

SHUI HUAXUE

王凯雄 朱优峰 编著

# 水化学

▶▶ 第二版 ◀◀



化学工业出版社

# 水 化 学

第二版

王凯雄 朱优峰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书参考了大量文献和国内外有关教材，结合作者的研究生教学和科研工作，在保持原书内容和风格的基础上，根据近年来水化学学科的发展充实了一些热门话题以及新的研究成果，同时，增加了一些当今比较重要和前沿的理论和应用研究内容。

本书以化学原理为主线，较全面地介绍了水化学的基本理论及其在实践中的应用方法与实例。全书包括绪论、化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学、相间作用七章。书中理论深入浅出，实例丰富生动。

本书适合作为环境科学与工程专业研究生和本科生的教材，也可供环境保护、水处理、给排水、海洋、水利、水产养殖等专业的科技人员和高校师生参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

水化学/王凯雄, 朱优峰编著. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2009. 9

ISBN 978-7-122-06332-8

I. 水… II. ①王…②朱… III. 水化学 IV. P342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 122471 号

---

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 陶燕华

装帧设计: 周 遥

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

720mm×1000mm 1/16 印张 19 字数 370 千字 2010 年 1 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

# 前 言

本书第一版出版至今已有 8 年，承蒙读者厚爱，该书被诸多高校列为教材、参考书或博士生入学考试参考书，也被许多科研论文列为参考文献。

在本书再版之际，编著者参考了大量文献和国内外有关教材，结合近年来的研究生教学和科研工作，在保持原书内容和风格的基础上，根据近年来水化学学科的发展充实了一些热门话题以及新的研究成果，例如：水体富营养化、温室效应和碳排放权交易等。同时，增加了一些当今比较重要和前沿的理论和应用研究内容，如：持久性有机污染物的界面行为、分配作用和生物富集、水中痕量有机物的检测及其生物有效性的分析方法等。

此外，增加了相关习题，并根据新的水质标准更新了五个附录。

感谢徐冬梅博士对全氟辛烷磺酸盐的补充和梁芳同学对本书的仔细校对。

限于编著者的水平和知识面，对于书中不当之处，恳请读者不吝批评指正。

编著者

2009 年 5 月

于杭州华家池

# 第一版前言

1986~1988年，本人作为访问学者在美国加州大学洛杉矶分校（UCLA）进修期间，聆听了 Dr. J. B. Neethling 讲授的“水化学（Water Chemistry）”、Dr. W. H. Glaze 讲授的“环境化学（Environmental Chemistry）”和 Dr. J. M. Wood 讲授的“环境生物化学（Environmental Biochemistry）”等课程，受益匪浅。回国后教授研究生和本科生的以水化学为主的环境化学课程至今。本书便是在此基础上编写而成的。

目前，对环境保护的重视正逐渐成为从政府到全民的实际行动，环境科学与工程学科相关专业的本科生与研究生也逐年增加，顺应形势发展编写本书，希望能发挥一点作用。

本书适合于作为环境科学与工程学科相关专业研究生和本科生的选用教材，特别适合化学基础课学得并不很多的学生。如生物、地学、物理、数学、农学、工程、计算机等专业的学生，只要具备一些普通化学的基础，学习本书都不会感到有太大的困难。本书也可供环境保护、水处理、给排水、海洋、水利、水产养殖等专业的科技人员和高校师生参考。

本书以化学原理为主线，较全面地介绍了水化学的基本理论及其在实践中的应用方法与实例，全书分为：绪论、化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学和相间作用七章。书中较多采用了 V. L. Snoeyink 和 D. Jenkins 的“Water Chemistry”的风格和内容，同时也注意收集了当今的热门话题、实用技术和新的研究成果，在写法上力求深入浅出，生动活泼。

在本书的编写过程中得到了许利君和姚铭的大力帮助。许利君参与了“沸石”和“高级氧化过程”的编写，参与了习题与附录的选编。姚铭参与了“全球碳循环”和“膜化学”的编写并参与了习题的选编。臧荣春教授对全书进行了认真的审校。在此一并表示衷心感谢。

