

高 职 高 专 规 划 教 材

WUJI HUAXUE

# 无机化学

---

邓基芹 主编 于先进 主审



冶金工业出版社  
Metallurgical Industry Press

高职高专规划教材

# 无机化学

主编 邓基芹

副主编 李玉清 陈久标 袁好杰

主审 于先进

北京

冶金工业出版社

2009

## 内 容 提 要

本书内容分为化学理论与化学元素两部分共 11 章，其中基本理论部分本着适度的原则，兼顾高职高专学生的接受能力，精简了薛定谔方程、晶体场理论等内容，回避了艰深与不成熟的学说以及复杂的计算；化学元素部分突出“典型”和“通用”，注重理论联系实际，激发学生的学习兴趣。

各章首均设有本章学习要求，在每章后面附有思考题、习题，题型具有多样性、新颖性和启发性，深浅适宜，有助于学生能力的培养；书后附有部分习题参考答案。

本书可作为高职高专学校化工、冶金、材料、石油、环境等相关专业的教材，也可供职工培训使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

无机化学/邓基芹主编. —北京：冶金工业出版社，2009. 8

高职高专规划教材

ISBN 978-7-5024-4958-2

I. 无… II. 邓… III. 无机化学—高等学校：技术学校—教材 IV. O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 119812 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 宋 良 章秀珍 美术编辑 李 新 版式设计 张 青

责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4958-2

北京兴华印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2009 年 8 月第 1 版，2009 年 8 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16；16 印张；1 插页；431 千字；244 页；1-3000 册

36.00 元

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100711) 电话：(010)65289081

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

## 前　　言

学生从高中到高职的学习是一个质的飞跃，高中与高等职业院校的办学层次不同，培养目标也不同。高等职业教育的主要任务是培养高技能人才，高技能人才对企业的技术创新和实现科技成果向现实生产力的转化起着重要作用。因此，高等职业教育是直接为经济建设服务的教育，是一种培养高等技术应用型、技能型人才的就业教育。高等职业教育的理念、教学内容、教学方法和教学手段与高中是不同的。无机化学课程是高职院校相关专业在一年级开设的基础课程。为了帮助学生顺利地完成由高中到高等职业学习的过渡，使其掌握本门课程的基本知识，为后续课程的学习奠定良好的基础，我们编写了此书。

本书在内容选编方面，有以下几个特点：

(1) 精选教材内容。内容分为化学理论与化学元素两部分。按必需和够用的原则，首先对化学理论部分进行了精选，突出基本概念、基本知识和基本计算及应用；对化学元素部分，在体现元素周期系的原则下，尽量突出典型和通用的元素和化合物知识。

(2) 注重理论联系实际和专业需要。无机化学是高职院校化工、冶金、材料、石油、环境等相关专业的一门重要的专业基础课。考虑到相关专业的要求及高职高专一年级学生的实际水平，在内容选择和安排上，保持了学科的科学性和系统性。对选定的内容，在保证科学性的原则下，文字叙述也力求深入浅出，通俗易懂，便于自学。为了激发学生的学习兴趣，在内容编选上注重联系生产生活实际，让学生感受到化学学科的实用价值。此外，还编配了一些阅读材料，以拓展学生的知识面、增长知识、培养化学兴趣与敬业精神。

(3) 为了便于学习者对重点内容有一个明确的学习目标进行自主学习，各章开头设有本章学习要求，在每章后面编写了思考题和习题，思考题突出了思考性、针对性和启发性，有助于学生能力的培养；习题注重问题的典型性、代表性和应用性，题型具有多样性和新颖性，深浅适宜，富有启发性，书末附

有部分习题参考答案，可帮助学生提高学习能力，对知识的应用能力得到强化。

本书由山东工业职业学院邓基芹主编，并负责编写组织工作、内容编排及最后的统稿、复核工作，山东铝业职业学院的李玉清、山东工业职业学院的陈久标和袁好杰任副主编。第1章、第4章、第11章、附表等由邓基芹执笔，第2章、第10章由李玉清执笔，第3章由袁好杰执笔，第5章由赵启红执笔，第6章由陈久标执笔，第7章由张娜执笔，第8章由赵文泽执笔，第9章由解旭东执笔。

