

974262

高等学校教学用书

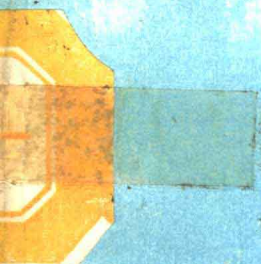
ENGINEERING CHEMISTRY



工程化学

(修订本)

● 陈林根 编著



浙江大学出版社

高等学校教学用书

工 程 化 学

(修订版)

陈林根 编著

浙江大学出版社

(浙)新登字 10 号

参加修订工作人员

陈林根 赵家修 平 磊 李锦明 阎卫东

高等学校教学用书

工 程 化 学

(修订版)

陈林根 编著

责任编辑 陈晓嘉

* * *

浙江大学出版社出版

浙江上虞科技外文印刷厂排版印装

浙江省新华书店经销

开本 850×1168 1/32 印张 9.5625 插页 3 字数 244 千字

1992 年 8 月第 2 版

1992 年 8 月第 1 次印刷

印数: 00001—10000

ISBN 7-308-00-00158-3

O·031

定价: 3.90 元

初 版 前 言

工程化学是对普通化学在教学内容和教学方法上进行改革的一种尝试。化学教学对于我国工科大学生来说,是必不可少的。一名现代工程师,如果在其知识结构中缺乏现代化学知识及其理论,就会对在工作中出现的极普通的化学现象只知其然而不知其所以然,甚至束手无策,表现出能力上的畸形。但是,化学和其它学科一样,有着自己的广度和深度,对于工科大学生来说,要在有限的时间内掌握其全部内容及其细节是不可能的,也是没有必要的,因此很多内容,特别是结构部分只作定性阐述。

知识结构的建立在于教学。我国的中学毕业生已经入了化学的门,而且大学一开始就分系、分专业,因此对于大学非化学、化工和非冶金专业的化学教学,不能只泛泛地“打化学基础”。当然也不能以“典型产品带教学”这样狭窄地结合专业,而应当在中学化学的基础上适当加深和拓宽实用知识及理论,并使化学与工程技术之间在应用上尽可能紧密地结合起来,使工科大学生在未来的实际工作中对遇到的化学问题能初步地知其所以然,并有一些解决的办法。

实际工作中究竟会遇到哪些化学问题?自1984年以来,对机械、电器、仪表、给排水等行业的工厂及其工程技术人员有目的地进行了调查。调查结果表明:这些行业的工程师经常会遇到材料的选择和使用、材料的保护和加工、环境污染及其控制、能源的利用和开发等一系列问题。它们既是工程技术学科的问题,又是化学学科的问题,彼此之间迫切需要一座桥梁。

在普通化学的基础上,参考了物理化学、结构化学、高分子化学、环境化学、材料学等有关书刊内容及Introduction to Modern Chemistry中对有关内容的阐述方法,并结合多年教学实践、下厂实践中的体会进行了《工程化学》教材的编著和试教。

工程化学以现代化学的基本理论为经,以在工程技术中的应用

为纬，把两个方面的内容穿插编织在一起。全书有三个明显的特点：

(1) 突出实际应用。用较多篇幅讨论了与金属腐蚀速度有关的问题，并增添了润滑、表面活性剂、电解加工、化学热处理、化学铣切等方面的内容。

(2) 突出介绍应用广泛的高分子材料、复合材料。不仅介绍了它们的种类、性质，还介绍了对它们的保护和改性。

(3) 突出应用能量关系来阐明化学现象。这样能使学生了解化学变化的本质。

工程化学内容涉及面较广，便于不同专业选择；叙述较简明，便于教师发挥，讲授时可避免照本宣读之弊；要求较明确，以思考和练习的形式提出；深浅度弹性较大，便于不同层次使用。

工程化学教学已先后在浙江大学的电机、机械、化工(机)、热物理四个系八个专业进行了六轮试教，效果良好。讲授学时数为 42~50 学时。

在本教材编著过程中，得到了浙江大学李博达、沈之荃、李明馨、陈世元教授，俞庆森、刘德寿、宋宗麓、樊邦棠、刘湘兰副教授的很多帮助；杭州大学金松寿教授审阅了全部书稿并给予具体指教。在工程化学教学试验过程中，得到了忻永和、蔡训织、包亦毅、徐红老师的真诚合作。在此谨表感谢。

