

21

世纪高等院校教材

工程化学 (第二版)

徐甲强 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

工 程 化 学

(第二版)

徐甲强 主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书是上海大学工程化学课程教学改革成果。针对非化学化工类专业化学课程学时少的特点,本书浓缩了化学的基本原理和应用,强调理论联系实际、学科交叉,尤其关注化学在工程科学中的应用。全书分3篇,共9章。第1篇包括第1~2章,重点论述化学的基本原理及其平衡过程的应用;第2篇包括第3~5章,侧重从物质结构的角度讨论物质的性能;第3篇包括第6~9章,强调化学在能源、机械工程材料、信息和环境工程领域的应用。

本书可作为高等学校非化学化工专业化学基础课程的教材以及工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

工程化学/徐甲强主编. —2版. —北京:科学出版社,2010.4

21世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-027078-8

I. ①工… II. ①徐… III. ①工程化学-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第048986号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:刘小梅

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏主印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1999年1月第 一 版 上海大学出版社

2010年4月第 二 版 开本:B5(720×1000)

2010年4月第一次印刷 印张:17 插页1

印数:1—4 000 字数:340 000

定价:27.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

在人类发展的历史长河中,化学作为一门核心科学,为人类认识物质世界和人类的文明进步做出了巨大的贡献。无论是高新技术的创新发展还是重大社会问题的解决几乎都离不开化学家的智慧和参与。

工程化学是普通化学教学改革成果,是高等学校非化学化工类各专业培养现代工程技术和管理人才的必修基础课。1999年以来,受到教学学时的限制,许多学校取消了普通化学课程,有的缩减学时将普通化学课程改为工程化学。随着科学技术的发展、社会的进步,许多与化学相关的学科得到了迅速发展,如材料科学、环境科学、生命科学、海洋科学等;许多社会问题的产生与解决都需要化学家的参与;纳米技术、基因工程和信息技术等高科技领域都离不开化学;理工科学生与走上管理岗位的工程管理人员都需要一定的化学教育背景。作为自然科学核心之一的化学正日益受到人们的重视。因此,对理工科学生进行化学教育是必要的,也是必需的。近年来,一些取消普通化学或工程化学课程的院校和专业,重新恢复了化学教育。但既要做到知识的普及,又不能增加学时,我们必须对工程化学课程进行改革,这样才能使学生在有限的学时内对化学的地位、重要性、知识体系和应用等有清楚的认识。

上海大学顺应非化学化工类专业化学教育改革的趋势,从1988年以来,一直致力于工程化学课程的改革,是国内从事工程化学教学改革最早的单位之一。1996~1998年编者承担了上海市教委的“工程化学课程建设”课题,1999~2000年主持了上海大学的“工程化学课程建设”教改课题,取得了一系列教学成果。例如,由上海大学出版社出版了《工程化学》和《工程化学实验》两本教材,受到学生和社会的好评,教学改革成果获上海市教学成果三等奖。依据《工程化学》使用过程中所得到的反馈信息,以及全国工程化学师资培训班和有关教学研讨会上获得的建议,结合化学与相关学科交叉渗透的新知识,在科学出版社的支持下我们重新编写了教材。本书的编写具有如下特点:

(1) 教学内容注重“少而精”的原则,特别适合30~40学时的教学安排。尽量做到深入浅出,理论联系实际,便于学生自学,并激发学生的学习兴趣。

(2) 注重化学基本原理的学习,强调化学知识的实际应用。避免一味强调化学的系统性而使教材篇幅过大,内容粗糙乏味,克服只强调应用而破坏了化学知识的系统性。为此,本书分为化学基本原理、物质结构与性能、化学的应用三部分,把相关知识集中讲授,在注重化学知识的系统性的同时,又不至于篇幅过大。

(3) 注重化学原理在高科技领域中的运用。近年来,不同学科之间的交叉和渗透越来越多,科学技术的许多新成就中几乎都包含着化学的最新成果。例如,纳米科技、生命科学、信息技术等都有化学的参与。因此,在化学应用方面编入了许多最新的化学研究成果。

