
7.1.5	包含特性吸附的阴离子交换	202
7.2	简单阴离子吸附	203
7.2.1	氟离子	203
7.2.2	氯离子	207
7.2.3	溴离子	208
7.2.4	碘离子	208
7.3	含氧阴离子吸附	209
7.3.1	硫酸根	209
7.3.2	硝酸根	210
7.3.3	亚硝酸根	211
7.3.4	磷酸根离子	211
7.3.5	砷酸根和亚砷酸根	214

7.3.6 六价铬的阴离子	216
7.3.7 碘酸根	218
7.3.8 高氯酸根	218
7.3.9 硼离子	219
参考文献	223
8 有机分子吸附特征	226
8.1 有机大分子(聚合物)的吸附概述	226
8.2 染料和油的吸附	227
8.2.1 染料的吸附	227
8.2.2 油的吸附	231
8.3 酚类与藻毒素的吸附	233
8.3.1 酚类化合物的吸附	233
8.3.2 藻毒素的吸附	236
8.4 蛋白质和溶菌酶的吸附	239
8.4.1 蛋白质的吸附	239
8.4.2 溶菌酶的吸附	243
参考文献	248
9 重金属离子的生物吸附	253
9.1 重金属离子去除概述	253
9.2 生物吸附法	254
9.3 生物吸附剂	255
9.3.1 细菌吸附剂	255
9.3.2 真菌吸附剂	256
9.3.3 藻类吸附剂	257
9.3.4 新型生物吸附剂	258
9.4 吸附机理和过程研究	259
9.4.1 吸附机理	259
9.4.2 生物吸附过程	261
9.5 生物吸附的影响因素	264
9.5.1 pH	264
9.5.2 金属离子浓度	265
9.5.3 吸附时间	265
9.5.4 离子强度	266
9.5.5 竞争吸附	267
9.5.6 处理改性方式	268
9.6 细胞的固定化	270
9.6.1 微生物固定化的载体	270

9.6.2 微生物固定化方法	271
9.6.3 固定化菌体吸附金属的研究进展	272
9.7 生物吸附模型	272
9.7.1 吸附等温模型	272
9.7.2 吸附动力学模型	277
9.8 生物吸附的应用前景和未来	280
参考文献	281

1 水化学基础

1.1 冰和水的结构特点

1.1.1 冰的结构

冰是由水分子有序排列形成的结晶。水分子之间靠氢键连接在一起形成非常稀疏（低密度）的刚性结构，这一点已通过 X 射线、中子衍射、电子衍射、红外和拉曼光谱分析研究得以证实。最邻近的水分子的 O—O 核间距为 0.276nm ，O—O—O 键角约为 109° ，十分接近理想四面体的键角 $109^\circ28'$ 。每个水分子能够缔合另外 4 个水分子形成四面体结构，所以配位数等于 4。

从顶部沿着 C 轴观察几个晶胞结合在一起的晶胞群时，便可看出冰的正六方形对称结构，如图 1-1 (a) 所示。图中 W 和最邻近的另外 4 个水分子显示出冰的四面体亚结构，其中 W、1、2、3 四个水分子可以清楚地看见，第四个水分子正好位于 W 分子所在平面的下面。当在三

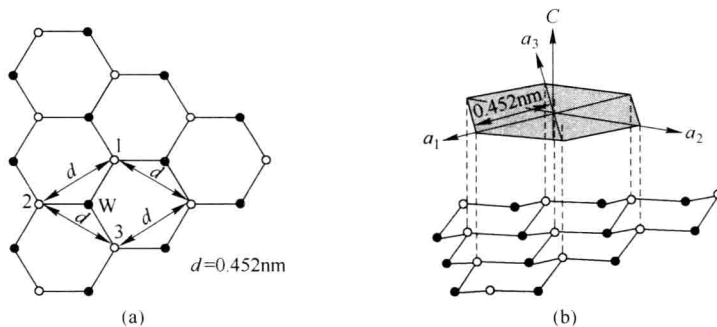


图 1-1 冰的基础平面（圆圈代表水分子的氧原子，空心和实心圆圈分别表示上层和下层的氧原子）

(a) 沿 C 轴方向观察到的六方形结构；(b) 基础平面的立体图

维空间观察图 1-1 (a) 时即可得到如图 1-1 (b) 所示的图形。显然，它包含水分子的两个平面，这两个平面平行而紧密地结合在一起，这类成对平面是由冰的基础平面组成。在压力作用下，冰“滑动”或“流动”时，如同一个整体“滑动”，或者像冰河中的冰在压力的作用下所产生的“流动”。

