

普通高中课程标准实验教科书

化 学_{选修2}

化学与技术

教师教学用书

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心 编著

人教版®

人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通高中课程标准实验教科书化学选修2化学与技术教师教学用书/人民教育出版社,课程教材研究所化学课程教材研究开发中心编著.—2版.—北京:人民教育出版社,2007.2(2019.7重印)

ISBN 978-7-107-19073-5

I. ①普… II. ①人… ②课… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G633.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第034121号

普通高中课程标准实验教科书 化学 选修 2 化学与技术 教师教学用书

出版发行 人民教育出版社

(北京市海淀区中关村南大街17号院1号楼 邮编:100081)

网 址 <http://www.pep.com.cn>

经 销 全国新华书店

印 刷 北京天宇星印刷厂

版 次 2007年2月第2版

印 次 2019年7月第23次印刷

开 本 890毫米×1240毫米 1/16

印 张 5.25

字 数 123千字

定 价 11.90元

版权所有·未经许可不得采用任何方式擅自复制或本产品任何部分·违者必究
如发现内容质量问题、印装质量问题,请与本社联系。电话:400-810-5788

说 明

本书是根据教育部制订的《普通高中化学课程标准（实验）》和人民教育出版社、课程教材研究所化学课程教材研究开发中心编著的《普通高中课程标准实验教科书化学（选修2）化学与技术》的内容和要求，结合高中化学教学实际编写的，供使用《普通高中课程标准实验教科书化学（选修2）化学与技术》的高中化学教师教学时参考。

从有利于教师理解和体会课程标准，以及更好地使用教科书出发，全书按教科书的单元、课题顺序编排，每单元包括“单元说明”“教材分析与教学建议”和“教学资源”三个部分。

“单元说明”是按单元编写的，包括教学目标、内容分析和课时建议。教学目标指出本单元在知识与技能、过程与方法 and 情感态度与价值观等方面所要达到的教学目的；内容分析从地位和功能、内容的选择与呈现、教学深广度以及内容结构等方面对单元内容做出分析；课时建议则是建议本单元的教学课时。

“教材分析与教学建议”是分课题编写的，包括教材分析和建议、活动建议、问题交流等。教材分析和建议对各课题的内容特点、知识结构、重点和难点等作了较详细的分析，并对教学设计思路、教学策略、教学方法等提出建议。活动建议是对“科学探究”“实验”等学生活动提出具体的指导和建议。问题交流是对“学与问”“思考与交流”等教科书中栏目所涉及的有关问题给予解答或提示。练习与实践参考则是对单元后的练习与实践给予解答或提示。

“教学资源”是按单元编写的，主要编入一些与本单元内容有关的教学资料、疑难问题解答，以及联系实际、新的科技信息和化学史等内容，以帮助教师更好地理解教科书，并在教学时参考。

参加本书编写工作的有：王晶、吴海建等。

本书的审定者：李文鼎、王晶。

责任编辑：吴海建。

图稿绘制：李宏庆。

本书的内容难免有不妥之处，希望广大教师和教学研究人员提出意见和建议，以便修订改进。

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心

2005年6月

目 录

第一单元 走进化学工业	1
单元说明	1
教材分析与教学建议	3
课题1 化工生产过程中的基本问题	3
课题2 人工固氮技术——合成氨	4
课题3 纯碱的生产	7
练习与实践参考	8
教学资源	9
第二单元 化学与资源开发利用	24
单元说明	24
教材分析与教学建议	25
课题1 获取洁净的水	25
课题2 海水的综合利用	26
课题3 石油、煤和天然气的综合利用	28
练习与实践参考	29
教学资源	29
第三单元 化学与材料的发展	36
单元说明	36
教材分析与教学建议	38
课题1 无机非金属材料	38
课题2 金属材料	40
课题3 高分子化合物与材料	42
练习与实践参考	44
教学资源	46
第四单元 化学与技术的发展	59
单元说明	59
教材分析与教学建议	60
课题1 化肥和农药	60
课题2 表面活性剂 精细化学品	63
练习与实践参考	65
教学资源	67



第一单元 走进化学工业

单元说明

一、教学目标

1. 以硫酸生产为例，了解化工生产过程中的一些基本问题。
2. 了解合成氨的反应原理、基本生产过程和合成氨工业发展中需要解决的问题。
3. 通过纯碱的两种典型生产过程及其演变的学习，了解化学工艺改进的原因、思路、条件以及由此带来的社会和经济效益。
4. 初步了解实验室研究与工业化生产的区别和联系。初步认识基本化工产品的种类、资源和发展概况等。

二、内容分析

1. 地位和功能

硫酸（产品为液体）、纯碱（产品为固体）和合成氨（产品为气体）等属于典型的基本化工产品，它们的生产是化学工业及其发展的基础，而了解化工生产过程中的基本问题也是学习《化学与技术》选修课程的基础。因此，通过对这些产品生产过程中一些基本问题的学习，可以帮助学生将所学化学基础知识与实际生产建立有效的教学联系，拉近实际生产过程与课堂教学之间的距离，有利于学生加深对化学、技术和社会相互关系的认识。

2. 内容的选择与呈现

教科书体现以社会需求为导向、以化学研究基础上的技术发展为重点的总体设计思想，以“人类需要的物质产品——化学反应原理——生产过程及其发展”为线索构建单元体系。除了这一整体设计外，本单元也体现了课程标准中化学与技术选修课程的目标、定位和要求。总体而言，教学内容的选择和呈现考虑了以下一些原则：

- (1) 选取典型产品及其生产过程作为内容载体；
 - (2) 以必修模块的化学知识为基础，必要时为本模块补充基础知识；
 - (3) 以化学反应原理及其应用为重点，以生产基本问题（如原料及其综合利用、能量的利用、反应条件的控制、环境保护等）为线索展开内容；
 - (4) 抓住有价值的问题，引导学生活动与探究，培养学生的问题意识和分析解决问题的能力；
 - (5) 以引导学生体会化学在生产技术中的价值为重点，而不过多地追究生产实际过程的技术细节；
 - (6) 学习顺序注意遵循学生的接受能力。
- 在某种程度上，教科书也体现了科学与技术两者之间的区别和联系。科学与技术紧密相

连、相互促进，而又有各自不同的特点。例如，与科学相比，技术更直接地面对人们的实际需要，一种产品首先用于满足人们的需要，需要也是生产发展的动力和技术创新的源泉。为什么要生产这种产品？它可以用来做什么？技术改进的主要目的是什么？当从这些问题展开时，有利于阐明生产和技术进步的意义，培养学生求知和创新的欲望以及注意技术应用风险的社会责任感。由于人们的需要是多种多样的，也是不断发展和变化的，因此，可以凭此创设许多生动的教学情景。

再如，除了关于“是什么、为什么”等问题解决过程外，在化学与技术课程中还强调关于“做什么、怎么做”等问题解决过程，后一过程可能会涉及化学以外的物理、生物、地理等学科知识，体现技术应用的综合性；还会涉及诸如环境保护、经济、风险评估、利弊权衡等态度、价值和决策有关的问题，体现技术实践的复杂性和产品设计标准的多元化。通过思考和解决这些问题，有利于学生对科学探究过程加深理解，也有利于比较全面地培养学生解决实际问题的能力。

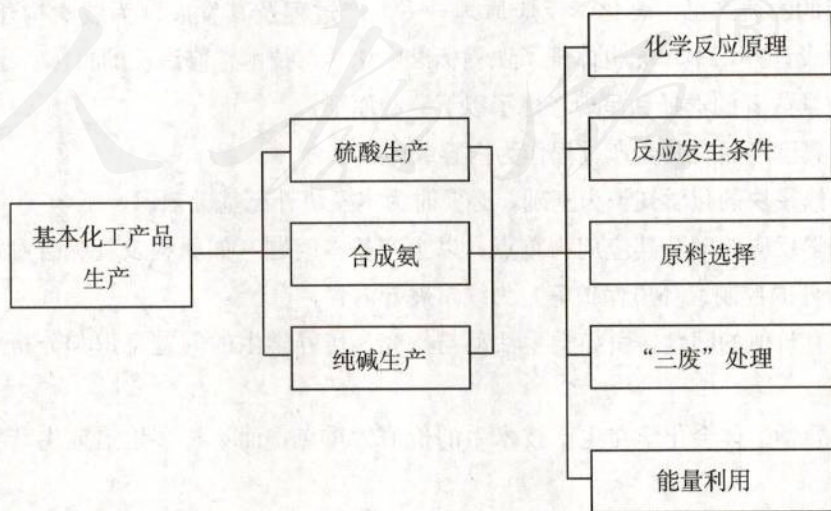
根据课程标准的要求和上述总体考虑，本单元安排的主要内容有：

以硫酸生产为例，说明化学生产过程包括的一些基本问题，如反应原理、反应发生的条件、原料的选择、“三废”的处理以及能量的利用等。使学生对化学生产过程有一个概括的、初步的认识。

合成氨这种人工固氮技术，不仅为解决人类的吃饭问题作出了重要的贡献，而且，它也是近代化学工业发展的基础，在人类的科学技术史上具有重要的地位。学习这部分内容，还有利于帮助学生了解一个化学原理上可行的反应，当进入实际的工业化生产时，会遇到很多复杂的技术问题，实现大规模的工业化生产不是仅仅将实验室试管、烧瓶中发生的化学反应进行简单放大的过程。

纯碱的生产，可以帮助学生进一步理解一个化学工艺的发展和完善，可能需要几代人长期的努力，从中体会化学工艺改进和发展的思路、角度，培养他们勇于创新的精神和实践能力。

本单元内容结构如下：





三、课时建议

课题1 化工生产过程中的基本问题	2课时
课题2 人工固氮技术——合成氨	2课时
课题3 纯碱的生产	1课时
复习机动	1课时
小计	6课时

教材分析与教学建议

课题1 化工生产过程中的基本问题

一、教材分析和建议

在化学工业中,需要化学与技术的有机结合,若要认识和体会化学与技术的关系,就首先需要了解有关化工生产的基本问题。所以,作为本书最开始的课题,介绍化工生产过程中的一些基本问题,以利于学生在后面的学习中对化学与技术相关问题的理解。

化工生产过程比较复杂,但一些最基本的问题是相似的,例如,任何化工生产都涉及到传质(物料的流动)、传热(能量的传导)、传动(动力的传输)和化学反应器等。根据课程标准的要求,结合高中学生的特点,将化学反应原理、反应发生的条件、原料的选择、三废的处理和能量的利用等作为化工生产过程中的基本问题,结合一些典型产品的生产过程,使学生对化工生产的基本过程有一个初步的认识。硫酸是学生在初中化学中就学过的物质,对其性质比较了解,硫酸工业又是典型的基本化学工业,所以本课题以硫酸工业为例,介绍化工生产基本问题:反应原理的确定、原料的选择、反应条件的控制、能量的利用等。每一问题都结合硫酸的生产,将化学知识与生产过程、生产工艺等结合,充分体现化学在生产中的作用。

关于反应原理及生产过程的确定,教科书从硫酸的化学组成、性质及具体的反应进行分析,突出化学在物质转化和利用方面的重要性。生产中原料的选择则从综合方面考虑,以“思考与交流”的形式,让学生思考讨论,培养学生综合思考认识问题的能力。

在介绍生产中反应条件的控制问题时,涉及到了化学平衡的知识,教科书先对概念作了简单介绍,然后结合“思考与交流”中给出的一些具体数据,让学生思考并讨论,最后找出硫酸生产的最佳条件,并归纳给出平衡移动原理。接下来再让学生通过一个“思考与交流”来认识平衡移动原理。这样将有关的化学原理与生产实际问题结合起来进行教学,也是化学与技术课程中的主要教学设计思想。

关于环境和能源问题,本课题结合硫酸生产的具体情况进行说明,体现了培养学生环境和能源意识的观点。

教学重点:化工生产过程中的基本问题。工业制硫酸的生产原理。平衡移动原理及其对化工生产中条件控制的意义和作用。

教学难点：平衡移动原理及其对化工生产中条件控制的意义和作用。

二、问题交流

【学与问】硫酸生产过程中的污水，可利用酸碱中和反应进行处理。

【思考与交流 1】参见教科书。

【思考与交流 2】早期黄铁矿的储量比较大，而天然硫黄资源缺乏，又难以从国外购进，并且，那时对环境保护也不够重视。目前世界上许多国家都限制以黄铁矿为原料制硫酸，主要也是考虑到环境污染问题，而且，随着技术的发展，设备的大型化使以硫黄为原料制硫酸的成本也逐渐降低。

【思考与交流 3】

1. 从表 1-1 和表 1-2 可以看出，温度越低、压强越大，越有利于 SO_2 转化为 SO_3 ，但压强的影响不是很大。

2. 思路：低温时有利于 SO_2 的转化，但考虑催化剂活性，温度不能太低。高压有利于 SO_2 的转化，但试验表明增大压强， SO_2 的转化率提高并不大，而且考虑设备、成本和能源消耗问题，压强不应很高，可以考虑常压。（对此问题学生可能会有不同的回答，教师可引导学生讨论，最后给出实际结果。）

课题 2 人工固氮技术——合成氨

一、教材分析和建议

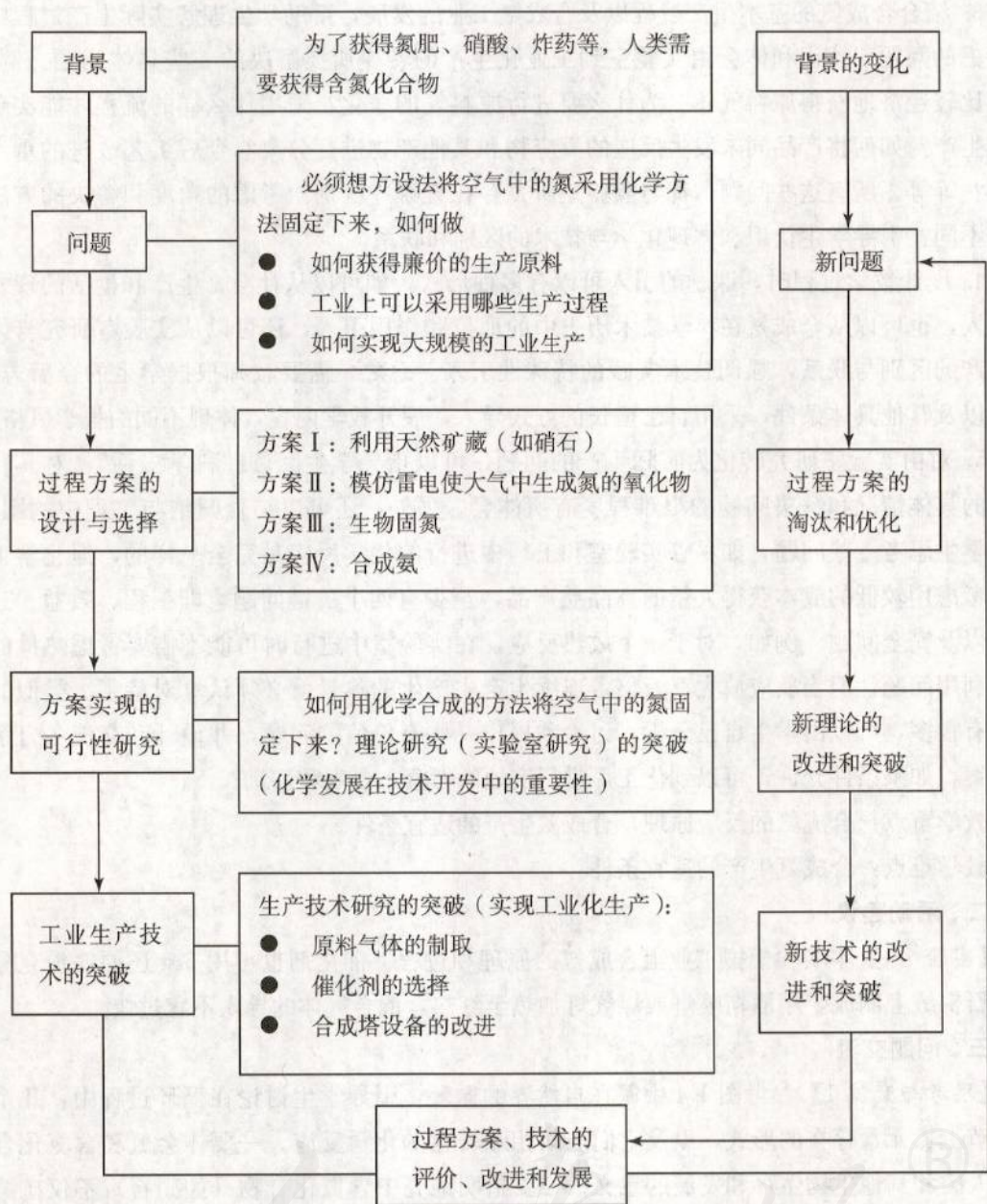
本课题围绕着合成氨的反应原理以及实现工业化生产的有关问题展开讨论，帮助学生了解合成氨工业生产的主要原理和过程，认识并体会由实验室研究到工业化生产所需要经历的过程。

教科书的设计是，为了说明如何将大气中的氮固定下来这一中心问题，首先，呈现问题提出的背景，也就是人们为什么要想方设法地将大气中的氮固定下来，直接的原因是满足人类对氮肥、硝酸等含氮化合物的需要，间接的原因是地壳中氮元素的含量少、分布不均；紧接着的问题是如何将大气中的氮固定下来，指出合成氨在科学上和技术上的突破。最后，讨论和评价并引发思考合成氨工业发展所面临的新问题。

这种设计整体上体现了技术实践中问题解决不断循环发展的一般过程，如下页图所示。

教学建议如下：

1. 注意引导学生思考人工固氮技术——合成氨对于人类社会发展的意义，体现化学与技术发展的社会需求导向，并对技术生产评价标准的多元化有一个初步的认识。说明在化学研究中，有些课题是属于学术研究的热点和重点，但不一定是技术研究开发的热点和重点，技术研究往往要解决实际生产和生活中的具体问题，是受社会需求驱动的，这一点贯穿于整个教科书体系的设计中。另外，化学技术创新往往要落实在一种产品的生产上，合成氨就是这方面的典型代表。在课题 1 了解化工生产过程中的基本问题的基础上，引导学生思考将实验室研究转化成实际生产时面临的一些问题，展示由一种原理上可行的设想转变成实际生产过程中人们所要付出的艰苦努力。对于有志于理工科的学生来说，在培养科学技术素养的同



时不断提高人文素养；对于有志于人文学科的学生来说，要帮助他们形成对于科学技术在社会发展中重要作用的正确认识。例如，可以结合对哈伯其人其事（见教学资源）的分析评价，请同学们讨论和交流各自的看法。

2. 通过实验学习合成氨的反应原理，利用化学反应速率、化学平衡移动原理分析和讨论合成氨的适宜反应条件。由于氮气具有特殊的稳定性，合成氨是人工固定氮的一种方法，但反应条件比较苛刻。如何实现这一具有重要意义的反应，需要从实验室研究开始，根据已有的化学反应有关原理，探究提高氨转化率的适宜反应条件。因此，影响化学反应速率的因素、化学平衡以及化学平衡移动的原理，是学生理解这些内容的重要基础。需要注意的是，在本单元的课题1中结合硫酸生产，已经涉及到这些内容，在此需要根据合成氨这一具体反应，进一步对有关问题加深理解。从更深层次来说，注意揭示现代生产技术的发展中科学基础性作用变得越来越重要的趋势。

3. 结合合成氨的基本生产过程以及合成氨工业的发展,帮助学生理解实际生产过程中应考虑的问题,认识和体会由实验室到工业化生产的转变所要解决的一些具体问题。例如,如何比较经济地获得原料气体?为什么要进行原料气的净化?采用什么样的流程才能实现连续化生产?如何将产品同未发生反应的反应物和其他产物进行分离?今后工艺改进的重点是什么?等等。所有这些问题,都与实验室研究存在着哪些区别?考虑的角度和解决的方法有哪些不同?引导学生认识和体现化学与技术的区别和联系。

4. 设计教学过程时,课题的引入可以有多种形式,如可以从社会、生产和生活的现实问题引入,也可以从合成氨在科学技术历史中的地位和作用引入,还可以从实验室研究与大规模生产的区别与联系,强调技术实践的特殊性引入。总之,需要教师根据学生的今后志向、基础以及其他具体条件,采用自己擅长的方式导入,展开教学内容,体现不同的教学风格。

5. 对由实验室研究转化为实际生产的问题,可以指导学生阅读“科学史话”,对其转化过程的具体情况和解决问题的艰难程度有所体会。另外,还可以结合归纳与整理中的图示,引导学生思考一些问题,如尽管实验室和工厂中进行的化学反应是完全一样的,但化学工业必须考虑用较低的成本获得大量的高品质产品,至少有四个关键问题,即工程、效益、三废处理以及安全问题。例如,对于一个放热反应,在实验室中进行时可能不需要考虑热量的回收和利用问题,但当反应放大百万倍,连续生产中产生的热量就必须认真对待了。类似的问题还有很多,可以由学生自己分析、讨论和提出一些有价值的问题,并设计和交流各自解决的方案,如果条件允许,可以到化工厂进行实地的考察、参观和咨询。

教学重点:合成氨的反应原理,合成氨生产的适宜条件。

教学难点:合成氨生产的适宜条件。

二、活动建议

【实验 1-1】本实验模拟工业上合成氨的原理和过程。催化剂也可用 5 g 还原铁粉充分混合在石棉绒上制成,用酒精喷灯或煤气灯加热至红热,混合气体的导入不宜过快。

三、问题交流

【思考与交流 1】参考图 1-4 中氮在自然界的循环,引导学生讨论在循环过程中,几个主要环节上氮元素存在的形式,以及它们之间相互转化的化学反应。一要体会氮和含氮化合物对于人类和其他生物生存和发展的意义;二要指明地壳中含氮化合物(如硝石)不仅矿藏数量有限,而且分布不均,而大气中的氮则是充足、廉价的资源;三要分析含氮物质相互转化的几种可能过程,如与高温电弧固氮、生物固氮相比,目前合成氨这种人工固氮的成熟技术的特点和重要性。

【思考与交流 2】

1. 通过实验 1-1 可以看到,在实验室条件下,由氮气、氢气直接合成氨是可以实现的,其中,铁丝绒催化剂可以显著地提高反应速率。由此,可以讨论这种合成氨方案的主要优点:反应物(生产原料)氮气和氢气都是比较容易得到的,虽然获得氢气相对来说较难,但自然界中大量碳氢化合物和水不仅可以提供大量的氢气,还可以提供合成氨所需的能量。虽然实验室中氨合成的量较少,但在大规模生产中通过改变反应条件(适当的高温、增大压强、使用便宜易得的催化剂、通过液化及时分离氨等)可以提高氨的转化率。

2. 合成氨反应是一个可逆、放热、气体分子总数减小的反应。因此,根据勒夏特列原



理, 温度越低、压强越大, 该反应的平衡体系中氨含量越高; 但降低温度则反应速率降低, 因此, 要实现工业化生产必须选择适宜的反应条件, 其中, 合适的催化剂将起到关键作用。一般说来, 正确地选择温度、压强等反应条件和采用适当的催化剂, 是提高生产效率、降低生产成本的重要手段。

3. 原理上可行的化学反应, 当用于工业化生产时, 应该考虑的问题主要有: 从经济上必须考虑该产品的市场前景如何, 物料的使用和转运、能耗、设备的投入和产出是否合算, 等等; 从环境影响考虑, 厂址的选定、原料的处理、生产过程以及“三废”处理如何达到国家有关的法规、标准; 还要考虑现有的设备和技术条件能否合理实现反应的条件, 操作是否安全可靠, 能否实现自动控制等。可以结合后面的科学史话, 与同学们共同分析和讨论其中的具体问题。

【思考与交流 3】

1. 使没有起反应的物质从反应后的混合物中分离出来, 并重新回到反应器中。从原因来说, 很多化学反应并不能一次反应进行到底, 常常不能得到唯一需要的产品, 特别是一些转化率低、副反应多的有机反应, 因此, 有必要进行循环操作; 从结果来说, 循环操作的主要目的在于充分地利用原料、降低成本; 从工艺设计以及环境保护角度来说, 循环操作有利于实现全封闭、连续化生产, 有利于减少工序、控制废弃物的排放, 因此, 循环操作常常成为化学工艺设计时重点考虑的问题。

2. 联合生产可以使原料、产品等物料得到充分的利用, 减少物流交通所耗费的人力、物力, 降低产品的成本。可以实现能量和设备等资源、技术的共享, 也是绿色化学工艺改进的一条重要思路。从经济角度, 联合生产有可能实现大规模生产, 以求得规模效益和综合效益的最大化。例如, 合成氨与硝铵、碳铵等氮肥生产的联合, 石油精炼厂与合成洗涤剂厂的联合生产等。讨论中, 可以让学生介绍自己所了解的联合生产实例, 也可以鼓励学生大胆地想象其中可能的联合生产方案。

课题 3 纯碱的生产

一、教材分析和建议

本课题是按照纯碱生产工艺发展的三个阶段(三种工艺流程)展开的。从化学技术发展的角度, 体现了人类制碱工艺的演变历史, 从而使学生从纵向发展来认识和体会化学技术发展的特点和趋势; 从化学知识角度, 主要学习如何根据纯碱的化学组成, 推测其生产原料, 进而选择和确定从原料转化为产品的化学反应原理, 需要对一系列化学变化及其相互关系进行分析; 从化工生产的角度, 通过对几种工艺流程的逐一分析和比较, 对其优点和不足进行评价和判断, 其中也涉及到原料的合理利用、工艺路线的选择和优化、环境保护等不同的评价标准, 有利于学生从多种方案中进行评价和决策, 学会一些分析和解决问题的思路和方法。另外, 从化学与技术的关系来看, 只要原料中含有纯碱中的三种元素, 化学反应原理可行, 那么, 可以有很多途径得到纯碱, 可以形成多种工艺和技术过程, 但作为实用的技术必须考虑原料的供应、成本、能耗和环境保护等因素, 从这个角度, 可以使学生对化学与技术的区

别和联系有一个更深的理解。

教学中,建议以氨碱法为重点,学习物质之间相互转化的合理设计,通过科学探究活动,认识分离、提纯物质的方法。对于联合制碱法,则侧重于与氨碱法的比较,认识它们的区别和联系,不宜过多地涉及复杂盐溶液体系的分离和提纯问题。

教学重点:氨碱法的生产原理。

教学难点:复杂盐溶液体系中固体物质的结晶、分离和提纯。

二、问题交流

【思考与交流1】

1. 天然碱的生产主要是利用碳酸钠从水溶液中结晶析出,因此,根据固体物质在水中溶解度的影响因素,改变温度、结晶水合物的组成以及溶剂水的质量等因素,可以改变碳酸钠在水中的溶解情况,提高结晶析出的速率和质量(纯度)。

2. 天然碱的主要成分为碳酸钠,含有钠离子和碳酸根离子。碳酸盐是由自然界中的二氧化碳通过化学反应转化而来,因此,二氧化碳或者能够产生二氧化碳的碳酸盐是生产原料之一;含有钠离子的化合物很多,自然界中大量存在的、最常见的是氯化钠,因此,氯化钠是比较理想的生产原料之一。而氯化钠溶液为中性,碳酸钠溶液为碱性,由氯化钠转化为碳酸钠需要在碱性条件下进行,因此,原料中需要引入碱性物质,自然界中大量存在的碱性物质可以来自碳酸钙,它既含有碳酸根离子,又是一种碱性物质。

【思考与交流2】两种生产设计方案的主要区别在于,联合制碱法利用合成氨生产中的氨和二氧化碳,生产过程中回收氯化铵,没有像氨碱法那样引入碳酸钙后产生氯化钙而无法合理地回收利用,侯氏制碱法的优点在于综合利用了合成氨生产中的物料,提高了氯化钠的利用率,减少了环境污染,从绿色化学角度看,更加符合现代化工生产的设计要求。

【思考与交流3】人类制碱工艺的改进和发展,经历了几代人的努力,其中路布兰、索尔维和侯德榜是他们中的杰出代表。仅从三人的学习和工作经历可以看到,即使纯碱生产这样传统的基本化工生产,化学、化工的理論学习和生产实践经验都是同样重要的,相比较而言,在科学技术不够发达的古代,经验和尝试的成分多些,而现代工艺越来越需要较高的理论支持,越来越依赖高新科技的支撑作用,换言之,化工产品的科学技术含量越来越高,不管是过去还是将来,科学技术的进步永远需要创新精神和实践能力,从这个意义上,路布兰、索尔维和侯德榜都是值得我们永远学习的榜样。(如果同学有兴趣,教师可以结合教科书中提到的其他一些人物,如哈伯、齐格勒和纳塔等,提供一些参考资料引导学生进一步学习和了解,对一些有争议的人物,可以让学生们充分发表自己的意见。)

练习与实践参考

1. 只要举出三种并分析合理即可(略)。
2. 在厨房中区分食盐和纯碱可以有多种方法,如品尝味道、观察颗粒状态、用手触摸是否有滑腻的感觉、试验在水中的溶解性等方法;在实验室则可以利用它们与其他物质发生化学反应时的现象进行判断,如测定水溶液的酸碱性、分别与氯化钙溶液反应、分别与硝酸银



溶液和稀硝酸反应等。

3. 以硫为原料制备二氧化硫 $S + O_2 \xrightarrow{\quad} SO_2$ ；利用催化氧化反应将二氧化硫转化为三氧化硫 $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2SO_3$ ；三氧化硫转化为硫酸 $SO_3 + H_2O \xrightarrow{\quad} H_2SO_4$ 。

4. 废气 废渣 废水（硫酸和合成氨中“三废”的治理参见教科书有关内容）

5. (1) ——a；(2) ——c；(3) ——d；(4) ——b；(5) ——c。

6. A

7. $CaO + H_2O \xrightarrow{\quad} Ca(OH)_2$ ； $Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\quad} CaCO_3 + 2NaOH$

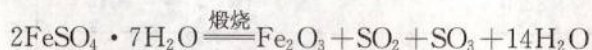
8. 73 吨

9. 0.49 提高

教学资源

1. 硫酸生产的方法

15 世纪，人们已发现用绿矾（ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ）和沙在一起干馏，或用硫黄与硝石一起在潮湿空气中焚烧，可得到稀硫酸，尽管当时还不知道它的组成。16 世纪初开始用绿矾为原料，放在蒸馏釜中煅烧而制得硫酸。在煅烧过程中，绿矾发生分解，放出二氧化硫和三氧化硫，其中三氧化硫与水蒸气同时冷凝，便可得到硫酸。



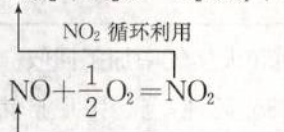
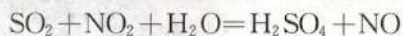
在 18 世纪 40 年代以前，这种方法为不少地方所采用。古代称硫酸为“绿矾油”，就是由于采用了这种制造方法的缘故。

