

工程化学补天

by zjuatri

高等教育出版社 陈林根主编的工程化学期末复习
适合有高中化学选考基础的同学。

绪论

研究层次

- 分子数量级 $10^{-9}m$
- 胶体 $10^{-9} \sim 10^{-7}m$
- 粗分散系统 $> 10^{-7}m$

热力学系统

1. 开放系统：有物质和能量交换
2. 封闭系统：只有能量交换
3. 孤立系统：无物质和能量交换

相

系统中任何化学组成均匀，物理和化学性质都相同的，且可用机械方法分离出来的部分。相与相之间存在明显的界面。

物质的量

使用物质的量单位 mol 时，要指明物质的基本单元。

例如：

$$c(KMnO_4) = 0.10mol \cdot L^{-1}$$

$$c(\frac{1}{5}KMnO_4) = 0.10mol \cdot L^{-1}$$

两种 $1L$ 溶液中所含 $KMnO_4$ 的物质的量 n 是不同的，前者为 $0.10mol$ ，后者为 $0.02mol$

反应进度

$$\xi = \frac{n_2 - n_1}{\nu}$$

n_2 反应某时刻物质的量 n_1 反应前物质的量

ν 方程式中物质的化学计量数，反应物为负，生成物为正

原子结构

*原子光谱

原子光谱均为不连续光谱，不连续光谱也叫线状或杆状光谱。连续光谱可以简单理解为白光。

电磁波能量

$$\lambda = \frac{c}{\nu}, \Delta\epsilon = h\nu$$

$\Delta\epsilon$: 吸收或释放的能量

h : 普朗克常量

ν : 吸收或释放的电磁波频率

λ : 波长

Bohr模型

- 氢原子中的电子可处于多种稳定的能量状态(称**定态**，其能量不随时间改变)，其定态能量为：

$$E_n = -2.179 \times 10^{-18} J/n^2$$

- $n = 1$ 是氢原子能量最低的状态（称**基态**，其余为**激发态**，每个原子只有一个基态，多个激发态）
- n 值越**大**，表示电子离核越远，**能量越高**。当 $n = \infty$ 时，电子不再受核的吸引，即**电离**。
- 局限性**：并未跳出经典力学范畴，电子在固定轨道上绕核运动的模型不符合微观粒子的运动的**波粒二象性**。

波粒二象性

- 量子化**：原子光谱都是不连续光谱，其能量是不连续的，具有微小而分立的能量单位 $h\nu$ ，称**量子**。
- 统计性**：电子在核外某处出现的概率大小**不随时间而变化**，电子云就是形象地用来描述电子在核外空间出现的概率的一种图示方法。**离核越近，概率密度越大；反之，离核越远，概率密度越小**。综上所述，微观粒子运动的主要特征是具有**波粒二象性**，具体体现在**量子化和统计性**上。

薛定谔方程量子数

主量子数 n

能层	主量子数
K	1
L	2
M	3
N	4

角量子数 l 和磁量子数 m

亚层	角量子数	磁量子数	轨道形状
s	0	0	球形
p	1	0, ±1	哑铃形
d	2	0, ±1, ±2	四个花瓣形, 一个大卡车轮胎形
...
...	l	0, ±1, ..., ± l	...

自旋磁量子数 m_s

只能取 $\pm\frac{1}{2}$, 代表自旋的两种状态。

电子排布原则

能量最低原理

电子在原子轨道上的排布, 必须使整个原子的能量最低。

1. 主量子数 n : 角量子数相同时, n 越大, 原子轨道的能量越高: $1s < 2s < 3s < 4s$
2. 角量子数 l : n 相同时, l 越大, 原子轨道的能量越高, 即: $nf > nd > np > ns$
3. 当相同能量的简并轨道为全充满或半充满的状态时, 能量较低。(Cr和Cu)

泡利不相容原理

同一个原子轨道最多只能容纳两个电子, 且自旋相反。

洪特规则

当电子在等价轨道(能量相同轨道)上分布时, 将尽可能分占等价轨道, 且自旋相同。

外层电子排布式

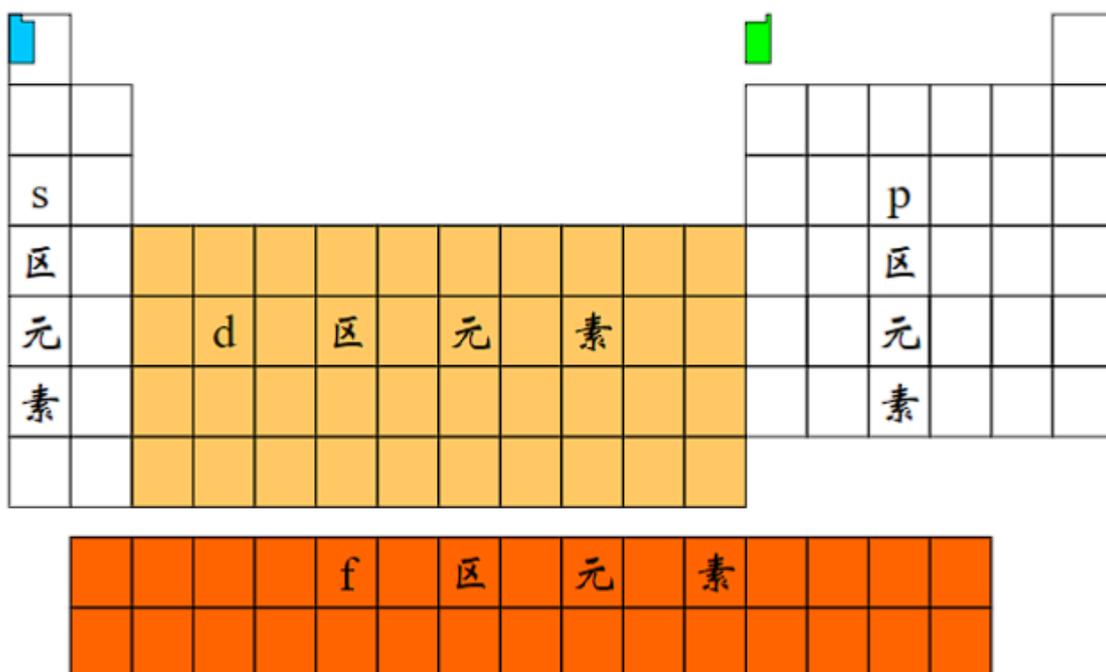
电子排布=组态

元素	外层电子排布式	离子	外层电子排布式
$_{22}Ti$	$3d^2 4s^2$	Ti^{4+}	$3s^2 3p^6$
$_{24}Cr$	$3d^5 4s^1$	Cr^{3+}	$3s^2 3p^6 3d^3$
$_{28}Ni$	$3d^8 4s^2$	Ni^{2+}	$3s^2 3p^6 3d^8$
$_{29}Cu$	$3d^{10} 4s^1$	Cu^{2+}	$3s^2 3p^6 3d^9$

未成对电子数

在原子或它的结合态中，如果有未成对电子，那么它不仅具有较高的化学活性，还一定有磁性。

2.4.3 价电子构型与元素分区



元素周期律

原子半径

- 共价半径：同种元素的两个原子以共价单键连接时核间距离的一半。
- 金属半径：把金属晶体看作由球状的金属原子紧密堆积而成的，即认为相邻两个原子彼此互相接触，它们核间距离的一半即为金属半径
- 范德华半径/接触半径：两个原子之间没有形成化学键而只靠分子间作用力互相聚集在一起时，两原子之间距离的一半。
一般来说，范德华半径 > 金属半径 > 共价半径

电离能和电子亲和能

常用电离能和电子亲和能来衡量元素金属性和非金属性的强弱。

在同一周期内，主族元素从左到右，第一电离能逐步增大，表明金属性逐渐减弱；

副族元素第一电离能变化缓慢，规律性不明显，因此副族元素金属性变换性不大。

电子亲和能一般为负值，稀有气体等少数元素第一电子亲和能为正值。

第一电子亲和能记作 A_1 ，那么 $-A_1$ 值越大，非金属性越强。

电负性

元素的原子在分子中吸引电子能力的相对大小，即对公用电子对的吸引力的相对大小。

- 电离能和电子亲和能用来讨论离子型化合物形成过程中的能量变化
- 电负性概念则用于讨论共价型化合物的性质，例如对共价键极性的讨论

氧化值

同周期主族元素从左到右最高氧化值逐渐升高，并等于元素的最外层电子数，即族序数。
d区副族元素最高氧化值一般也等于族序数。

副族元素和p区元素一样，其主要特征是大多有可变氧化值。

屏蔽效应

$$Z' = Z - \sigma$$

- Z' : 有效核电荷
- Z : 核电荷
- σ : 屏蔽常数

屏蔽常数由以下几个部分组成:

1. 轨道分组: (1s),(2s2p),(3s3p),(3d),(4s4p),(4d),(4f),(5s5p)...位于被屏蔽电子右边各组对屏蔽电子的屏蔽常数 $\sigma=0$, 即近似看作对该电子无屏蔽作用;
2. 按上面分组, 同组电子间 $\sigma=0.35$ (1s组 $\sigma=0.3$);
3. 对(ns)(np)组的电子, (n-1)层的电子对其的屏蔽常数 $\sigma=0.85$, (n-2)电子层及更内层对其的屏蔽常数 $\sigma=1.00$;
4. 对nd或nf组的电子, 左边各组电子对其的屏蔽常数 $\sigma=1.00$;
如计算Fe核作用在最外层电子的有效核电荷

$$Z' = 26 - (10 \times 1.00 - 14 \times 0.85 - 1 \times 0.35) = 3.75$$

化学键和晶体

晶体

固体中的原子及其结合态单元在空间中的排布, 如果长程短程均有序便称为晶体, 长程无序, 短程有序称为非晶体。

晶格或点阵

结点按一定规则排列所组成的几何图形

晶胞

晶体三维点阵中存在一个能够完全代表晶格特征的最小单元

单晶体和多晶体

单晶体即一个空间点阵图形贯穿整个晶体的晶体, 如金刚石、单晶硅、锗、氯化钠等

离子键

判断: 一般认为相邻两原子电负性之差大于1.7的为离子键 本质: 正负离子间的静电引力
性质:

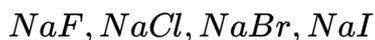
1. 一般来说离子间作用力随离子电荷增加而增大，随离子半径的增大而减小。其中电荷数起主要作用，在电荷数相同的条件下参考半径大小。
2. 离子键的强度越大，相应晶体的熔点、沸点越高，机械强度也越大。
3. 离子键没有方向性和饱和性。
4. 对于同一元素的卤化物、氧化物来说，高价态的倾向于形成共价键为主的分子晶体，熔沸点较低；低价态的倾向于存在离子键为主的离子晶体，熔沸点较高。正离子价态越高，吸引负离子的电子云的能力越强；负离子半径越大，其电子云越容易被正离子吸引。结果减弱了正负离子间作用力。因此有熔点 $FeCl_2 > FeCl_3$, $CuCl > CuCl_2$

离子极化作用

1. 正离子的极化能力：极化能力随电荷数增大和半径的减小而增大
2. 负离子的变形性：变形性随电荷数和半径的增大而增大
3. 附加极化作用： Ag^+ 等18、18+2电子构型离子，不但有较强的极化能力，且本身受负离子的极化也有较大的变形性，由此产生额外极化作用。
4. 示例：



