



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12.5" GUIHUA JIAOCAI

水化学

周 振 王罗春 吴春华 等编



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

水 化 学

周 振 王罗春 吴春华 等编

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2013

478200410

内 容 提 要

本书内容主要分为两部分,第1章、第2章主要介绍水及各种水体的基本特征、水化学的基本内容及意义、水溶液化学反应的基本原理等;第3章~第7章,系统讨论水溶液中各种化学反应的平衡问题,包括酸碱平衡、碳酸及碳酸盐平衡、配合平衡、氧化还原平衡及相间作用的平衡等。本书结构紧凑、逻辑性强,章前附有内容提要,章后配有适量的启发式习题,以利于学生总结、复习和思考,巩固所学内容。

本书可作为大学本科与水处理相关专业或环境保护专业的教学用书,对于水产、农业、海洋以及防腐等领域的工程技术人员或从业人员也有较高的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

水化学/周振,王罗春,吴春华等编. —北京:冶金工业出版社,2013.8

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6196-6

I. ①水… II. ①周… ②王… ③吴… III. ①水化学—高等学校—教材 IV. ①P342

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第184553号

出 版 人 谭学余

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 yjcbcs@cnmip.com.cn

责任编辑 程志宏 徐银河 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6196-6

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2013年8月第1版,2013年8月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;12.75印张;306千字;193页

34.00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

水化学是研究天然水中的化学过程及其杂质组分分配规律的一门学科。本书主要讨论有关海水、河水、湖水和地下水等的水质变化和水处理原理知识,通过对本书的学习,可以为下述领域的研究、开发或进一步学习深造打下良好基础:(1)天然水的地球化学;(2)水污染化学;(3)给排水工程;(4)水处理工程;(5)水产养殖;(6)水资源的保护和合理利用;(7)农业植物营养;(8)海洋科学与工程;(9)腐蚀与防腐科学。此外,工业用水、生活用水以及医疗化验等均涉及水化学的知识,可以说水化学影响到各个行业的方方面面,也是当前大学诸多专业的必修课程。

本书内容主要分为两部分,第1章、第2章,主要介绍水及各种水体的基本特征、水化学的基本内容及意义、水溶液化学反应的基本原理等;第3章~第7章,系统讨论水溶液中各种化学反应的平衡问题,包括酸碱平衡、碳酸及碳酸盐平衡、配合平衡、氧化还原平衡及相间作用的平衡等。本书结构紧凑、逻辑性强,每章前附有本章内容提要,章后配有适量的启发式习题,以利于学生总结、复习和思考,巩固所学内容。

本书主要由周振、王罗春(第1章~第7章)、吴春华(第6章、第7章)编写,此外下述人员也参加了本书的部分编写工作:邢灿(参与第1章编写)、李亭(参与第2章编写)、乔卫敏(参与第3章编写)、陈冠翰(参与第4章编写)、胡大龙(参与第5章编写)、陈飞(参与第6章编写)和武文燕(参与第7章编写)。本书由王罗春统稿,周振审核及定稿。

本书编写中参考了国内出版的多部著作和相关资料,编者在此向相关作者深表谢意。

由于时间和作者水平所限,书中存在疏漏和不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者
2013年4月

目 录

1 绪论	1
1.1 水化学研究的范围和方法	1
1.2 水化学的意义	2
1.3 天然水	3
1.3.1 大气水	3
1.3.2 地表水	4
1.3.3 地下水	4
1.4 工业用水	5
1.5 生活用水	5
1.6 废水	6
习题	6
2 化学反应的基本原理	7
2.1 化学热力学	7
2.1.1 化学热力学基本定律	7
2.1.2 吉布斯函数与化学反应方向	8
2.1.3 化学平衡与化学反应进行的程度	11
2.2 溶液热力学	14
2.2.1 溶液的基本概念	14
2.2.2 溶液的基本定律	15
2.2.3 溶液类型	16
2.2.4 活度和实际溶液的校正	17
2.2.5 水溶液中离子和分子的非理想行为	17
2.3 化学反应动力学	20
2.3.1 化学反应速率	20
2.3.2 速率方程	21

