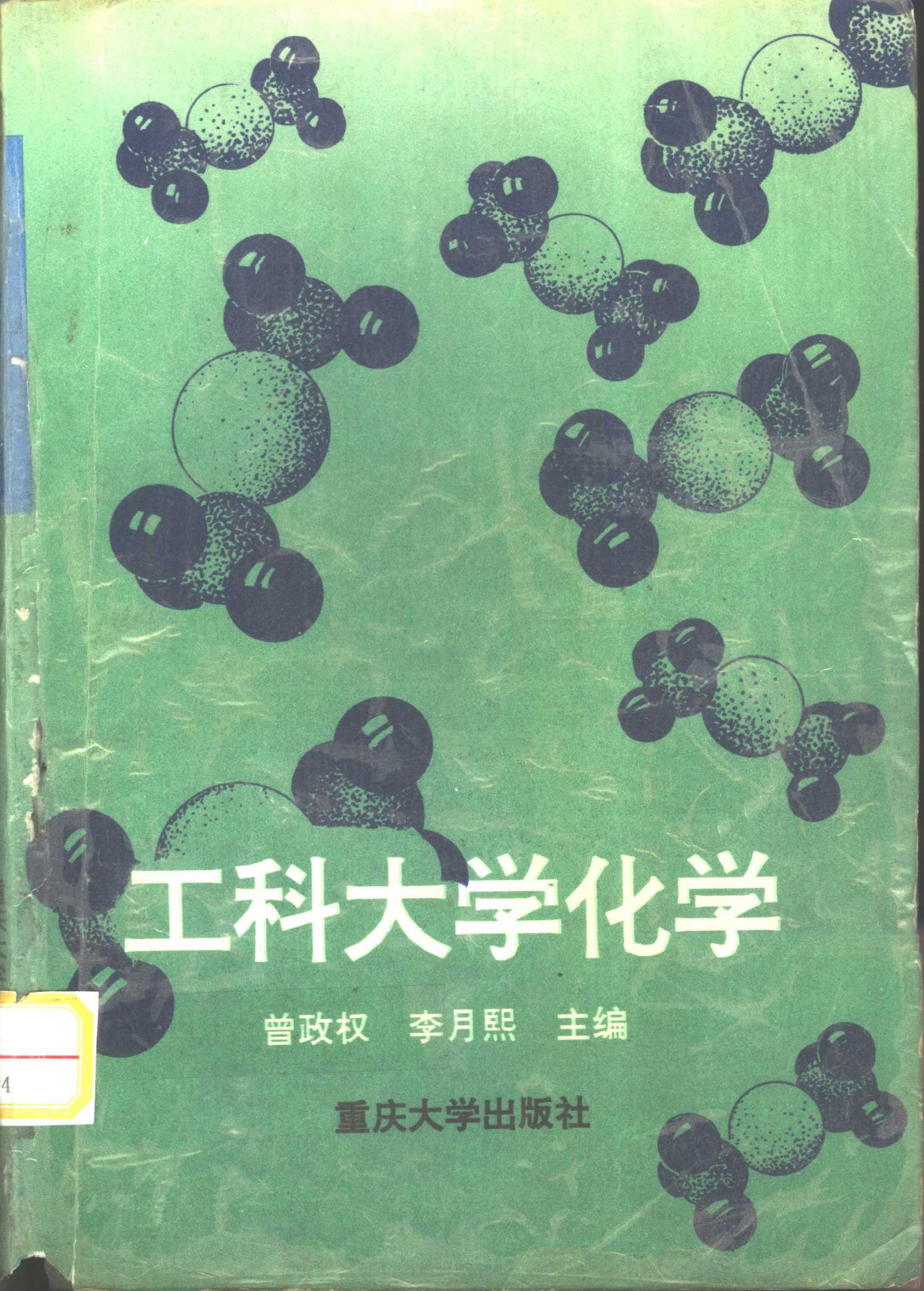


The background of the book cover is a textured green. Scattered across this background are numerous molecular models. These models consist of small, dark, solid spheres (likely representing hydrogen or carbon atoms) and larger, light-colored spheres with a stippled or dotted texture (likely representing oxygen or nitrogen atoms). The models are arranged in various clusters, some linear, some branched, and some cyclic, representing different chemical structures. The overall aesthetic is that of a scientific or educational publication from the mid-20th century.

