

# 上册目录

<b>第一章 物质的状态和变化</b> .....	1
<b>第一节 物质的聚集状态</b> .....	1
1-1 气体 .....	1
1-2 液体 .....	9
1-3 固体 .....	13
*1-4 等离子体 .....	16
<b>第二节 溶液及其性质</b> .....	17
2-1 分散系的基本概念 .....	17
2-2 溶液的蒸气压 沸点和凝固点 .....	19
<b>第三节 化学变化的基本定律</b> .....	22
3-1 质量守恒 .....	22
3-2 能量守恒与转化 热化学 .....	24
习题一 .....	36
<b>第二章 化学反应速率和化学平衡</b> .....	39
<b>第一节 化学反应速率的概念</b> .....	39
<b>第二节 影响反应速率的因素</b> .....	44
2-1 浓度对反应速率的影响——经验速率方程式 .....	44
2-2 温度对反应速率的影响——Arrhenius 方程式 .....	49
2-3 催化剂对反应速率的影响 .....	52
<b>第三节 反应活化能</b> .....	53
3-1 活化能 .....	54
3-2 活化分子与反应速率的关系 .....	59
<b>第四节 化学平衡</b> .....	61
4-1 可逆反应与化学平衡 .....	61
4-2 平衡常数 .....	63

4-3	平衡常数的确定	68
<b>第五节 化学平衡的移动</b>		<b>71</b>
5-1	浓度对化学平衡的影响	72
5-2	压力对化学平衡的影响	75
5-3	温度对化学平衡的影响	78
5-4	Le Châtelier 原理	79
<b>第六节 化学反应进行的方向和程度</b>		<b>80</b>
6-1	最低能量和最大混乱度的概念	80
6-2	熵	82
6-3	Gibbs 函数	84
习题二		92
<b>第三章 酸碱反应</b>		<b>99</b>
<b>第一节 酸碱理论概述</b>		<b>99</b>
1-1	酸碱的电离理论	100
1-2	酸碱的溶剂理论	100
1-3	酸碱的质子理论	102
1-4	酸碱的电子理论	109
<b>第二节 水的离解反应</b>		<b>111</b>
2-1	水的离解平衡	111
2-2	溶液的 pH 值	113
<b>第三节 水溶液中的质子转移反应</b>		<b>115</b>
3-1	弱酸、弱碱溶液的离解平衡	115
3-2	盐的水解平衡	124
<b>第四节 缓冲溶液</b>		<b>135</b>
4-1	同离子效应	135
4-2	缓冲溶液的概念	136
4-3	缓冲溶液 pH 值的计算	138
4-4	缓冲溶液的选择和配制	142
4-5	缓冲溶液的应用	143
4-6	酸碱指示剂	144

第五节	强电解质溶液	147
第六节	配合物和配位平衡	151
6-1	配合物的组成	151
6-2	配合物的稳定性	156
6-3	关于配合物稳定性的进一步讨论	162
	习题三	167
第四章	沉淀反应	172
第一节	沉淀-溶解平衡	172
1-1	溶度积	172
1-2	溶度积和溶解度的相互换算	174
第二节	沉淀的生成与溶解	177
2-1	溶度积规则	177
2-2	同离子效应与盐效应	180
2-3	沉淀的酸溶解	184
2-4	沉淀的配位溶解	192
第三节	两种沉淀之间的平衡	194
3-1	分步沉淀	194
3-2	沉淀的转化	199
	习题四	201
第五章	氧化还原反应	204
第一节	氧化还原反应的基本概念	204
1-1	氧化数	204
1-2	氧化还原反应方程式的配平	207
第二节	原电池的电动势	211
2-1	原电池	211
2-2	原电池的电动势	215
第三节	电极电势	219
3-1	标准电极电势( $\varphi^\ominus$ )	219
3-2	Nernst 方程式	222
3-3	$\varphi$ -pH 图	226