本书初稿承蒙山东理工大学化学工程学院院长、工学博士于先进教授主审，于教授提出了许多宝贵意见和建议，在此致以诚挚的谢意！

本书在编写时力求做到开拓创新、尽善尽美，但由于水平所限，书中难免有不妥之处，诚请同行和读者批评指正。

编 者  
2009年3月

# 目 录

<b>1 物质及其变化</b> .....	<b>1</b>
1.1 物质的聚集状态 .....	1
1.1.1 气体 .....	1
1.1.2 液体 .....	4
1.1.3 固体 .....	5
1.2 化学反应中的能量关系 .....	6
1.2.1 化学反应热效应与化学反应进度 .....	6
1.2.2 热化学方程式 .....	7
1.2.3 盖斯定律 .....	8
1.2.4 标准摩尔生成焓 .....	9
【阅读材料 1】三聚氰胺与问题奶粉 .....	10
思考题 .....	11
习题 .....	11
<b>2 化学反应速率和化学平衡</b> .....	<b>13</b>
2.1 化学反应速率的表示方法 .....	13
2.1.1 化学反应速率定义 .....	13
2.1.2 化学反应速率的表示方法 .....	13
2.2 反应速率理论 .....	14
2.2.1 分子碰撞理论 .....	14
2.2.2 过渡状态理论 .....	15
2.3 影响化学反应速率的因素 .....	16
2.3.1 浓度对化学反应速率的影响 经验速率方程 .....	16
2.3.2 温度对化学反应速率的影响 .....	17
2.3.3 催化剂对化学反应速率的影响 .....	18
2.3.4 影响反应速率的其他因素 .....	18
2.4 化学平衡 .....	19
2.4.1 可逆反应和化学平衡 .....	19
2.4.2 化学平衡常数 .....	20
2.5 化学平衡的移动 .....	26
2.5.1 浓度对化学平衡的影响 .....	26
2.5.2 压力对化学平衡的影响 .....	26
2.5.3 温度对化学平衡的影响 .....	28
2.5.4 催化剂与化学平衡 .....	28

---

2.5.5 平衡移动原理 .....	28
2.5.6 有关化学平衡计算 .....	28
思考题 .....	30
习题 .....	33
【阅读材料2】酶——人体催化剂 .....	34
<b>3 电解质溶液和离子平衡 .....</b>	<b>35</b>
3.1 强电解质溶液 .....	35
3.2 水的离解和溶液的 pH 值 .....	36
3.2.1 水的离解平衡 .....	36
3.2.2 溶液的酸碱性与 pH 值 .....	37
3.2.3 酸碱指示剂 .....	38
3.3 弱酸、弱碱的离解平衡 .....	38
3.3.1 一元弱酸、弱碱的离解平衡 .....	38
3.3.2 多元弱酸的离解平衡 .....	41
3.4 酸碱质子理论 .....	42
3.4.1 酸碱定义 .....	42
3.4.2 酸碱共轭关系 .....	42
3.4.3 酸碱的强弱 .....	42
3.4.4 酸碱反应的实质 .....	43
3.5 同离子效应和缓冲溶液 .....	44
3.5.1 同离子效应 .....	44
3.5.2 缓冲溶液 .....	44
3.6 盐类的水解 .....	47
3.6.1 盐的水解 水解常数 水解度 .....	47
3.6.2 盐溶液 pH 值的简单计算 .....	50
3.6.3 影响盐类水解平衡的因素 .....	51
3.7 沉淀溶解平衡 .....	52
3.7.1 沉淀和溶解平衡 溶度积 .....	52
3.7.2 溶解度和溶度积的相互换算 .....	52
3.7.3 溶度积的使用范围和大小比较 .....	53
3.8 溶度积规则及其应用 .....	54
3.8.1 溶度积规则 .....	54
3.8.2 沉淀的生成 .....	54
3.8.3 分步沉淀 .....	56
3.8.4 沉淀的溶解 .....	58
思考题 .....	59
习题 .....	60