从左到右，阳离子电荷量增大、半径减小，阳离子极化能力增大；阴离子均为 Cl^- ，变形性不变，氯化物的极化作用增大，共价成分增大，熔、沸点减小。



从左到右，阴离子半径增大，阴离子变形性增大；阳离子均为 Na^+ ，极化能力不变，卤化钠的极化作用增大，共价成分增大，熔、沸点减小。

应用

红外光谱仪棱镜：氯化钠、溴化钾

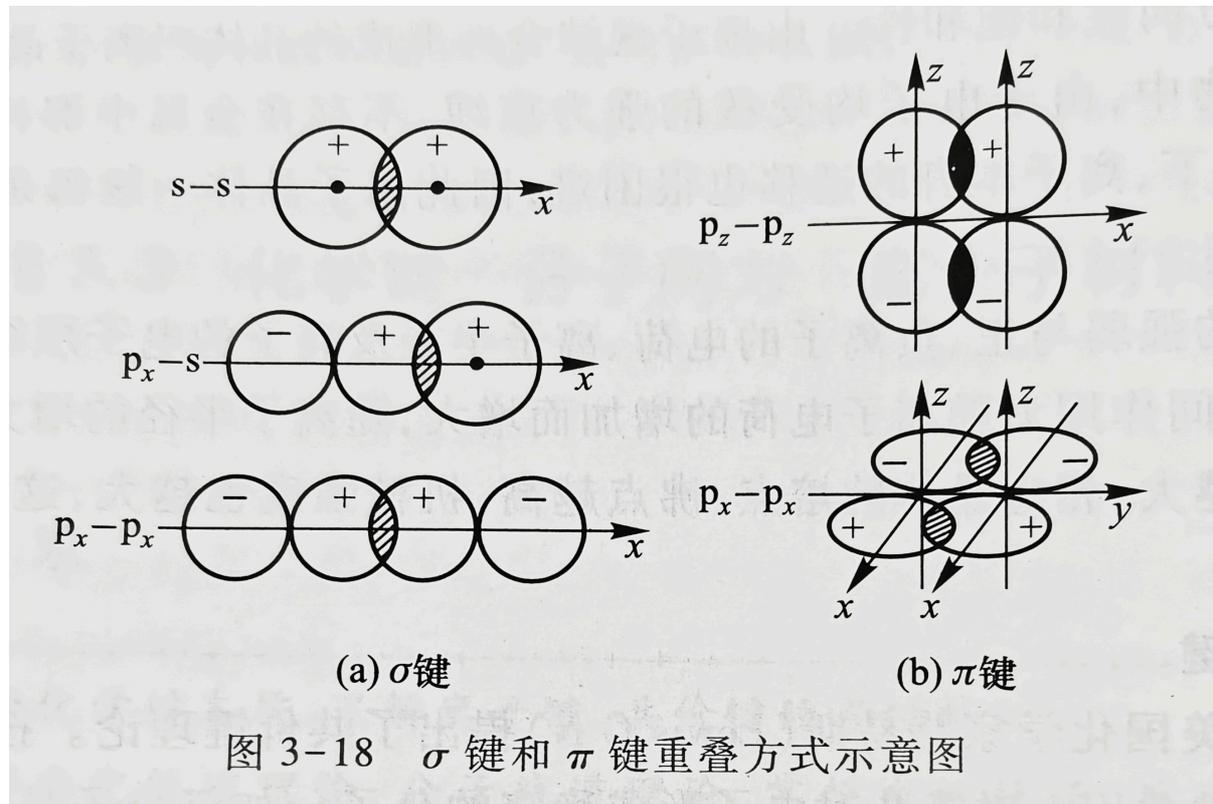
耐火材料：氧化镁

建筑材料：碳酸钙

盐浴剂：氯化钠，氯化钾，氯化钡（这些氯化物的熔融态常被用作高温时的加热介质，它们稳定性好不易受热分解。）

共价键

定义：共用电子对形成的化学键。



电子配对理论

如果原子在未化合之前含有未成对电子且自旋方向相反，则可以两两偶合成电子对，每一对电子的偶合形成一个共价键。

1. 共价键结合力大小决定于**原子轨道重叠程度**。重叠程度越大共价键越强。
2. **饱和性**：共价键数目受到未成对电子数的限制
3. **方向性**：相邻原子总是沿着一定方向成键以便满足最大重叠。

杂化轨道理论

如果组合后的一组轨道能量相等，空间分布对称，则称为等性杂化。配位键中，中心原子以空轨道接受配体提供的孤对电子，也是等性杂化。

其他略。

分子轨道理论

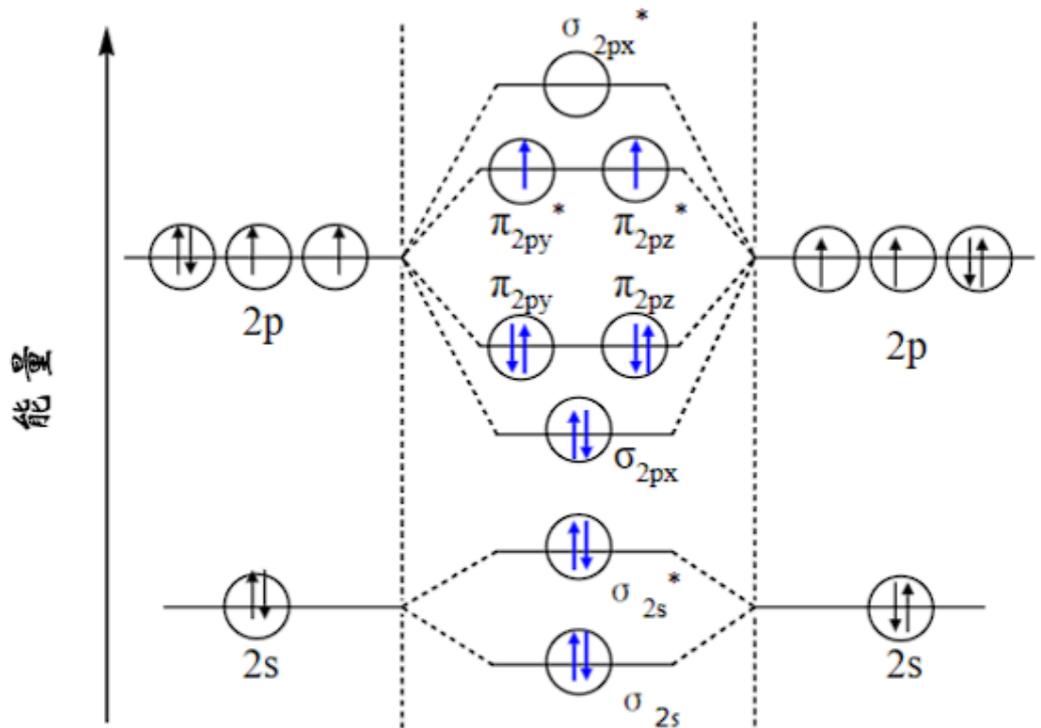
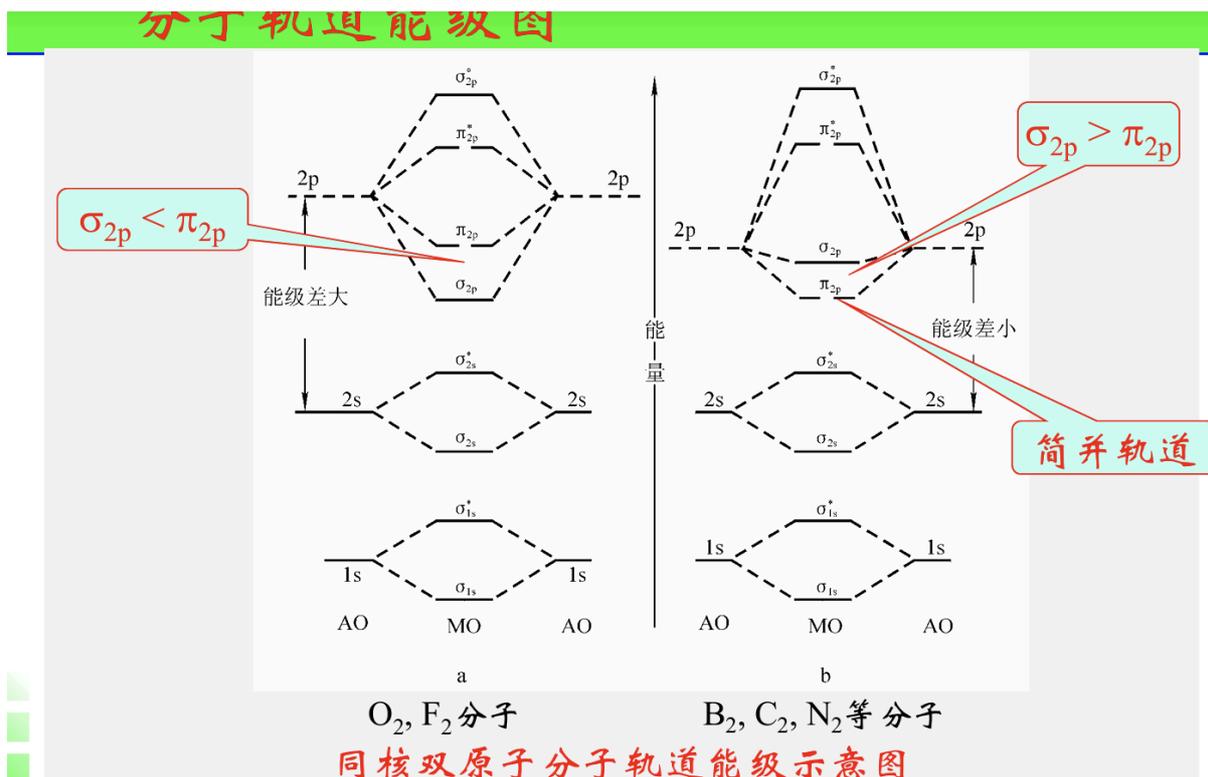