工业上大量生产硫酸，以含硫物质为原料，先制取二氧化硫，后将二氧化硫氧化成三氧化硫，三氧化硫被水吸收制成硫酸。而二氧化硫氧化成三氧化硫是制硫酸的关键。根据氧化方法的不同，硫酸的工业制法可分为硝化法和接触法。

硝化法（包括铅室法和塔式法）是借助于氮的氧化物使二氧化硫氧化制成硫酸。其中铅室法在 1746 年开始采用，反应是在气相中进行的。由于铅室法所需设备庞大，用铅很多，检修麻烦，腐蚀设备，反应缓慢，且成品为稀硫酸，所以，这个方法后来逐渐地被淘汰。

在铅室法的基础上发展起来的塔式法，开始于 20 世纪初期。1907 年在奥地利建成了世界上第一个塔式法制硫酸的工厂，其制造过程同样是使氮的氧化物起氧的传递作用，从而氧化二氧化硫，再用水吸收三氧化硫而制成硫酸，不同的是该过程在液相中进行，生产成本及产品质量都大大优于铅室法。塔式法制出的硫酸浓度可达 76% 左右，目前，我国仍有少数工厂用塔式法生产硫酸。

硝化法的反应历程较复杂，用化学方程式简单地表示如下：



反应中所需的 NO 由硝酸供给, O_2 来自空气。

接触法是目前广泛采用的方法, 它创始于 1831 年, 在 20 世纪初才广泛用于工业生产。到 20 世纪 20 年代后, 由于钒触媒的制造技术和催化效能不断提高, 已逐步取代价格昂贵且易中毒的铂触媒。接触法中二氧化硫在固体触媒表面跟氧反应, 结合成三氧化硫, 然后用 98.3% 的硫酸吸收为成品酸。这种方法优于塔式法的是成品酸浓度高, 质量纯 (不含氮化物), 但炉气的净化和精制比较复杂。世界上多数的硫酸厂都采用接触法生产。

2. 制造硫酸的原料

制造硫酸可以用硫黄、黄铁矿、有色金属冶炼厂烟气、石膏等作原料。从基建投资、加工费用及环境保护等方面考虑, 硫黄制酸装置均优于黄铁矿制酸装置。只要能以合理的价格得到硫黄, 通常硫黄是制硫酸的首选材料。另一方面, 由于有色冶金工业的发展和日趋严格的环保法规, 有色金属冶炼厂烟气制酸的产量逐年增加。相反, 黄铁矿制酸的比重却呈下降趋势。20 世纪 90 年代初, 世界硫酸生产的原料构成为:

硫黄	黄铁矿	其他
65%	16%	19% (有色金属冶炼厂烟气占 3/4)

我国硫酸生产的原料构成如表 1-1 所示。

表 1-1 1988~1992 年中国硫酸生产的原料构成/%

年份	黄铁矿	有色冶金烟气	硫黄	石膏	其他
1988	82.0	15.0	3.0		
1989	83.2	14.9	1.8		0.1
1990	82.3	15.9	1.5	0.3	
1991	83.01	15.20	1.20	0.59	
1992	83.22	15.04	1.17	0.58	

3. 我国的硫黄与黄铁矿资源

我国的天然硫资源缺乏, 而且开采条件比较复杂, 故产量不大。回收硫黄主要来自石油和天然气, 每年约从炼油回收硫黄 8 万吨, 从天然气加工回收硫黄 9 万吨。以黄铁矿为原料炼硫年产量 10 余万吨。

表 1-2 中国硫产量/ 1×10^4 t

	1995 年	1996 年
黄铁矿折合硫	618	600
有色金属冶炼厂烟气折合硫	103	118
硫黄	40	24

国外硫黄的主要来源是从炼油和天然气中加工回收。1995 年世界硫黄产量为 3 600 万吨。

我国的黄铁矿总储量为 46.35 亿吨, 其中工业储量为 14.27 亿吨, 平均含硫量为 17.57%, 且大多数是小矿、贫矿。

表 1-3 中国硫酸和黄铁矿产量及其预测/ 1×10^4 t

年份	硫酸产量	黄铁矿产量	供需是否平衡
1995	1 776	1 765	基本平衡
2010	3 000	2 100	黄铁矿缺口 270

今后趋势是黄铁矿将供不应求，缺口逐渐增大。

4. 硫黄制酸与黄铁矿制酸技术经济指标的比较

硫黄制酸比黄铁矿制酸生产流程短，设备少，占地少，因此前者投资省，建设周期短。硫黄制酸的生产简单稳定，容易操作，易于实现全自动控制，原料运输量小，三废治理量小，操作人员少，劳动生产率高，易于装置大型化。这些可从表 1-4 看出。

表 1-4 某厂两种年产 8 万吨硫酸装置技术经济指标的比较

项 目	单 位	硫黄制酸	黄铁矿制酸
原料消耗	kg/t	330	折合 S (下同) 339.5
电能消耗	kW · h/t	79	105
余热发电	kW · h/t	118	118
生产成本	元/t	428	392
车间人员	人	70	120
排废水量	t/h	20	100
排废渣量	t/a	30	52 000
工程总投资	万元	4 500	7 000
建设时间	a	1	1.5

硫黄制酸成本略高于黄铁矿制酸，那是由于原料硫黄需要进口。如果生产装置大型化，充分发挥规模经济效益的优势，则可做到生产成本与黄铁矿制酸相当或略低。

5. 关于制硫酸时不用水吸收而用 98.3% 的浓硫酸吸收三氧化硫的问题

三氧化硫被水吸收生成硫酸，同时放出大量的热。从化学方程式上看，吸收三氧化硫似乎可以用水。但实际上用水吸收的效率很低，并得不到较高浓度的硫酸，这是因为水的表面上有很大的水蒸气分压，也就是说，在气相中水蒸气分子数很多。三氧化硫跟水蒸气分子迅速结合，生成硫酸分子，由于来不及溶解在水里，在气相中即发生硫酸蒸气的过饱和现象而凝成酸雾。酸雾比硫酸分子大得多，且又悬浮于气相中，运动速度慢，使进一步吸收三氧化硫发生困难。

据实践证明，用质量分数为 98.3% 的浓硫酸吸收三氧化硫时，能达到很高的吸收率。

当使用硫酸的质量分数低于 98.3% 时，发生的情况与用水吸收三氧化硫相似。这时进行着两个过程：一是气相中的三氧化硫被酸液吸收后，即跟酸液里的水分子结合生成硫酸；二是三氧化硫在气相中跟酸液表面蒸发出来的水蒸气结合生成硫酸蒸气。当硫酸蒸气生成后，气相中硫酸蒸气的分压，就会超过酸液面上硫酸的平衡蒸气压，因而气相里的硫酸分子便陆续进入酸液里，由于气相里硫酸分子进入酸液内的速度比硫酸里水分蒸发的速度小，使气相

里硫酸分子的数目越来越多,造成硫酸蒸气在气相中的过饱和现象,这时硫酸蒸气就会凝结成酸雾而不易被酸液所吸收。如果吸收的酸越稀,则酸的液面上水蒸气分压越大,生成酸雾的可能性就越大,三氧化硫的吸收也就越不完全。

当质量分数高于 98.3% 时,硫酸和三氧化硫的蒸气压都随着酸液质量分数的增加而加大。也就是说,这时在气相中就有大量的硫酸分子和三氧化硫分子存在,如果从外面通入的气体中三氧化硫的质量分数很小,质量分数高于 98.3% 的硫酸本身可放出三氧化硫,用这样的硫酸来吸收三氧化硫时,当然是不可能吸收得很完全的。

因此,用来吸收三氧化硫的硫酸的质量分数,既不可太高,也不可太低,以质量分数为 98.3% 为最适宜。

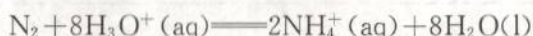
6. 氮气的实验室制法

加热氯化铵饱和溶液和亚硝酸钠晶体(或饱和溶液)的混合物可制备氮气。在圆底烧瓶上配一双孔橡皮塞,带上一分液漏斗和一短弯导管。烧瓶中放亚硝酸钠晶体(或饱和溶液),饱和氯化铵溶液由分液漏斗滴入,加热烧瓶到 85℃ 左右,就有氮气产生。当空气排出后可用排水集气法收集氮气或用橡皮球胆直接收集。因为此反应是放热反应,当反应开始时就应停止加热。化学方程式为:



7. 化学模拟生物固氮的研究

豆科植物固氮菌能固定空气中的 N_2 。常温、常压下, N_2 和 H_3O^+ 反应变为 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$, 这在热力学上是可逆的, 问题是要有催化剂——固氮酶。



固氮酶中铁钼蛋白、铁蛋白的相对分子质量分别为 226 000 和 60 000。

随着对固氮酶的深入研究,使常温、常压下固定氮成为可能。

目前,化学模拟生物固氮的重要研究课题之一,是固氮酶活性中心结构的研究。固氮酶由铁蛋白和钼铁蛋白这两种含过渡金属的蛋白质组合而成。铁蛋白主要起着电子传递输送的作用,而含二个钼原子和二三十个铁和硫原子的钼铁蛋白是络合 N_2 或其他反应物(底物)分子,并进行反应的活性中心所在之处。关于活性中心的结构有多种看法,目前尚无定论。从各种底物结合物活化和还原加氢试验来看,含双钼核的活性中心较为合理。我国有两个研究组于 1973~1974 年间,不约而同地提出了含钼铁的三核、四核活性中心模型,能较好地解释固氮酶的一系列性能,但其结构细节还有待根据新的实验结果精确化。

国际上有关的研究成果认为,温和条件下的固氮作用一般包含以下三个环节:

- ① 络合过程。它是用某些过渡金属的有机络合物去络合 N_2 , 使它的化学键削弱;
- ② 还原过程。它是用化学还原剂或其他还原方法输送电子给被络合的 N_2 , 来拆开 N_2 中的 $\text{N}-\text{N}$ 键;
- ③ 加氢过程。它是提供 H^+ 来和负价的 N 结合, 生成 NH_3 。

目前,化学模拟生物固氮工作的一个主要困难是, N_2 络合了但基本上没有活化,或络合活化了,但活化得很不够。所以,稳定的双氮基络合物一般在温和条件下通过化学还原剂的作用只能析出 N_2 , 从不稳定的双氮络合物还原制出的 NH_3 的量相当微少。因此迫切需要从



理论上深入分析,以便找出突破的途径。

固氮酶的生物化学和化学模拟工作已取得一定的进展,这必将有力地推动络合催化的研究,特别是对寻找催化效率高的合成氨催化剂,将是一个有力的促进。

8. 化工技术发展的主要阶段

很早以前,人类已试图将某些天然原料和矿石加工成生活用品,直到发展成现代化大规模生产,大致而言,经过四个主要阶段:

手工业生产阶段 远在上古时代,人们对于食品的酿制和加工,药物、鞣革和天然染料的动植物加工等已有所认识。约 7 000 年前进入金石并用时代,人们利用天然铜制得红铜。约 5 000 年前进入青铜时代,青铜器在西亚及埃及已广泛使用。约 3 000 年前已利用陨铁制铁刃铜兵器。2 500 年前我国炼铁并铸鼎。新石器时代人们已用陶器。3 500 年前出现瓷器。3 000 年前埃及人已制作玻璃器具。古希腊罗马时代已利用硫黄、天然碱和沥青,并冶炼多种金属和合金。

在中世纪的 1 200 多年中,炼金术的影响遍及整个欧洲。炼金术家从事大量的实验室工作,发现了不少化合物,扩大了对合金的认识,制得了一些重要的无机酸和有机酸,用到了一系列的操作(溶解、结晶、沉淀、过滤、蒸馏、升华、煅烧等)。

12~13 世纪,中国的造纸和火药技术传入欧洲,推动了欧洲的工艺生产和军事技术。之后,随着纺织业的发展,染料大量使用,纯碱消耗量大增。这时的碱主要来自天然碱和草木灰,百万吨计的木材被焚烧以提取钾碱。与此同时,因文艺和建筑的发展,大量使用建筑材料和颜料,新的无机化合物(主要金属氧化物和硫化物)被不断开发并生产。

这一阶段化学技术的特点是手工业生产方式,用来解决部分医疗、战争、生活和文艺的需要,积累的经验是零乱的,但开始建立了现代化学的根基。值得提到的有:波义耳(Boyle)的气体定律(1661 年),拉瓦锡(Lavoisier)的物质不灭定律(1774 年)和道尔顿(Dalton)的原子学说(1803 年)。

工业发展阶段 化学工业中的大规模生产可认为是从路布兰(Leblanc)1788 年以食盐为原料制碱开始的。

路布兰制碱法对硫酸的迫切需要,促进了硫酸生产技术的改进和生产规模的扩大。1554 年人们用干馏法制硫酸,1746 年罗巴克(Roebuck)第一次用铅室(约 0.2 m^3)制酸,1793 年克莱门特(Clément)使用铅室法连续生产硫酸,并于 1803 年阐明氧化氮在制酸过程中的催化机理。1818 年希尔(Hill)提出用硫铁矿代替硫黄作为制酸原料。1827 年盖-吕萨克(Gay-Lussac)提出用吸硝塔,但直到 1859 年格洛弗(Glover)创设脱硝塔后,才使整个铅室法定型。到 1923 年,塔式法制酸投入生产,使硫酸生产得到新的发展。

路布兰法制碱的副产品硫化钙原来作为废弃物堆放,占用大量场地并分解出硫化氢造成公害,后来由克劳斯(Claus)提出用碳酸法转化成碳酸钙和硫化氢,硫化氢再经氧化成硫而回收。路布兰法由于综合利用原料,使工厂不仅生产碳酸钠,而且生产硫、硫酸、芒硝、硫代硫酸钠、苛性钠、盐酸、漂白粉等产品,第一次在化学工业上将许多个别部门组成一个庞大的联合企业。然而,路布兰法的煤耗量大,产品质量低,设备腐蚀严重,高温操作,劳动强度大,因而工业上迫切要求更为完善的制碱方法。1838 年戴尔(Dyar)提出了用食盐和碳酸氢铵制碳酸氢钠的反应。直到 1862 年,索尔维(Solvay)才使氨碱法在工业上实现,食盐

的利用率显著提高,产品因质量纯净而被称为纯碱。由于氨碱法的各工序都连续生产,成本低廉,原材料消耗少,设备生产能力大,到20世纪20年代全部取代了路布兰法。此后,到1892年,电解食盐水、石棉隔膜电解槽和汞电解槽相继投入工业生产。

随着工业和城市的发展,农产品的需要量大为增加。为了农业增产,1841年开始生产过磷酸钙,1870年后兴起钾盐开采工业,同时智利硝石也大量开采。

随着冶金工业的发展,其副产品的化学利用成为重大课题。18世纪末已有焦化厂生产煤气,供应城市照明和作燃料,副产的煤焦油起初只用于防腐。到19世纪初期,人们从煤焦油中分离出苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽、苯酚等化合物。1834年米彻尔里奇(Mitscherlich)用苯与硝酸制得硝基苯。1842年齐宁(Зинин)用还原硝基苯的方法得到苯胺。1856年珀金(Perkin)从苯胺合成苯胺紫,这是第一个人工合成的染料。1868年格雷贝(Graebe)等将蒽醌通过溴化后合成茜素,这是第一次人工合成天然染料,后来经过改进,用磺化法合成,使合成茜素在1871年供应市场。1878年拜尔(Baeyer)合成了靛蓝。这样,19世纪后半期,以煤焦油为原料的有机合成工业迅速发展。除了染料外,还发展了药品、香料、炸药等多种生产。例如,水杨酸于1838年合成;阿司匹林于1899年用于医药;1868年珀金用水杨醛合成香豆素,赖默尔(Reimer)于1876年人工合成水杨醛;雷姆森(Remson)在1879年以甲苯为原料合成糖精;1846年索布雷罗(Sobrero)制得硝化甘油;1867年诺贝尔(Nobel)将硝化甘油改性成实用的烈性炸药;1880年赫普(Hepp)从甲苯制得三硝基甲苯。到1888年,人们用焦炭为原料制得电石,从电石又可制得乙炔,开辟了有机合成的另一途径,使有机合成工业得到了进一步发展。

在这一时期,由于产业革命而促进了化工生产的迅速发展,使之脱离了手工作坊的规模,大量人力由机器取代,新工艺、新技术不断使用,新产品不断出现。但化学学科还没有对生产起到积极指导和推动作用,而是生产向化学学科提出了迫切要求解决的各类课题,并用实践丰富了科学。随着化学学科的内容不断得到充实,理论逐步形成并趋于体系化。例如,1811年阿伏加德罗(Avogadro)提出分子学说;贝采里乌斯(Berzelius)在1814年发表了第一个原子量表;1836年盖斯(Hess)发表了热化学定律;迈尔(Mayer)、焦耳(Joule)和格罗夫(Grove)在1842年几乎同时发现热力学第一定律,其中焦耳是以严格的科学实验论证的;1850年克劳修斯(Clausius)在已发表的卡诺原理(1824年)的基础上提出了热力学第二定律;1906年能斯特(Nernst)创立热力学第三定律。应着重指出的是,门捷列夫(Менделеев)于1869年发表了第一个周期律图表,反映出各种元素性质与其原子量间存在的客观规律。周期律的科学性奠定了无机化学的基础,其预见性则为寻找新元素提供了理论上的指导。此外,范特霍夫(van't Hoff)定律、吉布斯(Gibbs)相律(1876年)、勒夏特列(Le Chatelier)原理(1884年)等为化学平衡原理打下了基础。日拉尔(Gerhardt)的有机化合物同系列概念(1843年),凯库勒(Kekulé)的碳四价学说(1857年)、布特列洛夫(Бутлеров)的化学结构概念(1861年)等则为认识有机物结构提供了理论依据。

科学开发阶段 化学工业发展的第三阶段可以认为始于1913年哈伯(Haber)和波施(Bosch)将第一个合成氨厂建成并投产,该厂设计生产能力为日产氨30吨。

人们很早就进行了固定空气中氮的尝试,曾取得了积极的效果。1905年电弧法工厂在挪威成功地进行了工业运转,1906年在意大利建成第一个生产氰氨化钙工厂。但以氮氢为原料



直接合成氨在当时是很难的课题。从第一次实验室研制到工业化投产,经历了150年。在物理化学有了巨大的进展之后,质量作用定律、化学平衡原理、化学动力学和催化原理等从各方面为合成氨研究指出了途径。合成氨需要采用高温、高压、高活性催化剂和循环操作等条件,这些条件与平衡常数小的可逆反应、反应物氮的化学惰性等因素有关。生产过程不仅要解决净化反应物以除去催化毒物和分离出反应产物以使原料循环利用等工艺问题,还要解决高温下耐氢蚀钢材和高压设备的结构等问题,还要确定热量的合理利用和原料氢的来源。由此可见,合成氨生产在工业上的实现是将化学、材料力学、机械工艺和自动控制工艺等学科的知识融为一体的结果。随着1916年氨催化氧化制硝酸在工业上的实现,合成氨的原料也从半水煤气,发展到用焦炉气、天然气,又扩展到用石脑油、石油馏分等。

与此同时,其他化学工业也迅速发展,尤其是石油炼制和石油化工。1854年西利曼(Silliman)建立了最早的原油分馏装置,但当时只利用重质馏分作燃料,而将挥发性油扔掉。1883年汽油发动机(戴姆勒 Daimler)和1893年柴油发动机(狄塞尔 Diesel)的发明,促进了轻质油利用和石油的开采、加工。1923年出现了减压蒸馏,使石油炼制发展成现代的加工路线。雷德伍德(Redwood)在1889年提出裂解原理,于1915年实现工业化,1938年出现流动床连续催化裂化,1959年试验成功加氢异构裂化。1919年将丙烯用硫酸水合法生产异丙醇。接着在1922年用氯醇法生产乙二醇。1923年高温裂解制乙烯的工业装置投入运转。1940年用铂重整制芳烃的工艺出现并得到改进。1951年第一批天然气氧化热裂解制乙炔的工业装置建成。由此,乙烯、丙烯、乙炔、芳烃等基本有机原料都可由石油化工提供。到20世纪60年代末,世界上有机化工产品的80%~90%来源于石油和天然气,石油化工已成为现代化学工业的重要基础。

在石油化工发展的基础上,三大合成材料工业快速发展。1872年拜尔(Bayer)制得了酚醛树脂。1907年贝克兰(Beakeland)制得了热熔性和热塑性树脂。橡胶的低馏分组成在1860年由威廉姆斯(Williams)确定为 C_5H_8 。1910年海立斯(Harris)提出异戊二烯钠聚合专利。列别捷夫(Леведеев)发表丁二烯的钠聚合。第一个合成纤维是1935年卡罗瑟斯(Carothers)试制成功的锦纶-66,于1938年工业化生产。之后高聚物工业飞速发展,成为国民经济的重要支柱。

这一时期中,与化学工业生产有关的多门学科逐渐形成。1915年利特尔(Little)提出单元操作的概念;沃克(Walker)等在1923年编著出化学工程教材,20世纪50年代出现化学反应工程,使化工过程的开发从经验放大逐渐走向模拟放大,加速了工艺过程的创新。

电子革命阶段

工业发展的第四阶段是电子革命时代,即当前所处的时代,可以认为始于1946年第一台电子数字计算机问世。电子计算机已由电子管发展到大规模集成电路,正向微型、网络、巨型和智能模拟方向发展,对科技计算(包括最佳方案选取)、信息处理(包括管理和情报)、自动控制具有巨大的作用,改变了工业发展的面貌。

当今时代也称为合成材料时期。三大合成材料的生产飞跃增长,三大合成材料的新工艺、新品种不断开拓。例如,高效催化剂制备聚乙烯,催化剂用量只有百万分之五,可以革除掉后处理工序。高强、耐热、抗燃、防老化的高分子材料不断出现,特种性能的半导体、导体,甚至超导、光导、磁性能、声性能的功能高分子正在开发,生化高分子在工业上开始应用。

化工生产还为新技术的应用提供了各种特殊的新材料,如为核能发电、磁流体发电、太阳能的光电转换、火箭发射、航天飞机和人造卫星航行、电子技术的磁性、压电和半导体、激光的工作物质、光电子学技术的显示和存储、红外技术的遥感等提供了所需的特异性能材料。与此同时,合成化学向多方向发展,为新材料、农药、医药、染料、精细化工开发了数以千计的新产品,这是由于“分子设计”的定向合成逐步取得了成果,而且化学工程的发展,使科研成果通过模拟放大,迅速转化为生产力。以往科研成果投入正式生产,要经过5年或更多的时间,因为放大倍数只有5~10倍或稍大,要通过逐级放大,才能达到生产规模。由于电子计算机的应用,现在已经可以放大成百倍或上千倍。此外,生物化学工程和化学仿生工程正以新的生产部门的形式发展,方兴未艾。如模拟酶的应用,为化工生产开辟了新的领域。

目前,基本化学工业的工厂已发展为大型、微机控制、综合利用,以及充分利用新技术。石油化工则向综合利用、直接合成、开发新原料的方向发展,其中直接裂解原油和重质油的技术不断创新。 C_4 、 C_5 馏分的利用已成为重点。已开发乙烯直接合成乙二醇、丙烯直接水合制异丙醇等直接合成技术,并且从以烯烃为原料发展成由烷烃和芳烃出发制取有机原料。为探索新的原料来源,正在发展碳一合成,从合成气和甲醇出发,直接制乙烯、乙醇、乙二醇、醋酸,以及一氧化碳与烯烃、甲苯等直接合成醛、酸、酯等。

当前世界上面临着两个严重的问题:能源和环境。化工生产是耗能的工业部门,如合成氨被称为能源化工。化工生产的污染也经常造成明显的公害。人们对此已予以相当的重视。

——摘编自蒋家俊编,化学工艺学,高等教育出版社,1988

9. 合成氨工业的奠基人——哈伯

为解决氮和氢直接合成氨作出重大贡献的弗里兹·哈伯于1868年12月9日出生于德国的布劳斯雷。哈伯先后在柏林大学和海德堡大学学习过,1891年获夏洛顿堡高等工业学院博士学位。毕业后的一年多时间内,曾受雇于三家工厂,后来又进入瑞士苏黎世的埃德格内西舍高等工业学院,在龙奇^①指导下,攻读化学工程专业的博士后研究生。毕业后在他父亲的公司里度过了半年,但他对经商并不满意,于是去耶纳大学任诺尔^②的助教,然后转到卡尔斯鲁厄高等工业学院任教。

1896年哈伯在取得巴登大学永久讲师的资格以后,在慕尼黑出版了他的第一部著作《关于碳氢化合物的分解和燃烧反应的实验性研究》,书中列举了那些使哈伯开始成名的研究工作。在哈伯之前,法国化学家贝托雷^③已经对碳氢化合物的热分解反应研究了25年之久,哈伯认为贝托雷的结论并不正确。哈伯发现碳氢化合物的热稳定性有两种情况,在芳香族化合物中,碳碳键的热稳定性比碳氢键强,但在脂肪族化合物中,情况恰好相反,即碳碳键的热稳定性比碳氢键弱。

20世纪初,哈伯的研究领域从有机化学转向物理化学,虽然他在这一领域中并未受过正规的训练,但是在他的合作者勒金的帮助下,通过自学很快成了物理化学的行家。勒金

① 德国工业化学家,曾发明制酸工业中的蒸馏塔。

② 德国有机化学家,曾任耶纳大学教授。

③ 巴黎综合工业大学创始人之一,研究无机酸组成和有机化学。曾发现组成不固定的化合物的存在。



是著名的物理化学家阿累尼乌斯的学生。哈伯在物理化学方面的第一项研究是硝基苯的电化学还原反应，其他还有奎宁—醌醇体系的电极过程的本质和反应速率；燃料电池；测量氢气、一氧化碳和碳的氧化反应的自由能；结晶盐类的电解；自动氧化反应等等。他在电化学研究中最重要发明还要算玻璃电极，它是测量 pH 不可缺少的仪器，历史并不悠久。1906 年生物学家克累麦首先观察到以下的现象：将玻璃薄膜插入水溶液中，如果薄膜两边的溶液的酸度不同，那么玻璃薄膜的两边就会产生电位差。克累麦的实验结果引起了哈伯极大的兴趣，他邀请他的波兰籍学生克累门西维茨共同探索这一奥秘，后者把玻璃薄膜浸泡在水溶液中，薄膜的一边是盐酸；另一边是氢氧化钾溶液，结果玻璃薄膜的两边竟然能产生 500 毫伏的电位差，它是可以测量出来的，哈伯和克累门西维茨的发明为设计和制造酸度计提供了物质基础。哈伯在电化学方面的研究成果汇集在他的著作《工业电化学的理论基础概论》中。1902 年德国本生学会派遣哈伯到美国进行为期 16 周的学习访问，他作了有关德国的化学教育和电化学工业发展的报告，在欧洲和美国获得普遍的好评，这是哈伯进一步成名的标志。

1905 年哈伯在慕尼黑出版了《工业气体反应的热力学》一书，书中介绍了他对氮和氢合成氨反应的平衡关系的研究，从此哈伯进入了科技生涯的全盛时期。

第一位研究氢和氮在高压下直接合成氨反应的化学家是勒夏特列，他是著名的勒夏特列原理的创立者，1900 年他根据理论推算，认为这一反应能够在高压下进行。但是不幸得很，在用实验验证这些推算时，他所用的气体混合物中混进了一些空气，于是在反应过程中，氢和氧发生了爆炸。勒夏特列在没有查明事实真相的情况下，草率地决定停止这种冒险的实验，终于使他的研究工作半途而废。

第二位研究合成氨反应的化学家是物理化学的创始人之一能斯特，他一向对于研究具有重大的工业技术价值的气体反应很有兴趣，所研究的范围包括化学反应中的质量作用定律和反应速率。在能斯特研究过的体系中就有氮氢氨体系，但是他通过计算，却认为这一反应没有多大前途，所以合成氨反应又遇到了夭折的命运。后来才弄清楚能斯特在计算时用了错误的热力学数据，以致得出了不正确的结论。

虽然在研究合成氨反应中，化学家遇到了很多困难，但是哈伯和他的学生勒·罗塞格诺尔仍然坚持不懈地、系统地研究。开始时，他们在常温常压下使氢和氮进行反应，并没有产生可以觉察到的氨；他们再让氢气和氮气通过电火花，也只有少量氨生成。最后他们才把注意力集中在高压这个反应条件上，认为高压是最有可能实现合成氨反应的。他们还通过理论计算，表明让氢和氮在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 200 标准大气压（1 标准大气压等于 101.325 kPa）下进行反应，大约可以生成 8% 的氨。他们还在高压下将反应气体进行循环加工，并从这个循环过程中不断地分离出反应产生的氨。为了探索有效的催化剂，他们也进行了大量试验，发现钨和铀具有最好的活性。最后获得了以下的试验结果，即在 175~200 标准大气压下和 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 时，氢和氮反应能产生高于 6% 的氨。这些研究成果都发表在哈伯的著作《循环》中。1909 年 7 月哈伯和勒·罗塞格诺尔成功地建立了每小时能生产 80 克氨的实验装置。

哈伯和勒·罗塞格诺尔的研究工作使德国巴登苯胺和苏打公司确信这种合成方法具有很高的经济价值，于是该公司不惜耗费巨资和投入强大的技术力量，委任化学工程专家波施将

哈伯的研究成果付诸大规模的工业生产试验。为此，波施整整花了五年的时间，试验工作包括从大量的金属和它们的化合物中筛选出合成氨反应的最合适的催化剂，波施和他的同事在这项研究中竟然做了两万次实验，才肯定由铁和碱金属的化合物组成的体系是在工业生产中最有效的和最具有实用价值的催化剂，因此用这种催化剂代替了哈伯所用的钨和铀。

波施的第二项研究是建造能够耐高温和高压的合成氨装置，开始时，他采用外部加热的合成塔，但是反应持续了几天以后，钢就失去了其中所含的碳而变脆（碳与氢发生反应），合成塔很快就报废了。后来，他就将合成塔衬以软铁（低碳钢），使合成塔能够耐氢气的腐蚀。他还解决了原料气氮和氢的提纯以及从未转化完全的气体中分离出氨等技术问题，终于成功设计出能长期使用和操作简便的合成氨装置。1910年巴登苯胺和苏打公司建立了世界上第一座合成氨试验工厂，1913年建立了工业规模的合成氨工厂，年产量为7 000吨，在第一次世界大战期间开始为德国提供极其缺少的氮化合物，以生产炸药和肥料。不久，很多国家都陆续采用哈伯—波施法生产氨。

1912年哈伯出任柏林郊外达莱姆一地的凯萨—威廉物理化学和电化学研究所所长，他的朋友威尔施泰特^①和贝克曼^②共同领导了该研究所的化学部门。在第一次世界大战期间，哈伯和他的研究所都为战争服务，军方指定的研究课题是供给军需物资。哈伯认为二甲苯和溶剂石脑油可以用来代替甲苯作为苯系发动机燃料的防冻剂。德国国防部向能斯特请教，是否可以利用刺激剂将协约国军队驱出战壕，哈伯被指定解决这个问题，研究了具有刺激性的氯磺化联茴香胺和具有催泪作用的溴化二甲苯基。这些实验都是非常危险的，有一次，当几滴二氯甲基胺加到几毫升不纯的卡可基氯上时发生了爆炸，一位出色的物理化学家萨库不幸当场被炸死。

