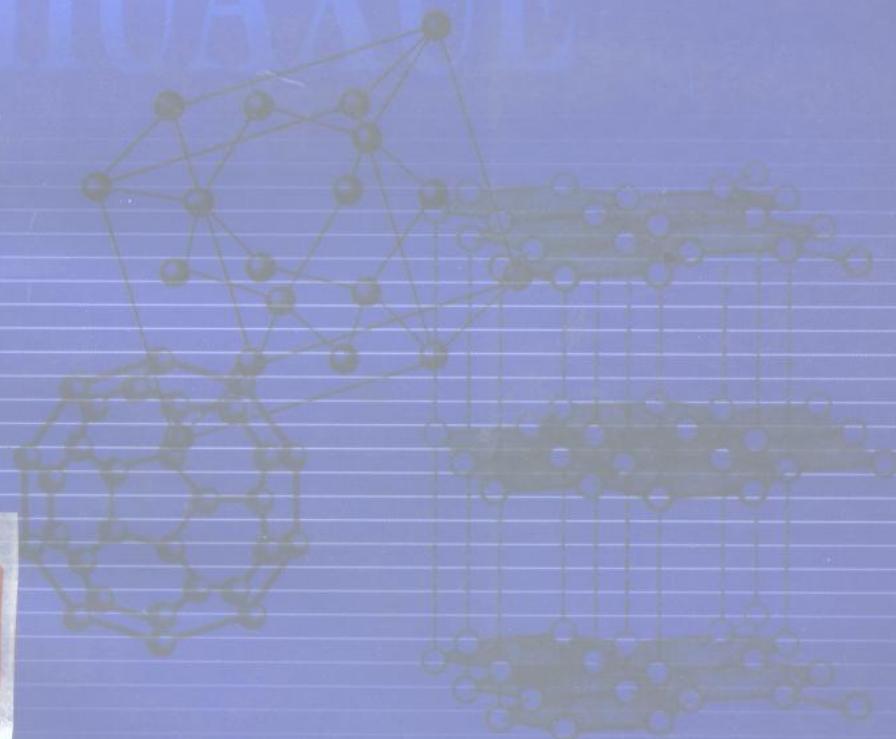


工程化学

上海大学《工程化学》教材编写组 编

GONGCHENG
HUAXUE



上海大学出版社

工程化学

上海大学《工程化学》教材编写组 编

上海大学出版社
· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

工程化学/上海大学《工程化学》教材编写组编. —上海：
上海大学出版社, 1999. 8

ISBN 7-81058-007-8

I. I… II. 上… III. 工程化学-高等学校-教材 IV.
TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 35432 号

上海大学出版社出版发行
(上海市延长路 149 号 邮政编码 200072)
常熟市印刷八厂印刷 各地新华书店经销
开本 850×1168 1/32 印张 14 字数 353 000
1999 年 8 月第 1 版 1999 年 8 月第 1 次印刷
印数：1~4 500
定价：20.00 元
如遇印装质量问题，可直接向承印厂调换
地址：常熟市梅李镇通江路 21 号 邮编：215511

前　　言

随着科学技术的发展,当代大学生需要掌握的知识越来越多。注重基础、提高能力和加强素质教育显得尤为重要。高等院校的专业设置和教学计划正在不断改革和完善。化学作为一门基础课也在不断改革和发展。自 1988 年以来我们进行了十多年《工程化学》教学实践,制定的《工程化学》教学大纲,既参照国家教委下发的《普通化学》教学要求,又坚持从学生的实际水平出发,在教学时数(包括实验)不足 50 学时的情况下,注重以化学基本原理为基础,努力把化学原理、化学知识和化学技能与工程实际相联系,提高学生对学习化学的重视程度,提高学生学习化学的兴趣。特别自 90 年代以来,中学化学教学内容进一步改革,我们仔细了解中学化学教学内容和要求,深深体会到大学基础化学教学与中学化学教学的衔接的必要性。我们在十余年近二十多轮教学实践中,对《工程化学》教学积累了一些经验和体会,萌生了编写一本适合我校教学实际、便于学生自学的《工程化学》教材的愿望。1997 年以来参加编写的教师认真寻找资料,参考和研究了其他相关的教材,同时在我校教务处的指导下,在上海大学出版社的大力支持下,编写组的全体教师共同努力,终于使这个心愿得以实现。

