

工业化学

编者 郭守田

沈阳航空工业学院

一九八七年九月

第一章 溶液	2
§ 1-1 稀溶液的通性	2
§ 1-2 多元弱电解质	11
§ 1-3 同离子效应和缓冲溶液	14
§ 1-4 水解常数和盐溶液 的 P^H 值	21
§ 1-5 难溶电解质溶液	26
第二章 电化学	37
§ 2-1 原电池与电极电位	37
§ 2-2 电极电位的应用	50
§ 2-3 电解	60
§ 2-4 电解应用(电镀、电抛光、电解加工、 阳极化)	72
§ 2-5 金属腐蚀及防腐	78
第三章 共价键与晶体结构	87
§ 3-1 共价键(价键理论、杂化 轨道理论)	87
§ 3-2 分子间力与氢键	97
§ 3-3 晶体结构	102
第四章 络合物	111
§ 4-1 络合物的概念	111
§ 4-2 络合物的价键理论和空间 构型	121
§ 4-3 络合物的络合与离解平衡	127
第五章 有机胶粘剂与胶接	133

§ 5-1	概述	133
§ 5-2	典型的胶粘剂	139
§ 5-3	胶接工艺	154
第六章	环境保护	168
§ 6-1	气体污染及治理	169
§ 6-2	水污染及防治	187
§ 6-3	噪声及其控制	199
书末附表		209
附表1	国际原子量表	
附表2	单位换算	
附表3	一些弱电解质的电离常数	
附表4	一些常见物质的溶度积	
附表5	标准电极电位	

说 明

本讲义为院87级所开设的“工业化学”课而编写。本课程既是一门基础课，又要结合机械、航空两系各专业，故节选编写了下面一些主要内容：溶液、电化学、化学键与晶体结构、络合物、胶粘剂与胶接、环境保护等。

由于教学时数太少（只有36学时（包括实验）），故有关化学一些基础理论没有编入。

§ 6—3 噪声及其控制一节与化学无关，讲授时可灵活掌握。

由于编写时间较匆忙，错误定会不少。敬请批评指正。

编 者

1987. 6. 17

第一章 溶液

§ 1-1 稀溶液的通性

由二种或多种组分组成的均匀体系叫做溶液。一般把溶液中占大部分的组分叫溶剂；占小部分的组分叫溶质。最常见的溶剂是水，故平常所说溶液一般指水溶液。

溶液的浓度一般有两种表示方法，一是重量浓度表示法（如重量百分浓度、重量摩尔浓度）；一是体积浓度表示法（如当量浓度、体积摩尔浓度）。两种浓度的换算需以溶液的密度作桥梁。

大部分浓度表示方法中学已学过，这里再补充一种浓度表示方法——重量摩尔浓度。

一、重量摩尔浓度

溶液的浓度用1000克溶剂所溶溶质的摩尔数来表示的叫做重量摩尔浓度，用小写字母 m 表示。该种浓度有不随温度变化的优点。

例1-1：10%的盐酸，密度为 $1.047 \text{克} \cdot \text{毫升}^{-1}$ ，求此盐酸的体积摩尔浓度和重量摩尔浓度。

解：体积摩尔浓度为：

$$\frac{1000 \times 10\% \times 1.047}{36.5} = 2.9 \text{ (M)}$$

重量摩尔浓度：

1000克10%的盐酸含有10克HCl ($\frac{10}{36.5}$ 摩尔)和90克

H_2O ，设1000克水中所溶的HCl的摩尔数为 n ，则

$$90 : 1000 = \frac{10}{36.5} : x$$

$$x = \frac{1000 \times 10}{90 \times 36.5} = 3.04 (m)$$

二、稀溶液的通性

溶解既有物理过程，又有化学过程。所以溶液的性质既不同于溶质，亦不同于溶剂。但由溶剂的性质过渡到溶液的性质，这个变化可分为两类。第一类决定于溶质的本性，例如溶液的颜色、导电性、比重、体积、表面张力等。第二类变化几乎与溶质的本性无关；例如溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降以及溶液的渗透压等，这些性质对稀溶液来说只与溶液中溶质的粒子数有关，故亦称稀溶液的依数性。既然这些性质与溶质本性无关，那么这些性质便是溶液所通有的性质。下面我们就来讨论溶液的这些通性。