由于水平与知识面的局限，书中不少地方尚不尽如人意。错误和不当之处敬请广大读者不吝指正，希望能在再版时加以改进。

王凯雄

2001年1月

于浙江大学

# 目 录

<b>第 1 章 绪论 (Introduction)</b> .....	1
1.1 水化学的意义 (The significance of water chemistry) .....	1
1.1.1 水的含义 (The meaning of water) .....	1
1.1.2 水化学的基本内容 (The basic content of water chemistry) .....	1
1.1.3 水化学的意义 (The significance of water chemistry) .....	2
1.2 水的性质 (The properties of water) .....	5
1.2.1 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances) .....	5
1.2.2 水的异常特性与水分子结构的关系 (The relationship between unusual properties and the molecular structure of water) .....	5
1.3 天然水 (Natural waters) .....	7
1.3.1 地球上水的分布 (The distribution of water in the earth) .....	7
1.3.2 天然水的依数性 (Colligative properties of natural water) .....	9
1.3.3 海水 (Sea water) .....	10
1.3.4 雨雪水 (Rain and snow water) .....	12
1.3.5 地表水和地下水 (Surface water and ground water) .....	13
1.4 污水 (Waste waters) .....	16
习题 .....	18
<b>第 2 章 化学动力学 (Chemical Kinetics)</b> .....	20
2.1 反应速率 (Reaction rate) .....	21
2.2 反应机理 (Reaction mechanism) .....	26
2.3 阿伦尼乌斯定理 (Arrhenius law) .....	28
2.4 催化作用 (Catalysis) .....	30
2.4.1 催化作用概述 (Introduction of catalysis) .....	30
2.4.2 催化作用应用实例 (Application examples of catalysis) .....	31
2.4.3 沸石 (Zeolite) .....	35
2.5 经验速率方程 (Empirical rate law) .....	36
2.5.1 有机物生物氧化降解反应的经验速率方程 (The empirical rate equation for BOD) .....	36
2.5.2 细菌增殖的经验速率方程 (The empirical rate equation for microbial growth) .....	39

习题 .....	39
<b>第 3 章 化学平衡 (Chemical Equilibrium)</b> .....	<b>42</b>
3.1 化学平衡的动力学本质 (The dynamic nature of chemical equilibrium) .....	42
3.2 热力学基础 (The thermodynamic basis) .....	43
3.2.1 利用吉布斯自由能判别反应方向 (Determine reaction direction by Gibbs free energy) .....	43
3.2.2 范特霍夫公式 (Van't Hoff equation) .....	47
3.3 水溶液中离子和分子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions and molecules in solution) .....	49
3.3.1 离子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions) .....	49
3.3.2 分子的非理想行为 (Nonideal behavior of molecules) .....	53
3.4 化学平衡计算 (Chemical equilibrium calculation) .....	55
习题 .....	58
<b>第 4 章 酸碱化学 (Acid-Base Chemistry)</b> .....	<b>62</b>
4.1 酸碱化学基础 (The basis of acid-base chemistry) .....	62
4.2 平衡计算 (Equilibrium calculation) .....	65
4.2.1 质子转移关系式 (Proton condition) .....	65
4.2.2 酸碱平衡计算实例 (Examples of acid-base equilibrium calculation) .....	66
4.3 $p_c \sim pH$ 图和 $\alpha \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams and $\alpha \sim pH$ diagrams) .....	68
4.3.1 一元酸-共轭碱体系的 $p_c \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams of monoprotic acid-conjugate base systems) .....	68
4.3.2 多元酸-共轭碱体系的 $p_c \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams of polyprotic acid-conjugate base systems) .....	72
4.3.3 $\alpha \sim pH$ 图 ( $\alpha \sim pH$ diagrams) .....	76
4.4 pH 缓冲溶液和缓冲强度 (pH buffers and buffer intensity) .....	81
4.4.1 pH 缓冲溶液 (pH buffers) .....	81
4.4.2 缓冲强度 (Buffer intensity) .....	82
4.5 碳酸盐系统 (The carbonate system) .....	85
4.5.1 碳酸盐系统的平衡关系 (Equilibria in the carbonate system) .....	85
4.5.2 碳酸盐物种浓度的计算 (Calculation of carbonate species concentrations) .....	87
4.5.3 碱度和酸度 (Alkalinity and acidity) .....	91