几个基础平面堆积起来便得到冰的扩展结构。图 1-2 所示为三个基础平面结合在一起形成的结构，沿着平行 C 轴的方向观察，可以看出它的外形和图 1-1 (a) 所示的完全相同，这表明基础平面有规则地排列成一行。沿着

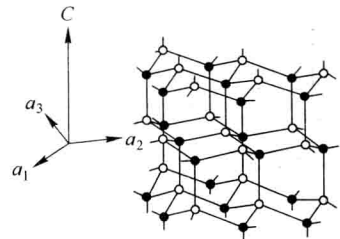


图 1-2 冰的扩展结构

○—基础平面的上层氧原子；
●—基础平面的下层氧原子

这个方向观察的冰是单折射的，而所有其他方向都是双折射的，因此，称 C 轴为冰的光轴。

早在 50 年代末期，曾有人用衍射方法研究含氘的冰结构，并确定了冰中氢原子的位置，一般认为：(1) 在邻近的两个氧原子的每一条连接线上有一个氢原子，它距离共价结合的氧 (1.76 ± 0.01) $\times 10^{-1}$ nm，这种构象如图 1-3 (a) 所示。(2) 如果在一段时间内观察氢原子的位置，可以得到与图 1-3 (a) 略微不同的图形。氢原子在两个最邻近的氧原子 X 和 Y 的连接线上，它可以处于距离 X 轴 0.1nm 或距离 Y 轴 0.1nm 的两个位置。这正如鲍林所预言，后来为 Peterson 等人所证实的那样，氢原子占据这两个位置的几率相等，即氢原子平均占据每个位置各一半的时间，这可能是因为在极低温度以外水分子是可以协同旋转的。另外，氢原子能够在两个邻近的氧原子之间“跳动”。通常我们把这种平均结构称为半氢、鲍林或统计结构，如图 1-3 (b) 所示。

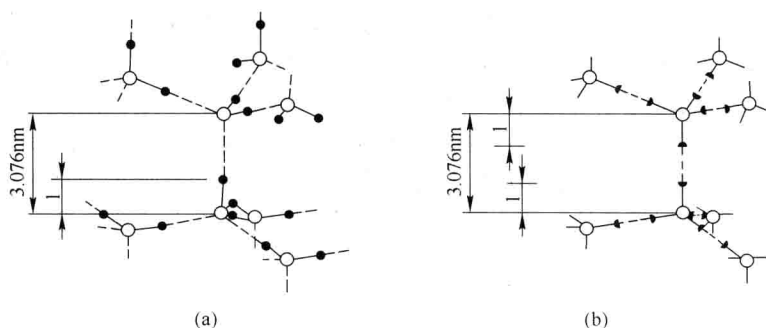


图 1-3 冰结构中氢原子的位置

(a) 瞬时结构；(b) 平均结构（也称半氢鲍林或统计结构）

●—氢原子；○—氧原子

1.1.2 水分子的结构对其性质的影响

1.1.2.1 水分子的结构

关于水的结构，目前提出了三种结构模型：即混合型结构、填隙结构和连续结构（或均匀结构）模型。

(1) 混合型结构模型体现了分子之间氢键的概念，由于水分子间氢键相互作用，它们短暂聚集成由 3、4、5、8 聚体等构成的庞大水分子簇，这些水分子簇与其他紧密的分子处于动态平衡。

(2) 填隙结构模型是指水保留了一个像冰或者笼形的结构，单个水分子填满整个笼的间隙空间（这三种模型主要的结构特征是液态水以短暂的氢键缔合形成扭曲的四面体结构，在所有这些模型中单个水分子之间的氢键是在频繁地交换，一个氢键一旦断裂则随即迅速转变成另一个新的氢键。在恒定的温度下，从宏观观点来看，整个体系的氢键缔合度和网格结构是保持不变的；然而从微观角度来讲，各个氢键是处在一个不停的运动状态，而且在氢键的破坏和形成之间建立了一个动态平衡）。

(3) 连续结构模型是指分子间的氢键均匀地分布在整个水体系中，当冰融化时，许多氢键发生变形（更确切地说是断裂）。根据这个模型可以认为水分子的动态连续网格结构是存在的。