1. 溶液的蒸气压下降

如果把一杯液体置于密闭的容器中，在一定温度下当液面蒸发的分子数和由气相回入液体的分子数相等时，该液体就和它的蒸气处于平衡状态。此时蒸气的压力就是该液体在该温度下的饱和蒸气压。简称蒸气压。当难挥发的溶质溶入后，溶剂的一部分表面或多或少地被溶质的粒子所占据，因此在单位时间内从溶液中逸出液面的溶剂分子数比从纯溶剂中逸出的分子数少。因此，在达到平衡时，溶液的蒸气压必然低于纯溶剂的蒸气压。显然，溶液的浓度越大，溶液的蒸气压下降得越多。

某些固态物质，如氯化钙、五氧化二磷等，在空气中易吸收水份而潮解，这就与溶液的蒸气压下降有关。这些固体表面吸水后成为溶

液，它的蒸气压低于空气中水蒸气分压，结果空气中的水蒸气不断地凝结进入溶液，使这些物质继续潮解，正是由于这种性质，这些易潮解物质常用作干燥剂。

1887年拉乌尔 (F. M. Raoult) 根据许多难挥发非电解质溶液所得出的实验结果，发现在一定温度下，稀溶液的蒸气压 (P_1) 等于纯溶剂的蒸气压 (P_1^0) 乘以溶剂在溶液中的摩尔分数，即：

$$P_1 = P_1^0 \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)$$

式中 n_1 和 n_2 分别表示溶液中组分 1 (溶剂) 和组分 2 (溶质) 的摩尔数。

若用 ΔP 代表溶液的蒸气压下降，则

$$\Delta P = P_1^0 - P_1$$

$$= P_1^0 - P_1^0 \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)$$

$$= P_1^0 \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)$$

因此，拉乌尔的结论也可以叙述为：在一定温度下，稀溶液的蒸气压下降 (ΔP) 和溶质的摩尔分数成正比，这一结论称为拉乌尔定律。

2、溶液的沸点上升和凝固点下降

纯水的蒸气压随温度升高而增加见表 1-1。

表 1-1 不同温度时水的蒸气压

温度 (°C)	蒸气压 (毫米汞柱)	温度 (°C)	蒸气压 (毫米汞柱)
0	4.6	40	55.3
5	6.5	50	92.5
10	9.2	60	149.4
15	12.8	70	233.7
20	17.5	80	355.1
24	22.4	90	525.8
28	28.3	100	760.0
30	31.8	110	1074.6
35	42.2	120	1489.1

以不同温度下水的蒸气压数据做图，则可得水的蒸气曲线 aa' (见图 1-1)

蒸气压(毫米汞柱)

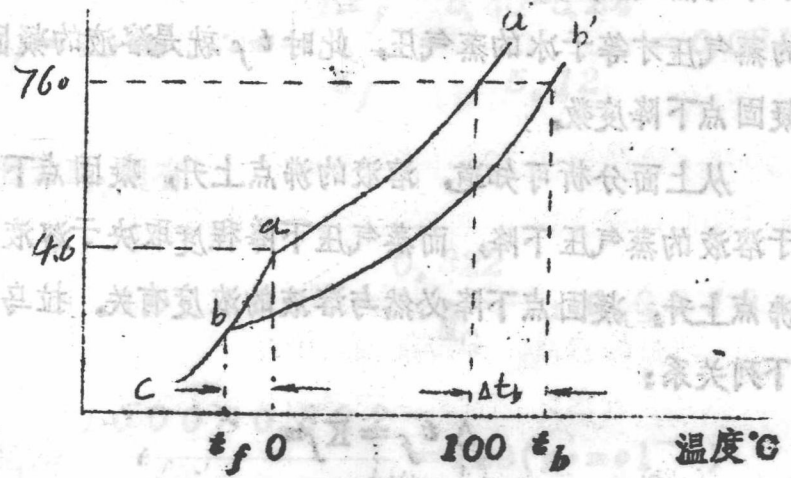


图 1-1 溶液蒸气压下降、凝固点下降、沸点上升

水在沸点(100°C)时其蒸气等于外界压力(760毫米汞柱)如果在水中溶有难挥发物质,则溶液的蒸气压就要下降(见图1-1中bb'线)。溶液在100°C时的蒸气压就低于760毫米汞柱,要使溶液的蒸气压升高到与外界压力(760毫米汞柱)相等,那么就必须要使溶液的温度升高到 t_b , t_b 与100°C之差 Δt_b 称为沸点升高度数。