本书分3篇,共9章。第1章由上海大学包新华编写;第2章由上海大学程知萱编写;第3章由上海大学董晓雯编写;第4章由上海大学金永林编写;第5章由上海大学向群编写;第6章由兰州理工大学王毅编写;第7章1~4节由上海大学赵宏滨编写,5~6节及附表由上海大学钱群编写;第8章由上海大学徐甲强编写;第9章由兰州理工大学冯辉霞编写。全书经上海大学潘庆谊教授审阅,由徐甲强统稿。

上海大学无机化学教研室的全体老师尤其是钱群老师为本书的编写和出版提供了许多建议和帮助,在此向他们表示诚挚的谢意。

由于编者水平和能力有限,错误和不妥之处在所难免,敬请各位同行批评指正。

编 者

2009年12月

目 录

前言

第 1 篇 化学基本原理

第 1 章 化学反应的基本原理	3
1.1 化学反应的基本概念	3
1.1.1 系统和环境	3
1.1.2 过程和途径	4
1.1.3 状态和状态函数	4
1.1.4 热和功	4
1.1.5 热力学能	5
1.2 化学反应的能量关系	6
1.2.1 热力学第一定律	6
1.2.2 热化学和赫斯定律	6
1.2.3 热力学的标准状态与生成焓	7
1.2.4 键能	9
1.3 化学反应的方向	10
1.3.1 化学反应的自发性	10
1.3.2 熵	11
1.3.3 热力学第二定律和吉布斯函数	12
1.4 化学反应的程度及其转化率提高	14
1.4.1 可逆反应与化学平衡	15
1.4.2 平衡常数	16
1.4.3 平衡常数的计算	18
1.4.4 化学平衡的移动	20
1.5 化学反应的速率及其控制	22
1.5.1 化学反应速率及其表示法	22
1.5.2 影响化学反应速率的因素	23
思考题与习题	30
第 2 章 平衡过程及其利用	32
2.1 弱酸弱碱的解离平衡	32

2.1.1	酸碱的概念	32
2.1.2	水的质子自递反应	33
2.1.3	一元弱酸、弱碱的解离平衡	33
2.1.4	多元弱酸的解离平衡	35
2.1.5	同离子效应和缓冲溶液	37
2.1.6	水解平衡	38
2.2	氧化还原平衡	41
2.2.1	氧化还原反应的基本概念	41
2.2.2	氧化还原反应方程式的配平	42
2.2.3	原电池与电极电势	43
2.2.4	影响电极电势的因素及电极电势的应用	46
2.3	溶解-沉淀平衡	51
2.3.1	溶度积与溶解度	51
2.3.2	沉淀的生成与溶解	52
2.4	配合物的生成与解离平衡	54
2.4.1	配合物的组成	55
2.4.2	配合物的命名	57
2.4.3	配合物的生成与解离	58
2.4.4	配离子稳定常数的应用	59
2.4.5	配位平衡的移动	62
2.4.6	螯合物	62
	思考题与习题	65

第2篇 物质结构与性能

第3章	物质的微观结构及其键合	69
3.1	微观粒子运动的一般规律	69
3.1.1	微观粒子运动的一般规律	69
3.1.2	波函数与原子轨道	71
3.1.3	概率密度与电子云	72
3.1.4	四个量子数	74
3.2	原子结构	76
3.2.1	多电子原子的能级	76
3.2.2	基态原子中电子的分布原则	78
3.2.3	原子的电子层结构和元素周期律	80
3.3	元素性质的周期性	83

3.3.1 原子半径	83
3.3.2 电离能	85
3.3.3 电子亲和能	86
3.3.4 元素的电负性	86
3.4 原子的键合与简单分子的结构	87
3.4.1 简单分子的结构	88
3.4.2 共价键的键参数	96
3.4.3 分子间力和氢键	97
3.5 配合物结构的价键理论	102
3.5.1 价键理论的基本要点	103
3.5.2 配合物的几何构型	103
3.5.3 外轨配键与内轨配键	106
3.5.4 配合物的稳定性与磁性	107
思考题与习题	108
第4章 物质的聚集与分散	110
4.1 气体	110
4.1.1 理想气体	110
4.1.2 实际气体	112
4.1.3 气体的液化与储运	113
4.2 液体	115
4.2.1 液体的溶解性	115
4.2.2 液体的表面张力	116
4.2.3 液体的毛细现象	117
4.3 溶液	117
4.3.1 溶液的浓度及其计算	117
4.3.2 溶液的溶解度及其影响因素	118
4.3.3 溶液的蒸气压	120
4.3.4 稀溶液的依数性	121
4.4 固体	123
4.4.1 晶体和非晶体	123
4.4.2 晶体的类型	124
4.5 胶体	126
4.5.1 溶胶的制备	127
4.5.2 胶体的特性	127
4.5.3 胶体的结构与稳定性	128