4 氧化还原	62
4.1 氧化还原反应的基本概念	62
4.1.1 氧化值	62
4.1.2 氧化还原电对	63
4.1.3 氧化剂与还原剂	63
4.2 氧化还原反应方程式的配平	64
4.2.1 氧化值法	64
4.2.2 离子-电子法	65
4.3 氧化还原反应与原电池	66
4.3.1 原电池的组成	66
4.3.2 原电池符号	67
4.3.3 原电池的电动势	68
4.4 标准电极电势	68
4.4.1 标准氢电极	68
4.4.2 标准电极电势的测定	69
4.4.3 影响电极电势的因素	71
4.5 电极电势的应用	74
4.5.1 比较氧化剂、还原剂的相对强弱	74
4.5.2 判断氧化还原反应进行的方向	75
4.5.3 判断氧化还原反应进行的程度	77
4.5.4 元素电势图及其应用	78
思考题	80
习题	81
5 原子结构与元素周期律	84
5.1 核外电子运动状态的描述	84
5.1.1 核外电子的运动特征	84
5.1.2 原子核外电子的运动状态	86
5.2 基态原子核外电子的排布规律	88
5.2.1 近似能级图	88
5.2.2 基态原子核外电子的排布	89
5.3 原子核外电子排布规律与元素周期律	92
5.3.1 周期与能级组	92
5.3.2 族与价电子构型	93
5.4 元素性质的周期性	95
5.4.1 有效核电荷 ( $Z^*$ )	95
5.4.2 原子半径 ( $r$ )	95
5.4.3 电负性 ( $\chi$ ) 元素的金属性、氧化值	96

---

【阅读材料3】当今还会发现新元素吗 .....	98
思考题 .....	99
习题 .....	100
<b>6 分子结构和晶体结构 .....</b>	<b>102</b>
<b>6.1 离子键 .....</b>	<b>102</b>
6.1.1 离子键的形成 .....	102
6.1.2 离子键的特点 .....	103
6.1.3 离子的结构特征 .....	103
6.1.4 离子晶体 .....	104
6.1.5 离子极化 .....	105
<b>6.2 共价键 .....</b>	<b>108</b>
6.2.1 共价键的形成 .....	108
6.2.2 价键理论的要点 .....	108
6.2.3 共价键的特征 .....	109
6.2.4 共价键的分类 .....	109
6.2.5 键参数 .....	110
<b>6.3 轨道杂化理论 .....</b>	<b>110</b>
6.3.1 杂化与杂化轨道理论 .....	111
6.3.2 杂化轨道类型与分子几何构型的关系 .....	111
<b>6.4 分子间力与分子晶体 .....</b>	<b>114</b>
6.4.1 分子的极性与变形性 .....	114
6.4.2 分子间力 .....	115
6.4.3 氢键 .....	117
6.4.4 分子晶体 .....	117
<b>6.5 其他类型晶体 .....</b>	<b>117</b>
6.5.1 原子晶体 .....	117
6.5.2 金属晶体 .....	118
6.5.3 混合型晶体 .....	119
思考题 .....	119
习题 .....	120
<b>7 配位化合物 .....</b>	<b>121</b>
<b>7.1 配位化合物的基本概念 .....</b>	<b>121</b>
7.1.1 配合物的定义 .....	121
7.1.2 配合物的组成 .....	121
7.1.3 配合物的命名 .....	124
<b>7.2 配位化合物的价键理论 .....</b>	<b>125</b>
7.2.1 杂化轨道和配合物空间构型的关系 .....	125

7.2.2 外轨型配合物和内轨型配合物 .....	128
7.2.3 价键理论的应用和局限性.....	129
7.3 配合物在水溶液中的性质——配位平衡 .....	129
7.3.1 配合物的不稳定常数与稳定常数 .....	129
7.3.2 配位平衡的移动 .....	131
7.4 融合物 .....	133
7.4.1 融合物的概念 .....	133
7.4.2 融合物的特性 .....	133
7.5 配位化合物的应用 .....	134
7.5.1 在无机化学方面的应用 .....	134
7.5.2 在分析化学方面的应用 .....	135
7.5.3 在生物化学方面的应用 .....	135
思考题.....	135
习题.....	136
<b>8 s 区元素 .....</b>	<b>138</b>
8.1 化学元素概述 .....	138
8.1.1 元素分布 .....	138
8.1.2 元素分类 .....	139
8.1.3 周期表中各元素在地壳中的主要存在形式 .....	140
8.2 碱金属 .....	140
8.2.1 碱金属的通性 .....	141
8.2.2 单质的性质 .....	142
8.2.3 碱金属的制备 .....	143
8.2.4 碱金属的化合物 .....	143
8.3 碱土金属 .....	146
8.3.1 碱土金属的通性 .....	146
8.3.2 碱土金属单质的性质和制备 .....	147
8.3.3 碱土金属氧化物和氢氧化物 .....	147
8.3.4 盐类 .....	148
8.4 对角线规则 .....	149
8.4.1 锂、镁的相似性和铍、铝的相似性 .....	149
8.4.2 对角线规则 .....	150
【阅读材料 4】长眼睛的金属——铯 .....	150
思考题.....	151
习题.....	152
<b>9 p 区元素 .....</b>	<b>153</b>
9.1 稀有气体 .....	154