第四节	氧化还原反应进行的方向和程度 .....	231
4-1	判断氧化剂、还原剂的相对强弱 .....	231
4-2	判断氧化还原反应进行的方向 .....	233
4-3	确定氧化还原反应进行的程度 .....	235
4-4	元素电势图 .....	239
习题五	.....	242
第六章	原子结构和元素周期律 .....	248
第一节	氢原子结构 .....	248
1-1	氢原子光谱与原子能级 .....	248
1-2	电子的波粒二象性 .....	252
1-3	Schrödinger 方程与量子数 .....	253
1-4	氢原子的基态 .....	254
1-5	氢原子的激发态 .....	259
第二节	多电子原子结构 .....	263
2-1	核外电子的分布 .....	263
2-2	原子轨道能级图 .....	268
2-3	对多电子原子的能级的进一步讨论 .....	270
第三节	元素周期律 .....	276
3-1	原子的电子层结构和元素周期系 .....	276
3-2	元素性质的周期性 .....	280
习题六	.....	288
第七章	分子结构 .....	291
第一节	化学键 .....	291
1-1	共价键的形成 .....	292
1-2	分子轨道理论 .....	293
1-3	关于原子轨道和分子轨道的对称性 .....	302
1-4	价键理论 .....	306
1-5	价层电子对互斥理论 .....	316
1-6	键参数 .....	322
第二节	分子间的相互作用 .....	328

2-1 分子的偶极矩和极化率 .....	329
2-2 分子间的吸引作用 .....	332
2-3 氢键 .....	335
习题七 .....	339
<b>第八章 晶体结构 .....</b>	<b>341</b>
<b>第一节 晶体的内部结构和分类 .....</b>	<b>341</b>
1-1 晶体的内部结构 .....	341
1-2 晶体的分类 .....	344
<b>第二节 离子晶体 .....</b>	<b>346</b>
2-1 三种典型的离子晶体 .....	346
2-2 晶格能 .....	352
2-3 离子极化 .....	358
<b>第三节 金属晶体 .....</b>	<b>361</b>
3-1 金属的晶体结构 .....	361
3-2 能带理论 .....	363
3-3 金属原子半径 .....	368
<b>第四节 层状晶体 .....</b>	<b>368</b>
习题八 .....	370
<b>第九章 配合物的结构 .....</b>	<b>372</b>
<b>第一节 配合物的空间构型和磁性 .....</b>	<b>373</b>
1-1 配合物的空间构型 .....	373
1-2 配合物的磁性 .....	373
<b>第二节 价键理论 .....</b>	<b>377</b>
2-1 配位数为 2 的配合物 .....	378
2-2 配位数为 4 的配合物 .....	379
2-3 配位数为 6 的配合物 .....	381
2-4 电中性原理 .....	383
<b>第三节 晶体场理论 .....</b>	<b>384</b>
3-1 八面体构型的配合物 .....	385
3-2 其它构型的配合物 .....	390

3-3	八面体场中中心离子的 $d$ 电子分布	392
3-4	晶体场稳定化能	394
	习题九	399
	习题答案	401
附录一	本书所用单位制的几点说明	407
附录二	离子平衡组成的计算程序	410
附录三	无机化合物的命名	414
附表一	酸、碱的离解常数	419
附表二	溶度积常数	421
附表三	标准电极电势	423
附表四	一些物质的热力学性质	427
附表五	某些离子的 $\Delta H_f^\ominus(g)$ 、 $\Delta H_h^\ominus$ 、 $S^\ominus(g)$ 和 $\Delta S_h^\ominus$	443
附表六	电离能	444
附表七	电子亲和能	448
附表八	键能和键长	450
附表九	配合物的稳定常数	454
附表十	元素周期表——性质数据(一)	
附表十一	元素周期表——性质数据(二)	
	元素周期表	

# 第一章 物质的状态和变化

宇宙间到处都是不依赖于人们意识而存在的物质。物质的存在形式千差万别,有像星球那样大的天体,也有像肉眼看不到的微生物,还有像电场、磁场、重力场等形式的物质。物质处于永恒的运动之中,它们都在不断地发生变化:天体在演变,岩石在风化,生物在新陈代谢……。这些都是自然科学研究的对象。化学是研究那些具有一定质量占有一定空间的物质<sup>①</sup>的化学变化的科学;它有许多不同的研究领域,形成各个分支,无机化学是其中之一。无机化学从分子、原子水平上来研究物质的组成、结构、性质及其变化规律。

