

高等学校规划教材·化学

PLANNING TEXTBOOKS FOR HIGHER EDUCATION



无机化学

岳红 主编



西北工业大学出版社

高等学校规划教材·化学

WUJI HUAXUE

无机化学

岳红 主编

西北工业大学出版社

【内容简介】 本书是根据教育部《无机化学课程教学基本要求》而编写的。全书共包括物质状态的基本理论、化学热力学概论、化学动力学浅述与化学平衡、酸碱反应原理、沉淀溶解反应原理、氧化还原反应原理及电化学、原子结构、分子结构、固体结构、配合物结构、p 区元素的化学、s 区与 ds 区元素的化学和 d 区元素的化学等共 13 章内容。在部分章节中适当增加了阅读材料,以反映当今科技的发展和趋势。本书既满足了无机化学教学的基本要求,也有利于拓展读者的知识面。

本书可作为高等学校工科类相关专业无机化学课程的教材,也可供相关学科科研人员和工程技术人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/岳红主编. —西安:西北工业大学出版社,2015.8

ISBN 978-7-5612-4460-9

I. ①无… II. ①岳… III. ①无机化学 IV. ①O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 167994 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwup.com

印 刷 者:兴平市博闻印务有限公司

开 本:787 mm×1 092 mm 1/16

印 张:29.5

字 数:724 千字

版 次:2015 年 9 月第 1 版 2015 年 9 月第 1 次印刷

定 价:60.00 元

前 言

进入 21 世纪以来,科学技术有了飞速的发展,对人才培养模式提出了更高的要求。各国都在积极进行高等教育体系的改革,以适应现代科技发展的需要。化学与高新技术所需的特种材料、生物技术、信息技术、环境保护等有着密切的关系。因此,化学已成为现代高科技发展和社会进步的基础和先导,是一类具有广泛社会需求的基础性学科。

化学经过几千年的发展,逐渐形成了包括无机化学、有机化学、分析化学和物理化学为基本骨架的基础化学体系,其中无机化学又是其他课程的基础。在高等教育阶段,化学类学生学习的第一门课程就是无机化学,所以,无机化学在化学类技术人才培养中的重要地位显而易见。随着科学技术的发展,化学与多学科不断融合,新的交叉化学学科如高分子化学、配位化学、催化化学、环境化学、生物化学、地球化学等不断涌现。但是,无机化学仍然是化学领域和各分支学科中化学基础知识的概括,重点讲述化学中最基本的原理、最基本的理论、基础的元素化学的知识。

通过无机化学的学习,学生能够掌握现代无机化学的基本知识内容和基础理论体系,了解化学在社会发展和现代科技进步中的重要作用,培育学生用现代无机化学的观点去观察分析科学研究、工程技术问题的素养,提高学生解决实际工程领域中与化学相关问题的能力,是现代社会发展对复合型人才的基本要求,也是科技进步对高级工程技术人才的基本要求。

经过多年无机化学教学实践,我们积累了许多教学体会和实际的教学案例,编写一本即能适应高等教育体系改革的新形势,又能适应西北工业大学实际特点的教材是我们长久以来的夙愿。几十年来,我校保持独有的“航空、航天、航海”三航特色,兼具材料、化学、机电、生物工程等多领域快速发展。2013 年我校为适应新形势对人才培养的新要求,以“给通才制定规则,给天才留出空间”为指导思想的多元化、个性化的人才培养体系,为学生成长成才搭建更加广阔自由的发展空间,启动了全面的本科教学培养方案的改革。本次改革的目的是力求培养基础扎实、专业能力强、有社会责任感和国际视野的高素质创新型拔尖人才,保持和发展“厚基础、宽口径、重实践、求创新”的人才培养特色。为此,本书恰恰适应我校发展的需要,也顺应了高等教育体系改革的新要求,力求立足于现在、植根于基础、着眼于未来。