9.2 卤素 .....	155
9.2.1 元素的存在、分离和性质 .....	155
9.2.2 卤化氢和氢卤酸 .....	158
9.2.3 卤化物和卤素互化物 .....	158
9.2.4 卤素的含氧酸及其盐 .....	159
9.3 氧族元素 .....	161
9.3.1 元素的存在、分离和性质 .....	161
9.3.2 氧、臭氧和过氧化氢 .....	161
9.3.3 硫及其重要化合物 .....	163
9.4 氮族元素 .....	166
9.4.1 元素的存在、分离和性质 .....	166
9.4.2 氢化物 .....	168
9.4.3 氧化物、含氧酸及其盐 .....	170
9.4.4 卤化物 .....	173
9.5 碳族元素 .....	174
9.5.1 元素的存在、分离和性质 .....	174
9.5.2 碳的氧化物及其盐 .....	176
9.5.3 硅的重要化合物 .....	179
9.5.4 锡和铅的重要化合物 .....	181
9.6 硼族元素 .....	182
9.6.1 硼族元素的特性 .....	183
9.6.2 硼的重要化合物 .....	184
【阅读材料5】几种新型无机材料简介 .....	188
思考题 .....	189
习题 .....	190
<b>10 d区元素 .....</b>	<b>192</b>
10.1 过渡元素的通性 .....	193
10.1.1 过渡元素的原子半径 .....	193
10.1.2 氧化值 .....	193
10.1.3 单质的物理性质 .....	193
10.1.4 单质的化学性质 .....	194
10.1.5 多色彩的水合离子 .....	194
10.1.6 良好的配合物形成体 .....	195
10.1.7 磁性及催化性 .....	195
10.2 铬及其化合物 .....	196
10.2.1 铬的性质和用途 .....	196
10.2.2 铬的存在和冶炼 .....	196
10.2.3 铬的化合物 .....	197

10.2.4 含铬废水 .....	199
10.2.5 铬的有关离子和化合物的性质小结 .....	200
10.3 锰及其化合物 .....	200
10.3.1 锰的性质和用途 .....	200
10.3.2 锰的存在和冶炼 .....	201
10.3.3 锰的重要化合物 .....	201
10.3.4 锰的有关离子和化合物的性质 .....	203
10.4 铁 钴 镍 .....	203
10.4.1 铁及其重要化合物 .....	203
10.4.2 钴及其重要化合物 .....	206
10.4.3 镍及其重要化合物 .....	207
10.4.4 铁、钴、镍的有关离子和化合物的性质 .....	208
【阅读材料6】才能出众的金属——钒 .....	209
思考题 .....	210
习题 .....	211
<b>11 ds区元素 .....</b>	<b>213</b>
11.1 铜副族元素 .....	213
11.1.1 铜族元素通性和单质 .....	213
11.1.2 铜的化合物 .....	214
11.1.3 银的化合物 .....	218
11.2 锌副族元素 .....	220
11.2.1 锌副族元素的通性和单质 .....	220
11.2.2 锌和镉的化合物 .....	221
11.2.3 汞的化合物 .....	223
11.2.4 含镉及含汞废水的处理 .....	226
思考题 .....	228
习题 .....	228
<b>附表 .....</b>	<b>230</b>
附表1 元素名称、符号及相对原子质量（1999年版） .....	230
附表2 物质的标准摩尔生成焓 .....	231
附表3 弱酸的电离平衡常数 $K^\ominus$ (298K) .....	233
附表4 弱碱的电离平衡常数 .....	233
附表5 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus$ (298K) .....	234
附表6 298.15K时一些常见电极的标准电极电势 .....	236
<b>部分习题参考答案 .....</b>	<b>238</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>244</b>
<b>元素周期表</b>	

# 1 物质及其变化

## 【本章学习要求】

- (1) 了解物质的聚集状态和相，掌握分压定律、分体积定律及其计算；
- (2) 学会利用理想气体方程式进行有关计算；
- (3) 掌握液体的蒸气压、液体沸点的含义；
- (4) 掌握热化学方程式的书写方法，明确其含义；
- (5) 熟悉盖斯定律和标准生成焓，学会正确计算化学反应热效应。