哈伯还研究将氯气用作化学武器，1915年4月11日，大约5 000桶氯气被散布开来，竟然在比利时的伊普尔一地弥漫了3.5英里，德国军方便开始进行大规模的化学战，但是协约国军队很快地掌握了这种武器，因此这种发明除了进行相互残杀以外，根本没有什么科学价值。

1918年哈伯由于对合成氨研究作出过重大贡献，而获诺贝尔化学奖。1931年波施和贝吉乌斯^③也因为他们在发明化学高压法上有贡献而获得诺贝尔化学奖。由于在第一次世界大战中，哈伯曾经为德国军方主持研制化学武器，因此在哈伯获得诺贝尔奖金以后，法国、英国、美国的科学家纷纷公开指责让哈伯享受这一荣誉，认为他是不人道的科学家。为此，在德国战败以后，哈伯受到良心上的谴责，感到非常苦恼。

第一次世界大战结束以后的头几年，哈伯领导了德国非常科学学会的研究工作，他研究从海洋中寻找金子，希望能够从中提取出足够的金子来偿还协约国提出的战争赔偿的要求。哈伯的这种设想是受了19世纪分析化学家的实验结果的影响，当时他们指出某些海水试样中金的含量大约为可被利用的低品位的陆相沉积物的两倍，实际上他们的估计大大地偏高。不幸的是哈伯并未对这些数据进行核实，在完全没有查明海水中金的准确含量的情况下，设计

① 德国有机化学家，研究生物碱及其衍生物，曾任慕尼黑大学和柏林大学教授。

② 德国有机化学家，研究糠醛制造和用途，发现脲的“贝克曼重排”。曾任埃朗根大学和莱比锡大学教授。

③ 德国化学家，高压化学的创始人之一。曾在卡尔斯鲁厄工业学院和汉诺威工业学院任教。



出了提取工艺，当然这种努力是毫无结果的，哈伯的这项研究工作也以失败而告终。

尽管如此，哈伯的另外一些活动却是硕果累累的，他的研究所在第一次世界大战以后成为世界上著名的科学研究中心之一。在他担任所长期间，该研究所的研究人员在科学杂志上发表了700多篇论文。哈伯被证明是一位有才能的科学研究工作的领导人，不但对于发展与物理化学有关的边缘学科作出了贡献，而且又是一位杰出的应用科学家，在科学和工程学之间架起了一座座桥梁。

哈伯学术讨论会是在凯萨—威廉研究所举行的一种研究报告会，开始于1919年8月，很快就吸引了全欧洲的科学家。哈伯与外国科学家和外国政府的关系也是很融洽的，经常有外国学生到他的实验室来学习，1929年在他的研究所工作的六十个成员中，半数来自12个不同的国家。不但外国访问学者来德国的人数增加了，哈伯也频繁地到其他国家休假、旅行和出席科学讨论会。他在日本访问了两个月，并帮助建立了研究所，以加速相互了解和文化交流。1929~1933年哈伯代表德国学术界参加了国际化学联合委员会。

在纳粹当政时期，凯萨—威廉研究所的工作也受到了影响，工业、科学、教育部门都要求在那里工作的犹太人辞职。哈伯对于纳粹迫害犹太人的政策深为不满，愤而辞去了凯萨—威廉研究所所长的职务，1933年4月30日他在亲手签署的一封信中写道：“四十多年来，我挑选了很多合作者，主要的标准是他们的智慧和品质，而从未考虑过他们的祖母是谁。我不希望在我的有生之年来改变这种选择人才的办法。”看来，哈伯已经开始觉醒了，他从第一次世界大战的亲身经历中深深地受到了良心的谴责，变得能够公开地起来反对纳粹，这是一个很大的进步，他不愧是一位正直的科学家。

哈伯辞职以后，接受了波佩^①的邀请，到英国剑桥大学访问，并在实验室中进行了为期四个月的研究。他又接受了以色列的聘请，请他在丹尼尔·西夫研究所担任物理化学部门的领导人，那里的气候和居住条件都是很好的。但是不幸得很，在他赴以色列参加该研究所的落成典礼途中，于1934年1月29日在瑞士的巴塞尔病逝。1935年德国的一些学术团体在达莱姆为他举行了逝世一周年纪念会，参加者达到五百人，他们不顾纳粹的反对，对哈伯表示深深的敬意。

——摘自袁翰青，应礼文，化学重要史实，人民教育出版社，2000

10. 侯氏制碱法的创始人——侯德榜

对于我国化学化工界人士来说，侯德榜是一位尽人皆知的科学家和工程师。他那自强不息和艰苦创业的精神，给后世留下了极其深刻的印象。他为振兴祖国的制碱工业立下了不朽的功绩，他发明的联合制碱法为纯碱和氮肥工业技术的发展作出了杰出的贡献，曾获英国皇家学会、美国化学会和工程师学会等荣誉会员以及美国机械工程学会终身荣誉会员的称号。作为我国制碱工业的先驱和奠基人，侯德榜当之无愧。

建国后，侯德榜当选为第一、二、三届全国人大代表、政协委员，历任中央财经委员会委员、化学工业部副部长等职。

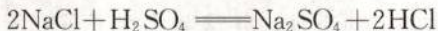
侯德榜，字致本，于1890年8月9日出生于福建省闽侯县坡尾村的一个农民家庭，1907年以优异的成绩毕业于福州英华书院，1909年毕业于沪皖两省路矿学堂，毕业后，曾在津浦

^① 英国有机化学家，主要研究立体化学，特别是旋光化合物，曾任曼彻斯特技术学院和剑桥大学教授。

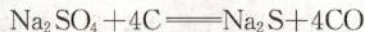
铁路充当练习生。1910年考取清华留美预备学堂,1913年23岁的侯德榜以特别优秀的成绩完成了预科学业,以公费派往美国留学。1917年获麻省理工学院化学工程学士学位,1918年获柏拉图学院制革化学师文凭,1919年获哥伦比亚大学硕士学位,1921年获该校哲学博士学位。当年10月,接受永利碱业公司的聘请,毅然启程回国,从此,侯德榜为发展我国的化学工业献出了毕生的精力。

食品、造纸、医药、玻璃、肥皂、印染工业乃至人民生活,无不需要一种重要的化工原料——纯碱。古代,人们学会了从草木灰提取碳酸钾,后来,又从盐碱地和盐湖等天然资源中获得碳酸钠,但是毕竟来源有限,远远不能满足工业生产的需要。

1791年法国医生路布兰首先取得专利,以食盐为原料,制得了纯碱,称为路布兰制碱法。此法共分三步,先使氯化钠与硫酸反应,生成硫酸钠:



然后用焦炭还原硫酸钠得硫化钠:

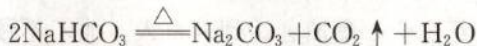
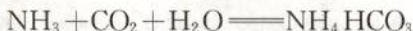


最后利用硫化钠与石灰石的反应生产碳酸钠:

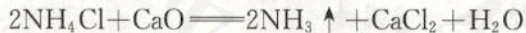


在路布兰制碱法被采用的最初十年内,工厂产生的氯化氢气体未被利用,而是当作一种废气排出,它的刺激性很大,不但危害工人的身体健康,还使农作物受到侵蚀。硫化钙也是一种废弃物,长期堆积,臭气四溢,造成环境污染。加之路布兰法需要高温,设备腐蚀严重,生产工序复杂,产量不高,逐渐为氨碱法代替。

1862年,比利时人索尔维以食盐、氨、二氧化碳为原料,制得了碳酸钠,称为氨碱法。反应分三步进行:



反应生成的 CO_2 可以回收再用,而 NH_4Cl 又可以与生石灰反应,产生 NH_3 ,重新作为原料使用:



氨碱法实现了连续性生产,食盐的利用率得到提高,产品质量纯净,因而被称为纯碱,但最大的优点还在于成本低廉。1867年索尔维设厂制造的产品在巴黎世界博览会上获得铜质奖章,此法被正式命名为索尔维法。此时,纯碱的价格大大下降。

消息传到英国,正在从事路布兰法制碱的英国哈琴森公司取得了两年独占索尔维法的权利。1873年哈琴森公司改组为卜内门公司,建立了大规模生产纯碱的工厂,后来,法、德、美等国相继建厂。这些国家发起组织索尔维公会,设计图纸只向会员国公开,对外绝对保守秘密。凡有改良或新发现,会员国之间彼此通气,并相约不申请专利,以防泄露。除了技术之外,营业也有限制,他们采取分区售货的办法,例如中国市场由英国卜内门公司独占。由于如此严密的组织方式,凡是不得索尔维公会特许权者,根本无从问津氨碱法生产详情。多少年来,许多国家要想探索索尔维法奥秘的厂商,无不以失败而告终。

正如上面所说的,我国所需的纯碱几乎都靠进口。第一次世界大战期间,欧亚交通梗塞,



市场上便缺少纯碱，而以纯碱为原料的许多民族工业也就难以生存了。爱国的实业家范旭东^①于1917年在天津塘沽创办永利碱业公司，他深知要取得成功，必须掌握先进的制碱技术和物色人才。1920年赴美考察的陈调甫受范旭东委托，在纽约遇到了侯德榜，陈把索尔维公会的封锁技术、卜内门公司的霸道、国内兴办制碱工业的困难以及范氏求贤的急切心情一一向侯德榜作了介绍。侯氏在美国已经获悉索尔维公会封锁技术，对这种行为非常愤慨，现在居然有了一个为发展民族工业而献身的机会，便毅然接受永利公司的聘请，于1921年启程回国，就任塘沽碱厂的总工程师。

侯德榜深信，制碱技术决不是洋人的私有财产，凭借中国人的聪明才智，一定能打破外国的技术垄断。他为自己写下了座右铭：“勤能补拙”“勤俭立业”。在强烈的爱国心驱使下，为尽快揭开索尔维法的技术秘密而努力工作。侯德榜把全部身心都扑在改进工艺和设备上。范旭东称赞他“奋不顾身，寝馈于工厂，从事死拼”。最后，侯德榜终于将索尔维法的各项生产技术摸索清楚。

1924年8月，塘沽碱厂正式投产，但产品呈现暗红色，经化验系铁锈造成。侯德榜设法往碳化塔中放入少量硫化钠，使与铁塔内层作用，在表面结成一层硫化铁保护膜，终于生产出雪白的纯碱。1926年，中国生产的红三角牌纯碱在美国费城举办的万国博览会上获得金质奖章。产品不但畅销国内，而且远销日本和东南亚。从此，侯德榜为我国建立了一项基础化学工业。

侯德榜摸索出了索尔维制碱法的奥秘，当时，如果他和永利公司以高价出售专利，将会发大财。但是，出人意外的是范旭东赞成侯德榜撰写一部阐述索尔维制碱法的专著，把其中的奥秘无偿地公诸于世，使工业落后的国家不再仰仗技术大国的鼻息，听从他们的摆布。侯德榜于1931年赴美国进修期间完成了这部书稿，该书用英文撰写，由美国化学会于1933年出版。

侯德榜在《制碱》这本光辉的著作中，把许多人梦寐以求的、秘而不宣的索尔维制碱技术公开地毫无保留地献给了各国人民，所以此书的出版轰动了科学界，被誉为首创的制碱名著。此书销路很广，风行各国，侯德榜在学术上为祖国争得了很大的荣誉。1948年出版了俄文译本。1959年，出版了《制碱工学》，1962年又出版了《制碱工业工作者手册》。

1932年，永利公司又在江苏六合县卸甲甸筹建硫酸铵厂，即后来的永利宁厂，并将永利碱业公司改组为永利化学工业公司，侯德榜任总工程师，于1934年春率六名技术人员赴美考察。回国后，他结合国情，因地制宜地进行设计。1937年2月，永利宁厂一次试车成功，生产出了优质的化肥硫酸铵，还有硝酸。

永利宁厂开工不到半年，日本帝国主义发动了侵华战争，该厂生产的硝酸与国防工业密切相关，所以日本军方多次威逼永利宁厂与其合作。范旭东、侯德榜明确表示：“宁肯给工厂开追悼会，也决不与日军合作。”因此工厂遭到敌机轰炸，侯德榜率领全公司技术人员和工人坚决撤离，为保存我国化工技术力量尽了最大的努力。

1938年，侯德榜来到四川，开始在五通桥筹建永利川厂。四川所产的盐乃是井盐，而五

^① 我国民族资本家，名锐，字旭东，生于1884年，早年留学日本，1914年创办塘沽久大盐业公司，1917年创办永利制碱公司，1945年在重庆逝世。

通桥一带又只有淡的黄卤水，必须先经浓缩或加食盐饱和后，才能作为制碱的原料。这样，塘沽碱厂的经验在永利川厂建厂过程中不尽适用。侯德榜还考虑到索尔维制碱法中，氯离子都转化为氯化钙，只是作为废物堆积起来，另一方面，四川的食盐又比较珍贵。由于上述原因，迫使侯德榜探索新的途径。

改革的关键在于提高食盐的利用率。当时，德国发明了一种察安法，利用制碱废液生产副产品氯化铵。侯德榜发现这是一种新的探索，于是他就到柏林考察，由于德、日、意法西斯已暗中勾结，德国当局不许侯德榜到生产现场参观。在谈判中，德国还提出产品不许在东三省出售的无理要求。侯德榜针锋相对，当即中止谈判，立即转赴纽约，自行设计新的制碱方法。

侯德榜认为，索尔维法的主要缺点在于：食盐和石灰石两种原料都只用了它们组成中的一半，即氯化钠中的钠与碳酸钙中的碳酸根结合成产品碳酸钠；而氯化钠中的另一组分氯离子却与碳酸钙中的另一组分钙结合成没有多大用途的氯化钙，成为大量的废弃物。

当时，四川的仪器、药品、资料等都很缺乏，甚至连氨都要从人尿中提取。范旭东在香港建立了实验室进行试验，由侯德榜在纽约进行遥控指导，后来又在纽约和上海法租界进行扩大试验，1940年终于完成了这个新的工艺路线。新法的要点是在氨碱法的滤液中加入食盐固体，并在 $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下往滤液中通入氨气和二氧化碳，使它达到饱和，然后冷却到 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下，即有氯化铵结晶析出，母液又可重新作为氨碱法的制碱原料。不但使原料食盐得到充分利用，还生产出了化肥。

1943年11月，永利川厂试车成功，使食盐的利用率达到98%。为了表彰侯德榜在制碱工艺上的新突破，在1943年3月16日永利川厂厂务会议上，决定将新的联合制碱法命名为“侯氏联合制碱法”。同年，中国化学工程师学会在四川乐山年会上同意这一命名。1943年6月，美国哥伦比亚大学授予侯德榜名誉博士学位。12月，他被选为英国皇家化学工业学会名誉会员。永利化学工业公司为表彰他的功绩，特在永利宁厂修建了一座设有中央实验室、生产设计科、技术科的办公大楼，命名为“致本化学馆”。1943年12月8日，在永利川厂召开的庆祝大会上，范旭东高度评价侯德榜的成就：“永利所以在化工界能够有些许成就，中国化工能够挤上世界舞台，侯先生之贡献，实当首屈一指。”

侯德榜虽然已经是世界制碱权威，但他仍然不忘帮助工业落后的国家办碱厂，印度塔塔公司和巴西都聘请他担任顾问。他最后一次赴印度是1949年4月，当时正值南京解放，他听到这一喜讯，认为振兴民族工业的时机已经到来。他克服了重重困难，终于在1949年7月回到祖国。

侯德榜回国后，历任永利化学工业公司总经理、中华人民共和国重工业部技术顾问、化学工业部副部长等职，为发展我国化学工业作出了重大贡献。1958年开始建设大型联合制碱车间，1963年底达到日产120吨水平，1964年通过鉴定，73岁高龄的侯德榜终于在新中国的土地上看到了亲手培育出来的成果。

侯德榜积极参加科学学会的活动，曾经担任中华全国自然科学专门学会联合会副主席、中国科协副主席、中国化学会理事长、中国化工学会理事长，他还是中国科学院学部委员。他曾用印度塔塔公司的酬金买下北京东四二条一号房舍，捐赠给中国化学会，以支持学会的工作。



1974年8月26日，84岁高龄的侯德榜先生因患脑溢血逝世。他立下遗嘱，决定把自己最珍贵的藏书捐献给国家，留给后人作为攀登科学高峰的基石。他捐赠给北京图书馆的书有《美国化学工业百科全书》、《最新化学工业大全》、《肯特氏机械工程师手册》等。

正像老永利职员阎幼甫在《海王》杂志上所写的：“侯先生的成功是由数十年勤学勤工艰苦得来的。记得范先生曾谈过，‘侯先生当学生时，十门功课，总数不折不扣一百分。’”

范旭东称侯德榜为“国宝”，这应该是最恰当的评语。

——摘自袁翰青，应礼文，化学重要史实，人民教育出版社，2000

第二单元

化学与资源开发利用

单元说明

一、教学目标

1. 通过学习天然水的净化和污水处理的几种方法，知道化学在水处理中的应用。
2. 了解海水的综合利用，从中认识和体会化学科学发展对自然资源开发、利用的重要意义。
3. 了解煤、石油和天然气等综合利用的最新进展。

二、内容分析

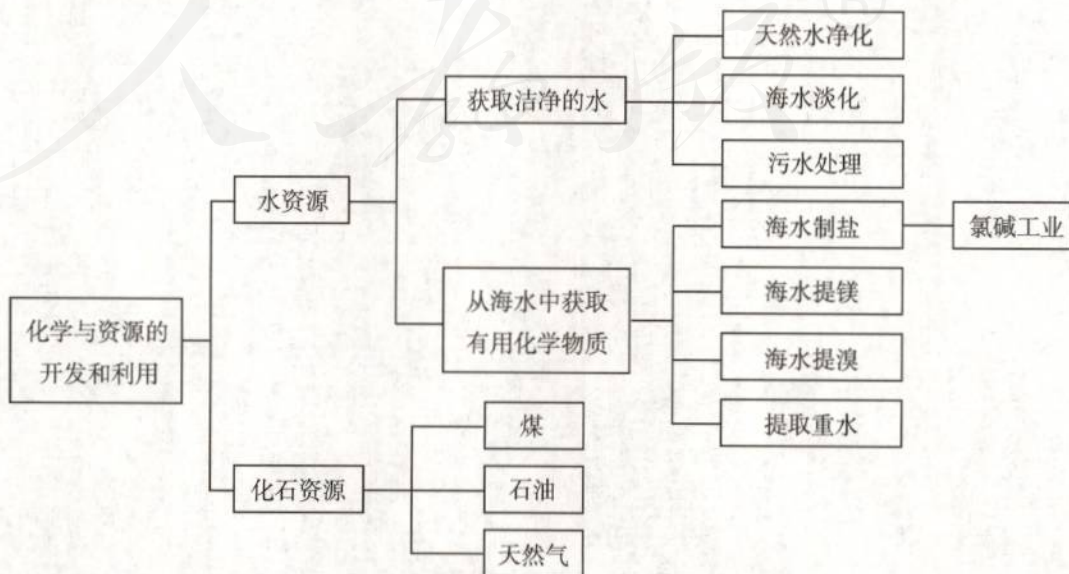
1. 地位和功能

在初中和高中必修化学中，学生已经学习了水、煤、石油、天然气等的有关知识，本章在此基础上，从资源和技术进步的角度，进一步介绍有关资源的开发和利用，帮助学生形成自然资源综合利用的观念，并对工业中的一些技术问题有所了解，从而认识化学对技术进步的促进作用。

2. 内容的选择与呈现

教科书的内容分为两大部分：一部分是有关水资源的综合利用，分两个课题介绍，课题1主要介绍如何从水资源中除去杂质等而获取纯净的水；而课题2则介绍如何从海水资源中获取有用的化学物质。另一部分介绍化石资源的开发利用，主要是在化学必修知识的基础上介绍石油、煤和天然气的综合利用。

本单元内容结构如下：





教科书以化学与自然资源的开发和利用作为主要线索,以水和化石资源开发利用中的化学原理、方法及应用为主要内容,体现其过程中化学与技术的关系。呈现时注意与初中和高中化学必修课的衔接,拓宽和加深有关的化学原理,并注意知识的实际应用。同时,通过一些简单的图示表示生产流程,介绍化学工业中的一些方法,使学生能比较容易地了解化学与技术的实际应用。

三、课时建议

课题1 获取洁净的水	2 课时
课题2 海水的综合利用	2 课时
课题3 石油、煤和天然气的综合利用	2 课时
复习机动	1 课时
小计	7 课时

教材分析与教学建议

课题1 获取洁净的水

一、教材分析和建议

如何获得在人们的生活和生产中可以使用的洁净的水,本课题从三个角度介绍洁净水的获取方法,即从天然淡水、从生产或生活污水及从海水中获取洁净水。教科书侧重介绍水净化的化学原理、方法和简要流程。例如,天然水的净化主要介绍了混凝法和化学软化法;污水处理介绍了中和法和沉淀法。这些方法都是以化学反应原理为基础的,教科书从基本化学反应入手,给出了一些基本的化学方程式或离子方程式,使学生能从化学的角度认识实际生产中解决问题的一些方法,然后帮助学生了解生产过程中如何实现这些原理和方法的一些技术问题。

海水淡化的相关知识,在初中化学、必修化学1、化学2中都有涉及,所以教科书只以“思考与交流”的方式,让学生回忆和交流来认识其基本方法和原理,在此基础上,以图示来介绍工业上淡化海水的流程,并通过“实践活动”使学生了解目前国内外海水淡化的有关情况。

本课题安排了一个有关硬水软化的“科学探究”,不只是单纯地做软化水的实验,而是通过这个活动使学生初步了解设计实验方案的方法,以及除去杂质时选择试剂和确定加入试剂顺序的一般思路。

教学建议如下:

1. 本课题内容与学生已有的生活经验密切相关,而且在初中和高中必修阶段的化学课程中已介绍了一些相关知识,所以,本课题的教学可从学生的已有生活经验和知识经验入手。例如,从生活中自来水的引入,结合初中学习过的有关水净化的知识,利用教科书中的“思考与交流”,让学生通过讨论,认识自来水净化的一般过程,在此基础上,教师再介绍硬水软化的方法。

2. 可以充分利用教科书中的栏目,如利用“学与问”“思考与交流”等,使学生能积极主动地思考和交流;对于教科书中的“科学探究”,可先让学生讨论他们设计的不同方案,然后教师帮助学生分析,确定合理的方法。在这里,教师可以提出问题,如“为什么要先加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 然后再加 Na_2CO_3 , 反过来是否可行,为什么”。然后与学生一起归纳除去杂质和确定加入试剂顺序的一般思路,及设计实验方案的基本方法。

3. 充分利用教科书中的图示,如图 2-2、图 2-5、图 2-6 等,了解工业上的简单流程。如果有条件,可以组织一些实践活动,如参观自来水厂、污水处理厂;也可参观一些有关资源开发、环境保护等内容的展览。

教学重点:天然水净化和污水处理的化学原理,化学在水处理中的应用和意义。

教学难点:硬水的软化。中和法和沉淀法在污水处理中的应用。

二、活动建议

【科学探究】

实验步骤	现象	化学方程式
1. 向硬水中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液,直到不再产生沉淀	白色沉淀	$\text{MgCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CaCl}_2$
2. 继续向溶液中加入 Na_2CO_3 ,直到产生沉淀	白色沉淀	$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$
3. 将上述溶液过滤		

【实践活动】可引导学生上网或查阅报纸、书刊。

三、问题交流

【学与问 1】 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

【学与问 2】处理酸性废水可用熟石灰或石灰水等;处理碱性废水可用硫酸或二氧化碳等。(化学方程式略)

【学与问 3】生成 PbS 、 CuS 等难溶物质而除去。(化学方程式略)

【思考与交流 1】

1. 加热、用消毒剂或紫外线消毒等等。

2. 加絮凝剂→沉淀→过滤→吸附→杀菌。

3. 可以从两个方面考虑,首先是所采用有效的化学方法,如反应原理适用、添加试剂的性质、顺序和量等。其次,还要考虑应用化学方法所产生的经济和社会等方面的问题,主要指成本核算、对生态环境和人体健康是否有直接影响或是否有潜在的、长远的影响等。

【思考与交流 2】如蒸馏法、电渗析法、离子交换法的原理等。

课题 2 海水的综合利用

一、教材分析和建议

课题 1 是介绍如何去除水中的杂质以获取洁净的水,课题 2 与之相反,主要介绍如何从



水中获取有用物质的方法。这两个课题既有区别又相互关联，重点在于了解作用于同一资源对象，化学与技术的应用可以实现不同的目的，满足人们不同的需求，也可以使学生更进一步认识化学上所指杂质的含义。

本课题主要介绍了从海水中提取化合物、单质和同位素等物质的方法。因为海水中含有大量的氯化钠，生产和生活中大多数食盐也是从海水中获取的，故以氯化钠为例介绍从海水中提取化合物的内容，主要包括海水晒盐和食盐的进一步利用（氯碱工业），氯碱工业也是基本化学工业之一。从海水中获取单质，教科书中介绍了一种金属（镁），一种非金属（溴），其中的化学原理并不复杂，结合工业实际生产，以图示的方式，简单介绍了生产流程，帮助学生将化学原理的应用与实际生产过程结合起来，认识化学与技术的关系。关于同位素的获取，在这里只简单介绍了重水的提取，可不作为重点内容。

教学建议如下：

1. 海水晒盐的基本原理侧重于固体物质在水溶液中的溶解原理，不宜过多涉及复杂混合溶液中各物质溶解度相互影响等问题。可结合盐田示意图和盐田的照片，让学生了解晒盐的过程。

2. 从海水中提镁和提溴，涉及的化学反应原理都是学生学习过的，教学中可利用两个“学与问”，结合图 2-13 和图 2-14，让学生自己归纳出化学原理，以利于学生理解生产流程，体会和认识化学原理应用于实际生产时应该考虑的一些具体问题和方法。

3. 关于氯碱工业，涉及到了电解的概念，教科书是以小注的形式给出的，教学中可根据实际情况，对电解原理作适当的补充，如增加电解饱和食盐水实验等，以帮助学生认识氯碱工业中电解饱和食盐水的原理，但不必过多介绍相关理论知识。

4. 提取重水的原理对学生来说比较陌生，在这里也并不作为重点，可以让有兴趣的同学阅读“科学视野”或查阅其他资料。

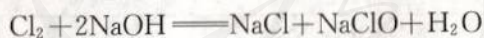
教学重点：海水晒盐。海水提镁和海水提溴的原理和简单过程。氯碱工业的基本反应原理。

教学难点：从海水中获取有用物质的不同方法和流程。

二、问题交流

【学与问 1】

1. Cl_2 与溶液能发生反应生成 NaClO ：



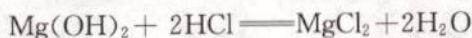
H_2 与 Cl_2 能发生反应：



电解食盐水制 NaOH ，应将几种产物分开，否则会产生其他物质。而且， H_2 与 Cl_2 相遇混合可能会有爆炸的危险。

【学与问 2】 $2\text{NaBr} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Br}_2$

【学与问 3】



课题3 石油、煤和天然气的综合利用

一、教材分析和建议

在初中化学和必修化学2中，都介绍了石油、煤和天然气的有关知识，并且，在必修化学2中又介绍了较多的有机化合物知识。在此基础上，根据课程标准的要求，本课题从化石能源综合利用的角度，进一步介绍了石油、煤和天然气的知识。

关于石油，教科书通过再现必修化学2的一幅“原油分馏及裂化的产品和用途示意图”来引入，并用“思考与交流”的形式，使学生能回忆思考并充分交流，在此基础上，介绍了石油炼制的方法。石油的分馏和裂化，在必修化学2中有简单介绍，本课题又简单介绍了其方法依据的原理和过程，但并没有过多涉及实际的生产原理和过程。关于天然气，学生已了解很多，本课题只是简单介绍了天然气作为有机化工基本原料的技术进步及应用前景。

关于煤，主要介绍了煤的干馏、煤的气化和液化。煤的液化近年来在研究和应用领域比较重视并有了一定的发展，我国在这方面也有新的进展，教科书强调煤的综合利用对于我国解决能源问题、环境问题的特殊意义。最后教科书还介绍了一碳化学的有关内容，使学生了解与传统的石油化工、煤化工和天然气化工发展不同的思路和趋势，帮助学生进一步体会和认识化学所特有的应用价值和魅力。

教学建议如下：

1. 充分利用学生已有的相关知识，通过讨论、思考、交流认识石油、煤和天然气，教学中可利用教科书中的“学与问”和“思考与交流”，复习已学过的知识。

2. 配合课外活动，让学生通过查阅书籍、报刊、上网、调查访问等方式，收集有关石油、煤和天然气的有关信息，归纳整理或写出调查报告和小论文，在班上与同学交流。

教学重点：石油、煤和天然气综合利用的新进展。

二、问题交流

【学与问1】天然气主要来自与石油伴生的油田中。天然气的主要用途是作燃料和化工原料。

此问题由学生先交流，然后教师再进一步说明。

【学与问2】几种煤干馏的产品及主要成分：

产品		主要成分	用途
焦炭		碳	冶金、合成氨造气、电石、燃料
煤焦油		酚类、萘	染料、医药、农药、合成材料
		沥青	筑路材料、制碳素电极
		苯、甲苯、二甲苯	炸药、染料、医药、农药、合成材料
焦炉煤气	粗氨水	氨、铵盐	
	粗苯	苯、甲苯、二甲苯	
	焦炉气	氢气、甲烷、乙烯、一氧化碳	气体燃料、化工原料

【学与问3】



**【思考与交流 1】**

石油炼制的方法有分馏、裂化、裂解等。

可让学生根据教科书表 2-16，进一步列举出他们身边见过或通过其他途径知道的石油化工产品的用途。

【思考与交流 2】参考必修化学 2，可让学生结合生活实际，列举一些他们生活中用到的以乙烯为原料生产的产品。

【思考与交流 3】煤中所含的主要元素是碳。目前煤综合利用的主要方法是煤的干馏、煤的液化和气化。

练习与实践参考

1. (1) 可用淀粉碘化钾试纸。

(2) 可用硝酸酸化的硝酸银溶液。

(3) 氯气消毒会使水中所含的食物残渣和浮游生物等多种有机物发生变化，生成对人体有害的卤代烃（如三氯甲烷等）。这些卤代烃中有些是有毒的，有的还可能具有致癌和致畸作用。

2. (1) 取水样加入少量肥皂水，振荡，观察有无沉淀或浑浊等现象发生。

(2) 肯定含有碳酸钙和碳酸镁中的一种，或两种都存在，也有可能还含有氢氧化镁。

(3) 参考教学资源。

3. 举出三种生产、生活中氯化钠的用途即可。

4. $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$, $1.4 \times 10^8 \text{ m}^3$