图3-21 O₂ 分子的分子轨道示意图和电子排布情况



金属键和金属晶体

金属键没有方向性和饱和性。

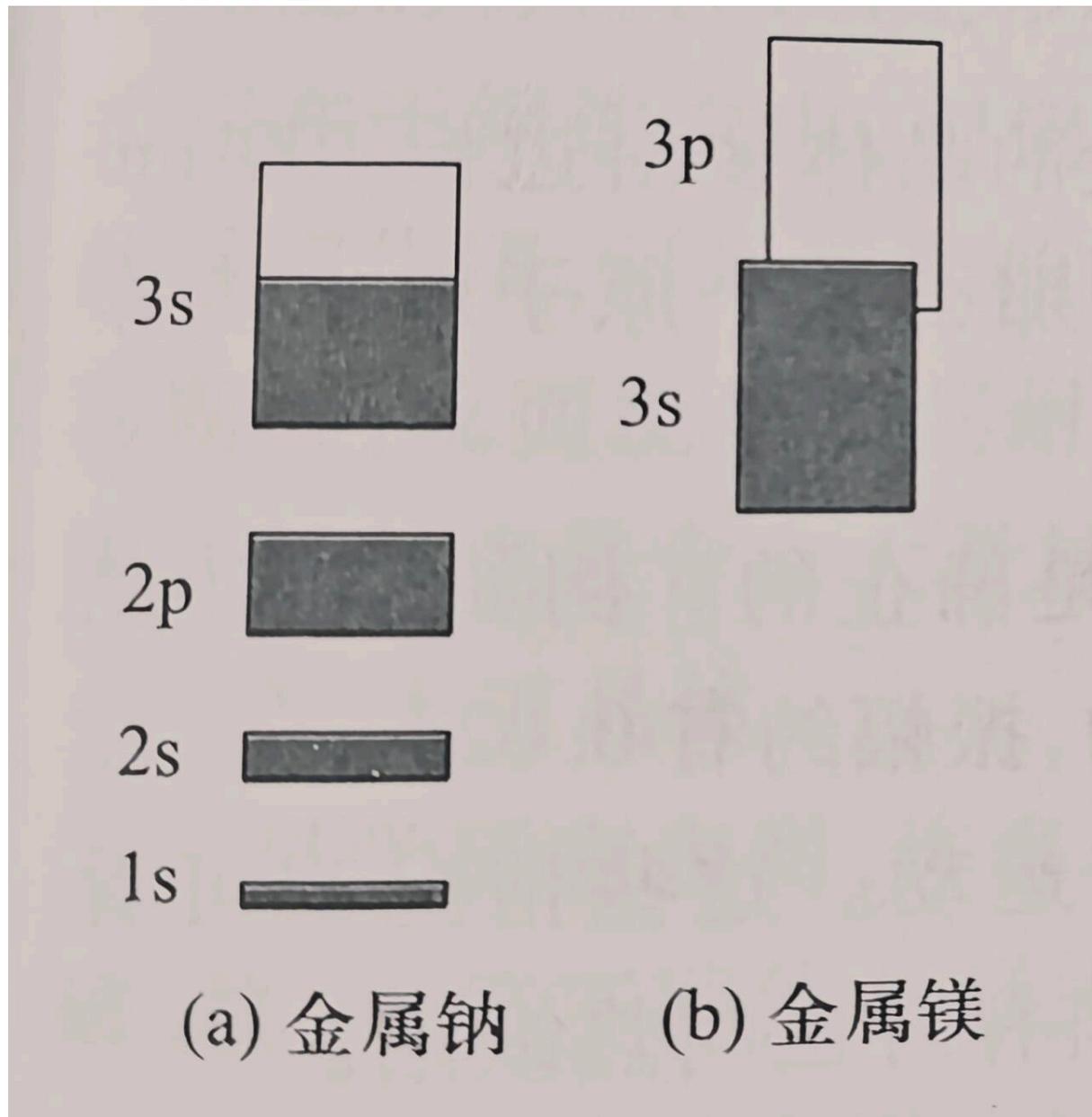
固体能带理论

众多原子的原子轨道叠加形成结合态轨道时，将形成众多的成键轨道和反键轨道及电子不能出现的禁区。这些轨道和禁区的能级间距都极小，故而几乎是连续的能带。

价带：价电子（成键的、外层的）所在的满带 满带：被电子填满的能带

导带：自由电子的能量范围，由许多连续能级组成。导电主力军。

禁带：不能出现电子的能量区域



原子轨道重叠的程度越大，所形成的能带就越宽，甚至造成能带间发生重叠。

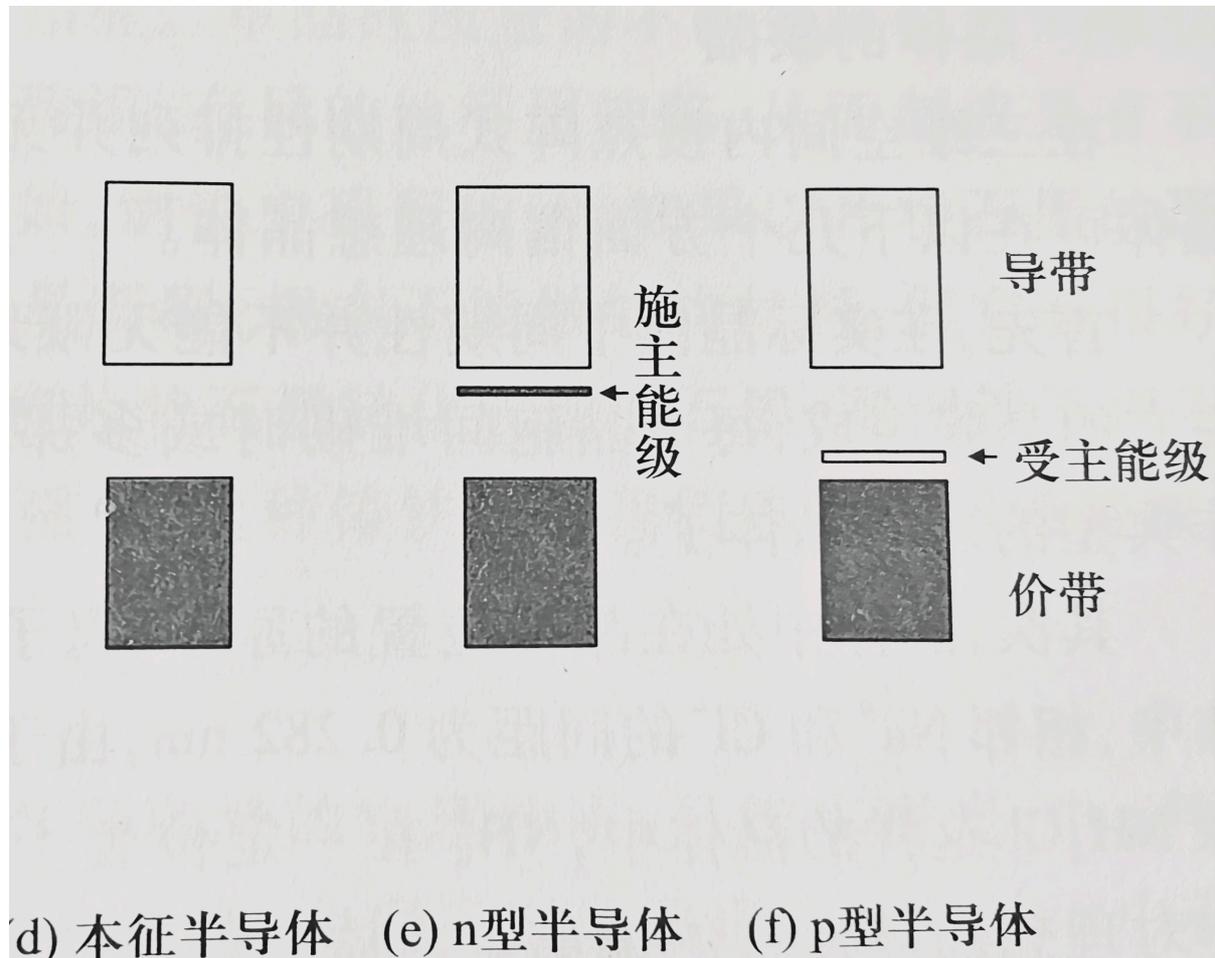
金属钠中，充满电子的那部分3s能带被称为价带，只要轻微的扰动价带中的电子就能进入空着的那部分3s能带（导带）

金属镁中3s和3p能带发生重叠，充满电子的3s能带（价带）中的电子可以自由地向3p能带（导带）上迁移。

因此金属钠、镁都是电的良导体。

总之，金属的一些物理性质均能用能带理论给予较好解释。

相反，绝缘体中禁带较宽，电子难以跨越。



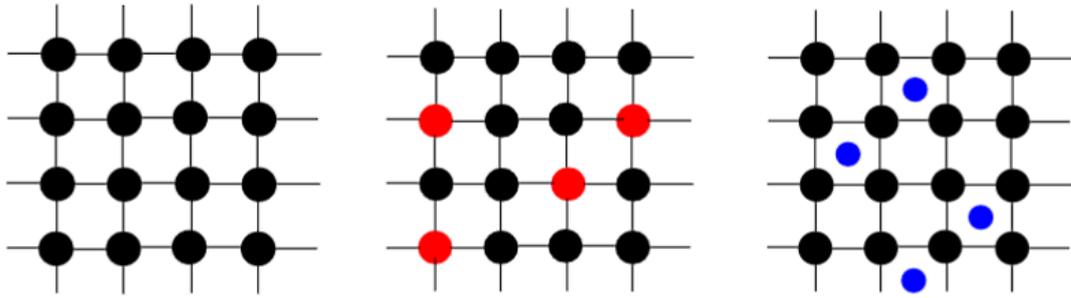
1. 由于电子的热运动，使得价带中极少数能量极高的电子能越过禁带进入导带中，从而表现出有限的导电能力，这种半导体就叫**本征半导体**
2. n型半导体：掺入富电子杂质如磷、砷，在禁带范围内形成局部能级（其中含有电子），离导带底部很近，其中的电子可以很容易地激发至导带中，这种能级叫**施主能级**。
3. p型半导体：掺入缺电子杂质如硼、镓等，在禁带范围内形成能级（其中没有电子），离价带顶部很近，价带的电子很容易迁入，这种能级叫**受主能级**。

金属材料

金属固溶体

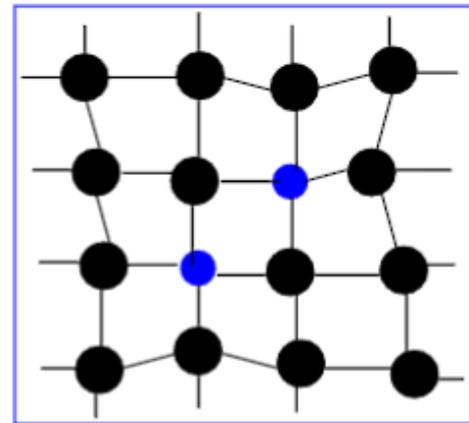
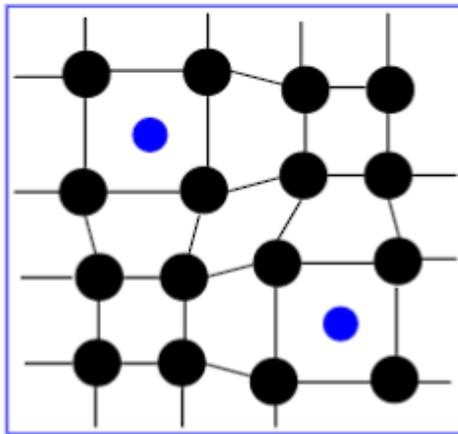
在液态时是均匀的液相，凝固也保持均匀性。当溶质元素与溶剂元素在原子半径、电负性以及晶格类型等方面都相近时易形成**置换固溶体**。

当溶质原子半径较小时，则容易形成**间隙固溶体**。



(a) 纯金属的晶格 (b) 取代固溶体的晶格 (c) 间隙固溶体的晶格

当溶剂元素溶入溶质元素后，能使原来的晶格发生畸变，它们将阻碍外力对材料引起的形变，因而使固溶体的强度提高，同时其延展性和导电性将会下降。固溶体的这种现象称为固溶强化。



● 溶剂原子

● 溶质原子

金属间化合物

硼化物、碳化物和氮化物具有某些独特的性能，如高强度、高熔点、高稳定性等。

一般来说d电子数越少，则金属元素与硼、碳、氮结合强度就越大，稳定性、硬度、熔点也越大。

应用：红硬性，掺入碳后高温下仍能保持硬度。

分子间作用力

氢键

氢键具有方向性和饱和性。

分子间氢键

相当于形成大分子，使分子间结合力增强，使化合物的熔点、沸点、熔化热、汽化热、粘度等增大，蒸汽压则减小。例如 HF 的熔、沸点比 HCl 高， H_2O 的熔、沸点比 H_2S 高，分子间氢键还是分子缔合的主要原因。

分子内氢键

使分子内部结合更紧密，分子变形性下降，分子间作用力下降，一般使化合物的熔点、沸点、熔化热、汽化热、升华热等减小。

溶液中的氢键

- 溶质与溶剂形成H键：溶解度上升
- 溶质形成分子间氢键：形成大分子，极性溶剂中溶解度下降，非极性溶剂中溶解度上升
- 溶质形成分子内氢键：分子紧缩变小，极性下降，因此极性溶剂中溶解度下降，非极性溶剂中溶解度上升
- 液体分子形成氢键：分子缔合，密度变大。

范德华力

色散力

分子间普遍存在的作用力，大部分分子中分子间作用力以色散力为主。
色散力随相对分子质量增大而增大。

诱导力

极性分子和非极性分子之间、极性分子和极性分子之间存在诱导力。

取向力

极性分子之间的力。

配合物

中心离子用能量相近的空轨道杂化，以杂化的空轨道与配体形成配位键。配位离子的空间结构、配位数、稳定性等，主要决定于杂化轨道的数目和杂化类型。

*整个内界部分若带有电荷则称为配离子。

酸碱电子理论

- Lewis酸：电子对接受体
- Lewis碱：电子对给予体

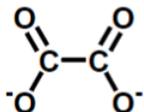
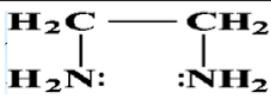
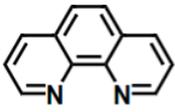
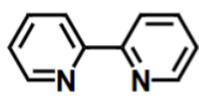
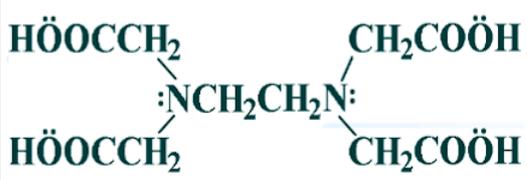
单齿配体

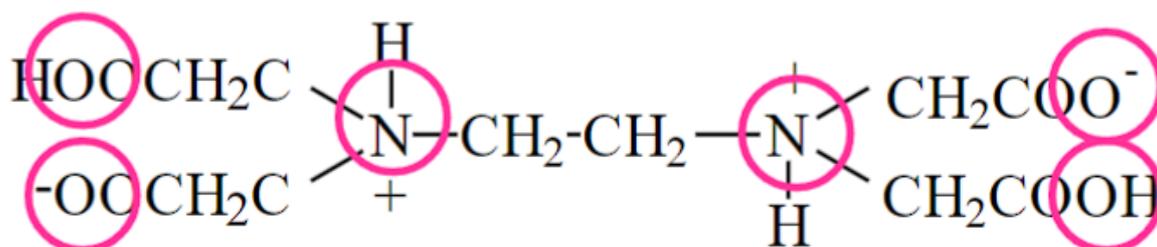
中性分子 配体	H_2O 水	NH_3 氨	CO 羰基	CH_3NH_2 甲胺
配位原子	O	N	C	N

阴离子 配体	F^- 氟	Cl^- 氯	Br^- 溴	I^- 碘	OH^- 羟基	CN^- 氰	NO_2^- 硝基
配位原子	F	Cl	Br	I	O	C	N

阴离子 配体	ONO^- 亚硝酸根	SCN^- 硫氰酸根	NCS^- 异硫氰酸根
配位原子	O	S	N

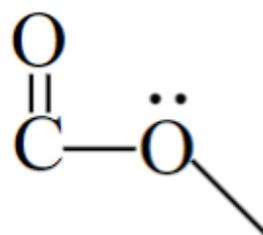
多齿配体

分子式	名称	缩写符号
	草酸根	(OX)
	乙二胺	(en)
	邻菲罗啉	(o-phen)
	联吡啶	(bpy)
	乙二胺四乙酸	(H ₄ edta) (Y ⁴⁻)



2个氮配位原子

4个羧氧配位原子



螯合物

多齿配体（螯合剂）与中心原子形成具有环状结构的配合物称为螯合物。螯合比：螯合物中，中心原子与螯合剂数目之比。

螯合效应

由于螯合效应，螯合物的稳定性很强。

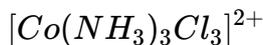
无环的 $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ 稳定性小于 $[Ni(en)_3]^{2+}$ ；

多齿配体的条件

多基配体中两个或两个以上能给出孤电子对的原子应间隔两个或三个其它原子。因为这样才有可能形成稳定的五原子环或六原子环。

例如联氨分子H₂N—NH₂，虽然有两个配位氮原子，但中间没有间隔其他原子，它与金属离子配位后只能形成一个三原子环，**环的张力很大故不能形成螯合物。**

配位数



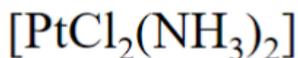
Co³⁺ 配位数为6

中心离子电荷	+1	+2	+3	+4
常见配位数	2	4 (或6)	6 (或4)	6 (或8)

配位化合物的命名

1. 先命名阴离子，后命名阳离子。如果是简单阴离子，命名“某化某”，如果是复杂阴离子，命名“某酸某”。
2. 在内界中，先命名配体，再命名配位中心，两者用“合”连接
3. 配体中先命名负离子再命名中性分子
4. 负离子命名顺序是先简单离子，再复杂离子，最后是有有机酸根离子。氢氧根称羟基，亚硝酸根称硝基。中性分子的命名次序也是先简单、常见再复杂，先无机后有机。
5. 每种配体前用数字一、二、三等表示配位数目，并以中心点“·”把不同配体分开。
6. 当中心离子可变价时，在其后加括号，用罗马数字I,II,...表明中心离子化合价。

H ₂ [Zn(OH) ₂ Cl ₂]	二氯二羟合锌(II)酸
Na ₂ [MgY]	乙二胺四乙酸合镁(II)酸钠
K ₄ [PtCl ₆]	六氯合铂(II)酸钾
K ₂ [HgI ₄]	四碘合汞(II)酸钾
[Co(NH ₃) ₃ (H ₂ O)Cl ₂]Cl	氯化二氯·一水·三氨合钴(III)
[Cu(NH ₃) ₂ (CH ₃ COO)]Cl	氯化乙酸根·二氨合铜(II)
[Cu(en) ₂]SO ₄	硫酸二乙二胺合铜(II)