## 1.1 物质的聚集状态

物质总是以一定的聚集状态存在。在常温、常压下，通常物质有气态、液态和固态三种存在形式。在一定条件下，这三种状态可以相互转变。

### 1.1.1 气体

气体的基本特征是具有扩散性和可压缩性。物质处在气态时，气体分子间距离比较大，分子间作用力较弱，气体分子无规则地快速运动。通常，气体的存在状态几乎与它们的化学组成无关，致使气体有许多共同性质，这为研究其存在状态带来了方便。气体的存在状态主要决定于四个因素，即气体的体积、压力、温度和物质的量。反映这四个物理量之间关系的方程式称为气体状态方程。

#### 1.1.1.1 理想气体状态方程

理想气体是分子本身没有体积，分子之间没有相互作用力的假想气体。虽然自然界中并不存在理想气体，但是在高温低压下，真实气体分子间距很大，作用力很小，分子本身体积与气体体积相比可以略而不计。

在高温低压下气体的  $n$ 、 $p$ 、 $V$  与  $T$  之间具有下列关系：

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

式中  $p$ ——压强，Pa；

$V$ ——体积， $\text{m}^3$ ；

$T$ ——热力学温度，K；

$n$ ——气体的物质的量，mol；

$R$ ——摩尔气体常数。

已知 1mol 理想气体在  $T = 273.15\text{K}$ ,  $p = 101325\text{Pa}$  的情况下  $V = 0.02241383\text{m}^3$ 。则有：

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101325\text{Pa} \times 0.02241383\text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} = 8.31441\text{Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{mol} \cdot \text{K})$$

如果  $pV$  以焦耳为单位，则  $R = 8.31441\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

式 (1-1) 称为理想气体状态方程。又因为  $n = \frac{m}{M}$ , 所以式 (1-1) 又可表示为:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

$$pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT \quad (1-3)$$

式中,  $R$  的数值与气体的种类无关, 所以也称为气体摩尔常数。

**【例 1-1】** 一个体积为  $40.0\text{dm}^3$  的氮气钢瓶在  $25^\circ\text{C}$  时, 使用前压力为  $12.5\text{MPa}$ 。求钢瓶压力降为  $10.0\text{MPa}$  时所用去的氮气质量。

解: 使用前钢瓶中氮气的物质的量:

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT} = \frac{12.5 \times 10^6 \text{Pa} \times 40.0 \times 10^{-3} \text{m}^3}{8.314 \text{J/(mol} \cdot \text{K}) \times (273.15 + 25) \text{K}} = 202 \text{mol}$$

使用后钢瓶中氮气的物质的量:

$$n_2 = \frac{p_2 V}{RT} = \frac{10.0 \times 10^6 \text{Pa} \times 40.0 \times 10^{-3} \text{m}^3}{8.314 \text{J/(mol} \cdot \text{K}) \times (273.15 + 25) \text{K}} = 161 \text{mol}$$

所用氮气的质量:

$$m = (n_1 - n_2)M = (202 - 161)\text{mol} \times 28.0 \text{g/mol} = 1.1 \times 10^3 \text{g} = 1.1 \text{kg}$$

理想气体实际上是一个科学的抽象概念, 客观上并不存在理想气体, 它只能看做实际气体在压力很低时的一种极限情况。从微观的角度看, 理想气体的模型把气体分子看做本身无体积且分子间无作用力。当压力很低时, 实际气体的分子间距离远远大于分子直径, 分子本身的小与彼此的引力可以忽略不计, 实际气体就接近理想气体。由于理想气体反映了实际气体在低压下的共性, 所遵循的规律及表示这些规律的数学公式都比较简单, 且容易获得, 所以引入理想气体这样一个概念非常重要。

在常温常压下, 一般真实气体可用理想气体状态方程式 (1-1) 进行计算。在低温或高压时, 由于真实气体与理想气体有较大的差别, 真实气体的分子体积确实是存在的, 真实气体分子间确实有作用力存在, 所以分子本身的小与彼此的引力不能忽略不计, 需要将公式 (1-1) 加以修正来解决真实气体的问题。限于篇幅, 这里不作介绍。