固体(冰)的蒸气压也随温度升高而增大,表1-2中列出了不同温度下冰的蒸气压。

表1-2 不同温度下冰的蒸气压

温度(°C)	0	-1	-5	-10	-15	-20	-25
蒸气压(毫米汞柱)	460	422	301	195	124	0.776	0.476

以不同温度下冰的蒸气压做图,则可得冰的蒸气压曲线(见图1-1中oo'线),它与纯水的蒸气压曲线oo'交于一点,该点冰的蒸气压与水的蒸气压相等,为4.6毫米汞柱(较精确值为4.58毫米汞柱),该点的温度就是纯水的凝固点,为0°C(严格地说应为0.0099°C)。由图1-1中看出当溶液冷到0°C时其蒸气压低于冰的蒸气压,所以溶液在0°C时不能结冰,只有冷到 t_f 时,溶液的蒸气压才等于冰的蒸气压,此时 t_f 就是溶液的凝固点。 Δt_f 为凝固点下降度数。

从上面分析可知道,溶液的沸点上升,凝固点下降的根本原因在于溶液的蒸气压下降,而蒸气压下降程度取决于溶液的浓度,因此,沸点上升,凝固点下降必然与溶液的浓度有关。拉乌尔用实验确立了下列关系:

$$\Delta t_f = K_f m$$

$$\Delta t_b = K_b m$$

式中 m 为溶液的重量摩尔浓度。

K_b 、 K_f 分别叫做沸点上升常数和凝固点下降常数，它们仅决定于溶剂种类而与溶质本性无关。下表 1—3 列出了几种溶剂的沸点、凝固点、 K_b 和 K_f 的数值，其中水为溶剂时 $K_b = 0.51$ ； $K_f = 1.86$ 。

表 1—3 一些溶剂的 K_b 、 K_f

溶 剂	沸点(°C)	K_b	凝固点(°C)	K_f
醋 酸	118.1	2.93	17	3.9
苯	80.2	2.53	5.4	5.12
氯 仿	61.2	3.03	—	—
水	100.0	0.51	0	1.86

根据拉乌尔定律，常常用凝固点下降来测定溶质的分子量。

例 1—2 纯苯的凝固点为 5.40°C ， 0.322 克萘溶于 80 克苯所配制成溶液的凝固点为 5.24°C ，已知苯的 $K_f = 5.12$ ，求萘的分子量。

解：∵ $\Delta t_f = K_f \cdot m$ ∴ $m = \frac{\Delta t_f}{K_f} = \frac{5.40 - 5.24}{5.12} = 0.0313$

设萘的摩尔质量为 M_G 则有

$$80 : 1000 = \frac{0.322}{M_G} : 0.0313$$

解之得 $M_G = \frac{1000 \times 0.322}{80 \times 0.0313} = 129 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$

固，萘的分子量为 129 (理论值为 128)

如果溶质为电解质，因其电离而产生粒子更多，则蒸气压下降，沸点上升和凝固点下降的数值较同浓度非电解质溶液的数值要大得多。但由于离子间、离子与溶剂间相互作用，其定量关系不完全符合拉乌尔定律。

我们常在冬季看到建筑工人在砂浆中加食盐或氯化钙；汽车驾驶员在水箱中的水里加乙二醇；钢铁零件发兰时发兰槽温度可达 100°C 以上而不沸腾等皆基于稀溶液的通性。

3. 渗透压

溶液还有一种通性，它也只决定溶液的浓度而不取决于溶质本性，这就是渗透压。

一种只能使溶剂分子通过，而溶质分子不能通过的膜称为半透膜。通过半透膜由纯溶剂渗入溶液或由稀溶液中的溶剂渗入浓溶液的扩散现象，称为渗透。图 1-2 可说明渗透现象。

半透膜将水溶液与纯溶剂水隔开，由于渗透作用，可以看到，垂直的细玻璃管中液面逐渐上升，当上升一定高度 h 时，由于这高度 (管内液面和管外液面相差的高度) 所产生的水压恰好能阻止水分子的继续渗透 (h 不再升高)，此时水向内、向外扩散的速度相同而达到渗透平衡。这水压所代表的压力，就称为该溶液的渗透压。

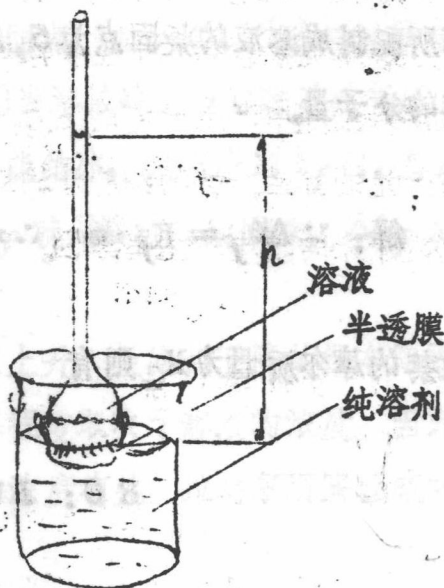


图 1-2 渗透现象图解

范特荷甫 (Van't Hoff) 建立了稀溶液的渗透压与浓度、温度之间的关系, 和气体定律形式一样, 若以 $P_{\text{渗}}$ 表示渗透压, C 表示体积摩尔浓度, T 表示绝对温度, n 表示溶质的摩尔数, V 表示溶液的体积, 则