全书共 13 章,由西北工业大学基础化学教学组在总结多年教学实践经验的基础上,根据教育部提出的《无机化学课程教学基本要求》编写。其中第 1,5,11~13 章由岳红编写,第 2 章由欧植泽、高云燕编写,第 3 章由王景霞编写,第 4 章由朱光明、张诚编写,第 6 章由耿旺昌编写,第 7 章由尹德忠编写,第 8 章由刘根起编写,第 9 章由管萍编写,第 10 章由王欣编写。钦传光、殷明志参与了阅读材料的编写工作。全书由岳红进行统稿和修改。化学系苏克和教授、胡小玲教授对全书的编写提出了许多有益的建议和指导。编写本书曾参阅了相关文献资料,在此,谨向其作者深表谢忱。

全书集基础化学教学组全体教师之智慧,由岳红任主编,历时近三年时间编写完成。即使如此,由于水平所限,不妥、乃至错误之处难免存在,恳请各位读者指教,以便我们不断修改和完善。谢谢!

编 者
2015 年 8 月于西安

目 录

第 1 章 物质状态的基本理论	1
1.1 气体	1
1.2 液体	7
1.3 固体	18
阅读材料	23
思考题	24
习题	25
第 2 章 化学热力学概论	27
2.1 化学热力学术语和基本概念	27
2.2 热力学第一定律	30
2.3 热化学	32
2.4 盖斯定律	37
2.5 热力学第二定律与反应自发方向	40
2.6 吉布斯函数变与反应自发方向的判断	44
思考题	51
习题	51
第 3 章 化学动力学浅述与化学平衡	55
3.1 化学反应速率的表示方法及测定	56
3.2 反应速率理论与反应机理简述	58
3.3 影响反应速率的因素	62
阅读材料	86
思考题	90
习题	91
第 4 章 酸碱反应原理	97
4.1 酸碱理论	97
4.2 单相解离平衡	100
4.3 配位化合物与配位平衡	115
思考题	123

习题	124
第5章 沉淀溶解反应原理	126
5.1 溶度积与溶解度	126
5.2 多相解离平衡	129
思考题	138
习题	138
第6章 氧化还原反应原理及电化学	140
6.1 原电池与氧化还原反应	140
6.2 电极电势 能斯特方程及其应用	146
6.3 电解	163
6.4 金属的腐蚀与防护	172
6.5 * 化学电源	179
阅读材料	186
思考题	190
习题	191
第7章 原子结构	196
7.1 原子光谱与玻尔理论	196
7.2 电子在核外运动状态的描述	201
7.3 多电子原子结构	209
7.4 元素的基本性质	222
阅读材料	229
思考题	234
习题	235
第8章 分子结构	240
8.1 价键理论	240
8.2 杂化轨道理论	244
8.3 价层电子对互斥理论	249
8.4 分子轨道理论	253
8.5 键参数	259
阅读材料	263
思考题	265
习题	265

第 9 章 固体结构	267
9.1 离子晶体	267
9.2 金属晶体	273
9.3 分子晶体	279
9.4 其他类型的晶体	286
9.5 金属型化合物和新型陶瓷材料	289
阅读材料	293
思考题	299
习题	300
第 10 章 配合物结构	303
10.1 配合物的空间构型	303
10.2 配合物的化学键理论	307
阅读材料	319
思考题	322
习题	323
第 11 章 p 区元素的化学	325
11.1 p 区元素概述	325
11.2 硼族元素	328
11.3 碳族元素	339
11.4 氮族元素	346
11.5 氧族元素	358
11.6 卤族元素	366
11.7 零族元素	373
11.8 p 区元素化合物性质的递变规律	377
阅读材料	387
思考题	389
习题	390
第 12 章 s 区与 ds 区元素的化学	391
12.1 s 区元素	391
12.2 ds 区元素概论及重要化合物	400
阅读材料	412
思考题	415
习题	415

第 13 章 d 区元素的化学	417
13.1 d 区(ds 区)元素概述	417
13.2 d 区元素的化学	421
阅读材料	434
思考题	443
习题	443
附录	445
参考文献	463
元素周期表	464

第 1 章 物质状态的基本理论

物质的聚集状态最常见的有三种形态,分别是气态、液态和固态。在一定条件下存在的等离子态、中子态,也被称为物质的第四态和第五态。本章将简要介绍最常见的气、液、固三态的基本性质和相关理论。