### 1.1.1.2 分压定律和分体积定律

下面讨论由几种理想气体组成的理想气体混合物中任一种气体的  $p$ 、 $V$ 、 $T$  关系。

#### A 分压定律

在生产和科学的研究中, 实际遇到的气体, 大多数是由几种气体组分组成的气体混合物。如果混合气体的各组分之间不发生化学反应, 则在高温低压下, 可将其看做理想气体混合物, 理想气体状态方程也适用于混合气体。

在同一温度下, 某气体组分  $B$  单独存在且占有与混合气体相同体积时, 所具有的压强称为该气体的分压, 用  $p_B$  表示。而混合气体中所有组分共同作用于容器器壁单位面积上的力, 称为总压, 用  $p$  表示。1801 年, 英国科学家道尔顿从大量实验中总结出组分气体的分压与混合气体的总压之间的关系, 这就是著名的道尔顿分压定律。道尔顿分压定律有两种表示形式。

第一种表示形式为: 混合气体中各组分气体的分压之和等于混合气体的总压。例如, 空气视为由氮气、氧气和氩组成的混合气体, 则分压定律可表示为:

$$p = p_{\text{O}_2} + p_{\text{N}_2} + p_{\text{Ar}}$$

即

$$p = \sum p_B \quad (1-4)$$

道尔顿分压定律的另一种表达形式：低压下气体混合物中，某一组分的分压  $p_B$  等于其在混合物中的摩尔分数  $x_B$  与混合气体总压  $p$  的乘积。

$$p_B = p x_B \quad (1-5)$$

**【例 1-2】** 今有 293K、30kPa 的氧气 1L 和 293K、15kPa 的氮气 4L，将这两种气体同时装入 3L 的容器中，温度仍为 293K，试求此混合气体的总压。

解：这个问题要首先求出各个气体的分压。因为温度不变，可应用波义耳定律。即：

$$30\text{kPa} \times 1\text{L} = p_{O_2} \times 3\text{L} \quad \text{故 } p_{O_2} = 10\text{kPa}$$

$$15\text{kPa} \times 4\text{L} = p_{N_2} \times 3\text{L} \quad \text{故 } p_{N_2} = 20\text{kPa}$$

于是总压力为  $p = p_{O_2} + p_{N_2} = 10\text{kPa} + 20\text{kPa} = 30\text{kPa}$

### B 分体积定律

在一定温度和压强下，气体混合物所占有的体积称为总体积，用  $V$  表示。在同一温度下，气体混合物中某气体组分 B 单独存在并且具有与混合气体相同的压强时，所占有的体积称为混合气体中该气体的分体积，用  $V_B$  表示。

实验结果表明：低压下气体混合物的总体积等于各组分的分体积之和。这就是阿马格分体积定律，简称为分体积定律。

$$V = V_1 + V_2 + \dots = \sum V_B \quad (1-6)$$

类似分压定律，分体积定律的另一种表达形式：低压下气体混合物中，某一组分的分体积等于其在混合物中的摩尔分数与混合气体总体积的乘积。

$$V_B = x_B V \quad (1-7)$$

由公式 (1-5) 和公式 (1-7) 可以得出：

$$x_B = \frac{p_B}{p} = \frac{V_B}{V} \quad (1-8)$$

所以，混合气体中某组分气体的摩尔分数等于该气体的压力分数或体积分数。

**【例 1-3】** 25℃时，装有 0.3MPa O<sub>2</sub> 的体积为 1dm<sup>3</sup> 的容器与装有 0.06MPa N<sub>2</sub> 的体积为 2dm<sup>3</sup> 的容器用旋塞连接。旋塞打开，待两气体混合后，计算：

- (1) O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的物质的量；
- (2) O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的分压；
- (3) 混合气体的总压；
- (4) O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的分体积。

解：(1) 混合前后气体的物质的量没有发生变化：

$$n_{O_2} = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{0.3 \times 10^6 \text{ Pa} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K}) \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 0.12 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{0.06 \times 10^6 \text{ Pa} \times 2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ J/(mol} \cdot \text{K}) \times (273.15 + 25) \text{ K}} = 0.048 \text{ mol}$$

(2) O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的分压是它们各自单独占有 3dm<sup>3</sup> 时所产生的压力。当 O<sub>2</sub> 由 1dm<sup>3</sup> 增加到 3dm<sup>3</sup> 时：

$$p_{O_2} = \frac{p_1 V_1}{V} = \frac{0.3 \text{ MPa} \times 1 \text{ dm}^3}{3 \text{ dm}^3} = 0.1 \text{ MPa}$$

