

第一章 绪论

§ 1-1 化学研究的对象

世界是由物质组成的，而物质又处于永恒的运动中。物质的运动形式从低级到高级，有：机械运动、物理运动、化学运动、生物运动及社会运动等等。按运动形式对科学分类，化学是研究物质的化学变化的科学。当然，此处所指的物质是具有静止质量的实物，而非场（如电磁场、引力场等），从物质结构的层次上讲，有分子、原子及离子、原子核和多种基本粒子（电子、质子、中子、光子等，其中光子是场粒子）等四个层次，化学研究一般是在原子核不发生变化的分子、原子及离子这些层次上进行的；从复杂程度上讲，化学运动形式经常伴有能量（如热量或光的吸收或放出）以及位置的变化等物理、机械运动形式；从具体内容上讲，化学研究物质的组成、结构、性质、变化规律及条件。综上所述，就不难对化学下一个定义。

§ 1-2 无机化学研究的对象

无机化学是化学的一个分支学科，它的研究对象是“各种元素及其化合物在自然界的存在、人工制取、性质和反应，以及各种现象间的内在联系和解释”。从元素讲，它不包括以碳元素为主体的有机化学，但是应当注意到无机化学和有机化学的界限正在缩小和混灭，例如形成 $M-C$ 键（如二茂铁 $Fe(C_5H_5)_2$ ）的金属有机化合物已为这两门化学分支学科间搭了桥梁。

无机化学大体可分为合成无机化学、理论无机化学及应用无机化学三个分支。在合成无机化学方面，已经合成了许多有用的氟化合物、有潜在用途的稀有气体化合物、硼氢化物及其衍生物、多种多样的配合物（包括金属有机化合物）和超分子化合物；而且还在合成各种固体器件、能量转换材料以及有特殊用途的材料如耐高温、耐腐蚀、高硬度、激光材料、核燃料、形状记忆材料等等；甚至试图制取有预定性质的材料（如在较高温度下仍具有超导电性质的材料）。在理论无机化学方面，晶体场和配位场理论已成功地应用于过渡金属配合物化学；酸碱理论在发展中；反应动力学中有关溶液中离子的性质和固态反应机理的内容已成为重要的研究领域。当然，所有的现代测定结构的方法都已在应用。在应用无机化学方面，从酸、碱、盐等基础工业到玻璃、陶瓷、水泥、肥料和冶金工业实质上都是无机化学的应用。从衣、食、住、行到医药、工农业、国防等领域都能看到无机化学的应用。

与整个化学一样，无机化学的发展趋势也是量化、微观化和学科之间的交叉渗透。例如金属有机化学、生物无机化学是近二三十年发展起来的边缘学科，至于地球化学则更为早

些。

不论是在实验领域还是在理论领域，电子计算机的应用都将对化学的发展作出不可估量的贡献。

据国外权威化学家的调查估计，当前化学科学发展的优先领域是化学反应性能、化学催化作用以及生命过程的化学。

§ 1-3 无机化学课的内容、学习任务和方法

无机化学可按由浅入深和循序渐进的原则分为基础无机化学（无机 I）中级无机化学（II）高级无机化学（III）三个层次，无机化学三门课程在不同年级讲授。从大学一年级的基础无机化学课来说，其内容可分为基础理论（包括原子、分子结构和化学键，化学热力学初步，各类平衡，配合物化学及核化学）和描述性化学（包括按元素族或区讲授的单质及化合物的存在、结构、性质及用途等）

基础理论虽然是粗略的、定性的甚至是不太严格的，但却是很必要的，因为它对描述性部分具有指导意义。至于各族元素的知识则是课程所独有的，没有一门其它课可以代替。因而，基础无机化学课的学习任务是要求掌握化学反应的基础理论，从而认识重要元素及其化合物的性质和变化规律。所谓变化规律主要是指某一类物质的反应性能（如酸、碱性，热稳定性，氧化性，还原性，配合物的离解稳定性等）和以周期系为指针的规律。

