

ENGINEERING
CHEMISTRY



工程化学

● 陈林根 编著

浙江人民出版社

内 容 简 介

工程化学以现代化学的基本理论为经，以工程技术中的应用为纬，把这两方面的内容穿插编织在一起。全书的特点是，理论与实际密切结合，突出实际应用，例如对工程技术人员日常工作中所遇到的有关金属材料腐蚀及防腐措施、材料的选用、环境污染及其控制等问题均作了具体讨论；另外介绍了应用广泛的高分子材料、复合材料种类、性质以及对它们的加工、保护和改性。同时应用能量关系阐明化学现象让读者能更深一步地了解化学变化的本质。

本书可作工科大学、业余大学、电大的非化学专业和工矿企业技术人员的教学用书。

工 程 化 学

陈林根 编著

责任编辑 平淳莲

*

浙江大学出版社出版

浙江大学印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

*

开本850×1168毫米 1/32 印张9.25 字数232千

1988年11月第一版 1988年11月第一次印刷

数印1—4500

ISBN 7-308-00156-3

O·031 定价：2.20元

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,不能泛泛地“打化学基础”,当然也不能搞“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。这些问题既是工程技术学科的问题,又是化学学科的问题,它们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,并结合自己多年

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及增添了润滑、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验，效果良好。讲授学时数为42~50学时。

在本教材编著过程中，得到了浙大李博达、沈之荃、李明馨、陈世元教授，俞庆森、刘德秀、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

一九八八年四月

目 录

第一章 物质及其变化	1
§1.1 关于物质的一些基本概念	1
一、物质的层次	1
二、体系和环境	3
三、聚集状态	4
四、相	5
五、液晶	6
六、数量和质量	7
思考和练习	8
§1.2 电子在原子中的运动	9
一、微观粒子的运动特性	9
二、电子运动方程和电子运动状态	11
三、量子数及其物理意义	14
四、原子或离子的电子分布式写法和未成对电子数的确定	16
五、屏蔽效应和有效核电荷	17
六、元素性质的分区概述	18
思考和练习	22
§1.3 分子结构和分子间相互作用	23
一、化学键的类型	23
二、化学键的形成	26
三、杂化轨道和分子的空间构型	30
四、分子间力和氢键	34
思考和练习	36
§1.4 晶体的内部结构	37
一、晶体的基本类型和典型晶体的特性	37
二、过渡型晶体	40

三、混合键型晶体	4 ³
四、判别晶体某些物理特性的一般方法	44
思考和练习	45
§1.5 高分子化合物和非晶态结构	46
一、高分子化合物的合成	46
二、高分子化合物的命名	47
三、高分子链的化学结构和性能	48
四、分子链节的屈挠性	51
五、高分子的化学键、分子间力与内聚能	53
六、非晶体高聚物的物理状态	56
七、高分子化合物的溶解规律	58
思考和练习	60
§1.6 固体、液体、气体和溶液	61
一、固体、液体的表面情况	61
二、流体的润滑作用	63
三、气体定律	64
四、溶液的凝固点、沸点和渗透压	68
思考和练习	71
§1.7 分子、原子的运动和能量	72
一、物质的运动和能量	73
二、体积功和热容量	75
三、键能和化学能	77
思考和练习	78
第二章 化学热力学和动力学基础	80
§2.1 化学能源的利用开发和焓变 ΔH	80
一、化学能源	80
二、热效应	81
三、盖斯定律	82
四、焓变 (ΔH) 概念的引出	83
五、标准生成焓的意义和标准焓变的计算	84

