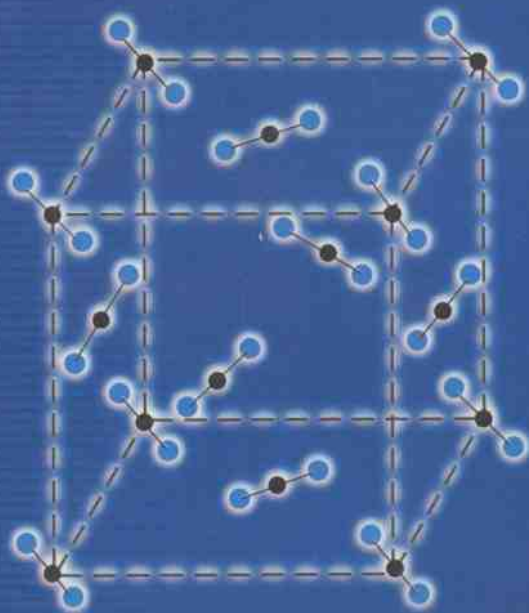


工程化学

邓爱民 王桂萍 穆锐 编



NEUPRESS

东北大学出版社

工 程 化 学

邓爱民 王桂萍 穆锐 编

东北大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

工程化学/邓爱民,王桂萍,穆锐编. —沈阳:东北大学出版社,2000.4
ISBN 7-81054-512-4

I. I… II. ①邓…②王…③穆… III. 工程化学 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 19971 号

东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路3号巷11号 邮政编码 110006)

沈阳工业学院印刷厂印刷

东北大学出版社发行

开本:860×1168

1/32

字数:238千字

印张:8.875

印数: 1—1500 册

2000年4月第1版

2000年4月 第1次印刷

责任编辑:刘淑芳

封面设计:唐敏智

责任校对:冯 伟

版式设计:秦 力

定价: 14.00 元

前 言

工程化学是化学科学的一个新兴分支,是在普通化学、物理化学、结构化学、高分子化学、材料化学、环境化学等学科基础上发展起来的一门实用化学。

化学是在原子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的学科。从天然资源中制取人们所需要的物质,一般都要经过化学过程。生物界离不开化学变化,能源也要依赖化学反应。不言而喻,化学的发展既关系到国计民生,又与高新科学技术密切相关。因此,对于工科大学生来说,化学知识是不可缺少的,当然更重要的是能在实际的工作中运用化学基本原理,解决工程中的具体问题。那么化学与工程如何结合,又怎样应用于实际,这就需要学习工程化学这门课程。

在工程实践中,经常要遇到材料的选用、腐蚀与防护、摩擦与磨损、润滑与密封、加工与连接、能源开发、环境污染与控制等一系列问题。实践证明,采用化学方法去解决,往往更为得心应手、事半功倍。

工程化学涉及内容广泛,不可能在有限的篇幅内进行详细阐述。只能根据设计、制造中的主要问题,取其典型加以介绍,尽量做到简明、全面、易懂、实用,力求培养和训练学生解决实际问题的能力。

本教材在编写过程中,参考了不少同志的教材和论著,在此谨表感谢。

由于时间十分仓促,编者水平有限,错误与不妥之处在所难免,欢迎提出宝贵意见。

编 者

1999年12月

目 录

第一章 物质结构与性质	(1)
第一节 原子结构	(1)
第二节 分子结构	(6)
第三节 晶体结构	(16)
复习思考题	(19)
第二章 润 滑	(20)
第一节 摩擦与磨损	(20)
第二节 润 滑	(25)
第三节 润滑剂	(29)
第四节 机器主要部件润滑材料的选用	(41)
第五节 金属切削液	(52)
复习思考题	(59)
第三章 电化学	(60)
第一节 氧化还原反应与原电池	(60)
第二节 电解及其应用	(74)
第三节 化学电源	(89)
复习思考题	(92)
第四章 金属腐蚀与防护	(94)
第一节 金属腐蚀的产生	(94)
第二节 金属的防护	(100)
复习思考题	(110)
第五章 环境保护概论	(111)
第一节 大气污染及防治	(111)
第二节 水体污染及防治	(116)
第三节 噪声及其控制	(124)