4.6	酸碱化学在水处理中的应用 (Water treatment applications of acid-base chemistry)	100
4.7	全球碳循环 (Global carbon cycle)	103
4.7.1	概述 (Introduction)	103
4.7.2	大气 CO <sub>2</sub> 含量 (CO <sub>2</sub> concentration in the atmosphere)	104
4.7.3	陆地生态系统反馈 (Feedback of terrestrial ecology)	105
4.7.4	海洋反馈 (Oceanic feedback)	107
4.7.5	固碳对策与研究展望 (Ways of carbon fixation and future carbon cycle study)	108
	习题	109
<b>第 5 章</b>	<b>配位化学 (Coordination Chemistry)</b>	<b>111</b>
5.1	配位化学基础 (The basis of coordination chemistry)	111
5.1.1	基本术语 (Basic terms)	111
5.1.2	配合物化学键理论 (Chemical bond theory of complexes)	113
5.1.3	配合物的稳定性 (Complex stability)	115
5.1.4	反应速率 (Reaction rate)	118
5.2	平衡计算 (Equilibrium calculation)	119
5.3	金属 (Metals)	124
5.3.1	铜在水与废水中的行为 (The behavior of copper in water and wastewater)	124
5.3.2	金属的形态分析 (Species analysis of metals)	126
5.3.3	金属离子的水解——以 H <sub>2</sub> O 和 OH <sup>-</sup> 为配位体 (Hydrolysis of metal ions—H <sub>2</sub> O and OH <sup>-</sup> as ligands)	128
5.3.4	无机高分子絮凝剂 (Inorganic polymer flocculants)	131
5.4	腐殖质 (Humic substances)	133
5.4.1	腐殖质成分、性质与结构 (Characteristics of humic substances)	133
5.4.2	腐殖质与金属离子的螯合 (Chelation between humic substances and metals)	135
5.4.3	富里酸与胡敏酸的分离技术 (Isolation of fulvic acid and humic acid)	137
	习题	138
<b>第 6 章</b>	<b>氧化还原化学 (Oxidation and Reduction Chemistry)</b>	<b>141</b>
6.1	氧化还原化学基础 (The basis of oxidation and reduction chemistry)	141
6.1.1	氧化还原反应的化学计量关系 (Redox stoichiometry)	141



6.1.2	氧化还原平衡 (Redox equilibrium)	143
6.2	氧化还原平衡的图解表示 (Graphical representation of redox equilibrium)	156
6.2.1	$p_c \sim p_e$ 图 ( $p_c \sim p_e$ diagrams)	156
6.2.2	$p_e \sim \text{pH}$ 图 ( $p_e \sim \text{pH}$ diagrams)	159
6.2.3	有固体存在时的 $p_e \sim \text{pH}$ 图 (The $p_e \sim \text{pH}$ diagram incorporating solids)	162
6.2.4	天然水的 $p_e$ 值, 决定电位 (The $p_e$ value of natural water, determining potential)	169
6.3	电化学腐蚀 (Electrochemical corrosion)	170
6.3.1	腐蚀电池 (Corrosion cell)	171
6.3.2	浓差电池 (Concentration cell)	172
6.3.3	腐蚀的控制 (Corrosion control)	174
6.4	铁化学 (Iron chemistry)	176
6.4.1	天然水中铁的来源和存在状态 (The sources and status of iron in natural water)	177
6.4.2	地下水中的铁 (Iron in groundwaters)	179
6.4.3	酸性矿排水 (Acid mine drainage)	181
6.5	氯化学 (Chlorine chemistry)	183
6.5.1	概述 (Introduction)	183
6.5.2	折点氯化 (Breakpoint chlorination)	184
6.5.3	氯与有机物反应形成的有害副产物 (The hazardous by-products of chlorine reactions with organic substances)	186
6.6	氮化学 (Nitrogen chemistry)	187
6.6.1	氮循环 (The nitrogen cycle)	187
6.6.2	水中含氮物种的氧化还原转化 (Redox transformation of nitrogen species in water)	190
6.6.3	氮的微生物转化 (Microbial transformation of nitrogen)	192
6.7	高级氧化过程 (Advanced oxidation processes, AOPs)	196
6.7.1	概述 (Introduction)	196
6.7.2	臭氧高级氧化技术 (Ozonation technology)	197
	习题	200
<b>第7章</b>	<b>相间作用 (Phase Interactions)</b>	<b>203</b>
7.1	表面张力与表面自由能 (Surface tension and surface free energy)	203
7.2	气体在水中的溶解与挥发 (Dissolution and volatilization of gases)	