工科大学化学

曾政权 李月熙 主编

重庆大学出版社

工科大学化学

第1版 第1次印刷

化学工业出版社

工科大学化学

(第二版)

曾政权 李月熙 主编

四川大学制造学院
材料成型专业 97 级

孙 新 峰 同学 赠书

重庆大学出版社

责任编辑: 陈晓阳
封面设计: 龚仁贵
技术设计: 赵品坚
责任校对: 彭 宁

工科大学化学

(第二版)

曾政权 李月熙 主编

*

重庆大学出版社出版发行

新华书店经销

重庆大学印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 19.5 插页 2 字数: 486 千

1987年8月第1版 1995年6月第2版 1987年8月第1版 1995年6月第1次印刷

印数: 1—6000

ISBN 7-5624-1032-1 /O·119 定价: 14.6 元

(川)新登字 020 号

内 容 简 介

本书是在重庆大学、成都科技大学合编《工科普通化学》的基础上,按照国家教委最新颁布的《高等工业学校普通化学课程教学基本要求》和我国最新的“量和单位”国家标准充实、修订的。为准确地表述本书的内容、特点和使用对象,特更名为《工科大学化学》。全书共分14章,简明地阐述了化学反应的一般规律、化学热力学和化学动力学的基本知识、物质结构的基本理论、相平衡、大气污染与防治、水的污染及其处理、能源与化学、重要金属及合金材料、新型工程材料、合金中常见金属离子的定性分析、有机高分子材料、润滑剂与胶粘剂、表面化学与胶体等。本书采用最新国际通用手册数据,反映科技新成果,注重应用,知识面宽。适宜于非化工类高等工科院校各专业学生作教材,还可供职大、电大、函大、夜大师生及工程技术人员使用、参考。

代 序

重庆大学和成都科技大学合编的《工科普通化学》(1987年第一版)出版后,在工科院校受到普遍欢迎和采用,于1990年被评选为四川省优秀科技图书,1993年被选入《重庆大学丛书》,他们的成功是值得祝贺的。鉴于国内、国际上化学科学与技术迅猛发展,化学渗入高新技术的深度与广度日益加强,教育改革的深化,作者们不满足于他们已取得的成绩,奋力追踪新发展,保持教材内容与科技新成就同步,在原有基础上对教材进行了大幅度修改和补充,并更名为《工科大学化学》。

本书由曾政权、李月熙主编,甘孟瑜、符迈群参编。在此新教材即将付梓出版之际,我对作者们孜孜不倦的努力精神深表敬佩,愿对《工科大学化学》的特点作简要介绍。

该书对基础化学理论内容作了进一步完善和提高了的尝试,如增加了有关水溶液热力学的内容以及电势pH图、固体材料的能带理论等。为加强化学与近代工程学的联系,增添了许多材料科学方面的新知识,如半导体、新型超导体、润滑剂与粘结剂、新型金属材料化学等内容。还增添了定性分析、环境化学和表面化学等方面的新内容。这无疑对扩大学生的知识面有极大的裨益。

该书的另一个付出巨大工作量的部分是根据国际物理化学和分子物理学的量和单位的规定,统一对全书的相应公式、数据和计量单位进行了彻底的修订,使本教材在单位制方面率先达到了国际规定水平。

本书保持了内容编排上的特有合理系统性,文字流畅易读,便于学生自学。我希望本书将取得新的成功,寄望它能促进高等工科院校的进一步教育改革,现在已经到了工科院校当局悉心考虑在工科各学系中普遍开设大学化学课程作为“公共基础课”的时候了。