六、恒容过程的热量变化及其测量方法	86
思考和练习	88
§2.2 微观粒子的混乱度和体系的熵	89
一、化学反应中能量变化的进一步分析	89
二、微观粒子的混乱度和状态分布	90
三、物质的熵和标准熵变的计算	92
四、可逆过程和 $T\Delta S$ 的物理意义	93
思考和练习	95
§2.3 化学反应的可能性和自由能变化 ΔG	95
一、自由能变化 ΔG 及其物理意义	96
二、298K时标准自由能变化 ΔG°_{298} 的计算	97
三、任意温度下的标准自由能变化	98
四、任意压力下自由能变化的计算	99
思考和练习	100
§2.4 化学反应中的平衡常数 K	101
一、分压平衡常数和浓度平衡常数	101
二、平衡常数的计算实例	102
三、平衡常数表达式的写法	104
四、平衡常数与温度的关系	105
五、平衡常数所表示的意义和应用	107
思考和练习	110
§2.5 化学反应的速度问题	111
一、关于速度的概念	111
二、反应速度方程式	113
三、阿仑尼乌斯公式	114
四、反应的活化能和活化分子	115
五、增加活化分子的具体措施	117
思考和练习	118
第三章 液相中的非氧化还原反应	121
§3.1 缓冲溶液和pH值	121

一、酸碱概念的扩充	122
二、电离平衡常数	123
三、同离子效应和缓冲溶液	126
四、缓冲溶液pH值的计算实例	128
五、pH值的测定	129
思考和练习	130
§3.2 表面活性剂的性质及其应用	131
一、表面活性剂的分类和基本结构	131
二、表面活性剂的基本性能 and 作用	132
三、洗涤剂的去污垢作用	135
四、表面活性剂的其他应用	136
思考和练习	136
§3.3 难溶电解质的性质和应用	137
一、溶度积	137
二、溶度积和溶解度的关系	139
三、溶度积规则	140
四、溶度积规则应用举例	142
思考和练习	144
§3.4 配位化合物的性质和应用	144
一、配位化合物的组成	145
二、配位键的形成条件	147
三、配位化合物的命名	149
四、配位化合物的离子平衡	150
五、配合平衡的转化	153
六、配位化合物的应用实例	155
思考和练习	156
第四章 电化学原理	158
§4.1 氧化还原反应和原电池反应	158
一、氧化还原反应的能量变化	158
二、原电池的组成和电极反应式	161

三、电极电位	163
四、能斯特方程式	166
五、电极电位的应用	167
思考和练习	169
§4.2 化学电源	171
一、干电池	172
二、蓄电池	172
三、燃料电池	173
思考和练习	175
§4.3 金属腐蚀的产生	175
一、化学腐蚀	175
二、电化学腐蚀及电极极化作用	177
三、析氢腐蚀	178
四、吸氧腐蚀	179
思考和练习	181
§4.4 金属腐蚀的速度	182
一、大气的相对湿度	182
二、空气中的污染物质	183
三、环境的温度	184
四、溶液的状况	185
五、生产过程中带来的影响	186
思考和练习	187
第五章 材料中的化学问题	188
§5.1 金属材料	188
一、合金及其类型	188
二、金属化合物合金	190
三、合金元素对钢的耐蚀性和高温下抗氧化能力的影响	194
四、稀土金属	197
五、钢的化学热处理	198

思考 和 练习·····	201
§5.2 陶瓷 材 料·····	202
一、陶瓷 的 结 构·····	202
二、陶瓷 的 性 能 和 用 途·····	203
三、颜 色 化 学·····	205
思考 和 练习·····	209
§5.3 高 分 子 材 料·····	210
一、各 类 高 分 子 化 合 物 的 性 质 和 用 途·····	210
二、塑 料·····	219
三、胶 粘 剂·····	221
四、橡 胶·····	223
五、合 成 纤 维·····	224
六、涂 料·····	224
思考 和 练习·····	225
§5.4 复 合 材 料·····	227
一、自 然 启 示 下 的 人 类 创 造·····	227
二、金 属 陶 瓷·····	227
三、玻 璃 钢·····	229
四、碳 纤 维 复 合 材 料·····	231
思考 和 练习·····	233
第六章 材 料 的 保 护 和 加 工·····	234
§6.1 高 分 子 材 料 的 老 化 及 其 防 止·····	234
一、老 化 情 况 及 其 机 理·····	234
二、光 稳 定 剂 和 抗 氧 剂·····	238
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·····	241
一、正 确 选 用 材 料·····	242
二、隔 绝 介 质 与 材 料 的 接 触·····	243
三、控 制 环 境 和 改 善 介 质·····	244