对于基础无机化学的学习方法，基础理论部分和元素部分略有不同。对于前者应着重概念的理解和深化。各种理论模型是对实际事物的模拟和近似，因而都有它的局限性和特定的条件。例如理想气体与真实气体、理想晶体和实际晶体等都是有很大差异的，对于气态小分子适用的理论应用到固态物质时常会失效，因此千万不能把理论绝对化。对于元素部分的学习方法，则应在微观的结构理论和宏观的热力学理论的指导下，以元素周期系为基础，充分理解各族、各周期性质变化的规律，尤其是化学性质变化的规律。例如对于碱金属、碱土金属等 s 区元素，因为原子结构决定它们没有变价且是很活泼的金属，它们的化合物即以强碱和各种盐类为主，了解盐类的水溶解性和热稳定性就成为 I A 族、II A 族元素性质的关键；又如 p 区元素中因成对的 p 电子或 ns^2 电子能拆开而分别显价，其正氧化态有 $\Delta = +2$ 的差异，但 d 区元素则因 d 电子能连续失去而显连续的正氧化态，从而显示出与 p 区元素的差别。再则，d 区元素因 d 轨道未充满而能接受许多配位体形成各式各样的配合物，这也是 d 区元素的重要特征。如此看来，了解各族、各区、各周期氧化态的变化对学习元素部分的知识是至关重要的，因为化学反应中变价的氧化还原反应占绝大多数，这不仅可以帮助我们正确地写出某一化学反应式，甚至可以正确地选择反应条件（如溶液的酸、碱性等）。

化学是一门实验科学。实验不仅可以验证理论，而且是通向科学殿堂的必由之路。基础课的实验虽然简单，但对基本技能的训练和养成仔细、准确、整洁、注意安全等良好习惯而言，实验是不可代替的，是书本知识无法达到的。

§ 1-4 无机化学中常用的计量单位

多年来世界各国在物理及化学领域所使用的计量单位很不一致，如长度有的用英尺、英

寸等英制单位,有的用米制单位。温度则摄氏度(℃)、华氏度(°F)及热力学温度(K)并行;能量和热量有的用卡路里(卡),有的用焦耳(J)(1卡=4.184焦耳)。这些不同的计量单位虽可相互换算,但却对信息交流带来诸多不便。1971年第14届国际计量大会(CGPM)决定使用包括“物质的量”在内的国际单位制(SI),从而使计量单位得到了统一。我国也已立法决定使用国际单位制。SI共有七个基本单位,见表1-1。

表 1-1 SI 基本单位

物 理 量	单 位 名 称	符 号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
发光强度	坎[德拉]	cd
物质的量	摩[尔]	mol

上述的基本单位也可认为是将过去的厘米、克、秒 cm、g、s 制改成了米、千克、秒制,并增设了四个基本单位。除基本单位外,还有根据它们或其它导出单位表示的导出单位,见表1-2。

表 1-2 无机化学中常用的导出单位

物 理 量	单 位 名 称	符 号
力	牛顿	$N(kg \cdot m \cdot s^{-2} = J \cdot m^{-1})$
能量、热量	焦耳	$J(kg \cdot m^2 \cdot s^{-2})$
功率	瓦特	$W(kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} = J \cdot s^{-1})$
电量、电荷	库仑	$C(A \cdot s)$
电位差	伏特	$V(kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-1} = J \cdot A^{-1} \cdot s^{-1})$
电阻	欧姆	$\Omega(kg \cdot m^2 \cdot s^{-3} \cdot A^{-2} = V \cdot A^{-1})$
频率	赫兹	$Hz(s^{-1})$
体积	立方米	m^3
密度	千克每立方米	$kg \cdot m^{-3}$
压力	牛顿每平方米(帕斯卡)	$N \cdot m^{-2}(Pa) = kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-2}$
表面张力	牛顿每米	$N \cdot m^{-1} = kg \cdot s^{-2}$
偶极矩	库仑米	$C \cdot m = A \cdot s \cdot m$
磁矩	安培平方米	$A \cdot m^2$
热容量	焦耳每开尔文	$J \cdot K^{-1} = kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熵		
浓度	摩尔每立方米	$mol \cdot m^{-3}$
	(或摩尔每立方分米)	$(mol \cdot dm^{-3})$

如表1-3所示,用一致的词冠和符号以10的方次表示单位的因数(分数或倍数)。

如何使用法定计量单位,我国提出了具体的时间表和说明,在有关文件中规定1990年

底全国各行各业应全面完成时间计量单位的过渡，自 1991 年 1 月起 除个别特殊领域外 不允许再使用非法定计量单位。考虑到我国实际情况，我国保留了一些国家选定的非国际单位制单位，例如时间的单位有分 (min)、时(h)、天(d)；质量单位有吨 (t)、原子质量单位 (u)；体积单位有升(L、l)；能量单位有电子伏特 eV) 等。这些单位虽不是国际单位制单位，但我国规定它们是我国的法定计量单位。