南开大学化学系教授
中国科学院院士

申泮文

前言

本书是在重庆大学李寅、曾政权与成都科技大学李月熙、向益凯合编《工科普通化学》的基础上,根据国家教委新颁布的《高等工业学校普通化学课程教学基本要求》,并按照我国国家标准局1994年实施的“量和单位的国家标准”和国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)出版的《物理化学中的量单位和符号》(第四版)充实、修订的。

本教材在保证工科各专业化学基础课性质的基础上结合工科特点,反映新的科技成果,在注意到化学学科自身内在联系的同时,也注意到教材的应用性,尽力反映化学与现代工程技术的联系。教材中除化学反应的一般规律、化学热力学和化学动力学的基本知识、物质结构的基本理论外,还编入了大气污染与防治、相平衡、水的污染及其处理、能源与化学、无机工程材料、有机高分子材料、润滑剂与胶粘剂、表面化学等,竭力使本课程在化学与工程技术之间起到桥梁作用。为准确地表述本书的内容、特点和使用对象,特更名为《工科大学化学》。本书覆盖面广,各专业可从教学计划的整体优化出发,挑选自己最需要的内容组织教学,其余部分可作为大学生们拓宽知识面的参考。

在教材内容上主要作了如下充实、修订:

1. 按照1994年实施的我国的量和单位的国家标准和ISO国际标准作了全面的认真的修订,数据主要录自Robert C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 71 st ed. (1990~1991)。严格地执行了国家标准及ISO国际标准关于物理量表示法及其运算规则的规定。

2. 增加了与工农业生产和日常生活密切相关的表面化学与表面活性剂一章,将过渡元素及其化合物一章改写为工程材料中的重要元素及化合物。

3. 增写了零级、一级、二级反应的速率方程式的一些积分形式,水的电势—pH图,金属键与能带理论;此外,对化学平衡、溶液与相平衡、电化学原理及其应用、能源与化学、润滑剂与胶粘剂等章作了大幅度的修改。

本书由曾政权、李月熙任主编,各章执笔人是原成都科技大学(现四川联合大学)符迈群(一、五、十二章),李月熙(三、四、六、十三章),重庆大学甘孟瑜(十、十一、十四章),曾政权(二、七、八、九章)。全书由中国化学会理事、重庆大学黄宗卿教授主审。

本书在编写、试用、出版过程中受到编者所在学校领导的关怀、指导;得到编者所在学校普通化学教研室老师们热情支持,并对教材提出不少珍贵的意见;许多兄弟院校对本教材十分关心,并提出了宝贵的建议;重庆大学许香谷教授、鲜学福教授对本书的出版给予了有力的支持;《工科普通化学》主编李寅教授对本书的出版非常关心,并给予热情指导;全国量和单位标准化技术委员会第五分委员会主任委员刘天和教授对本书贯彻国家标准给予了热情帮助、指导,在此一并致以衷心谢忱。中国科学院院士、南开大学申泮文教授于百忙中为本书写序,特致衷心感谢。

由于编者水平所限,书中错误和不当之处在所难免,诚望读者批评指正。

编者

1995年5月

EAA30/04

目 录

第一章 气体 大气污染与防治	1
第一节 气体定律	1
一、理想气体状态方程式	1
二、道尔顿分压定律	1
三、真实气体状态方程式——范德华方程式	3
第二节 大气污染与防治	4
一、大气的组成	4
二、大气污染概况	4
三、大气污染的危害	5
四、大气污染的防治	7
习题	9
第二章 化学热力学基础	11
第一节 基本概念	11
一、体系的性质	12
二、体系的状态、状态函数	12
第二节 热力学第一定律和焓	13
一、热力学第一定律	13
二、焓与化学反应的热效应	14
第三节 化学反应的方向	19
一、自发过程	20
二、吉布斯自由能	20
三、熵的初步概念	22
四、吉布斯-赫姆霍兹公式	23
习题	27
第三章 化学反应速率	29
第一节 化学反应进度与反应速率	29
一、反应进度	30
二、化学反应速率	32
第二节 浓度和温度与反应速率的关系	33
一、浓度与反应速率的关系	33
二、温度与反应速率的关系	36
第三节 催化剂与多相体系	39