in water) .....	204
7.2.1 亨利定律 (Henry's law) .....	205
7.2.2 气体在水中的溶解速率 (Dissolution rate of gases in water) .....	206
7.2.3 溶解氧 (Dissolved oxygen) .....	207
7.3 固体的沉淀与溶解 (Precipitation and dissolution of solids) .....	209
7.3.1 沉淀与溶解动力学 (Precipitation and dissolution kinetics) ...	209
7.3.2 沉淀与溶解的平衡计算 (Equilibrium calculation of precipitation and dissolution) .....	210
7.3.3 碳酸钙的溶解度与水质稳定性 (Calcium carbonate solubility and water stability) .....	216
7.3.4 磷酸盐化学 (Phosphate chemistry) .....	221
7.4 固体表面吸持 (Sorption of solids) .....	227
7.4.1 吸附作用 (Adsorption) .....	227
7.4.2 分配作用 (Partition) .....	233
7.4.3 生物富集 (Bio-accumulation) .....	233
7.5 沉积物 (Sediments) .....	235
7.5.1 沉积物的形成 (Formation of sediments) .....	235
7.5.2 胶体微粒的聚沉 (Aggregation of colloidal particles) .....	236
7.5.3 微生物絮凝剂 (Microbial flocculants) .....	239
7.5.4 絮凝动力学 (Flocculation kinetics) .....	240
7.5.5 水体底泥中微量金属分析的分段提取技术及其应用 (Sequential extraction technique for trace metals analyses in aquatic sediments and its application) .....	242
7.5.6 洪水对河流底泥有机污染物分布的影响 (Impact of flood on distribution of organic pollutants in river sediment) .....	246
7.6 持久性有机污染物 (Persistent organic pollutants, POPs) .....	250
7.6.1 持久性有机污染物的界面行为 (Phase interactions of persistent organic pollutants) .....	250
7.6.2 水中有机污染物的分析方法 (Analytical methods for organic pollutants in water) .....	253
7.7 膜化学 (Film and membrane chemistry) .....	256
7.7.1 界面膜 (Interfacial film) .....	256
7.7.2 膜分离 (Membrane separation) .....	257
习题 .....	262

附录	265
附录 1 地表水环境质量标准	265
附录 2 地下水质量标准	273
附录 3 海水水质标准	274
附录 4 生活饮用水卫生标准	276
附录 5 景观娱乐用水水质标准	281
附录 6 农田灌溉水质标准	282
附录 7 渔业水质标准	284
附录 8 饮用天然矿泉水标准	285
附录 9 污水综合排放标准	286
参考文献	289

# 第 1 章 绪论 (Introduction)

## 1.1 水化学的意义 (The significance of water chemistry)

### 1.1.1 水的含义 (The meaning of water)

作为纯水，是无色、无嗅、无味的液体，冰点为  $0^{\circ}\text{C}$ ，沸点为  $100^{\circ}\text{C}$ ，密度 ( $4^{\circ}\text{C}$ ) 为  $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。水的分子式为  $\text{H}_2\text{O}$ 。

但实际上，水是各式各样的。天然水有海洋水、河水、溪水、湖水、地下水、土壤水、雨水、雪水、生物体液等；我们喝的水就有自来水、纯净水、矿泉水、各种饮料等；农业上有灌溉水、农田退水、水产养殖水等；工业上有各种原料进水、冷却水、洗涤水等，生活污水、工业污水和农牧渔业污水严重地污染着我们的环境，雨水径流 (run off) 也会带着各种污染物进入水体 (water body)，如海洋、河流、湖泊和地下水。