当  $N_2$  由  $2 \text{ dm}^3$  增加到  $3 \text{ dm}^3$  时：

$$p_{N_2} = \frac{p_2 V_2}{V} = \frac{0.06 \text{ MPa} \times 2 \text{ dm}^3}{3 \text{ dm}^3} = 0.04 \text{ MPa}$$

(3) 混合气体的总压：

$$p = p_{O_2} + p_{N_2} = 0.1 \text{ MPa} + 0.04 \text{ MPa} = 0.14 \text{ MPa}$$

(4)  $O_2$ 、 $N_2$  的分体积：

$$V_{O_2} = V \times \frac{p_{O_2}}{p} = 3 \text{ dm}^3 \times \frac{0.1 \text{ MPa}}{0.14 \text{ MPa}} = 2.14 \text{ dm}^3$$

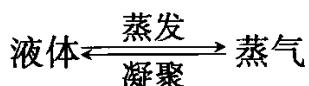
$$V_{N_2} = V \times \frac{p_{N_2}}{p} = 3 \text{ dm}^3 \times \frac{0.04 \text{ MPa}}{0.14 \text{ MPa}} = 0.86 \text{ dm}^3$$

## 1.1.2 液体

液体内部分子之间的距离比气体小得多，因而分子之间的作用力较强。液体具有流动性，有一定的体积而无一定形状。与气体相比，液体的可压缩性小得多。

### 1.1.2.1 液体的蒸气压

在液体中分子运动的速率及分子具有的能量各不相同，速率有快有慢，大多处于中间状态。液体表面某些运动速率较大的分子所具有的能量足以克服分子间的吸引力而逸出液面，成为蒸气分子，这一过程称为蒸发。在一定温度下，蒸发将以恒定速率进行。液体如处于一敞口容器中，液态分子不断吸收周围的热量，使蒸发过程不断进行，液体将逐渐减少。若将液体置于密闭容器中，情况就有所不同，一方面，液体分子进行蒸发变成蒸气分子；另一方面，一些蒸气分子撞击液体表面会重新返回液体，这种与液体蒸发现象相反的过程称为凝聚。起初，当没有蒸气分子时，凝聚速率为零，蒸发速率比较大，随着液面上蒸气分子逐渐增多，凝聚的速率也随之加快。这样蒸发和凝聚的速率逐渐趋于相等，即在单位时间内，液体变为蒸气的分子数和蒸气变为液体的分子数相等，这时即达到平衡状态，蒸发和凝聚这一对矛盾达到暂时的相对统一。当达到平衡时，蒸发和凝聚这两个过程仍在进行，只是两个相反过程进行的速率相等而已。平衡应理解为动态的平衡，绝不意味着物质运动的停止。



此时，在液体上部的蒸气量不再改变，蒸气便具有恒定的压力。在恒定温度下，与液体平衡的蒸气称为饱和蒸气，饱和蒸气的压力就是该温度下的饱和蒸气压，简称蒸气压。

蒸气压是液体物质的一种特性，常用来表征液态分子在一定温度下蒸发成气态分子的倾向大小。在某温度下，蒸气压大的物质为易挥发物质，蒸气压小的为难挥发物质。如  $25^\circ\text{C}$  时，水的蒸气压  $3.24 \text{ kPa}$ ，酒精的蒸气压为  $5.95 \text{ kPa}$ ，则酒精比水容易挥发。皮肤擦上酒精后，由于酒精迅速蒸发带走热量而感到凉爽。

液体的蒸气压随温度的升高而增大。图 1-1 表示几种液体物质的蒸气压与温度的关系。

还须指出，只要某物质处于气-液共存状态，则该物质蒸气压的大小就与液体的质量及容器的形状、体积无关。

### 1.1.2.2 液体的沸点

在敞口容器内加热液体，最初会看到不少细小气泡从液体中逸出，这种现象是由于溶解在液体中的气体因温度升高、溶解度减小所引起的。当达到一定温度时，整个液体内部都冒出大量气泡，气泡上升至表面，随即破裂而逸出，这种现象称为沸腾。此时，气泡内部的压力至少应等于液面上的压力，即外界压力（对敞口容器即大气压力），而气泡内部的压力为蒸气压。故液体沸腾的条件是液体的蒸气压等于外界压力，沸腾时的温度称为该液体的沸点。换言之，液体的蒸气压等于外界压力时的温度即为该液体的沸点。如果此时外界压力为 101.3kPa，液体的沸点就称为正常沸点。例如，水的正常沸点为 100℃，乙醇为 78.4℃。在图 1-1 中，从四条蒸气压曲线与一条平行于横坐标的压力为 101.3kPa 的直线的交点，就能找到四种物质的正常沸点。