由于时间仓促和编著者水平有限，错误之处难免，敬请各位读者批评指正。

作 者

1988 年 4 月

目 录

绪 论	1
一、工科学生和工程化学	1
二、物质的层次	2
三、体系和环境	4
四、聚集状态和相	5
五、物质的量及化学计算问题	6
思考和练习	7
第一章 物质结构	10
§ 1.1 电子运动状态的描述	10
一、电子的运动特性	10
二、电子运动状态的描述	12
思考和练习	17
§ 1.2 原子中的电子分布和元素周期律	17
一、元素的电子组态和原子的电子分布式	18
二、有效核电荷和同周期元素的金属性强弱	20
三、元素的外层电子组态和周期表的分区、分族概述	22
思考和练习	23
§ 1.3 分子中的电子运动和化学键、分子间力	24
一、共价键的形成	24
二、共价键的类型和化学键的种类	28
三、杂化轨道和分子的空间构型	31
四、分子间力和氢键	34
思考和练习	35
§ 1.4 晶体结构及电子在其中的运动	36

一、晶体的几何构型	37
二、晶体的类型和特征	38
三、判别和比较某些晶体物理特性的一般方法	43
四、能带理论和导体、半导体、绝缘体	44
思考和练习	47
第二章 化学反应原理	49
§ 2.1 化学反应中的焓变 ΔH	49
一、能量守恒和内能变化	49
二、热效应和焓变 ΔH	51
三、热效应的测量	53
四、标准摩尔焓变 $\Delta H_m^\ominus$ 及其计算	55
五、内能变化 ΔU 和焓变 ΔH 的关系及其近似解释	60
思考和练习	63
§ 2.2 化学反应的方向和吉布斯自由能的变化	65
一、化学反应自发性的讨论	65
二、标准摩尔熵和标准摩尔熵变的计算	68
三、吉布斯自由能变化和 298 K 时标准摩尔吉布斯自由能变化的计算	69
四、任意温度和任意压力下的吉布斯自由能变化	70
思考和练习	74
§ 2.3 化学反应中的平衡态及平衡常数	75
一、标准平衡常数和经验平衡常数	75
二、平衡常数与温度的关系	78
三、影响平衡常数和平衡移动的因素	79
四、平衡常数的应用	80
思考和练习	82
§ 2.4 化学反应中的动力学概述	84
一、化学反应速率及速率方程式	84
二、阿仑尼乌斯公式和活化能	88

三、增加反应速率的具体措施	90
四、链式反应	90
思考和练习	92
第三章 水溶液中的非氧化还原反应	95
§ 3.1 水溶液通性	95
一、纯水的结构和性质	95
二、溶液的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压	97
三、物质在水中的溶解	100
思考和练习	101
§ 3.2 缓冲溶液和 pH 值	103
一、酸碱概念的扩展	103
二、酸碱的离解常数	104
三、同离子效应和缓冲溶液	107
四、pH 值的测定	110
思考和练习	111
§ 3.3 难溶电解质的性质和应用	113
一、溶度积	113
二、溶度积和溶解度的关系	114
三、溶度积规则	115
四、溶度积规则应用举例	117
思考和练习	119
§ 3.4 配位化合物的性质和应用	120
一、配位化合物的组成	120
二、配位键的形成条件	122
三、配位化合物的命名	124
四、配位化合物的离子平衡	125
五、配合平衡的转化	127
六、配位化合物的应用实例	129
思考和练习	130

§ 3.5 表面活性剂的性质及其应用	132
一、表面张力、表面能和表面活性剂	132
二、表面活性剂的结构和分类	133
三、表面活性剂的作用和性质	139
四、表面活性剂的 HLB 值	142
思考和练习	145
第四章 电化学基础	147
§ 4.1 氧化还原反应和原电池反应	147
一、氧化还原反应的能量变化	147
二、原电池的组成和电极反应式	150
三、电极电势	151
四、能斯特方程式	154
五、电极电势的应用	155
思考和练习	157
§ 4.2 化学电源	159
一、干电池	159
二、蓄电池	160
三、燃料电池	160
思考和练习	162
§ 4.3 金属腐蚀的产生	162
一、化学腐蚀	163
二、电化学腐蚀及电极极化作用	164
三、析氢腐蚀	165
四、吸氧腐蚀	166
思考和练习	167
§ 4.4 金属的腐蚀速度	168
一、关于大气相对湿度的概念	168
二、大气相对湿度对腐蚀速度的影响	169
三、环境温度的影响	170