第四节	环境监测概述	(128)
	复习思考题	(132)
第六章	高分子材料	(133)
第一节	高分子材料的基本概念	(133)
第二节	高分子化合物的合成	(141)
第三节	高分子化合物的性质	(145)
第四节	高分子材料的老化及防老化	(155)
	复习思考题	(158)
第七章	塑 料	(159)
第一节	概 述	(159)
第二节	通用塑料	(162)
第三节	工程塑料	(166)
第四节	塑料的成型与加工	(188)
第五节	塑料零件的选材	(193)
	复习思考题	(195)
第八章	橡 胶	(196)
第一节	概 述	(196)
第二节	常用橡胶简介	(200)
第三节	橡胶的老化及防止	(206)
第四节	橡胶制品的成型与应用	(209)
	复习思考题	(213)
第九章	合成胶粘剂	(214)
第一节	概 述	(214)
第二节	常用的合成胶粘剂	(218)
第三节	粘接工艺	(228)
第四节	粘接技术的应用	(234)
	复习思考题	(239)
第十章	涂 料	(240)
第一节	概 述	(240)

第二节	防锈涂料	(243)
第三节	防腐蚀涂料	(246)
第四节	饰面涂料	(248)
第五节	特种涂料	(250)
第六节	涂料施工方法简介	(251)
	复习思考题	(253)
第十一章	陶瓷材料	(254)
第一节	概 述	(254)
第二节	常用工业陶瓷	(259)
	复习思考题	(263)
第十二章	复合材料	(264)
第一节	概 述	(264)
第二节	增强材料	(268)
第三节	常用复合材料	(270)
	复习思考题	(275)

第一章 物质结构与性质

第一节 原子结构

一、原子核

(一)原子核的组成

原子是由原子核和核外电子构成的。原子核带正电居于原子中心,它的体积只占原子体积的几千亿分之一。电子带负电,每个电子带一个单位负电荷,他们在原子核周围一定的区域中运动。原子核所带的电量跟核外电子的电量相等而电性相反,因此,原子作为一个整体不显电性。

原子核由质子和中子构成。每个质子带一个单位正电荷,中子呈电中性。因此,核电荷数(符号 Z)由质子数决定。

核电荷数(Z) = 核内质子数 = 核外电子数

质子的质量是 $1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg}$,中子的质量是 $1.6748 \times 10^{-27} \text{ kg}$,作为相对原子质量标准的单位质量是 $1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$,电子的质量比质子、中子的质量小得多,所以原子的质量主要集中在原子核上。原子核内所有的质子和中子的相对质量相加,所得的数值叫做质量数(符号 A)。

质量数(A) = 质子数 + 中子数

(二)同位素

具有相同核电荷但不同相对原子质量的元素叫作同位素。这是由于原子核中质子数相同,但中子数不同造成的结果。例如:氢有稳定同位素 ^1H 和 ^2H ,氧有三种稳定同位素 ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O 等等。同一元素的各种同位素,质量数不同,但它们的化学性质几乎完全相同。

二、核外电子运动状态

(一) 电子云的概念

电子是质量很小的微粒,它在原子核外空间做高速运动。电子的运动没有确定的轨道,描述核外电子运动时,只能指出它在原子核外空间某处出现机会的多少。在一定时间内,某些空间区域出现的机会多,某些空间区域出现的机会少。电子在原子核外空间一定范围内出现,好像原子核外笼罩着带负电荷的云雾,人们形象地称它为电子云。

(二) 电子层

在含有多个电子的原子中,各电子的能量不同。能量低的电子通常在离核近的区域内运动,能量高的电子在离核远的区域内运动。这些离核距离不等的电子运动区域,叫做电子层。电子层序数 n 用 $1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ 等表示,也可用相应的 K, L, M, N, O, P, Q 表示。 n 值越大,电子离核越远,它的能量越高。 n 又称为主量子数。