1.1 气 体

气体的性质最为简单,也是人们认识较早,并研究较为充分的。一般认为,气体具有两个基本的特性,即自动扩散性和可压缩性。人们对于气体的研究是从理想模型入手,提出了理想气体的基本概念,进而扩展到真实气体的研究,以指导实际的生产过程。

一、气体的状态方程

1. 理想气体状态方程

假设分子微粒之间的作用力、分子本身的体积忽略不计的气体为理想气体。这种气体实际并不存在,只是人们研究气体状态变化时提出的一种理想的物理模型。但是,在低压及高温下,由于气体分子微粒间距较大,所以分子之间相互作用力很小,与气体的体积相比,气体分子微粒本身所占有的体积是微不足道的。因此,这种状态下的气体非常接近理想气体的条件,在研究时通常可以当作理想气体进行处理。在研究气体状态的变化时,除特别指明以外,可以把体系中的气体都看作理想气体。根据波义尔(Boyle)定律、盖·吕萨克(Gay·Lussac)定律、阿伏伽德罗(Avogadro)定律推导得到以下理想气体状态方程

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

理想气体状态方程描述了气体的压力 p 、体积 V 、热力学温度 T 和物质的量 n 的关系。在国际单位制中 p, V, T 的单位依次为 Pa, m^3 , K(开尔文)。 R 为理想气体常数,最常采用的数值为: $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。热力学温度 $T = 273 + t$, 其中 t 为摄氏温度($^{\circ}\text{C}$)。

理想气体状态方程可以用于计算 p, V, T 和 n 中的任意物理量;确定气体的密度;进行摩尔质量等一系列的计算和讨论。

例 1-1(a) 在容积为 40.0 L 氧气钢瓶中充有 8.0 kg 氧气,温度为 25°C ,计算钢瓶中氧气的压力为多少?

解
$$n(\text{O}_2) = m/M = 8\,000 \text{ g} / 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 250 \text{ mol}$$

根据理想气体状态方程,有

$$p = nRT/V = (250 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) / (40 \text{ L} \times 10^{-3}) = 1.55 \times 10^4 \text{ kPa}$$

例 1-2 氦气(He)通常可以由液态空气蒸馏而得到。当氦的质量 m 为 1.26 g,温度 T 为 298.15 K 时,压力 p 为 76.35 kPa,体积 V 为 10.22 L。计算氦的摩尔质量 $M(\text{He})$ 、相对原子质量 $A_r(\text{He})$ 以及标准状况下氦的密度 $\rho(\text{He})$ 各是多少?

解 根据理想气体状态方程,有

$$pV=nRT=(m/M)RT$$

$$M(\text{He})=mRT/pV=(1.26\text{ g}\times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 298.15\text{ K})/(76.35\text{ kPa}\times 10.22\text{ L})=4.0027\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$A_r(\text{He})=4.0027$$

标准状况是指 T 为 273.15 K , p 为 101.325 kPa 时,故得

$$\rho(\text{He})=(101.325\text{ kPa}\times 4.0027\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})/(8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 273.15\text{ K})=0.1786\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

2. 实际气体状态方程

自然状态下的气体就是实际气体。实际气体与理想气体模型之间存在着一定的偏差,有时偏差还会较大。因为,理想气体就是一种人为设定的假想状态。

由图 1-1 可以看出,当气体分子越小时,该气体就越接近理想气体,例如 H_2 , N_2 等;而当气体分子越大时,该气体就会偏离理想气体越远,例如 CH_4 , CO_2 等。