2.3.3	温度对化学反应速率的影响和阿伦尼乌斯公式	22
2.3.4	反应的活化能和催化剂	23
2.3.5	反应机理	24
2.3.6	经验速率方程	26
	习题	28
3	酸碱平衡	30
3.1	酸碱的意义	30
3.2	酸碱电离	30
3.2.1	水的电离与离子积	31
3.2.2	酸和碱的电离常数	32
3.2.3	酸碱的离子分率	33
3.3	酸碱平衡的计算	35
3.3.1	酸碱平衡计算方法	35
3.3.2	溶液中 H^+ 浓度的计算	36
3.4	酸碱平衡的双对数图算	47
3.4.1	酸碱平衡双对数图算方法	47
3.4.2	酸碱平衡双对数图算法的应用	51
3.4.3	图算法的温度和离子强度校正	53
3.5	酸碱滴定方程	54
3.5.1	用强碱滴定酸	55
3.5.2	用强酸滴定共轭碱	56
3.5.3	滴定方程通式	56
3.5.4	多元酸的滴定	57
3.5.5	酸碱滴定例题	58
3.6	酸碱缓冲溶液的缓冲强度	58
	习题	61
4	碳酸和碳酸盐平衡	63
4.1	概述	63
4.2	天然水中的碱度和酸度	63
4.2.1	碱度和酸度的意义	63
4.2.2	天然水的碱度和酸度	64

4.3 天然水中的碳酸平衡	66
4.3.1 封闭水溶液体系的碳酸平衡	67
4.3.2 开放水溶液体系的碳酸平衡	68
4.3.3 碳酸平衡例题	69
4.4 碳酸盐平衡	75
4.4.1 封闭水溶液体系的碳酸盐平衡	75
4.4.2 开放水溶液体系的碳酸盐平衡	77
4.5 天然水体的缓冲能力	78
4.6 水质的稳定性(结垢倾向)的判别	78
4.6.1 朗格利尔(Langelier)指数法	78
4.6.2 沉淀势	80
习题	81
5 配合作用	83
5.1 概述	83
5.1.1 单核配合物和多核配合物	83
5.1.2 简单配合物和螯合物	84
5.2 配合平衡的基本函数	84
5.2.1 配合物累积稳定常数与逐级稳定常数	84
5.2.2 配合离子分率	87
5.2.3 平均配位数	90
5.3 配位反应的速率	91
5.4 水溶液中配合物的稳定性	91
5.5 水溶液中的羟基配合物	95
5.5.1 pH值对金属离子羟基配合平衡的影响	96
5.5.2 金属离子总浓度对羟基配合平衡的影响	97
5.6 其他无机配位体配合物	98
5.7 有机配位体配合物	101
5.7.1 螯合剂NTA的配合作用	102
5.7.2 腐殖质的配合作用	106
5.8 溶液的稀释度和pH值对配合体系中配合度的影响	108
5.8.1 稀释度的影响	108
5.8.2 pH值的影响	108

5.9 共存金属离子对配合平衡的影响	110
5.10 有机配位体对重金属迁移的影响	111
5.10.1 影响颗粒物(悬浮物或沉积物)对重金属的吸附	111
5.10.2 影响重金属化合物的溶解度	113
习题	113
6 氧化和还原	115
6.1 氧化还原基础	115
6.1.1 氧化还原电对和氧化还原电位	115
6.1.2 标准电极电位与条件电极电位	116
6.2 电子活度及氧化还原计算	118
6.2.1 电子活度	118
6.2.2 pe 与氧化还原电位的关系	118
6.2.3 pe 与氧化还原平衡计算	119
6.3 氧化还原体系 $pc-pe$ 图	121
6.3.1 $Fe^{3+}-Fe^{2+}-H_2O$ 体系	121
6.3.2 $SO_4^{2-}-HS^- - H_2O$ 体系	121
6.3.3 无机氮化合物的氧化还原转化	123
6.4 氧化还原体系 $pe-pH$ 图	124
6.4.1 天然水体的 $pe-pH$ 图	125
6.4.2 氯水溶液的 $pe-pH$ 图	126
6.5 固-液平衡体系的 $pe-pH$ 图	128
6.5.1 $Fe(OH)_3(s)$ 、 $Fe(OH)_2(s)-Fe(III)$ 、 $Fe(II)-H_2O$ 体系的 $pe-pH$ 图	128
6.5.2 $Pb(s)-PbO-H_2O$ 体系的 $pe-pH$ 图	130
6.6 金属腐蚀	132
6.6.1 腐蚀电池	133
6.6.2 浓差电池	134
6.6.3 腐蚀的控制	134
6.7 高级氧化技术	136
6.7.1 臭氧高级氧化技术	137
6.7.2 Fenton 试剂高级氧化技术	140
习题	142