一、催化剂	39
二、多相体系的反应速率	41
习题	42
第四章 化学平衡	45
第一节 平衡常数	45
一、平衡常数	45
二、标准平衡常数 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系	49
三、标准平衡常数与温度的关系	52
第二节 可溶电解质的电离平衡	53
一、一元弱酸、弱碱的电离平衡	53
二、多元弱酸的电离平衡	54
三、缓冲溶液	55
四、酸碱的质子理论简介	57
第三节 沉淀-溶解平衡	58
一、溶度积	58
二、溶度积规则	60
三、分步沉淀	62
第四节 配离子的离解平衡	63
一、配离子的离解平衡	63
二、配合物的应用	65
习题	65
第五章 溶液与相平衡	68
第一节 亨利定律和分配定律	68
一、亨利定律	68
二、分配定律	69
第二节 稀溶液的通性	69
一、溶液的蒸气压下降	69
二、溶液的沸点升高和凝固点下降	71
三、溶液的渗透压力	72
第三节 单组分体系相图	73
一、水的相图的绘制	74
二、水的相图分析	74
第四节 两组分固-液平衡体系相图	75
一、两组分水盐体系相图	76
二、两组分合金体系相图	77
习题	81
第六章 电化学原理及其应用	83
第一节 原电池	83

一、原电池	83
二、几种类型的电极	84
第二节 电极电势	85
一、电极电势	85
二、影响电极电势的因素	87
三、原电池电动势 E 与 ΔG_m 的关系	89
四、电极电势的应用	91
第三节 元素电势图	96
一、元素电势图	96
二、元素电势图的应用	96
第四节 电化学的应用	97
一、电解	98
二、电解原理的应用	101
第五节 金属的腐蚀与防腐	103
一、化学腐蚀	103
二、电化学腐蚀	103
三、金属腐蚀的防护	105
习题	107
第七章 水 水的污染及其处理	110
第一节 水的物理化学特性	110
一、水的熔点、沸点	111
二、水的温度体积效应	111
三、水的比热容、熔化热、气化热及生成焓	112
四、水的介电常数及溶解特性	112
第二节 水的净化	113
一、评价水质的工业指标	113
二、水的净化	116
第三节 水的污染	120
一、酸、碱、盐等无机物污染	120
二、重金属污染	121
三、有机物污染	121
四、热污染	122
第四节 工业废水的处理	122
一、物理法	123
二、化学法	123
三、物理化学法	124
四、生物法	124
习题	125
第八章 原子结构与周期系	126
第一节 原子核外电子的运动状态	126

一、核外电子运动的特性	126
二、原子轨道	127
三、电子云	130
四、电子运动状态的完全描述与四个量子数	132
第二节 原子核外电子的分布和周期系	134
一、核外电子的分布	134
二、原子结构和元素周期表	135
第三节 元素基本性质的周期性	137
一、有效核电荷数	137
二、原子半径	138
三、电离能、电子亲合能和电负性	140
第四节 单质的晶体结构及其性质的周期性	142
一、单质的晶体结构	142
二、单质的物理性质	144
三、单质的化学性质	148
习题	148

第九章 化学键与分子结构

第一节 离子化合物的结构	150
一、离子键的形成和特性	150
二、离子的结构	150
三、离子晶体的晶格能	152
第二节 共价分子的结构	153
一、价键理论	153
二、杂化轨道	156
* 三、分子轨道理论	159
第三节 配位键与配位化合物	163
一、配合物的组成与命名	164
二、配合物的主要类型	165
三、配合物的价键理论	167
* 第四节 金属键与能带理论	170
一、改性共价键理论	170
二、能带理论	171
第五节 分子的极性与分子间力	173
一、分子的极性	173
二、分子间力	174
* 第六节 离子的极化	175
一、离子的极化力	176
二、离子的变形性	176
三、离子极化对物质性质的影响	177
习题	177