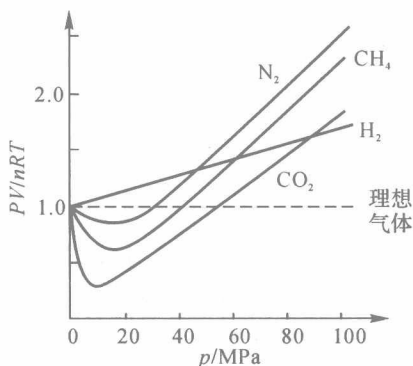


图 1-1 几种气体的 $pV/nRT-p$ (200 K) 图

很显然,实际气体是要考虑分子微粒间的相互作用力以及分子本身所占有的体积。对于理想气体,压力是由分子自由碰撞器壁而产生的;但是,实际气体的压力因为分子之间存在着相互间的吸引力,而使分子不能自由地碰撞器壁,其结果使得压力减小;实际气体的体积也需要考虑气体分子本身所占有的体积。综合各个影响因素,荷兰科学家范德华(van der Waals)于 1873 年提出了对于理想气体状态方程的修正,称为范德华气体状态方程,表达式为

$$\left(p+a\frac{n^2}{V^2}\right)(V-bn)=nRT \quad (1-2)$$

范德华气体状态方程可以用于计算和讨论实际气体。方程中的 a 是与分子间引力有关的常数, b 是与分子本身体积有关的常数,统称为范德华常数,数值见表 1-1。

表 1-1 一些气体的范德华常数

气体	$a/(\text{m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	气体	$a/(\text{m}^6\cdot\text{Pa}\cdot\text{mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$
He	3.44×10^{-3}	2.37×10^{-5}	NH_3	4.22×10^{-1}	3.71×10^{-5}
H_2	2.47×10^{-2}	2.66×10^{-5}	C_2H_2	4.45×10^{-1}	5.14×10^{-5}
NO	1.35×10^{-1}	2.79×10^{-5}	C_2H_4	4.53×10^{-1}	5.71×10^{-5}

续 表

气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	气体	$a/(\text{m}^6 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-2})$	$b/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
O ₂	1.38×10^{-1}	3.18×10^{-5}	NO ₂	5.35×10^{-1}	4.42×10^{-5}
N ₂	1.41×10^{-1}	3.91×10^{-5}	H ₂ O	5.53×10^{-1}	3.05×10^{-5}
CO	1.51×10^{-1}	3.99×10^{-5}	C ₂ H ₆	5.56×10^{-1}	6.38×10^{-5}
CH ₄	2.28×10^{-1}	4.28×10^{-5}	Cl ₂	6.57×10^{-1}	5.62×10^{-5}
CO ₂	3.64×10^{-1}	4.27×10^{-5}	SO ₂	6.80×10^{-1}	5.64×10^{-5}
NCl	3.72×10^{-1}	4.08×10^{-5}	C ₆ H ₆	1.82	1.154×10^{-4}

通常, a, b 数值愈大, 表明实际气体距理想气体愈远, 从而产生的偏差就愈大。当然, 产生分子间引力的原因除 van der Waals 力之外, 还有很多种, 对压力的影响因素也不只是分子间引力。所以, 实际气体状态方程有很多种, 情况也是非常复杂的, 上述只是讨论了实际气体中的一种情况。

例 1-1(b) 在容积为 40.0 L 氧气钢瓶中充有 8.0 kg 氧气, 温度为 25℃。

- (1) 按理想气体状态方程计算钢瓶中氧气的压力;
- (2) 再根据 van der Waals 方程计算氧气的压力;
- (3) 确定两种计算方法的相对偏差。

解 (1) 根据例 1-1(a) 的计算有: $n(\text{O}_2) = 250 \text{ mol}$

据理想气体状态方程有: $p(\text{O}_2) = 1.55 \times 10^4 \text{ kPa}$

(2) 根据 van der Waals 方程有:

$$\begin{aligned} p'(\text{O}_2) &= (nRT/V - nb) - a(n/V)^2 = \\ &[(250 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}) / 40 \text{ L} \times 10^{-3}] - \\ &250 \text{ mol} \times 0.03183 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} - (0.1363 \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \times \\ &250^2 \text{ mol} / 40^2 \text{ L} \times 10^{-6}) = 1.40 \times 10^4 \text{ kPa} \end{aligned}$$

(3) 两种计算结果的相对偏差为

$$\begin{aligned} X &= [(p(\text{O}_2) - p'(\text{O}_2)) / p(\text{O}_2)] \times 100\% = \\ &[(1.55 \times 10^4 \text{ kPa} - 1.40 \times 10^4 \text{ kPa}) / 1.55 \times 10^4 \text{ kPa}] \times 100\% = 9.7\% \end{aligned}$$