二氯·二氨合铂(II)



四羰基合镍

配体名称

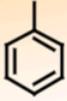
—ONO	亚硝酸根	—NO ₂	硝基
—SCN	硫氰酸根	—NCS	异硫氰酸根
—CO	羰基	—OH	羟基

常见高分子化合物及其单体

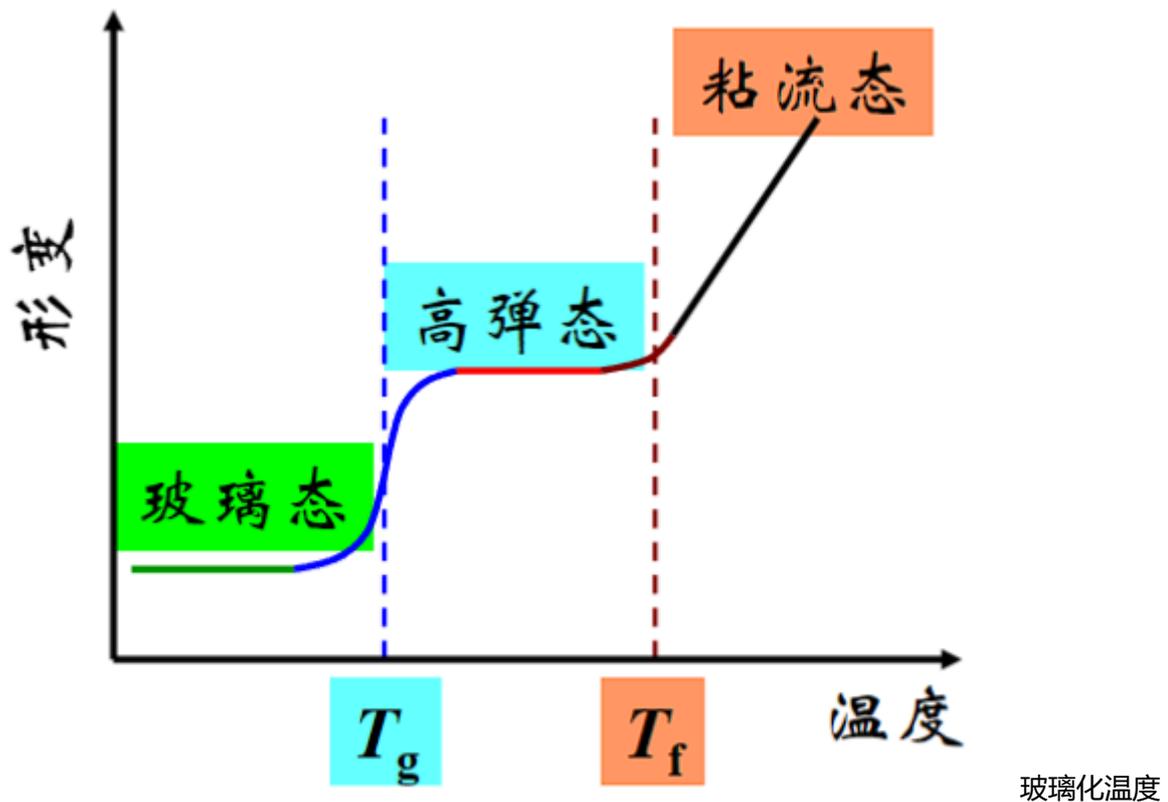
名称	化学式	单体	重复单元
聚乙烯	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
聚丙烯	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	
聚氯乙烯	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	$\text{ClCH}=\text{CH}_2$	
聚苯乙烯	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
聚四氟乙烯	$\left[\text{CF}_2-\text{CF}_2 \right]_n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	
聚异戊二烯	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	

名称	化学式	单体
聚酰胺	$\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
	$\left[\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO} \right]_n$	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O}$
聚甲基丙烯酸甲酯	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOCH}_3$
聚环氧乙烷	$\left[\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
聚丙烯腈	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$

名称	化学式	单体
聚丙烯酰胺	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}}{\text{CH}_2} \right]_n$	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH}_2$
聚对苯二甲酸 乙二(醇)酯	$\left[\text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$	$\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$
酚醛树脂	$\left[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) - \text{CH}_2 \right]_n$	$\text{HCHO}, \quad \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
聚二甲基 硅氧烷	$\left[\text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	$\text{OH} - \text{Si} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

名称	ABS
化学式	$\left[\underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]_x - \left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_y - \left[\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]_z$
单体	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}, \quad \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2,$ $\text{CH} = \text{CH}_2$ 

各种状态



T_g : 玻璃态向高弹态转变的温度

黏流化温度 T_f : 高弹态向粘流态转变的温度

分解温度 T_D : 成型加工的上限温度。

各个参数的应用

1. 把 T_g 大于室温的高分子化合物称为塑料，小于室温的称为橡胶。
2. 塑料要求保持固定形状所以 T_g 越高越好，橡胶要求高度弹性所以 T_g 越低越好。可以采取改变聚合条件、加入增塑剂或用定向聚合等方式改变 T_g 。例如普通聚苯乙烯的 T_g 为 80°C 而定向聚苯乙烯由于分子排列整齐，其 T_g 可达 240°C
3. 黏流化温度 T_f 是高分子化合物成型加工的下限温度，分解温度 T_d 是高分子化合物成型加工的上限温度。
4. 对高分子材料的加工来说 T_f 越低越好，对耐热性来说 T_f 越高越好。
5. T_g 和 T_f 差值越大，应用温度范围越宽，橡胶的耐热、耐寒性也越好。

常见高分子化合物的名称

高分子材料	化学名称	习惯名称或商品名称	英文名称	英文缩写
塑料	聚乙烯 聚丙烯 聚氯乙烯 聚苯乙烯 丙烯腈—丁二烯— 苯乙烯共聚物	聚乙烯, 乙纶 聚丙烯, 丙纶 聚氯乙烯, 氯纶 聚苯乙烯 腈丁苯共聚物	Polyethylene Polypropylene Poly (vinyl chloride) Polystyrene Acrylonitrile-butadiene- styrene copolymer	PE PP PVC PS ABS
纤维	聚对苯二甲酸乙二(醇)酯 聚己二酰己二胺 聚丙烯腈 聚乙烯醇缩乙醛	涤纶, 的确良 锦纶—66 或尼龙—66 腈纶 维纶	Poly (ethylene terephthalate) Poly (hexamethylene adipamide), Polyacrylonitrile Poly (vinyl acetal)	PETP PA PAN PVA
橡胶	丁二烯—苯乙烯共聚物 顺聚丁二烯 顺聚异戊二烯 乙烯—丙烯共聚物	丁苯橡胶 顺丁橡胶 异戊橡胶 乙丙橡胶	Butadiene-styrene rubber <i>cis</i> -1,4-Polybutadiene rubber <i>cis</i> -1,4-Polyisoprene rubber Ethylene-propylene rubber	SBR BR IR EPR

胶体

胶体体系是一种分散系。分散系由分散相和分散介质两部分组成。被分散的物质称为分散相，容纳分散相的物质称为分散介质。

分散相直径在1~100 nm范围内称为胶体分散体系。

生活中的胶体

云雾气溶胶、细胞液、血液、淋巴液

血液的凝固、血球的沉降、水肿的产生、结石的形成；铁铝锰等胶体沉积矿床之中；水泥。

双电层结构

稀 $AgNO_3$ 溶液与过量的稀 KI 溶液反应制备 AgI 胶体，过量的 KI 起稳定剂的作用。

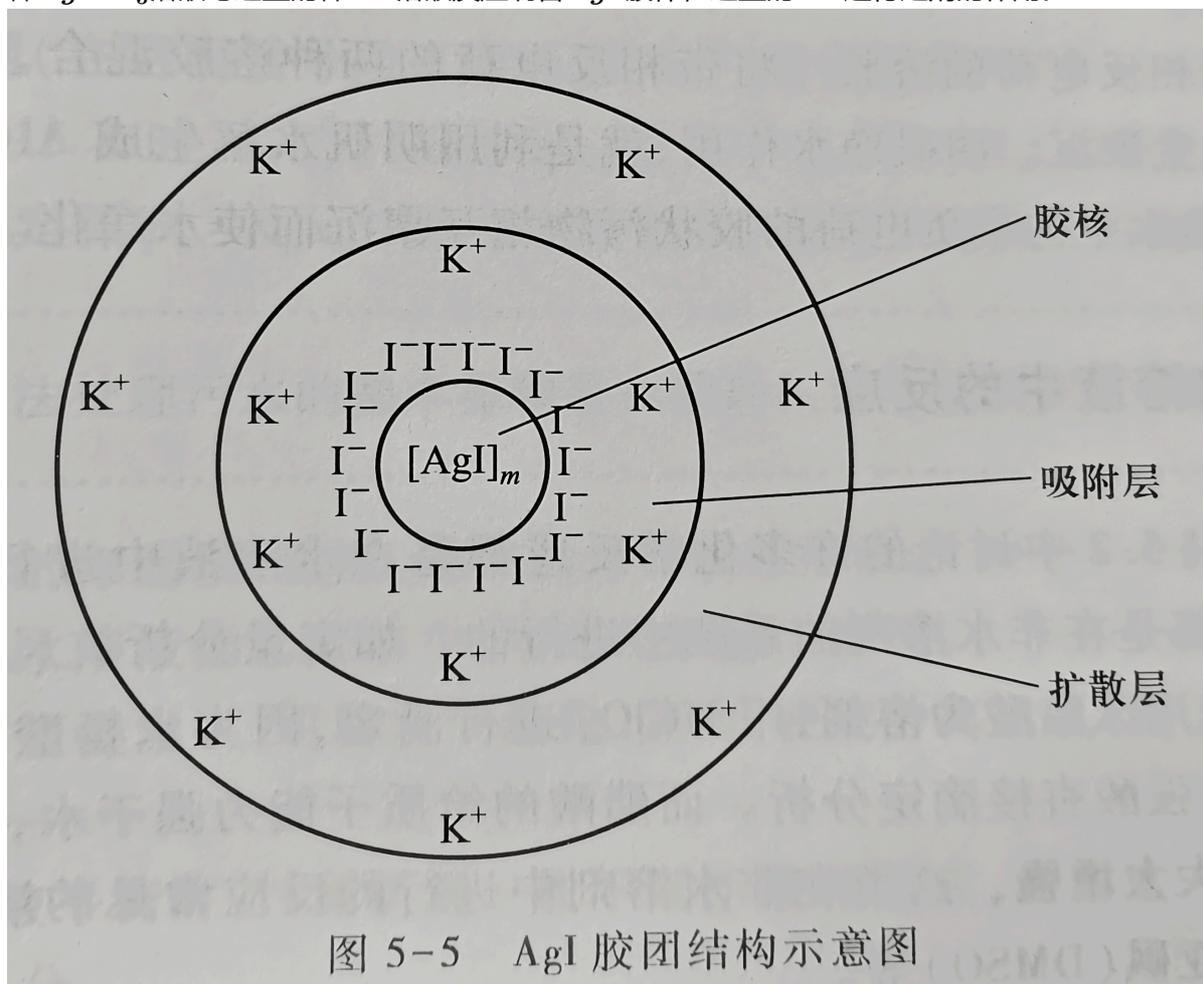
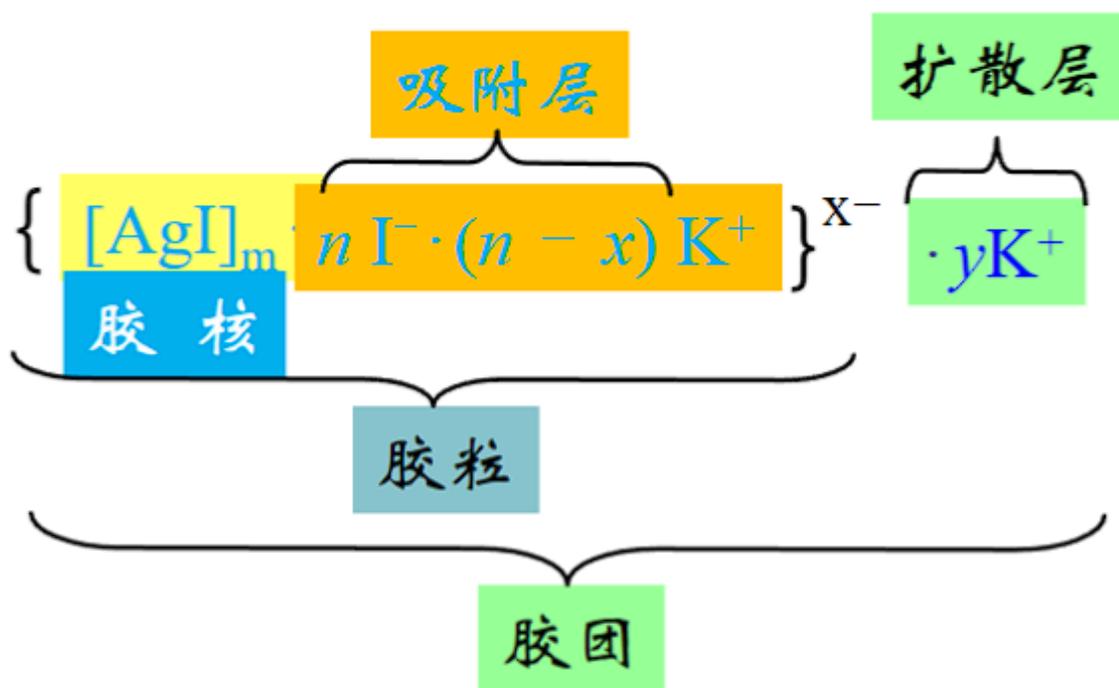
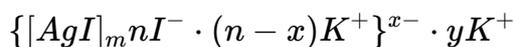