各种物质总是以一定的聚集状态存在的。通常认为物质的聚集状态有气态、液态和固态,这三种聚集状态各有其特点,且在一定条件下可以相互转化。本章讨论物质的状态及其变化,其中以气体的性质、理想气体状态方程式、分压定律为重点。此外,还要讨论化学变化中的质量守恒定律与能量守恒和转化定律,焓变和热化学方程式等,这些也是学习无机化学的重要基础知识。

## 第一节 物质的聚集状态

### 1-1 气体

气态物质的基本特征是它的扩散性和可压缩性。组成气体的分子处在永恒地无规则地运动中,将一定量的气体引入任何容器

---

<sup>①</sup> 这里指的是除场以外的物质,有时也叫做实物。本书中所用“物质”一词,一般均指实物。

中时, 气体分子立即向各个方向扩散, 并均匀地充满容器的整个空间。气体既没有固定的体积又没有确定的形状; 所谓气体的体积指的就是它们所在容器的容积。在平常的温度和压力下, 气体分子间相距甚远, 具有很小的密度, 一升气体中气体分子本身所占体积不到半毫升。气体分子间的相互作用力很小, 不同的气体可以任意比例相互均匀地混合。气体易被压缩到较小的容器中去, 表现出极好的可压缩性。

在一定温度下, 无规则运动的气体分子具有一定能量, 在运动中分子彼此间发生碰撞, 气体分子也碰撞器壁, 这种碰撞产生了气体的压力。在描述气体的状态时常用气体的物质的量 ( $n$ )、体积 ( $V$ )、压力 ( $p$ ) 和热力学温度 ( $T$ )<sup>①</sup> 等四个物理量。

### 1. 理想气体状态方程式

早在 17 世纪中期, 人们就通过观察现象和进行实验, 研究探讨在压力不太高、温度不太低的情况下, 气体的体积 ( $V$ )、压力 ( $p$ ) 与温度 ( $T$ ) 和物质的量 ( $n$ ) 之间的关系, 经过百余年的努力, 确立了上述物理量之间的定量关系是

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

当气体处于一定压力和温度下, 具有一定体积, 就称为气体处于一定状态; (1-1) 式称为气体状态方程式。应用此式时可采用基本单位, 压力  $p$  的单位为 Pa (帕); 体积  $V$  的单位为  $\text{m}^3$ ; 热力学温度  $T$  的单位为 K (开); 物质的量  $n$  的单位为 mol (摩)。 $R$  为摩尔气体常数。

在标准状况 (S. T. P) 下, 即  $T = 273.15 \text{ K}$ ,  $p = 101325 \text{ Pa}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$  时, 气体的标准摩尔体积  $V_m = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ , 这样, 摩尔气体常数  $R$  的数值和单位就可以确定。

---

① 热力学温度  $T =$  摄氏温度  $t + 273.15$ , 单位用符号 K 表示。

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{pV}{nT} \\
 &= \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\
 &= \frac{101325 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\
 &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

在通常温度(如不低于 273 K) 和压力(不高于数百千帕)的条件下, 气体状态方程式对大多数气体都是适用的, 一般误差小于百分之一(见表 1-1)。当温度过低或压力过高时, 根据(1-1)式计算所得结果会产生较大的偏差。严格地说气体状态方程式只适用于气体分子本身不占空间、分子间也没有作用力的假想情况。人们把这样的气体叫做理想气体。理想气体实际上并不存在。对真实气体来说, 只有在低压高温条件下, 分子间作用力比较小, 分子间的平均距离比较大, 才能把它近似地看成理想气体, 利用气体状态方程式进行计算。因此, (1-1)式又称为理想气体状态方程式。19

表 1-1 几种气体的摩尔体积

气体分子式	T/K	p/kPa	V <sub>实测</sub> /L	V <sub>计算</sub> /L	百分误差/%
He	273.15	101.325	22.43	22.41	0.1
Xe	273.15	101.325	22.28	22.41	0.6
N <sub>2</sub>	273.15	101.325	22.39	22.41	0.1
HCl	273.15	101.325	22.29	22.41	0.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	273.15	101.325	22.11	22.41	1.4
CO <sub>2</sub>	273.15	101.325	22.29	22.41	0.5
CO <sub>2</sub>	320	101.325	26.20	26.26	0.2
CO <sub>2</sub>	320	1013.25	2.52	2.63	4.3
CO <sub>2</sub>	320	10132.5	0.093	0.26	62.3
H <sub>2</sub> O	373.15	101.325	30.47	30.61	0.5
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	447.15	101.325	35.71	36.69	2.7