随着人们对水的使用研究不断深入，水结构的研究在金属界面的水涉及到腐蚀、催化等诸多化学过程成为研究的重点。方海平在 2010 年对液态水结构综述中提到一个关于水结构的争议。传统理论认为，在液态水中每个水分子以氢键的形式平均绑定 4 个其他水分子，4 个水分子以正四面体的方式排布（见图 1-4（a），（b）），在三维空间里如此排布延展在整个液体中，形成网络状结构。而近年 Anders Nilsson 和他的合作者们在《Science》杂志上发表了一篇引起广泛争议的关于水结构的文章。他们用 X 射线的发射光谱和吸收光谱技术研究液态水，提出了关于氢键绑定的一种新模式：在室温条件下，液态水分子的两个 O—H 基团形成氢键的情况并不相同，80% 的水分子只有一个 O—H 基团形成强氢键，另一个仅形成弱氢键或不形成氢键，而剩余的 20% 的水分子则按照四面体的排布方式形成 4 个强氢键。不同水分子之间的这个比例表明，液态水分子是以一种“绳”或“环”状模式连接起来的氢键网络（见图 1-4（c）），称之为“绳状”结构。这个模型挑战了 100 多年来水是以正四面体方式排布近邻水分子的概念，因而使得科学界出现了关于液态水结构的激烈争论。

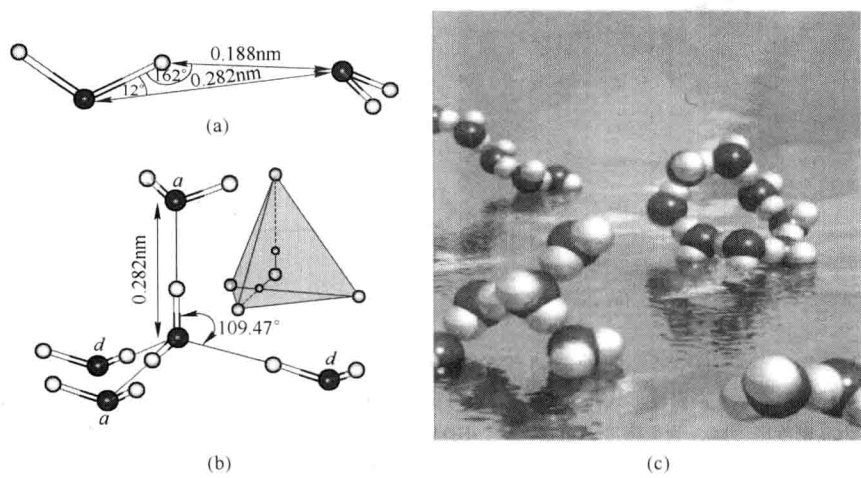


图 1-4 水分子之间的氢键

（a）水分子对之间的氢键；（b）一个水分子与 4 个近邻形成氢键，形成类似于冰的正四面体结构排布；
（c）并非所有水分子都形成（b）中的氢键模式，一个水分子可以只与近邻形成两个强氢键，形成水分子链与环状结构，要形成此结构，势必要丢失或部分丢失两个氢键

近年来的研究表明，建立在对水的微观性质理解基础上的纳米技术，在淡水短缺问题的解决、新兴工业、生物医药、环境保护等方面都起关键作用。“液态水的结构”是一个公认的科学难题，其主要原因是因为液态水中复杂的动态氢键结构不能通过定量的第一性原理理论计算得到，而无法与实验测量结果进行直接的对比。不同的实验方法，如 X 射线和中子散射，以及红外与拉曼光谱和动力学测量等方法得到的实验结果往往并不支持一致的理论计算结果。除了直接对液态水结构的理论和实验研究之外，对液态水溶液界面水分子的结构研究也许能够为了解液态水的结构提供新的方法和证据。界面水分子的研究还有其他的重要意义，比如对生命和环境过程中的界面和膜结构及过程的认识等等。虽然水的结构还有很多疑问，但目前研究的也比较深入。有兴趣的读者可以浏览美国地质调查局水科学网站 Water Science for Schools web site at the U. S. Geological Survey，可以了解更多的科普知识；还可以阅读 Martin Chaplin 教授的 Water Structure and Science 网站研究资料和 lsbu. ac. uk/ water/ anmlies. html 网站，共收录了 1000 多篇和液态水有关

的研究论文，而 Science 和 Natural 杂志上也会发表有关水结构的最新进展方面的论文。

另外，更值得一提的是超冷水，超冷水在温度降到零度以下后保持液态而不结冰。超冷水的问题只能在均匀结晶的温度以上来研究，因为自发结晶的现象总是在低于这个温度时出现。但另一方面，快速冷却水可以避免结晶而形成玻璃态。Mishima 和 Stanley 已发现多种玻璃态的水，包括低密度和高密度的无定形冰，两相存在不连续的体积差别达到 27%。图 1-5 (a) 是高密度与低密度玻璃态水的宏观图片，图 1-5 (b) 是水的相图，其中 “No man’s land” 是指目前实验上无法实现的区域。