图 5-5 AgI 胶团结构示意图

通常 $m \approx 10^3$
胶团的结构表达式



吸附层和扩散层构成双电层。

溶胶

分散介质为液态，分散相为固、气或与分散介质互不溶（溶解度很小）的液态物质，则此类胶体系统成为液溶胶，简称溶胶。

溶胶是多相、高分散体系，具有很大的表面能，因此**具有自发聚集成较大颗粒的趋势，是热力学不稳定体系。**

溶胶相对稳定的主要原因是布朗运动、胶粒带电及溶剂化作用。溶胶颗粒小，分散程度大，布朗运动剧烈，可以克服重力作用而不易沉降。带有相同种类电荷的胶粒之间，存在静电斥力，这种斥力阻止了胶粒的聚结。因此溶胶又是**动力学稳定体系**。在胶团的双电层结构中，离子都是水化离子，胶粒在这种水化层的保护下难以碰撞而聚沉。

溶胶聚沉

1. 加电解质 反离子进入吸附层 水化层和扩散层变薄，但是加过量后吸附层大量吸附反离子使胶粒又带电
2. 加热 不利于胶核吸附离子，不利于形成水化层
3. 加带相反电荷的溶胶 电荷中和。明矾净水就是利用明矾水解生成带正电 $Al(OH)_3$ 带正电溶胶与水中带负电荷的胶体污物聚沉。

14.7 在两个充有 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液的容器之间放一个 AgCl 晶体组成的多孔塞，其细孔道中也充满了 KCl 溶液。在多孔塞两侧放两个接直流电源的电极。问通电时，溶液将向哪一极方向移动？若改用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KCl 溶液，在相同外加电场中，溶液流动速度是变快还是变慢？若用 $AgNO_3$ 溶液代替原来用的 KCl 溶液，情形又将如何？

答：充以 KCl 溶液，AgCl 晶体优先吸附 Cl^- ，因而多孔塞带负电荷，则介质带正电荷。电渗时，带正电荷的介质向负极移动。KCl 浓度增加， ζ 电势下降，介质移动速度变慢。

若用 $AgNO_3$ 溶液代替原来用的 KCl 溶液，AgCl 晶体将优先吸附溶液中的 Ag^+ ，使多孔塞带正电荷，则介质带负电荷，电渗的方向与上相反（即向正极移动）。增加 $AgNO_3$ 溶液浓度同样也使运动速度变慢。

*团簇

团簇是指由几个至上千个原子、分子或其结合态粒子聚集而形成的相对稳定的介观聚集体。空间尺度在纳米 (10^{-9}) 左右，团簇是许多纳米材料的基础。

- C_{60} 的丰度最高
- 碳纳米管密度低但是强度大，韧性和弹性好
- “黑金”石墨烯：触摸屏

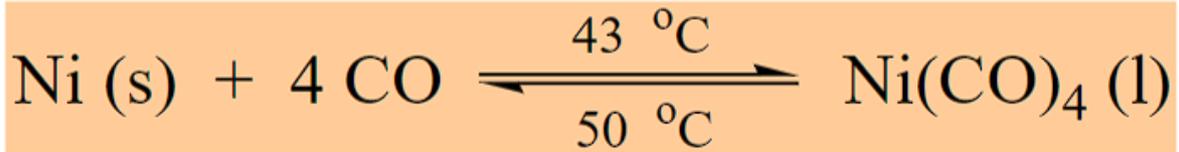
非整比化合物

原因：晶体缺陷。

- 碳化物、氮化物在钢材中能有效地提高钢材的硬度；
- 记忆合金 $Ti_{50}Ni$ 、 $Ti_{51}Ni$ 相转变温度是记忆合金重要指标

*金属有机化合物

金属镍粉与CO反应得到液态Ni(CO)₄，在稍高温下分解便得到纯镍。



*化学气相沉积

化学气相沉积

过渡金属有机化合物中，**M—C**键不是典型的离子键，键能一般小于**C—C**键，容易在**M—C**处断裂。这广泛用于**化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposit, CVD)**，能沉积成高附着性的金属膜。如三丁基铝 Al(C₄H₉)₃ 和三异丙基苯铬 Cr[C₆H₄CH(CH₃)₂]₃ 热分解，分别得到金属铝膜和铬膜。

在金属的烷氧基化合物中，实验证明 **C—O** 键较 **M—O** 键要弱，因此易在 **C—O** 键处断裂，沉积出金属的氧化物：



*自由基

共价键发生均裂形成的具有不成对电子的原子和基团。

首个被发现和证实的自由基是三苯甲基自由基。

固体吸附物

- 相同质量的固体物质，颗粒越小，表面积越大，吸附能力也越大
- 固体吸附剂（如活性炭）有很多微孔；同时在活化过程中能在表面非结晶部分形成一些含氧官能团，使其具备化学吸附能力和良好催化活性，加速表面化学反应。

水

团簇结构

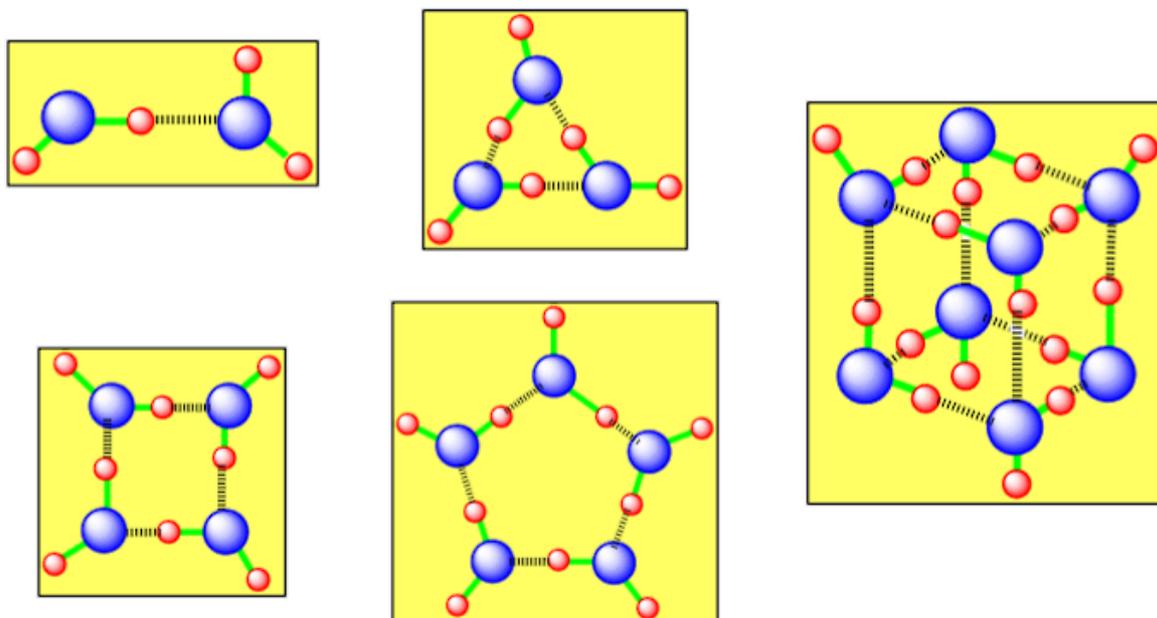


图 2-15 水团簇的稳定结构

冰

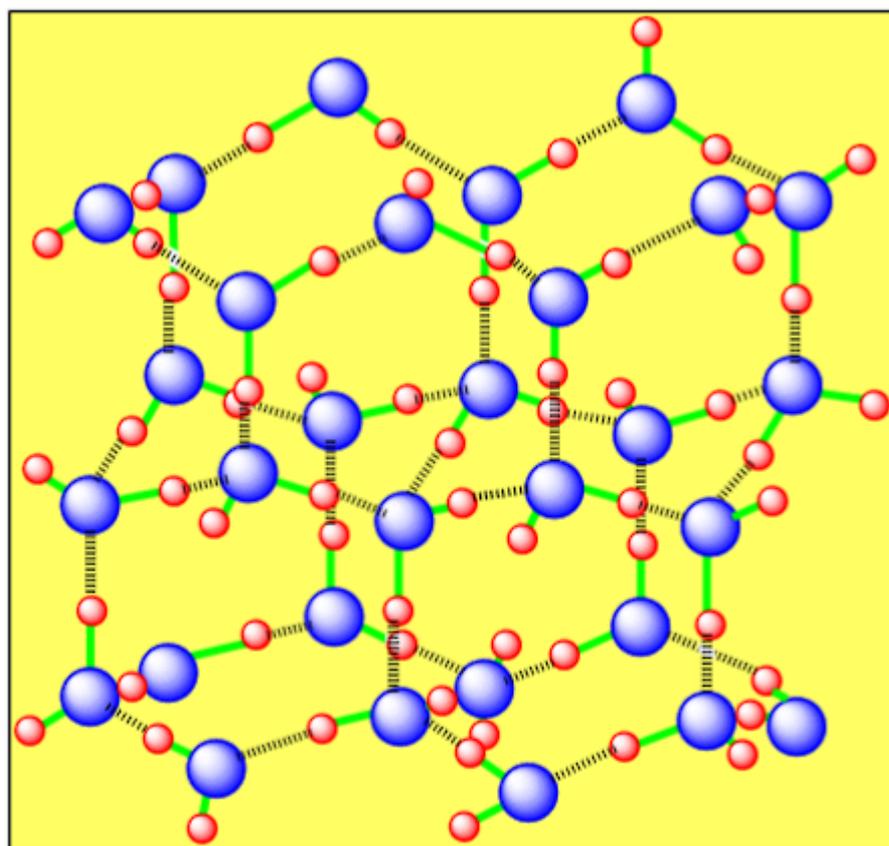


图 2-16 冰的结构

水的解离

其标准平衡常数（俗称离子积，）用 K_w^\ominus 表示

$$K_w^\ominus = [c(\text{H}^+)/c^\ominus] \cdot [c(\text{OH}^-)/c^\ominus]$$

式中 c^\ominus 为标准浓度 $c^\ominus = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

25°C 时水的 $K_w^\ominus = 1.00 \times 10^{-14}$

K_w^\ominus 值随温度的升高而增大，在 0°C，35°C，50°C 时，分别为 1.14×10^{-15} ， 2.06×10^{-14} 和 5.35×10^{-14} 。

pH：用 H^+ 浓度的负对数来表示 $\text{pH} = -\lg[c(\text{H}^+)/c^\ominus]$

溶液浓度的表示方法

质量摩尔浓度	$m(B) = \frac{n(B)}{m}$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
物质的量分数	$x(B) = \frac{n(B)}{n}$	量纲为 1

两组分的溶液系统：

溶质 B 的量分数：

$$\chi_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

溶液浓度之间的关系

1. 物质的量浓度与质量分数

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{m_B}{M_B m / \rho} = \frac{\rho m_B}{M_B m} = \frac{w_B \rho}{M_B}$$

c_B —溶质 **B** 的量浓度；

ρ —溶液的密度；

w_B —溶质 **B** 的质量分数；

M_B —溶质 **B** 的摩尔质量。

2. 物质的量浓度与质量摩尔浓度

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{m / \rho} = \frac{n_B \rho}{m}$$

c_B —溶质 **B** 的量浓度；

ρ —溶液的密度；

m —溶液的质量；

n_B —溶质 **B** 的物质的量。

若该系统是一个两组分系统，且 **B** 组分的含量较少，则溶液的质量 m 近似等于溶剂的质量 m_A ，上式可近似为：

$$c_B = \frac{n_B \rho}{m} = \frac{n_B \rho}{m_A} = b_B \rho$$

若该溶液是稀的水溶液，则： $c_B \approx b_B$

溶液的四个依数性

蒸气压

- 溶液蒸气压低于纯溶剂
- 氯化钙($CaCl_2$)、五氧化二磷(P_2O_5)等，常用作干燥剂。这是由于它们的强吸水性使其在空气中易潮解成饱和水溶液，因蒸气压比空气中水蒸气的压力小，从而使空气中的水蒸气不断凝结进入溶液。

$$\Delta p = x_B p_A^*$$

- 在一定温度下，稀溶液的蒸气压降低值等于该稀溶液中难挥发溶质的物质的量分数(摩尔分数)与纯溶剂蒸气压的乘积，而与溶质的性质无关

凝固点

- 凝固点在图中的位置：固态与液态蒸气压相同的点
难挥发物质溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_f b_B$$

- 在稀溶液中，凝固点下降为凝固点下降常数（取决于溶剂）与质量摩尔浓度的乘积。

沸点

- 当液体的蒸气压等于外界压力时，液体就沸腾，这时的温度称为该压力下的沸点。水中加入难挥发性溶质后，沸点升高。

$$\Delta T_b = T_b^* - T_b = K_b b_B$$

- 在稀溶液中，沸点升高为沸点升高常数（取决于溶剂）与质量摩尔浓度的乘积。

渗透压

$$\Pi = cRT$$

或

$$\Pi V = nRT$$

注: $0^{\circ}C = 273.15K$, $R = 8.314Pa \cdot m^{-3} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