7 相间作用	144
7.1 表面张力和表面自由能	144
7.2 气体在水中的溶解与挥发	145
7.2.1 亨利定律与气体在水中的溶解度	145
7.2.2 双膜理论与水中有机污染物的挥发作用	147
7.3 固体的沉淀与溶解	150
7.3.1 沉淀与溶解动力学	150
7.3.2 固体物质的溶解度、溶度积和条件溶度积	151
7.3.3 两种固体在水中的平衡转化	165
7.3.4 几种典型固体物质的溶解-沉淀平衡	166
7.4 水环境中颗粒物的吸附作用	170
7.4.1 吸附等温线和等温式	171
7.4.2 吸附速率与吸附活化能	172
7.4.3 沉积物中重金属的释放	173
7.5 水中颗粒物的聚集	174
7.5.1 胶体颗粒凝聚的基本原理和方式	174
7.5.2 胶体颗粒絮凝动力学	176
7.6 膜化学	178
7.6.1 膜及膜传递	178
7.6.2 膜极化和膜污染、劣化	181
习题	183
附录	186
参考文献	193

1 绪 论

本章内容提要：

水化学是研究天然水中的化学过程及其杂质组分分配规律的一门学科。本章主要阐述了水化学的意义、研究的范围和方法，介绍了天然水（大气水、地表水、地下水）、工业用水、生活用水和废水的特性。

1.1 水化学研究的范围和方法

水化学是研究天然水中的化学过程及其杂质组分分配规律的一门学科，它探讨海水、河水、湖水和地下水等的水质变化和某些水处理原理。水化学的主要依据是化学基础理论。由于整个地球是一个“生态体系”，在此体系中，由于水、大气、岩石、生物和人类的活动相互有影响，所以水化学必然涉及其他一些学科，如生物学、地质学、水文学等。

天然水发生的化学过程与实验室遇到的化学反应有很大的区别。例如，在实验室，物质的沉淀或结晶都是在过饱和度较大的溶液中经过一段较短的时间完成的，而天然水中物质的沉积大都是在过饱和度很小的溶液中发生的，经历较长的时间，有时长到需要按地质年代来计时。天然水中发生的化学过程除了有一般反应的共性外，还有其特殊性。在天然水中常含有生物及其他有机杂质，这些杂质对某些化学反应有催化作用，以致影响到反应的历程和速度。天然水中有些化学反应因受到生态循环的影响，一直没有达到平衡，如水中生物的光合作用和代谢作用。

天然水的量虽然非常丰富，然而大陆地区可以利用的淡水量却有限，不到淡水总量的1%。近年来随着工业的迅速发展，用水量大为增加，有许多工业发达的地区出现了水源水量不足和水体受到严重污染的问题。再者，由于一些现代工业，如电子工业对水质的要求非常高，因此还出现了需要对天然水进行深度处理的问题。随着人类物质文明的发展，水利用方面的矛盾日益突出，为了解决好这一矛盾，必须深入了解各种水，包括天然水、工业用水、生活用水和废水中发生的各种化学过程，掌握水化学原理。

水化学的研究途径包括：按照化学热力学判断化学反应能否发生以及反应可以达到的极限；按照化学动力学研究化学反应的历程和速度。实际上，人们对水域中化学反应动力学的基本数据掌握不多，所以水化学中对于化学过程的探讨常常侧重于化学热力学方面。

