

蔡哲雄 主编

工程化学 基础

西安交通大学出版社



工程化学基础

蔡哲雄 主编

西安交通大学出版社

内 容 简 介

《工程化学基础》是结合多年来非化工类高等工业学校普通化学教学实践的体会而编写的一本应用性普通化学基础课程教材。在基础理论方面,删繁就简,选取了与工程技术应用密切有关的基本理论;在应用知识方面,以材料为主线,引入了各类工程材料,材料的化学保护,材料化学结构的近代测试方法,材料的胶接技术,表面活性剂及材料在自然界中的循环——环境的化学污染与保护等内容。在编写中注意了与现行中学物理、化学知识的衔接,并反映化学在工程技术中应用的新成就,拓宽非化工类工程技术人员的应用性化学知识视野。

本书可作为非化工类高等工业学校、业余大学、高等工业专科学校非材料类各专业的普通化学教材,也可作为非化工类工程技术人员的自学参考书。

(陕)新登字 007 号

工 程 化 学 基 础

蔡哲雄 主编

责任编辑 黄德琰

*

西安交通大学出版社出版

邮政编码:710049

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店经销

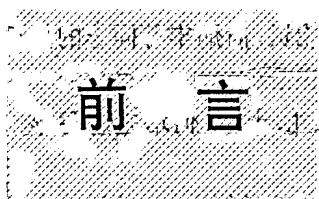
*

开本 787×1092 1/16 印张 12.125 插页 1 字数:298 千字

1993 年 4 月第 1 版 1993 年 4 月第 1 次印刷

印数:1—4000

ISBN7-5605-0526-0/O·88 定价:3.20 元



本书是根据《高等工业学校普通化学课程教学基本要求》的精神,为适应工科普通化学教学改革的发展而编写的教材。

化学是一门古老而又年青的学科,是人类生活、生产活动中十分活跃、积极的学科,其应用渗透到生活、生产的各个领域。现代工程技术的三大支柱:材料、能源与信息控制,它们都涉及范围十分广泛的化学知识,其中涉及材料的问题与化学关系最为密切。作为未来高级工程技术人才的工科学生,如果对工程技术中的应用化学知识有一定的了解或初步掌握,必将有助于后续的工程技术理论课和相应专业课程的学习。

《工程化学基础》课程是一门应用性基础课,课程属“普通化学”性质,是化学学科与非化工类工程技术之间的桥梁。本书选择了现代工程技术中应用的材料化学知识作为主线,恰当地安排基础理论和应用知识的内容,成为培养全面发展的现代工程技术人员知识结构和能力的一个必要组成部分。通过本课程的学习,使学生具备一定的化学理论基础和应用化学知识来解决工程实际中与化学有关问题的能力,培养学生正确的学习和研究方法,确立科学自然观,并为逐步树立辩证唯物主义世界观打下一定的基础。

本书以非化工类非材料类工科各专业为教学对象。这部分工程技术人员在实际工作中涉及的化学知识,主要不是进行各类新材料合成方法的探索及进行材料结构与性能的关系的研究,而主要是接触工程技术中的应用性化学知识。为此,本书在有限学时的条件下,对物质结构(原子与分子的结构)的内容进行了删节而充实了大量的应用性化学知识。在内容安排中注意了与国家教委 1990 年颁布的《全日制中学化学教学大纲》中有关高中必修课学习内容的衔接。

全书分为两大部分。第一部分为应用性基础理论,包括第一章物质的聚集态及其变化、第二章化学反应的基本规律、第三章电解质溶液和第四章电化学基础。这些内容是在中学化学基础上的提高和引伸。第二部分为应用性基础知识,包括第五章工程材料、第六章材料的化学保护、第七章工程材料化学结构的近代测试方法、第八章胶接技术、第九章表面活性剂和第十章环境的化学污染与保护。这一部分内容,在理论方面深入浅出,应用结合实际,学习时除认真阅读教材外,还要结合现场参观、录像、演示、模型和图表等教学方法,着重弄清基本内容,并联系实际,进一步准确掌握它们。由于这些内容涉及若干专门学科分支,面广而

深,因此,要求学生以本书要求为准,不必花过多的时间去钻研超出基本要求的内容。

“工程化学基础”的教学改革工作,从 1985 年开始完成第一稿,经两届教学试验,修改成第二稿并进一步教学试验,在此基础上修改得第三稿,并在西安交通大学机制、液压、锻压、电机、电器、发电……等 15 个专业进行教学实践。本书是在第三稿教学实践的基础上进行总结、修订而成。课程改革工作得到我校教务处朱因远、李能贵、俞炳丰等同志的热情指导和支持,在此谨表谢意。