4.5.4 胶体的聚沉	129
4.5.5 气溶胶	130
思考题与习题	131
第5章 元素及其化合物的性质和变化规律	132
5.1 酸碱性	132
5.1.1 化合物的酸碱性	132
5.1.2 酸碱的应用	135
5.2 物质的熔点和沸点	137
5.2.1 离子晶体的熔点和沸点与晶格能之间的关系	137
5.2.2 离子极化对固体的熔、沸点的影响	137
5.2.3 分子晶体的熔、沸点与分子间力的关系	139
5.3 水解性	140
5.3.1 水解反应及其变化规律	140
5.3.2 有机物的水解	141
5.3.3 水解性的利用	141
5.4 氧化还原性	142
5.4.1 单质的氧化还原性	142
5.4.2 化合物的氧化还原性	143
5.4.3 常用的氧化剂和还原剂	145
5.5 化合物的溶解性	146
5.5.1 分子晶体的溶解性及其规律	147
5.5.2 离子化合物的溶解性及其规律	147
5.5.3 pH 和配合作用对溶解性的影响	148
5.6 化合物的热稳定性	149
5.6.1 卤化物的热稳定性规律	149
5.6.2 含酸盐的热稳定性	149
5.7 固体的导电性	150
5.7.1 固体的导电性与能带模型	150
5.7.2 固体的缺陷对其导电性能的影响	152
5.8 物质的磁性	155
思考题与习题	156

第3篇 化学的应用

第6章 能源工程中的化学	161
6.1 能源概论	161

6.1.1 能量及其能量转化	161
6.1.2 能源的定义与分类	162
6.1.3 新能源的概念	162
6.2 化石燃料的有效利用和清洁生产	163
6.2.1 化石燃料的定义、分类和组成	163
6.2.2 煤的气化、液化和干馏	164
6.3 蓄电池	166
6.3.1 锂离子电池	167
6.3.2 燃料电池	168
6.4 可再生能源的开发	173
6.4.1 生物质能源的利用开发	174
6.4.2 太阳能利用	177
思考题与习题	180
第7章 机械工程中的化学	181
7.1 工程材料的选择	181
7.1.1 工程材料的分类	181
7.1.2 结构材料和功能材料	182
7.2 工程材料的键合特征	182
7.2.1 原子间结合键类型与性质	182
7.2.2 工程材料的键性与结合键	182
7.3 工程材料的性能特征	183
7.3.1 金属材料的特征	183
7.3.2 陶瓷材料的特性	187
7.3.3 高分子材料的特性	187
7.3.4 工程材料主要性能的比较	188
7.4 工程材料的腐蚀与防护	188
7.4.1 金属腐蚀与防护	188
7.4.2 钢筋混凝土的腐蚀和防护	193
7.4.3 高分子材料的老化与防护	195
7.5 材料的摩擦与润滑	202
7.5.1 机械抛光	202
7.5.2 纳米润滑剂	203
7.5.3 高分子摩擦材料	204
7.6 材料的清洗与表面处理	205
7.6.1 材料的表面处理技术	205