通过例 1-1 的计算可以看出, 根据理想气体状态方程和实际气体的 van der Waals 方程计算的结果有着一定的偏差。据此可以进一步了解到理想气体只是一种设想的理想状态, 在讨论实际气体的性质时, 采用理想气体状态方程是存在着偏差的。

二、混合气体

科学实验和生产实际中, 常常遇到的不是只有一种气体的系统, 而是由多种气体组成的混合物。那么, 混合气体是否也和单一气体一样遵守理想气体状态方程呢? 在总结了低压下气体混合物压力实验的基础上, 得出了如下结论。

1. 分压定律

气体混合物的总压力等于各种气体单独存在, 且具有混合物温度和体积时的压力之和, 称

为道尔顿(Dalton)分压定律,可表示为

$$p_{\text{总}} = \sum_B p_B \quad (1-3)$$

假设在温度 $T(\text{K})$ 时,将物质的量为 n_a 的气体 a,置于体积为 V 的容器中,压力为 p_a ;物质的量为 n_d 的气体 d,置于体积为 V 的容器中,压力为 p_d 。若将若干种理想气体共置于该容器中,在 T, V 不变时,只要 a, d 等若干种气体之间不发生化学反应,它们各自的压力,与它们单独存在时一样,即 a, d 等都各自遵循理想气体状态方程,有下式成立:

$$p_a = \frac{n_a RT}{V}, \quad p_d = \frac{n_d RT}{V}, \dots \quad (1-4)$$

将上述各式相加,有

$$p_a + p_d + \dots = \frac{(n_a + n_d + \dots)RT}{V} = \frac{n_{\text{总}} RT}{V} = p_{\text{总}} \quad (1-5)$$

那么,混合气体的总压 $p_{\text{总}}$ 也就等于 $p_a, p_d \dots$ 之和,即

$$p_{\text{总}} = p_a + p_d + \dots \quad (1-6)$$

将式(1-4)、式(1-5)相比可得

$$\frac{p_d}{p_a} = \frac{n_d}{n_a} \quad \text{及} \quad \frac{p_a}{p_{\text{总}}} = \frac{n_a}{n_{\text{总}}} \quad (1-7)$$

或表示为

$$p_a = \frac{n_a}{n_{\text{总}}} \cdot p_{\text{总}} = x_a \cdot p_{\text{总}} \quad (1-8)$$

即有

$$p_B = \left(\frac{n_B}{n_{\text{总}}} \right) p_{\text{总}} = x_B p_{\text{总}} \quad (1-9)$$

式(1-9)中, B 表示任一组分, x_B 表示任一组分的摩尔分数,即任一组分的压力等于该组分的摩尔分数与总压的乘积。由上述推导可见,混合气体与单一气体相同,都遵守理想气体状态方程。

例 1-3 在 25°C 下,将 0.10 MPa 的氧气 46 L 和 0.10 MPa 的氮气 12 L 充入体积为 10 L 的储气罐中,试计算该罐中混合气体中,氧气、氮气的分压以及混合气体的总压各是多少?

解 气体混合前后的温度没有改变,氧气和氮气的物质的量不变,根据理想气体状态方程,有

$$p_1(\text{O}_2)V_1(\text{O}_2) = nRT, \quad p_2(\text{O}_2)V_2(\text{O}_2) = nRT$$

从而有

$$p_1(\text{O}_2)V_1(\text{O}_2) = p_2(\text{O}_2)V_2(\text{O}_2)$$

整理后 $p_2(\text{O}_2) = p_1(\text{O}_2)V_1(\text{O}_2)/V_2(\text{O}_2) = (0.10 \text{ MPa} \times 46 \text{ L})/10 \text{ L} = 0.46 \text{ MPa}$

同理有 $p_2(\text{N}_2) = p_1(\text{N}_2)V_1(\text{N}_2)/V_2(\text{N}_2) = (0.10 \text{ MPa} \times 12 \text{ L})/10 \text{ L} = 0.12 \text{ MPa}$