由于自然界中物质变化规律的复杂性，完全按照实际情况来研究是很困难的。因此对于此类问题，通常需要借助于较简单的理想化模式进行研究，同时还结合图算法，将许多复杂的关系直观地反映在简明的图表上，使问题简化且所得结果亦较正确。

1.2 水化学的意义

水化学是依据化学基础理论来研究天然水中的化学过程及其杂质组分分配规律的,因此水化学将对以下领域的了解、研究和开发具有重要意义。

(1) 天然水的地球化学。例如,石灰岩溶洞形成的相关化学反应是:



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,它可能溶解大量由土壤微生物的活动产生的 CO_2 ,当这样的水再流过石灰岩层时,由于水中 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。反之,当溶解有大量 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的水在环境条件改变时,如温度升高或压强突然变小, 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。水俣病缘于一家氮肥企业少量硫酸汞的流失,该企业以硫酸汞为催化剂生产乙醛,有5%左右的硫酸汞因损耗而随废水排入水俣湾。进入水俣湾的无机汞在微生物体内的甲基钴氨酸转移酶作用下,转化为甲基汞。甲基汞通过生物积累进入海产品内,人食用海产品后引起汞中毒,从而导致水俣病的发生,主要表现为行走困难,四肢运动失调,精神狂躁,甚至痉挛而死。

(3) 给排水工程。在给排水工程中,要考虑 CaCO_3 的饱和情况。水中 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的溶解与沉淀平衡的化学反应是:



过饱和易造成管道堵塞,不饱和则会使覆盖于管壁的 CaCO_3 保护层溶解,造成管道腐蚀。为防止管道腐蚀和堵塞,需要调节水质。

(4) 水处理工程。例如在进行反渗透膜(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TOC(总有机碳),在正常情况下,TOC浓度一般小于15mg/L,在大多数原水中,其浓度为2~6mg/L;在特殊情况下或废水中,TOC浓度可达50mg/L或更高。TOC过高,原水中溶解性天然有机物(NOM)可能导致膜的有机物污染。

(5) 水产养殖。众多水质指标中,溶解氧是水产养殖成败的一个非常重要的因素,水中的溶解氧浓度与鱼虾的生长和生存有直接关系。一般渔业用水要求溶解氧在5mg/L以上,此时,鱼类能正常生长;当溶解氧低至窒息点便引起鱼虾死亡。我国主要养殖的四大家鱼和中国对虾的窒息点(O_2 含量)在0.5~1.0mg/L。当水中溶解氧过低时鱼虾会出现“浮头”现象。

(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如氧化亚烯二十二烷,使水面形成一层薄膜,可减少70%~80%的蒸发量。

(7) 农业植物营养。例如,浙江大学农业生物环境工程研究所利用甲鱼的养殖废水,对水中的营养物质进行适量的调节后,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) 海洋科学与工程。例如，海洋是全球碳循环的主要参与者，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 CO₂ 的溶解作用；另一方面是海洋生物的固碳作用。

(9) 腐蚀与防腐科学。例如，海水是电解质溶液，氯离子浓度和含盐量较高，极易对金属引起腐蚀，海轮的船体需要涂料保护，但涂料中的有机锡化合物又会引起水污染，所以开发无机环保防腐涂料是海轮船体防腐技术的发展趋势。

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。

1.3 天然水

地球上的水量是很大的，据估计约为 $1.36 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。地球上的水在地面上的分布极不均匀，其中 97.3% 处于浩瀚的海洋中，约 2.2% 形成南北极的冰山和冰川，其余不足 1% 处于大陆部分。在大陆水中大部分为地下水，至于江、河、湖中的水仅占总水量的 0.02%。

按照天然水所处地球圈层，可将其分为三大类，即处于大气圈的大气水、处于水圈的地表水和处于岩圈的地下水。天然水是大自然中各种生态循环的重要组成部分，它在大自然的各个部位，生生不息，循环不已。因此，天然水中污染的杂质，便因其经历不同和所受环境影响的不同，而有不同的情况。