(三) 电子亚层和电子云形状

在同一电子层中,电子的能量还有微小的差别,根据这些差别,把电子层分成一个或几个亚层,分别用 s, p, d, f 等符号表示。在 $n=1$ 电子层中,只有 1 个 s 亚层,用 $1s$ 表示。在 $n=2$ 电子层中有 s, p 两个亚层,用 $2s, 2p$ 表示。在 $n=3$ 电子层中,有 s, p, d 3 个亚层,用 $3s, 3p, 3d$ 表示。在 $n=4$ 电子层中有 s, p, d, f 4 个亚层,用 $4s, 4p, 4d, 4f$ 表示。描述同一电子层中的不同亚层,用角(副)量子数 l 表示, l 取值为 0 到 $n-1$ 。如 $n=3$,则 $l=0, 1, 2$,说明 $n=3$ 的电子层中有 3 个亚层。 $l=0$ 对应 s 亚层, $l=1$ 为 p 亚层, $l=2$ 为 d 亚层……在同一电子层中,亚层电子的能量按 s, p, d, f 的顺序递增。不同亚层电子云形状不同。如 s 亚层的电子云是以原子核为中心的球形(图 1-1(a)), p 亚层的电子云是纺锤形(图 1-1(b))。

(四) 电子云的伸展方向

电子云不仅有确定的形状,还有一定的伸展方向。用磁量子数

m 来描述电子云或原子轨道的空间伸展方向。 m 取值受 l 限制, m 值可为 $-l, \dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots, +l$, 如 $l=0$, 则 $m=0$, 表

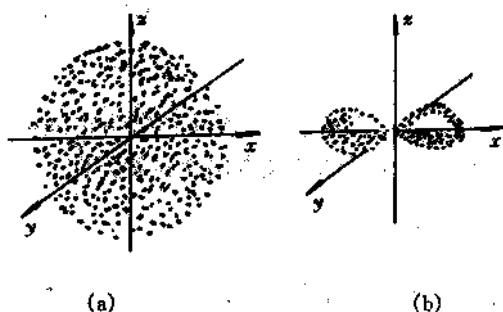


图 1-1 s 电子云和 p 电子云

示 s 电子云, s 电子云是球形对称的, 没有所谓的方向问题; $l=1$ 时, $m=-1, 0, +1$, 表明 p 电子云(亚层)有 3 个伸展方向, 这 3 个伸展方向互相垂直, 见图 1-2, 分别叫做 p_x, p_y, p_z ; $l=2$ 时, $m=-2, -1, 0, +1, +2$, 表明电子云 d (亚层)有 5 个伸展方向; $l=3$ 时, $m=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, 表明 f 电子云(亚层)有 7 个不同的伸展方向。若把同一亚层内的不同伸展方向的电子云所占据的空间作为轨道, 则 s 亚层有一个轨道。 p 亚层有三个轨道, p_x, p_y, p_z , 这三个轨道能量相同, 称为等价轨道或称简并轨道。 d 亚层有 5 个等价轨道, f 亚层有 7 个等价轨道, 各电子层可能有的最多轨道数为 n^2 。

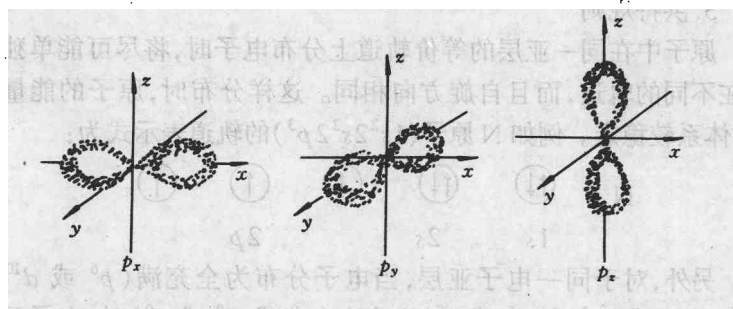


图 1-2 三个不同伸展方向的 p 电子云

(五) 电子的自旋

原子中的电子除了以极高速度在核外空间运动外,它还有自旋运动。电子有两种不同方向的自旋,即顺时针方向和逆时针方向,分别用箭头 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 表示。用自旋量子数 m_s 描述电子的自旋,自旋量子数只有两个取值: $+\frac{1}{2}$, $-\frac{1}{2}$ 。