根据分压定律有

$$p_{\text{总}} = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) = 0.46 \text{ MPa} + 0.12 \text{ MPa} = 0.58 \text{ MPa}$$

2. 分体积定律

根据同样的原理和方法,也可以推导得到分体积定律为

$$p_B = \varphi_B p_{\text{总}} \quad (1-10)$$

式(1-10)中, φ_B 是任一组分的体积分数。请尝试着自己进行推导。

三、气体的基本性质

1. 气体扩散定律

英国科学家格拉罕姆(Graham) 于 1831 年指出,同温同压下气体的扩散速率与其密度的平方根成反比,可表示为

$$\frac{v_a}{v_d} = \frac{\sqrt{\rho_d}}{\sqrt{\rho_a}} \tag{1-11}$$

式(1-11) 中 v_a, v_d 表示 a, d 气体的扩散速率; ρ_a, ρ_d 表示 a, d 气体的密度。由于同温同压下气体的密度与其相对分子质量成正比,故有下式成立:

$$\frac{v_a}{v_d} = \frac{\sqrt{M_d}}{\sqrt{M_a}} \tag{1-12}$$

即扩散速率与其相对分子质量的平方根也成反比。

2. 气体分子的速率分布和能量分布

(1) 气体分子的速率分布。

一定量气体的分子数目众多,各个分子的运动速率并不相同,在无序的运动中,分子与分子之间、分子与器壁之间相互碰撞,从而使分子的运动速率和运动方向不断改变。但是,分子运动速率的分布却遵循着一定的统计规律。英国科学家麦克斯韦(Maxwell) 于 1860 年,运用概率论及统计力学的方法,推导得出了计算分子运动速率分布的计算公式,讨论了分子运动速率的分布规律,其结论为:速率极大和极小的分子数量较少,速率居中的分子数量较多,称之为麦克斯韦-波尔兹曼(Maxwell-Boltzmann) 速率分布。例如:计算得到氧气分子在 273 K 时的速率分布见表 1-2,其数据很好地印证了麦克斯韦-波尔兹曼速率分布的合理性。

表 1-2 氧气分子在 273 K 时的速率分布

速率范围 / (m · s ⁻¹)	分子百分比 / (%)	速度范围 / (m · s ⁻¹)	分子百分比 / (%)
< 100	1.4	400 ~ 500	20.3
100 ~ 200	8.1	500 ~ 600	15.1
200 ~ 300	16.7	600 ~ 700	9.2
300 ~ 400	21.5	> 700	7.7

用图示法研究气体分子的速率分布是一种直观而清晰的方式。图 1-2 所示为气体分子运动速率分布曲线。

该图是以横坐标气体分子运动速率 v 对纵坐标 $\frac{1}{N} \frac{\Delta N}{\Delta v}$ 作图,曲线下的总面积为 1。 N 是分子的总数, ΔN 是速率处于 v_0 附近的速率间隔 Δv 内的分子数, $\frac{\Delta N}{\Delta v}$ 是速率 v_0 附近单位速率间隔内的分子数,所以纵坐标 $\frac{1}{N} \frac{\Delta N}{\Delta v}$ 表示处于 v_0 附近单位速率间隔内气体分子数占分子总数的分数。 $v_1 \sim v_2$ 之间曲线下的面积则表示速率处于 $v_1 \sim v_2$ 之间的气体分子的数目占分子总数的分数。曲线最高点对应的速率 v_p 称为最概然速率,表示具有此速率的分子数目占分子总数

的分数最大; $\bar{v}$ 称为算术平均速率; $\sqrt{v^2}$ 称为方均根速率, 这 3 种速率的表达式及关系如下:

算术平均速率为

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + \cdots + v_N}{N} \quad (1-13)$$

方均根速率为

$$\sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{N_1 v_1^2 + N_2 v_2^2 + \cdots}{N_1 + N_2 + \cdots}} \quad (1-14)$$