世纪中期，人们运用气体分子运动论从理论上推导出理想气体状态方程式；又提出了适用于真实气体的 van der Waals 方程式。这些内容将在物理化学中讨论。

理想气体状态方程式有多种实际应用，应用时要注意各物理量必须采用与  $R$  的数值及单位相匹配的单位。即  $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  时，式中  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  只能用它们各自的基本单位 Pa、 $\text{m}^3$ 、K、mol。

**例 1-1** 某氮气钢瓶的容积  $V_1=30.00 \text{ L}$ ，温度  $T_1=293.15 \text{ K}$ ，压力  $p_1=1013.25 \text{ kPa}$ 。计算在钢瓶中  $\text{N}_2$  是多少摩尔。在 S.T.P. 条件下，这些氮气的体积是多少升？

解：已知  $V_1=30.00 \text{ L}=30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

$$T_1=293.15 \text{ K}$$

$$p_1=1013.25 \text{ kPa}=1013250 \text{ Pa}$$

$$\therefore pV=nRT$$

$$\begin{aligned} n(\text{N}_2) &= \frac{p_1 V_1}{RT_1} \\ &= \frac{1013250 \text{ Pa} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} \\ &= \frac{1013250 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ N}\cdot\text{m}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} \\ &= 12.47 \text{ mol} \end{aligned}$$

又在 S.T.P. 时， $T_2=273.15 \text{ K}$ ， $p_2=101.325 \text{ kPa}$ ， $n(\text{N}_2)$  不变，

$$\therefore \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

$$\begin{aligned} V_2 &= \frac{p_1 V_1}{T_1} \times \frac{T_2}{p_2} \\ &= \frac{1013250 \text{ Pa} \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 273.15 \text{ K}}{293.15 \text{ K} \times 101325 \text{ Pa}} \end{aligned}$$

$$=279.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 279.5 \text{ L}$$

根据理想气体状态方程式还可以求出气体的密度和分子量。

**例 1-2** 氩气可由液态空气蒸馏制得。若得到氩的质量为 0.7990 g，温度为 289.15 K 时，其压力为 111.46 kPa，体积为 0.4314 L。计算 1 mol Ar 的质量和在 S. T. P. 条件下氩的密度。

**解：**已知  $m(\text{Ar}) = 0.7990 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ， $T = 289.15 \text{ K}$ ， $V = 0.4314 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ， $p = 111.46 \times 10^3 \text{ Pa}$ 。

$$\therefore n = \frac{m}{M}$$

$m$  为质量，其基本单位为 kg； $M$  为摩尔质量，其基本单位为  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$pV = \frac{m}{M} RT, \quad M = \frac{mRT}{pV}$$

$$\begin{aligned} M(\text{Ar}) &= \frac{0.7990 \times 10^{-3} \text{ kg} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 289.15 \text{ K}}{111.46 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.4314 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= 39.95 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

如果 1 mol Ar 的质量以 g 表示之，即

$$M(\text{Ar}) = 39.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

则 Ar 的原子量就是 39.95。

又  $\therefore \rho = \frac{m}{V}$   $\rho$  为密度，单位为  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

$$\therefore \rho = \frac{pM}{RT}$$

在 S. T. P. 条件下， $T = 273.15 \text{ K}$ ， $p = 101325 \text{ Pa}$

$$\begin{aligned} \rho(\text{Ar}) &= \frac{101325 \text{ Pa} \times 39.95 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 1.782 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

或  $\rho(\text{Ar}) = 1.782 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2. 气体分压定律