对绝大多数天然水而言，还含有各种其他物质。天然水中存在的主要物质见表 1-1。

表 1-1 天然水中存在的主要物质

分 类	主 要 物 质
悬浮物质	细菌、病毒、藻类及原生动物；泥沙、黏土等颗粒物
胶体物质	硅、铝、铁的水合氧化物胶体物质；黏土矿物胶体物质；腐殖质等有机高分子化合物
溶解物质	氧气、二氧化碳、硫化氢、氮气等溶解气体；钙、镁、钠、铁、锰等离子的卤化物、碳酸盐、硫酸盐等盐类；可溶性有机物

### 1.1.2 水化学的基本内容 (The basic content of water chemistry)

如上节所述，水中存在着各种物质，存在着各种无机和有机化合物。水化学是研究和描述这些化合物（包括水）之间相互的化学作用的科学，涉及化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学和相间作用等理论与实践。当然，化学作用也常伴随着物理作用和生物作用同时发生，因此也会涉及到物理学、地学和生物学等方面的知识。

在本书中，将以这些基本的化学作用为主体展开对各种水化学的实际问题的讨论。

化学动力学是阐述化学反应速率和反应机理的理论，对于研究水中发生的各种过程以及提高水处理效率具有重要意义。

化学平衡是与化学热力学有关的理论，它将帮助我们判别化学反应的方向和

计算反应到达平衡时各溶解物种的浓度。

酸碱化学作用是水中最基本的化学作用。带酸性的雨水与岩石作用，将各种矿物质溶解出来，就是酸碱化学的一个例子。酸碱化学反应的本质是质子的转移，酸碱化学阐述水的 pH 值、水的酸碱度、水的酸碱平衡、水的缓冲作用的原理和平衡时水中酸碱物种浓度的计算方法及图解方法。碳酸盐系统是天然的缓冲系统，它在全球碳循环中起着重要的作用，酸碱化学方法也是水处理中常用的手段。

配位化学涉及中心金属离子（或原子）与配位体的反应，配位化学理论对水中金属的存在形态、迁移转化和毒性具有重要意义。腐殖质作为天然水中普遍存在的物质是良好的配位体，作为多核配合物的无机高分子絮凝剂在水处理中有很好的应用。

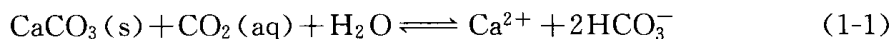
氧化还原化学反应的本质是电子的转移，因此氧化还原化学也常称为电化化学，其最重要的基本原理是电极电位和能斯特方程。在天然水与水处理中进行着各种氧化还原反应，其中许多是在微生物催化下进行的。铁化学、氯化学和氮化学是几个重要的侧面。金属的腐蚀也是一种氧化还原化学现象。高级氧化工艺（advanced oxidation processes, AOPs）在水处理中有着广泛的应用。

相间作用包括气体的溶解和挥发，固体的沉淀与溶解，固体表面的吸附，胶体微粒的聚集等内容。相间作用的许多方面也是界面化学（interface chemistry）研究的内容。因为膜技术在水处理中日益广泛的应用，因而把膜化学提出来作为相间作用的一个内容。绝大部分天然水和水处理过程都涉及相间作用。沉积物作为相间作用的产物有其特殊的研究价值。

### 1.1.3 水化学的意义（The significance of water chemistry）

既然水化学的基本内容是有关水及水中化合物间的相互作用，是以基本的化学原理贯穿起来的，因此水化学将对以下领域的了解、研究和开发具有指导意义。

（1）天然水的地球化学 例如，石灰岩溶洞的形成是由于

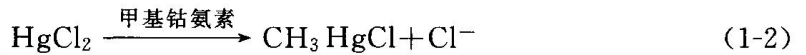


溶解于水中的二氧化碳  $\text{CO}_2(\text{aq})$  很大一部分来源于微生物对有机物的分解，当水流经土层时，它可能会溶解大量由土壤微生物的活动产生的  $\text{CO}_2$ ，当这样的水接着流过石灰岩层时，由于水中  $\text{CO}_2$  的作用，使上述反应向右进行，结果使碳酸钙固体溶解，经过长年累月的作用，形成溶洞。反过来，当溶解有大量的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的水在环境条件改变时，如温度升高， $\text{CO}_2$  会从水中逸出，使上述反应向左进行，结果使碳酸钙沉淀析出，经过长年累月的作用，而形成钟乳石这样美丽的景观。