1.3.1 大气水

大气水来自地表水的蒸发，其中海洋水的蒸发量占很大比例。大气中的水分会因气候条件的变动而转变成雨、雪和雹等形态降落到地面上来。大气降水因为经地表水蒸发而形成，理应十分纯净，但实际上由于它和低空大气相接触，仍然有一定程度的污染。大气水中会夹带大气中的尘埃，且有可能与低空大气的气体建立起溶解平衡。

SO₂ 和 CO₂ 在大气中的含量虽然不大，但由于它们在水中的溶解度比大气的主要组成物 O₂ 和 N₂ 的溶解度大许多（见表 1-1），所以当大气受 SO₂ 或 CO₂ 污染程度大时，常常可使大气降水的水质受到很大影响。例如，当大气中 SO₂ 浓度较高时，大气降水的 pH 值可降至 5~6 以下，从而形成酸雨。因为雨水较干净，酸碱缓冲能力差。

大气降水中还有一些会因为地区不同而变化的组分，如近海地区的降水中含有 Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺ 和 Mg²⁺ 的量都较内陆地区的多。

表 1-1 气体在水中的溶解度 (25℃)

气体名称	溶解度/mg · kg ⁻¹
N ₂	17.5
O ₂	39.3
CO ₂	1450
SO ₂	94100

1.3.2 地表水

当降水到达地面后,由于它与地面上动植物、土壤、岩石等相接触,会发生一系列物理和化学作用,从而使水中杂质含量显著增加。而且,由于各地区的地理条件、地质组分和生物活动等情况不同,水与这些环境接触后就会形成杂质组成不同的各种类型天然水。

以花岗岩为主的地质结构地区的地表水中,溶解的矿物质最少,一般不超过 30 mg/L。例如我国黑龙江、福建、湖南和广西等地的某些地表水就属于此类。

地质结构不是以花岗岩为主的地区,其地表水通常含有中等程度的硬度、碱度和含盐量。

地球上的生物生态循环对天然水水质的影响很大,特别是对地表水。有机体在水中进行光合作用时,会吸取水中无机碳(CO_2 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-})和释放出氧,并使水的 pH 值上升。一般地表水的有机碳为 1~5mg/L,总氮小于 1mg/L,总磷小于 0.5mg/L。水体中有机体在合成细胞时,会吸取水中 N、P、K 等营养元素。

天然水中对水质影响最大的有机物是腐殖质。水中有机物如属于可进行生物降解的,则可通过天然水的自净作用去除。腐殖质是水中不能进行生物降解的有机物,会使水带浅黄色,且改变水中重金属离子的溶解度和各种离子间的平衡关系。

总之,地球上生态循环中每个环节几乎都影响着天然水水质的变化,而天然水水质的变化又反作用于生态环境。所以掌握天然水水质变化规律,进而控制天然水水质,对维护“生态平衡”有着十分重要的意义。

水-大气-陆地-生物相互作用的结果,不仅使水中溶解性矿物质量发生变化,而且还会使水中夹带许多分散态的黏土和沙粒等杂质。这些杂质最后均会通过河流送进海洋,它们进入大海后,会进行与岩石分化作用相反的化学过程,产生新的岩石,即海洋中的溶解与沉淀处于平衡状态,使海水水质长时期稳定不变。表 1-2 为海水中主要溶解物质。海水中总离子浓度约为 1.1mol/L, pH 值为 8.0 左右,密度明显大于纯水,20℃ 时为 1.0243kg/m³。

表 1-2 海水中主要溶解物质

溶解物质	浓度/mg · L ⁻¹	溶解物质	浓度/mg · L ⁻¹
Na ⁺	10500	SO ₄ ²⁻	2700
Mg ²⁺	1350	HCO ₃ ⁻	142
Ca ²⁺	400	Br ⁻	65
K ⁺	380	其他溶解固形物	34
Cl ⁻	19000	总溶解固形物	34500

1.3.3 地下水

地下水主要是由于雨水和地表水渗入地下而形成的,当它通过土壤层时,由于过滤作用而将悬浮物去除,所以地下水常常是清澈透明的。地下水的含盐量和硬度常比地表水高,因为在地表水渗入地下时,沿途溶解了许多物质。表 1-3 为典型的地表水和地下水的组成。