从前面的讨论可以看出，理想气体状态方程式与气体分子的组成无关，而在适当条件下，真实气体可被看作理想气体。当几种不同气体在同一容器中混合时，如果它们相互间不发生化学反应，分子间的相互作用和分子的大小可以被忽略，它们就互不干扰，如同单独存在于容器中一样，这就是理想气体混合物。混合气体中每一组分气体都能均匀地充满容器的整个空间，对器壁产生压力。某一组分气体产生的压力不因其它组分的存在而有所改变，和它独占整个容器时所产生的压力相同。组分气体所施加的压力叫做该组分气体的分压力。分压力等于在相同温度下，组分气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。例如，在300K时，有2L O<sub>2</sub>和8L N<sub>2</sub>，其压力皆为101.325 kPa。现保持温度不变，将它们先后加入到10L容器中。当加入氧气时，其体积由2L增为10L，为原来的5倍，由它产生的压力应是原来的1/5，即为0.2×101.325 kPa；当装入氮气后，因二者互不干扰，如同单独存在于容器中一样，混合气体中氧气的分压不变，仍为0.2×101.325 kPa。同样，可以推算出氮气的分压为0.8×101.325 kPa。

1801年，J. Dalton 通过实验发现：混合气体的总压等于混合气体中各组分气体分压之和。这一关系被称为 Dalton 分压定律。可表示为：

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

或

$$p = \sum p_i \quad (1-2)$$

$p$  为混合气体的总压， $p_1, p_2, \dots$  为各组分气体的分压。

如以  $n_i$  表示第  $i$  种组分气体的物质的量， $p_i$  表示它的分压，则在温度  $T$  时有

$$p_i V = n_i RT$$

或

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad (1-3)$$

$V$  为混合气体的体积。

用理想气体状态方程式可以推导出(1-2)式。以  $n$  表示混合气体中各组分气体的物质的量之和, 即

$$n = n_1 + n_2 + \dots$$

由 
$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$

$$p = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \dots$$

$$p = p_1 + p_2 + \dots$$

以  $p = \frac{nRT}{V}$  除(1-3)式得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n}$$

或

$$p_i = \frac{n_i}{n} p \quad (1-4)$$

式中  $n_i/n$  被称为第  $i$  种组分气体的物质的量分数(摩尔分数)。(1-4)式说明, 混合气体中某组分气体的分压等于该组分的摩尔分数与总压的乘积。

严格说来, 分压定律仅适用于理想气体混合物。对低压下的真实气体混合物也可以近似适用。

**例 1-3** 某容器中含有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{O}_2$  与  $\text{N}_2$  等气体的混合物。取样分析后, 得知其中  $n(\text{NH}_3) = 0.32 \text{ mol}$ ,  $n(\text{O}_2) = 0.18 \text{ mol}$ ,  $n(\text{N}_2) = 0.70 \text{ mol}$ 。混合气体的总压  $p = 133 \text{ kPa}$ 。试计算各组分气体的分压。

解:  $n = n(\text{NH}_3) + n(\text{O}_2) + n(\text{N}_2)$

$$= 0.32 + 0.18 + 0.70 = 1.20 \text{ mol}$$

$$\text{由 } p_i = \frac{n_i}{n} p$$

$$\begin{aligned} p(\text{NH}_3) &= \frac{n(\text{NH}_3)}{n} p = \frac{0.32}{1.20} \times 133 \text{ kPa} \\ &= 35.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p(\text{O}_2) = \frac{0.18}{1.20} \times 133 = 20.0 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} p(\text{N}_2) &= p - p(\text{NH}_3) - p(\text{O}_2) \\ &= 133 - 35.5 - 20.0 = 77.5 \text{ kPa} \end{aligned}$$

**例 1-4** 某容器的容积为 2.00 L, 其中装有氧气、氢气和氩气。  $n(\text{O}_2) = 0.200 \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = 0.500 \text{ mol}$ ,  $n(\text{Ar}) = 0.100 \text{ mol}$ ; 温度保持在 300 K。通电后氧气和氢气反应生成水, 剩下过量的氢。已知 300 K 时水的饱和蒸气压为 3.55 kPa。求反应前后容器中混合气体的总压与各组分气体的分压。