四、空气中的污染物质的影响.....	171
五、生产过程中带来的因素.....	172
思考和练习.....	173
第五章 材料中的化学问题	175
§ 5.1 金属材料	175
一、合金及其类型.....	175
二、碳化物等金属化合物合金的成因和作用.....	177
三、合金元素对钢的耐腐蚀性和高温下抗氧化能力的影响	180
四、稀土金属.....	184
思考和练习.....	186
§ 5.2 陶瓷材料	187
一、陶瓷的结构.....	187
二、陶瓷的性能和用途.....	188
三、颜色化学.....	190
思考和练习.....	194
§ 5.3 高分子化合物	194
一、高分子化合物的合成.....	195
二、高分子化合物的命名.....	196
三、高分子链的化学结构和性能.....	196
四、高分子链的柔顺性.....	199
五、高分子的化学键、分子间力与内聚能.....	202
六、非晶态高聚物的物理状态.....	203
七、高分子化合物的溶解规律.....	206
思考和练习.....	208
§ 5.4 高分子材料	209
一、各类高分子化合物的性质和用途.....	209
二、塑料.....	218
三、胶粘剂.....	220

四、橡胶	222
五、合成纤维	222
六、涂料	224
思考和练习	228
§ 5.5 复合材料	228
一、自然启示下的人类创造	228
二、金属陶瓷	229
三、玻璃钢	231
四、碳纤维复合材料	233
思考和练习	234
第六章 材料的保护和加工	235
§ 6.1 高分子材料的老化及其防止	235
一、老化情况及其机理	235
二、光稳定剂和抗氧剂	239
三、填充剂和偶联剂	240
思考和练习	241
§ 6.2 金属材料腐蚀的防止	242
一、正确选用材料	242
二、隔绝介质与材料的接触	244
三、控制环境和改善介质	245
四、缓蚀剂法	246
五、电化学保护法	247
思考和练习	248
§ 6.3 材料的化学加工	248
一、电镀池的组成和电镀液的选择	249
二、塑料电镀和化学镀	250
三、电解抛光	252
四、阳极氧化	254
五、电解过程中的极化现象及其意义	255

六、化学铣切.....	257
思考和练习.....	259
§ 6.4 表面科学和材料的表面加工	260
一、研究表面科学的重要性.....	260
二、表面与体内的差别.....	261
三、表面加工的前处理.....	262
四、表面加工的后处理.....	263
思考和练习.....	264
教学参考.....	265
附表 I	278
表1 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯 自由能变化和标准摩尔熵的数据.....	278
表2 水溶液中某些水合物质的标准摩尔生成焓、标准摩 尔吉布斯自由能变化和标准摩尔熵的数据.....	281
表3 一些常见弱电解质在水溶液中的离解常数	284
表4 一些常见物质的溶度积	286
表5 一些配离子的稳定常数	288
表6 一些氧化还原电对的标准电极电势	289
附表 II	291
表1 国际单位制(SI制)基本单位.....	291
表2 国际单位制中一些具有专门名称的导出单位.....	291
表3 国家选定的一些非国际单位制单位.....	292
表4 用于构成十进倍数和分数单位的词头.....	292
元素周期表	

绪 论

一、工科学生和工程化学

机械、电气、仪表、建筑等专业的工科大学学生(以下简称工科学学生)将来既不搞化学研究,又不搞化工生产,为什么还要继续接受化学教育?有必要吗?实践证明是有必要的。在人类征服自然的进程中,化学历来就是一个十分宽广的领域,与各部门科学技术有着千丝万缕的联系;而随着当代科学技术的飞跃发展,化学必将更广泛、更深入地向各个科学技术领域渗透,相互交叉,相互促进。一位合格的、更不用说怀有开拓创新精神的工程师,必须具备相应的化学素养,否则就难以面向未来。

我们作过大量的调查研究,从工程实际中了解到工科学学生在今后的工作中,一般都会遇到材料的选择和使用、材料的保护和加工、信息传递和控制、环境污染及其防止、能源的利用和开发等一系列问题。这些问题都涉及化学,在化学上有一定的深度和广度。