表 1-3 常用国际单位制的词冠

因 数	词 冠	符 号	因 数	词 冠	符 号
10^{12}	太拉	T	10^{-1}	分	d
10^9	吉咖	G	10^{-2}	厘	c
10^6	兆	M	10^{-3}	毫	m
10^3	千	k	10^{-6}	微	μ
10^2	百	h	10^{-9}	纳诺	n
10	十	da	10^{-12}	皮可	p

由此可见，我国的法定计量单位是以国际单位制单位为基础，根据我国具体情况，适当增加了一些单位，其中也包括了一些选定的非国际单位制单位。所以在评论有关“量和单位”的使用情况时，应该考查“是否符合我国的法定计量单位”，而不宜讲“是否符合 SI 单位”。我国的法定单位包括了 SI 但本身并不构成单位制 因此不能将“法定计量单位”称为“法定计量单位制”。

值得提出的是，我们经常使用的“摄氏××度”应改成“××摄氏度”。其原因是因为“摄氏度”三个字是一个整体，代表摄氏温度的单位，不能把一个单位的名称拆成两段使用。另外，我国国家标准明确规定，压力的单位为帕斯卡 (Pa)，不允许再使用“大气压 atm)”、“毫米汞柱 mmHg)”、“毫米水柱 mmH₂O)”、“巴(bar)”、“托(Torr)”。

对于 SI 中的物质的量 (n ，简称物量，旧称摩尔数之所以不妥正如不能用米数来代替长度一样) 及其单位摩尔 (mol)，有必要略加说明。摩尔的定义有如下两条：

(1) 摩尔是一系列的物质的量。该系统中所包含的基本单位数与 0.012 千克碳—12 (即 ^{12}C) 的原子数目相等。

(2) 在使用摩尔时，基本单位应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合。

根据第一条，摩尔这个单位不是质量的单位，而是数量的单位。 0.012 千克(或 12 克) ^{12}C 的原子数恰为阿伏加德罗常数 N_A [$N_A = (6.022045 \pm 0.000031) \times 10^{23}$] 个 所以物质的量认为是以阿伏加德罗常数为单位来计量的物理量。

对“粒子的特定组合”举例说明如下：1 摩尔 ($\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$)，1 摩尔 ($0.7808\text{N}_2 + 0.2095\text{O}_2 + 0.0094\text{Ar} + 0.0003\text{CO}_2$)，…。圆括号中的物质即所谓的粒子的特定组合。后一例恰好表示 1 摩尔的空气 (混合物) 据此 凡以前称为“克分子”、“克离子”、“克当量”等带“克”字形容的名词都已被废除。例如 $1\text{mol } \frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ ，不能再说成“1 克当量 H_2SO_4 ”或“1 当量 H_2SO_4 ”。^①

① 通常所说的摩尔质量 M ($M = \frac{\text{质量}(m)}{\text{物质的量}(n)}$) 和摩尔体积 V_m ($V_m = \frac{\text{体积}(V)}{\text{物质的量}(n)}$) 分别表示每摩尔物质的质量和体积 但对 m 及 V 并未限制用特定的单位，如 m 用 kg 或 g 均可， V 用 m^3 或 dm^3 均可。至于 $22.414\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 只是理想气体在标准状况 (273.15K 和 101.325kPa) 下 V_m 的特定值。

第二章 气体

自从阿伏加德罗应用分子概念阐明了气体反应体积比的关系后，人们认识到气体是由独立的分子组成的，而化学反应是分子的重新组合。另外，研究气体的压力（ p ）、体积（ V ）、热力学温度（ T ）之间的关系形成了几种气体定律，以及为了解释气体的各种性质而建立了气体分子运动论。对气体降温加压过程中气体定律出现了偏差，随后变成液体，最后成为固体的事实，使人们认识到分子间存在吸引力。总之，研究气体的实践和理论是化学从宏观向微观发展的一个早期的里程碑，直到目前，人们对液体、固体性质的了解远不如气体清楚，而以液体所知最少。