- 临床上使用0.90%的生理盐水和5%葡萄糖溶液等等渗溶液

表面活性物质

表面张力

- 加入无机盐, 不挥发的酸、碱等表面张力增大
- 加入有机物, 由于碳链的疏水性, 降低了水溶液的表面张力。

性质

- 表面活性物质显著降低水溶液表面张力的物质。
- 一般是线形分子, 分子中同时含亲水的极性基团和憎水的非极性基团
- 增溶作用、润湿作用、发泡作用、乳化作用

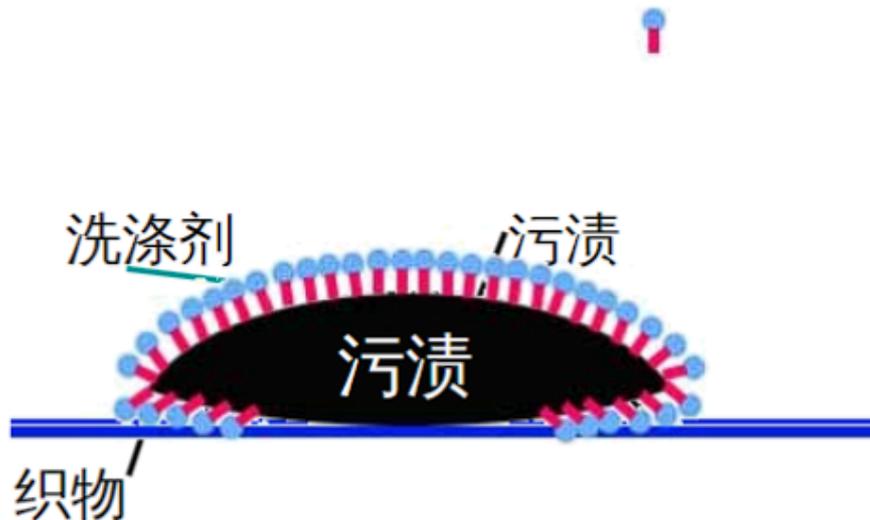


图 2. 洗涤剂的去污作用

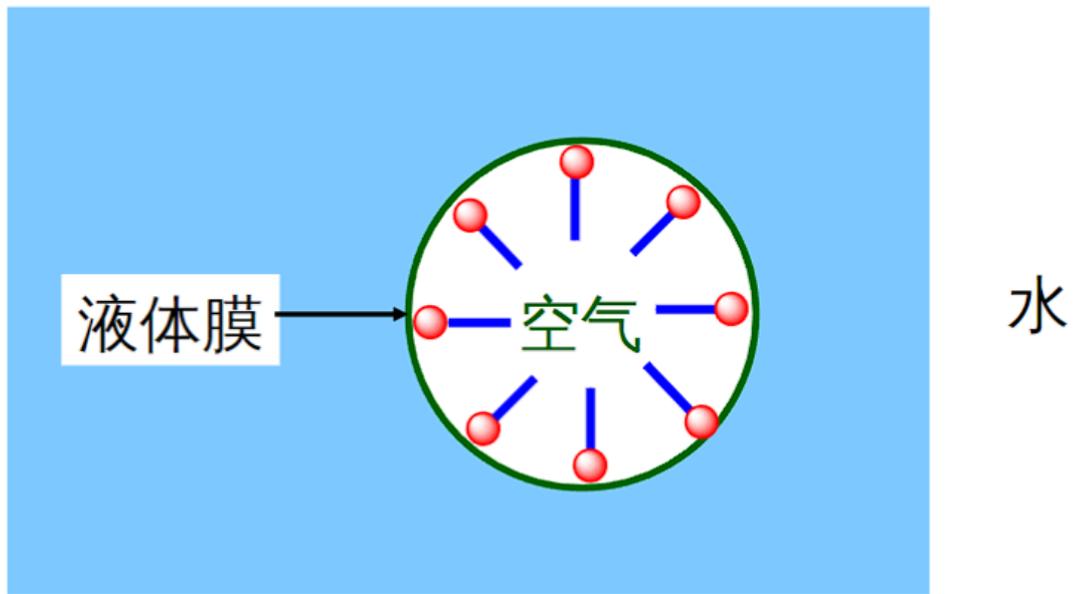
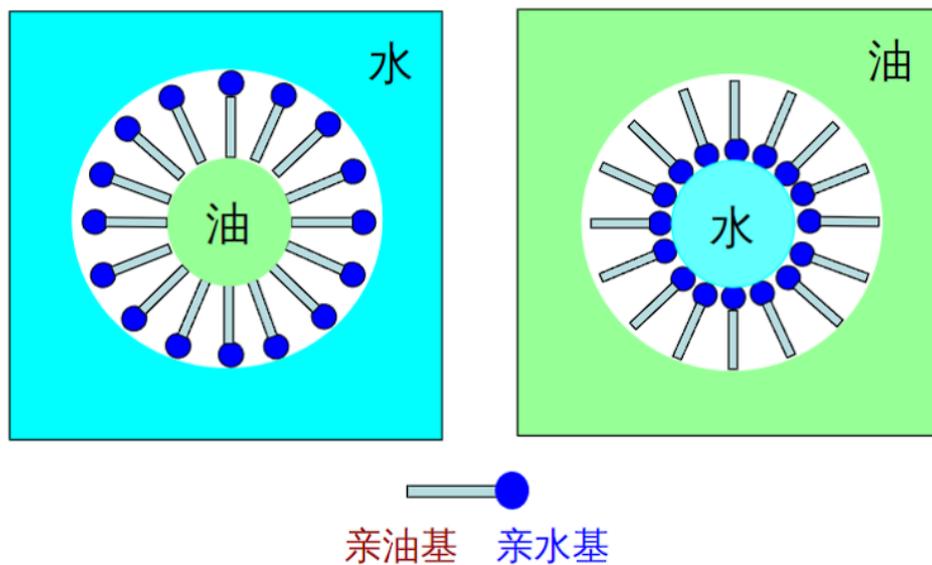


图 2-19 气泡

乳化作用



(a) O/W 型乳状液 (b) W/O 型乳状液

图 2. 表面活性剂稳定乳状液示意图

理想气体

1. 分子不占体积
2. 分子之间没有相互作用力，系统势能可忽略

理想气体状态方程

$$pV = nRT$$

总压与分压

$$p = \sum_B p_B = \sum_B n_B \frac{RT}{V}$$

总体积与分体积

$$p = \sum_B V_B = \sum_B n_B \frac{RT}{p}$$

工业用气

钢瓶中的高压气体不能用理想气体状态方程计算，需用更复杂的实际气体状态方程计算。钢瓶用无缝合金钢或碳素钢制成。

*爆炸极限是体积分数

湿度

绝对湿度

单位体积中水蒸气的质量

$$m = nM = \frac{pVM}{RT}$$

相对湿度

大气中水蒸气的分压和同温度下水的饱和蒸气压比值

$$\text{相对湿度} = \frac{p(H_2O)}{p^*(H_2O)} \times 100\%$$

*等离子体

- 在高温、激光或电磁场等作用下，气体分子电离产生由大量带电粒子，它们和中性粒子所组成的系统，在整体上保持电中性，总的正、负离子电荷数相等，称为等离子体。
- **并非任何电离气体都是等离子体，只有当电离度大到某一程度，带电粒子密度达到所产生的空间电荷足以限制其自身运动时，才能成为等离子体。**
- 等离子体温度分别用电子温度和离子温度表示，两者相等，称为**热**等离子体；不相等则称为**冷**等离子体。等离子体也分为低温等离子体（ $10^3^\circ\text{C} \sim 10^4^\circ\text{C}$ 数量级和高温等离子体（如 10^7°C 数量级），应用较多的是低温等离子体。
- 应用：霓虹灯，制备复合材料，切削金属，表面喷涂，磁流体发电，军事用途，可控核聚变。

热力学

热力学能变化 ΔU

$$\Delta U = Q + W$$

恒容反应热

由 $W = p\Delta V = 0$

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

恒压反应热

$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + (p_2V_2 - p_1V_1) = (U_2 + p_2V_2) - (U_1 + p_1V_1)$$

热力学中定义焓

$$H = U + pV$$

ΔU 和 ΔH 的关系

无气体等温等压

$$Q_P = \Delta H$$
$$\Delta U = Q + W = Q_p - p\Delta V$$

得

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V$$

反应物和生成物均为固态和液态时：

$$\Delta H \approx \Delta U$$

有气体等温等压

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(g)RT$$

即使在有气体参加的反应中， $p\Delta V$ 与 ΔH 相比也只是一个较小的值。一般情况下，可认为 ΔH 在数值上近似等于 ΔU 。

摩尔反应焓变

单位反应进度时的反应焓变

$$\Delta_r H_m = \frac{\Delta H}{\xi}$$

注：因反应进度与计量方程式有关，所以摩尔反应焓变的数值与反应方程式有关，**必须指明具体的反应方程式。**

标准摩尔反应焓变

标准状态下的摩尔反应焓变，用 $\Delta_r H_m^\theta$ 表示 温度T时，把处于压力100 kPa下的物质状态称为标准状态

标准摩尔生成焓

- 定义：在温度 T 及标准态下，由参考状态 β 的单质生成物质 B 的反應的标准摩尔反应焓变即为物质 B 在温度 T 时的标准摩尔生成焓，用 $\Delta_f H_m^\theta(B, \beta, T)$ 表示。
- 参考状态：一般指在温度 T 及标准态下单质的最稳定状态。在书写反应方程式时，应使物质 B 为唯一生成物，且物质 B 的化学计量数 $\nu_B = 1$
- 一般物体无相变时温度改变对其标准摩尔生成焓影响不大。

标准摩尔反应焓变计算

$$\Delta_r H_m^\theta = \sum \nu_{\text{生}} \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \sum (-\nu_{\text{反}}) \Delta_f H_m^\theta(\text{反应物})$$

ν 为方程式中物质的化学计量数，反应物为负，生成物为正

标准摩尔燃烧焓

- 定义：在温度 T 及标准态下物质 B 完全燃烧(或完全氧化)的化学反应当反应进度为 1mol 时的标准摩尔反应焓变为物质 B 的标准摩尔燃烧焓，简称燃烧焓，用符号 $\Delta_c H_m^\theta$ 表示。在书写燃烧反应方程式时，应使物质 B 的化学计量数 $\nu_B = 1$ 。
- 规定：完全燃烧(或完全氧化)是指反应物中的 C 变为 $CO_2(g)$ ， H 变为 $H_2O(l)$ ， S 变为 $SO_2(g)$ ， N 变为 $N_2(g)$ ， $Cl_2(g)$ 变为 $HCl(aq)$ ；显然这些燃烧产物的燃烧焓为零。

标准摩尔熵

规定在标准状态下 1mol 物质的熵称为标准摩尔熵 $S_m^\theta(B, T)$

- $S^*(0K) = 0$ ，其中*表示完美理想晶体。
- 在 $298.15K$ ，稳定单质的标准摩尔熵 $S_m^\theta(B) \neq 0$ ；
- 对水合离子，其标准摩尔熵是以 $S_m^\theta(H^+, aq) = 0$ 为基准求得的相对值。

标准摩尔熵变

与标准摩尔焓变定义类似，用 $\Delta_r S_m^\theta$ 表示

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum_B \nu_b S_m^\theta(B)$$

吉布斯函数变

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$$

$\Delta_r G < 0$ 自发进行

物理意义：

ΔG ：系统势能变化

$T \Delta S$ ：系统动能变化

标准摩尔生成吉布斯函数变 $\Delta_f G_m^\theta$ 与标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\theta$

在温度T及标准状态下，由指定单质的元素产生1mol物质B时反应的标准摩尔吉布斯函数变，称为该物质B的标准摩尔生成吉布斯函数变 $\Delta_f G_m^\theta$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_b \Delta_f G_m^\theta(B)$$

在标准状态下所有指定单质的 $\Delta_f G_m^\theta = 0$

标准平衡常数

对于任一反应 $pP+qQ=yY+zZ$ ，平衡状态时，定义标准平衡常数 K^\ominus ：

$$K^\ominus = \frac{[p(Y)/p^\ominus]^y \cdot [p(Z)/p^\ominus]^z}{[p(P)/p^\ominus]^p \cdot [p(Q)/p^\ominus]^q}$$

$$K^\ominus = \frac{[c(Y)/c^\ominus]^y \cdot [c(Z)/c^\ominus]^z}{[c(P)/c^\ominus]^p \cdot [c(Q)/c^\ominus]^q}$$

和吉布斯自由能的关系

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q$$

容易看出平衡时

$$\Delta_r G_m = 0, Q = K^\ominus$$

所以

$$\ln K^\ominus = -\frac{-\Delta_r G_m^\theta(T)}{RT}$$

也即

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R}$$

对同一反应，容易推出

$$\ln \frac{K_1^\ominus(T_1)}{K_2^\ominus(T_2)} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