中学化学是化学基础的基础,完成了中学化学的学习,只能说是刚刚入了化学的门。一般的工科学学生,他们还很难全面深入地用化学观点和化学知识来认识 and 解决在将来实际工作中遇到的上述几个方面的一些具体问题。例如:钢铁等金属制件在什么样的条件下容易锈蚀?为什么容易锈蚀?应该怎样来防锈?塑料等高分子为什么会老化?如何防止老化?腐蚀和老化完全是坏事吗?我们是否可以利用,如何将坏事转化,为人类服务?怎样使用和开发表面处理技术?对不同的需要,怎样选择和使用各种表面活性剂?怎样应用化学原理来控制污染物的产生及消除污染物的危害?怎样利用化学反应原理来提高能源的使用效益?怎样开发能源的使用范围?光、颜色、电等信息传递中的重要现象与物质结构和化学反应有什么关

系?……类似的问题还可罗列很多。

总之,我们有必要在中学化学基础上加深和拓宽实用的化学理论和知识,使之和工程实际尽可能地紧密结合起来,使自己在将来的实际工作中对遇到的化学问题能不仅知其然而且知其所以然,并初步掌握一些解决问题的方法。

当然,学习和运用知识是个渐进的过程,不能脱离实际和操之过急。化学的知识点很多,知识面很广,理解掌握它们需要时间和实践。工程实际中的各种工艺技术专业性很强,要深刻理解和切实掌握,也需要实践、认识、再实践。有些工科学生求知欲望很强,对每一个化学问题都希望追根究底,面面俱到,点滴不漏,其精神可嘉。但是,他们毕竟不是专门从事化学研究和化工生产的,过高的要求是不可能也是没必要的。而且工科类包括了很多专业,每个专业会碰到许多十分具体的化学问题,在有限的教学时间内,涉及太多的工艺技术中的所有化学问题不仅是不可能和不必要的,而且很可能会削弱基础,重蹈“典型产品带教学”的覆辙。工科学生学习化学的侧面应该放在理解和掌握基本原理及应用上,特别是应该学会用化学观点来思考和指导解决未来工作上的一些问题。

“工程化学”以现代化学的基本理论为经,以在工程技术中的应用为纬,把两个方面的内容穿插编织在一起。它始终以工科学生在将来工作中可能遇到的化学问题为出发点和归结点,并且突出化学基础,强调工程实际应用中共同的、普遍的化学问题。工程化学是工程技术学科和化学学科之间的桥梁,是工程技术学科各专业共同的基础化学,是一般工科学生知识结构体系中不可缺少的一块基石。

二、物质的层次

世界是由物质组成的,物质是客观存在的东西,它是未来工程师的实际工作对象,也是化学研究的对象。化学以它自己特有的观点来研究和认识物质。物质可分为若干层次,目前大家公认的为三个层次:微观、宏观和宇观,其中每个层次又可有若干亚层次。1989年,我国科学家钱学森建议再加两个物质层次,即渺观和胀观。五个物

质层次的情况如表 0.1 所示。

表 0.1 有关物质层次的一些情况

层 次	典型尺度/m	过渡尺度/m	实 例	理 论
?	?	?	?	?
胀 观	10^{40}	3×10^{30} 3×10^{11} 3×10^{-8} 3×10^{-25}	银河星系 太 阳 系 篮 球 场 大 分 子 基 本 粒 子	
宇 观	10^{21}			广义相对论
宏 观	10^3			牛顿力学
微 观	10^{-17}			量子力学
渺 观	10^{-36}			超 弦
?	?	?	?	?

人类认识世界、认识物质,总是从自己直接感知开始,并借助于仪器和辩证思维不断扩展、深化。物质在不断运动之中,运动就是变化,物质的运动一般用能量来度量。各层次的物质运动都有相应于其特点的理论,人类对物质运动的认识没有完结,因此理论的发展也不会终极。微观物质的运动规律不能用牛顿力学来解释,量子力学成功地解释了微观物质的运动规律,然而当过渡到渺观层次时,适用于它的是正在发展的“超弦”理论。人类首先认识的是宏观物质,牛顿力学是人类认识物质运动早期的基础;对宇观和微观层次的物质的认识是人类认识物质的扩大和深化,广义相对论和量子力学是研究这两个层次而出现的理论,是牛顿力学的发展和深化。

化学研究的内容涉及宏观和微观两个层次交界处的一些亚层次物质。它主要是从分子、原子的水平上来研究物质的化学运动;而电子和电子运动在其中起了关键性的作用。

“电子”这个概念最早是由英国科学家斯托尼 Stoney G.J 提出的。他研究了法拉第电解定律后于 1874 年指出:电以不连续的单元形式存在,并且这些单元与原子相联系。1891 年,他建议用“电