§ 2-1 理想气体与实际气体

1 理想气体定律

(1) 理想气体状态方程式

不论容器的大小，气体可以均匀地充满它的整个空间；而且两种气体能均匀混合成气体溶液，并不会自动分开；气体受热或减压时体积可以膨胀，加压时体积又缩小。这些现象都说明气体分子在不停地运动扩散，分子之间的距离与分子自身的体积相比是很大的。气体表现的压力是分子运动不断撞击容器壁的结果。

实践证明 理想气体的 p 、 V 、 T 三者的关系遵守下列的气体状态方程式：

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

式中 p 为压力，过去常用标准大气压 atm 表示 现已改用帕斯卡（Pa）或千帕斯卡（kPa）表示。

$$1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 101.3 \text{ kPa} = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

V 为体积，常以立方分米 dm^3 表示。

$$1 \text{ dm}^3 = 1 \text{ L} = 10^3 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$$

T 是以开尔文（K）表示的温度（ $T = (273.15 + t)$ 是使用摄氏温度时的换算式）。 n 为气体的物质的量（旧称摩尔数），因 $n = \frac{m}{M}$ 质量 m 的单位若用 g 摩尔质量 M 的单位若用 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 分子分母中约去 g 后， n 的单位即为 mol。 R 叫通用气体常数，其数值只和 p 、 V 的单位有关 表 2-1 中汇集了 R 的数值和单位。

举例来说，1 mol 理想气体在 273.15 K 及 101.3 kPa 的标准状况下， $V_m = V_0 = 22.414 \text{ dm}^3$

时 则由 (2-1)式可得

$$R = \frac{pV_0}{nT} = \frac{101.3\text{kPa} \times 22.414\text{dm}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} = 8.314 \left(\frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$$

表 2-1 R 的数值和单位

单位制	p	V	n	T	R
通用制	atm	L	mol	K	0.08206 $\frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
	mmHg	mL	mol	K	$6.236 \times 10^4 \frac{\text{mmHg} \cdot \text{mL}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
国际制	Pa	m ³	mol	K	$8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$
	kPa	dm ³	mol	K	$8.314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right)$

由 (2-1) 式可以看出, pV 具有能量的单位 这可由 $pV = \frac{F}{S} \times S \times l = F \times l$ (F 为力, S 为面积, l 为距离) 看出。

气体状态方程式也可表示成别的形式。

如

$$p = \frac{m}{V} \frac{RT}{M} = \frac{dRT}{M} \tag{2-2}$$
$$\frac{d}{p} = \frac{M}{RT}$$

式中 d 为密度 不论 (2-1)式或 (2-2) 式, 若已知三个变量, 就可求算第四个变量。

最后要指出, 所谓的理想气体是指分子间的吸引力和分子本身的体积可以忽略不计, 即低压和高温下, 能完全服从上述方程式的气体。

例 1 现在一般认为能得到的最高真空是 $1.3 \times 10^{-13} \text{kPa}$ 。求在 27°C 时这个体积为 1 毫升的真空中所含气体的分子数。

解: 根据 $n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.3 \times 10^{-13} \text{kPa} \times 1 \times 10^{-3} \text{dm}^3}{8.314 \text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300\text{K}}$

$$= 5 \times 10^{-20} \text{mol}$$

分子数 $= 6.0 \times 10^{23} \times 5 \times 10^{-20} = 3 \times 10^4$ 个

例 2 假定空气中 N_2 和 O_2 的体积分数分别为 79% 与 21% 计算空气的平均相对分子质量。求在 25°C 和 100kPa 条件下空气的密度是多少 ($\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$)。

解: 平均相对分子质量 $M = 28.0 \times 79\% + 32.0 \times 21\% = 28.8$

空气密度 $d = \frac{Mp}{RT} = \frac{28.8 \times 100}{8.31 \times (273 + 25)}$

$$= 1.16 \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2)混合气体的分压定律

实践过程中往往会遇到几种气体混合在一起的混合气体, 例如空气就是氮、氧、稀有气体等的混合气体; 用排水集气法制得的气体也是被该温度下的水蒸气所饱和的混合气体, 温度一定时混合气体只要不起反应 (如化合或聚合), 物质的量不变, 即总分子数不变, 也能遵守理想气体的状态方程式。各组分气体能各自碰撞容器而表现压力, 我们把同一温度下, 某种组分气