**解:** 反应前

$$\begin{aligned} p(\text{O}_2) &= \frac{n(\text{O}_2)}{V} RT \\ &= \frac{0.200 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3} \\ &= 249 \times 10^3 \text{ Pa} = 249 \text{ kPa} \end{aligned}$$

$$p(\text{H}_2) = \frac{0.500 \times 8.314 \times 300}{2.00 \times 10^{-3}} = 624 \times 10^3 \text{ Pa} = 624 \text{ kPa}$$

$$p(\text{Ar}) = \frac{0.100 \times 8.314 \times 300}{2.00 \times 10^{-3}} = 125 \times 10^3 \text{ Pa} = 125 \text{ kPa}$$

$$p = p(\text{O}_2) + p(\text{H}_2) + p(\text{Ar}) = 998 \text{ kPa}$$

通电后发生反应, 氢气有剩余。



反应前 0.500 mol 0.200 mol 0

反应后 0.100 mol 0 0.400 mol

反应后，容器中有  $n(\text{H}_2) = 0.100 \text{ mol}$ ,  $n(\text{Ar}) = 0.100 \text{ mol}$ , 还有水产生的饱和蒸气。生成液态水的体积与容器体积相比可忽略不计。

$$p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 3.55 \text{ kPa}$$

$$p(\text{Ar}) = 125 \text{ kPa} \quad (\text{反应前后没有改变})$$

$$\therefore n(\text{H}_2) = n(\text{Ar})$$

$$\therefore p(\text{H}_2) = p(\text{Ar}) = 125 \text{ kPa}$$

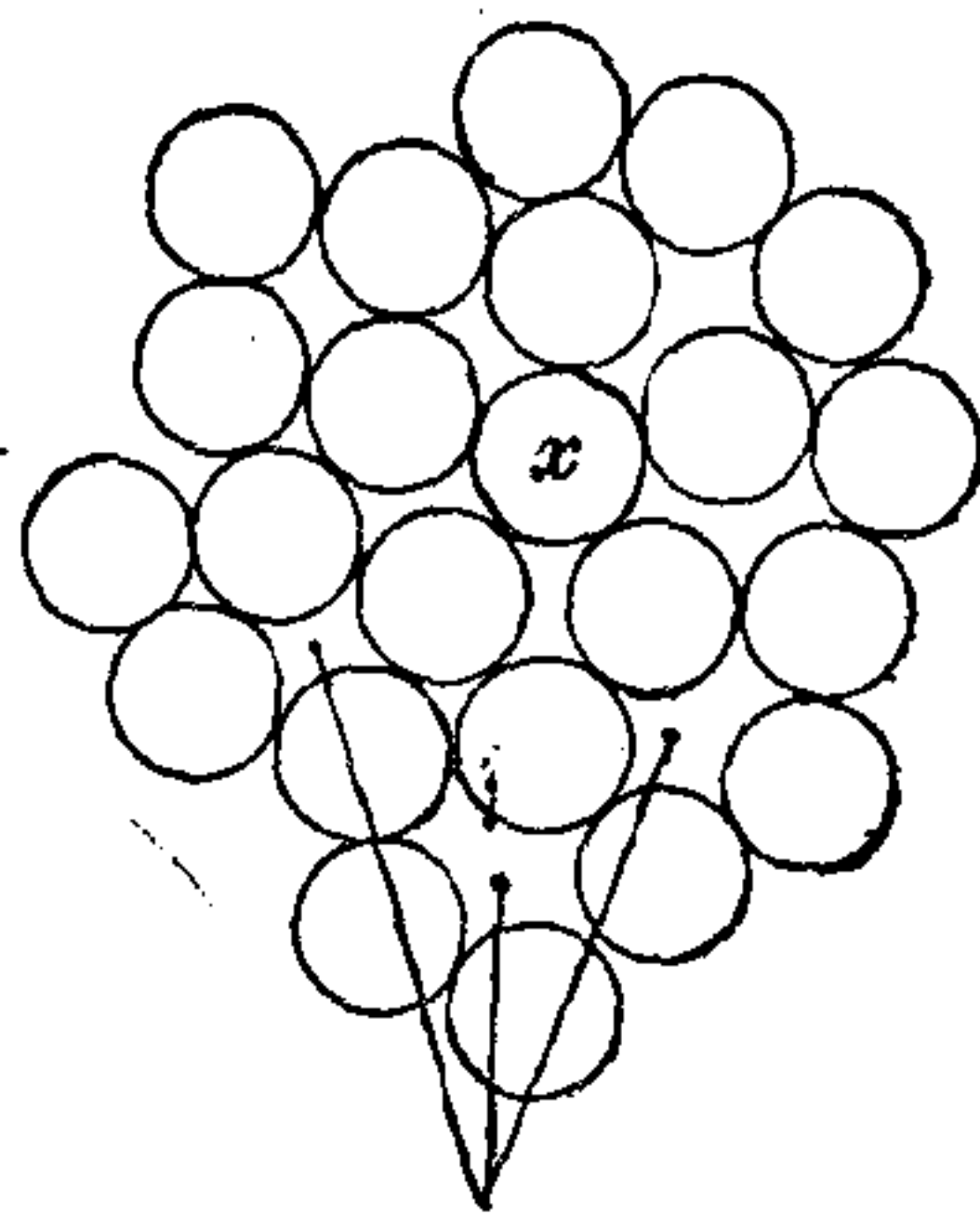
反应后的总压力

$$p' = p(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + p(\text{H}_2) + p(\text{Ar})$$

$$= 3.55 + 125 + 125 = 254 \text{ kPa}$$