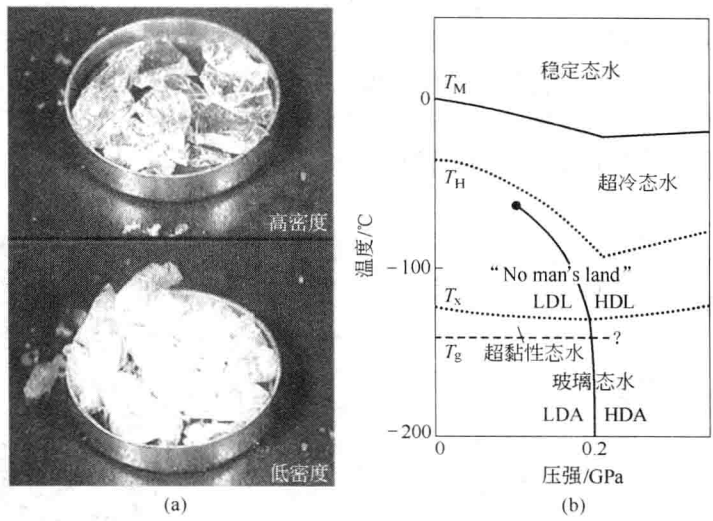


图 1-5 两种玻璃态水和预测的液-液相变的相关相图

(a) 两种玻璃态水：高密度形式与低密度形式；(b) 预测的液-液相变的相关相图，LDL 为低密度区，HDL 为高密度区，LDA 为低密度无定形态区，HDA 为高密度无定形态区，在均匀结晶的温度以下时，整个白色区域被称为 “No man’s land”，图中实际的 LDL 和 HDL 的相边界在实验上并未确定下来

1.1.2.2 水分子结构对其性质的影响

水分子是一典型的极性分子，它的偶极矩 ($\mu = ql$, q 为电荷, l 为距离) 很大 ($\mu = 6.14 \times 10^{-31} \text{ C} \cdot \text{m}$)。具有强极性是水分子的一个鲜明特点。水与其他液体化合物相比，其沸点、比热容、汽化热、表面张力等物理性质都表现出特殊性 (见表 1-1 中水的物理常数值)，这是与水的强极性结构有着密切关系的。

表 1-1 水的物理常数值

物 理 量 名 称	物 理 常 数 值
相对分子质量	18.0153
相变性质	
熔点(101.3kPa)	0.000℃
沸点(101.3kPa)	100.000℃
临界温度	373.99℃
临界压力	22.14MPa(218.6atm)
三相点	0.01℃ 和 611.73Pa(4.589mmHg)
熔化热(0℃)	6.012kJ(1.436kcal)/mol
蒸发热(100℃)	40.657kJ(9.711kcal)/mol
升华热(0℃)	50.91kJ(12.06kcal)/mol

续表 1-1

物 理 量 名 称	物 理 常 数 值	
其他性质	20℃	0℃
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.99821	0.99984
黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	1.002×10^{-3}	1.793×10^{-3}
界面张力(相对于空气)/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	72.75×10^{-3}	75.64×10^{-3}
蒸气压/kPa	2.3388	0.6113
比热容/ $\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$	4.1818	4.2176
热传导(热体)/ $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	0.5984	0.5610
热扩散系数/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1.4×10^{-7}	1.3×10^{-7}
介电常数	80.20	87.90

A 水具有异常的温度-体积特性

一般液体随温度升高,分子热运动增大,体积膨胀而密度减小,然而水在4℃时密度最大,高于或低于4℃时其密度都变小。冰比水密度小从而可浮在水上,这是由于水分子间氢键数目和缔合分子数的变化造成的。

B 水具有很强的溶解能力

由于水分子有强极性,易于同其他物质分子形成氢键,而离子型化合物和强极性分子化合物(如酸类)易在水中电离并溶解,当这些电解质分子与水接触时,由于水分子与离子或极性分子间相互吸引作用,使电解质分子内部结合力减弱并解离成带正、负电荷的离子,并随水分子一起运动进入溶液。这个过程称为电离,离子与分子的结合称为离子的水化作用。包围在离子周围的水分子称为水化分子,它们与离子有强烈作用。当离子运动时,这层水化分子也随同一起运动。在水溶液中离子都是以水化离子状态存在的。水化作用是一个放热过程,它使离子溶解在水中变得很稳定。固体盐类的溶解过程就是组成盐类的离子在水化作用下发生电离、水化,从固体转成溶解状态的过程。