3 种速率的关系为

$$\sqrt{v^2} : \bar{v} : v_p = 1.000 : 0.921 : 0.816 \quad (1-15)$$

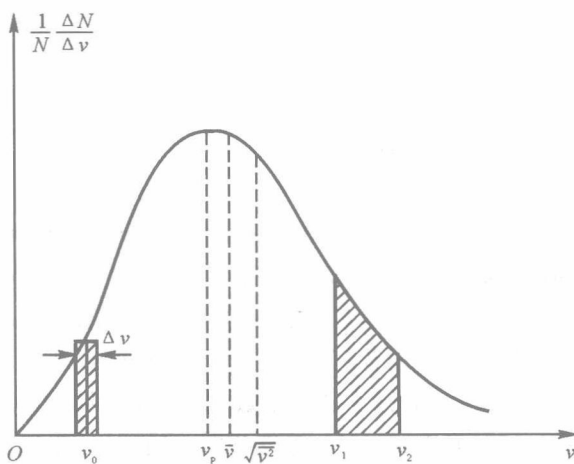


图 1-2 气体分子运动速率分布

图 1-2 中也给出了 3 种速率的关系。通常, 计算气体分子在单位时间平均运动的距离时采用 $\bar{v}$; 而计算气体分子的平均动能时则用 $\sqrt{v^2}$ 。

图 1-3 所示为不同温度下的气体分子的速率分布曲线, 很显然, 升高温度时, 气体分子的运动速率均增大, 且具有较高速率的分子分数提高, 表现为曲线右移且平坦。

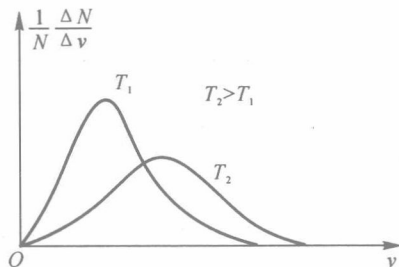


图 1-3 不同温度时的速率分布曲线

(2) 气体分子的能量分布。

气体分子的能量分布与速率分布有关, 因为, 气体分子运动的动能与速率有关。如图 1-4 所示。

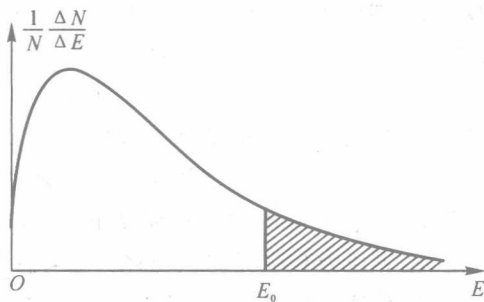


图 1-4 气体分子的能量分布

从图 1-4 可以看出,能量分布与速率分布有着相似的规律,所不同的是,能量分布图开始时较陡,而后趋缓。在无机化学课程中一般只需用近似公式(1-16)进行讨论即可:

$$f_{E_0} = \frac{N_i}{N} = e^{-E_0/RT} \quad (1-16)$$

式(1-16)中 E_0 是个特定的能量值, $\frac{N_i}{N}$ 是能量大于或等于 E_0 的所有分子的分数的。当 E_0 值越大, $\frac{N_i}{N}$ 的分数值越小。我们在讨论化学反应速率时要用到这些公式和概念。

1.2 液 体

一、液体的基本性质

1. 相与态

系统中物理性质、化学性质完全相同的部分叫作一个相。在指定条件下,相与相之间存在明显的界面。只有一个相的系统(如一杯溶液或一瓶气体)叫作单相系统或均匀系统。含有两个相或两个相以上的系统叫作多相系统或不均匀系统。

应当注意,相与物态的概念是不同的。例如:油和水组成的系统有两个相,是多相系统,但只有一个态,即液态。那么,如何确定一个系统中有多少个相呢?