参加本书编写工作的有:蔡哲雄编写第三、四、七、八、九、十章,何培之编写第一、二、五章和孔大卫编写第六章,全书由蔡哲雄统稿。

本书承工科普通化学课程指导小组、合肥工业大学孔荣贵教授审阅,并提出十分宝贵的意见,编者深表谢意。

西安交通大学基础化学教研室不少同志参加了“工程化学基础”的教学工作,并对教材提出了宝贵意见;责任编辑黄德琇教授对原稿提出了不少宝贵意见,并进行了大量细致的工作,编者在此一并致谢。

目前,国内高校工科普通化学正在进行教学体系和内容的改革,本书是在探索改革中所做的一种新尝试,加之编者水平有限,恳切希望同行和读者提出批评和建议,使本书不断充实和完善。

编者 1992 年 8 月于西安交通大学

目 录

第一章 物质的聚集态及其变化

§ 1-1 物质的聚集态·····	(1)
§ 1-2 分散系·····	(6)
§ 1-3 稀溶液的通性·····	(8)
· 复习题·····	(12)

第二章 化学反应的基本规律

§ 2-1 化学反应中的热量变化·····	(14)
§ 2-2 吉布斯函数与化学反应的方向·····	(20)
§ 2-3 化学反应速率·····	(26)
§ 2-4 化学平衡·····	(32)
· 复习题·····	(39)

第三章 电解质溶液

§ 3-1 强电解质与弱电解质·····	(42)
§ 3-2 弱电解质溶液中的电离平衡·····	(42)
§ 3-3 配离子的离解平衡·····	(47)
§ 3-4 多相离子平衡·····	(48)
· 复习题·····	(51)

第四章 电化学基础

§ 4-1 氧化还原反应·····	(53)
§ 4-2 原电池·····	(54)
§ 4-3 电极电势·····	(56)
§ 4-4 电池反应的热力学·····	(60)
§ 4-5 电极电势的应用·····	(62)
· 复习题·····	(65)

第五章 工程材料

§ 5-1 概述·····	(68)
---------------	------

§ 5-2	金属及合金材料	(70)
§ 5-3	有机高聚物	(76)
§ 5-4	无机非金属材料	(84)
§ 5-5	复合材料	(91)
	复习题	(92)

第六章 材料的化学保护

§ 6-1	材料的腐蚀与老化	(94)
§ 6-2	材料化学保护方法概述	(96)
§ 6-3	材料的表面保护	(98)
	复习题	(106)

第七章 工程材料化学结构的近代测试方法

§ 7-1	原子分子的内部结构与光谱分析	(109)
§ 7-2	原子发射光谱分析法(AES)	(112)
§ 7-3	原子吸收分光光度分析法(AAS)	(116)
§ 7-4	红外分光光度分析法(IR)与紫外、可见光分光光度分析法(UV/Vis)	(119)
§ 7-5	核磁共振波谱分析法(NMR)	(122)
§ 7-6	质谱分析法(MS)	(124)
§ 7-7	色谱分析法(GC 与 LC)	(126)
§ 7-8	物质微区成分分析法——电子探针与离子探针	(130)
	复习题	(131)

第八章 胶接技术

§ 8-1	胶接的基本概念	(133)
§ 8-2	胶接原理	(135)
§ 8-3	常用胶粘剂	(139)
§ 8-4	胶接技术	(147)
	复习题	(149)

第九章 表面活性剂

§ 9-1	表面活性与表面活性剂	(150)
§ 9-2	表面活性剂分子结构的特点及分类	(151)
§ 9-3	表面活性剂在溶液中的状态——胶团化作用	(154)
§ 9-4	表面活性剂的亲水亲油平衡值(H·L·B 值)	(155)
§ 9-5	表面活性剂在工程技术中的应用	(158)
	复习题	(160)

第十章 环境的化学污染与保护

§ 10-1	概述.....	(162)
§ 10-2	环境的化学污染.....	(166)
§ 10-3	环境保护.....	(175)
	复习题.....	(177)
附录一	一些物质的标准热力学数据.....	(179)
附录二	水溶液中某些离子的标准热力学数据.....	(181)
附录三	常用电对的标准还原电势(289K).....	(182)
附录四	常用塑料的商品名、俗称及缩写代号.....	(183)
附录五	常用塑料溶剂粘结配方.....	(184)

第一章 物质的聚集态及其变化

§ 1-1 物质的聚集态

众所周知,物质通常有气、液、固三种聚集状态,处于不同聚集态的物质,具有明显的特性。人们认识和研究物质,总是从这些不同的聚集态和它们的特性开始的。

决定物质的聚集态有两个相反的因素:一是粒子,包括原子,离子和分子之间的相互作用力将粒子以一定的方式结合在一起的有序效应;另一则是粒子无规则的热运动导致彼此分离开来的无序效应,这两种相反效应间的相对大小就决定了物质特定的聚集状态。因此,随着外界的温度、压力等条件的变化,物质的聚集态会发生相应的变化。