动力学

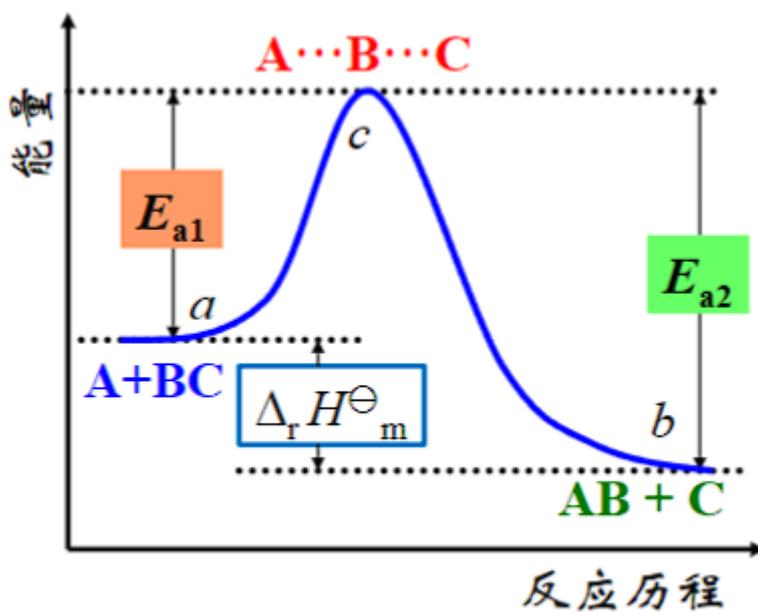
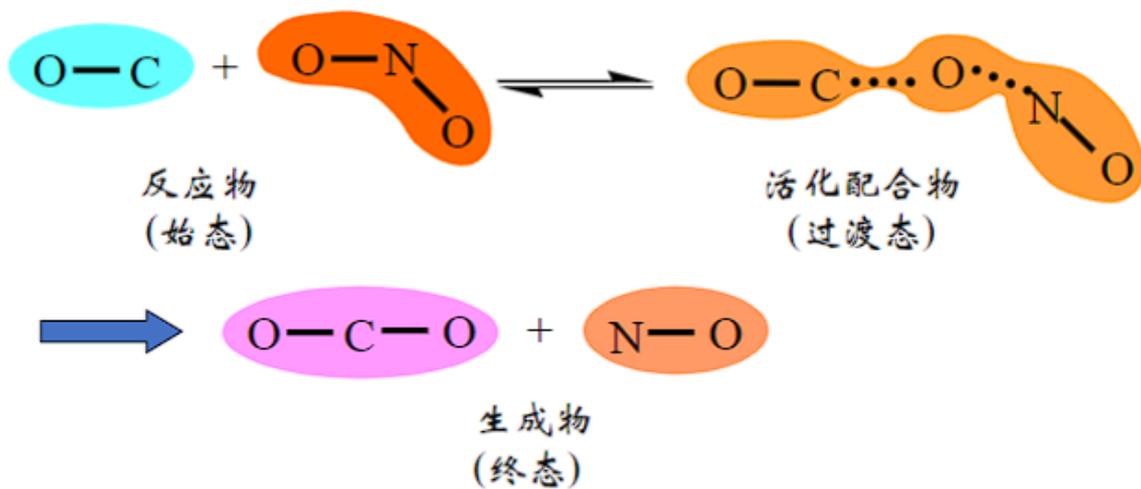
化学反应速率

$$v = \frac{\xi}{V}$$



$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c^p(P) c^q(Q), \quad v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c^y(Y) c^z(Z)$$

过渡态理论



反应途径的能量变化

阿伦尼乌斯方程

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

电化学

$$-\Delta G = nFE$$

$$\ln K^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{RT} = \frac{nFE^\theta}{RT}$$

n为方程式中电子转移地数目。

F为法拉第常数，值为 $96500C \cdot mol^{-1}$

氧化态物质：氧化数高的物质。如： Cu^{2+} 、 Zn^{2+}

还原态物质：氧化数低的物质。如： Cu 、 Zn

氧化还原电对

同一种元素不同价态的组合形式，称为氧化还原电对。

氧化还原电对: [氧化态(Ox)] / [还原态(Red)]

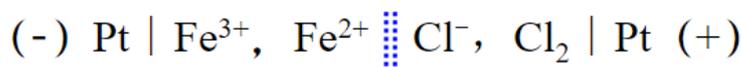
如 Cu^{2+} / Cu 、 Zn^{2+} / Zn 和 $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ ， H^+ / H_2 和 O_2 / OH^- 等。当电对 Fe^{3+} / Fe^{2+} 、 Cl_2 / Cl^- 、 O_2 / OH^- 等缺乏非固态导体作为半电池时，可附加金属铂或其他惰性导体作电极。以氢电极为例，可表示为 $(Pt)H_2(g) | H^+(c)$ 。

原电池图示

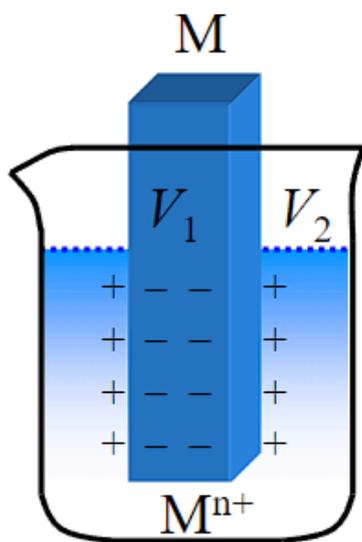


规定：负极写在左边，正极写在右边，以双虚垂线“||”表示盐桥，以单垂线“|”表示两个相之间的界面。

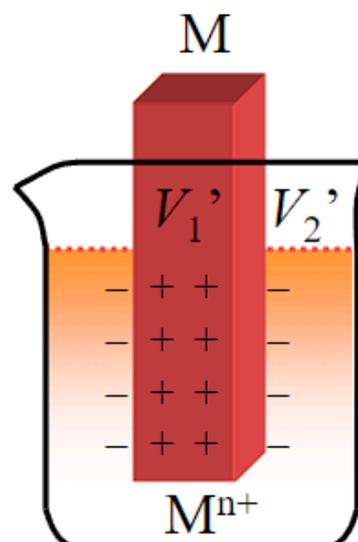
有时相界较多，也有用“,”来代替“|”的。或用“,”来分隔两种不同种类或价态物质。



标准电极电势



(a)



(b)

规定标准氢电极的电极电势为零

$$E^\theta (H^+ / H_2) = 0.0000V$$

标准氢电极准确度高

甘汞电极可以写为 $(Pt)Hg, Hg_2Cl_2(s) | KCl$

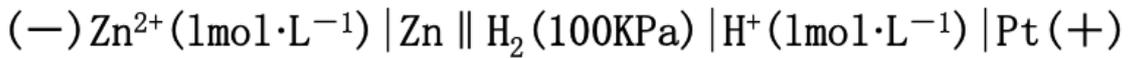
电极反应为：



标准电极电势测定

标准氢电极与待测电极组成原电池后,测其电池反应的电动势E。

例如,测定锌电极的标准电极电势, Zn-H₂在标准条件下组成电池:



测定时,根据电势计指针偏转方向,可知电流是由氢电极通过导线流向锌电极(电子由锌电极流向氢电极)。所以氢电极是正极,锌电极为负极。测得电池的电动势。

$$E^\ominus = 0.7618\text{V}$$

因为 $\varphi^\ominus (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0.0000\text{V}$

所以 $\varphi^\ominus (\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = -0.7618\text{V}$

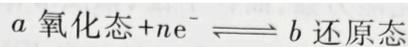
电极电势代数值越小,电对的还原态物质还原能力越强,氧化态物质氧化能力越弱;电极电势代数值越大,电对的还原态物质还原能力越弱,氧化态物质氧化能力越强。

电对	电极反应	$E^\ominus (\text{V})$
Na⁺/Na	Na⁺(aq) + e⁻ = Na(s)	-2.71
Zn²⁺/Zn	Zn²⁺(aq) + 2e⁻ = Zn(s)	-0.7618
H⁺/H₂	2H⁺(aq) + 2e⁻ = H₂ (g)	0
Cu²⁺/Cu	Cu²⁺(aq) + 2e⁻ = Cu(s)	0.3419
O₂/OH⁻	O₂(g) + 2H₂O + 4e⁻ = 4 OH⁻(aq)	0.401
F₂/F⁻	F₂(g) + 2e⁻ = F⁻(aq)	2.866

氧化能力逐渐增强

还原能力逐渐增强

能斯特方程

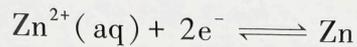


$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{氧化态})^a}{c(\text{还原态})^b} \quad (4.24)$$

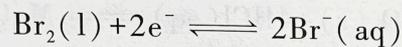
式中, R 为摩尔气体常数; F 为法拉第常数; T 为热力学温度; n 为电极反应得失的电子数。在温度为 298.15 K 时, 将各常数值代入式 (4.24), 其相应的浓度对电极电势的影响的通式为

$$E = E^\ominus + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c(\text{氧化态})^a}{c(\text{还原态})^b} \quad (4.24')$$

① 如果组成电对的物质为纯固体或纯液体时, 则它们在方程式 $c(\text{氧化态})/c(\text{还原态})$ 中不表达。如果是溶液, 则溶质 B 用相对浓度 $c(\text{B})/c^\ominus$; 如果是气相中的气态物质 B, 则用相对压力 $p(\text{B})/p^\ominus$ 表示。例如:



$$E = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.059}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus$$



$$E = E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{c^2(\text{Br}^-)}$$



$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.059}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2}{p(\text{H}_2)/p^\ominus}$$

$$*p^\ominus = 100\text{kPa}$$

溶液中的反应

缓冲溶液pH的计算

以弱酸HB及共轭碱B⁻为例



$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$$

$$c(\text{H}^+) = K_a \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HB}) - \lg \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a(\text{HB}) - \lg \frac{c_a}{c_b}$$

共轭酸浓度

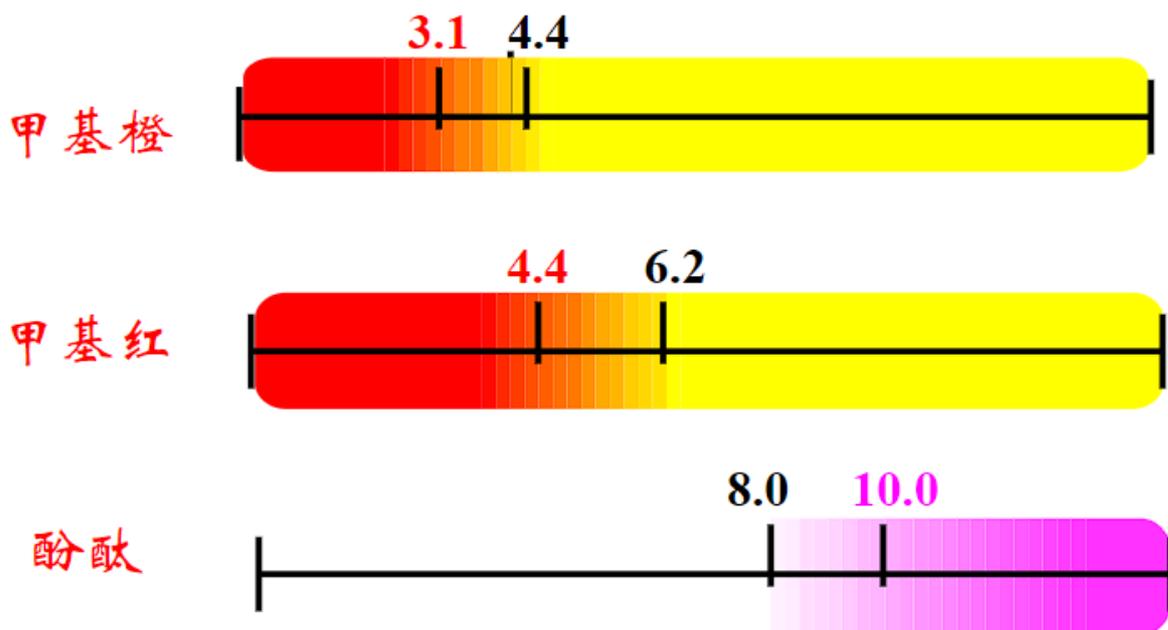
共轭碱浓度

若为弱碱及其共轭酸，只要将

$$\text{pH} \Rightarrow \text{pOH}; K_a \Rightarrow K_b;$$

$$c_a \Rightarrow c_b; c_b \Rightarrow c_a \text{ 即可。}$$

常用单一酸碱指示剂 (要记住)



红、橙、黄和无色、浅红色、红色

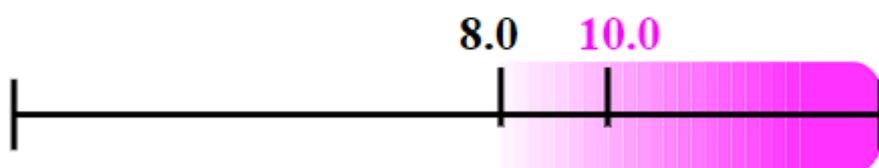
终点颜色变化

无色→有色，浅色→有色

例：酸滴定碱 → 选甲基橙



碱滴定酸 → 选酚酞



沉淀溶解

盐效应

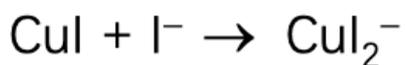
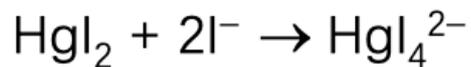
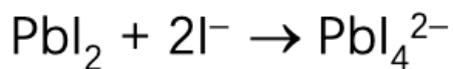
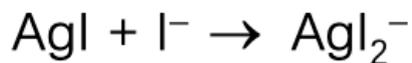
在难溶电解质溶液中，加入易溶强电解质而使难溶电解质的溶解度增大的作用称为盐效应。原因：饱和 $BaSO_4$ 溶液中加入 KNO_3 后溶液中的离子总数骤增，由于 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 离子被众多的异号离子(K^+ , NO_3^-)所包围，活动性降低，因而 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 的有效浓度降低。