第十章 工程材料中的重要元素及化合物	179
第一节 过渡元素通论	179
一、单质的物理性质	179
二、单质的化学性质	181
三、过渡元素离子及化合物的颜色	183
四、过渡元素形成配合物的倾向	184
五、过渡元素氧化物	185
第二节 重要金属及合金材料	189
一、合金	189
二、铝及铝合金	190
三、钛及钛合金	191
四、钒及钒的应用	193
五、铜及铜合金	194
六、稀土金属	194
第三节 新型工程材料	195
一、耐磨耐高温材料	195
二、磁性材料	198
三、超导材料	199
四、新型陶瓷材料	199
五、光导纤维与激光材料	201
第四节 合金中常见金属离子的定性分析	203
一、常见的阳离子分组	203
二、合金分析	204
习题	208
第十一章 能源与化学	209
第一节 能源概述	209
第二节 常规能源——煤、石油和天然气	212
一、煤	212
二、石油和天然气	214
第三节 核能、太阳能和地热能	215
一、核能与核反应	216
二、太阳能	218
三、地热能	219
第四节 氢能	219
一、氢的特性和用途	219
二、氢的制取	220
三、氢的贮存	221
第五节 新型化学电源	222
一、高能电池	222

二、长贮存、长寿命电池	223
三、燃料电池	224
习题	224
第十二章 表面化学与表面活性剂	226
第一节 表面吉布斯自由能与表面张力	226
一、表面吉布斯自由能	226
二、表面张力	227
三、影响表面张力的因素	227
第二节 溶液的表面吸附与表面活性剂	228
一、溶液表面的吸附现象	228
二、表面活性剂的分类	229
三、表面活性剂的基本性质	230
第三节 几种重要的表面现象	231
一、润湿	231
二、乳化	233
三、增溶	234
四、起泡	234
五、表面活性剂的亲水性与其性质的关系	235
第四节 固体表面上的吸附	235
一、吸附现象	235
二、物理吸附和化学吸附	236
三、吸附剂的应用	237
第五节 溶胶的稳定性和聚沉	237
一、胶粒的荷电与胶团的结构	237
二、溶胶的聚沉	239
习题	240
第十三章 有机高分子材料	241
第一节 高分子概述	241
一、高分子的基本概念	241
二、大分子链的结构与性能	243
三、聚合物的分类与命名	245
第二节 聚合物的结构与性质	247
一、聚合物的结构	247
二、聚合物的力学状态	249
三、聚合物的化学反应	250
四、聚合物的老化与防老	251
第三节 一些重要的高分子材料	252
一、工程塑料	252
二、橡胶	252

三、合成纤维	253
思考题	259
第十四章 润滑剂和胶粘剂	261
第一节 润滑油的组成	261
一、矿物油	261
二、合成油	262
三、添加剂	266
第二节 润滑油的主要性能和工业质量要求	267
一、润滑性	267
二、流动性、粘度和凝点	267
三、抗氧化安定性、腐蚀性和酸值	268
四、抗泡性和抗乳化性	269
五、润滑油的再生	269
第三节 合成胶粘剂概述	271
一、胶接技术的特点与合成胶粘剂的分类	271
二、合成胶粘剂的组成	272
三、胶接理论基础	274
第四节 几种重要的合成胶粘剂	275
一、环氧树脂胶粘剂	275
二、酚醛树脂胶粘剂	276
三、聚氨酯胶粘剂	277
四、烯炔类胶粘剂	278
五、合成橡胶胶粘剂	279
思考题	280
附录	282
习题答案	293
主要参考文献	297
元素周期表	

第一章 气体、大气污染与防治

一般物质可以有四种不同的聚集状态：气态、液态、固态和等离子态。物质的聚集状态与外界条件(温度、压力等)密切相关，外界条件改变，聚集状态也可能变化。通常所谓气体、液体、固体，是指常压和一般温度下的聚集状态。物质四态中气体性质最简单，可以近似地认为气体物理性质与它的化学组成无关而只决定于状态参量即物质的量、体积、压力、温度等。这四者的关系，可用气体状态方程来表示。