一 气态

物质处于气态时,粒子间距离较远,相互作用力极弱,而无规则热运动占优势,这就使气态物质具有既无固定体积也无固定形状,具有高度可压缩性,可扩散至任何空间以及任何气体间均可均匀混合等一系列的重要性质。

气体物质的状态主要用理想气体状态方程式来描述:

$$PV = nRT \quad (1-1)$$

式(1-1)中, V 为气体在一定温度 T 、一定压力 P 下所占有的体积, n 为气体物质的量 mol, R 通常称气体常数,其数值与压力、体积所取的单位有关,在 273K(0°C)时,压力以(Pa)、体积以立方米(m^3)为单位时, $R=8.314J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ 。

上述气态方程式既适用于纯气体,也适用于混合气体。在混合气体中,某气体组分在同一温度下,单独占有与混合气体相同体积时所具有的那部分压力,称该组分气体的分压力。

英国科学家道尔顿(Dalton)从实验中发现,混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。这称为道尔顿分压定律。

例如,在某温度时,将一定量的氮装入体积为1L的容器中,测得其压力为 $0.065 \times 10^5 Pa$;再将另一一定量的氧装入另一1L容器中,测得其压力为 $0.027 \times 10^5 Pa$;如将上述量的氮和氧一同装入第三个1L容器中,测得其压力则为 $(0.065 + 0.027) \times 10^5 Pa$,即 $0.092 \times 10^5 Pa$ 。

上例可用数学式表示为

$$P_{\text{总}} = p_A + p_B + p_C + \cdots \quad (1-2)$$

式(1-2)中 $p_A, p_B, p_C, \cdots$ 分别表示混合气体中 A、B、C、 $\cdots$ 等组分的分压力。

设混合气体的体积为 V , 其中组分 A、B、C 等的物质的量(mol)分别为 n_A, n_B, n_C 。按照气

体状态方程式,则分别有:

$$\begin{aligned}
 p_A &= \frac{n_A}{V}RT; & p_B &= \frac{n_B}{V}RT; & p_C &= \frac{n_C}{V}RT; \\
 P_{\Sigma} &= p_A + p_B + p_C + \cdots = \frac{n_A}{V}RT + \frac{n_B}{V}RT + \frac{n_C}{V}RT + \cdots \\
 &= \frac{RT}{V}(n_A + n_B + n_C + \cdots) \\
 P_{\Sigma} &= \frac{n_{\Sigma}}{V}RT
 \end{aligned} \tag{1-3}$$

式(1-3)与式(1-1)气体状态方程式形式相同,只是其中气体物质的量 $n(\text{mol})$ 应为混合气体的物质的总量 $n_{\Sigma}(\text{mol})$ 。即

$$n_{\Sigma} = n_A + n_B + n_C + \cdots$$

组分气体 A 的分压 p_A 与混合气体的总压 P 之比为

$$\begin{aligned}
 \frac{p_A}{P} &= \frac{\frac{n_A}{V}RT}{\frac{n_{\Sigma}}{V}RT} = \frac{n_A}{n_{\Sigma}} = x_A \\
 p_A &= \frac{n_A}{n_{\Sigma}}P = x_AP
 \end{aligned} \tag{1-4}$$

式(1-4)中, n_A/n_{Σ} 称为组分气体 A 的物质的量分数,常用 x_A 表示。

上式表明,在混合气体中,某一组分的分压 p_A 与总压 P 之比等于该组分物质的量 n_A 与总物质的量 n_{Σ} 之比。也就是某组分气体的分压等于它在混合气体中物质的量分数与总压的乘积。

例 1-1 将氢、氧和氮三种气体各 1.00g 装入一容器中。在 125℃ 时,测得混合气体的总压力为 $1.84 \times 10^5 \text{Pa}$,试求各气体的分压。

解 先计算各组分气体物质的量

$$n_{\text{H}_2} = \frac{1.00\text{g}}{2 \times 1.01\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.495\text{mol}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{1.00\text{g}}{2 \times 16.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.031\text{mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = \frac{1.00\text{g}}{2 \times 14.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.036\text{mol}$$

混合气体物质的总量 $n_{\Sigma} = 0.495 + 0.031 + 0.036 = 0.562\text{mol}$

则
$$x_{\text{H}_2} = \frac{0.495}{0.562} = 0.88; \quad x_{\text{O}_2} = \frac{0.031}{0.562} = 0.055; \quad x_{\text{N}_2} = \frac{0.036}{0.562} = 0.064$$

故

$$p_{\text{H}_2} = 0.88 \times 1.84 \times 10^5 \text{Pa} = 1.62 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$p_{\text{O}_2} = 0.055 \times 1.84 \times 10^5 \text{Pa} = 0.10 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$p_{\text{N}_2} = 0.064 \times 1.84 \times 10^5 \text{Pa} = 0.12 \times 10^5 \text{Pa}$$