本教材共分 8 章。第 1 章由朱锦明、张剑平、程佩珞编写;第 2 章由陈颂真编写;第 3 章由董晓雯编写;第 4 章由何丽芬编写;第 5 章由潘庆谊、刘重光编写;第 6 章由章建民、程佩珞编写;第 7 章由刘玉奇编写;第 8 章由程知萱编写。最后由董晓雯、程佩珞统稿、定稿。

华东理工大学朱裕贞教授和上海大学任志良、吴和融、王桢

枢、张仲燕、金宗德、佟世华、金同寿等教授审阅了本稿，并提出了许多宝贵意见和建议，使我们受益匪浅，特此表示诚挚的敬意和感谢。

由于编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，敬请各位同行批评指正。

上海大学《工程化学》教材编写组

1999年6月

目 录

第 1 章 物质结构	1
1. 1 原子结构	1
1. 1. 1 玻尔的氢原子模型	2
1. 1. 2 原子核外电子的运动状态	6
1. 1. 3 原子核外电子的分布.....	19
1. 1. 4 原子核外电子的分布和元素周期系.....	30
1. 1. 5 元素性质的周期性.....	35
1. 2 分子结构.....	48
1. 2. 1 离子键.....	49
1. 2. 2 共价键.....	49
1. 3 分子间力和氢键.....	63
1. 3. 1 分子间力.....	63
1. 3. 2 氢键.....	69
1. 4 固态物质的结构.....	71
1. 4. 1 四种典型晶体类型及其性质.....	72
1. 4. 2 混合型晶体.....	78
1. 4. 3 晶体缺陷.....	80
1. 4. 4 非晶体的结构.....	83
1. 4. 5 固体的导电性与磁性.....	85
1. 5 等离子体及其应用简介.....	92
习题	94
第 2 章 化学平衡原理	98
2. 1 化学反应的平衡.....	98

2.1.1	可逆反应与化学平衡	98
2.1.2	平衡常数	100
2.1.3	平衡常数的组合——多重平衡规则	104
2.1.4	化学平衡的计算	105
2.1.5	化学平衡的移动	106
2.2	溶液中的单相离子平衡	111
2.2.1	水的离解和 pH 标度	111
2.2.2	弱电解质的离解平衡	117
2.2.3	弱酸、弱碱溶液中离子浓度及溶液 pH 值的计算	121
2.2.4	离解平衡的移动和同离子效应	124
2.2.5	缓冲溶液	126
2.2.6	盐类的水解	129
2.3	难溶强电解质的沉淀—溶解平衡	132
2.3.1	难溶强电解质的溶解度和溶度积	133
2.3.2	沉淀的生成和溶解	137
2.3.3	分步沉淀和沉淀转化	142
习题		145
第3章 氧化还原 电化学		149
3.1	氧化还原反应和原电池	149
3.1.1	氧化还原反应及氧化还原反应方程式的配平	149
3.1.2	原电池	152
3.2	电极电势	155
3.2.1	电极电势的产生	155
3.2.2	电极电势的测定	156
3.2.3	影响电极电势的因素	160
3.2.4	电极电势的应用	164
3.3	电解	168
3.3.1	电解池的组成和电极反应	168