四、缓蚀剂法	246
五、阴极保护法	247
思考和练习	248
§6.3 电解加工和塑料电镀	248
一、电镀池的组成和电镀液的选择	248
二、塑料电镀	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	256
思考和练习	257
§6.4 化学铣切	258
一、化学铣切的基本原理和应用	258
二、化学铣切的基本步骤	259
三、几种常用的腐蚀液及其作用	261
四、腐蚀加工技术	264
思考和练习	265
附录	267
附表1 一些物质在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时的摩尔热容	267
附表2 一些物质的标准生成焓标准、标准生成自由能和标准熵的数据	269
附表3 298.2K在水溶液中某些水合物质的标准热力学数据	272
附表4 一些常见弱电解质在水溶液中的电离常数	275
附表5 一些常见物质的溶度积	277
附表6 一些配离子的稳定常数	279
附表7 一些氧化还原电对的标准电极电位	280

第一章 物质及其变化

物质的组成、结构、性质、变化规律和变化过程中的能量关系是化学研究的内容。因此，我们首先讨论一下关于物质分类的一些基本概念；再讨论电子在原子、分子中的运动情况，并进一步讨论固体、液体、气体和溶液的一些性质；最后提出体系的内能，分子和原子的动能、势能、功及热容量等概念，并阐述内能、功和热的转换关系及其具体计算。

§1.1 关于物质的一些基本概念

一、物质的层次

物质是客观存在的东西。广义地说，它包括实物和场，但一般人们所说的物质是指实物。

人类对自己周围物质的认识，正在不断地向宏观和微观两个方面发展、扩大和深化。

……星球，地球上的实物，分子，原子（或离子），质子，中子和电子这样一些物质层次人们已经认识或熟知。星球、地球上的实物等因其大，所以称宏观物质；分子、原子等因其小，所以称微观物质或微粒。宏观方向更深的层次（天体）和微观方向更深层次的粒子（中微子、介子、夸克子等）的研究也正在进行。

物质可分为上述几个层次，而且前面的层次由后面的层次组成。但有时也不那么绝对，例如稀有气体 He、Ne、Ar 等，它们既是原子，又是分子。NaCl 仅在气态时可认为是以简单分子存

在，而晶态时，整个晶体是一个巨大分子，是一种实物。

化学研究的物质常涉及实物、分子、原子、电子这几个层次。原子以一定的结合力（化学键）组成分子或直接组成晶体，分子又以一定的结合力（分子间力或氢键）组成实物。

同种分子或同种原子组成的实物称为纯净物，例如无水酒精、半导体硅、电气工业中的铜都要求是纯净物；但绝对纯净的物质是没有的，即使是最纯的硅，其纯度也只有99.999999%。由多种纯净物混合而成的实物叫混和物，混和物中各纯净物间的比例可以任意改变。工程技术中一般所用的物质要求某一组分占有确定的比例，例如输电线路使用的普通高压陶瓷坯料中，氧化钾和氧化钠的总量应不超过5%（其它95%为二氧化硅等），而且氧化钾和氧化钠之比应不小于3.5。制备组成确定的纯净物价格昂贵，但组成不确定的材料的性能变化范围较大，往往不适用工程技术的特殊要求。

每一种纯净物都有自己的名称，并可用一定化学式来表示。例如水用 H_2O 表示，铁用Fe表示。但必须指出，化学式仅表示物质的组成元素及其组成元素原子数的比例关系。很多情况下，它不是真实的分子式，更不是结构式，例如NaCl，仅表示它由元素Na和Cl按1:1的关系组成。

电子在讨论化学问题时是一个不容忽视的层次。“电子”这个概念最早是由英国科学家斯托尼提出的。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电的单元名称。1897年英国科学家汤姆逊用实验证实了这个假设，发现了电子。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 $1 \times 10^{-15} \text{m}$ ；电子运动产生磁场；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，我们将在下节具体地予以讨论。