在实际工作中,组分气体的分压是难于直接测定的,通常是利用混合气体中各组分气体的分体积来计算它的分压。某组分气体在与混合气体所处的温度、压力相同时占有的体积,称为该组分气体的分体积。实验指出,混合气体的总体积是各组分气体的分体积之和,这称为分体积定律。如 V 为混合气体的总体积, V_A, V_B, V_C 为组分气体 A, B, C 的分体积,则

$$V=V_A+V_B+V_C$$

根据气体状态方程式,在同温同压下,各气体物质体积之比必等于其物质的量 mol 之比,即

$$\frac{V_A}{V} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} = x_A$$

分体积与总体积之比称为组分气体的体积分数,数值上即等于该物质的量分数。因此

$$p_A = x_A P = \frac{V_A}{V} P$$

在生产和科学研究中,常用吸收法测定气体的分体积,再计算其分压,这就是气体分析的基本原理。例如用碱溶液吸收 CO_2 等酸性气体,用连苯三酚(俗称焦性没食子酸)溶液吸收氧气等等。混合气体通过某吸收溶液后,其减少的体积就是被吸收气体的分体积。

例 1-2 含 CO_2 、 C_2H_4 、 O_2 和 H_2 等四个组分的混合气体 1L, 压力为 10^5Pa 。先用 NaOH 溶液吸收其中 CO_2 , 吸收后气体体积减至 0.971L, 再用溴水吸收其中的 C_2H_4 , 混合气体体积减至 0.643L, 最后用焦性没食子酸溶液吸收氧气, 剩余气体体积为 0.632L。试计算各组分气体的分压力。

解 先算出各组分气体的体积分数

$$\text{CO}_2 \text{ 的体积分数} = (1 - 0.971)/1 = 0.029$$

$$\text{C}_2\text{H}_4 \text{ 的体积分数} = (0.971 - 0.643)/1 = 0.328$$

$$\text{O}_2 \text{ 的体积分数} = (0.643 - 0.632)/1 = 0.011$$

$$\text{H}_2 \text{ 的体积分数} = 0.632/1 = 0.632$$

气体的分压就等于其体积分数与总压的乘积

$$p_{\text{CO}_2} = 0.029 \times 10^5 = 0.029 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.328 \times 10^5 = 0.328 \times 10^5 \text{Pa}$$

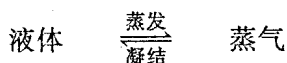
$$p_{\text{O}_2} = 0.011 \times 10^5 = 0.011 \times 10^5 \text{Pa}$$

$$p_{\text{H}_2} = 0.632 \times 10^5 = 0.632 \times 10^5 \text{Pa}$$

二 液态

与气态相比,物质处于液态时,粒子间距离显著减小,相互作用力显著增强,粒子的热运动受到限制,但仍能相对滑动。因此,液态物质有一定的体积而无固定的形状,同时产生了不易压缩、具有一定的表面张力、蒸气压和粘度等一系列的重要性质。这里,进一步讨论液体的蒸气压。

在一定温度时,液态物质的液面上的一部分分子会蒸发成蒸气而逸出;同时,蒸气中的分子又有重新回到液面凝结成液体的趋势。当蒸发和凝结的趋势相等时,体系达到动态平衡。



此时蒸气的压力称为该液体的饱和蒸气压,简称蒸气压。由于蒸发是吸热过程,物质的蒸气压一般随温度升高而增大,表 1-1 中列出水在不同温度时的蒸气压值。

表 1-1 水的蒸气压

温度(℃)	0	20	40	60	80	100
蒸气压(kPa)	0.61	2.34	7.38	19.92	47.33	101.33

在同一温度下,不同的液体蒸气压数值不同。常温时,蒸气压很大的物质,称为挥发性物质;蒸气压小的称难挥发物质,如乙二醇、甘油等。固态物质的蒸气压一般很小。当液体蒸气压等于外界压力时,液体就会沸腾,此时的温度就称为液体的沸点。正常沸点是指液体蒸气压等于 $1.0133 \times 10^5 \text{Pa}$ 时的沸腾温度。纯物质发生固相与液相间的转变,即固相的熔化或液相的凝固时的温度,称为物质固相的熔点或液相的凝固点。此时,液相与固相的蒸气压必定相等。换言之,物质的正常熔点或凝固点是在 $1.0133 \times 10^5 \text{Pa}$ 下,其液相与固相蒸气压相等时的温度。如纯水的蒸气压与冰的蒸气压在 0°C 时都为 0.61kPa ,则 0°C 就是水的凝固点或冰的熔点。