要描述一个电子的运动状态,必须同时指明它是属于哪一个电子层、哪个电子亚层、电子云的伸展方向及自旋方向。

三、核外电子的分布

(一) 基态原子中电子分布原理

多电子原子的核外电子是如何分布在由四个量子数确定的各种可能的运动状态中呢?根据原子光谱实验的结果和对元素周期系的分析、归纳,总结出了核外电子分布的基本原理。

1. 泡利不相容原理

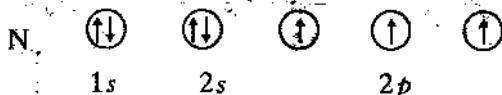
在同一个原子中,不可能有四个量子数完全相同的电子存在。即每一个轨道内最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。

2. 能量最低原理

多电子原子处在基态时,核外电子的分布在不违反泡利原理的前提下,总是尽先分布在能量较低的轨道,以使原子处于能量最低的状态。

3. 洪特规则

原子中在同一亚层的等价轨道上分布电子时,将尽可能单独分布在不同的轨道,而且自旋方向相同。这样分布时,原子的能量较低,体系较稳定。例如 N 原子($1s^2 2s^2 2p^3$)的轨道表示式为:



另外,对于同一电子亚层,当电子分布为全充满(p^6 或 d^{10} 或 f^{14})、半充满(p^3 或 d^5 或 f^7)和全空(p^0 或 d^0 或 f^0)时,电子云分

布呈球状,原子结构较稳定。

(二)多电子原子轨道的能级——鲍林能级图

原子中各原子轨道能级的高低主要根据光谱实验确定,也可以从理论上去推算。原子轨道能级的相对高低情况,若用图示法近似表示,就是所谓近似能级图。较实用的是鲍林能级图(图 1-3),它反映外电子层中原子轨道能级的相对高低。

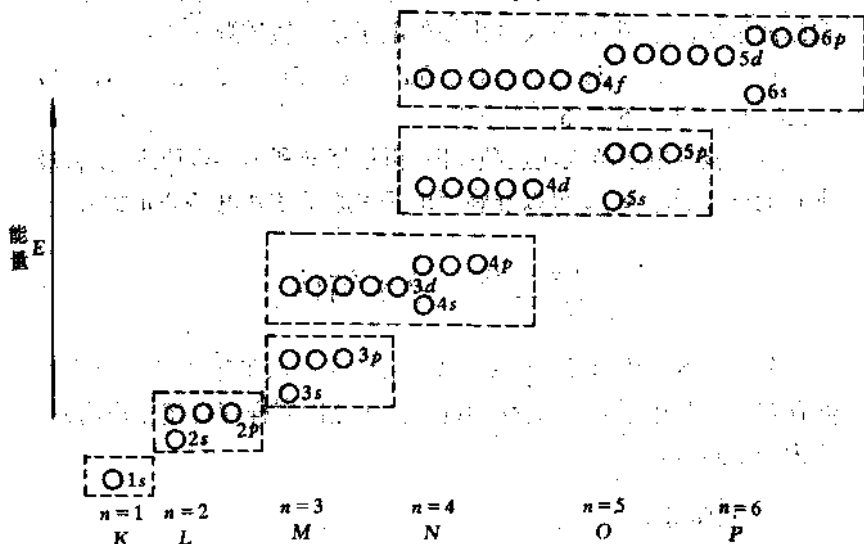


图 1-3 鲍林近似能级图

图 1-3 中,每个小圆圈代表一个原子轨道。每个小圆圈所在的位置的高低就表示这个轨道能量的高低。根据各轨道能量大小的相互接近情况,把原子轨道划分为若干个能级组,图中用虚线框表示。能级组与周期表中“周期”是对应的。从图中可看出:

- (1)各电子层能级相对高低为: $K < L < M < N < \dots$;
- (2)同一原子同一电子层内,对多电子原子来说,各亚层能级的相对高低为: $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} < \dots$ 。