教学资源

1. 水的硬度和人体健康

水的硬度最初是指水溶解肥皂的程度，现在主要用以指示水中含有钙、镁、锰、铁等盐类的浓度。国际上对水的硬度的表示方法和计算单位很不一致，我国目前习惯上以“德国度”来表示。如果 1 升水中含有 10 毫克氧化钙，这种水的硬度就是 1 度。一般将 0~4 度的水称为很软水，4~8 度的水称为软水，8~16 度的水称为中等硬水，16~30 度的水称为硬水，30 度以上的水称为最硬水。自然界中的饮用水中，雨水属软水，江、河、湖、塘等普通地面水的硬度大都不高，而地下水的硬度往往偏高。

水的硬度的高低与人体健康的关系极大。高硬度水中的钙、镁离子能与硫酸根结合，使水产生苦涩味，还会使人的胃肠功能紊乱，出现暂时性的腹胀、排气多、腹泻等现象。我国北方不少地方饮用硬度较高的地下水，所以久居南方的人初到北方，开始一段时间会出现所谓“水土不服”现象，时间长了，胃肠逐渐适应后，这种现象就会随之消失。

那么硬水是否毫无益处呢？情况恰恰相反，美、英等国家的一些科学家、医学家根据调查发现，人类的某些心血管疾病，如高血压和动脉硬化性心脏病的死亡率，与饮水的硬度成反比关系，即饮水硬度较高，心血管病的死亡率就低，水质硬度低，死亡率反而高。这是为什么呢？实验证明，缺镁可引起大白鼠的心肌坏死和心血管内膜钙盐沉着，而摄入较多量的镁可预防胆固醇所引起的动脉粥样硬化。生活在山区的人一般比较健康长寿，除了其他各种因素以外，与他们长期饮用矿物质含量比较高的山泉水有重要的关系。当然，生活用水的硬度也并非越高越好，硬度太高的水除了水味不好、对人体健康不利之外，还会使肥皂大大降低去污能力，会使水壶内生成水垢，而增加燃料的消耗等。硬度高的水对人毕竟是弊多利少，因此世界各国制定的饮用水质标准中，都对硬度作了明确的规定。我国目前对饮用水的硬度规定为“不超过 25 度”。

2. 水垢的形成、危害和除去的方法

一般水垢的主要成分是碳酸钙、碳酸镁和硫酸钙，此外也还有硅酸钙、硅酸镁和氢氧化镁等物质。水垢大都坚硬如石，但也有松软如泥的，这要看水中杂质的性质而定。

通常，水垢的形成是因为水受热蒸发时，水中所含各种盐类发生物理、化学变化的结果。主要有以下几个方面：

(1) 最主要的原因是由于水在锅炉里不断蒸发，水中所含各种盐类不断浓缩，当达到饱和后即析出结晶。

(2) 水中所含碳酸氢盐由于受热分解，生成难溶的碳酸盐沉淀。

(3) 另一个重要原因是形成水垢的某些盐类（如 CaSO_4 ）的溶解度，随温度的升高而下降。在加热锅炉时，热量必须经炉壁传入水中，所以炉壁的温度常高于炉内的水温，这些盐类在炉壁附近溶解度显著下降，于是析出结晶，聚结在炉壁主要受热面上。炉温越高的地方，水垢也聚结得越厚、越坚固。

水垢是热的不良导体，它的导热能力比一般钢铁小 30~50 倍。锅炉内结有水垢后，就会严重影响热的传导，大量的热从烟道排出而散失。根据实验得知，锅炉内壁产生 1 毫米厚的水垢，就要多消耗煤炭 3%~5%。

当锅炉内结成坚厚水垢后，锅炉中的水不能直接跟炉壁接触，炉壁的热不能被水很快吸收，炉壁温度就可烧至千度以上，在锅炉外表会形成一层易于脱落的氧化膜，发生严重的氧化腐蚀。此外，贴在锅炉内壁的水垢，在高温下，其中的卤化物产生卤素离子，卤素离子最易侵蚀钢铁，形成铁盐水垢，使锅炉内壁变脆。这种腐蚀还会不断向炉壁深处发展。以上这些，对锅炉形成内外夹攻，致使锅炉寿命大为缩短。

另外，当水垢分解时放出大量二氧化碳气体，会使水垢局部爆裂脱落。当炉壁处在高温状态下，一旦有水从水垢缝中渗入，炉壁骤然冷却，就会发生炸裂。

所以在生产中，锅炉内如果结了较多的水垢就要除去。除去的方法：一般是用 4%~5% 的盐酸进行酸洗，酸洗时为了减少酸液对金属设备的腐蚀，常用乌洛托品作为缓蚀剂。

3. 离子交换剂简介

凡具有离子交换能力的物质称为离子交换剂。离子交换剂分无机和有机两大类：

(1) 无机离子交换剂 无机离子交换剂有天然沸石和合成沸石等。这些离子交换剂使用历史最久，但只有阳离子交换剂，而且由于颗粒核心为致密结构，一般地说交换能力较低。



现在工厂里已很少使用。

(2) 有机离子交换剂 有机离子交换剂又可分碳质离子交换剂和有机合成离子交换剂两种。

碳质离子交换剂,主要是磺化煤。这种交换剂因颗粒核心为粗松结构,交换反应可以在颗粒的表面和内部进行,所以它的交换能力比天然无机离子交换剂大,常用于硬水软化。碳质离子交换剂由于具有不耐热、机械强度低、交换容量小和再生剂耗费大等缺点,已逐渐被有机合成离子交换树脂代替。

有机合成离子交换剂,又称离子交换树脂,它是由交换剂本体和交换基团两部分组成。交换剂本体是高分子化合物和交联剂组成的高分子共聚物。交联剂主要是使高分子化合物成为固体,并使其成为网状。交换基团是由能起交换作用的阳(阴)离子和与交换剂本体联结在一起的阴(阳)离子组成的。

例如,磺酸型苯乙烯—二乙烯苯强酸性阳离子交换树脂,它的本体是苯乙烯高分子聚合物和交联剂二乙烯苯组成的共聚体。它的交换基团是磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$),其中 H^+ 是可游离的阳离子,而 SO_3^- 是和本体联结在一起的不可游离的阴离子。

常用的离子交换树脂一般都做成球状,因为球状树脂制法简单,而且球形磨损性小,表面积大,有利于交换。离子交换树脂多呈透明或半透明状,颜色有白、黄、黑及赤褐色等数种,几乎不溶于一切有机和无机溶剂中(除醛类外)。离子交换树脂在交换和再生时,体积会发生胀缩,经多次的胀缩后,就会发生老化和失效。

离子交换树脂可认为是一种不溶性固态的多价酸(或碱),它具有一般酸碱的反应性能,具有进行离子交换、催化及形成络盐等作用,不过离子交换树脂具有一定的选择性。

有机合成离子交换剂按加工成的形状,有①离子交换树脂;②离子交换膜;③离子交换纤维;④离子交换纸;⑤离子交换液;⑥离子交换块。目前使用最广泛的是离子交换树脂。它在电子、电力、医药、化工、冶金、造纸、纺织、石油、铁路、食品加工和原子能等工业部门中,已被广泛应用于纯水制取、硬水软化、原料提纯、脱色精制、元素分离、有机合成等方面,特别是在纯水制取及硬水软化方面,应用更为广泛。

4. 几种工业废水的处理

(1) 含氰废水 含氰废水来自矿石萃取和采矿、照相加工、焦炉、合成纤维生产、钢的表面硬化和酸洗及工业气体洗涤,主要来源是电镀工业。

处理氰化物废水的方法有氯化法、电解法、臭氧氧化法、蒸发回收法以及反渗透、离子交换和催化氧化法。

(2) 酚类废水 酚类污染物来源广泛:煤气、炸药、木材干馏、煤焦油蒸馏、炼油、浮选矿废液、农药、化工、树脂生产、显像剂、炼焦炉。这类废水可包括多种多样类似的化合物,其中有各种酚、氯酚和苯氧基酸。因此,从污染控制方法来说,按含酚废水中酚类浓度的不同,采用不同的处理方法。浓的含酚废水中回收酚比较普通和成功的方法,全都是用不混溶的有机溶剂萃取,此法效率极高,可回收 98%~99% 的酚。中等含酚浓度废水,广泛地采用生物法来处理,生物法包括有活性污泥法等。稀含酚废水通常用化学法或物理—化学法,而不用生物法。

(3) 含油废水 含油废水的主要来源是钢铁制造、金属加工、炼油厂以及食品加工工业。

含油废水的处理在基本原理上类似于生活下水的处理。先用初级处理将浮油（游离油）从水和乳化含油物料中分出。然后，再用二级处理以破坏油—水乳液并将剩下的油与水分离。

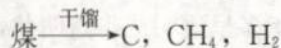
(4) 氟化物废水 氟化物废水的来源有：焦炭生产、玻璃和陶瓷制造、晶体管制造、电镀、钢和铝加工以及农药和肥料生产。玻璃和电镀废水一般含有呈氟化氢（HF）或氟离子（F⁻）形态的氟。肥料生产过程中排出的氟化物，由于是处理磷矿，一般呈四氟化硅（SiF₄）形态。制铝工业用冰晶石（Na₃AlF₆）可生成气态氟化物，经洗涤而转换成水相废液。

有多种方法可用来处理含氟化物废水，较重要的有沉淀法和吸附法。沉淀法系加化学品处理，形成氟化物沉淀或氟化物在生成的沉淀物上共沉淀，通过沉淀物的固体分离达到氟的去除。采用的化学品有石灰、镁化合物和硫酸铝。

——摘编自杨宏秀等编. 化学与社会发展. 化学工业出版社, 2002

5. 煤的气化

与常规燃烧工艺并存的技术是把煤转化为另一种燃料形式，即气体和液体燃料燃烧。从能量转换的角度来讲，煤的气化技术是把固体（煤）的化学能转换成易于利用的气体的化学能的过程。煤的气化反应可分成：煤的热分解即干馏，干馏气体大部分是甲烷和氢，以及随后的炭（或焦炭）的一系列复杂的气化反应：



炭与作为气化剂的空气、氧气、水蒸气和氢进行反应，产生的气体又相互反应：

(1) 氧化（与氧反应）



(2) 蒸汽转化（与水蒸气反应）



(3) 甲烷化（与氢反应）



(4) 还原反应



其中，式（2-3）、式（2-5）、式（2-8）为吸热反应，其余为放热反应。式（2-3）是煤气化的主要反应，式（2-4）是式（2-3）的副反应，温度高于1 000℃时可以忽略；式（2-5）为一氧化碳变换反应，只有在催化剂存在下才以显著的速率进行；式（2-6）、式（2-7）在加压气化下较为重要。

根据不同的生产工艺，煤气化有3种主要应用途径。

将煤与空气和水蒸气（在常压下）起反应，所得的煤气热值大约在4.7~5.6 MJ/m³，这主要是因为大量的起稀释作用的氮气存在于煤气中的缘故。这样的煤气热值很低（例如发生炉煤气），能直接用于工业上作气体燃料。



将煤与氧气和水蒸气混合物起反应, 所得气态产物主要是一氧化碳和氢 (还有少量 CO_2), 其热值大约在 $11.2 \sim 13.0 \text{ MJ/m}^3$ 。这种煤气可用于化学工业上 (合成煤气) 的后处理以制造氨、甲醇等, 或者也可作为合成天然气的组分之一, 作民用燃料。

当在高压、镍催化下用水蒸气和氧气进行煤气化时, 主要生成含有大量甲烷的煤气, 其热值约 $35.4 \sim 37.3 \text{ MJ/m}^3$, 这就被称之为合成天然气或者管道优质煤气。

煤的气化技术在生产城市煤气、提高动力工业的发电效率和在化学工业中代替部分天然气和石油产品等方面, 受到广泛的重视。中国煤的蕴藏十分丰富, 发展煤的气化技术对提高城市煤气普及率、发展相关工业等方面将起重要作用。

6. 煤液化技术

煤的液化方法主要分为煤的直接液化和煤的间接液化两大类。

(1) 煤直接液化 煤在氢气和催化剂作用下, 通过加氢裂化转变为液体燃料的过程称为直接液化。裂化是一种使烃类分子分裂为几个较小分子的反应过程。因煤直接液化过程主要采用加氢手段, 故又称煤的加氢液化法。

(2) 煤间接液化 间接液化是以煤为原料, 先气化制成合成气, 然后, 通过催化剂作用将合成气转化成烃类燃料、醇类燃料和化学品的过程。

1923 年, 德国开发成功费托合成技术, 将一氧化碳、氢合成烃类燃料。二次大战后, 仅有南非出于政治和地理因素, 在 20 世纪 50 年代后, 先后建立了大型以煤为原料的 SASOL-I、SASOL-II、SASOL-III 费托合成油工厂。1973 年第一次石油大幅度涨价以后, 在寻找替代能源的过程中, 甲醇及低碳醇的优异抗爆性能, 以及低碳醇对汽油混合燃料的助溶性能, 使醇类燃料的应用前景引人瞩目。同时, 美国莫比尔公司开发的将甲醇直接转化为高辛烷值汽油的技术在新西兰投入工业应用, 促进了煤间接液化技术的发展。

煤间接液化工艺流程主要包括: 煤气化、气体净化、合成及产品分离与改质等部分。煤间接液化技术具有下述特点: ① 使用一氧化碳和氢, 故可利用廉价碳资源; ② 可按需要调整产品结构; ③ 工艺过程中各单元与石油炼制工业相似, 可以借鉴。

7. 石油炼制

地下开采出来的石油, 未经加工前, 叫做原油, 从原油中提取各种燃料油、润滑油、石蜡、沥青等产品的生产过程, 通常叫石油炼制。要了解石油炼制的生产过程, 首先需要知道石油的化学组成、物理性质等基础知识。

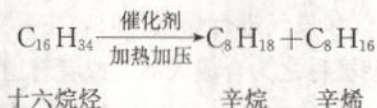
石油 石油是化石燃料之一, 是从地下深处开采出来的黄色乃至黑色的可燃性黏稠液体, 常与天然气并存。它是由远古海洋或湖泊中的生物, 在地下经过漫长的地球化学演化而形成的复杂混合物, 其组分主要是烃类。石油是现代社会主要能源之一。目前全世界每年约消耗石油 30 亿吨, 其中 85% 以上作为燃料。

石油的组成 石油的主要组成元素是碳和氢, 其中碳占 83%~87%, 氢占 11%~14%, 氢碳原子比为 1.65~1.95。此外, 尚含有少量硫 (0.06%~0.8%)、氮 (0.02%~1.70%)、氧 (0.08%~1.82%) 以及微量金属元素 (镍、钒、铁、铜等)。

石油的组分构成复杂, 含有相对分子质量从几十到几千的各种组分。组成石油的化合物主要是烃类, 包括烷烃、环烷烃和芳烃。

8. 石油的催化反应

裂化 用加热蒸馏的办法所得轻油约占原油的 $1/3 \sim 1/4$ 。但社会需要大量的分子量小的各种烃类, 采用催化裂化法, 可以使碳原子数多的碳氢化合物裂解成各种小分子的烃类, 如:



裂解产物成分很复杂, 从 C_1 至 C_{10} 都有, 既有饱和烃又有不饱和烃, 经分馏后分别使用。裂解产物的种类和数量随催化剂和温度、压力等条件不同而异。不同质量的原油对催化剂的选择和温度、压力的控制也不相同。我国原油成分中重油比例较大, 所以催化裂化就显得特别重要, 对外国的经验只能借鉴, 不能照搬。经过 30 多年的研究和实践, 我国已开发适用于我国各种原油的一系列铝硅酸盐分子筛型催化剂。经催化裂化, 从重油中能获得更多乙烯、丙烯、丁烯等化工原料, 也能获得较多较好的汽油。

催化重整 这是石油工业中另外一个重要过程。在一定的温度压力下, 汽油中的直链烃在催化剂表面上进行结构的“重新调整”, 转化为带支链的烷烃异构体, 这就能有效地提高汽油的辛烷值, 同时还得到一部分芳香烃, 这是原油中含量很少而只靠从煤焦油中提取不能满足生产需要的化工原料, 可以说是一举两得。现用催化剂是贵金属铂 (Pt)、铱 (Ir) 和铼 (Re) 等, 它们的价格比黄金贵得多, 化学家们巧妙地选用便宜的多孔性氧化铝或氧化硅为载体, 在表面上浸渍 0.1% 的贵金属, 汽油在催化剂表面只要 20~30 s 就能完成重整反应。

加氢精制 这是提高油品质量的过程。蒸馏和裂解所得的汽油、煤油、柴油中都混有少量含 N 或含 S 的杂环有机物, 在燃烧过程中会生成 NO_x 及 SO_2 等酸性氧化物污染空气, 当环保问题日益受关注时, 对油品中 N、S 含量的限制也就更加严格。现行的办法是用催化剂在一定温度和压力下使 H_2 和这些杂环有机物起反应生成 NH_3 或 H_2S 而分离, 留在油品中的只是碳氢化合物。自 70 年代末开始, 石油化工科学研究院针对我国油品特点, 开展了大量基础研究工作, 开发出多种加氢催化剂, 基本满足了国内炼油工业的需要, 并有出口。这类催化剂以 Al_2O_3 为载体, 活性组分有钴-钼 (Co-Mo)、镍-钼 (Ni-Mo)、镍-钨 (Ni-W) 等体系。

综上所述, 石油经过分馏、裂化、重整、精制等步骤, 获得了各种燃料和化工产品。有的可直接使用, 有的还可以进行深加工。所以炼油厂总是和几个化工厂组成石油化工联合企业, 那里是技术密集、资本密集、劳动力密集的地区。

在石油工业中, 把常压蒸馏和减压蒸馏叫做一次加工, 这是物理变化过程, 而裂化、重整和加氢控制等则叫二次加工, 它们都属化学变化过程。这些过程都涉及催化剂, 催化剂的研制是石油化工不可缺少的组成部分。催化作用的奥秘是化学工作者十分感兴趣的研究领域。

——摘编自唐有祺, 王夔, 化学与社会, 高等教育出版社, 1997

9. 碳一化学的发展前景

碳一化学, 又称 C_1 化学或一碳化学, 是指以分子中只含一个碳原子的化合物 (如 CO 、 CH_3OH) 为原料来合成化工产品的化学体系。 C_1 化学的原料为合成气, 以天然气和煤为原料都能生产富含一氧化碳和氢气的合成气。

甲醇成本的高低在很大程度上决定着 C_1 化学的命运。甲醇是一种主要的基本有机原料, 也是 C_1 化学的起始化合物, 在基本有机原料中, 甲醇仅次于乙烯、丙烯和苯而居第 4 位, 许



多化工产品都要由甲醇来制取。由合成气合成甲醇已有多年的工业化实践，技术上已臻成熟，能量利用效率已接近工艺本身可以达到的最佳化程度。目前的甲醇合成仍然是一个能耗较高、操作费用相当昂贵的工艺过程。降低甲醇成本的途径有两类：一是用更先进的气化技术来制取合成气，另一条途径是采用新的催化体系以降低甲醇生产过程中的能耗和提高甲醇的收率。

乙烯是现代石油化学工业最重要的基础原料，它是由石脑油、柴油或乙烷的热裂解而生产的，如果能用其他方法由煤制得廉价乙烯，那么就可以在不改变现有石油化工装置的情况下，使有机化学工业由石油转到以煤为基础。目前，合成气制烯烃已成为费托合成化学（即F-T，是由氢和一氧化碳在催化剂的作用下，合成烃类和含氧有机化合物的方法）中新的研究方向之一。一些研究已显示出很好的工业化前景，据报道，有的研究已取得了低碳烯烃收率 70 g/m^3 的合成气的结果，前景诱人，但离实际工业化尚有一定距离。

C_1 化学的另一个研究方向是合成液体燃料。合成气制汽油已经工业化的技术有费托合成工艺和甲醇制汽油工艺。南非已建成三个大厂，合成汽油产量已达 350 万吨/年，并副产乙烯 453 吨/年。新西兰采用该技术已建成了年产 50 万吨无铅汽油的工厂。

甲醇以及一氧化碳也可以用于合成其他含氧化合物。醇羰基化制醋酸及醋酐近年来有重要进展，美国 and 英国均已实现了工业化，目前，世界醋酸生产能力中，甲醇羰基合成法已占 50% 以上。甲醇还可以用于制乙二醇、甲酸、醋酸乙烯等。CO 通过氧化偶联制草酸，也是一项新技术。

随着石油供应日趋紧张和 C_1 化学的发展，化学工业的技术面貌将会有显著的变化，而且以上述技术为基础可以衍生出更多新的生产工艺，生产更多、性能更好的化工产品，也许在不久的将来， C_1 化学将会发展成为现代化学工业的一个重要基础部门。

——摘编自匡跃平，现代化学工业概览，中国石化出版社，2003

第三单元

化学与材料的发展

单元说明

一、教学目标

1. 了解无机非金属材料、金属材料和高分子材料的特点以及它们在生产和生活中的广泛应用。
2. 了解常见无机非金属材料、金属材料和高分子材料的生产原理。
3. 认识化学对材料科学发展的促进作用。

二、内容分析

1. 地位和功能

材料是人类生存和发展的重要物质基础,随着科学技术的发展,人们使用材料的种类、数量和质量也随着不断地发展,生产、生活的条件和质量也随之发生深刻的变化。根据材料的化学组成,目前,人类使用的材料主要有无机非金属材料、金属材料和高分子材料三大类,化学研究及其在生产中的应用为材料的研究和开发作出了重要的贡献。

作为研究物质的科学,化学是材料发展的基础科学之一。高中化学课程应该帮助学生体会化学在认识材料的组成和性能,在设计、改进和发展新材料方面的作用和价值。本单元侧重于帮助学生了解,在满足社会和生活对材料的各种需要时,在材料生产的过程中,化学在哪些方面发挥着作用?例如,在自然资源的利用、废旧材料的回收利用、材料的保护等方面化学能做哪些工作?研究和改进材料的组成、结构和性质(性能)的角度和方法,化学具有哪些特殊的应用价值?由原料转变为一种理想材料的生产过程中,依据的化学反应原理主要有哪些?实际生产中反应条件的控制、催化剂的研制和改进等对提高产品的产量、质量等起到什么作用?等等。

2. 内容的选择与呈现

人类使用各种材料的顺序,大致是按照从利用自然界中的现成材料(如木、石材料等)到经简单加工的材料(如石器、兽皮等),再到经过复杂加工的材料(如陶器、瓷器、天然高分子材料、铜器、铁器等),发展到人工合成自然界原本没有的材料(有机合成高分子材料)。本单元即是按照上述顺序展开的,这有利于学生体会为了不断地满足人们对物质材料的需求,以科学为基础(包括化学)的技术在开发和利用自然资源的过程中是不断发展的。同时,也应该注意,理解科学技术对于社会、经济发展中的支撑作用和持续不竭的推动作用,不能仅仅停留在器物层次,还应该揭示材料、产品等所凝结的历史文化价值和科学创新精神。

无机非金属材料主要介绍了传统无机非金属材料(如陶瓷、玻璃和水泥)和无机非金属材料(如新型陶瓷、单晶硅、金刚石、石墨和碳60),体现人类使用无机非金属材料的进

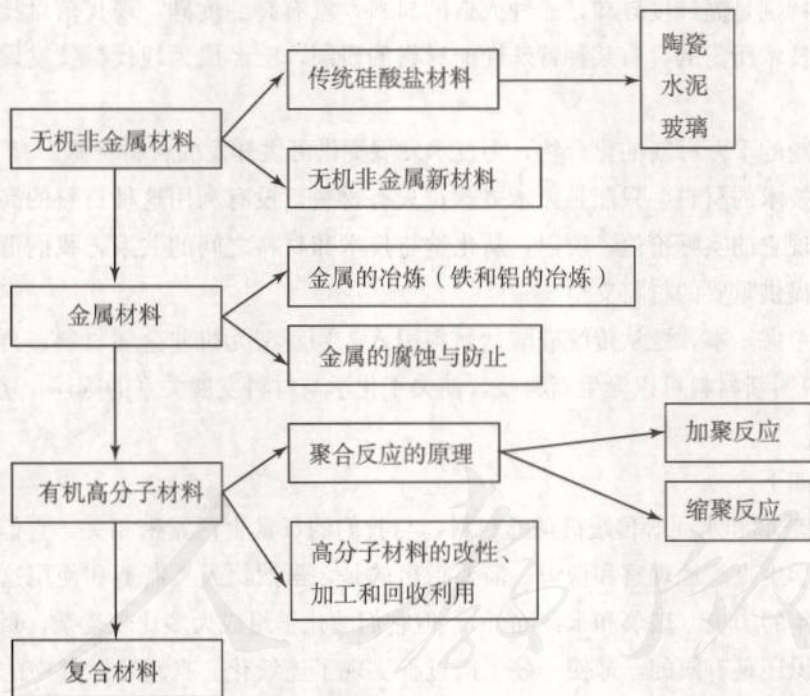


程,以及新材料与现代科学技术进步的关系,如新材料会带来新的科技突破,同时,技术的进步,特别是科学仪器的改进会有力地推动科学本身的发展。

金属材料,除了介绍金属冶炼的一般原理外,重点以铁、铝的冶炼为例,帮助学生了解金属冶炼实际生产过程,运用所学的化学基本概念和原理思考 and 解决其中的一些简单问题。随后,指出金属材料保护的重要意义、原理和方法,进一步对金属及其化合物相互转化的化学反应原理加深理解,并体会其在实际生产和生活中的应用。

合成高分子材料,则侧重于介绍加聚反应和缩聚反应的原理,理解两种类型反应的基本特点。在此基础上,联系生活中的常见材料,认识高分子化合物(以塑料为例)作为材料使用的特点及其改进的方法,通过了解几种典型的功能高分子,认识现代合成高分子材料的发展趋势和特点。最后,结合对合成高分子材料的分子组成、结构和性质等讨论,从高分子材料的保护以及使用后可能对环境产生的问题两个方面,帮助学生比较客观、全面地认识高分子材料对人类社会和环境可能带来的正面和负面效应,从中认识和体会科技发展对人类社会和环境的两面性作用,提高学生对于科学、技术和社会相互作用关系的认识水平,培养有关的决策能力。

本单元内容结构如下:



三、课时建议

课题1 无机非金属材料

2 课时

课题2 金属材料

3 课时

课题3 高分子化合物与材料

3 课时

复习机动

1 课时

小计

9 课时

课题1 无机非金属材料

一、教材分析和建议

本课题是按照资源、材料和（化学）技术间的关系展开的，也是组织化学与材料的发展这一单元内容的主线。

首先是资源，传统无机非金属材料（如陶瓷、玻璃、水泥等）大都直接取材于自然界，所以，决定社会发展水平的材料生产对资源的依赖程度很高。在自然界中，有的资源十分丰富，如空气、水、黏土等，因此，人类使用的原始材料大多直接来自天然产物，如果实现自然资源的深度开发，就需要依赖材料、工具的发展来支持。

如何更加合理地开发自然资源，如何从初级材料转化为适合某种技术需要的材料，需要依靠化学家对物质中所含有元素的提炼或原子的重新组合。例如，二氧化硅是一种极其丰富的资源，但硅特别是高纯度硅却是一种人造的材料，没有高纯度硅，现代信息技术就不可能实现。化学对技术所需的具有某种特殊性能材料的研制，已经成为现代科技发展的先决条件之一。

化学家研制的千万种新的化合物，为技术发展提供可供开发的材料资源。有了技术发明，没有适合这种技术的材料，只能是无米之炊；只有材料，没有利用这种材料的高技术，这种材料就无法实现它的实际价值。所以，从化学与技术和材料之间的关系，我们可以说化学为技术进步可以提供重要的材料支持。

基于上述考虑，本课题从传统硅酸盐材料引入，到新型无机非金属材料，再到石墨、金刚石和 C_{60} ，说明新材料可以诞生新科技，使关于化学与材料发展关系的阐述，层次清楚、条理分明。

教学建议如下：

1. 陶瓷、玻璃和水泥等传统硅酸盐材料，与我们的日常生活紧密相关，它们的一些性质和特点可以被学生直观地观察和认识。需要指出的是，虽然，人类制造和使用这些材料及其制品已有几千年的历史（玻璃和水泥除外），但它们的化学组成大多比较复杂，目前对于它们生产原理的认识还是有限的，即使一些生产过程实现了连续化、自动化，其中的经验成分仍然很大。高中阶段，主要使学生理解硅酸盐材料的稳定性强、硬度高、熔点高、难溶于水、耐腐蚀等特点，是由其中的关键结构成分硅氧四面体决定的。另外，在陶瓷烧制过程中釉料发生的氧化还原反应导致多姿多彩的陶瓷制品，可以对氧化还原反应在实际生产中的广泛应用加深理解和认识，为了更加直观，可以找来一些金属、金属氧化物粉末，对比它们颜色的不同。对于玻璃、水泥的生产，侧重于认识它们的主要化学组成和基本反应原理，通过一些实验和讨论，认识这些材料具有的一些化学性质，结合日常生活经验，以引起学生对有关问题进一步探究的兴趣。

2. 新型无机非金属材料，则强调利用化学方法可以获得传统工艺和方法无法得到的性能



优异的材料,以满足现代高新技术、新兴产业和传统工业技术改造的需要。教科书中仅以一些新型陶瓷、单晶硅,说明化学在新型无机非金属材料制造过程中所起的特殊支持作用,为帮助学生体会化学对新材料研制中的重要意义,教师还可以举出其他一些实际例子。

3. 通过人们对石墨、金刚石和碳 60 这三种碳单质的认识、开发和利用,进一步说明化学对新材料的研究是如何推进技术的进步,并有可能开辟新的技术领域。教学中,图 3-14 可以成为教师开发这一主题的基本素材。其后的“科学视野”试图提出另一个相关的主题,即科学仪器和技术手段的更新,也同样可以促进包括化学在内的科学研究的发展。

教学重点:硅氧四面体的特殊性,一些无机非金属材料生产的化学原理。

教学难点:通过多种途径,帮助学生逐渐形成对化学与材料发展关系比较全面的认识。

二、问题交流

【学与问 1】

1. 设置本题的目的在于引导学生思考和认识化学与技术中产品的质量特性,有利于形成技术创新、质量和品牌意识。

在建筑工程施工中,提高工程质量和降低建筑造价,虽然主要取决于设计与施工的优劣,但所用材料的质量好坏也是一个关键。如果将质量不合格的材料使用到工程上去,就会影响工程的使用效果和耐久性,甚至影响结构的安全。对于生产企业来说,产品的质量是企业的生命。实际生产总是同一些生产过程和产品的质量认证、产品标准紧密相关,产品质量的高低反映生产的技术水平,产品质量也是评价企业管理、技术水平和经济效益的重要指标之一,因此,国际组织、国家有关部门或行业协会都要制定一些标准。