3.3.2 分解电压和超电势	169
3.3.3 电极上放电反应的一般规律	173
3.4 电解的应用	176
3.4.1 电镀	176
3.4.2 电解抛光	178
3.4.3 电解加工	179
3.4.4 阳极氧化	181
3.5 金属的腐蚀	182
3.5.1 化学腐蚀	182
3.5.2 电化学腐蚀	183
习题	186
第4章 配位化合物	189
4.1 配位化合物的基本概念	189
4.1.1 配位化合物的定义	189
4.1.2 配位化合物的组成	191
4.1.3 配位化合物的命名	194
4.2 配位化合物的化学键	195
4.2.1 价键理论的要点	195
4.2.2 配离子的空间构型	195
4.2.3 内轨型配位化合物和外轨型配位化合物	200
4.2.4 配位化合物的磁性	201
4.3 配位化合物在水溶液中的稳定性	204
4.3.1 配离子的离解平衡与不稳定常数	204
4.3.2 配离子不稳定常数的应用	207
4.4 融合物	214
4.4.1 融合物的结构特点	214
4.4.2 融合剂	215
4.4.3 融合物的特性	216
4.5 配位化合物的应用	217

4.5.1	分析化学中的应用	217
4.5.2	湿法冶金中的应用	219
4.5.3	电镀工业中的应用	219
4.5.4	配位催化	220
4.5.5	生物化学中的应用	220
习题	222
第5章	无机工程材料中的化学知识	225
5.1	金属材料中的化学知识	226
5.1.1	金属材料的概况	226
5.1.2	合金及其类型	227
5.1.3	副族元素碳化物等金属型化合物的形成和应用	230
5.1.4	常用的重要合金材料	233
5.1.5	稀土金属	239
5.1.6	金属材料腐蚀的防止	242
5.2	陶瓷材料中的化学知识	253
5.2.1	陶瓷的概念	253
5.2.2	陶瓷材料的显微结构特征	256
5.2.3	现代陶瓷的性能和用途简介	261
习题	271
第6章	有机化合物	273
6.1	有机化合物	273
6.1.1	有机化合物的定义和特性	274
6.1.2	有机化合物的分类	277
6.1.3	有机化合物的命名	277
6.1.4	重要有机反应简介	279
6.2	表面活性剂	282
6.2.1	表面张力和表面活性剂	282
6.2.2	表面活性剂的结构特点和分类	284

6.2.3 表面活性剂合成反应简介	285
6.2.4 表面活性剂的基本性质	289
6.2.5 表面活性剂的应用	295
6.3 润滑油	299
6.3.1 润滑原理	299
6.3.2 润滑剂的组成和作用	300
6.3.3 润滑油的主要性能指标	305
6.3.4 常用润滑油	306
6.4 有机高分子化合物	309
6.4.1 有机高分子化合物的基本概念	309
6.4.2 高分子化合物的合成反应	312
6.4.3 高分子化合物的分类和命名	318
6.4.4 高分子链的内旋转和柔性	320
6.4.5 高分子化合物的力学状态	322
6.4.6 高分子化合物的性能	324
6.4.7 重要的高分子材料	328
习题.....	344
第 7 章 生物化学基础.....	346
7.1 生命元素	346
7.1.1 生命元素在周期表中位置	346
7.1.2 生命元素的分类	347
7.2 生物大分子	351
7.2.1 氨基酸和蛋白质	351
7.2.2 蛋白质及其结构	351
7.2.3 酶	355
7.2.4 核酸和核苷酸	356
7.2.5 脂肪和糖类	361
7.3 生物化学的应用	362
7.3.1 生物化学在医学中的应用	362

7.3.2 生物化学在农业中的应用	363
7.3.3 生物化学在环境及合成工业中的应用	364
7.3.4 生物计算机	364
习题.....	365
第8章 环境的化学污染及其防治.....	366
8.1 人与环境	366
8.2 大气	368
8.2.1 大气污染	368
8.2.2 大气中主要的污染物	370
8.2.3 大气污染的防治	376
8.3 水	380
8.3.1 水体污染	380
8.3.2 水污染的防治	384
8.4 土壤	387
8.4.1 土壤的主要污染物	388
8.4.2 土壤污染的防治	390
8.5 20世纪世界十大公害事件	392
习题.....	395
部分习题答案.....	396
专业词汇中英文对照.....	398
附 表	416
附表 1 我国法定计量单位	416
附表 2 基本物理常数	418
附表 3 一些弱电解质的离解常数(298K)	419
附表 4 难溶强电解质的溶度积常数(298K)	420
附表 5 标准电极电势表(298K)	422
附表 6 配离子的不稳定常数	428
参考书目	432
元素周期表.....	435