$$P_{\text{渗}} = CRT$$

或
$$P_{\text{渗}} = \frac{n}{V} RT$$

式中 R 的数值决定于 P 、 V 的单位。

当 P 用大气压 V 用升 则 $R = 0.028$

当 P 用毫米汞柱 V 用毫升 则 $R = 62400$

当 P 用帕斯卡, V 用米³ 则 $R = 8.315$

如果外加在溶液上的压力超过了渗透压, 则反而使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动, 使纯溶剂的体积增加, 这个过程叫反渗透, 反渗透的原理广泛地应用于海水淡化、工业废水处理和溶液的浓缩等方面。

渗透现象也存在于生物体内, 生物细胞膜大都具有半透膜性质, 水渗入细胞中产生一定的压力, 这压力将细胞膜撑紧, 并使生物体具有一定的弹性。植物细胞汁的渗透压可达20大气压, 是水由根部送到数十米的顶端的主要原因。

一、溶液的沸点为什么会上升？凝固点为什么会下降？它们与溶液的浓度有何定量关系？试叙述拉乌尔定律的内容。

二、某稀溶液在 25℃ 时蒸气压为 23.45 毫米汞柱，纯水在此温度的蒸气压为 23.76 毫米汞柱，求溶液的重量摩尔浓度，并应用表 1-3 中水的 K_b 值，预测此溶液的沸点。

三、在含有 1000 克水的溶液中应含有多少克乙二醇 $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ，方可把溶液的凝固点降到 -10°C 。

四、把 1.00 克硫溶于 20.0 克苯中，溶液的凝固点比纯苯低 1.28°C ，求硫的分子量。

除苯由中... 苯的凝固点比纯苯低... 求硫的分子量... 苯的凝固点比纯苯低... 求硫的分子量...



§ 1-2 多元弱电解质溶液

一、元弱电解质的电离平衡中学已学过，现复习归纳如下：

一元弱酸平衡时 $[H^+] = Ca = \sqrt{K_a \cdot c}$

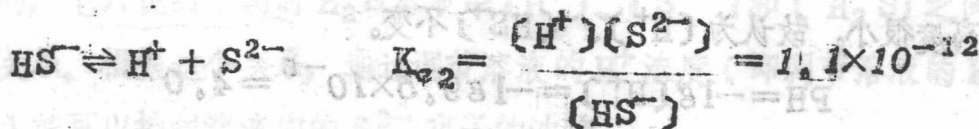
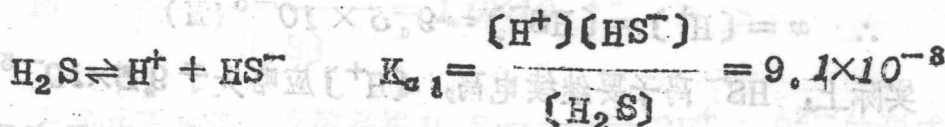
一元弱碱平衡时 $[OH^-] = Ca = \sqrt{K_b \cdot c}$

水的离子积常数 $K_w = [H^+][OH^-]$ 常温下水的离子积常数可以认为是 10^{-14} 。

一些弱电解质的电离平衡常数列于书末附表 3。

下面讨论多元弱电解质的电离平衡：

碳酸、氢硫酸、磷酸等均属多元弱酸，它们都是分级电离的，每一级电离都有一个电离常数。例如氢硫酸的电离：



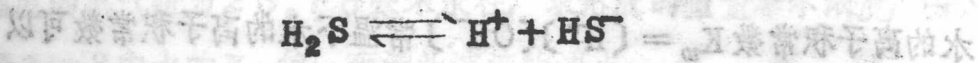
K_{a1} 和 K_{a2} 分别表示 H_2S 的一级和二级电离常数，一般 $K_{a1} \gg K_{a2}$ ，这是因为 HS^- 离子对 H^+ 的引力小于 S^{2-} 离子对 H^+ 离子的引力。还由于一级电离所生成的 H^+ 离子能促使二级电离的平衡强烈地偏向左方。

应当指出，在多元酸的各级电离中，每一级电离都产生 H^+ 离子，而溶液中的 H^+ 离子是分不清来自哪一级电离的，其浓度只能是这几级电离所产生总的 H^+ 离子浓度，故 K_{a1} 和 K_{a2} 关系式里的 $[H^+]$ 相等，并等于 H^+ 离子总的浓度。不要理解为某一级电离所产生的 H^+