(3)同一原子内,不同类型的亚层之间,有能级交错现象。例如: $4s < 3d < 4p, 5s < 4d < 5p, 6s < 4f < 5d < 6p$ 。

(三)基态原子中电子的分布

核外电子的分布是客观事实,本来不存在人为地向核外原子轨道填入电子以及填充电子的先后次序问题。但作为研究原子核外电子运动状态的一种科学假想,对了解原子电子层的结构是有益的。

鲍林能级图反映外电子层中原子轨道能级的相对高低,因此,也就能反映核外电子填入轨道的最后顺序。应用鲍林近似能级图,并根据能量最低原理,可以设计出核外电子填入轨道顺序为:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f
5d 6p 7s 5f 6d 7p

有了核外电子填入轨道顺序图,再根据泡利不相容原理、洪特规则和能量最低原理,就可以准确写出元素原子核外电子分布式来。

第二节 分子结构

分子是参与化学反应的基本单元,它是由原子组成的。原子之间存在着相互作用力,称为化学键。分子之间同样存在相互作用力,称为分子间力。

一、化学键

分子或晶体中的原子不是简单地堆砌在一起的,而是存在着强烈的相互作用。化学上把这种作用力叫化学键。化学键主要有三种类型:离子键、共价键和金属键。

原子组成分子后,如果某个原子对电子吸引力大,那么分子中的电子云就偏向这个原子,为定量地比较原子在分子中吸引电子的能力,鲍林提出了电负性的概念。一般地说,一个原子的电负性越大,原子在分子中吸引电子的能力越强;电负性越小,原子在分子中吸引电子的能力越弱。表1-1列出了一些元素的电负性。

(一)离子键

当电负性差别较大的活泼金属原子和活泼非金属原子靠近时,

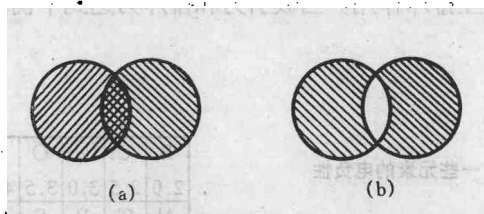


图 1-4 氢分子的两种状态

以氢分子形成为例做具体说明。当两个含有自旋方向相反的电子的氢原子相互靠近时,各自的未配对的电子就互相配对共用,两核间出现了电子云密集区域,体系能量显著下降,能形成稳定的共价氢分子(图 1-4(a))。当

含有自旋方向相同的电子的氢原子相互靠近时,各自的未配对电子不能配对共用,两核之间出现电子云空白区域,体系能量显著升高,不能形成氢分子(图 1-4(b))。

(2) 共价键的特点。① 共价键具有饱和性。共价键形成的基本条件之一,是成键原子必须具有未配对的电子,因此一个原子所能形成的共价键数目,受未配对电子的限制。如两个氢原子各有一个未配对电子,它们配对构成 H_2 分子,如果有第三个 H 原子接近 H_2 , 就不能再构成 H_3 分子。② 共价键具有方向性。由于原子轨道在空间有一定的取向,在原子轨道图中有“+”“-”号,形成共价键时,原子轨道必须同号重叠即“+”号与“+”号重叠,“-”号与“-”号重叠,而且轨道重叠越大,电子云密度越大,体系越稳定。为了满足这个条件,成键时,一定要取适当的方向,这就是共价键的方向性。例如当形成 HCl 分子时,只有当 H 原子沿着键轴(x 轴)方向与 Cl 原子靠近,两个原子的原子轨道才能最大重叠,形成稳定的共价键,见图 1-5(a)。H 原子沿其他方向与 Cl 原子靠近,原子轨道不重叠或很小重叠,不能形成稳定的共价键,见图 1-5(b)、(c)、(d)。

(3) 共价键的键型: σ 键和 π 键。根据上述原子轨道重叠原则, s 轨道和 p 轨道有两类不同的重叠方式,即可形成两类不同类型的共

价键,见图1-6。

第一种是沿键轴(成键时,两个原子核的连线) x 轴方向,原子轨道以“头碰头”的方式重叠成键。凡是以这种方式重叠形成的键叫做 σ 键。如 H_2 分子中的 $s-s$ 重叠、 HCl 分子中的 p_x-s 重叠、 Cl_2 分子中的 p_x-p_x 重叠成键都是 σ 键,见图1-6(a)。