体单独占据混合气体的总体积时所表现的压力，叫做该组分气体的分压力。

设 T 一定 在总体积为 V 的容器中，用不占体积的理想隔板将气体 A、B 分隔成两个部分，抽开隔板则两种气体自动混合均匀。令 p_A 、 p_B 分别代表 A、B 气体的分压力 则

$$p_A = n_A \frac{RT}{V}, p_B = n_B \frac{RT}{V}$$

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = (n_A + n_B) \times \frac{RT}{V}$$

于是可得出分压定律：“温度一定时 混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。”同时也看出， T 一定时，分压与单位体积中该气体的物质的量成正比。如为多种气体混合则分压定律的数学表达式为：

$$p_{\text{总}} = \sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i \quad (2-3)$$

脚标 i 表示为第 i 种气体， $\sum$ 是求和之意。

分压定律的另一表示形式为：

$$\frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A \times \frac{RT}{V}}{\frac{RT}{V} \times \sum_i n_i} = \frac{n_A}{\sum_i n_i}$$

$$p_A = p_{\text{总}} \times \frac{n_A}{\sum_i n_i} \quad (2-4)$$

式中的 $\frac{n_A}{\sum_i n_i}$ 为气体 A 的物质的量分数，即 A 在混合气体的物质的量中所占的份数（物质的量百分率）。物质的量分数永远是小于 1(100%) 的数值。

在密闭空间中，当水的蒸发与水汽的凝结达到平衡时，此时水面上水的蒸气压（饱和）不再变化。显然，温度愈高，该温度下水的蒸气压也愈大。当水的蒸气压等于外界大气压（在海平面上为 101.3kPa）时，水即达沸点 100℃）。实际上，上述这些性质是液体的共性。表 2-2 中列出了水在不同温度下的蒸气压，以供计算时查阅。

表 2-2 水的蒸气压和温度的关系

温度 (℃)	压力 (kPa)	温度 (℃)	压力 (kPa)	温度 (℃)	压力 (kPa)
0	0.61	21	2.48	30	4.24
5	0.87	22	2.64	40	7.37
10	1.23	23	2.80	50	12.33
15	1.70	24	2.98	60	19.91
16	1.82	25	3.17	70	31.14
17	1.94	26	3.36	80	47.33
18	2.06	27	3.56	90	70.08
19	2.19	28	3.78	100	101.3
20	2.34	29	4.00	374	22055.04

在水面上收集难溶于水的气体如氢、氧等时，水蒸气压力与气体分压力有如下关系：

$$p_{\text{气}} = p_{\text{总}} - p_{\text{水蒸气}}$$

例 3 今将 97.30kPa 压力的氮气 60cm³、39.99kPa 压力的氧气 200cm³ 和 55.98kPa 压力的氢气 80cm³ 压入 250cm³ 的真空瓶中，求混合后各气体的分压力和混合气体的总压力。

解 前面的 (2-3) 式、(2-4) 式均涉及 n ，而 (2-3) 式中的 T 在本题中又是未知数，故可按分压力的定义（单独占据整个容器时表现的压力）求算较为简便。

按 T 一定时， $p_1 V_1 = p_2 V_2$ ，

$$\text{则 } p_{N_2} = \frac{97.30 \times 60}{250} = 23.35 (\text{kPa})$$

$$p_{O_2} = \frac{39.99 \times 200}{250} = 31.92 (\text{kPa})$$

$$p_{H_2} = \frac{55.98 \times 80}{250} = 17.91 (\text{kPa})$$

$$p_{\text{总}} = 23.35 + 31.92 + 17.91 = 73.18 \text{kPa}$$

例 4 在 16℃ 和 101.3kPa 时，于水面上收集 500cm³ 氧，这些氧经干燥后质量是多少克？已知 16℃ 时水的饱和蒸气压为 1.82kPa。

解 已知总压为 101.3kPa 故

$$p_{O_2} = 101.3 - 1.82 = 99.5 (\text{kPa})$$

设 O₂ 的质量为 m 克 则 $n_{O_2} = \frac{m}{32}$ ，又

$$T = 273 + 16 = 289 \text{K}, V = 0.500 \text{dm}^3$$

代入 $pV = nRT$ 式得：

$$99.5 \times 0.500 = \frac{m}{32} \times 8.314 \times 289$$

$$\therefore m_{O_2} = 0.64 \text{g}$$

(3) 气体扩散定律

这一定律要涉及气体的运动速度，所以先简要介绍一下气体分子运动论的主要观点及结论。该理论认为：

(a) 气体分子不停地做无规则的高速运动。

(b) 气体分子彼此碰撞以及与器壁碰撞是完全弹性的，即碰撞时不损失能量，但有能量的交换。由于碰撞，分子速度的大小和方向随时都在改变，所以只能使用“平均速度” v 的概念。