三 固态

冷却液态物质时,粒子热运动能量下降。当其热运动能量小于其相互作用能力时,粒子只能在一定位置上振动,液体即凝结为固态物质。固态物质既有一定的体积又有固定的形状,同时表现出刚性、高的密度和不易压缩的特性。和液体相似,固态物质内部的粒子所受的作用力对称、均衡,不同方向的作用力相互抵消,而表面上的粒子所受的力不对称,表面存在自由力场。因此,所有的固态物质都具有不同程度的吸附能力,这是固态物质产生润湿、润滑、粘结和催化作用的原因。

自然界的所有物质中,固态物质占绝大多数。工程材料是以固态物质为主要对象的。根据内部结构和性质的不同,固态物质又可分为晶体和非晶体两大类。

晶体最主要的特征,是有整齐规则的外形。如图 1-1 中所示,(a)食盐晶体为立方体,(b)明矾晶体是正八面体。

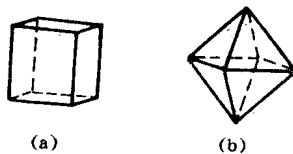


图 1-1 晶体的外形

组成晶体的表面常称为晶面,晶面间的夹角称为晶角。对同一物质的同种晶体来说,尽管由于它们形成时的条件不同,晶体的外形可能发生某些缺陷或改变,但其晶角总是不变的,这叫做晶体的面角守恒定律。非晶体则不具有确定的外形,例如玻璃、沥青等物质其外形随形成条件而有很大的变化,故常称为无定形体。

晶体的另一重要特征,是它们的许多物理性质在各个方向上的表现不同,即各向异性。而非晶体则是各向同性的。晶体有一定的熔点,非晶体受热逐渐变软,无固定的熔点,这是晶体和非晶体的主要区别。

晶体和非晶体在性质上的差别,是它们内部结构的反映。X 射线研究表明,晶体内部的粒子如离子、原子或分子是有规则地排列在空间的一定点上,它们相互的距离固定,行列与界面明显而规则,这些点的总和,称为点阵或晶格。晶体粒子所在的那些点,叫晶格结点。

图 1-2 是一种立方晶格示意图。晶格为一切晶体所特有,可以说晶体是具有空间晶格的固体。不同的晶体中,粒子的种类、排列方式和间隔的大小有所不同,但对同一种晶体而言,其粒子在空间排列的规律性总是相同的,因此,晶体具有整齐而规则的几何外形。晶体中各平行面上的粒子排列情况都是相同的,而在各个非平行面上的粒子排列情况则不相同,这就是晶体具有各向异性的内在依据。

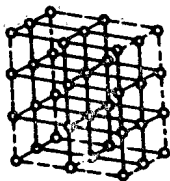


图 1-2 晶格示意图

晶体中能够表现晶体结构特征的基本单位,叫做单位晶格或晶胞。晶胞在空间以一定的方式相连接,无限重复就构成整个晶体。不同的晶胞,组成了各种类别的晶体。晶格结点上粒子位置固定,相互作用力的类型和大小也一定,因此破坏晶格所需的能量则为一定值,即晶体有固定的熔点。

非晶体的内部结构,可用“短程有序,长程无序”八个字来概括。具体地说,在非晶态物质中,粒子在局部范围或微小区域中也存在着规律性的排列,而从全局或较大的范围看,其粒子则处于排列不规则的无序状态。玻璃是其典型代表。因此非晶体也称玻璃体。这种结构产生了一系列的特殊性质,在生产和科研中获得广泛的应用。

但是,晶体、非晶体只是物质在固态时存在的两种形态,它们之间可以相互转化。由于条件的不同,同一物质可以形成晶体,也可以形成非晶体。例如在自然界中,二氧化硅可以晶体石英,也可以无定形的硅石存在;非晶体玻璃经特殊处理后可以转变为晶体;典型的金属晶体熔化后,若急速地以 $10^6\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ 的速度冷却时,就能制得非晶态金属。由于晶体与非晶体的结构不同,往往表现出某些特殊性能,这是人们获得新材料的一种重要方法。

上面叙述的是理想晶体,是以下述三条假设为依据的:a. 晶体在空间无限展开而无边界;b. 晶格结点是严格按周期规则重复排列,是完整而无缺陷的;c. 晶体中的粒子只能在平衡位置上振动而不能迁移。实际的晶体都不可能完全符合这些条件。

实际晶体大多是许多晶粒组成的多晶体,每个晶粒可看作一个晶格取向一致的单晶体。这表明晶体的尺度是有限的,有边界的。各向异性只能在单晶中表现出来,当它们组成多晶体时,由于无规则的排列,晶粒的取向不同而使它们的各向异性相互抵消。因此,多晶体一般不表现各向异性。