C 水具有很高的表面张力

所有液体表面都存在一种紧缩力,这种向液体内的紧缩力称为表面张力,它使液体有缩小表面保持表面积最小的倾向。表面张力的大小与分子间作用力有直接关系。由于水分子是强极性分子又存在强烈的氢键缔合倾向,因此水分子之间的作用力比水分子与其他分子间作用力要强得多,它的表面张力比其他液体物质大得多,见表1-2。

表 1-2 液体表面张力

液体物质	表面张力 / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	液体物质	表面张力 / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	液体物质	表面张力 / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
水	72.8	二氯甲烷	28.2	苯	28.9
甲 醇	22.0	丙 酮	23.7	甲 苯	28.5
乙 醇	24.3	三氯乙烯	31.6	橄榄油	33.0
异丙醇	21.7	四氯乙烯	32.3	汞	485.0
乙 醚	17.0	三氯乙烷	25.5		
四氯化碳	27.0	三氯三氟乙烷	17.3		

1.1.2.3 晶体中水的存在状态——结晶水

结晶水是除冰以外,在晶体中和其他组分一起存在的水,即结合在化合物中的水分子,

它们并不是液态水。很多晶体含有结晶水，但并不是所有的晶体都含有结晶水。溶质从溶液中结晶析出时，晶体里结合着一定数目的水分子，这样的水分子称为结晶水。在结晶物质中，结晶水是以化学键力与离子或分子相结合的、数量一定的水分子。其主要分为以下几种：

- (1) 骨架水：水作为构建晶体骨架的主要组分，如：气体水合物。
 - (2) 配位水：水作为配位体和金属离子配位，如：明矾、 $[K(H_2O)_6]^+ [Al(H_2O)_6]^{3+} [SO_4^{2-}]_2 \cdot VS O_4 \cdot 6H_2O [V(H_2O)_6]^{2+} [SO_4]^{2-}$ 。
 - (3) 结构水：水作为填补晶体结构空间的组分，并通过氢键将各组分结合在一起，如： $CuSO_4 \cdot 5H_2O [Cu(H_2O)_4]^{2+} [SO_4^{2-}] \cdot H_2O$ 。
 - (4) 层间水：黏土等层型结构间的水。
 - (5) 沸石水：沸石型骨架中孔穴内部吸附的水。
 - (6) 蛋白质晶体中连续分布的水，如：三方二锌猪胰岛素 $Zn_2(C_{255}H_{380}O_{78}N_{65}S_6)_6 \cdot 835H_2O$ 。
- 其中 (1)、(2)、(3) 组成确定；(4)、(5)、(6) 组成可变。

1.1.2.4 土壤中的水

在自然条件下，土中总是含水的。在一般黏性土，特别是饱和软黏性土中，水的体积常占据整个土体体积相当大的比例（一般为 50% ~ 60%，甚至高达 80%）。土中细颗粒越多，即土的分散度越大，水对土性质的影响越大。研究土中水，必须明确有关土中水的如下内容：

- (1) 水分子 H_2O 是强极性分子，其 O^{2-} 和 $2H^+$ 的分布各偏向一方，氢原子端带正电荷，氧原子端带负电荷，键角略小于 105° 。水分子之间以氢键连接。
- (2) 土中水是水溶液。土中水常含有各种电解离子，这些离子由于静电引力作用吸附极性水分子，形成水化离子。离子的水化程度与离子价和离子半径有关，由表 1-3 可见：
 - 1) 当离子半径相同，离子价越高，水化越强（水化离子半径越大、水化度越大）；
 - 2) 同价离子中，离子半径越小，水化越强。

表 1-3 离子的水化程度与离子价和离子半径的关系

阳 离 子	离子半径/m	水化离子半径/m	水 化 度
Li ⁺	0.78×10^{-10}	7.3×10^{-10}	12.6
Na ⁺	0.98×10^{-10}	5.6×10^{-10}	8.4
K ⁺	1.33×10^{-10}	3.8×10^{-10}	4.0
Mg ²⁺	0.78×10^{-10}	10.8×10^{-10}	15.2
Ca ²⁺	1.06×10^{-10}	9.6×10^{-10}	10.0

(3) 土中水溶液与土颗粒表面及气体有着复杂的相互作用，该作用程度不同，则形成不同性质的土中水，从而对土的工程性质造成不同的影响。

按上述相互作用结果使土中水所呈现的性质差异及其对土的影响性质与程度，可将土中水分结合水和非结合水两大类，水存在的状态可以利用差热分析仪进行分析。

结合水 { 强结合水（吸着水）
弱结合水（薄膜水）