离子浓度。在实际计算时总的 H^+ 离子浓度可近似地用一级电离的 H^+ 离子浓度代替。

例 1-3 计算 $18^\circ C$ 时 $0.10M H_2S$ 溶液中 H^+ 、 OH^- 、 HS^- 、 S^{2-} 各离子的浓度和溶液的 PH 值。

解：设 $[HS^-] = x(M)$ ，按一级电离：



$$C_{平}(M) : 0.10 - x \quad x \quad x$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{x^2}{0.10 - x} = 9.1 \times 10^{-8}$$

$$\because K_{a1} \text{ 很小 } \therefore 0.10 - x \approx 0.10 \text{ 则 } x^2 = 9.1 \times 10^{-9}$$

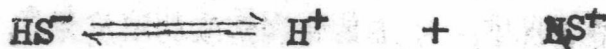
$$\therefore x = [H^+] = [HS^-] = 9.5 \times 10^{-5} (M)$$

实际上， HS^- 离子要继续电离， $[H^+]$ 应略大于 $9.5 \times 10^{-5} M$ 而 $[HS^-]$ 应略小于 $9.5 \times 10^{-5} (M)$ 但由于 K_{a2} 很小， HS^- 离子电离度很小，故认为 $[H^+]$ 、 $[HS^-]$ 不变。

$$PH = -\lg[H^+] = -\lg 9.5 \times 10^{-5} = 4.0$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{9.5 \times 10^{-5}} = 1.1 \times 10^{-10} (M)$$

又据二级电离



$$C_{平}(M) : 9.5 \times 10^{-5} - y \quad 9.5 \times 10^{-5} + y \quad y$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{(9.5 \times 10^{-5} + y)y}{9.5 \times 10^{-5} - y} = 1.1 \times 10^{-12}$$

$\therefore K_{a2}$ 值很小 $\therefore 9.5 \times 10^{-6} \pm y \approx 9.5 \times 10^{-6} \therefore y \approx K_{a2}$

$$[S^{2-}] = y = K_{a2} = 1.1 \times 10^{-12} \text{ (M)}$$

若将 K_{a1} 和 K_{a2} 两个表达式合并, 则得

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$9.1 \times 10^{-8} \times 1.1 \times 10^{-12} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$\text{即 } \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.0 \times 10^{-19}$$

上式并不表示氢硫酸是按 $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ 的形式电离的, 它只说明平衡时 H_2S 溶液中 $[H^+]$ 、 $[S^{2-}]$ 和 $[H_2S]$ 之间的关系。根据这个关系, 通过调节溶液的 H^+ 浓度 (即调节溶液的 P^H 值) 就可以控制溶液中的 S^{2-} 离子的浓度。

$$[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-19} \times \frac{[H_2S]}{[H^+]^2}$$

在一般情况下, H_2S 的饱和溶液的浓度为 0.1 M , 所以在 H_2S 饱和溶液中

$$[S^{2-}] = \frac{1.0 \times 10^{-20}}{[H^+]^2}$$

上式对讨论金属硫化物的沉淀条件很有用途。

§ 1-3 同离子效应和缓冲溶液

一、同离子效应

在下列平衡体系中



加入 NaAC ，由于强电解质 NaAC 电离出的 AC^- 离子，使上平衡向左移动，结果使 HAC 的电离度降低。这种在弱电解质中加入与弱电解质具有相同离子的强电解质时，弱电解质的电离度会降低。的现象叫同离子效应。例如，在 HF 溶液中加入 NaF ，在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中加入 NH_4Cl 等都会产生同离子效应。

下面我们通过计算，看一看同离子效应到底使弱电解质的电离度降低多少？溶液的 P^{H} 值有何变化？

例 1-4 求 0.1 M HAC 溶液的电离度 α 和 P^{H} 值

(已知 $K_{\text{HAC}} = 1.76 \times 10^{-5}$)

解：
$$\alpha = \frac{K_{\text{HAC}}}{c} = \frac{1.76 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.76 \times 10^{-4} = 0.176\%$$

$$[\text{H}^+] = c\alpha = 0.1 \times 1.76 \times 10^{-4} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$\text{P}^{\text{H}} = -\lg 1.76 \times 10^{-5} = 5 - \lg 1.76 = 4.75$$

例 1-5 求含有 HAC 和 NaAC 浓度各为 0.1 M 混合溶液的 P^{H} 值和 HAC 的电离度 α' ($K_{\text{HAC}} = 1.76 \times 10^{-5}$)