空气是人类和一切生物赖以生存的必要条件。了解大气污染的原因，提出防治措施，是工程技术人员的重要任务之一。

第一节 气体定律

一、理想气体状态方程式

为了使研究的问题理想化，可以把气体分子设想为只有位置而无体积的几何点，相互之间无任何作用力，这种气体称为理想气体。我们所接触的空气或其它一些气体，其分子都有体积，分子之间也存在着相互作用力，这些气体称为真实气体。

▲当真实气体处于压力很小，温度较高的情况下，表现出来的性质很接近于理想气体的性质，这样就可以用描述理想气体的一些定律来处理真实气体。

对于理想气体来说，压力 p 、体积 V 、物质的量 n 和热力学温度 T 之间的关系是

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

此式叫做理想气体状态方程式， R 为摩尔气体常数。

根据国际单位制(SI)规定：压力 p 的单位为 Pa；体积 V 的单位为 m^3 ；物质的量 n 的单位为 mol；热力学温度 T 的单位为 K；摩尔气体常数 R 的单位可以由理想气体状态方程式导出。设理想气体 B，其物质的量 $n_B = 1.000\text{mol}$ ，当 T 为 273.15K ， p 为 $1.01325 \times 10^5\text{Pa}$ 时，气体的体积 V 为 $2.2414 \times 10^{-2}\text{m}^3$ 。将各物理量代入下式

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{n_B T} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{Pa} \times 2.2414 \times 10^{-2} \text{m}^3}{1.000 \text{mol} \times 273.15 \text{K}} \\ &= 8.315 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (读作帕立方米每摩尔)} \end{aligned}$$

因为 $1\text{J} = 1\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ ，故在用于能量方面的计算时

$$R = 8.315 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (焦每摩尔开)}$$

二、道尔顿分压定律

在实际中，常常见到由多种气体构成的混合物，通常把混合气体中的每一种气体称为组分气体。如果组分气体之间不发生化学反应及其它作用，则组分气体各自充满整个容器，并对器

壁施加压力。

※1801年道尔顿(Dalton)指出:混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。组分气体的分压力是指在同一温度下,它单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。这就叫做道尔顿分压定律。

设体积为 V 的容器中,有 a, b, c 三种气体,如果它们都是理想气体,各物质的量分别为 n_a, n_b, n_c , 根据道尔顿分压定律,各组分气体的分压分别为

$$\left. \begin{aligned} p_a &= \frac{n_a RT}{V} \\ p_b &= \frac{n_b RT}{V} \\ p_c &= \frac{n_c RT}{V} \end{aligned} \right\} \quad (1-2)$$

混合气体的总压应为

$$p_{\text{总}} = p_a + p_b + p_c = \frac{n_a RT}{V} + \frac{n_b RT}{V} + \frac{n_c RT}{V} = (n_a + n_b + n_c) \frac{RT}{V}$$

令 $n_a + n_b + n_c = n_{\text{总}}$, 则有

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad (1-3)$$

式(1-3)表明:混合的理想气体与单一的理想气体的状态方程式有相同的形式。

若将式(1-2)除以式(1-3),整理后可得

$$p_a = p_{\text{总}} \frac{n_a}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_a$$

$$p_b = p_{\text{总}} \frac{n_b}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_b$$

$$p_c = p_{\text{总}} \frac{n_c}{n_{\text{总}}} = p_{\text{总}} x_c$$

其中: $x_a = \frac{n_a}{n_{\text{总}}}, x_b = \frac{n_b}{n_{\text{总}}}, x_c = \frac{n_c}{n_{\text{总}}}$ 分别叫做组分气体 a, b, c 的摩尔分数,也叫物质的量分数(无量纲的量),是浓度的一种表示法。写成通式,则有

$$p_i = p_{\text{总}} x_i \quad (1-4)$$

式(1-4)表示:组分气体 i 的分压等于混合气体的总压与组分气体 i 的摩尔分数之积。

相同温度下,若组分气体 i 具有和混合气体相同的压力,此时组分气体 i 单独占有的体积为 V_i , 则

$$V_i = \frac{n_i RT}{p_{\text{总}}}$$

V_i 称为组分气体 i 的分体积。由于混合气体

$$V_{\text{总}} = \frac{n_{\text{总}} RT}{p_{\text{总}}}$$

前式除以后式,得

$$\frac{V_i}{V_{\text{总}}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}}$$