氧化还原反应使沉淀溶解

有些金属硫化物的 K_{sp}^θ 数值特别小，因而不能用盐酸溶解。如 $CuS(K_{sp}^\theta = 1.27 \times 10^{-36})$ 需用硝酸， $HgS(K_{sp}^\theta = 6.44 \times 10^{-53})$ 需用王水才能溶解

难溶卤化物

难溶卤化物可以与过量的卤素离子形成配离子而溶解。



应用:

对于某些要求较高的锅炉给水, 在水进入高炉前先用 Na_2CO_3 处理, 再用 Na_3PO_4 补充处理。因为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 更难溶解。

配位解离平衡

1. 稳定常数



标准平衡常数:

$$K_f^\theta = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^\theta}{\{c(\text{Ag}^+)/c^\theta\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/c^\theta\}^2}$$

K_f^θ 称为配离子的**稳定常数**或**生成常数**,

2. 不稳定常数



$$K_d^\theta = \frac{[c(\text{Ag}^+)/c^\theta] \cdot [c(\text{NH}_3)/c^\theta]^2}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^\theta}$$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 在溶液中的解离与多元弱电解质的解离一样, 也是分级进行的。

其一级解离为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)^+ + \text{NH}_3$

$$K_{d1}^\theta = \frac{[c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)/c^\theta] \cdot [c(\text{NH}_3)/c^\theta]}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^\theta}$$

二级解离为



$$K_{d2}^\theta = \frac{[c(\text{Ag}^+)/c^\theta] \cdot [c(\text{NH}_3)/c^\theta]}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)/c^\theta}$$

总的解离为



$$K_d^\theta = K_{d1}^\theta \cdot K_{d2}^\theta$$

K_d^θ 也叫做不稳定常数，可写成 $K_{\text{不稳}}^\theta$

应用

1. 利用配离子的特殊颜色来鉴别物质

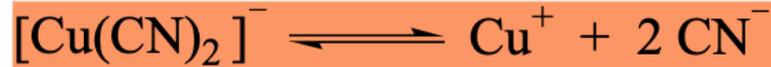
将白色的无水硫酸铜晶体投入“无水酒精”中，如果硫酸铜晶体变成浅蓝色，说明酒精中还有水。因为 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 显浅蓝色。

2. 用于溶解难溶电解质

在照相技术中，可用硫代硫酸钠作定影剂洗去溴胶版上未曝光的溴化银，这是因为 AgBr 能溶于配合剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，并形成可溶性的 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 配离子。

3. 改变和控制离子浓度的大小

电镀液中，常加配合剂来控制被镀离子的浓度。例如采用 CuSO_4 溶液作电镀液时，由于 Cu^{2+} 浓度过大， Cu 沉淀过快，将使镀层粗糙、厚薄不匀，且底层金属附着力差。但若采用配合物 $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 溶液就能有效地控制 Cu^+ 浓度：

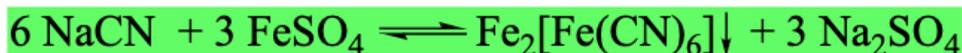


这样 Cu 沉淀速率不会过快，可利用的 Cu^+ 总浓度又没有减少。同样，采用焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)为配合剂的电镀液也可达到这个目的，而且 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 无毒，这是近年来发展很快的无氰电镀液。



4. 掩蔽有害物质

氰化物(如 NaCN)极毒，接触 CN^- 的操作人员在工作结束后用 FeSO_4 溶液来洗手，就是利用下述反应：



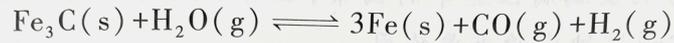
腐蚀

化学腐蚀

在非电解质溶液中或干燥的气体中，在腐蚀过程中不产生电流单纯由化学作用而引起的腐蚀称为化学腐蚀

例：锅炉的高温蒸汽管道

如果是钢铁,其中有渗碳体(Fe_3C),它与高温水蒸气反应发生脱碳现象:



在渗碳体与水蒸气的反应中,渗碳体从邻近的尚未反应的区域不断迁移到钢铁表面,使钢铁内部的 Fe_3C 逐渐减少,形成脱碳层如图 6-1 所示。腐蚀产生的氢气因扩散渗入钢铁内部,使钢铁产生脆性,这就是所谓的氢脆。钢铁的脱碳和氢脆会造成钢铁材料表面硬度和内部强度的降低,造成危害。

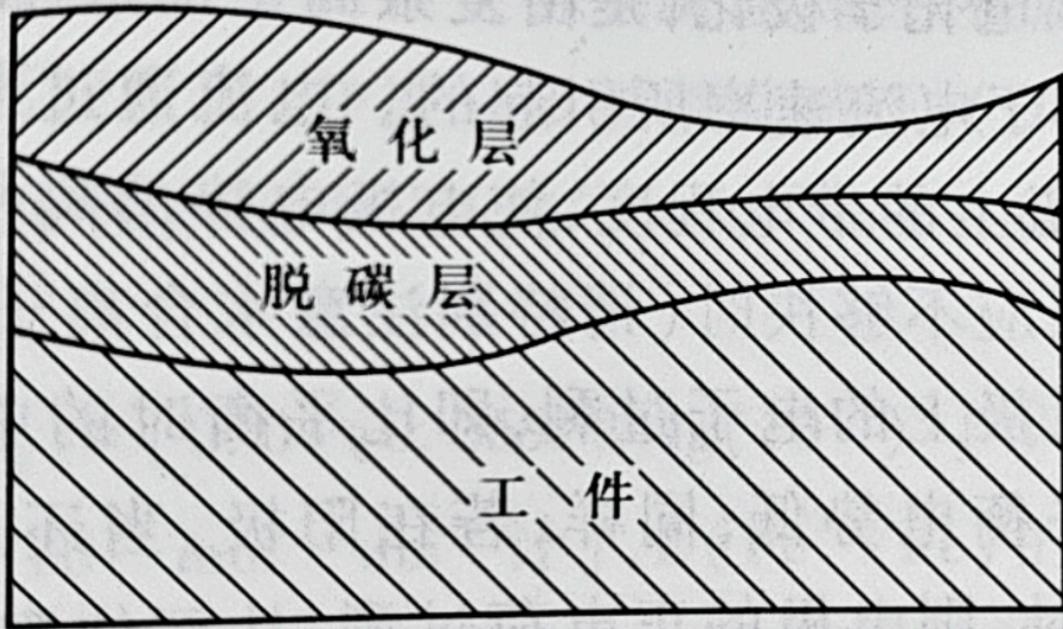


图 6-1 工作表面氧化脱碳层

电化学腐蚀

极化电势

因为有电流通过电极而使电极电势偏离原来平衡电极电势值的现象,相对的,没有电流通过时的电势叫平衡电极电势。

浓差极化

离子扩散速率小于离子在电极上的放电速率引起的。

阴极部分氧化态(高价态)物质得电子,浓度减小,阴极电极电势减小;

阳极部分还原态(低价态)物质失电子,浓度减小,阳极电极电势增大。

电化学极化

复杂离子的放电、原子结合为分子、水化离子脱水等的速率小于电流速率引起的。即电极反应较慢,阴极电子过剩带更多负电荷,电势比平衡电压低,阳极正电荷过剩,电势比平衡电压高。

电阻极化

电流通过电极时在电极表面上形成钝化膜或其他一些物质。在阳极阻碍还原态物质的到达和氧化态物质的离去，阴极相反。无论哪种极化原因，其结果都使阴极电势减小，阳极电势增大，最终使腐蚀电池电动势减小，腐蚀速率变慢直至停止。

$$E(O_2/OH^-) = E^\ominus(O_2/OH^-) + \frac{0.059}{4} V \lg \frac{p(O_2)/p^\ominus}{[c(OH^-)/c^\ominus]^4}$$

在氧气分压 $p(O_2)$ 大的地方, $E(O_2/OH^-)$ 值也大; $p(O_2)$ 小的地方, $E(O_2/OH^-)$ 值也小。而且通常 $E(Fe^{2+}/Fe)$ 值要小于 $E(O_2/OH^-)$ 值, 根据电池组成原则, E 值大的为阴极(得电子), E 值小的为阳极(失电子), 于是组成了一个氧的浓差电池。结果使处于 $p(O_2)$ [或 $c(O_2)$] 小的地方, 即处于被压实或黏土部分的金属成为差异充气电池的阳极, 发生失电子反应, 先被腐蚀。

生物腐蚀 (略)

金属腐蚀速率的因素

湿度

1. 临界相对湿度以下金属即使长期暴露于大气中也几乎完全不生锈。超过后表面很快就会吸附水蒸气而腐蚀。
2. 粗糙处容易形成水膜加快锈蚀。金属表面如果有吸湿性物质污染或表面粗糙而多孔, 临界相对湿度值就会大幅度下降, 加快金属腐蚀。
3. 水膜厚度影响腐蚀速率, 水膜过薄腐蚀几乎不能发生, 水膜过厚氧气浓度小, 腐蚀速率降低

温度

1. 当湿度低于临界相对湿度时温度对腐蚀的影响很小。湿度高于临界相对湿度时温度越高腐蚀速度越快。
2. 温度的变化导致霜露现象, 在金属表面形成水珠, 加速腐蚀。

氯化物

氯离子能穿透水膜, 破坏金属表面的钝化膜。同时生成氯盐, 提高水膜的导电性。

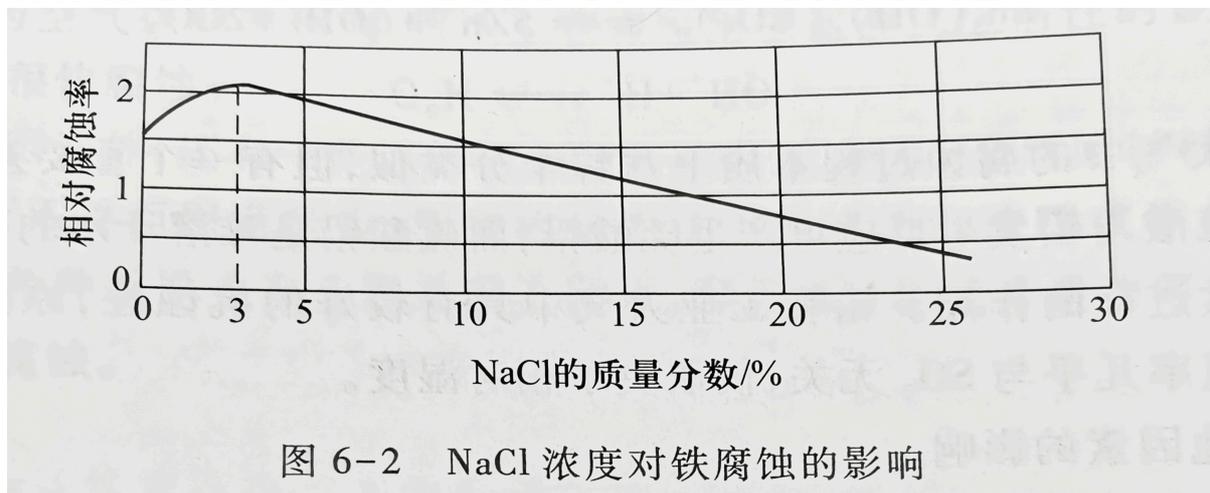
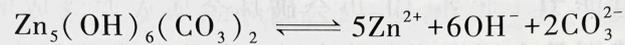


图 6-2 NaCl 浓度对铁腐蚀的影响

碱式碳酸锌可形成一种致密的覆盖层,使金属表面与氧、水隔离,即生成钝化膜。这就使腐蚀速率大大变慢,一般每年腐蚀深度只有几微米。这种情况下,腐蚀速率只取决于覆盖层按照下述反应所发生的溶解:



这样,如果在锌表面经常有水出现,碱式碳酸锌就可能溶解而促使腐蚀得以继续。再加上工业区大气被 SO_2 严重污染, SO_2 可以通过多种途径(如光化学氧化和多相催化氧化等)与 O_2 和 H_2O 反应生成硫酸,而 H^+ 则使碱式碳酸锌的解离平衡强烈地向右移动,促进了覆盖层的溶解,加速了锌的腐蚀

铅在大气中的腐蚀过程本质上与锌十分类似,但有一个重要差别。由 SO_2 所生成的硫酸与铅发生反应可产生硫酸铅,而硫酸铅是难溶于水的,所以起着抑制腐蚀继续进行的作用。铅在工业大气中具有较好的抗蚀性,原因就在于此。铅的腐蚀速率几乎与 SO_2 无关,仅取决于相对湿度。

耐腐蚀金属材料

- 纯金属耐蚀性能一般强于合金。
- 对接触还原性或非氧化性酸和水溶液的材料,通常用镍、铜及其合金;对于氧化性极强的条件,使用钛及其合金;除了氢氟酸和烧碱溶液,金属钽和非金属玻璃几乎对所有介质都耐蚀。
- 不锈钢的耐蚀性随含碳量升高而降低。在含氯化物的介质和被用作受应力的结构时,不锈钢不如普通结构耐蚀。
- 氟离子用橡胶和塑料。
- 陶瓷耐蚀耐热都好,但是脆而强度低。