单晶在自然界中比较少见,它具有优异的力学、电学、光学等物理性能。因此,人们常采用区域熔炼法、提拉法、水溶液生长法等许多重要方法制备单晶,以满足工业和科学研究的需要。

多晶体中晶粒之间有晶界存在,晶界有一些特殊的性质。例如,晶界容易发生杂质的集中或偏析,熔点比晶粒低,扩散比晶粒内部快以及容易俘获电子从而形成势垒等性质。材料科学中的一个重要课题就是如何积极发挥晶界的作用。

实际晶体还存在各种缺陷,所谓晶体的“缺陷”,是指晶体中出现了偏离理想晶体的变化。其中最简单、最常见的是粒子因热运动脱离平衡位置而形成“空位”的点缺陷;此外还有线缺陷、面缺陷等。

缺陷组织对材料的性质有重大的影响。例如,某些缺陷的存在可使材料的机械强度降低两个数量级,某些缺陷又可使材料出现特殊的电、磁和光学等性质。

§ 1-2 分散系

上面一节讨论的是纯物质的聚集态,本节要讨论的是各类混合物体系的状态及性质。

一 分散系概念

人们在自然界和工农业生产中,常常遇见一种或几种物质以不同的大小分散在另一种物质中的分散体系。例如食盐分散在水中形成的 NaCl 溶液;水滴分散在空气中形成的云雾;不同矿物分散在岩石中生成的各种矿石等等。被分散的物质叫做分散质,后面的另一种物质则叫做分散剂。分散系含义和范围十分广泛,需加以分类研究。

如果按照分散质的粒子大小,可将分散系分为下列三类:

(1) 真溶液 即通常所说的溶液,其中分散质粒子直径在 1 纳米(nm)以下,以离子、分子形式存在,其特点是透明、均匀、稳定。分散剂为水时称水溶液,为其它溶剂时统称为非水溶液。

(2) 胶体溶液 简称溶胶,分散质粒子直径在 1~100nm 之间,以“胶团”形式存在。它通常透明但不均匀,有一定稳定性,同时具有许多独特的性质。

(3) 悬浮体系 包括悬浊液和乳浊液,分散质粒子直径大于 100nm。通常不透明或半透明且更不均匀,稳定性很差,如不加特殊措施,它们很快就会沉降、分层。

上述三类分散系中,2、3 两类均属胶体分散系。在胶体范围内,如从分散质和分散剂的聚集态来看,除两者均为气态只能形成气体混合物外,可有八类胶体分散系,有关名称和实例见表 1-2。

表 1-2 胶体分散系的类型和实例

分散质	分散剂	体系名称	实例
1 液	气	气溶胶	云、雾
2 固	气		烟、尘
3 气	液	泡沫	各种泡沫
4 液	液	乳状液	牛奶、原油
5 固	液	溶胶或悬浊液	硅酸溶胶、油漆、泥浆
6 气	固	——	泡沫塑料、浮石
7 液	固	固溶胶	凝胶
8 固	固		合金、有色玻璃

二 胶体分散系

1 溶胶的特性

如前所述,胶体分散系范围极广,种类很多,并具有一些独特的性质。溶胶的主要特性是:

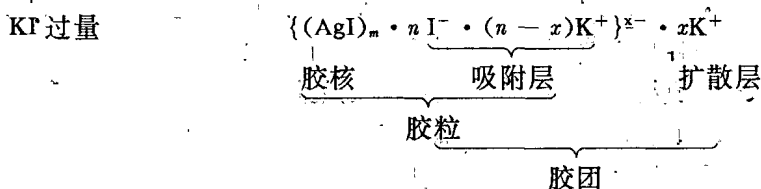
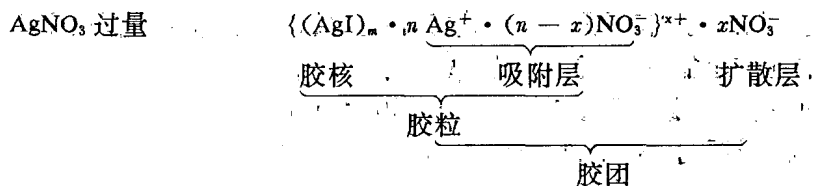
(1) 布朗(Brownian)运动 1826年,英国植物学家布朗在显微镜下观察到悬浮在水中的花粉粒子产生的不规则运动。以后的研究证明,在溶胶范围大小的粒子都会产生这种运动,称为布朗运动,这种运动的实质是由于周围介质的分子处于热运动状态而不断从各个方向上撞击溶胶粒子的综合结果。显然在一定的范围内,粒子越小则布朗运动就越显著。

(2) 丁铎尔(Tyndall)效应 如果一束光线通过溶胶,在与光束垂直的方向上观察,可看到一个明亮的光柱,这个现象就叫丁铎尔效应。这是胶体粒子对光散射的结果。在溶液中,由于溶质分子太小只能起极微弱的散射作用,而在粒子较大的悬浮液中,又只有反射光而无散射光。因此,丁铎尔效应可用作鉴别溶液、溶胶和悬浮体的手段。