参考资料:中华人民共和国建材行业标准通用水泥质量等级。

2. 设置本题的目的在于引导学生学以致用,并体会在技术实践中将科学原理应用于解决实际问题的复杂性、综合性。

参考资料:混凝土和钢筋混凝土都属于复合材料,即由起黏结作用基体(如水泥)和起增强作用的增强体(如沙子、碎石和钢筋等)构成。因此,根据复合材料的组成及性质,可以推测它们可能发生腐蚀的原理和耐腐蚀性能等,根据外界条件及其变化可以判断影响材料稳定性的因素,将上述内因和外因相结合考虑,可以提出材料在设计和使用时条件以及防护的方法等。例如,金属材料的腐蚀主要电化学腐蚀过程,其腐蚀原理及防护方法在本单元的课题 2 中将要学到。再如,普通水泥硬化后,其主要化学成分为含水硅酸钙、含水铝酸钙和氢氧化钙,硬化水泥中或多或少地存在着孔隙,在侵蚀性液体、气体和水的作用下,水泥的强度会逐渐降低,甚至遭到破坏或崩溃,这就是水泥的腐蚀(见教学资源)。

【学与问 2】

1. 碳和硅都同属于ⅣA 族元素,在原子结构上有相似性,例如,它们的最外层电子数都是 4,通常以共价键结合为特征。但ⅣA 族元素处于从金属向非金属的过渡地位,在同一族中由非金属转向金属的变化也较其他族突出,这种变化出现在硅、锗之间,因此,碳的非金属性更强,而硅的非金属性较弱,且硅还具有半导体的性质。碳在自然界主要以单质、氧化物和碳酸盐形式存在。硅在自然界主要以氧化物、硅酸盐形式存在,不管硅石、硅酸盐如何复杂地构成矿物,其中硅氧四面体(SiO_4)是其基本结构,所以在硅的化学中了解 SiO_2 的结构

和性质是基本的和重要的。

2. 单质硅(Si)和碳化硅(SiC)都属于原子晶体,原子之间以共价键结合,且具有与金刚石相似的结构,因此,有许多相似的性质。如晶态硅的硬度为7,熔点高,在常温下化学性质不活泼,与水、空气和酸(除HF外)等均无作用,但在高温下可与所有卤素反应,与氧气在700℃以上燃烧生成 SiO_2 。SiC为无色晶体,硬度为9(接近金刚石的硬度),与大多数酸不反应,在空气中加热到1000℃以上时才开始被氧化,在100℃时可以与氯气反应。可见, SiC与Si相比表现出更加稳定的化学性质。

【思考与交流】

1. 金刚石和石墨是碳的两种同素异形体,它们的性质有相似性,如它们都难熔(金刚石的熔点为3547℃,石墨为3527℃),在灼热下都难挥发,化学性质不活泼,只有在空气中加热到600~800℃时才能燃烧。但实际使用中还利用到它们性质上的巨大差异,如金刚石是最硬天然物质,可作研磨材料,而石墨则是一种非常软而滑腻的物质,因此可作润滑材料;金刚石是电的绝缘体,不易导热,而石墨则是导电体,导热性好,在电化学工业中常用作电极材料。

2. 金刚石与石墨性质、用途上的差异,主要是由其结构不同造成的。金刚石中每个碳原子位于正四面体的中心,其余的4个和它相连的碳原子排列在正四面体的4个顶点,形成网状结构,结构稳定,所以硬度大、熔点高,由于成键电子均定域在原子之间,不能自由运动,因此,金刚石不导电。石墨中碳原子形成平面正六边形的层状结构,电子便可以在整个碳原子平面层内自由运动,使石墨具有金属光泽、良好的导电性和导热性。各层内碳原子之间强的共价键相结合,使得石墨熔点、沸点高;层间由于存在弱的范德华力以及吸附了水和氧气等气体分子,使得石墨的层与层间容易滑动。

课题2 金属材料

一、教材分析和建议

社会生产力的发展在一定程度上取决于所采用的材料,其中,金属材料的使用对人类社会发展的影响就是一个典型例子。根据元素周期表,金属元素的种类远远超过非金属元素,不同金属元素的单质及其合金(如铁及其合金)可以提供生产、生活所需要的多种性能的材料。

除了少数金属外,在自然界中金属元素大多以化合物形式存在,这是由于金属元素的活泼性决定的。获取金属材料的问题主要包括两个方面,一是资源的分布、勘探和开发,二是开发的成本。金属资源在使用过程中,呈分散的趋势,使得回收与提炼的成本越来越高,因此,要从矿石中获得某种金属,使呈化合态形式的金属元素转化为游离态单质,往往要经过复杂的化学过程,需要消耗大量的能量,所以,冶金工业是一个高能耗的工业,其间所产生的矿渣、炉气、粉尘以及生产噪音等又使得它们成为潜在的污染源。

教学建议如下:

1. 对于学生来说,金属化学冶炼的基本原理就是氧化还原反应,这是最核心的概念。为了实现金属由化合物还原为单质这一过程,应该根据金属的活动性不同,采用不同的



还原剂或还原手段，这是金属化学冶炼的基本原理。例如，一般的高温碳还原法可用于冶炼中等活泼的金属（如铁、锌、锡等），置换反应不仅可用于冶炼铜、银，还可用于提炼稀土金属；电解法是目前人类生产中掌握和使用的一种最强的氧化还原手段，可以用于冶炼活泼金属（如钠、钾、铝、镁等）。抓住这些基本概念和原理，学生对如何获得和使用金属材料就从化学角度有了一个基本的把握。

2. 教科书中，仅以钢铁和铝的冶炼为例介绍了金属化学冶炼原理和过程。对于钢铁冶炼（火法冶炼），重点在于揭示生铁冶炼与炼钢原理的区别，指出作为合金的钢铁材料在冶炼方法、使用性能等方面比生铁有哪些特点和优势；对于铝的冶炼（湿法冶金和电冶金的结合），则可以通过展示铝的生产流程，重点讨论其中的化学反应原理，即氧化铝和氢氧化铝的两性以及电解氧化铝的反应。

3. 金属的腐蚀和防止是金属材料使用中的一个不容忽视的问题，其中自发进行的原电池反应是金属腐蚀的主要原因，揭示金属腐蚀的本质，即金属与其接触的其他物质在一定条件下发生氧化还原反应而受到损害，由此帮助学生归纳和理解金属防腐的思路和方法。再通过一些具体实例，引导同学分析和讨论防止金属腐蚀的原理和方法。需要指出的是，金属防腐方法的选择不仅是一科学问题，也是一技术问题，例如，金属腐蚀的防止必须考虑其中的经济成本。同时，教科书中也指出金属腐蚀可以利用来进行金属材料的加工，从而对人们利用科学技术既可以产生正面影响也可以产生负面影响的认识有进一步的提高。

教学重点：金属冶炼的原理，金属腐蚀的原理和防腐方法。

教学难点：电解、电镀的原理。

二、活动建议

【实验 3-2】

(1) 电镀时最好使用新铁钉（如使用其他铁制品，应预先把镀件打磨光滑），经水洗、NaOH 溶液除油、盐酸清洗等，然后用清水洗净后立即进行电镀。

(2) 为了能调节电镀过程的电压和电流，建议在电路上串联一个可变电阻和一个电流表。电镀时建议使用 2 V 电压，调节电流密度在 $200 \sim 300 \text{ A/m}^2$ 。电流密度不宜太大，否则由于金属沉积速率太快，镀层不牢固也不光滑。

(3) 在浓度约为 1 mol/L CuSO_4 溶液中，边搅拌边加入浓氨水至溶液全部变为深蓝色的铜氨溶液。此时把洗净的新铁钉放入，几秒钟后取出，没有铜析出。

(4) 在室温下，用上述铜氨溶液做电镀液，通电 10 s（通电时可用玻璃棒轻轻搅拌）。在铁钉表面可看到光亮的紫红色。

三、问题交流

【学与问】

1. 赤铁矿反应中，氧化铁为氧化剂，一氧化碳为还原剂。

2. $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ $\text{SiO}_2 + \text{CaO} = \text{CaSiO}_3$

3. 提示：按照反应原理、生产中原料的选择、反应条件的控制、三废的处理和能量的充分利用等方面考虑生铁冶炼中一些问题。

4. 高炉炼铁产生的废气主要是高炉煤气，经除尘后可作为热风炉、加热炉和锅炉等的燃料。废渣的主要成分是硅酸钙等，可用作水泥和矿渣磷肥等的生产原料。由耐火材料做成的

高炉内衬一直处于高温状态,为延长高炉的使用寿命,必须用水在外部冷却,这时废热主要转化为热水加以利用。

【思考与交流 1】

1. 参见化学必修2第82页。

2. 在目前的金属材料生产中,火法冶金所占比例最大,钢铁及大多数有色金属主要靠这种方法生产。湿法冶金对于低品位、成分复杂和难选矿的分离提取具有优越性。两种方法比较,前者能耗较高、容易造成环境污染,后者设备、工艺简单、原料的综合回收率高、污染小。

参考资料:我国的湿法冶金技术可追溯到北宋时期的胆铜法生产铜,结合我国矿产资源的特点,尤其是在有色金属和稀有金属方面的优势,湿法冶金应该大力发展。在实际生产中,冶金方法的选择和应用可以是两种或多种方法的联合使用,主要决定于所使用的原料种类及对产品的要求,也取决于技术经济条件,如工艺技术指标、设备装置、动力和燃料及试剂价格、市场经济等。

【思考与交流 2】

此题的目的在于使学生关注身边发生的与化学有关的实事和现象,增强社会责任感。通过对所列数据的分析,可知质量为27 g的铝制饮料罐所含饮料的热能仅为生产27 g铝所消耗能量的 $\frac{1}{3\,000}$,而且回收铝制饮料罐得到铝与从铝土矿制铝相比,前者的能耗仅为后者的3%~5%。显然,仅从能耗角度即可看出回收铝制品具有重大意义,回收金属资源的意义也不止如此。

【思考与交流 3】

1. 图3-27中,汽车的表面涂覆,船体上锌块的阳极保护,不锈钢制餐具。

2. 金属腐蚀的本质在于金属因与接触金属的其他物质在一定条件下发生氧化还原反应而受到损害,因此,金属的防护主要是从金属(如正确的选材、阴极保护、阳极保护、合金化)与接触金属的物质及两者相互反应的条件(如调整介质环境、金属镀层、涂层、加入缓蚀剂)等方面考虑。实际中还需要根据具体情况从多种防护方法中进行选择。

3. 铁桥的维护方法可能是费时、费事的,但同其他方法和措施(如建造一座新桥、选用涂覆以外的其他防腐方法)比较起来,可能更加经济和操作方便。

课题3 高分子化合物与材料

一、教材分析和建议

本课题是按照高分子化合物合成的反应原理、塑料制品的加工、获得性能优异的合成材料以及高分子合成材料的保护、回收利用这样的顺序展开的。

高分子化合物的合成,主要是对比介绍加聚反应和缩聚反应的原理,突出高分子化合物在组成、结构、相对分子质量的特点,为学习高分子化合物的其他内容打下基础。为了易于理解,教科书从比较简单的有机化学反应开始引入有关的聚合反应,并采用对比分析的方法,结合加聚反应和缩聚反应获得的常见制品图片,帮助学生认识这两种获得高分子化合物的重要反应,理解它们之间的区别和联系。这也是本课题的教学重点,通过学习应该使学生认识



到高分子化合物与低分子化合物的本质区别就在于前者的相对分子量很大，由此导致了高分子化合物具有低分子化合物所没有的一些特殊性能和使用特点，但是，高分子化合物往往组成和结构并不复杂，形成高分子化合物所依据的反应原理也同其他有机反应没有多大的差别。另外，按照课程标准的要求，通过“科学视野”这个栏目，指出了催化剂在高分子合成工业中的重要作用。

塑料制品的加工原理在于利用高分子化合物的性能，主要是根据热塑性塑料和热固性塑料的不同特点，而这些不同的特点，恰恰是由于高分子化合物在组成和结构上的差异造成的。由此，可以引导学生结合高分子化合物对“物质（组成）结构决定物质的性质（性能），以及在一定条件下，物质的性质（性能）决定物质的用途”这些化学基本观念有一个新的认识。如果条件允许，可以带领学生参观附近的塑料制品厂，其间不仅要参观实际的生产过程，还要注意考察生产车间的环境、消防及劳动保护措施等。

能导电的高分子化合物、高吸水性树脂以及微胶囊不仅是“科学视野”中提供的一些功能高分子材料的实例，而且也是目前获得功能高分子材料三种主要途径的典型产品。利用一些比较简单的反应，却可以获得多种性能优异、用途广泛的功能高分子材料，这中间充分体现了化学合成的魅力。此外，塑料的改性以及复合材料则是获得性能优异合成材料的另外两个重要途径。其中，复合材料的教学不一定局限于高分子材料，还要同前面学习无机非金属材料 and 金属材料联系起来，强调复合材料的设计是一种获得特定性能材料的重要途径，也是一条节约资源、能源和资金的有效途径。

在介绍环境中高分子材料时，要注意两方面的问题，即在生产和使用中要考虑材料的使用寿命和保护，同时，防止废弃高分子材料对环境的污染。这样才是比较全面和客观地反映当前生产中的实际情况，不能一谈到环境中的高分子材料，就只谈白色污染等环境问题，如果这样做实际上是不公正的。在这里有一个问题需要引起我们共同思考，当前一些媒体一味地指出化学制品存在的负面影响和问题，造成了公众对化学、化学工作者的很多误解，作为化学教育工作者，我们有义务澄清一些事实，这同样是基础教育中提高学生科学技术素养的重要任务。也只有这样做，对于类似废旧高分子材料的回收利用等问题的讨论，才有可能创造一个比较宽松、民主、客观、公正的教学和讨论的环境，也有利于培养学生参与社会问题决策和解决的能力。

二、问题交流

【思考与交流 1】设计本题目的在于引导学生观察和学习自然，了解技术创新的途径和方法。

自然界中存在的天然复合材料可以给我们很多启发，这种科学研究和技术创新的思路称为仿生科技。观察和分析天然复合材料的组成和结构有利于人们模仿和模拟制造材料，有利于更加合理、有效地利用人类现有的材料，有利于人们设计和制造新材料，有利于人们制造环境友好的材料。

【思考与交流 2】设计本题的目的在于加深对教科书中关于废旧高分子材料的回收利用有关内容的了解，帮助学生树立回收废旧物资和可持续发展的观念，认识化学对废旧物质再生与综合利用的意义和途径。

在日常生活中，塑料的应用量越来越广泛，废旧塑料也逐渐增多，为了消除环境污染达

到增产节约的目的,必须把废旧塑料回收利用。回收塑料必须了解其种类和性能,根据其化学成分加以分类,才能使加工处理能够顺利进行,因此,塑料制品进行分类回收是回收利用的条件之一。结合图 3-39 举例说明如下:废旧聚乙烯塑料可用来制造包装膜、容器、塑料管等;废旧聚氯乙烯塑料主要有两种,一种是低密度的,可用来制薄膜、软管、垫片、电线和人造革等;另一种高密度的,可用来制硬板材、硬管(片、棒)等;废旧聚丙烯塑料,可用来制编织袋、容器、管道、绝缘材料等;废旧聚苯乙烯塑料可用来制汽车、仪表的零件等,解聚后的聚苯乙烯单体可再聚合成聚苯乙烯塑料。另外,废旧塑料可直接转化成汽油、柴油等,也可用于制备乳液涂料。

【思考与交流 3】讨论是一种教学情景,在这种情境中学生之间或教师学生之间进行交流来分享信息、观念或解决问题。

讨论的目的:复习和扩展知识,考察观点,解决问题,提高语言交流能力。

讨论的准备:提出分组方案,分配问题或角色,确定时间,查阅资料。

讨论的实施原则:每人都有平等参与及发言的机会;仔细倾听别人的发言;尽可能地了解他人的观点;意识到自己的知识和观点不可能总是正确的;尽量始终围绕中心问题;注意礼貌,维护讨论气氛。

教师的角色:为了使讨论获得好的效果,教师应该是讨论的推动者、调控者、参与者、观察者、记录者和评价者。

练习与实践参考

1. C

2. (1) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

(2) 举出三个实例即可。如实验室一些化学试剂需要存放在干燥密闭的容器中,可放入一些硅胶;保存药品的瓶中也常放入硅胶作为干燥剂;一些精密仪器外面放入变色硅胶,可根据变色硅胶的颜色变化,及时采取措施,防止仪器中的金属制件腐蚀生锈。

3. 将铁矿石冶炼成铁是一个复杂的过程,其主要原理是利用氧化还原反应,在高温下用还原剂(主要是一氧化碳)从铁矿石中把铁还原出来。把生铁冶炼成钢主要是适当地降低生铁中的含碳量,调整钢里合金元素含量到规定的范围之内,并除去大部分硫、磷等有害杂质,其主要原理也是利用氧化还原反应,在高温下,用氧化剂把生铁里的过多碳和其他杂质氧化成为气体或炉渣除去。

4. $3\text{V}_2\text{O}_5 + 10\text{Al} \xrightarrow{\text{高温}} 6\text{V} + 5\text{Al}_2\text{O}_3$

5. $\text{TiO}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{\text{高温}} \text{TiCl}_4 + 2\text{CO}$

$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$

6. 锌是一种比铁活泼的金属,因此,锌比铁先被腐蚀。在锅炉的内壁上焊几片锌,可利用牺牲阳极的阴极保护法,防止锅炉腐蚀。

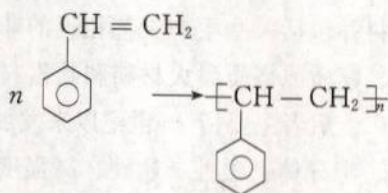
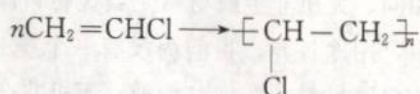
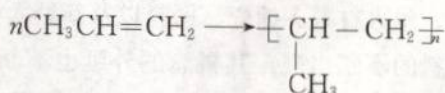
7. 高分子化合物与低分子化合物的最大区别在于相对分子质量的巨大差异。举出三种天然高分子和合成高分子即可。合成高分子材料的最大优点在于其生产不受自然条件的限制,



从石油、天然气和煤等化石燃料为原料通过化学合成获得，因此，可以降低成本，而且可以进行多种方式进行结构设计、改造、重新连结和加工等，获得性能优异的各种功能材料和复合材料。合成材料的最大缺点在于很多材料在环境中不易降解，随意丢弃会造成环境污染。

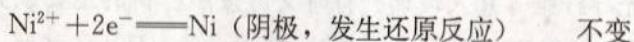
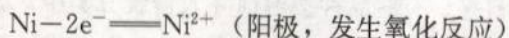
8. 加聚反应和缩聚反应是合成高分子化合物的两个基本反应，其中，缩聚反应一般不需要很苛刻的条件，较容易发生。

9.



10. 一些线性结构的高分子化合物，当受热到一定温度范围时，它们会软化、熔融，可以加工成各种不同的形状，称为热塑性聚合物；一些体形（网状）结构的高分子化合物，受热不会熔融，称为热固性聚合物。分别举出三种热塑性和热固性聚合物即可。

11. 阳极；阴极。



12. 提示：为了适应人们参加体育运动的不同需要，制作运动器材的材料是随着时代的发展而改变，主要目的在于不断改进材料的组成，提高其性能，降低成本，因此，材料中的科技含量也不断提高。例如，以前很多运动器材是用金属材料（如钢铁、铝合金等）制作的，往往具有很好的强度、弹性、韧性，但也具有不可避免的缺点，如质量较大，容易生锈，用一些特殊材料（如碳素材料、复合材料）制作的羽毛球拍、钓鱼竿等，可以减轻质量，提高强度，受到广大羽毛球、钓鱼爱好者的欢迎。再如，在竞技体育中，如果人体本身具有一定运动极限的假设成立的话，运动器材性能等来自人体外部的因素就会成为提高运动成绩的重要因素。

13. 纯碱 1.21 吨； 石灰石 1.18 吨； 石英 4.26 吨

14. 提示：纺织纤维的鉴别方法很多，简单地可分为物理方法和化学方法，还有仪器方法等。比较简便的鉴别方法为燃烧法，即将纤维样品在火焰上点燃，观察其燃烧时发生的现象、产生的气味等。如天然羊毛接触火焰不会马上燃烧，先卷缩后冒烟，然后起泡燃烧，有烧毛发气味，火焰呈橘黄色；合成纤维（如腈纶）容易点燃，边软化边燃烧，有辛辣味，火焰呈明亮白色。

15. 丙烯腈、丁二烯和苯乙烯

1. 无机非金属材料

无机非金属材料指某些元素的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物、硫系化合物（包括硫化物、硒化物及碲化物）和硅酸盐、钛酸盐、铝酸盐、磷酸盐等含氧酸盐为主要组成的无机材料。包括陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料、搪瓷、磨料以及新型无机材料等。其中陶瓷一词，随着与陶瓷工艺相近的无机材料的不断出现，其概念的外延也不断扩大。最广义的陶瓷概念几乎与无机非金属材料的含义相同。无机非金属材料是当代材料体系中的一个重要组成部分。

无机非金属材料的名目繁多，用途各异，目前尚没有一个统一而完善的分类方法。通常把它们分为传统（普通）无机非金属材料 and 新型（特种）无机非金属材料两大类（见表 3-1）。前者指以硅酸盐为主要成分的材料并包括一些生产工艺相近的非硅酸盐材料，如碳化硅、氧化铝陶瓷、硼酸盐、硫化物玻璃、镁质或铬质耐火材料和碳素材料等。这一类材料通常生产历史较长、产量较高、用途也较广。后者主要指 20 世纪以来发展起来的、具有特殊性质和用途的材料，如压电、铁电、导体、半导体、磁性、超硬、高强度、超高温、生物工程材料以及无机复合材料等。

上述这种分类并不是绝对的，由于新型材料是从传统材料逐渐发展起来的，有些材料的归属很难确定。习惯上无机非金属材料沿用传统生产工艺分为陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料、搪瓷、碳素材料等类，同时，新型材料按其生产工艺、用途和发展状况，又逐步形成一些新的材料类别，如无机复合材料、无机多孔材料等。有些品种按习惯并入传统分类中，如铁电、压电陶瓷并入陶瓷；微晶玻璃、光导纤维等并入玻璃。有时又可按照材料的主要成分分类，如硅酸盐、铝酸盐、氧化物、氮化物材料等；也可以根据材料的用途分为日用、建筑、化工、电子、航天、通信、医学材料等；也有按材料性质分的，如胶凝、耐火、耐磨、导电、绝缘、半导体材料等；还有根据材料的物质状态分的，如晶体（单晶体、多晶体、微晶体）、非晶体及复合材料等；或从材料的外观形态分，有块状、多孔、纤维、晶须、薄膜材料等。

表 3-1 无机非金属材料的分类

材 料		品 种 示 例
传统无机非金属材料	水泥和其他胶凝材料	硅酸盐水泥、铝酸盐水泥、石灰、石膏等
	陶 瓷	黏土质、长石质、滑石质和骨灰质陶瓷等
	耐火材料	硅质、硅酸铝质、高铝质、镁质、铬镁质等
	玻 璃	硅酸盐、硼酸盐、氧化物、硫化物和卤化物玻璃等
	搪 瓷	钢制、铸铁制、铝制和铜制胎胆等
	铸 石	辉绿岩、玄武岩、铸石等
	研磨材料	氧化硅、氧化铝、碳化硅等
	多孔材料	硅藻土、蛭石、沸石、多孔硅酸盐和硅酸铝等
	碳素材料	石墨、焦炭和各种碳素制品等
	非金属矿	黏土、石棉、石膏、云母、大理石、水晶和金刚石等



续表

材 料	品 种 示 例
新型无机非金属材料	高频绝缘材料
	氧化铝、氧化铍、滑石、镁橄榄石质陶瓷、石英玻璃和微晶玻璃等
	铁电和压电材料
	钛酸钡系、锆钛酸铅系材料等
	磁性材料
	锰-锌、镍-锌、锰-镁、锂-锰等铁氧体、磁记录和磁泡材料等
	导体陶瓷
	钠、锂、氧离子的快离子导体等
	半导体陶瓷
	钛酸钡、氧化锌、氧化锡、氧化钒、氧化锆等过渡金属元素氧化物系材料等
	光学材料
	钇铝石榴石激光材料，氧化铝、氧化钇透明材料和石英系或多组分玻璃的光导纤维等
新型无机非金属材料	高温结构陶瓷
	高温氧化物、碳化物、氮化物及硼化物等难熔化合物
	超硬材料
	碳化钛、人造金刚石和立方氮化硼等
	人工晶体
	铌酸锂、钽酸锂、砷化镓、氟金云母等
	生物陶瓷
新型无机非金属材料	长石质齿材、氧化铝、磷酸盐骨材和酶的载体材料等
	无机复合材料
	陶瓷基、金属基、碳素基的复合材料

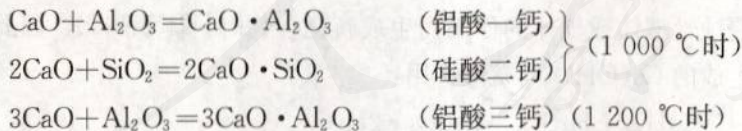
2. 水泥

制造水泥的主要原料是石灰石（80%~90%）、黏土（10%~15%）和铁矿粉（1%~2%）。为了控制凝结速率，还要在熟料中加入3%（以上均为质量分数）以下的石膏。

（1）水泥生料煅烧成熟料的物理、化学变化过程

混合生料进入回转窑的上端，受热到100℃时，主要是水分蒸发，这一段叫干燥带。干燥的生料继续在窑中前进，在与更热的气体相遇时，被加热到600℃左右，这时发生有机物燃烧和高岭土脱水。此时，由于黏土可塑性降低，块料粉碎成粉料，这一段叫做预热带。

温度升高到900℃，石灰石发生分解，生成的CaO和黏土中的二氧化硅、氧化铝开始发生固态反应，这一段叫分解带。当温度升高到1100℃以上，CaO和酸性氧化物的反应加快。上述反应主要是：



这一段叫做煅烧带或称放热反应带。

温度到达1400℃左右，窑内物料开始烧结，部分开始熔融。这时硅酸二钙仍保持为固态，熔于熔融液里，与游离的CaO继续反应生成硅酸三钙（3CaO·SiO₂）。硅酸三钙以微小的结晶析出，即成熟料。这一段称为烧结带。

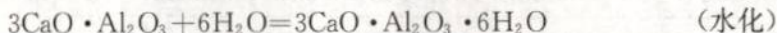
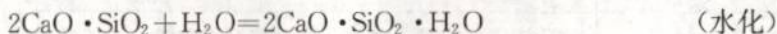
经过烧结带后，熟料开始冷却而出窑，这一段叫做冷却带。

（2）熟料中加入石膏，延缓水泥硬化速率

首先来分析一下水泥的硬化过程：

水泥配上适当分量的水后，调和成浆，经过相当时间，凝固成块，最后成为坚硬如石的

物体，这一过程叫做水泥的硬化。硬化时发生下列反应：



第一个反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 由于开始时量少而溶解，随着量的增多，变成饱和溶液而后析出胶体 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，引起水合硅酸钙和水合铝酸钙凝成凝胶状胶体，这时水泥具有可塑性。胶状物经过一段时间，渐渐变结实，水泥就失去可塑性而凝结了。由于以上反应随着时间增加从水泥表面向内部慢慢进行，使凝胶更多且更结实。同时在形成胶体时，氢氧化钙凝胶和水合铝酸钙开始结晶，随着时间的增加，结晶的量增多，形成的晶体和无定形水合硅酸钙相结合，使之机械强度不断增大而硬化。

在水泥组成中，与水作用的速率最大的是铝酸三钙和硅酸三钙，因此它们的含量对水泥的凝结硬化速率起着主要作用。当加入石膏时，硫酸钙和铝酸三钙作用，生成难溶的铝硫酸钙。由于这种化合物的生成，减小了铝酸三钙的作用，使胶凝速率变慢，因而延迟水泥的凝结时间和硬化速率。

3. 普通水泥的腐蚀及其防止方法

普通水泥硬化后，由于本身成分和构造上的原因，在一定的介质中，能逐渐遭到侵蚀，使强度减低甚至完全破坏，这种现象通称为水泥的腐蚀。

普通水泥硬化后的主要成分为：含水硅酸钙、含水铝酸钙和氢氧化钙。在构造上，硬化水泥中常存在或多或少的孔隙，外来的介质在水泥表面，或经由这些孔隙进入水泥内部而引起腐蚀。

水泥的腐蚀主要有下列三种基本类型：

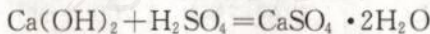
(1) 水泥中的硅酸三钙与水化合生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 能溶于水，当硬化后的水泥长期处于水中（流动水），由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 被水溶解，使水泥的孔隙增大，强度降低或遭到破坏。

(2) 硬化后的水泥受到腐蚀性液体或气体的作用，生成新的化合物，这些化合物的强度较低，且易溶于水，因此使水泥的强度降低。例如水泥水化时生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与盐酸作用：



新生成的 CaCl_2 易溶于水。

(3) 硬化后的水泥受到侵蚀性液体或气体的作用而生成新化合物时，体积膨胀，因此使水泥破坏。例如水泥水化时生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与硫酸作用：



生成的石膏，体积膨胀，产生内应力，会使已硬化的水泥破坏。而生成的石膏又与水泥中的含水铝酸三钙作用生成含水硫铝酸钙（水泥杆菌），体积能发生剧烈膨胀（增大 1.5～2.5 倍），会使已硬化的水泥严重开裂。

在地下水、工业污水、海水中常含有各种酸、碱、盐类和糖类，这些侵蚀性物质都会使水泥遭到腐蚀。另外强碱性物质对水泥亦有腐蚀作用。

为防止水泥的腐蚀，首先要提高水泥本身的耐腐蚀性能，例如，在水泥中掺加混合材料（如粉煤灰、页岩灰、矿渣等），制成火山灰质硅酸盐水泥或矿渣硅酸盐水泥等，因为所掺加的混合材料能与水泥硬化时生成的氢氧化钙和含水铝酸三钙化合，产生不溶于水的硅酸钙和



抗蚀性好的铝酸盐。再如采用抗蚀性极强的特种水泥,如矾土水泥、耐酸水泥、抗硫酸盐水泥等。也可将制作好的混凝土构件先在空气中放置2~3个月,使表层的氢氧化钙与空气中的二氧化碳作用,生成碳酸钙硬壳,增加其抗水性。

当环境介质的腐蚀性太强时,可在水泥制品或构件表面加覆保护层,如涂刷沥青或合成树脂,粘贴磁砖或卷材等。

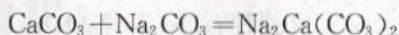
——摘编自吴顺荣、庄弘毅,材料试验,中国建筑工业出版社,1982

4. 玻璃

(1) 玻璃生产时的物理、化学变化过程

在生产玻璃时,熔炉里的原料熔融后发生了比较复杂的物理、化学变化。以普通玻璃生产为例,主要反应过程如下:

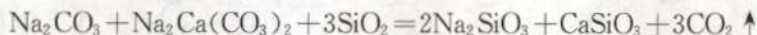
开始加热时,粉料在100~120℃的范围内开始脱水,在600℃时,石灰石和纯碱通过下列反应生成钙钠的复盐。



在600~680℃时,所生成的复盐与 SiO_2 开始反应。



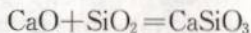
在740~800℃时,低熔混合物 $[\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2]$ 开始熔化,并不断地和 SiO_2 作用。



CaO 熔体与 SiO_2 的反应是在890~900℃时开始的。



在1010℃时,尚未起反应的 CaO 也和 SiO_2 形成硅酸钙。



全部物质在略高于1200℃时熔化,冷却以后即形成玻璃。

(2) 玻璃态

玻璃态是介于结晶态和无定形态之间的一种物质状态。玻璃态物质的结构特点是,它的粒子不像晶体那样有严格的空间排列,但又不像无定形体那样无规则排列,人们把玻璃态的这种结构特征称为“短程有序、远程无序”,就是说,从小范围来看,它有一定的晶型排列,从整体来看,却像无定形物质那样是无晶型的排列规律。所以玻璃态物质没有一定熔点,而是在某一温度范围内逐渐软化变为液态。

(3) 钢化玻璃的机械强度

普通玻璃内由于存在着较大的内应力而易脆,机械强度不大。为了消除这种内应力,必须生产玻璃时用偏光仪观察玻璃内应力的变化情况。当温度达到某一下限时,内应力开始减小,再加热至温度上限,内应力全部消失。生产钢化玻璃时,温度必须略超过上限,而后急剧冷却,就好像钢淬火一样,所以叫做钢化玻璃。钢化玻璃大大改变了内应力的紧张状态,因而减小了它的脆性,增大其机械强度。1955年,我国开始生产钢化玻璃。

5. 硅酸盐

天然的硅酸盐一般是难溶于水的和难熔化的固体,它们的结构总是很复杂的。只有

Na_2SiO_3 和 K_2SiO_3 能溶于水, 它们的浓溶液叫做水玻璃。在工业上用石英砂和纯碱(或用硫酸钠加炭粉代替纯碱)按 $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:3\sim5$ 的配料比, 拌匀后放在反射炉或转炉中熔烧来制备硅酸钠。产物是一种玻璃块状物, 因常有铁盐杂质, 往往呈蓝绿色。经用水溶解成黏稠溶液, 即成商品水玻璃, 用做肥皂的填充剂和发泡剂, 保存鲜蛋, 以及制造各种工业胶黏剂等。工业用水玻璃中 SiO_2 含量较高, 实际上是多硅酸钠。化学式 Na_2SiO_3 只是一个最简式, 实际上硅酸根是聚合的 $[\text{SiO}_3]_n^-$, 结构单元仍然是硅氧四面体, 不过在每个 Si 原子上有两个 O 原子是对硅单配位的, 另外两个 O 原子是同其他硅氧四面体共用的。由于水解作用, 硅酸钠溶液是碱性的, 所以它也用做洗涤剂。

硅酸盐和二氧化硅都是以硅氧四面体作为基本结构单元的, 硅氧四面体可以通过如下的几种方式组成硅酸盐。

- 单个的硅氧四面体, 形成正硅酸盐, 例如橄榄石 Mg_2SiO_4 。
- 通过共用角顶 O 原子而将 2 个、3 个、4 个或 6 个硅氧四面体直链地或成环地连结起来(见图 3-1), 例如铈硅石 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}(\text{SiO}_3)_6$, 在绿柱石中含有由 6 个硅氧四面体单元组成的环状阴离子。

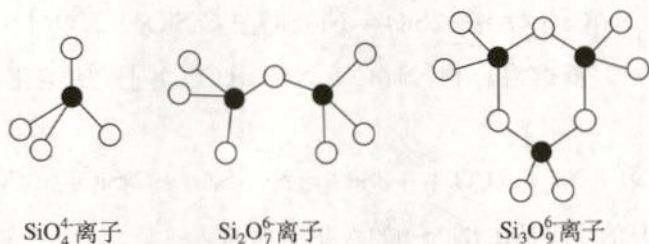


图 3-1 硅酸和多硅酸根离子

● 许多硅氧四面体连结成无限长的单链或双链(见图 3-2 和图 3-3), 在透辉石 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ 和钠闪石 $\text{Na}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Si}_4\text{O}_{11})\text{OH}$ 中便存在着这种结构, 金属阳离子处在链与链之间的晶格位置上。

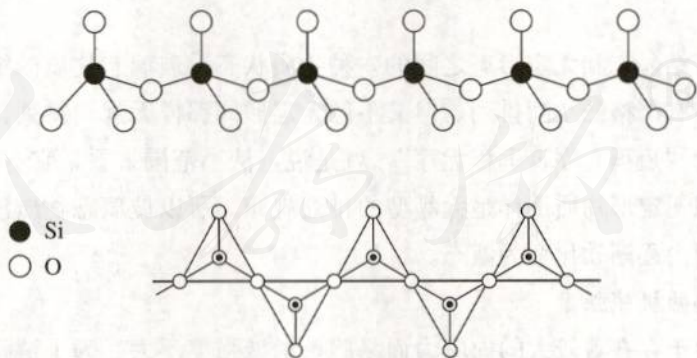


图 3-2 单链状的多硅酸盐阴离子

● 许多硅氧四面体通过共用角顶氧原子而连结成片层结构(见图 3-4), 例如天然产的云母 $\text{KMg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}$, 金属阳离子位置在片层之间的空隙中。

● 许多硅氧四面体结成空间的网络结构。硅氧四面体通过共用四个角顶氧原子而组成了各种各样的空间格架。在石英晶体中整个格架是由硅氧四面体组成的: 每个硅原子同 4 个氧原子连结, 而每个 O 原子同 2 个 Si 原子相连结, 所以格架是电中性的, 每一个结构单元都平



均含有1个Si原子和2个O原子,符合于最简式 SiO_2 。如果在格架中有 Al^{3+} 代替了 Si^{4+} ,格架就变成带负电荷的结构,这样在格架的空隙里就需要充入金属阳离子来补偿格架的电荷。这种岩石矿物便是铝硅酸盐。有时结构中的 O^{2-} 也可以被 OH^- 基团代替。最常见的天然铝硅酸盐有如正长石 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 、钠长石 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 、斜钙长石 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 、黏土 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等等。

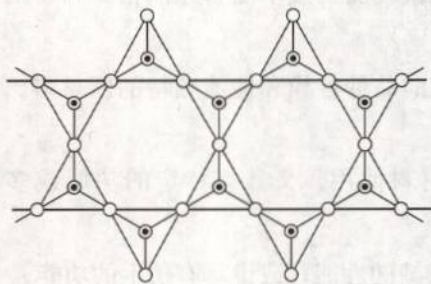


图 3-3 双链状的多硅酸盐阴离子

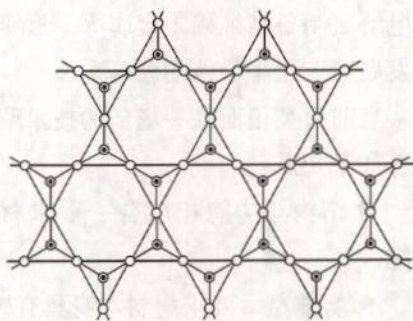


图 3-4 片层结构的多硅酸阴离子

6. 从原料到材料——化学过程和材料过程

人们常会对材料和原料两个概念混淆不清,岂不知这两个术语在内涵上是不同的。材料是由原料制成的,而原料是制造材料的起始物质。材料在制品中保留其形态,而原料则不保留其原有形态。人类用窑业和冶金业调制材料,而化学家供给原料,并将原料转化成材料。原料的功能属于化学,在使用过程中原料自身消失了。材料的功能属于物理学,在使用中保持原有形态。

在化学工业生产中,从原料到产品的生产需要经过一系列中间过程,现在用玻璃的生产过程作为例子,来说明从原料到材料的过程。玻璃的最简单组成是硅酸钙钠 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot x\text{SiO}_2$,所用原料是石英砂 SiO_2 、石灰 CaO (工业上实用石灰石)和纯碱。整个生产过程大体经历4个工序。

(1) 熔融 在高温下碳酸钠分解为 Na_2O ,它同二氧化硅 SiO_2 和氧化钙 CaO 反应, Na^+ 离子把一部分 $\text{Si}-\text{O}$ 键拆开,降低了体系的黏度(化学反应——化学过程),变成为熔融状态并转化成透明体(形态变化、物性变化——材料化过程)。

(2) 澄清 除去熔融物中的气泡和杂质,使物料的透明度提高(提高和改善物性——材料化过程)。

(3) 成型 把玻璃制成为使用便利的形态,例如制造平板玻璃,令熔融玻璃以薄层漂浮在熔融金属表层上面,靠玻璃的自重和表面张力的作用而成型(平板)。这是近代平板玻璃生产工艺(材料化过程)。

(4) 缓冷 熔融的薄板玻璃在传送运动中缓慢冷却,消除材料中的内应力(提高强度——材料化过程)。

新型材料之所以能够成为功能材料或结构材料,得到广泛应用,是因为在制造工艺过程中,材料科学家创造了许多新兴技术,例如培养巨型单晶的技术、陶瓷材料的高温烧结技术等。技术的进步促进了材料科学的发展。

材料科学家巧妙地利用材料化过程,可以把即使化学组成相同的物质,制成用途完全不

同的新型材料。在材料化过程中有许多广泛使用的传统技术,例如制造陶瓷材料的高温固相烧结和热压工艺;制单晶的提拉、区熔、水热合成或在熔盐中生长等技术;制造薄膜的蒸发和溅射工艺等等。在当代,根据新型材料的需要,发展了许多新合成和组装技术,例如在薄膜制造工艺中发展了外延和蒸气沉积技术、急冷和高速旋转制造非晶态金属薄膜技术;利用离子注入法进行掺杂的技术;利用溶胶—凝胶法和辉光放电法制造超细粉末的技术;利用固相电解法制备高纯稀土金属等。近年来用分子束外延等微观加工技术制备超晶格材料,揭开了发展第三代半导体的序幕。

当前人类正面临一场新的技术革命,需要越来越多的品种各异和性能独特的新材料。大致有如下几点:

- 结构与功能相结合 要求材料既能作为结构材料使用,又具有特定的功能或多种功能。

- 智能型 要求材料本身具有感知、自我调节和反馈的性能,或说具有仿生的功能。

- 少污染 要求在材料制作和废弃过程中,尽可能减少对环境产生污染,也就是要求绿色工艺和无废排放。

- 可再生性 要求材料在使用过后,可以回收再生利用,达到充分利用自然资源的目的,不给地球积累废料。

- 节约能源 要求在材料的制作和加工过程中,能耗应尽可能的少,同时又能利用新能源或替代能源。

- 长寿命 要求所制得的材料能经久耐用、少维护或不需维护。

——摘编自申泮文等. 近代化学导论(下). 高等教育出版社, 2002

7. 金属腐蚀的控制

(1) 正确选材和设计

根据金属材料的腐蚀数据,选择对特定环境腐蚀率低、价格便宜、性能好的材料,是常用的、简便的控制腐蚀的方法,可以使设备获得经济、合理的使用寿命。由于设备的结构常常对腐蚀产生影响,所以正确的设计也很重要。另外,选材者也需要具备一定的腐蚀及防腐蚀知识,才能更完善地解决选材问题。

(2) 调整介质环境

如果能消除金属材料和设备在使用环境中引起腐蚀的各种因素,腐蚀就会中止或减缓。但是多数环境条件是无法控制的,如大气和土壤中的水分、海水中的氧等都不可能除去。生产流程也是不能任意改动的,这时可以调整局部环境。例如锅炉进水先去氧(加入脱氧剂 Na_2SO_3 或 N_2H_4 等),可保护锅炉管少受腐蚀;先除去密闭仓库进入空气的水分,可免贮存金属部件生锈;在水中经常加入碱或酸以调节 pH 至最佳范围(通常接近中性),可以防止冷却水对换热器和其他设备的结垢、穿孔;炼制石油的工艺中也常加碱或氨,使生产流体保持中性至弱碱性。

(3) 加入缓蚀剂

在可能引起金属腐蚀的介质中加入少量缓蚀剂就能大大减缓金属腐蚀过程。缓蚀剂可分为无机缓蚀剂、有机缓蚀剂和气相缓蚀剂三类。

有些无机缓蚀剂使阳极过程变慢,称为阳极型缓蚀剂,如促进阳极钝化的氧化剂(铬酸



盐、亚硝酸盐、 Fe^{3+}) 或阳极成膜剂 (碱、磷酸盐、硅酸盐、苯甲酸盐); 另一类无机缓蚀剂是促进阴极极化, 称为阴极缓蚀剂, 如 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 等, 能与在阴极反应中产生的 OH^- 形成不溶性的氢氧化物, 以厚膜形态覆盖在阴极表面, 因而阻滞氧扩散到阴极, 增大浓差极化。也有同时阻滞阳极过程和阴极过程的混合型缓蚀剂。有些溶液中的杂质, 如 S、Se、As、Sb、Bi 等化合物, 能抑制阴极放氢过程, 使阴极极化增大, 减缓腐蚀。缓蚀剂的用量一般要先通过试验才能确定。

有机缓蚀剂属于吸附型缓蚀剂, 它们吸附在金属表面形成几个分子厚的不可见膜, 一般同时阻滞阳极和阴极反应, 但阻滞效果并不相同。常用品种有含 N、含 S、含 O、含 P 的有机化合物, 如胺类、杂环化合物、长链脂肪酸化合物、硫脲类、醛类、有机磷类等。缓释剂的吸附类型有静电吸附、化学吸附。静电吸附剂有苯胺及其取代物, 吡啶、丁胺、苯甲酸及其取代物如苯磺酸等; 化学吸附剂有氮和硫杂环化合物; 有些化合物同时具有静电和化学吸附作用。此外, 有些螯合剂能在金属表面生成一薄层金属有机化合物。近年来, 有机缓蚀剂发展很快, 应用广泛, 使用这些缓蚀剂也会产生缺点, 如可能污染产品, 可能对生产流程产生不利影响等。

气相缓蚀剂多是挥发性强的物质, 也属于吸附型缓蚀剂。它的蒸气被大气中水分解出有效的缓蚀基团, 吸附在金属表面使腐蚀减缓, 一般用于金属零部件的保护、贮藏和运输。它必须用于密封包装内, 海洋油轮内舱也可用它来保护。常见的有效气相缓蚀剂有脂环胺和芳香胺; 聚甲烯胺; 亚硝酸盐与硫脲混合物; 乌洛托品和乙醇胺; 硝基苯和硝基萘等。

(4) 阴极保护

金属电化学腐蚀过程中, 微型电池的阴极是接受电子产生还原反应的电极, 阳极是失去电子发生氧化反应的电极, 只有阳极才发生腐蚀。阴极保护法就是将需要保护的金属作为腐蚀电池的阴极 (原电池的正极) 或作为电解池的阴极而不受腐蚀。前一种称为牺牲阳极法, 后一种称为外加电流法。牺牲阳极法, 就是电极电位较低 (较活泼) 的金属或其合金连接在被保护的设备上, 例如钢铁设备连接一块 Zn、Mg 或 Al 合金, 使它们在形成的原电池中作为阳极而被腐蚀, 而使金属设备作为阴极受到保护, 这种被牺牲的阳极须定时更换。外加电流法, 是在体系中连接一块导电电极 (石墨、铂或镀铂、钛、高硅铁、废钢等) 作为阳极, 当外部导入的阴极电流, 使局部阴极电流与局部阳极电流相等、方向相反而相互抵消时, 金属腐蚀停止, 达到保护设备的目的。阴极保护广泛用于土壤和海水中的金属结构、装置等, 如管道、电缆、海船、港湾码头设施、钻井平台、水库闸门、油气井等。为了减少电流输入, 延长使用寿命, 阴极保护法一般和金属表面涂料法联合应用, 是一种经济简便、行之有效的金属防腐方法。

(5) 阳极保护

一些可以钝化的金属, 当从外部通入电流, 电位随电流上升, 达到致钝电位后, 腐蚀电流急速下降, 后随电位上升, 腐蚀电流不变, 直到过钝区为止 (如图 3-5)。

利用这个原理, 以要保护的设备为阳极导入电流, 使电位保持在钝化区的中段, 腐蚀率可保持很低值。在保持钝性的电位区间, 决定金属的阳极溶解电流密度大小的是钝化膜的溶解速度, 所以, 金属的钝态不是热力学稳定状态, 而是一种远离平衡的耗散结构状态。阳极保护法需要一台恒电位仪以控制设备的电位 (以免波动时进入活化区或过钝化

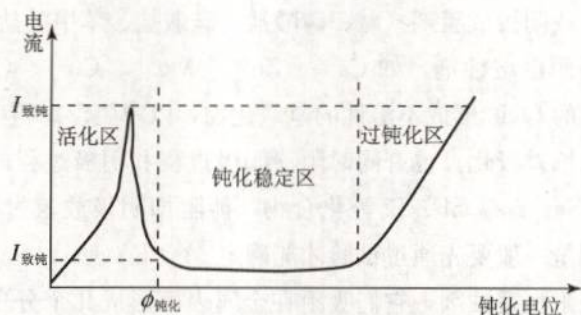


图 3-5 一些金属阳极极化（钝化）曲线

区)。由于只适用于可钝化金属，所以这种方法的应用受到限制。阳极保护法在工业上用于生产、处理 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 NH_4HCO_3 溶液、 NH_4NO_3 复合肥等的不锈钢或碳钢制容器和设备等。

(6) 合金化

在基体金属中加入一定比例的能促进钝化的合金成分，便得到耐蚀性优良的材料。如 Fe 中加入 Cr，当 Cr 量达 12% 以上时，就成为不锈钢，在氧化环境中它的表面可以生成钝化膜，有很高的耐蚀性。铬钢中加入 Ni，可扩大钝化范围，还可提高机械性能。含 Cr 18%、Ni 9% 的 Cr-Ni 不锈钢是工业和民用中应用最广的耐蚀合金。镍铜合金中的镍大于 30%~40% 时，它们比纯 Cu 和纯 Ni 的耐蚀性在一些环境中更优越。一系列 Ni 合金是常用的耐蚀材料，如镍铸铁有优良的耐碱性；Ni-Mo-Cr 合金是少数能耐高温非氧化性酸（如 HCl）的合金；Ni-Al-Cr-Fe 合金能耐高温氧化性酸、次氯酸盐、海水等，比一般不锈钢更好。

(7) 表面处理

金属保护中常用对其表面进行处理以防止腐蚀。金属在接触使用环境之前，先用钝化剂或成膜剂（铬酸盐、磷酸盐、碱、硝酸盐和亚硝酸盐混合液等）处理，表面生成稳定密实的钝化膜，抗蚀性大大增加。例如，铝经过阳极处理，表面可以生成比在大气中生成的更为致密的膜，这类膜在温和的腐蚀环境（大气和水）中有优良的抗蚀能力。钢铁部件表面发蓝（生成磁性氧化铁的化学转化膜）也是一个广为应用的例子。在金属表面处理时，一般将钢铁部件放在充满 Cr、Al、Si 的粉末中，或在金属蒸气中，将易钝化的合金成分如 Cr、Mo、Si 渗入钢铁表面，进行热渗镀，表面渗镀层在氧化性环境内产生钝化膜，它的抗高温氧化能力和某些耐蚀性优于底层钢。较新的一种表面技术是离子注入法，一般用离子注入机，使 B、C、P、Si、N、Mo、Pd、Pt 等元素或贵金属电离、加速，高能离子与基体金属相撞进入表面，形成一定深度和浓度的非晶态合金层，具有比基体金属高得多的耐蚀性。

(8) 金属镀层和包覆层

在钢铁底层上常用电镀一薄层更耐腐蚀的金属（如 Cr、Ni、Pb 等）的方法来保护钢铁制品。如果用金属 Zn、Cd 等作镀层，构成腐蚀电池的极性则与上述相反，镀层微孔内裸露的钢为阴极，Zn 或 Cd 的镀层为阳极，通过牺牲阳极，使钢得到阴极保护。镀 Sn 的 Fe（马口铁）广泛用于食品罐头，虽然 Sn 的标准电极电位高于 Fe，但在食品有机酸中却低于 Fe，也可起牺牲阳极的作用。镀层如为贵金属（Au、Ag 等）、易钝化金属（Cr、Ti）以及 Ni、



Pb 等时, 由于它们的电极电位比 Fe 高, 如果出现破损, 在电极反应中这些金属将成为阴极, 会加速底层铁的腐蚀, 因此这类镀层不适于强腐蚀环境 (如酸), 但可用于大气、水等环境。除了电镀外, 还常用热浸镀 (熔融浸镀)、火焰喷镀、蒸气镀和整体金属薄板包镀等方法。

(9) 涂层

用有机涂料保护大气中的金属结构是应用最广的传统防腐手段。市售各类油漆、清漆等都属这一类, 主要是由合成树脂、植物油、橡胶浆液、溶剂、助干剂、颜料、填料等配制而成, 品种极多, 过去以植物油为主的油漆现在多为合成树脂漆所替代。这些涂料覆盖在金属表面, 干后形成多孔薄膜, 虽然不能使金属与介质完全隔绝, 但增大介质通过微孔的扩散阻力和溶液电阻, 使腐蚀电流下降。在缓和的环境 (如大气、海水等) 中, 微孔底金属腐蚀缓慢, 腐蚀产物可堵塞微孔, 有很长的使用寿命。这种方法不适于强腐蚀溶液 (如酸) 中, 因为金属腐蚀迅速并产生氢气, 会使漆膜破裂。

涂料涂层的程序: 首先是表面处理, 这是最重要的一环, 表面锈垢、油污等要彻底除净, 否则会影响涂层与金属的黏结力; 其次是选用底漆, 一般加入红丹、铅酸钙、铬酸锌和锌粉等缓蚀剂, 当微孔中渗入介质后可起缓蚀作用; 最后是面漆, 除了耐蚀外, 美观也是重要的目的。一般要涂几层面漆, 使微孔尽量减少。

常用的合成树脂优良品种有: 环氧树脂、聚氨酯、氯磺化聚乙烯、氯化聚醚、酚醛、呋喃 (糠醇) 等。沥青是廉价但性能优良的涂料, 也常和环氧树脂等混合应用于地下管道。天然树脂生漆是我国特产, 具有优良耐酸性和耐碱性, 是一种高级涂料。

无机涂层中广泛应用的是以锌粉为主的富锌漆, 以合成树脂为黏结剂, 干后表面锌膜是导电的, 作用和阴极保护相同, 在大气中可使用很久, 也可用于较高温环境。

(10) 衬里

适用于跟强腐蚀介质接触的设备内部, 如盐酸、稀硫酸的贮槽用橡胶或塑料衬里、贮放硝酸的钢槽用不锈钢薄板衬里等。耐酸砖 (硅砖) 也广泛用于衬里。耐火砖衬里则可起隔热作用。搪瓷耐酸性强, 广泛用于食品、医药等工业, 可保证产品质量。

8. 废旧金属材料的回收及利用

据统计, 我国从 1954~1998 年, 全国共回收各类废旧物资 7 亿多吨, 价值 5 000 多亿元, 其中回收废钢铁 5 亿多吨, 废有色金属 600 多万吨。近年来, 我国有关的科研单位和大型企业, 不断研究和开发废旧物资高附加值利用的新技术、新工艺和新设备, 取得了较好的经济效益和社会效益, 某些品种的有色金属, 特别是稀有金属、贵金属的废触媒、废渣中回收有效成分 (如 V、Pd 等) 的技术, 已经达到了国际先进水平。

废钢铁是指生产领域和消费领域产生的废钢铁的总称。生产领域产生的废钢铁主要是指钢铁、机械、铁路、建筑、通讯、油田、电力、水利等生产领域产生的钢渣 (钢渣中一般含有 7%~10% 的废钢铁, 大都通过磁选回收)、废钢坯、废次材、边角料和各种报废设备或器材等; 消费领域产生的废钢铁主要是指城乡居民、企事业单位在消费过程中产生的各种废钢铁及其制品, 包括铁锅、废冰箱、废洗衣机、废自行车、废文件柜、报废的小型农具等。回收的废钢铁, 一是回炉炼钢, 废钢铁是电炉钢的重要原料, 每吨废钢铁可炼钢 850 kg, 相对于用铁矿石炼钢可节约铁矿石约 20 吨, 节能 1.2 吨标准煤, 另外, 高炉渣、化铁炉渣经水淬后产生的水渣是矿渣硅酸盐水泥的重要原料; 二是深加工各种小型农具和小五金等。目前,

我国废钢铁回收率为70%~80%，我国钢产量的近1/3是以废钢铁为原料生产的，废有色金属回收率达到85%。

除钢铁外，铝是有色金属当中应用最广泛的金属，其产量仅次于钢。每生产一吨原铝耗直流电13 000~14 000 kW·h，而生产一吨Cu、Pb和Zn的直流电耗分别只有250、130和3 200 kW·h，故铝是冶金工业的耗电大户。加上由于目前铝质材料在生活和生产中应用非常广泛，废旧铝材很多，铝也就成为回收与再生利用最必要且价值最大的金属之一，废铝料再生的能耗仅为制取原铝的3%~5%。可回收利用废旧铝材，不仅有良好的社会效益，而且也有不错的经济效益。

目前，我国废旧金属资源的再利用还存在一些问题，主要表现在：

我国现有的再生资源还未得到充分利用，如废钢铁约有300万吨、废有色金属约20多万吨。据估算每年约有200亿~350亿元的再生资源白白流失，急需对它们进行开发和再生利用。

大多数回收企业仍以手工劳动为主，废家用电器、电脑等多含有Au、Pd、Pt等贵金属，一般仍采用酸泡、火烧和人工拆卸，工艺流程落后，二次污染严重。

我国至今没有一部再生资源回收利用的法规，这使得再生资源的管理缺乏相应的法律依据。

9. 树脂和塑料有什么不同？

塑料是由树脂及填料、增塑剂、稳定剂、润滑剂、色料等添加剂组成的，它的主要成分是树脂。树脂就是指还没有跟各种添加剂混合的高聚物。有时这两个名词也常混用，因为有些塑料基本上是由合成树脂组成的，不含或少含添加剂，如有机玻璃、聚乙烯、聚苯乙烯等。塑料的基本性能主要决定于树脂的本性，但添加剂也起着重要作用。

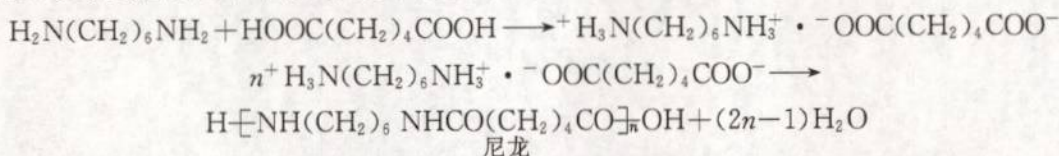
10. 尼龙（聚酰胺66）的发明

人们对尼龙并不陌生，尼龙制品在日常生活中比比皆是。它是美国杰出的科学家卡罗瑟斯（Carothers）及其领导下的一个科研小组研制出来的，是世界上出现的第一种合成纤维。尼龙的出现使纺织品的面貌焕然一新，它的合成是合成纤维工业的重大突破，同时也是高分子化学的一个重要里程碑。

1928年，美国最大的化学工业公司——杜邦公司成立了基础化学研究所，年仅32岁的卡罗瑟斯博士受聘担任该所的负责人。他主要从事聚合反应方面的研究。他首先研究双官能团分子的缩聚反应，通过二元醇和二元羧酸的酯化缩合，合成长链的、相对分子质量高的聚酯。在不到两年的时间内，卡罗瑟斯在制备线型聚合物特别是聚酯方面，取得了重要的进展，将聚合物的相对分子质量提高到10 000~25 000，他把相对分子质量高于10 000的聚合物称为高聚物（Superpolymer）。1930年，卡罗瑟斯的助手发现，二元醇和二元羧酸通过缩聚反应制取的高聚酯，其熔融物能像制棉花糖那样抽出丝来，而且这种纤维状的细丝即使冷却后还能继续拉伸，拉伸长度可达到原来的几倍，经过冷却拉伸后纤维的强度、弹性、透明度和光泽度都大大增加。这种聚酯的奇特性质使他们预感到可能具有重大的商业价值，有可能用熔融的聚合物来纺制纤维。然而，继续研究表明，从聚酯得到纤维只具有理论上的意义。因为高聚酯在100℃以下即熔化，特别易溶于各种有机溶剂，只是在水中还稍稳定些，因此不适合用于纺织。



随后卡罗瑟斯又对一系列的聚酯和聚酰胺类化合物进行了深入的研究。经过多方对比,选定他在 1935 年 2 月 28 日首次由己二胺和己二酸合成出的聚酰胺 66 (第一个 6 表示二胺中的碳原子数,第二个 6 表示二酸中的碳原子数)。这种聚酰胺不溶于普通溶剂,熔点为 263 °C,高于通常使用的熨烫温度,拉制的纤维具有丝的外观和光泽,在结构和性质上也接近天然丝,其耐磨性和强度超过当时任何一种纤维。从其性质和制造成本综合考虑,在已知聚酰胺中它是最佳选择。接着,杜邦公司又解决了生产聚酰胺 66 原料的工业来源问题,1938 年 10 月 27 日正式宣布世界上第一种合成纤维诞生了,并将聚酰胺 66 这种合成纤维命名为尼龙 (Nylon)。尼龙后来在英语中成了“从煤、空气、水或其他物质合成的,具有耐磨性和柔韧性、类似蛋白质化学结构的所有聚酰胺的总称”。生产尼龙的过程表示如下:



目前世界上尼龙纤维的年产量已达数百万吨,尼龙以其高强度、耐磨等优越独特的性能,在民用和工业方面得到了广泛的应用。

11. 废弃塑料的资源化

利用回收的废塑料使之资源化的方法虽然很多,但主要有如下三种:

(1) 直接作为材料

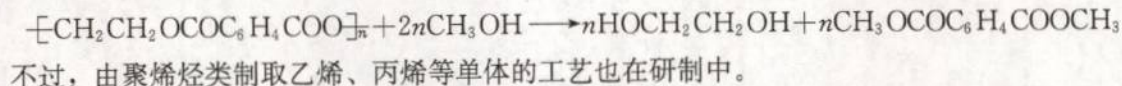
这种方法常称为材料再循环 (Material Recycle)。对于材料为聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等废弃的热塑性塑料制品,可以在进行分类、清洗后再通过加热熔融,使其重新成为制品。然而收集到的废塑料制品,常常由于所用材料无法迅速辨认而给再利用带来困难。极性的聚氯乙烯与非极性的聚烯烃是不能很好混熔的,即或暂时熔在一起,也会很快破裂,而且即使是同一品种不同型号的塑料也不能发挥其应有特性,因而废塑料的分类成为再利用的一大障碍。