（2）水污染化学 例如，1953~1960 年发生在日本的水俣病事件是典型的

水污染公害事件。汞的来源是一个化工厂的废水排入水俣湾，在 100 多例由于食用了汞污染的海产品而遭汞中毒的病人中有 43 人死亡。由于母亲食用汞污染海产品致使 19 个婴儿先天缺陷。海产品汞含量为  $2\sim 5\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。汞中毒的主要症状是神经系统受损，表现为急躁、手足麻痹、疯癫、失明等，后来才发现是甲基汞所致。

原来无机汞在细菌的作用下可以转化为溶于水的  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ，因而在水中与鱼组织中才会有高浓度的汞，1968 年 John Wood 等在 Nature 杂志上发表了有关无机汞转化为甲基汞机理的论文，认为促成汞甲基化的物质是甲基钴氨素：



(3) 水体富营养化 目前对众多湖泊水资源影响最严重的是富营养化，并伴随有机污染。2006~2008 年连续三年太湖蓝藻暴发，为我国的水生态环境污染敲响了警钟。工业污染增加、农业面源污染扩大、城市生活污水直接入湖和渔业养殖规模急速扩张是造成太湖水环境恶化的主要原因。处于严重富营养化状态的淡水湖泊、水库中，过度繁殖的蓝藻会在水体表面聚结成团或块，俗称“水华”。一方面“水华”通过遮光作用导致沉水植物无法存活，另一方面许多产生“水华”的藻类能产生毒素，如：蓝细菌中的丝状藻类微囊藻毒素，不仅危害水生生物，对人类及牲畜等也会产生严重的毒害作用。此外，还给自来水厂带来十分严重的后果，如堵塞取水口和滤池，增加制水成本等。见图 1-1。

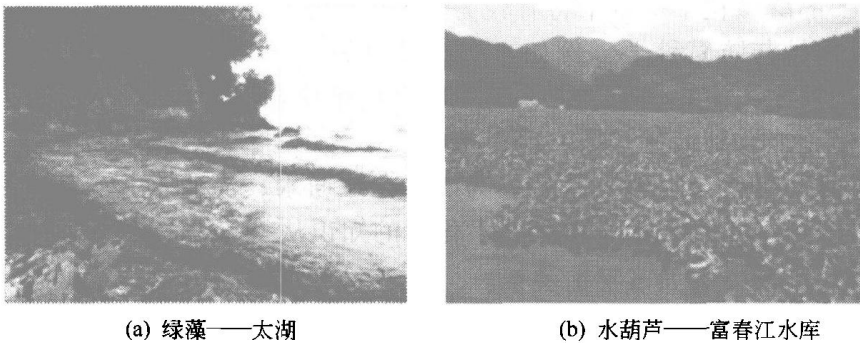


图 1-1 水体富营养化

(4) 水处理工程 例如在进行反渗透膜 (reverse osmosis, RO) 水处理时，常需对原水水质进行详细的分析，以防止产生沉淀等造成膜污染。其中有一项指标为总有机碳 (total organic carbon, TOC)，在正常情况下，TOC 浓度一般小于  $15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，在大多数原水中，其浓度为  $2\sim 6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在特殊情况下或废水中，TOC 浓度可达  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  或更高。相对分子质量大于 200 的有机化合物可

以被 RO 很好地除去，但相对分子质量较低的有机化合物如三卤甲烷仅能去除 40%。TOC 过高可能导致膜的有机物污染或细菌污染。

(5) 水产养殖 例如，水中溶解氧浓度与鱼虾的生存有直接关系。当溶解氧低至窒息点便引起鱼虾窒息死亡。我国主要养殖的四大家鱼和中国对虾的窒息点在  $0.5 \sim 1 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ 。当水中溶解氧过低时，鱼虾会出现“浮头”现象，对于海水，因含  $\text{SO}_4^{2-}$  多，低溶解氧时易产生大量的  $\text{H}_2\text{S}$ ，所以海水养殖要严防鱼虾浮头。当溶解氧较低时，也会增加水中毒物对鱼的毒性，同为溶解氧降低，使鱼虾呼吸频率增加，如果水中有毒物，使鱼虾对毒物的接触机会增加，危害也就增大。