第1章 物质结构

本 章 要 求

1. 了解玻尔的氢原子模型。
2. 理解核外电子的运动状态。
3. 掌握核外电子的分布和元素周期系的关系。
4. 掌握元素性质的周期性变化。
5. 掌握价键理论的基本要点和共价键的特征；理解杂化轨道理论的基本要点以及 s 、 p 原子轨道杂化的三种方式。
6. 掌握分子间力和氢键以及它们对物质性质的影响。
7. 掌握四种典型的晶体结构以及它们的物理性质。
8. 了解以石墨为代表的混合型晶体。
9. 了解晶体缺陷的类型和应用。
10. 了解非晶体的特点和应用。
11. 了解用能带理论解释固体的导电性。了解物质的磁性分类及在外磁场中的行为。
12. 了解等离子体及主要特点。

1.1 原子 结 构

在化学领域中，对原子结构的研究主要着重于原子的组成和核外电子的运动状态。我们已经知道，原子是由带正电荷的原子核和带负电荷并在核外运动的电子组成。在一般的化学反应(核反应除外)中，原子核并不发生变化，只是核外电子的运动状态发生变

化。因此，在本书中我们只讨论原子中核外电子的运动状态和电子运动的规律。

1.1.1 玻尔的氢原子模型

玻尔的原子模型是在研究了氢原子光谱的基础上提出的。

一、原子光谱

光谱是将物体所发出的光经过棱镜或光栅色散后得到的。例如日光是由波长不同的各种颜色的光线所组成，通过棱镜后就以不同的角度折射形成一条红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等波长连续的色带，这样得到的光谱称为连续光谱。与日光不同，高温下气体或蒸气所发出的光通过棱镜后得到某些波长固定不变的不同颜色的线条。线条的多少、颜色的不同取决于气体或蒸气的性质。这些光谱线是不连续的，因此称为不连续光谱，又称线状光谱。它实际上是由原子发出的，因此线状光谱也就是原子光谱。

氢原子是结构最简单的一种原子，它的光谱也最简单。在可见光范围内，氢原子光谱中有比较明显的五条谱线，通常用 H_{α} 、 H_{β} 、 H_{γ} 、 H_{δ} 、 H_{ϵ} 来表示（见图 1.1）。在可见光区两侧还有一些线条。根据这些谱线的位置就可知道发射光的波长（ λ ）和频率（ ν ），也就可以知道发射光的能量。

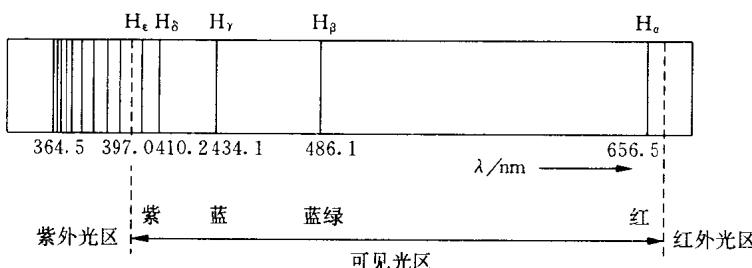


图 1.1 氢原子光谱（可见光部分）

氢原子的光谱线究竟是怎样产生的？它反映了氢原子内部的什么变化？原来，光谱线的产生是由于原子内部的能量发生了变化，原

子由较高的能量状态变为较低的能量状态，这个能量差值以电磁波的形式发射出来，这便是光谱线产生的原因。我们知道，电子绕核运动是处于一定能量状态的。氢原子的核外只有一个电子，这个电子绕核运动便有一定的动能，电子被核吸引就有一定的位能。一般说来，电子运动轨道离核越远，原子的能量就越大；电子运动轨道离核越近，原子的能量就越小。