为了解决上述困难,一些国家已经开始在制品上印刷或模压所用材料种类的标志。

对于热固性塑料制品,由于它的不熔、不溶性,再利用的途径,主要是把它粉碎后加入黏合剂作为加热成型产品的填料。

(2) 制单体和燃料油

这是一种化学再循环 (Chemical Recycle)。把聚合体再转变成单体的操作被看成是一种绝对循环,但目前只有有机玻璃 (聚甲基丙烯酸甲酯) 的加热分解和聚酯的醇解比较容易实现。如后者的化学方程式为:



对于难制成单体的废塑料可以用来制造燃料油,其方法是将它放入外热式加热炉内,以分子筛等硅铝酸盐为催化剂,在加热到 430~460 °C 时,即裂解成低分子的石油烃,再通过分馏便得到汽油、煤油、柴油等有用的液体燃料。但这时不应使用含氯、含氮类废塑料,否则会产生氯化氢、氢氰酸等有害气体,腐蚀设备和污染环境。

(3) 制燃料气

这是一种热再循环 (Thermal Recycle),但严格地说它不是再循环,只是有效地利用了

燃烧时产生的热能而已。所用的方法实际上是类似古老的烧木炭的热裂化工艺，通过内部直接加热的内热式反应器来制造燃料气体。热裂后得到的氢和 $C_1 \sim C_4$ 气体烃可直接供加热燃烧。

作为液体燃料的石油，如果先制成塑料，然后再燃烧废弃的塑料，不但可以降低原油消耗，而且从做功效率来看也是极有意义的。

——摘编自吴祺，白色污染，化学教育，1997



第四单元

化学与技术的发展

单元说明

一、教学目标

1. 通过实例了解化肥、农药在农业生产中的重要应用以及它们的使用特点和发展趋势。
2. 了解肥皂、合成洗涤剂的组成、特点、性质及其生产原理。
3. 通过典型实例了解精细化学品的生产特点，体会化学与技术发展在满足生产和生活需要中的不可替代作用。

二、内容分析

1. 地位和功能

通过本章的教学，可以帮助学生进一步了解化学以及化工产品 in 工农业生产（如化肥、农药）和生活中（如肥皂、合成洗涤剂和医药等）的应用，初步了解利用化学变化对物质资源（原料）进行深加工、精加工的必要性、可能性和合理性，从社会效益、经济效益和创新空间等多种角度认识化学、技术与社会三个方面相互作用的特点。

2. 内容的选择与呈现

课程标准要求：通过典型事例了解化学肥料、农药、植物生长调节剂和除莠剂及其发展趋势；通过实例了解精细化工产品的生产特点，知道精细化工在社会发展中的作用。根据这些要求，同时考虑到学生原有的知识基础，也考虑到与化学技术发展相关的典型实例，教科书选择了以下主要内容：

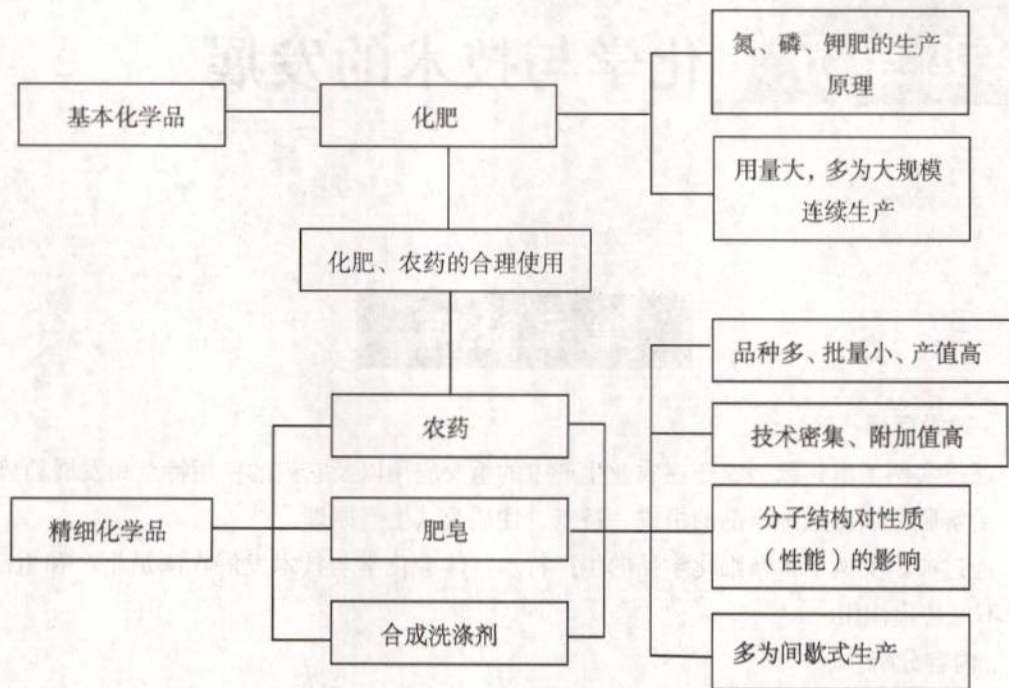
（1）为了补充土壤由于长期耕作导致的营养元素缺乏，弥补天然肥料用量的不足，利用化学变化从天然物质中获取农作物可以吸收的化合物，从而实现为农作物补充所需营养元素的目的。

（2）为了防治病虫害对农作物的侵害，化学研究工作者从早期人们已经发现的天然药物中分离有效成分，从无机物到有机物，从物质的组成、结构和性质等方面进行分析，到利用化学反应原理进行合成，不断研究和创新以获得高效、低毒、低残留的农药。

（3）从偶然发现的肥皂到有意设计生产的合成洗涤剂，再到合理设计和制造的化学药物，化学在技术进步中将会发挥越来越大的作用。

教科书对教学内容的安排，一方面以典型产品中的化学关键技术为主线，引导学生思考其中的基本化学原理和基本概念，学习解决问题的角度和方法；另一方面也注意引导学生思考与生产过程相关的能源、环境、经济和社会等方面的问题，体会实际生产过程复杂性，培养分析、评价、决策和解决实际问题的能力。

本单元内容结构如下：



三、课时建议

课题1 化肥和农药

2 课时

课题2 表面活性剂 精细化学品

3 课时

复习机动

1 课时

小计

6 课时

教材分析与教学建议

课题1 化肥和农药

一、教材分析和建议

化肥和农药为提高农作物的产量和质量、解决人类的粮食问题作出了不可磨灭的贡献,两者都是体现化学在农业生产中广泛应用的典型实例。

化学肥料为农作物生长提供所需的某种(或几种)元素,目前,人为地向土壤添加含有所需元素的化学物质仍然是解决地力贫瘠的主要途径,农业生产的需要促进了肥料工业的发展。随着世界人口的急剧增加和生活方式的现代化,生活用地和农、林、牧争地现象日趋激烈,由此产生的粮食问题日益突出,20世纪初化学肥料的工业化生产,特别是固定大气中氮的合成氨技术的发明,为提高粮食的单位面积产量提供了保障。教科书围绕着如何获得农作物可吸收的氮肥、磷肥和钾肥这一中心问题,介绍了农业上常用的氮肥、磷肥和钾肥的主要成分和生产原理,其中,还以氮肥为例指出了根据实际需要可以对多种获取方案进行比较和



选择,从中体会化学技术应用的特点。

用农药来防止危害农作物的昆虫、细菌和其他形式的微生物,可以形象地比喻为与病虫害争夺粮食,是化学对人类社会的进步和可持续发展的又一重要贡献。教科书通过几种典型农药的简介,揭示了三代农药的发展趋势——低毒、高效、低残留农药的开发和研究,还通过一些讨论和学生活动,阐释利用为数不多的几种化学元素合成出来的组成与结构并不复杂的分子,竟然可以成为农作物的保护神,体现了化学与技术的奇妙功效。

教学重点:化肥为农作物补充必要的营养元素,主要化肥的生产原理;了解农药的组成、结构和性质是决定其防治病虫害效果的关键因素。

教学难点:化肥、农药的使用及其对环境的影响。

教学建议如下:

1. 关于化肥的教学,由于学生对这些内容在初中化学中大多有所了解,主要通过复习、讨论等活动,引导学生归纳和总结其中的化学原理。另外,还要注意通过一些思考与交流栏目,引导学生思考实际生产过程中,对于多种反应方案的选择应该考虑的因素以及这些因素是如何影响化肥的生产的等问题,以培养他们对于实际问题的分析、解决和决策的能力。

2. 关于农药的教学,在基础教育阶段,除了帮助学生对于农药在防治病虫害的正面作用以及对环境和其他生物的负面影响有一般性地了解外,主要包括两部分内容,一是认识农药这类化学物质的组成、结构对有效防治病虫害的决定性作用,帮助学生了解农药分子的组成相同,药效可能不同,分子结构不同,药效各异,农药的浓度、剂型等也会影响其防治病虫害的效果;二是农药对环境的影响,主要涉及到农药分子本身的稳定性,以及它们在大气、土壤和水中的吸附、转移和降解等过程中所发生的化学变化。

二、问题交流

【思考与交流 1】化肥主要为农作物补充氮、磷和钾三种元素,例如, NH_3 、 NH_4NO_3 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 CaSO_4 、 KCl 、 K_2SO_4 等。

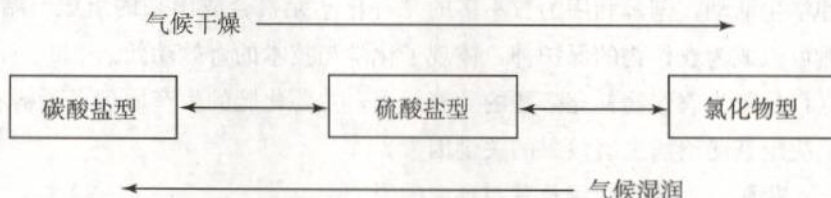
【思考与交流 2】自然界存在的固态的钾盐矿是内陆海蒸发沉积形成的矿床,而盐湖卤水则是尚在继续蒸发成矿的钾资源。钾盐容易与其他盐类形成复盐沉积或形成共生矿。

1. 在不同温度下,氯化钾和氯化钠的溶解度不同,溶解结晶法就是利用此性质生产氯化钾。

参考资料:钾盐溶解结晶的工艺过程为:在高温($105\text{ }^\circ\text{C}$)下溶解钾盐矿石,溶浸所用的母液对氯化钠是饱和的,因此,氯化钾溶解进入溶浸液,溶浸液冷却后,氯化钾析出结晶并与母液分离,氯化钠则留在残渣中,母液则加热返回溶浸工序溶解矿石。另外,还可以利用氯化钾和氯化钠不同的表面活性,采用加入表面活性剂的浮选法生产氯化钾。它具有工艺简单、投资省、能耗低等优点,还可以将此种方法与溶解结晶法结合起来,即粗矿粒部分采用浮选法,细矿粒部分采用溶解结晶法。

2. 察尔汗盐湖是我国最大的固相、液相并存的盐湖,位于柴达木盆地中部,它由常年型和季节性卤水湖以及干盐滩组成,地处海拔 2 600 多米的高原。湖区属柴达木荒漠干旱、极干旱气候,全年平均降水量仅 24.7 mm,而年蒸发量却高达 3 543.1 mm,这种自然条件对于盐卤的形成和钾盐的生产是极为有利的。当然,也有一些不利的因素,如交通不够便利和生产条件较为恶劣等。

参考资料：氯化钾含量大于1%的盐湖称为钾盐湖。世界上已经开发利用的盐湖比较著名的有美国犹他州的大盐湖、中东的死海和我国青海省的察尔汗盐湖。盐湖卤水按其组成体系分为3种类型：氯化物体系、硫酸盐体系和碳酸盐体系。我国察尔汗盐湖属于氯化物盐湖。3种类型盐湖的卤水由于气候等条件变化而发生变型。可表示为：



【思考与交流3】此题的目的在于引导学生了解对多种生产方案作出选择和评价的思路。几种补充氮肥的方案，可以作如下分析：方案1依赖于有限的矿物资源，即使是一个可以长期利用的资源，也存在着资源的地理垄断问题（如20世纪70年代发生的石油危机导致的发达国家经济大萧条），因此，化肥作为一个国家重要的农用物资必须考虑其他替代资源的自主开发和生产。方案2是人类较早开发的固氮方法，但后来由于其巨大的能耗而未能成为大规模生产的过程。方案3是一种联合生产的方案，从资源的综合利用、环境保护等方面考虑都是较为合理的，但仅靠这种方法不能满足氮肥的需要，更不能满足以氨为原料的其他产品生产的需要，它只能是氮肥生产的一种重要补充方式。

【思考与交流4】通常制造农药中所含有的氟、氯、硫、磷等关键元素在周期表中的位置相近，因此，元素周期表中同周期元素和同族元素的原子结构、性质递变规律，可以给农药的研制和创新提供很多有用的信息。

参考资料：此题包括下述要点：①都具有毒性时，有机物比无机物更容易实现提高选择性的要求；②非金属的活泼性影响化合物的稳定性，稳定性会影响农药在自然界的降解；③模拟天然产物的结构可以提高农药在自然界的可降解性。

农药的生产和使用已有悠久的历史，大体上可分为利用天然物质、无机农药和有机农药三个阶段。例如，人类很早就知道利用一些非金属及化合物（如硫黄和砒霜 As_2O_3 ）以及燃烧艾蒿、烟草等防治害虫。现代农药工业是20世纪40年代以后生产大量有机农药后才逐渐形成的，化学（特别是有机合成化学）、昆虫学、植物病理学、植物生理学的进步为有机合成农药的研究开发创造了条件。为了不断地寻找高效、低毒、低残留的农药，人们发现一些无机物虽然具有较高的杀虫效果，但其选择性差，即对人畜也有较大的毒杀作用，如果采用有机合成药剂，可以通过改变化合物的结构而提高其选择性，达到对人畜低毒的要求，通过分子结构的调整，也可以抵御害虫的抗药性。例如，有机硫农药揭开了有机农药的新篇章，它的出现是杀菌剂从无机发展到有机合成的标志，具有高效低毒，对人畜、植物安全和防治植物病害广谱的特点，在代替铜汞制剂方面起了很重要的作用。一些有机氯类杀虫剂，由于结构稳定，化学性质稳定，在环境中很难降解，造成残留时间长、在生物链中富集引起慢性中毒等。而有机磷类和氨基甲酸酯类杀虫剂，除具有高效、低毒的特性外，还容易发生水解反应而分解为无毒物质，因此，大大提高了农药使用中的安全性。

【思考与交流5】下列问题供讨论时参考：

1. 教科书中图4-11所示滥用杀虫剂出现了恶性循环，为什么会出现这种问题？



2. 如果完全取缔化学杀虫剂会发生什么情况?
3. 通过一些实例说明上述两种极端情况, 讨论介于两种极端情况时我们应该怎样选择。
4. 搜集媒体有关杀虫剂使用的讨论等资料, 分析归纳其中的正方和反方观点, 你同意哪些观点? 你不同意哪些观点? 你认为应该怎么做?
5. 阅读《寂静的春天》等课外读物和资料, 总结归纳其中的观点, 从化学角度做一些分析和说明。

课题2 表面活性剂 精细化学品

一、教材分析和建议

根据课程标准的要求, 通过实例了解精细化工产品的特点, 知道精细化工在社会发展中的作用。在本单元中, 选择肥皂、合成洗涤剂这两种日常用品进行精细化学品教学, 教学内容贴近学生的生活、深广度易于把握, 教学过程易于安排。

本课题采用从常见的肥皂入手, 再到合成洗涤剂, 最后到表面活性剂、医药等精细化学品的一般生产特点, 帮助学生了解精细化学品的特点, 了解精细化工在社会发展中的作用。总体上, 教学内容的呈现是由个别到一般, 其间包含着本单元中化学与技术发展的两个重要主题, 一是不管传统工艺还是现代工艺, 社会需求引导的科技创新不断发展, 产品的科技含量不断提高; 二是基本化工、大宗产品的生产(如三酸两碱、化肥等的生产)到精细化工(如农药、表面活性剂、医药等的生产)的发展, 体现了当今化学工业发展趋势中战略重点的转移, 即转向对自然资源(原料)的精加工、深加工以获得性能优异、用途广泛、技术含量高、附加值高的产品。

有关肥皂的教学主要包括肥皂的去污原理和生产原理, 两者之间也是相互联系的。肥皂中的双亲分子结构是了解肥皂的去污原理的重点和关键, 也是理解其他表面活性剂一般作用原理的基础。由水的表面张力等引起的表面现象是很常见的, 可以通过一些实验帮助学生比较直观地认识, 也可以通过对自然界的一些典型现象加以分析(如教科书中的图4-13所示)。对于肥皂的去污原理, 一方面要结合实验获得直观的认识, 另一方面结合图示, 帮助学生建立一些思维模型加以理解, 需要注意的是, 不管是实验的观察和描述, 还是思维模型的构建及其语言表述, 都需要学生自己动手参与实验、用自己的语言表达观点, 教师的作用重在鼓励和指导、诊断和评价。肥皂的生产原理重点在于了解肥皂的化学组成、皂化反应以及工艺流程中各个环节的作用等, 其中, 通过实验室制肥皂一定会帮助学生加深对生产原理加深理解, 同时也可以了解精细化工生产的一些特点, 例如, 精细化工多为间歇式生产, 反应釜就像实验室中的试管、烧瓶等一样, 与硫酸、合成氨等连续式大规模生产有着明显的区别。当学生通过自己的实践活动可以得到与生产厂家相媲美的产品, 从中所获得的东西肯定不只限于获得一些基础知识和基本技能。

合成洗涤剂是作为肥皂有关教学内容的深化而引入的, 反映了化学与技术发展的关系, 因此, 从合成洗涤剂的生产原料、组成(结构)以及生产和使用特点等方面, 教科书中多采用了比较分析的方法呈现教学内容。教学中也可以采用比较分析、归纳总结的方法组织教学内容, 除此以外, 还要注意通过合成洗涤剂分子结构和配方的优化, 揭示精细化学品生产的

特点。

对于精细化学品及其生产特点的教学，可以结合教科书中的有关内容和活动，也可以适当补充一些生活中的实例，通过讨论交流，帮助学生认识精细化学品的类别和特点，体会精细化学品与基本化学品在生产上的区别和联系。

二、活动建议

【实验 4-1】

在实验室制肥皂，应该注意：实验时，为了加速皂化反应的进程，一般都用乙醇溶液，它既能溶解碱，也能溶解油脂，能使反应在均一的液体（均相体系）中进行而加快速率。氯化钠的用量要适中，用量少时，盐析不充分；用量过多时，影响肥皂的固化。检验皂化反应是否完全时，也可用玻璃棒取出几滴试样放入试管，加入 4~5 mL 水，把试管浸在热水浴中或放在火焰上加热，并不断振荡，如果混合物完全溶解，液面上没有油滴分出，表示皂化反应已经完全，如果液面上油滴分出，说明皂化反应没有完全。滤出的固体物质中，可以添加松香、香料等，加入松香还可以增加肥皂的泡沫。

三、问题交流

【思考与交流 1】下表供参考：

	肥皂 (以硬脂酸钠为例)	合成洗涤剂 (以烷基苯磺酸钠为例)
原料	动植物油脂（属于生物质原料，成本较高但可再生）	石油产品（属于化石原料，价格便宜，但不能再生）
分子结构	$C_{17}H_{35}COONa$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
水溶液 pH	8~9，会造成某些人群皮肤过敏	5~9，比较适中
在酸性水中	洗涤效果降低	洗涤效果不受影响
在硬水中	与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 反应生成沉淀（即浮渣），不易形成泡沫，洗涤效果降低	洗涤效果不受影响
生物降解性	可被微生物降解	无支链的可被微生物降解；有支链的不易被微生物降解

【思考与交流 2】泡沫灭火器中添加表面活性剂可以提高其灭火效果。

提示：表面活性剂的用途主要在三个领域，即家用洗涤、个人护理与工农业生产。学生熟悉的实例可能主要在于前两个领域，家用洗涤如肥皂、洗衣粉和洗洁精等；个人护理如洗发香波、化妆品的乳化剂等。工农业生产中的应用，如配制农药时常加入一些表面活性剂使之成为乳浊液，提高病虫害的防治效果。另外，还可以鼓励学生根据表面活性剂的结构、性能来推测它的一些其他应用（如选矿、采油等）。

参考资料：泡沫灭火器是一种常用的灭火器，其中使用的灭火剂按照泡沫产生方式可分为化学泡沫灭火剂和空气泡沫灭火剂。在初中化学中，学生已经知道化学泡沫灭火器的原理，如酸性溶液（如硫酸铝溶液）和碱性溶液（如碳酸氢钠溶液）相互反应产生二氧化碳泡沫。实际使用的泡沫灭火器中，为了使水溶液容易形成泡沫，增加灭火剂与可燃物之间的浸润性，



提高灭火性能,通常还要加入发泡剂、泡沫稳定剂、助溶剂和抗冻剂等,其中,发泡剂主要使用水解蛋白和合成表面活性剂,改变发泡剂的成分或用量,可以获得不同灭火性能的产品。

【思考与交流3】可以引导学生看图4-16、图4-17和资料卡片,体会精细化学品的生产特点,如投入产出比高、技术密集等。

参考资料:图4-16和图4-17反映了生产精细化学品的投入产出率。例如,1978年美国商业部调查显示,投入石化原料520亿美元,经一次加工产出初级化学品100亿美元;二次化工产出有机中间体240亿美元和最终化学品40亿美元;再加工成塑料、树脂、合成橡胶、人造纤维、塑料和橡胶制品、清洗剂、化妆品400亿美元和最终产品270亿美元,再进一步深加工成可直接上市的最终产品农药、汽车用化学品、纸张及关联产品、建筑材料、家用器具、印刷及出版物、纺织品、鞋袜等,总价值可达5300亿美元。即一美元石化原料加工到合成材料可增值8美元(塑料为5美元,合成纤维为10美元),如加工到精细化学品和消费品,则可增值106美元。

有资料表明,目前世界上原油产量的80%多用作汽油、柴油等燃料,近10%用来生产沥青、石蜡和润滑油等,用作有机化工原料的不到10%,可见,地球上有限的石油资源大多被烧掉了,没有真正实现其应有的价值,如何开发替代能源,如何更好地利用有限的化石燃料是人类社会可持续发展所面临的重要问题,需要进行认真地思考和抉择。我们常说生活中处处有化学,化学就在我们身边,但可能很少从类似上述这样的角度来考虑以物质为研究对象的化学体现在技术及其产品的价值。化学可以化腐朽为神奇,这恰恰正是本题所要引起学生思考的问题。

练习与实践参考

1. (1) 作物在生长过程中需要的养分很多,主要有碳、氢、氧、氮、磷、钾等元素,还有一些需要量很少但不可或缺的微量元素。其中,碳、氧、氢,作物可以从空气和土壤里的水中获得;除了个别地区外,土壤中的微量元素大都供给有余。只有农作物需要量最大的氮、磷和钾元素,通常不能满足农业持续增产的需要,必须通过人工施肥加以补充。

(2) 我国目前绿色食品标准分为两个技术等级,即AA级绿色食品标准和A级绿色食品标准。AA级绿色食品标准要求,生产过程中不使用化学合成的农药、肥料等;A级绿色食品标准要求,生产过程中可以限量使用限定的化学合成生产资料。按照补充的有效成分元素,天然肥料和化学肥料没有区别,农作物吸收的营养元素相同,因此合理使用化学肥料不会影响食品的营养和味道。

(3) 与天然肥料(农家肥)相比,化学肥料具有有效成分含量高、作物容易吸收、肥效快等优点,也有肥效持续时间短、容易引起土壤酸碱性和结构的变化等缺点。

(4) 绿色食品、有机食品的生产过程中,在化肥和农药方面的资金投入可以很少,甚至没有,因此,其价格较高是由其他因素引起的。

2. (1) 这主要是由于豆科植物中根瘤菌固氮作用的功劳。据报道,世界上豆科植物根瘤菌固氮作用占土壤生物固氮量的50%,可见,豆科植物的根瘤是一座奇妙的生物固氮工厂。

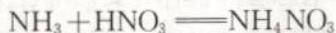
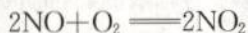
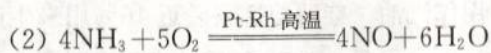
(2) 根瘤菌的固氮作用是在常温、常压下进行的。根瘤菌固氮比合成氨固氮所需要的能

量少,而且这种能量又来自植物的光合作用。因此,同合成氨相比,根瘤菌具有成本低、固氮效率高、不造成环境污染等优点,生物固氮是一个更为理想的固氮过程。

3. (1) 调查和了解各种病虫害的起因和发生条件,做好预测预报,对症下药;混合和交替地使用不同的农药,防止产生抗药性、保护害虫天敌;注意农药使用的安全间隔期;严格按照使用说明(浓度、剂型、适用范围和使用条件等)施用等。同时一定要注意个人防护。

(2) 在厨房中,可采取一些措施减少由于可能的农药残留而造成的危害,例如,瓜果类可以去皮将残留农药去除,将蔬菜放入清水或滴加洗洁精浸泡 30 分钟以上,或将蔬菜高温蒸焯再烹调等,都可以不同程度地降低农药残留的危害,这主要是利用农药在水中的溶解性以及高温下的挥发性和易分解等性质。需要注意的是,上述方法并不可靠,最好的方法还是从源头上加以治理,防止有农药残留的农产品流入市场。

4. (1) 根据硝酸的生产原理,其初始生产原料与合成氨是一样的,主要是空气、水和氮氢化合物(煤、天然气等)。



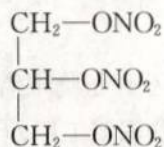
(3) 一般说来,现代化工生产要求有较大的生产规模,厂址的选择涉及到原料、水源、能源、土地供应、市场需求、交通运输和环境保护等多种因素,应该根据具体情况,综合考虑,才能作出合理的选择。

(4) 生产过程中,一旦氨泄漏会对周围的居民、农作物和土壤等产生不同程度的危害,如氨具有强刺激性臭味,比空气的密度小,水溶性极强,并具有碱性,对接触的皮肤和组织有腐蚀、刺激作用,特别是对人体的呼吸系统危害最大。对农作物和土壤的危害主要是局部高浓度氨会使土壤中的农作物因缺水而出现“烧苗”现象。

5. 油、油脂、脂肪和酯在有机化学上属于一类物质,即酯类,它们都具有相似的化学组成和性质。油脂是油和脂肪的简称,在化学组成上,油脂是由高级脂肪酸和甘油(丙三醇)所形成的酯类。习惯上将常温下呈固态或半固态的称为脂肪,如一些动物的脂肪,组成动物脂肪的高级脂肪酸,碳链上多为饱和键,熔点较高,常温下为固态和半固态,常见的饱和脂肪酸有硬脂酸和软脂酸。呈液态的称为油,如一些植物油。植物油脂中的高级脂肪酸,碳链上多含有不饱和键,熔点较低,常温下多为液态,常见的不饱和脂肪酸有油酸和亚麻油酸。

6. 作为溶剂,汽油可以溶解油脂,因此,汽油可以去除油污主要是利用其溶解作用;纯碱或氢氧化钠溶液可以使油脂发生水解反应而变成可溶性的物质;合成洗涤剂等可以降低油脂和水之间的表面张力,发生润湿、乳化和起泡作用而去污。

7. 硬脂酸甘油酯皂化反应的化学方程式见教科书。硝化甘油的结构简式为:



8. 表面活性剂可以降低油脂和水之间的表面张力,发生润湿、乳化和起泡作用,具有祛



除油污、增强吸收、防止干裂、减少摩擦等功效，所以，常常添加到多种日用化学品中。

9. 29.3%

10. (略)。

11. (略)。

教学资源

1. 氮肥和磷肥

植物生长需要不断从外界摄取各种营养元素，如碳、氢、氧、氮、磷、钾、硫、钙、镁、铁、铜、锰、锌、硼、钼等。前十种元素植物需要量较多，叫大量元素；后面几种元素植物需要量很少，叫微量元素。其中碳、氢、氧可以从空气中的 CO_2 和土壤里的水分获得，除部分地区缺乏个别微量元素外，一般土壤里都供给有余。只是氮、磷、钾三种元素土壤里供给不足，而植物生长时需要量又较大。因此，对这三种元素的人工施肥在农业生产上具有重要意义，所以把氮、磷、钾三种元素叫做肥料三要素。

(1) 氮肥

氮是形成植物细胞里原生质的主要成分——蛋白质的重要元素，也是形成核酸和叶绿素的重要元素。因此，要使庄稼生长茂盛，就不能缺少氮元素。

绿色植物一般不能从空气里直接摄取它们所需要的氮，也不能从土壤里吸取复杂的含氮的有机物。植物从土壤里摄取的氮主要是铵盐和硝酸盐里的氮。

土壤里的氮被植物所吸取，含氮量就会减少。同时，土壤里有些细菌能够使含氮的物质分解，使化合态的氮变为游离态的氮。另外，雨水、河水也会冲洗掉一部分土壤里的氮的化合物。这些作用都会使土壤里含氮量减少。但是，自然界里还有另外一些过程在补充着土壤里减少的氮。例如，动植物的残体腐败的时候，其中含氮的有机化合物在某些细菌的作用下，大部分转化为氨。一部分氨跟土壤里的酸，如碳酸、有机酸等起反应，变成铵盐；一部分氨在硝化细菌的作用下，逐渐氧化为硝酸。生成的硝酸跟土壤里的盐类（如碳酸盐）起反应变成了硝酸盐。这样，有机物里的氮就转化为铵盐和硝酸盐，回到土壤里，供植物摄取。

土壤里的固氮菌和豆科植物的根部根瘤菌能够直接摄取空气里的氮气，把氮气转化为氮的化合物。这也是增加土壤里含氮量的途径之一。

自然界里虽然进行着添加土壤里化合态氮的作用，但仍不能满足农业增产、高产的需要，我们必须采取各种方法如施用氮肥、细菌肥料、轮种豆科作物等，来增加土壤里的氮，提高土壤的肥力。

氮肥可以根据它们的来源分为农家氮肥和化学氮肥两类。农家氮肥有厩肥、饼肥等；化学氮肥有硫酸铵、硝酸铵、碳酸氢铵、氨水和尿素等。

氮肥是速效肥料。在用氮肥作追肥时，应考虑作物发育状况，如在开花期，一般作物都需要消耗大量的氮肥，因此必须在开花以前追以足量的氮肥。而在成熟期应避免增施氮肥。还必须指出，氮肥的施用必须跟磷、钾等肥料配合，才能达到增产的目的。

氮肥也可以根据它们的化合形态分为：①铵态氮肥（含铵根的），如硫酸铵、碳酸氢铵、

硝酸铵、氨水,以及较少情况下用的氯化铵;②硝酸态氮肥(含有硝酸根的),如硝酸钾、硝酸钙;③酰胺态氮肥(含有 CONH_2 基的),如尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;④蛋白质态氮肥(氮主要以蛋白质形态存在),如厩肥、饼肥等。前两类氮肥能直接供农作物吸收利用,后两类氮肥要分解转化为铵态氮或硝酸态氮后才能产生肥效。