(c) 单个分子的平均平移动能与热力学温度 T 成正比 即

$$\frac{1}{2} m v^2 = c \times T \quad (2-5)$$

m 为分子的质量， c 为比例常数，对所有气体的数值均相同。

气体分子运动论的主要结论如下式所示：

$$pV = \frac{1}{3} n M' v^2 = nRT \quad (2-6)$$

式中 M' 为以千克表示的摩尔质量（如 CO₂ 的 $M' = 0.0440 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）， nM' 为分子的总质量。

由 (2-6) 式可知，气体分子的平均速度为：

$$v^2 = \frac{3RT}{M'} \text{ 或 } v = \left(\frac{3RT}{M'} \right)^{1/2} \quad (2-7)$$

由 (2-7) 式看出，气体分子的平均速度随温度的升高而增大，随相对分子质量的增大而减小。

在气体分子运动论出现以前，英国物理学家 Graham 在 1831 年就提出了气体扩散定律：“同温、同压下 两种气体的扩散速度与气体密度的平方根成反比。”扩散是指不同气体分子因不规则运动及碰撞、混合直至均匀的现象。

$$v_1/v_2 = \sqrt{d_2/d_1} \quad (2-8)$$

又由阿伏加德罗定律， T 、 p 一定时，气体的密度与相对分子质量 M 成正比 故(2-8)式也可表示成：

$$v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1} \quad (2-9)$$

又由于速度与时间(t)成反比，还可归并成：

$$t_2/t_1 = \sqrt{d_2/d_1} = \sqrt{M_2/M_1} \quad (2-10)$$

气体通过小孔逸出(叫渗流)时，以上各式同样适用。应用这些式子可测定气体的相对分子质量。此外，也可应用在气体的分离上，如用 UF_6 通过小孔隔板的多级扩散对 ^{235}U 与 ^{238}U 的分离发挥了重大作用。

例 5 已知氧和二氧化碳的相对分子质量分别为 32.0 及 44.0 求氧的扩散速度是二氧化碳的多少倍。

$$\text{解: } v_{\text{O}_2}/v_{\text{CO}_2} = \sqrt{M_{\text{CO}_2}/M_{\text{O}_2}}$$

$$\text{代入得: } v_{\text{O}_2}/v_{\text{CO}_2} = \sqrt{44.0/32.0} = 1.17$$

故氧的扩散速度是二氧化碳的 1.17 倍。

例 6 N_2 通过某小孔扩散的速度是 $v = 2.65$ 毫升/分。在同样条件下 NF_3 的扩散速度是多少？

$$\text{解: } v_{\text{NF}_3}/v_{\text{N}_2} = \sqrt{M_{\text{N}_2}/M_{\text{NF}_3}}$$

$$\text{代入得: } v_{\text{NF}_3}/2.65 = \sqrt{28.0/71.0} = 0.628$$

$$v_{\text{NF}_3} = 0.628 \times 2.65 = 1.66 \text{ 毫升/分}$$

2 实际气体

前面早已指出，降温或加压过程中，理想气体定律出现偏差。例如对于 1mol 理想气体， $pV = RT$ ，而实际气体则有所偏离。对那些难液化的气体如 O_2 、 H_2 、 N_2 等偏离较小而易液化的气体如 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 等则偏离较大。偏差产生的原因首先是分子间有吸引力。每个分子中的带正电的原子核也能吸引其它所有分子的负电子，把它们拉得彼此靠近。当压力增大时，则更加趋近，使体积比理论预期的减小得更多，结果好像压力增大得更多。温度降低时因气体分子的平均动能减小，也产生类似的效应。

产生偏差的另一原因是气体分子本身占有的体积通常不可压缩(或膨胀)，而所能压缩(或膨胀)的只是分子之间的空间。分子本身的体积在总体积中所占的比例很小，多数情况下是可以忽略的。然而当高压或低温时，在总体积已经较小的情况下，就不能忽略，其效果是使可压缩的体积比气体定律所预期的要小，因为还要扣除分子本身所占的体积。