(6) 水资源的保护和合理利用 例如，在干旱地区利用化学药品，使水面形成一层薄膜，可减少 20%~80% 蒸发量。

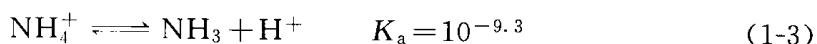
(7) 农业植物营养 例如，浙江大学生物环境工程研究所利用养殖甲鱼的废水，对水中的营养物质进行适量调节后，灌溉或水培农作物如水果、蔬菜、鲜花等，取得良好的效果，使营养成分获得循环利用。

(8) 水利工程和土木建筑 例如，杭州凤起路立交桥因为  $\text{CaCO}_3$  堵塞渗透软管而使组织排水失效，引起路面渗水问题。在本书的相间作用一章中将有较详细的叙述。

(9) 海洋科学与工程 例如，海洋对全球碳循环起着重要的调节作用，由于人类活动使大气二氧化碳浓度增加，引起全球变暖，海洋可减轻这一效应。有两方面的原因，一方面是海洋对  $\text{CO}_2$  的溶解作用，另一方面是海洋生物的固碳作用。在本书的酸碱化学一章中将有较为详细的叙述。

(10) 腐蚀与防腐科学 例如，海水是电解质溶液，极易对金属引起腐蚀，故海轮的船体需用涂料保护，但涂料中的有机锡化合物又会引起水污染，采取怎样的防腐措施能达到最佳效果，值得探讨。

(11) 水质分析与水环境监测 例如，在地面水、渔业水等水质指标中有一个指标为非离子氨 ( $\text{NH}_3$ )，可利用水化学的知识从氨氮和 pH 的数据计算得到。因为  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{NH}_3$  有如下平衡关系：



水质指标和水中成分的浓度不一定都需要通过实验分析得到，常常可以利用水化学的理论知识计算得到或进行估计。

(12) 给排水工程 例如，在供水系统中，为防止管道腐蚀和堵塞，需要调节水质。

此外，工业上的各种用水的规格要求都涉及水化学的知识，生活中的饮水、医学上的输液和体液也都与水化学有关。

## 1.2 水的性质 (The properties of water)

虽然实际中的水都不是真正的纯水，但有必要对纯水的性质有所了解。水的异常性质在水化学中起着重要的作用。

### 1.2.1 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances)

水具有很多特性，没有这些特性，生命将不可能存在。水对许多物质来说是一种很好的溶剂，水是生命过程中营养物质和废弃物的主要运输媒介。水具有很高的介电常数，比任何其他纯液体高。因此，绝大部分离子化合物可以在水中电离。除了液氨，水的比热容比任何其他液体和固体都高，为  $1\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ( $1\text{cal}=4.1855\text{J}$ )。因此，需要较多的热量才能改变水的温度，水可以起到稳定周围地区气温的作用，同时可保护水体中水生生物免受由于温度急剧变化造成的伤害。水的汽化热很高，为  $585\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $20^\circ\text{C}$ )，这也是稳定水体温度和周围地区气温的因素，它还对水体与大气之间热量与水蒸气的转化产生影响。水在  $4^\circ\text{C}$  时密度最大，因而，冰浮在水面上，大的水体一般不会全部冰冻成固体，此外，湖泊中垂直方向的循环由于密度的不同而受到一定的限制。水具有突出的界面特性，除汞以外，水的表面张力最大，达到  $73\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$  ( $1\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}=10^{-3}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ )，而其他液体大多在  $20\sim 50\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$  范围，水的这种特性对各种物理化学过程和机体生命活动都有显著的影响。

水的特性及其作用归纳于表 1-2。

表 1-2 水的重要性质

性 质	作用和重要性
优良的溶剂	输送营养物质和排泄物，使水介质中的生物学过程成为可能
介电常数比任何一种纯液体都高	离子型物质具高溶解性，在溶液里这些物质易电离
表面张力比任何其他液体都高(除汞外)	生理学上的控制因素，控制水的滴落和表面现象
能透过可见光和紫外光的长波部分	无色，使光合作用要求的光能达到水体相当的深度
在 $4^\circ\text{C}$ 时液体密度最大	冰浮于水，使垂直循环只在限定的分层水体里进行
汽化热比任何其他物质都高	决定大气和水体之间热和水分子的转移
熔化热比任何其他液体(除氨外)都高	冰点时温度稳定
比热容比任何其他液体(除氨外)都高	对生物的体温和地理区域的气温起稳定作用