对于气体而言,通常情况下,任何气体之间均能自动扩散、混合均匀,即气体间是分子程度的混合,故无论系统中含有多少种气体,都只有一个相。对于液体而言,按其互溶程度确定有几个相,若液体之间完全互溶则只有一个相,反之则为多相。例如,相溶性较差的油和水的系统就是两相系统,将其剧烈震荡后油和水形成了乳浊液,但仍然是两相系统。对于固体而言,如果系统中所含的不同固体间达到了分子程度的均匀混合,就形成了固溶体(如锌-铝合金等)。一种固溶体就是一个相;反之,如果系统中不同固体之间未达到分子级的混合,则不论这些固体研磨得多么细,分散的多么均匀,仍是系统中含有多少种固体物质,就有多少个相。作为相的存在与物质的量的多少无关,也可以不连续存在。如:冰不论是 1 kg 还是 0.5 kg,也不论是大块还是小块,都只有一个相。

2. 气体的液化

由气体到液体的过程称为气体的液化。根据气体的性质,通过降低温度、增加压力能够使

得分子的动能降低,分子间距减小而凝聚,从而使气体液化。从前面的描述可以看出,气体液化的基本条件有两个,一是降温,二是加压。那么,这两个条件各自都能够使气体液化吗?也就是说,单纯地降温或单纯地加压就可以使气体液化吗?事实是单纯采用降温的方法是能够使气体液化的;但是单纯采用加压的方法是不能够使气体液化的。只有当温度降低到一定的数值时,再进行加压才能够使气体液化。这个在加压下使气体液化所要求的温度称为临界温度 T_c ,对应的压力就称为临界压力 p_c ,在临界温度和临界压力下,1 mol 气态物质所占有的体积称为临界体积 V_c ,临界温度、临界压力和临界体积统称为临界常数,见表 1-3。

表 1-3 一些气体的临界常数和熔(m. p.)、沸点(b. p.)

气体	T_c/K	p_c/Pa	$V_c/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	m. p. /K	b. p. /K
He	5.1	2.28×10^5	5.77×10^{-5}	1	—
H ₂	33.1	1.30×10^6	6.50×10^{-5}	14	20
N ₂	126	3.39×10^6	9.00×10^{-5}	63	104
O ₂	154.6	5.08×10^6	7.44×10^{-5}	54	90
CH ₄	190.9	4.64×10^6	9.88×10^{-5}	90	156
CO ₂	304.1	7.39×10^6	9.56×10^{-5}	104	169
NH ₃	408.4	1.13×10^7	7.23×10^{-5}	195	240
Cl ₂	417	7.71×10^6	1.24×10^{-4}	122	239
H ₂ O	647.2	2.21×10^7	4.50×10^{-4}	273	373

通常情况下,任意物质的临界温度越低,该物质的气体越难液化,该物质的熔、沸点也就越低。

3. 液体的蒸发

由液体到气体的过程称为液体的蒸发。液体蒸发时,分子首先要从液体内部向液体表面运动,进而克服临近分子的引力而逃逸,该过程无疑是要吸收能量的。液体分子的能量分布与气体分子的能量分布相似,都服从式(1-16)。虽然这些高能分子不一定在液体表面,但是,蒸发速度还是与高能分子数目成正比。

某物质的液态与气态间的凝聚速度和蒸发速度相等时的蒸气压称为该物质的饱和蒸气压,简称蒸气压。任一物质的蒸气压只与该液体的本质和温度有关,而与液体的量和容器的大小无关。

在一定的温度下,将一定量的液体盛于一定体积的密闭容器中,则液面上部分高能量分子就会克服分子间的引力逸出液面,进入到容器的空间内成为蒸气分子(见图 1-5(a))。相反,蒸气分子在液面上的空间不断运动时,某些蒸气分子可能碰到液面又进入液体中。在一定的温度下,液体的蒸发速率是恒定的,而凝聚速率最初较小(见图 1-5(b)),但是,随着蒸气分子数目增多,凝聚速率增加,最后,当凝聚速率与蒸发速率相等时,液体(液相)和它的蒸气(气相)就处于平衡状态(见图 1-5(c))。这种两相之间的平衡称为相平衡。平衡时,在单位时间内从气相回到液相的分子数等于从液相进入气相的分子数,因此,它是一种动态平衡。在一定的温度 T_1 下,液体和它的蒸气处于平衡状态时,由于密闭容器中气体分子 B 的物质的量 n_1 恒