现将几种主要氮肥的性质及施用、保存方法列于表 4-1 中。

表 4-1 一些主要氮肥的性质和施用、保存方法

肥料类型	名称	化学式	性状	含氮量(氮的质量分数)	水溶性	熔点	施用和保存方法
铵态氮肥	硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	白色晶体,微粒	20%~21%	易溶	235℃分解	稳定固体,可撒施
	氯化铵	NH_4Cl	白色晶体,微粒	24%	易溶	340℃升华	同上
	碳酸氢铵	NH_4HCO_3	白色晶体,易分解、挥发	16%~17%	能溶	36~60℃分解	用时应深施覆土。保存时应密封存放在干燥的阴凉处
	硝酸铵	NH_4NO_3	白色晶体,微粒	34%~35%	易溶	169.6℃	稳定固体,可撒施
	氨水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	无色到黄色水溶液,有刺激性气味	16%~17%	和水可以任何比例混合		易挥发,有碱性和腐蚀性,使用时要稀释,施后应覆土或穴施
硝酸态氮肥	硝酸钙	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	白色晶体,微粒	17%	易溶	561℃	易吸潮结块,稳定,可撒施
	硝酸钾	KNO_3	白色晶体,微粒	14% (含 K39%)	易溶	334℃	稳定,可撒施
酰胺态氮肥	尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	白色晶体,微粒	42%~46%	微溶	132.7℃	稳定,可撒施或深施

当在土壤中施用硫酸铵时,由于植物吸收 NH_4^+ 比吸收 SO_4^{2-} 快、数量多,最后硫酸根留在土壤里,使土壤的酸性增加,所以,长期施用硫酸铵,会使土壤板结硬化。

由于氯化铵中的 Cl^- 会降低烟草的燃烧性,使烟草味道变坏; Cl^- 也会使薯类的淀粉含量降低,因此 NH_4Cl 不适用于糖类、淀粉作物及烟草等的肥料。

硝酸铵既含有硝酸态氮又含有铵态氮,都易被植物吸收,是含氮量较高的氮肥,但 NO_3^- 容易流失,特别在水田里施用更易流失。

碳酸氢铵跟硫酸铵的肥效相近,因为它不含硫酸根,不会使土壤变酸性。碳酸氢铵容易分解。

液氨和氨水也是很好的氮肥。如果施用得法,肥效跟硫酸铵大致相同。但施用时不能跟种子和茎叶接触,防止烧伤。氨水施入土壤后,氨水里的 NH_4^+ 一部分可被植物直接吸收,另一部分被土壤吸收,然后逐渐供给作物,或在硝化细菌的作用下转变为硝酸根,再被作物吸收。由于在稻田施用氨水能杀死鱼蟹,因此在这种情况下,不宜施用氨水作肥料。



尿素是目前含氮量最高的固体氮肥。它不能直接被植物吸收，但在土壤细菌的作用下，尿素转变为碳酸铵后，能被植物吸收。经常施用尿素，对土壤没有不良影响。

(2) 磷肥

磷肥是植物需要的一种重要的养分。植物细胞的核和原生质里都含有磷的化合物。磷肥能够促进作物根系发达，增强抗寒、抗旱能力，还能促进作物提早成熟，穗粒增多，子粒饱满。

土壤里有含磷的无机化合物和含磷的有机化合物。含磷的有机化合物存在于动植物残体里，在腐烂的时候，在某些细菌的作用下，经过复杂的分解过程，逐步转化为磷酸。磷酸又跟土壤里的钙（如在含石灰质较多的土壤里）或铁和铝（如在酸性较强的土壤里）结合，生成溶解度较小或难溶的磷酸盐。

溶解度较小的磷酸盐（如磷酸钙）和土壤里的酸类作用，也可以逐渐转化为可溶性的磷酸盐而被植物吸收。如果土壤里的磷酸盐以难溶性的磷酸铁或磷酸铝的形态存在，那么转化为可溶性的磷酸盐的作用就更加缓慢。所以磷肥施入土壤后，一般肥效较慢，但肥效比较长。

人们每年从田地里收获作物，带走一部分磷，这样就减少了土壤里的磷，影响农作物的生长，所以我们要施用磷肥来提高土壤里的含磷量，以提高农作物的产量和质量。

施用磷肥的一个特点是，可溶性磷酸盐可以被土壤里的钙、铁、铝等所固定，变成难溶性磷酸盐，从而降低肥效。为了减少这种固定作用，施磷肥时应该集中穴施，使作物根部跟磷肥接触，以减少磷肥被土壤所固定。

表 4-2 几种主要磷肥的组成和适用范围

磷肥名称	主要组成	P ₂ O ₅ 含量 (P ₂ O ₅ 的质量分数)	适用范围
过磷酸钙 (普钙)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 和 CaSO ₄ · 2H ₂ O	16%~18%	油、粮、棉、甜菜等
重过磷酸钙 (重钙)	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	40%~50%	同上
钙镁磷肥	复杂的硅酸盐、磷酸盐	12%~18%	酸性土壤
安福粉	(NH ₄) ₂ HPO ₄ 和 NH ₄ H ₂ PO ₄	30% (含 N 18%)	偏酸性土壤，各种作物均可，用于根外施肥
磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	52% (含 K ₂ O 30%)	粮食、棉花，根外施肥

(3) 复合肥料

一种肥料同时含有两种或两种以上的营养元素，这种肥料叫做复合肥料。像硝酸铵、安福粉和磷酸二氢钾等属于复合肥料。目前世界上农田施肥多采用高效的、含有多种营养元素的复合肥料或混合肥料，在我国复合肥料的生产也在不断地发展。

“△”表示混合后要立即施用，不宜久存

[illegible]

我国盐湖化学类型齐全，有氯化物、碳酸盐、硫酸盐、硼酸盐和硝酸盐五大类型。盐类



矿物种类近 70 种, 其中工业矿物 20 余种。针对我国不同地区, 不同化学类型的盐湖, 开展具有中国特色的盐类分离、提取、加工和高值化过程中的新工艺、新技术和新产品的研究正在受到重视。

结合我国某些盐湖资源的沉积特点, 储量大, 品位低, 如大、小柴旦盐湖硼酸盐沉积和内蒙古盐湖天然碱沉积中就伴生大量的食盐和芒硝等一般盐类沉积。探索这些低品位盐类矿物分离提取的新途径和新工艺, 系统地开展综合矿物化学的某些基础研究是我国盐湖化学的一个研究方向。

在盐湖资源开发利用过程中重视对某些大宗初级产品, 如水氯镁石等在其他矿产加工处理过程中的开拓性应用研究也日益受到重视。

——摘编自国家自然科学基金委员会. 无机化学. 科学出版社, 1994

4. 常用农药

化学农药是指用来杀灭有害生物以及调节植物生长的化学物质。按照防治对象可以分为杀虫剂、杀菌剂、除草剂、杀螨剂、杀鼠剂、杀线虫剂、植物生长调节剂等 (见表 4-3)。迄今为止, 在世界各国注册的农药品种已有 1 500 多种, 大量使用的有 500 余种、年产量 (以有效成分计) 约为 $200 \times 10^4 \text{ t}$ 。

农药的使用是保证农牧业增产的基本手段。据联合国粮农组织 (FAO) 估计, 全世界每年因病、虫、草害损失粮食达 35%、损失棉花达 33.8%。农药的使用起码可挽回损失 30%~40%, 目前其他方法, 诸如生物防治、物理防治等都不能代替化学农药, 而且未来相当长的时间内, 农牧业的生命力, 在一定程度上仍将依赖化学农药的广泛使用。

表 4-3 化学农药的分类与常用农药品种

农药类型		常用农药品种
杀 虫 剂	有机氯制剂	DDT、六六六、毒杀芬、艾氏剂、狄氏剂、氯丹、七氯等
	有机磷制剂	敌百虫、DDVP、乐果、氧化乐果、对硫磷 (1605)、内吸磷 (1059)、马拉硫磷、甲胺磷、久效磷等
	氨基甲酸酯类	西维因、速灭威、呋喃丹等
	拟除虫菊酯类	苄氯菊酯、溴氯菊酯 (敌杀死)、杀灭菊酯 (速灭杀丁) 等
	沙蚕毒素类	杀虫双、杀螟丹、易杀卫、杀卫螨等
	取代脲类	除虫脲 I 号 (TH6040)、除虫脲 II 号、除虫脲 III 号
杀 菌 剂	硫制剂	石灰硫黄合剂
	铜制剂	波尔多液
	有机磷制剂	稻瘟净、异稻瘟净、克瘟散等
	硫代氨基甲酸酯类	代森锌、代森锰锌、代森铵等
	有机汞制剂	赛力散、西力生、富民隆、谷仁乐生等
	有机砷制剂	稻脚青、苏农 6401、苏化 911、福美肿等
	杂环类	多菌灵、苯菌灵、萎锈灵、三唑酮、叶枯净等
	其他类	托布净、敌锈钠、百菌清、抗菌剂 402 等

续表

农药类型		常用农药品种
除草剂	苯氧羧酸类	2, 4-D、2, 4, 5-T、2-甲-4-氯等
	醚类	除草醚、草枯醚、乙氧氟草醚等
	酚类	五氯酚钠
	二硝基化合物	氟乐灵、二硝酚等
	均三氮杂苯类	西码津、扑草净等
	氨基甲酸酯类	灭草灵等
	硫代氨基甲酸酯类	杀草丹、禾大壮等
	酰胺类	敌稗、杀草胺等
	取代脲类	敌草隆、伏草隆等
植物生长调节剂	其他类	草甘磷、茅草枯、杀草快、百草枯等
	植物生长调节剂	乙烯利、矮壮素、萘乙酸、抑芽丹、三十烷醇、九二〇等
	灭螨剂	三氯杀螨醇、三氯杀螨砒等
	灭鼠剂	安妥、敌鼠、氯敌鼠、杀鼠醚、杀鼠灵等
	杀线虫剂	安线磷、二氯丙烯、二氯丁砒、二溴氯丙烷等
	土壤处理剂	溴甲烷、氯化苦、六氯苯、五氯硝基苯等

—摘编自刘兆荣等编. 环境化学教程. 化学工业出版社, 2003

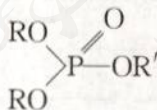
5. 有机磷酸酯类杀虫剂

有机磷酸酯类杀虫剂是第二次世界大战后开始发展的一类杀虫剂, 这类杀虫剂已有六十余年的历史, 是发展速度最快的一类药剂。据统计, 全世界已有 300~400 种原药, 其中大量生产并广泛使用的基本品种近 10 种, 占整个杀虫剂基本品种的 70%; 加工品种可达 10 000 余种。目前已发展成为品种最多的一类杀虫剂。国内至今也有数十个品种正在研制或已投入生产。由于这类杀虫剂具有品种多、药效高、用途广等优点, 因此在目前使用的杀虫剂中占有极其重要的地位。

根据化学结构, 有机磷杀虫剂主要可分成以下四类:

(1) 磷酸酯

通式:

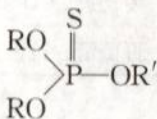


例如: 久效磷、敌敌畏等。

(2) 一硫代磷酸酯

硫逐磷酸酯

通式:

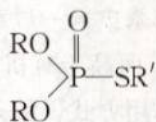




例如：对硫磷（一六〇五）。

硫赶磷酸酯

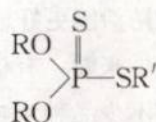
通式：



例如：内吸磷（一〇五九）。

(3) 二硫代磷酸酯

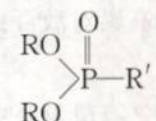
通式：



例如：马拉硫磷。

(4) 磷酸酯

通式：

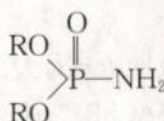


例如：敌百虫。

(5) 磷酰胺、硫代磷酰胺

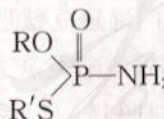
磷酰胺

通式：



硫代磷酰胺

通式：



例如：甲胺磷、乙酰甲胺磷。

理化性质 有机磷原药多为油状液体，少数为固体，工业品杂质多，一般气味较大，颜色略深。密度一般比水稍大。沸点除少数例外，一般很高；在常温下蒸气压都是很低的，但不同品种的有机磷农药挥发度差别很大，敌敌畏挥发度大（20℃时，蒸气压为1.6 Pa，挥发度为145 mg/m³），而敌百虫则相反，它在30℃时蒸气压为1.2×10⁻² Pa，挥发度极小，为0.11 mg/m³，因此前者可以作为熏蒸剂，利用其熏蒸作用来消灭害虫，但后者则不能作为熏蒸剂使用。有机磷农药大多数不溶于水或微溶于水，而溶于一般有机溶剂，但也有的在水中有较大溶解度，如敌百虫、乐果、甲胺磷、磷胺等。由于有机磷农药大都是一些磷酸酯或酰

胺,这些化合物容易和水发生水解反应而分解,变为无毒的化合物,一般在碱性介质中更易于水解。水解方式与酯的类型、溶剂、pH 范围以及催化物质有关,了解这一特性有利于按照实际应用的要求制成适用的产品。此外,在农药混配时也必须考虑这一理化性质。

药效高、作用方式多种多样 有机磷杀虫剂一般对虫、螨均有较高的防治效果。通常对害虫的毒力仅次于人工合成的除虫菊酯,而高于有机氯、高于或等于氨基甲酸酯类杀虫剂。另外大多数有机磷杀虫剂兼具多种杀虫作用方式,故杀虫范围广,但因品种不同而异,即使同一品种的多种杀虫作用方式也有主次之分,如对硫磷以触杀为主,敌百虫以胃毒为主,内吸磷以内吸作用为主,但这也并非是绝对的,还可因虫种而异。有些有机磷品种具有强的选择性,仅对某些害虫种类有效,尤其是内吸性农药,可通过内吸杀虫作用,对天敌伤害小,有利于保护害虫天敌,使化学防治与生物防治能更好地协调起来。

在生物体内易于降解为无毒体 从毒性来看,有机磷农药在生物体内能够变成磷酸化合物,对人、畜无毒,这是它的优点。但有不少品种对哺乳动物急性毒性较大,它们的作用机理对哺乳动物及对害虫没有本质上的差别。而现已有了一些较近乎无毒的化合物,相当一部分是杀虫效果高而对人、畜毒性低的品种,如马拉硫磷、杀螟松、灭蚜松、敌百虫、乙酰甲胺磷、双硫磷等。对植物来说,有机磷杀虫剂在一般使用浓度下不致引起对植物的药害,只有个别药剂对某些作物会发生药害,例如高粱对敌百虫、敌敌畏很敏感,在较低浓度下,也会引起严重药害发生。

残效期 有机磷农药一般的残效期比之有机氯杀虫剂为短。因品种不同,差异甚大,有的施药后数小时至2~3天完全分解失效,如辛硫磷、敌敌畏等。也有的品种因植物的内吸作用可维持较长时间的药效,有的甚至能达1~2个月以上,如甲拌磷。由于残效期有长有短,为合理选用适当品种提供了有利条件。结合残留毒性考虑,在使用上,一般食用作物或特种经济作物如蔬菜、茶、烟、桑上施药,可选择残效期短的,在棉、麻未结果的果树上施药,可选择残效期长的。

作用机制 有机磷杀虫剂表现的杀虫性能和对人、畜、家禽、鱼类等的毒害,主要由于抑制体内神经组织中的“乙酰胆碱酯酶(AChE)”或“胆碱酯酶(ChE)”的活性而破坏了正常的神经冲动传导,引起了一系列急性中毒症状,直至死亡。

6. 氨基甲酸酯类杀虫剂

100多年前,人们已了解医药上使用的毒扁豆碱是一种氨基甲酸酯。这一种氨基甲酸酯只对高等动物有毒而没有杀虫效力。氨基甲酸酯类杀虫剂和有机磷杀虫剂是属于两种不同类型的化合物,但同是强力的胆碱酯酶活性抑制剂。一系列试验说明,毒扁豆碱之所以不能杀虫,因为它是离子化合物缺乏脂溶性而不能渗入昆虫体内神经组织。这个结论为合成氨基甲酸酯类杀虫剂提供了科学依据,促进了这一类杀虫剂的发展。氨基甲酸酯杀虫剂是一类高效低毒的杀虫剂,正在迅速发展。

氨基甲酸酯类杀虫剂在杀虫效果和毒杀机制方面有如下的特点:

(1) 杀虫范围不如有机磷、有机氯药剂那样广,一般不能用以防治螨类和介壳虫类,但能有效地防治叶蝉、飞虱、蓟马、棉蚜、棉铃虫、棉红铃虫、玉米螟以及对有机磷和有机氯类药剂产生抗药性的一些害虫,有些品种如呋喃丹还具有内吸作用,可以防治螟虫类及稻飞虱等害虫。对鱼类比较安全,但对蜜蜂具有较高毒性;对人畜的毒性都比较小(呋喃丹口服



毒性大，而皮肤接触毒性小)。

(2) 氨基甲酸酯类杀虫剂的分子结构与毒性有密切关系。分子结构不同的氨基甲酸酯杀虫剂其毒效和防治对象有很大差别。例如：西维因是含有萘环的氨基甲酸酯，可以有效地防治棉铃虫、斜纹夜蛾、黏虫、棉叶蝉、棉蓟马、棉蚜、稻纵卷叶虫、黄条跳蚱及多种鳞翅目害虫，但不能防螨类和介壳虫；呋喃丹是含有苯并呋喃的氨基甲酸酯，具有内吸性，可以有效防治三化螟、二化螟、飞虱、叶蝉、稻苞虫、黏虫、蓟马、稻瘠蚊、稻象蚱、蚜虫、线虫等效果很好，但对螨类、潜叶虫、介壳虫等效果很差；速灭威是苯环上含间-甲基的氨基甲酸酯；叶蝉散是苯环上含邻-异丙基的氨基甲酸酯。速灭威和叶蝉散对叶蝉和飞虱有速效，但对另一些害虫的效果较差甚至无效。这都说明氨基甲酸酯类杀虫剂具有高度的选择性。

苯环上的取代基(x)是烃基的，以甲基($-\text{CH}_3$)、乙基($-\text{C}_2\text{H}_5$)、异丙基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{H}$)及特丁基($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)，或另丁基($-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$)、位于邻位或间位的化合物对害虫的毒性最强，而位于对位的化合物毒性都比较低。

苯环上连接氯原子化合物，如害扑威对叶蝉、飞虱、蚜虫、粉虱及鳞翅目初龄幼虫均有速效，但药效期短，而对蓟马的毒性则比苯环上接烃基的要小一些，在这一系列的化合物中，仍以氯原子接在苯环上间位和邻位的比接在对位的毒性强。

(3) 用氨基甲酸酯类药剂与有机磷杀虫剂混合后处理昆虫，所产生的毒效一般不会超过两者单独使用毒性之和，说明在这种情况下，没有互相增效作用。在另一些情况下，某些氨基甲酸酯类药剂的存在，反而出现减低有机磷作用于胆碱酯酶不可逆反应的程度，因为胆碱酯酶的作用部位被氨基甲酸酯分子占据后出现竞争性的结果。另一些氨基甲酸酯药剂对脂肪族酯酶具有选择性抑制作用，而脂肪族酯酶又是有机磷药剂(如马拉硫磷)进行解毒代谢的主要水解酶，因而这些氨基甲酸酯药剂对有机磷药剂产生增效作用。目前已发现除虫菊素的增效剂(如芝麻素、氧化胡椒基丁醚)对氨基甲酸酯也有显著的增效作用，因为这些增效剂能够破坏虫体对氨基甲酸酯类杀虫剂的解毒代谢机能。

(4) 氨基甲酸酯类药剂发挥毒效作用，需要在昆虫体内完整的突触处(反射弧)进行，作用部位集中于胸部神经节的运动神经。有人认为氨基甲酸酯类杀虫剂作用于神经节内或末梢。

(5) 大部分氨基甲酸酯类比有机磷杀虫剂毒性低，很多有机磷杀虫剂能使中毒病人、试验动物(鼠、鸡等)产生行动失调症状。但氨基甲酸酯类杀虫剂对鼠和狗即使口投较高剂量或重复给予较高剂量，也不出现中毒症状。胆碱酯酶复活剂(氯磷定等)对很多有机磷药剂中毒的病人或试验动物体内的“磷酸化酶”能使之复活，但对氨基甲酸酯类杀虫剂的中毒无疗效，反而产生不良的副作用，而阿托品仍表现有良好的拮抗作用。这一点说明了氨基甲酸酯类杀虫剂的毒理有其特殊性。

——摘编自华南农学院. 植物化学保护. 农业出版社, 1984

7. 农药的性质与残留

农药一般对人、畜或多或少都具有一定毒性，但是一些化学性质不稳定的农药，如在水溶液中容易水解失效；或暴露在作物或田间易被光照、氧化而引起分解；或在植物体内

易被酶系降解而消失毒性；或在土壤中易被微生物分解等等，它们的残留毒性问题就不突出。

一些化学性质稳定而且毒性大的农药，它们的残毒问题就较严重。例如含铅、汞等重金属元素的有机或无机农药，由于经代谢或分解后，这些元素依然存在于作物或土壤、水质等自然环境中，它们本身对人、畜又有一定的毒害，因而大量地或持久地使用后就能造成污染，产生严重的残毒问题。国外八大公害事件中，日本的“水俣病”事件就是由于含汞废水污染鱼、蚌等水产品而引起。1959年日本熊本大学从病死者尸体、鱼体、污水中发现了有毒的甲基汞，才揭开了水俣病的秘密。水俣病虽然是由于工厂排出的含汞废水污染了环境和食物所引起的，但也说明了汞残毒问题的严重性。同时，一些含汞农药例如西力生、赛力散等，由于施用不当污染了作物，引起人们群体的慢性毒害。目前国外很多国家禁止喷洒使用汞制剂农药，我国也已禁用。

滴滴涕、六六六等有机氯杀虫剂也因为性质较稳定，同时脂溶性大，容易在人、畜体内积累，列入高残留品种。同种农药不同异构体也由于性质不同可以表现出不同程度的残留毒性。工业六六六主要的四种异构体甲、乙、丙、丁中，只有丙体具有优越的杀虫作用。但在生物体内积累能力以乙体最强，甲体次之，丙体被分解解毒较快，所以如生产高丙体六六六制剂，它的残毒问题就不像普通六六六制剂那样突出了。

含铅、砷、铜、汞等农药在土中半衰期为10~30年，有机氯农药为2~4年，而有机磷农药只有数周至数月，氨基甲酸酯类仅1~4周，故引起残毒的可能性就小得多，当然这也不能排除其中个别品种由于性质特殊也可能会出现残毒问题。

有些农药性质虽不十分稳定，但对高等动物却有异常的生理效应，也会有残毒问题。例如除草剂中的2,4,5-T，它在土壤中的半衰期为5个月左右，由于制剂中含有微量的氯化二噁因物质，它对动物有致畸作用，因而已被禁用。

8. 农药残留的控制

(1) 农药的合理使用

如何根据现有的农药性质，病虫杂草的发生发展规律，辩证地加以合理使用，以最少的用量获得最大的防治效果，既能经济用药，又能减少对环境的污染。内容主要有：

①有的放矢使用农药，不但要用得准做到对症下药，又要用得策略掌握住用药的关键时刻与最有效的施药方法等。

②注意用药的浓度与用量，掌握正确的施药量。

③提高药效降低用量。例如改进农药的性能，尤其与表面活性剂使用改善药液的展着性能，提高施药性质与改进施药工具的效能等等。这些措施均可提高对病虫的防治效果，降低用量或减少用药次数，间接地减少了农药的污染。

④合理混用农药。

⑤合理调配农药，即农药销售部门可根据各地病虫的发生情况，科学地作出农药的合理调配，这样也可避免乱用减少污染。尤其对某种农药已发生污染的地区或害虫已产生抗药性的地区，应严格控制，避免再调入这些农药以免加重污染。

应该指出，现有的农药的合理使用是预防农药污染的积极措施，做好病虫、农药知识的普及工作，使广大农民正确掌握农药的使用，对减少农药的污染具有重要的意义。



(2) 农药的安全使用

制订一些安全用药的规章制度也是防止产生农药残毒非常重要的措施。它的内容归纳起来有下述几个方面：

①通过对作物、食品、自然环境中农药残留情况的普查，通过农药对人、畜慢性毒性的研究制订出农药的允许应用范围。

一些农药在某些地区使用若干年后，通过普查，了解是否对当地环境、作物、食品、水产、特产诸方面造成的污染，并制定今后的用药方针，是控制农药污染的一个重要环节。这项工作如能及早地、系统地进行，对控制农药的污染的发生更有积极的意义。

②了解农药对人畜生理的毒害特点，制订各种农药的每日允许摄入量（简称为 ADI），并根据人们的取食习惯，制订出各种作物与食品中的农药最大残留允许量。

各种农药的每日允许摄入量是根据当前已知该农药对动物生理的影响，包括对下一代的影响的所有的知识而制定的，在一生当中每日摄入该种剂量不会有明显的毒害。ADI 是以每千克体重摄入药物的毫克数来表示（mg/kg）。

最大残留允许量是指按适宜的施药方法规定的供消费食品中可允许的农药残留浓度。它是一种从食品卫生保健角度考虑，防止农药残毒的安全措施。一种农药的最大残留允许量可以从该种农药的 ADI 值推算而得。

$$\text{最大残留允许量} = \frac{\text{ADI 值} \times \text{人体标准体重}}{\text{食品系数}}$$

某种食品中某一农药残留的允许含量标准是有法律意义的，它根据医学科研单位提出的允许含量，考虑到农业、经济、外贸、政治等多方面的因素而制订的，并经过国务院有关部门共同批准后实施。

在联合国粮农组织（FAO）设有农药委员会农药残留工作部。在世界卫生组织（WHO）也设有农药残留专家委员会。以及由 FAO/WHO 联合组成的农药残留委员会和 FAO/WHO 食品规格委员会等机构。他们定期讨论制订各种农药的 ADI 值、最大残留允许量等，推荐给各国参考采用。

③了解农药在作物上的消失、残留、代谢动态制订出施药的安全等待期，即最后一次施药离作物收割的间隔天数，常称安全间隔期。

这一措施就是在一种农药大面积推广应用之前，通过试验摸清它在作物上的吸收、运转、氧化、降解等代谢动态以及原始吸收量和沉积量在自然环境中的消失动态，根据研究结果，并考虑它对人畜生理毒害等特点制订出安全用药必需的间隔天数。

由于我国幅员广大，各地气候条件相差悬殊，耕作制度也有差异，制订农药的安全等待期需要结合当地的具体条件。

(3) 进行去污处理

一般说来如果农药仅污染作物、果蔬表面则进行去污处理稍为简便，用水或溶剂漂洗或用蒸气洗涤可以收到一定效果。

目前使用的农药多数是有机化合物，加工形式也以乳剂（喷雾）或油剂（超低容量喷雾）较多，使用在作物上后有些能渗穿过作物表面进入作物体内。这些种种情况要找出简易有效的去污措施是不容易的。

总的说来,残留农药的去污处理还是处于试验阶段,还未能实际中广泛应用。

(4) 采用避毒措施

作物种类不同对各种农药的吸收率有很大的差异。一般说来,除黄瓜外大多数根菜类、薯类的吸收是大的,叶菜类、果实类吸收小。另外,不同的土壤、耕作条件下农药在土中的残留情况也不一样。

鉴于上述的这些情况,在遭受污染的地区,一定时期内不栽种易吸收农药的作物,代之以栽培较少吸收农药的作物品种,或者改变栽培制度,减少农药的污染。

(5) 发展高效、低毒、低残留的农药

归纳农药引起的种种毒害来看,大致可分为两类:(一)由于农药的无选择性毒性对人畜表现出高毒(如有机磷杀虫剂中对硫磷、乙拌磷、硫特普等)。(二)由于农药的稳定性在环境中不易消失,通过蓄积、富集等形式造成高残留,从而有可能产生毒害(如有机氯杀虫剂中滴滴涕、六六六、环戊二烯类农药等高残留品种)。因此作为一种理想农药的发展方向,应该是高效低毒低残留,即不对动物细胞而只对防治对象的害虫、微生物、杂草等特有的酶系起抑制作用,用时它们也易于被日光和微生物分解,即使大量使用也不污染环境。

一般说来,用自然界没有的化学结构的物质作为农药,如滴滴涕、六六六等,微生物就难以分解。如果农药的结构中选用了自然界中天然存在的物质的结构,由于自然界中原有的物质一般都有相应分解它的微生物群,因而这类农药也易被分解,不致造成对环境的污染。所以有人认为作为今后的农药开发资源,第一是天然生理活性物质(如抗菌素、激素、植物碱等);第二是与天然物质十分相似的合成化合物,这类化合物还应避免用重金属元素和构成活体元素外的元素。

——摘编自华南农学院主编,植物化学保护,农业出版社,1983

9. 病虫害的综合防治技术

所谓综合防治技术,就是根据病、虫、草危害作物的情况,综合地运用物理、化学、生物、农业等技术防除病、虫、草害。主要包括以下几个方面:

(1) 农业防治技术

目前采用的技术措施有抗病、抗虫育种,以增强作物、家畜的抗病、抗虫能力;实行轮作换茬和改变播种耕作制度,以减少病虫、草的种群;改变作物的播种期、营养期或收获期,以错开病、虫、草的危害时间;清洁田园、中耕除草,以消灭病虫的中间寄生;以及合理灌溉、施肥,提高作物抗性。

(2) 生物防治技术

这也是中国传统的实用技术,近年有所发展,主要是利用有害生物的天敌,对有害生物进行调节、控制乃至消灭。生物防治技术主要包括:利用昆虫天敌的技术,利用有益昆虫防治害虫和杂草,如利用赤眼蜂防治玉米螟,利用蚜虫防治喜旱莲子草等;利用微生物天敌的技术,主要是利用微生物的寄生作用,致死害虫和杂草,如利用真菌防治大豆寄生性杂草菟丝子等;利用脊椎动物作天敌的技术,如稻田养鱼、养鸭,鱼、鸭是许多害虫的捕食者,在旱作物地养鸡,鸡也是害虫的天敌。

(3) 化学防治技术

即使用自然的或合成的化学药剂控制有害生物。其特点是见效快、效率高、受区域限制



较小，特别是对大面积、突发性病虫害可短期迅速控制。目前采用的措施主要有积极研究筛选高效、低毒、低残留和高选择性新农药，研究新的剂型和改进施用方法，合理使用农药，减少化学药剂用量等。

(4) 物理防治技术

即用物理的措施进行防治，如对杂草的机械铲除，对害虫的灯光诱杀等。

此外，尚有以物理、化学、生物技术相结合的现代防治技术，如人工合成的昆虫激素制剂和性外激素的应用，造成害虫不育，达到除虫之目的。

——摘编自国家环境保护局编，中国生态农业，中国环境科学出版社，1991