### 1.2.2 水的异常特性与水分子结构的关系 (The relationship between unusual properties and the molecular structure of water)

在  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的三个原子核呈等腰三角形排列，据对水蒸气分子的测定， $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  所夹键角为  $104^\circ 45'$ ， $\text{O}-\text{H}$  距离为  $0.096\text{nm}$ ， $\text{H}-\text{H}$  距离为



0.514nm。氧原子外层电子 ( $2s^2 2p^4$ ) 经杂化与两个氢原子的两个电子构成两个 O—H 共价键及两对孤对电子。H<sub>2</sub>O 是极性分子，两个氢原子带正电，氧一侧带负电，水分子的偶极矩很大为 1.84D (德拜,  $1D=3.336 \times 10^{-30} C \cdot m$ )。水的分子结构如图 1-2 所示。

水分子间形成很强的氢键。每个水分子可以因邻近的 4 个水分子形成 4 个氢键。因为每个水分子在正极一方有两个氢核，可与另外 2 个水分子的氧形成氢键，在负极一方有氧的两对孤对电子，可与另外 2 个水分子的氢形成氢键。水在冰中形成的氢键如图 1-3 所示。

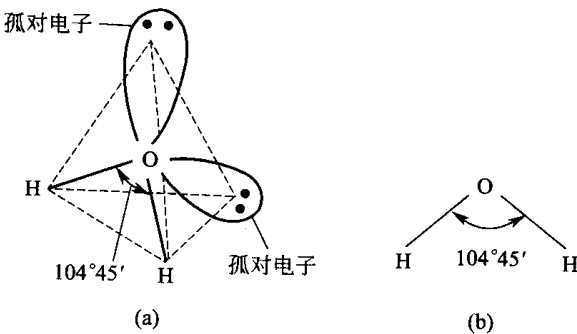


图 1-2 水分子结构图

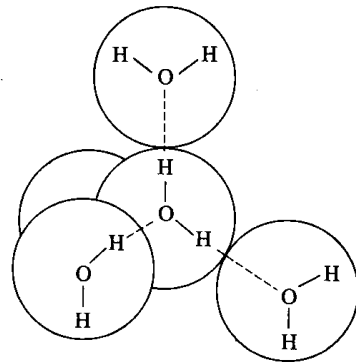


图 1-3 在冰中，每个水分子与邻近的 4 个水分子形成氢键，构成空间四面体结构 (虚线代表氢键)

水分子间氢键达到饱和，排列有序。冰的结构为六方晶系晶格，分子间有较大的空隙。在不同温度压力条件下，冰的结构可以有 13 种相变。普通冰的密度为  $0.92g \cdot cm^{-3}$ 。因此浮在水面上。如果不小心让供暖系统中的水结冰，由于冰的体积增大，可以把铸铁做成的暖气片顶碎。

当冰受热融化为水时，分子热运动增强，使一部分氢键解体。在常温下水中的氢键可以聚集到 100 个水分子左右。气态水大多是单分子，间或有二聚体，很少有三聚体。

水的各种异常特性均可由其结构来说明，由于水分子有很大的极性和分子间能形成氢键，分子间作用力较强，其内聚力很大，因此使水的熔、沸点高，比热容大，汽化热和熔化热高，表面张力大。水的温度体积效应异常是由于温度变化时，其分子结构随之改变。冰融化为水后，温度升高时有两种过程影响其体积和密度：一是正常的热运动增加，使体积膨胀，密度减小；二是氢键解体，一部分水分子填充至晶体的空隙中去，使体积缩小，密度增大。在  $0 \sim 4^\circ C$  之间，后一过程占优势，因而有异常现象。 $4^\circ C$  以上，前一过程占有优势，表现正常的趋势。

水的异常特性还可与氧同族的硫、硒、碲的氢化物相比较而表现出来，见表 1-3。