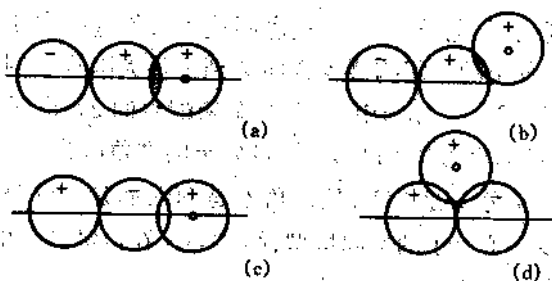


图1-5 s 和 p_x 轨道(角度分布)的重叠方式示意图

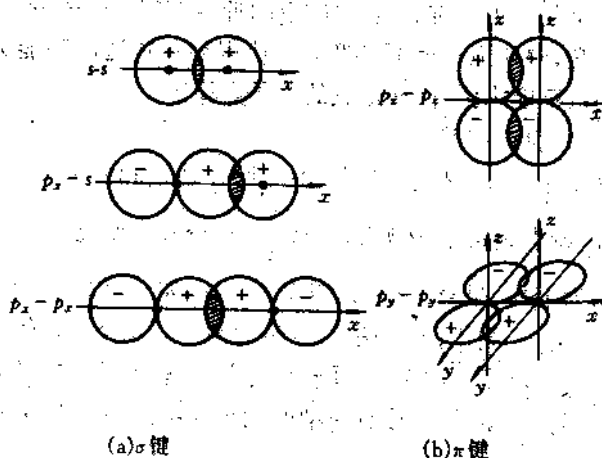


图1-6 σ 键和 π 键示意图

第二种是原子轨道以“肩并肩”的方式重叠成键,这种键叫做 π 键。见图1-6(b)。如 N_2 分子中的 p_y-p_y 重叠和 p_x-p_x 重叠成键都是 π 键。

在分子中共价单键一般是 σ 键。在共价双键和叁键中除 σ 键外还有 π 键。一般来说, π 键重叠程度小于 σ 键,不如 σ 键牢固。因此含双键或叁键的化合物容易参加化学反应。

2. 杂化轨道理论

价键理论用“电子配对”的概念阐述了共价键的本质,但该理论在解释共价分子的空间构型等方面遇到了很大困难。例如,基态碳原子($C:1s^2 \ 2s^2 \ 2p^2$)中,只有两个未配对的 $2p$ 电子,根据价键理论,它与H只能形成 CH_2 分子,且分子的键角应为 90° ,事实上,C与H的最简单分子是 CH_4 ,且键角不是 90° ,而是 $109^\circ 28'$ 。为了更好地解释多原子分子的空间构型,鲍林等人在价键理论的基础上提出了杂化轨道理论。

(1)杂化轨道理论要点。在同一个原子内,能量相近、形状不同的 n 个原子轨道,在形成共价键时,原有能量相近的一些轨道发生“混合”,重新组成 n 个能量相同的新的原子轨道,这种轨道叫做杂化轨道。杂化轨道成键时,轨道的空间伸展方向发生改变,使电子云密集于一端,故轨道重叠部分增大。所以杂化轨道成键能力比各原子轨道的成键能力强,因而形成的分子更稳定。

(2)杂化轨道类型。

① sp 杂化。 sp 杂化轨道是由一个 ns 轨道和一个 np 轨道组合而成,它的特点是每个 sp 轨道含有 $\frac{1}{2}s$ 成分和 $\frac{1}{2}p$ 成分。 sp 杂化轨道间夹角为 180° ,呈直线型,见图1-7。例如Be原子在Cl原子的影响下,发生 sp 杂化,形成两个 sp 杂化轨道。每个杂化轨道各有一个未配对的单电子。两个Cl原子的相应 $2p$ 轨道从键轴的两个方向以“头碰头”方式重叠,形成直线型的两个 σ 键,故 $BeCl_2$ 为直线型分子,这与实验事实完全符合。