显然，液体的沸点随外界压力而变化。若降低液面上的压力，液体的沸点就会降低。在海拔高的地方大气压力低，水的沸点不到 100℃，食品难煮熟。用真空泵将水面上的压力减至 3.2kPa 时，水在 25℃ 就能沸腾。利用这一性质，对于一些在正常沸点下易分解的物质，可在减压下进行蒸馏，以达到分离或提纯的目的。

### 1.1.3 固体

固体可由原子、离子或分子组成。这些粒子排列紧凑，有强烈的作用力（化学键或分子间力），使它们只能在一定的平衡位置上振动。因此，固体具有一定体积、一定形状以及一定程度的刚性（坚韧性）。

多数固体物质受热时能熔化成液体，但有少数固体物质并不经过液体阶段即可直接变成气体，这种现象称为升华。例如放在箱子里的樟脑精，过一段时间后变少或者消失，箱子里却充满其特殊气味。在寒冷的冬天，冰和雪会因升华而消失。一些气体在一定条件下也能直接变成固体，这一过程称为凝华，晚秋降霜就是凝华过程。与液体一样，固体物质也有饱和蒸气压，并随温度升高而增大。但绝大多数固体的饱和蒸气压很小。利用固体的升华现象，可以提纯一些挥发性固体物质如碘、萘等。

固体可分为晶体和非晶体（无定形体）两大类，多数固体物质是晶体。与非晶体比较，晶体有以下特征。

#### 1.1.3.1 有一定的几何外形

晶体具有规则的几何外形。例如，食盐晶体为立方体形，明矾（硫酸铝钾  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ）晶体为八面体形、石英 ( $SiO_2$ ) 为六角柱体等，如图 1-2 所示。

有些物质在外观上并不具备整齐的外形，

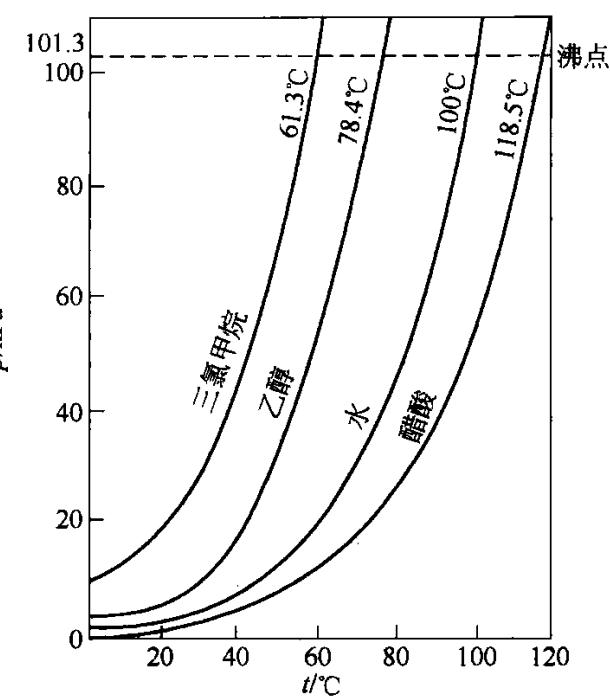


图 1-1 液体物质的蒸气压与温度的关系示意图

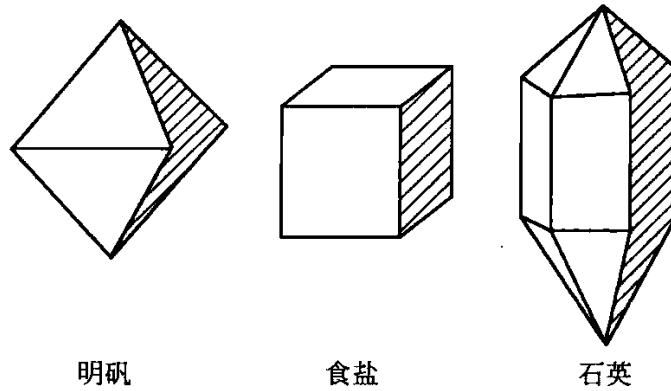


图 1-2 一些晶体的形状