(3) 电泳 将两个电极插入胶体溶液中通以直流电,胶粒向某一电极单向移动的现象称为电泳。这一现象说明分散质粒子带有电荷,同一溶胶粒子应带有相同的电荷。例如实验证明,硅酸溶胶带有负电荷,Fe(OH)₃溶胶粒子通常带正电荷等等。

从电泳实验出发,人们逐步认识了溶胶粒子的结构。组成溶胶粒子的核心,是某种物质的原子或分子的聚集体,称为“胶核”;胶核表面吸附了相当数量的离子而带电,并吸引了数量较少的异号离子在其周围,这两种离子一起构成了胶核的“吸附层”;胶核与吸附层组成“胶粒”;在胶粒的周围是呈扩散分布的若干异号离子,以保证溶胶的电中性,它通常被称为扩散层;胶粒与扩散层的总组成叫做“胶团”。

现从AgI溶胶的形成为例,说明胶体粒子的结构。实验表明,用AgNO₃和KI的稀溶液反应,可制得溶胶。但用等物质质量(mol)的AgNO₃和KI溶液作用,不能制成稳定的AgI溶胶,只有当两者中的任一种物质稍过量时,才能得到较稳定的AgI溶胶。AgNO₃过量时,胶粒带正电称为正溶胶;而KI过量时,胶粒带负电称为负溶胶。因为溶胶中,胶核由m个AgI构成,当AgNO₃过量时它优先吸附与其组成相同的Ag⁺离子;在KI过量时就优先吸附I⁻离子。这两种AgI溶胶的结构都可用胶团形式表示如下:



上式中m表示胶核中物质的原子或分子数,是一较大的数目;n为胶核吸附的离子数;异号离子中有一部分(n-x)在吸附层内,其余x个在周围的扩散层内。

2 溶胶的稳定性

如前所述,溶胶粒子远大于离子、分子,应有较大的沉积、分层的趋势,但实际上溶胶往往可存放相当一段时间而不产生沉积。例如,法拉第(Faraday)制备的金溶胶曾在博物馆放置达数十年之久。是什么原因使溶胶具有一定的稳定性呢?

(1) 布朗运动的作用 胶粒在介质中要受到两种相反的作用力。一方面是重力作用使胶粒下沉聚结,另一方面是无规则的布朗运动引起的扩散作用倾向于使粒子均匀地分散于全部溶胶之中,这两种作用相互抗衡的结果,使溶胶体系处于平衡稳定的状态。

(2) 胶粒的带电作用 前已指出,胶粒因吸附分散介质中的离子而带有一定量的同号电荷,因此胶粒之间存在着静电排斥力。这种斥力阻止了胶粒的相互靠近,使它们无法聚结成较大的粒子而沉降,亦即保持了溶胶一定的稳定性。显然,胶粒所带电荷量越大,溶胶的稳定性也就越大;如果胶粒不带电荷或所带电荷被中和,则其稳定性很快就会消失,胶粒间彼此聚结由小变大而沉降,溶胶则因之而被破坏。等物质的量的 AgNO_3 和 Kgl 制不成稳定溶胶的原因也就在这里。

(3) 溶剂化的稳定作用 分散质分子与分散剂分子相结合的作用,称为“溶剂化”。由于胶粒带电,水又是极性分子,因此在水溶胶中,胶粒表面对水分子有较强的吸引作用,形成水化层或溶剂化层。这种溶剂化层构成了胶粒相互接近的机械阻力,即使胶粒彼此碰撞时,溶剂化层可以表现出一定的弹性而阻止粒子的聚结。溶胶的稳定性除上述因素外,在水溶胶体系中加入少量水溶性高分子物质,使胶粒之间的接触机会减少,也能增加溶胶的稳定性。

3 溶胶的聚沉

胶粒间相互合并聚结、粒子变大以至发生沉淀的现象,称为胶体的聚沉。许多因素都可引起溶胶的聚沉。

(1) 加入电解质 实验证明,即使是少量电解质的加入,也常引起溶胶的聚沉。在使溶胶聚沉时,起主要作用的是与胶粒电荷相反的异号离子,离子的聚沉能力与其价数有关,三价离子聚沉能力大,二价离子次之,一价离子最小。电解质的聚沉能力,通常用“聚沉值”来衡量,即使溶胶明显聚沉时所必需加入电解质的最小浓度。聚沉值越小,表示该电解质的聚沉能力越大。