氢原子光谱的产生，反映了氢原子内部能量的变化。这里却有一个问题，即电子围绕原子核高速运动时，根据经典的电磁学说，必有能量以电磁辐射的形式放出。原子失去能量后，电子必然不断向核靠近，最后必将落到原子核上。这样，原子岂不要毁灭？另一方面，由于电子离核越转越近，它放出的电磁波应该形成一个连续光谱。但是，对氢原子光谱的研究告诉我们，它是具有固定波长的几条谱线，而不是连续光谱。其他元素的原子光谱，例如钾原子光谱在可见光区有两条红线和一条紫线；铁原子光谱虽有几千条光谱线，但也不是连续的。同时，氢原子并没有因放出电磁波而趋于毁灭。由此可见，用经典的电磁学说解释氢原子光谱是完全不适用的。然而适用的理论在哪里呢？这个问题一时围绕着许多科学家的头脑，不得解决。

二、玻尔理论

1900年，德国科学家普朗克(M. Planck)在研究物体热辐射的时候发现：一个物体中，在一定位置振动的带电粒子并不像经典物理学所说的那样——可以有任意的能量，而只是处在某些特殊的状态。在这些状态中，它只能具有 $\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon, \dots, n\epsilon$ (n 为正整数)的能量。如果带电粒子的振动频率为 ν ，那么这个振动粒子的最小能量由下式决定：

$$\epsilon = h\nu$$

该公式叫做普朗克公式。式中 h 叫做普朗克常数，其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。物体在发射或吸收电磁波的时候，振动粒子便从这些状态中的一个状态跨跃到另一个状态，即它们只能在能量为 $\epsilon, 2\epsilon, \dots$ ，

3ϵ , \dots 的状态之间跨跃, 使每次跨跃前、后两个状态的能量之差只能是 ϵ 的整数倍。这里 ϵ 是振动粒子能量的最小单元, 也是两个状态之间的最小能量差, 因此叫做能量子或简称量子。

普朗克用这个观点解释了绝对黑体的辐射定律。他的解释在能量观念上与经典物理学有着本质上的不同。在经典物理学中, 能量是连续的, 能量以连续的方式被吸收或发射。按照普朗克的观点, 能量是不连续的, 存在着能量的最小单元即量子, 而且物体发射或吸收能量必须是按照量子的整数倍, 且以一份一份不连续的方式进行的。这种情况在物理学上称为量子化, 量子化就是不连续的意思。

普朗克量子论虽然解释了热辐射定律, 但是它的发表却没有立即引起科学界的应有重视。直到十余年后的 1913 年, 丹麦科学家玻尔(N. Bohr)在研究原子结构的时候, 大胆地引用了普朗克量子论, 玻尔认为能量的量子化问题也应该同样存在于氢原子结构中。

为了阐明氢原子光谱的实验结果, 玻尔提出以下假设:

(1) 在原子中, 电子不能任意地绕核运转, 而只能沿着符合于一定条件(从量子论导出的条件)的轨道运转。这时它完全不放出能量, 这些轨道称为稳定轨道。沿着稳定轨道运转的电子, 是处于一种稳定状态, 简称定态。电子在不同轨道上运转时可具有不同的能量, 电子运动时所处的能量状态称为能级。

电子在轨道上运动时所具有的能量只能取某些不连续的数值, 也就是电子的能量是量子化的。所以, 电子处于稳定状态的这些轨道又叫做“量子轨道”。

(2) 不同定态轨道的能量是不同的。离核越近的轨道, 能量越低; 离核越远的轨道, 能量越高。氢原子中只有一个电子, 在正常情况下, 这个电子在能量最低即离核最近的一条量子轨道上运转, 这时氢原子处于基态。当正常状态下的氢原子从外界吸收能量(例如加热、放电或光照)时, 电子就可以跳到离核较远、能量较高的量子轨道上去, 这时氢原子处于激发态。激发态上的电子是不稳定的, 它总是力图放出能量回到基态。此时放出的能量以电磁波的形式

释放。由于不同定态之间的能量差值是一定的，因此发出电磁波的波长也是一定的。

根据玻尔理论，氢原子光谱的实质就很容易理解。氢原子的可见光谱就是由氢原子中核外各条量子轨道上的电子跳回到内数第二条轨道时发出的电磁波所形成的（见图 1.2），其中各条谱线的