表 1-3 典型的地表水和地下水的组成 mg/L

成 分	水库水	河 水	地下水
SiO ₂	9.5	1.2	10
Fe (III)	0.07	0.02	0.09
Ca ²⁺	4.0	36	92
Mg ²⁺	1.1	8.1	34
Na ⁺	2.6	6.5	8.2
K ⁺	0.6	1.2	1.4
HCO ₃ ⁻	18.3	119	339
SO ₄ ²⁻	1.6	22	84
Cl ⁻	2.0	13	9.6
NO ₃ ⁻	0.41	0.1	13
TDS	34	165	434
总硬度 (以 CaCO ₃ 计)	14.6	123	369

引自：V. L. Snoeyink, D. Jenkins. Water Chemistry。

1.4 工业用水

工业用水中需要量最大的是冷却水，它的用量约为工业用水总量的 90%，在电力、石油、钢铁和许多化学工业部门都需要大量的冷却水。例如，在日产千吨合成氨的工厂中，冷却水的用量为 22000t/h；一台装机容量为 100MW 的机组，冷却水用量约为 9000 t/h。为了防止冷却水系统出现附着物和腐蚀等故障，常需要对如此大量的水进行处理。

在工业用水中，对水质要求最高的是电子工业和高参数锅炉用水。例如，在电子工业的半导体器件和集成电路生产中几乎每道工序均需“纯水”乃至“高纯水”进行清洗。它不仅要求水的含盐量为 10⁻⁹级，而且还要求水中几乎没有悬浮物和细菌。又如，对于压力为 6~17MPa 的直流锅炉，要求给水的钠含量不大于 1/10⁸。对于如此纯净的水，必须通过精密的水处理工艺制取。

此外，还有许多工业，如果所用水质不良会直接影响到产品质量。例如，纺织和造纸工业要求水质清澈，铁、锰和硬度盐类的含量很低。

总之，不同的工业对水质有不同的要求，为了达到这些要求，必须有相应的处理，这就必然会涉及许多水化学问题。譬如，常用的混凝、加石灰、离子交换和投加稳定剂等处理都是建立在化学反应的基础上的。

1.5 生活用水

生活用水主要是供饮用和洗涤，它除了要求在色、嗅、味等方面的物理性能必须良好外，还应对人体无毒。

对于生活用水处理,除了必须进行与工业用水相同的混凝与过滤等处理外,还常常要用氯消毒,在消毒过程中氯可以与水中的腐殖质形成可疑的致癌物质——三卤甲烷(THMs)。氯在水溶液中发生的氧化反应也是与水化学分不开的。

1.6 废 水

在自然界中,水体的污染和净化本来就是一种生态平衡,而现在由于工业的发展,人为污染破坏了这种生态平衡。这不仅是由于污染量大的关系,而且与某些污染物不易被自然界的微生物降解有关。因此,必须借助于人工的废水处理,否则,水体的污染将危及人类本身的生存。

废水处理的方法很多,对于各种不同类型的污染都应有其相应的对策,其中,化学处理是一个重要的部分。例如用石灰中和酸性水、用离子交换回收电镀废液中的金属等。即使是采用生物或物理处理,也必须结合化学处理进行,例如 pH 值的调节等。

所以,在各种水处理问题中,如要获得最佳的效果,都离不开水化学这一基础。

习 题

- 1-1 什么是水化学?水化学的研究对象和意义是什么?
- 1-2 试述各类天然水的特点。
- 1-3 试述工业用水、生活用水和废水的特点。

2 化学反应的基本原理

本章内容提要:

化学动力学研究反应速率和反应机理两个问题,化学热力学则研究反应方向和反应程度两个问题。本章将介绍化学热力学和化学动力学的有关基本原理,重点阐述反应温度和催化剂对化学反应速率的影响,给出判别反应方向和计算反应到达平衡时水中组分浓度的方法。

2.1 化学热力学

2.1.1 化学热力学基本定律

化学热力学是物理化学和热力学的一个分支学科,它主要研究物质系统在各种条件下,其物理和化学变化之中所伴随着的能量变化,从而对化学反应的方向和进行程度作出准确的判断。化学热力学原理是研究水化学的重要基础。