电解质的作用是增加溶胶中离子的总浓度,也就相应增加了进入胶粒吸附层中的异号离子数量,从而减少甚至完全抵消了胶粒所带的电荷,降低了溶胶的稳定性并引起聚沉。

(2) 两种带异号电荷的溶胶的相互聚沉 如带正电荷的溶胶与带负电荷的溶胶以适当的数量相混合,因胶粒彼此吸附电性中和会出现相互聚沉的现象。因此,只有当一种溶胶的电荷总量恰好中和另一种的相反电荷总量时,才会发生完全的相互聚沉,否则聚沉就不完全或根本不发生。

(3) 加热 适当的加热,可加速胶粒的热运动,增加胶粒间相互接近或碰撞的机会、同时又削弱了胶核对离子的吸附作用以及溶剂化作用,这都将有利于溶胶聚沉。

增加胶体的稳定性及破坏其稳定性使胶体聚沉在自然界及工程技术应用上都有十分重要的意义。例如牛奶、豆浆是动、植物性的脂肪、蛋白质与水组成的乳状液,而酸奶、豆腐就是破坏了这种溶胶,使蛋白质、脂肪凝聚而得到的食品;在感光材料中加入一定量的高分子物质,可以有效地增加感光胶片中 AgBr 溶胶的稳定性;江湖、河水中大量杂质呈胶体状态,在入海口与含有大量电解质的海水接触而发生聚沉作用,形成了泥沙淤积的三角洲等等。

§ 1-3 稀溶液的通性

溶液的性质取决于组成溶液的溶剂和溶质的性质及其相互的作用。不同的溶液具有不

同的特性,但所有的溶液也具有若干共同的性质,这些性质只与溶液中溶质的粒子数有关而与溶质的本性无关,它包括溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和一定的渗透压。

一 溶液的蒸气压下降

实验证明,在纯溶剂中加入难挥发的溶质时,所得溶液的蒸气压要比纯溶剂的低。在同一温度时,两者之差称为溶液的蒸气压下降 ΔP ,如图 1-3 所示。加入溶质的量越多,其蒸气压下降越显著。

在难挥发溶质的溶液中,蒸气压实际上就是溶剂的蒸气压。由于溶质的加入,溶剂表面被溶质分子部分地占据,逸出表面的溶剂分子数相对地要比纯溶剂时为少。因此,在达到平衡时,溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。

如果溶质是难挥发的非电解质时,则遵循下述规律:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂蒸气压与溶剂物质的量分数的乘积,这一结论称为拉乌尔(Raoult)定律。

设纯溶剂蒸气压为 P° ,溶液蒸气压为 P ,溶剂和溶质的量分数分别为 x_1 和 x_2 ,则拉乌尔定律的数学式可写为

$$P = x_1 P^\circ \quad (1-5)$$

由于 $x_1 < 1$,所以 $P < P^\circ$,即溶液蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。又 $x_1 = 1 - x_2$,故

$$P = (1 - x_2) P^\circ$$

$$P^\circ - P = \Delta P = x_2 P^\circ \quad (1-6)$$

式(1-6)指出,稀溶液蒸气压的下降值等于纯溶剂蒸气压与溶质物质的量分数的乘积。如溶剂、溶质的物质的量(mol)分别为 n_1 和 n_2 ,则式(1-6)可改写为

$$\Delta P = \frac{n_2}{n_1 + n_2} P^\circ \quad (1-7)$$

在稀溶液中, $n_1 \gg n_2$, $n_1 + n_2 \approx n_1$,式(1-7)可简化为

$$\Delta P = \frac{n_2}{n_1} P^\circ \quad (1-8)$$

式(1-8)说明,在一定温度时,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降与一定量溶剂中溶质的摩尔数成正比,而与溶质的本性无关。

溶液蒸气压下降和拉乌尔定律很容易用实验证明,如图 1-4 所示。在钟罩内放 A、B 两只烧杯,分别盛等体积的纯水和难挥发非电解质(如蔗糖、甘油等)溶液。经过一段时间后,可观察到烧杯 A 中液面下降,而烧杯 B 中液面相应上升。这是由于溶液的蒸气压下降,两只烧杯上面的蒸气压不等,从而引起了水从蒸气压较高的区域烧杯 A 不断向蒸气压较低的区域烧杯 B 转移的结果。

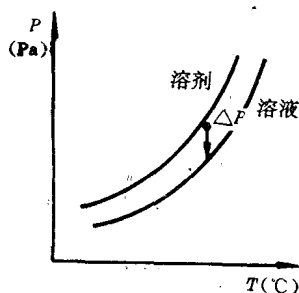


图 1-3 溶液的蒸气压下降

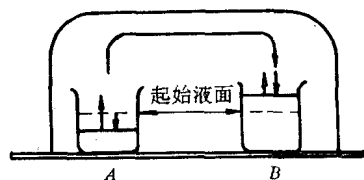


图 1-4 水从蒸气压高处向蒸气压低处的转移