7.6.2 钢的表面强化的化学方法	207
7.6.3 高分子材料表面处理的化学方法	209
思考题与习题	212
第8章 信息工程中的化学	213
8.1 信息感知化学	213
8.1.1 温度传感器	214
8.1.2 气体传感器	215
8.1.3 湿度的表示与湿度传感器	218
8.2 信息转换功能材料	220
8.2.1 压电转换材料	220
8.2.2 光电转换材料	223
8.2.3 热电转换材料	225
8.3 信息存储材料	228
8.3.1 信息记录与存储的一般原理	228
8.3.2 磁记录材料	230
8.3.3 光信息存储材料	232
8.4 信息传输材料	233
8.4.1 光纤的结构	233
8.4.2 石英光纤	234
8.4.3 塑料光纤	234
思考题与习题	235
第9章 环境污染与治理中的化学	236
9.1 大气污染及其危害	237
9.1.1 大气污染物	237
9.1.2 大气污染的防治	243
9.2 水体污染及其危害	244
9.2.1 水体污染	245
9.2.2 水体污染的防治	247
9.3 土壤污染及其危害	248
9.3.1 土壤的主要污染物	249
9.3.2 土壤污染的防治	251
思考题与习题	252
参考文献	253
附录	254
附表1 一些常见弱酸、弱碱的标准解离常数(298.15K)	254

附表 2	水溶液中的标准电极电势(298.15K)	254
附表 3	一些物质的溶度积常数(298.15K)	256
附表 4	一些常见配离子的稳定常数 $K_{\text{稳}}^{\ominus}$	257
附表 5	一些物质的热力学函数值(298.15K)	257

第 1 篇

化学基本原理

第 1 章 化学反应的基本原理

化学反应是化学研究的中心内容。化学工作者在研究一个特定化学反应时，最关心的问题主要有以下四个方面：

(1) 这个化学反应能否自发进行？除了进行化学实验，能否从理论上加以判断？这就要研究反应发生与否的理论根据，即反应判据或反应方向问题。

(2) 如果反应能够进行，就要知道反应能进行的程度，反应物转变为产物的最大限度。这就要研究该反应中的质量关系和能量关系，其中尤其重要的是要研究反应限度或化学平衡问题。

(3) 化学反应进行的速率如何？反应的历程(反应的中间步骤)是怎样的？如果反应本质上是能够进行的，但实际进行反应的速率很慢，就需要寻找适当的催化剂，以加快反应的速率。

(4) 进一步了解物质的结构和性能之间的关系，深入探讨化学反应的本质。

前两个方面是化学热力学的研究范畴，速率的问题是化学动力学的研究范畴，最后一个是物质结构的研究范畴。

本章主要讨论化学反应过程中的能量如何转化和化学反应朝着什么方向进行这两个问题。

1.1 化学反应的基本概念

1.1.1 系统和环境

用热力学的方法研究问题时，首先要确定研究对象的范围和界限。为此，可以把某一部分的物体人为地与其余部分划分开来，作为研究的对象。被划作研究对象的这一部分称为系统；而系统以外，与系统密切相关的部分称为环境。例如，要研究 NaCl 溶液与 AgNO_3 溶液之间的反应，可以把溶液看作系统，而溶液周围的其他部分(如烧杯等)都是环境。

一个热力学系统必须是宏观的。根据系统与环境的关系，热力学的系统分为三种：

- (1) 敞开系统 系统与环境之间既有物质交换又有能量交换。
- (2) 封闭系统 系统与环境之间没有物质交换，只有能量交换。
- (3) 孤立系统 系统和环境之间既没有物质交换也没有能量交换。

在化学反应和化工工程中,通常遇到的是封闭系统。

1.1.2 过程和途径

当系统的状态发生变化时,我们把这种变化称为过程,完成这个过程的具体步骤则称为途径。热力学上经常遇到的过程主要有以下几种:

(1) 等压过程 系统的压力始终恒定不变($\Delta p=0$)。在敞口容器中进行的反应可看作等压过程,因系统始终经受相同的大气压力。

(2) 等容过程 系统的体积始终恒定不变($\Delta V=0$)。在容积不变的密闭容器中进行的过程就是等容过程,也称恒容过程。

(3) 等温过程 系统终态和始态温度相同($\Delta T=0$)的过程。

1.1.3 状态和状态函数

一个系统的状态是由它的一系列物理量所确定的。例如,用来表明气体状态的物理量有压力、体积、温度和各组分的物质的量等。当这些物理量都有确定值时,我们就说该气体系统处于一定的状态。如果其中一个物理量发生改变,则系统的状态随之而变。我们把这些决定系统状态的物理量称为状态函数。