子”一词作为他假定的电的单元名称。1897年,英国科学家汤姆逊(Thomson J.J.)用实验证实了电子的存在。现在公认,电子的质量为 $9.18 \times 10^{-31} \text{kg}$, 为 H 原子质量的 $1/1837$; 电子很小, 其半径尚未精确测定, 远小于 $1 \times 10^{-16} \text{m}$; 电子运动产生电磁场; 电子的空间形状还无法确定。电子的发现为人类认识物质结构揭开了历史性的一幕, 化学理论由此开始了新的飞跃发展。可以说, 电子的运动和变化是工程化学讨论物质结构和化学变化的一条主线。

三、体系和环境

任何物质总是和它周围的其它物质相联系着。为研究方便, 我们设想把被研究的对象和周围的物质区分开来, 把被研究的对象称为体系, 与体系有关的周围物质则称为环境。体系和环境间若可进行物质和能量的交换, 那么该体系称为敞开体系; 若仅有能量交换而不能进行物质交换的体系称为封闭体系; 若能量和物质都不能交换的体系则称为孤立体系。

体系的选择和确定是根据研究问题的需要来定的。它可大可小, 包括的物质可多可少。例如, 把两块不同的金属片(如 Fe 和 Ag) 用低熔合金经过充满惰性气体 N_2 、还原性气体 H_2 (由 NH_3 分解) 的烧结炉中烧结后, 粘结在一起, 如图 0.1 所示。

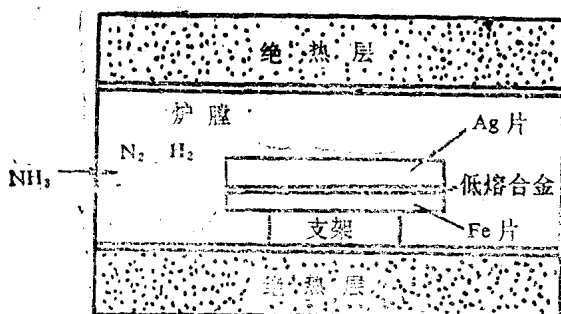
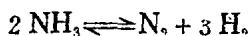


图 0.1 烧结炉示意图

如果我们讨论整个烧结工艺过程中的有关问题，就可把烧结炉作为一个体系，它包括两块金属片、低熔合金和气体介质；如果我们单纯讨论烧结件，即烧结后制件的某些问题，就只要把烧结件当作一个体系；如果仅讨论气体介质(N_2 、 H_2)的获得，则可把 N_2 、 H_2 和 NH_3 作为一个体系，即把反应



作为一个体系。有化学反应发生的体系常被称为化学反应体系。

环境的确定随体系而异。一般环境科学中所指的环境，泛指以人类为中心的整个生物圈周围的所有物质，涉及内容十分广泛。工程化学涉及的环境一般仅仅是与工程技术有关的一些化学反应体系周围的一些物质，比如大气和溶液。

从物质层次角度上看，一般化学反应体系和环境常涉及分子、原子两个亚层次，有时可能还有电子和光子等物质的亚层次。

四、聚集状态和相

聚集是自然界中的一种物理现象，聚集状态是物质的一种存在形式。它决定于分子、原子(涉及电子)的相互作用。

人们首先认识的是固(符号 s)、液(符号 l)、气(符号 g) 三种物质聚集状态。如果以地球作为体系来说，固、液、气三态是物质的基本聚集状态。但若把宇宙作为体系，那么被称为等离子态的聚集状态则是物质存在的主要形式。等离子态是怎样形成的呢？

众所周知，固态获得能量变成液态，液态再获得能量变成气态。如果我们继续用高温或电磁场等向气体提供能量，气体分子的化学键也会被破坏，变成原子或自由基。自由基是带有未成对电子的分子碎片。原子或自由基中的电子再进一步从原子或自由基中脱离出来成为自由电子，而原子或自由基则因失去了电子而成为正离子；电子也可能直接从分子上脱离出来而成为自由电子并使分子成为正离子。不管哪种情况，这时，气体已变成了由自由电子、正离子以及未解离、未电离的分子或原子和自由基等粒子组成的混和体。虽然它宏观上仍几乎保持电中性，但已经不是原来的气态了。这种包含足