二、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，我们把被研究的对象和周围的物质隔离开来，这种被研究的对象称为体系，周围的物质称为环境。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随意的，它可大可小，包括的物质可多可少。例如，欲把两块不同的金属片（如Fe和Ag）与低熔合金经过在充满惰性气体N₂、还原性气体H₂（由NH₃分解）的烧结炉中烧结后，粘结在一起，如图1.1所示。

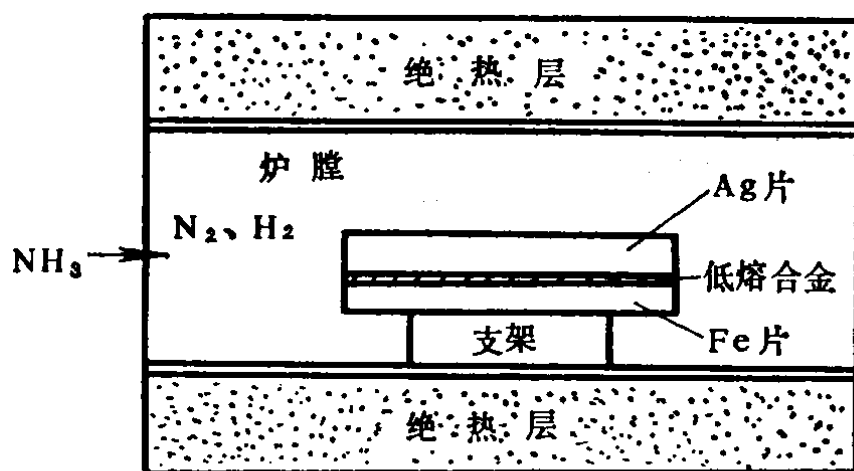


图1.1 烧结炉示意图

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（烧结后的制件）的某些问题，只要把烧结件当作一个体系；如果仅讨论气体介质（N₂，H₂）的获得，则把N₂、H₂和NH₃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。

我们常常把几个具体反应当作一个体系，例如大气中有 O_2 、 H_2O （气）等，它们都可和钢铁发生作用，如果要讨论高温下的化学腐蚀问题，我们就把 O_2 、 H_2O （气）与Fe生成FeO、 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4 的反应和 O_2 、 H_2O （气）与渗碳体 Fe_3C 的反应作为一个体系来研究钢铁与 O_2 、 H_2O （气）的作用；如果要研究钢铁与 H_2O （气）的作用：就可把 H_2O （气）与Fe、 H_2O （气）与 Fe_3C 的几个反应当作一个体系来研究；如果要研究 Fe_3C 与大气的作用，就把 Fe_3C 与 O_2 、 H_2O （气）及 CO_2 等的反应作为一个体系来研究。

一个体系，从物质层次角度上看，它可包括各层次，但讨论时可只涉及一个或两个层次。一般化学反应体系常涉及分子、原子两个层次。

三、聚集状态

聚集是自然界中的一种物理现象，聚体状态是对物质的一种分类，它们决定于分子间（或原子间）的相互作用力。

每一种物质都可有固、液、气三态，但是对于不同的物质，这三种状态出现时的条件各不相同。例如， $1.01325 \times 10^5 Pa$ 压力（即1个大气压）下，常温时水为液态，氧气为气态，铜为固态。当温度降至273.15K以下，水可呈固态，温度继续下降至90.15K以下，氧气也可变成液态；最后温度降至54.75K以下，则氧气呈固态。当温度升至373.15K以上，水也可呈气态，再升至1336.55K以上，铜呈液态，直至2840.15K以上，铜也变为气态。

如果以地球作为体系来说，固、液、气三态是物质基本聚集状态。但若把宇宙作为体系，那么被称为第四种聚集状态的等离子态则是主要的物质存在状态。等离子态是气体在高温或电磁场