式中 $V_i/V_{\text{总}}$ 叫做组分气体 i 的体积分数,以 φ_i 表示之。因此可将式(1-4)写成

$$p_i = p_{\text{总}} \frac{V_i}{V_{\text{总}}} = p_{\text{总}} \varphi_i \quad (1-5)$$

式(1-5)表示:组分气体*i*的分压等于混合气体总压与组分气体*i*的体积分数之积。

在实际工作中,常采用气体分析法,在101.325kPa下,测量混合气体的总体积和各组份气体的分体积,再根据式(1-5)计算各组份气体的分压力。例如,烟道气样品为100.0cm³,通过KOH溶液吸收后,剩下86.00cm³,则CO₂气体的体积分数

$$\varphi(\text{CO}_2) = (100.0\text{cm}^3 - 86.00\text{cm}^3)/100.0\text{cm}^3 = 0.1400$$

根据式(1-5),CO₂在烟道气中的分压力

$$p(\text{CO}_2) = 101.325\text{kPa} \times 0.1400 = 14.18\text{kPa}$$

三、真实气体状态方程式——范德华方程式

实验证明将理想气体状态方程式应用于真实气体会出现偏差。当温度一定时,某些真实气体在高压下,其可压缩性比理想气体要小,而在低压下,反而比理想气体更容易压缩,这种偏离理想气体的性质,表示真实气体的分子占有体积,分子之间存在着相互作用力。

1873年范德华(Wan der Waals)等考虑到真实气体与理想气体发生偏差的两个因素,提出一个可用于真实气体的方程,称为范德华方程。下面就按照这种考虑,导出该方程。

首先看气体分子体积所造成的影响。设1mol真实气体的体积为*V_m*。由于分子本身具有体积,则分子可以自由活动的空间要减少,减少的数值以*b*表示,即1mol真实气体的分子可以自由活动的空间为(*V_m* - *b*)。

其次考虑气体分子间引力的影响。处于气体内部的分子所受各方面的引力能够互相抵消,但向器壁碰撞而靠近器壁的分子,由于受力不均而产生了一种由其后面的分子把它往里拉的内聚力*p_内*。内聚力一方面同气体内部的分子数目或密度(*ρ_内*)成正比,另一方面又同靠近器壁表面的一层分子数目或密度(*ρ_表*)成正比,即

$$p_{\text{内}} \propto \rho_{\text{内}} \cdot \rho_{\text{表}}$$

因为气体的密度均匀,即 $\rho_{\text{内}} = \rho_{\text{表}} = \rho$

所以

$$p_{\text{内}} \propto \rho^2$$

又因定温下

$$\rho \propto \frac{1}{V_m}$$

所以对1mol气体而言, $p_{\text{内}} \propto \left(\frac{1}{V_m}\right)^2$

或

$$p_{\text{内}} = \frac{a}{V_m^2}$$

式中*a*为常数。内聚力的存在,使得真实气体分子对器壁的碰撞力即压力比无分子间吸引力的理想气体在同样条件下产生的压力要小。设真实气体表现出来的压力为*p*,则分子间力不存在时,气体表现出来的压力就应为 $(p + \frac{a}{V_m^2})$ 。

理想气体状态方程为 $pV_m = RT$ 。因理想气体分子本身没有体积,分子间也没有作用力,所以理想气体的压力即分子间没有相互作用力所具有的压力,体积即分子可以自由活动的空间。若分别以真实气体的 $(p + \frac{a}{V_m^2})$ 及 $(V_m - b)$ 代替理想气体状态方程式中的压力和体积项,就得到范德华方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (1-6)$$

式中*a*、*b*统称范德华常数。表1-1列出了一些气体的*a*和*b*值。从表可以看出,易于液化