乍看起来,要确定一个系统的状态,似乎要先确定所有的状态函数,其实不然。由于状态函数之间是相互关联,相互制约的,通常只要确定其中几个状态函数,其余的状态函数也就随之而定。例如,确定某一气体的状态,只需在压力、体积、温度和物质的量这四个状态函数中确定任意三个即可,第四个状态函数可以通过气体状态方程式($pV=nRT$)来确定。

状态函数具有如下性质:

(1) 系统的一种状态函数代表系统的一种性质,对于每一种状态它都有确定的值,而与系统形成的途径无关。例如,现有一杯温度为 300K 的水,300K 是该系统状态函数 T 的一个确定值,不管这杯水是由冷水加热而来还是由沸水冷却而来,结果都是 300K。

(2) 当系统的状态发生变化时,状态函数也随之改变,并且其变化值只与系统的始态和终态有关,与变化的途径无关。例如,把 25℃ 的水升温至 35℃,可以通过如下的途径达到:直接升温至 35℃,或先冷却至 0℃ 然后升温至 35℃ 等,其状态函数(温度 T)的改变量都相同,即 $\Delta T = T(\text{终态}) - T(\text{始态}) = 10^\circ\text{C}$ 。这是因为在状态一定时,状态函数就有一个相应的确定值;始态和终态一定时,状态函数的改变量就只有唯一的数值。

1.1.4 热和功

系统能量的改变可以由许多方式来实现,从大的方面看共有三种:热、功和辐

射。热力学仅考虑前两种能量变化。

当两个温度不同的物体相互接触时,热的要变冷,冷的要变热,在两者之间发生了能量的交换。这种由于温差而引起的能量传递称为热,用符号 Q 表示,单位为 J 或 kJ。通常规定,系统从环境吸收热, Q 为正值,即 $Q>0$;系统向环境释放热, Q 为负值,即 $Q<0$ 。

在热力学中,系统和环境之间除了热以外,其他各种被传递的能量都称为功,用符号 W 表示,单位为 J 或 kJ。并规定,系统对环境做功, W 为负值,即 $W<0$;环境对系统做功, W 为正值,即 $W>0$ 。功有多种形式,通常分为体积功和非体积功两大类。由系统体积变化反抗外力所做的功称为体积功,其他功(如电功、表面功等)都称为非体积功。

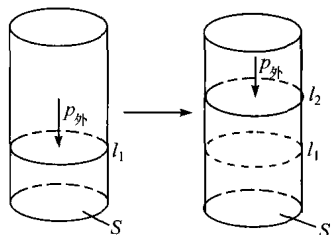


图 1.1 由活塞运动所产生的体积功

当系统反抗外界压强而发生体积变化时,就产生体积功,如图 1.1 所示。若活塞的位置从 $l_1 \rightarrow l_2$,移动了 Δl ($\Delta l = l_2 - l_1$) 的距离,则筒内气体反抗恒定外压膨胀做功:

$$\begin{aligned} W &= -F\Delta l = -p \times S(l_2 - l_1) = -p \times (Sl_2 - Sl_1) \\ &= -p \times (V_2 - V_1) = -p \times \Delta V \end{aligned} \quad (1-1)$$

应该特别强调的是,热和功都是在系统和环境之间被传递的能量,它们只在系统发生变化时才表现出来。没有过程,系统的状态没有变化,系统和环境之间无法交换能量,也就没有功和热。由此可见,功和热不是状态函数。

在一般情况下,化学反应中系统只做体积功。因此,本章下面的讨论都局限于系统只做体积功的情况。

1.1.5 热力学能

热力学系统内部的能量称为热力学能,用符号 U 表示,单位为 J 或 kJ。它包括系统内分子内部的能量(平动能、振动能、转动能等),分子间的位能,分子内原子,电子的能量等。热力学能是系统内部能量的总和,它是系统本身的性质,由系统的状态决定,系统的状态一定,它具有确定的值,也就是说热力学能是系统的状态函数。当系统从一种状态变化到另一种状态时,热力学能的变化量 ΔU 只与系统的始态和终态有关,而与变化的途径无关。

由于物质结构的复杂性和内部相互作用的多样性,至今我们还无法计算系统热力学能的绝对值。但当系统状态发生改变时,系统和环境有能量的交换,即有功和热的传递,据此可确定系统热力学能的变化值。