上述两种效应的偏差可以彼此补偿，但在精确的工作中要修正气体定律以消除偏差。修正的公式很多，其中最熟知的是范德瓦耳(Van der Waals)方程：

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2-11)$$

式中 a 是表示分子间吸引力的常数 b 是与分子本身体积有关的常数。 a 、 b 对不同气体有不同数值,可由实验测定, b 大致等于液体的摩尔体积。还须指出,即使(2-11)式也仍然是近似的。由上述可知,理想气体是假定分子为几何学上的点(不占体积),且不具有分子间引力的理想情况。

§ 2-2 气体分子的速度分布与能量分布

气体分子的运动完全是无序的(混乱的)。一秒钟内,一个分子同其它分子要碰撞几百万次,每次碰撞都会使速度的大小和方向改变,因此要知道个别分子的速度是不可能的。但是用统计的方法仍能知道在某个速度小区间内的分子分数(相对分子数),这就像我们虽不能确知某人在某一月生病,但经过统计却能预测该月内生病人数占总人数的份额,即仍能知道在速度 v 到 $v + dv$ 这个小区间内的分子分数 dN/N (dN 为 dv 小区间内的分子数, N 为分子总数)如以单位速度间隔内的分子分数 $dN/(N \cdot dv)$ 对速度 v 作图,就能得到气体分子速度的分布图,图 2-1 是气体分子在不同温度下的速度分布示意图。

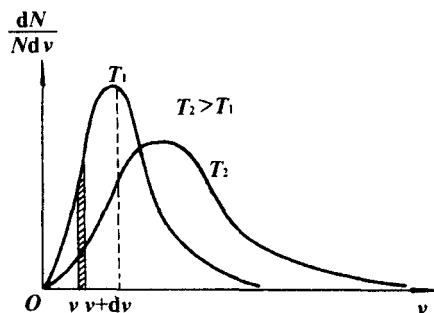


图 2-1 不同温度下的速度分布曲线

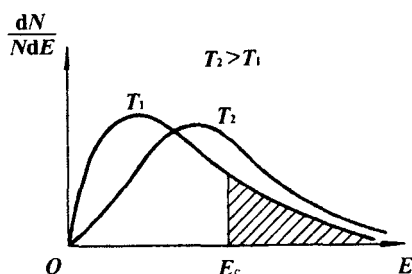


图 2-2 分子能量分布示意图

由图 2-1 可看出下列几点:

- (1) 速度极小和极大的分子数是很少的,中等速度的分子数所占的比例最大(几率最大)
- (2) 曲线最高点所表示的速度叫最可几速率,即在这个速度附近的分子数最多,出现这种速度的几率最大。但因曲线不对称,故平均速度稍向右移。

(3) 在 dv 间隔内的 dN/N 等于曲线下矩形的面积(即 $\frac{dN}{Ndv} \times dv = \frac{dN}{N}$)。全部曲线下的面积为 dN/N 的总和,应等于 1 (即分子分数的总和 = 1)。

(4) 温度上升,速度逐渐增大,曲线变得宽而平坦,即与低温相比,在高温下有更多分子具有较大的速度。

由于气体分子的平均平移动能 ($\frac{1}{2}mv^2$) 与 v 有关,所以分子能量分布与速度分布曲线很相似。图 2-2 是气体分子在不同温度下的能量分布示意图。根据能量分布可近似地得出每摩尔能量等于和大于 E_c (叫阈能或临界能量)的分子分数:

$$\frac{N_{E_c \rightarrow \infty}}{N} = e^{-E_c/RT} \quad (2-12)$$

$N_{E_c \rightarrow \infty}$ 表示能量大于 E_c 的分子数。因为只有能量 $\geq E_c$ 的分子才能进行化学反应并称为活化分子，所以在研究反应速度时，能量分布曲线和 (2-12) 式非常重要。

§ 2-3 空 气

1 空气的组成

大气是指围绕地球的所有气体，其总质量约为 6×10^{15} 吨。随高度的增加大气的压力及密度均减小（所以，液体的沸点也随高度增加而下降）。维持生命所需的气体存在于低层大气中， CO_2 为植物光合作用所需， O_2 为动物呼吸所需，而 N_2 则先要被固氮菌转化为可溶物（如 NH_3 等）然后才能被利用。水（作为水蒸气存在）也是生命不可缺少的。大气还可缓和来自天外的宇宙射线及阳光对人类的辐射损害。此外，大气还部分地调节着地球的热量平衡，使温度变化不会太剧烈。空气的平均组成如表 2-3 所示。