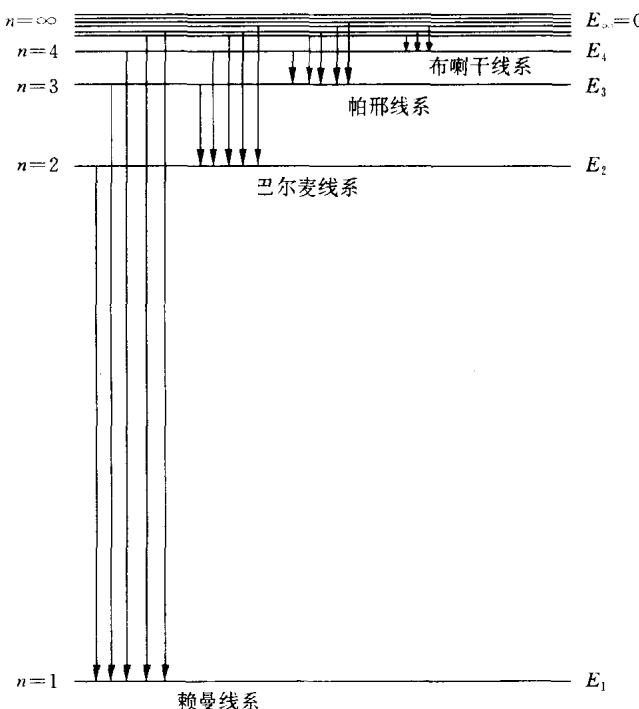


图 1.2 氢原子光谱中各谱线产生示意图

波长由普朗克公式决定。例如电子从内数第三条轨道跳回到内数第二条轨道时便产生 H_{α} 谱线，此谱线的频率 $\nu = \frac{E_3 - E_2}{h}$ 。又如电子从内数第四条轨道跳回到内数第二条轨道时便产生 H_{β} 谱线，此谱线的频率 $\nu = \frac{E_4 - E_2}{h}$ 。其余类推。这些谱线都在可见光区，

在图 1.2 中表示为巴尔麦(Balmer)线系。同理,电子从氢原子外面各量子轨道跳回到最里面的轨道上时,也有一组谱线,它们在紫外区,即图 1.2 中的赖曼(Lyman)线系。电子从氢原子外面各量子轨道跳回到内数第三条轨道上时,也有一组谱线,它们在红外区,即图 1.2 中的帕邢(Paschen)线系。电子从氢原子外面各量子轨道跳回到内数第四条轨道上时,也有一组谱线,它们也在红外区,即图 1.2 中的布喇干(Brackett)线系。

前面提到的氢原子光谱,经过玻尔理论的整理后,顿时显得条理井然,很有系统。玻尔同时又根据电子在量子轨道上运动时,原子内部吸引力和排斥力的平衡,计算出基态氢原子的量子轨道半径是 53 pm ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$)。此外,基态氢原子的能量以及其他各个激发态氢原子的能量和量子轨道半径也都可以根据玻尔理论计算得到。

玻尔理论对于氢原子光谱的一般解释非常圆满,但应用到其他比较复杂的原子中去时就遇到许多困难。虽然德国科学家索末菲尔德(A. Sommerfeld)曾假定电子绕核运转除了圆形轨道外,还可以有椭圆形轨道来改进玻尔理论。但对原子光谱的深入研究,进一步暴露出玻尔理论的局限性。玻尔理论不能解释多电子原子的光谱,也不能解释氢原子光谱的精细结构。玻尔理论的不足之处在于他仍应用经典力学来解释核外电子的运动特点,只是人为地加上一些量子化条件。从根本上说,他不了解经典物理学体系对于微观世界是不适用的。

1.1.2 原子核外电子的运动状态

一、微观粒子运动的特性

(一) 波粒二象性

为了搞清这个问题,这里简略介绍一下光的本性。光有一个特性,即它有的时候很像粒子。例如,某一个单色光,具有一个最小的能量单元 ϵ ,物体发射或吸收这种单色光时,是以这样的能量单元