## 1-2 液体

液体也像气体那样，是一种流体。液体具有一定的体积而无固定形状；通常，其可压缩性比气体差得多而略大于固体。经 X 射线研究，发现液体中分子的排列从局部看来还是有规则的；在一个分子的周围其它分子有规则地围绕着，在离开稍远的地方(1000 ~ 2000 pm)，这种规则排列就渐渐消失了；或者说，组成液体的分子处于局部有序，整体无序的状态之中(见图 1-1)，如某一分子  $x$  具有 5 个邻近的分子，但不太紧密，较远距离就看不到规则，甚至还有空缺的地方。受压的时候分子还可以靠紧，受热则分子运动加剧，也有活动的余地。液体分子作无规则运动，没有确定的位置，分子间的平均距离与气体相比小很多，而接近于固体。例如，当晶体熔化时，密度仅改变 10~15%，而当液体气化时，密度减少到 1/100



空缺

图 1-1 液体模型示意图

$\sim 1/1000$ 。这说明物质处于固、液、气三态时，其微观粒子间距离是有差异的。液体与气体不同，液体的可压缩性不大。

上述液体的特征，与液体分子间的相互作用有关。液体分子靠得较近，相互作用较显著，这种相互作用强到足以使液体具有一定的体积，但还不能保持一定的形状。

不同种液体相混合时，有的可以完全互溶，有的只能部分互溶，有的甚至基本不互溶。这说明不同种液体分子间的相互作用很不相同。两种不同液体 A 和 B 相混合时，如果没有化学反应发生，且 A 和 B 分子之间的相互作用与 A 和 A 或 B 和 B 分子间的相互作用愈相似，则这两种液体互溶得愈好。

### 1. 蒸气压

在敞口容器中液体会蒸发变成蒸气，一直到全部液体都蒸发掉。在密闭容器中液体的蒸发却是有限度的。在一定温度下，从液面上跑出来的分子聚集在容器中不能逸出；当蒸气分子在容器内作无规则运动时，这些分子与器壁或液面碰撞，其中某些分子可能进入液体中，这就是蒸气凝聚为液体的过程。

液体蒸发时，要克服分子间的引力，即需要能量。组成液体的分子，其能量有大有小，只有具有足够能量的分子才能克服其它分子的吸引作用而从表面逸出。在一定温度下，这些分子所占的比例一定，所以单位时间内从单位面积上逸出的分子数也是一定的。相反，在单位时间内进入液体的分子数取决于蒸气的压力。设想在密闭容器中有足够量的液体，开始蒸发的瞬间，只有逸出液面的分子，而没有进入液体的分子。蒸发开始后，蒸气的压力逐渐增大，进入液体的分子也就逐渐增多。然而，温度不变时，单位时间内从表面逸出的分子数保持恒定，最后必然达到平衡状态，即在单位时间内从表面上逸出的分子数等于在同一表面上进入液体的分子数。换言之，达到动态平衡时，液体的蒸发速率与蒸气的凝聚速

率相等。此时,蒸气的量不再增加,蒸气具有恒定的压力。与液体平衡的蒸气称为饱和蒸气,它的压力就称为饱和蒸气压,简称蒸气压。

蒸气压表示液体分子向外逸出的趋势,蒸气压的大小取决于液体的本性而与液体的量无关。例如,20°C时,水的蒸气压为2.36 kPa;酒精的蒸气压是5.85 kPa。通常把蒸气压大的叫做易挥发物质,蒸气压小的叫做难挥发物质。液体的蒸气压总是随温度的升高而增大。例如,在不同温度时纯水的蒸气压为:

温度 $t/^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100
蒸气压 $p/\text{kPa}$	0.613	3.17	12.26	38.50	101.325

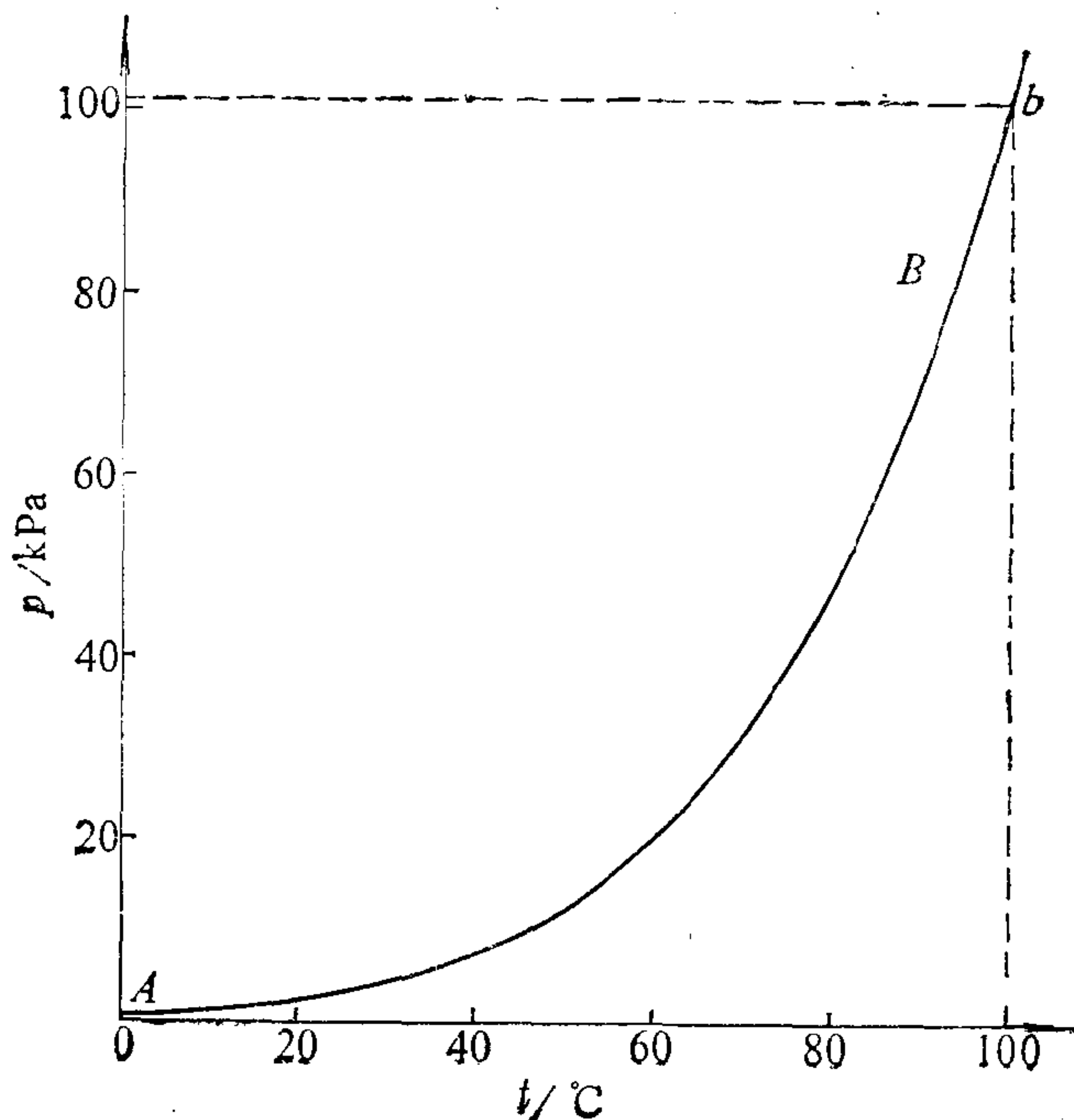


图 1-2 水的蒸气压与温度的关系