化学热力学是建立在三个基本定律基础上的。(1)热力学第一定律就是能量守恒和转化定律,它给出了热和功相互转化的数量关系。热力学第一定律告诉我们,能量有各种不同的形式,如辐射能、热能、电能、机械能或化学能,能量能够从一种形式转化为另一种形式,但总能量保持不变。(2)1850年克劳修斯提出热力学第二定律,他认为:“不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化”,相当于热传导过程的不可逆性。热力学第二定律告诉我们,能量只沿有利的势能梯度传递,例如,水总是沿着斜坡向下流动,热能只能从热的物体传递给冷的物体,电流只会从高势能点流向低势能点。(3)1912年,能斯特提出热力学第三定律,即绝对温度的零点是不可能达到的。其他科学家还提出过几种不同表述方式,其中1911年普朗克的提法较为明确,即“与任何等温可逆过程相联系的熵变,随着温差的趋近于零而趋近于零”。热力学第三定律是对熵的论述,在任何过程中,熵总是增加的,当封闭体系达到稳定平衡时,熵应该为最大值。热力学第三定律为化学平衡提供了根本性原理。

化学热力学的基本内容和方法,就是从这三个定律出发,用数学方法加以演绎推论,得到描写物质体系平衡的热力学函数及函数间的相互关系,再结合必要的热化学数据,判断化学变化、物理变化的方向和限度,即化学热力学主要解决反应方向和反应程度两个问题。

2.1.2 吉布斯函数与化学反应方向

2.1.2.1 基本概念

A 内能

对于任何一个与外部环境只有能量交换而无物质交换的封闭体系，根据热力学第一定律可得到：“如该体系不作整体运动，则在平衡态都存在一个单值的状态函数称为内能（符号为 U ）。当体系从平衡态 A 经任一过程变到平衡态 B，体系内能的增量 $\Delta U (= U_B - U_A)$ 等于在该过程中体系从环境吸收的热量 Q 与环境对体系所做之功 W 的和”。

如果体系的状态由热力学变量 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 描述，则对于封闭体系平衡态有

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2-1)$$

对于封闭体系任何过程有

$$\Delta U = Q + W \quad (2-2)$$

对于封闭体系微变过程有

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2-3)$$

B 焓

对于一个只做体积功的封闭体系，根据热力学第一定律：该体系在平衡态都存在一个单值的状态函数称为焓（符号为 H ）。该体系在等压过程中的焓变 $\Delta H (= \Delta U + p\Delta V)$ 等于该过程中吸收的热量 Q_p ，即对于封闭体系的等压过程有

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = Q_p \quad (2-4)$$

C 熵

对于任何封闭体系，根据热力学第三定律：该体系在平衡态都存在一个单值的状态函数称为熵（符号为 S ）。当体系从平衡态 A 经任一过程变到平衡态 B，体系熵的增量 $\Delta S (= S_B - S_A)$ 等于从状态 A 到状态 B 的任一可逆过程中的热温商的代数和 $\sum_i \frac{(\delta Q_R)_i}{T_i}$ ，其中， $(\delta Q_R)_i$ 为可逆过程中体系在温度 T_i 时吸收的热量。同时，若该体系由平衡态 A 经绝热过程变到平衡态 B，体系的熵永不自动减少。熵在绝热可逆过程中不变，在绝热不可逆过程中增加，即对于封闭体系可逆过程有

$$\Delta S = S_A - S_B = \sum_i \frac{(\delta Q_R)_i}{T_i} \quad (2-5)$$

对于封闭体系绝热不可逆过程有

$$\Delta S = S_B - S_A > 0 \quad (2-6)$$

对于封闭体系绝热可逆过程有

$$\Delta S = S_B - S_A = 0 \quad (2-7)$$

D 吉布斯函数

环境对体系所做的功 W 可分为体积功 W_V 与非体积功 W_Q ，即

$$W = W_V + W_Q \quad (2-8)$$

因而热力学第一定律即为

$$\Delta U = Q + W_V + W_Q \quad (2-9)$$

对于等压过程，则有