的作用下，其组成的原子被电离成带正电的离子和带负电的自由电子所组成的“准中性”的物质状态。一旦降低温度或降低电磁场强度，物质的这种状态就被破坏，电子和正离子又重新结合，释放出巨大能量。这种能量在工程技术上可用来加工、焊接和冶炼金属，例如等离子切割法可以切割用普通氧气切割法难以切割的金属，像不锈钢、镍基合金、铅、铜等；等离子射流喷涂为制取复合材料开辟了广阔途径。我们日常生活中使用的日光灯也与等离子体有关。太阳表面的氢等离子体、地球大气上层的电离层等，都蕴藏着巨大的能量。

四、相

分子（有时直接是原子）在体系中若按作用力的大小可分为三种或四种聚集状态。但还可从粒子分布（分散）是否均匀，即体系各部分的物理性质和化学性质是否相同来分，为此提出了相的概念。分散是和聚集相反的物理现象，相也是物质的一种分类，它决定于分子（或原子）的分散情况。体系中任何分布均匀，即物理性质和化学性质相同的部分称为相。这里要注意“体系各部分”不能理解为“体系各组分”，体系的各部分是指体系空间位置，体系的各组分是指体系的物质组成成分。

相与相之间有明确的界面隔开。例如将铜片和锌片同时插入稀硫酸中组成铜锌原电池，如果不计空气，则原电池为三相（两个电极是两个固相，稀硫酸溶液是一个液相）；如果包括空气，则原电池为四相。

一个相可以由某一纯物质组成，例如纯水由 H_2O 组成，纯氧由 O_2 组成；也可以由几种互不发生反应的物质混合组成，例如 CuSO_4 水溶液由溶剂 H_2O 和溶质 CuSO_4 组成，空气由氧、氮、二氧化碳和水蒸气等组成，工业酒精由乙醇和水等组成。它们混合均匀，所以都只有一相（液相或气相），称为均匀体系。又如，一

个试管中盛有乙醚和水，虽都是液态，但它们属于两个不同的液相，称为非均相或多相体系。所以相的数目与聚集状态的数目也不一定对立。有时，同一种物质的相同聚集状态，在相同的压力、温度条件下，若分成几个彼此互不相连的部分，仍是一相，但有几个相的界面。例如电解氯化钠水溶液，常用两个碳棒作电极，显然这两个碳棒物质组成相同，且均为固态，是一相，但在电解池体系中有两个相界面（每个碳棒和水溶液都构成一个界面）；又如，陶瓷（由纯 NaKSiO_3 组成）在显微镜下可见到许多玻璃态、晶态和气态，我们就说陶瓷有三相。但陶瓷的这三相彼此分成很多部分，因此它有很多相的界面。

五、液晶

聚集状态和相的划分并不那么绝对，液晶态（相）的发现打破了人们关于物质状态和相的常规概念。液晶态（相）是一种中间态（相），它既有液体的流动性，又有类似晶体结构的有序性。这类物质在力学性质上是像水和油那样可以倾流的液体，在光学性质上又是像水晶那样从不同方向看其透光程度不同的晶体，故称为液态晶体，简称液晶。其实，液晶物质广泛存在于我们每一个人的身体内，例如多肽、多核苷酸、蛋白质、脱氧核糖核酸和转移核糖核酸等生物高分子，在水溶液中都是棒状的刚性高分子，它们在稀溶液中的分布是随机的，这样的溶液仅仅是液体，尚无任何液晶性质；但是，当溶液浓度达到某个临界值之后，这些生物高分子就会聚集在一起，形成有序排列的液晶结构。正是这良好的液晶态结构，为我们人类的新陈代谢、生长发育创造了良好的条件。虽然眼睛的视色素就是液晶态结构，但人们直到1888年才第一次认识到它是具有液晶性质的物质。

有较长分子的有机化合物，如甲亚胺类化合物，其通式为 $x-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-y$ ，其中 x 表示烷氧基（ $-\text{OR}$ ）， y 表示