表 2-3 洁净、干燥空气的平均组成

分子式	% (体积)	分子式	% (体积)
N_2	78.084	H_2	5×10^{-5}
O_2	20.946	CO	$8 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$
Ar	0.94	N_2O	$2 \times 10^{-7} \sim 4 \times 10^{-7}$
CO_2	0.0325	SO_2	$7 \times 10^{-7} \sim > 1 \times 10^{-4}$
Ne	1.818×10^{-3}	NO	$10^{-6} \sim 10^{-4}$
He	5.24×10^{-4}	NO_2	$10^{-6} \sim 10^{-4}$
Kr	1.14×10^{-4}	HCHO	$\leq 10^{-5}$
Xe	8.7×10^{-6}	NH_3	$\leq 10^{-5}$
CH_4	1.6×10^{-4}	O_3	$0 \sim 5 \times 10^{-5}$

表 2-3 中未列入水蒸气是因为它随时、地不同含量有很大变化。干燥空气的组成可认为有恒定部分和可变部分两类，前者如 N_2 、 O_2 及 Ar 三者就占 99.9% 以上，后者如 CO_2 及 Ne 以下的物质还不到 0.1%。可变部分的主要来源是动植物的腐败或人为的污染。 CO_2 来自化石燃料（煤、石油、天然气）的燃烧及动物的呼吸。

空气的恒定组成部分是无色、无味、无臭的。以 N_2 、 O_2 计的平均相对分子质量 ≈ 28.8 。标准状况下的密度为 $1.29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

2 空气的液化

空气的液化及分馏是大量制取 N_2 、 O_2 及稀有气体的主要方法。前已述及，降温加压可使气体液化。降温时气体分子的平均动能减小，加压时分子间距离缩短，二者都使分子间引力增大，有利于气体凝聚而液化。实践证明，单独降低温度可使气体液化；而单独加压时，任何气体都有一个特殊温度，高于此温度时，不管用多大的压力，都不能使其液化，这一温度叫临界温度。

T_c 换言之, T_c 是加压使气体液化所需的最高温度。超过 T_c 时可认为分子的平均动能大到使压力对液化无能为力。分子间引力较大的气体如 CO_2 、 NH_3 、 Cl_2 、 HCl 、 SO_2 等的 T_c 较高, 也较易液化; 而分子间引力很小的气体如 He 、 H_2 等的 T_c 则很低, 也很难液化。

在临界温度下, 使气体液化所需的最低压力, 叫临界压力 p_c 。如纯净空气的 $T_c \approx 133\text{K}$, $p_c \approx 403\text{kPa}$ 。若在 101.3kPa 下空气要冷至 80K 即液态空气的沸点才能液化。

要使空气液化, 必须降温至 T_c 以下, 再加压即可。但 133K 这样的低温, 一般冷冻剂不易达到。工业上常用绝热 (没有热量交换) 膨胀法来液化空气。气体加压时要放出热量使温度升高, 如果设法移去压缩空气的热量, 并在绝热情况下让它自由膨胀就能使温度降低, 因为要克服分子间引力而消耗气体内部的能量。膨胀时每降低 101.3kPa , 温度约降低 0.25K 。如反复进行上述的压缩、除热、膨胀就能使空气液化。

空气液化的装置如图 2-3 所示。

具体的方法是先将除去 CO_2 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 及尘埃的纯净空气经压缩机分段压缩至 20260kPa 再经冷却器、热交换器 (未绘出) 除去热量进入液化装置的内套管 A 经减压阀 C 进入 B 而膨胀降温, 冷的膨胀后的空气由外套管 D 冷却内管的进气并回压缩机重新压缩。这样反复循环使空气达到液化。

液态空气呈淡蓝色, 沸点 88K , 能贮于真空夹壁的杜瓦瓶中, 是可以获得 90K 低温的致冷剂。在液态空气中许多物质能变性, 如 Hg 能变硬并有延展性而 Zn 、 Sn 、橡胶则变脆, 硫由黄变白等。分馏液态空气可制取 N_2 、 O_2 及稀有气体。分馏是利用沸点的差别分段蒸馏以分离液体混合物的方法。液氮因沸点 ($\sim 77\text{K}$) 比液氧 ($\sim 90\text{K}$) 低, 易挥发, 最初的馏出部分中含 N_2 较多, 在残液中含 O_2 较多, 小心多次分馏可使二者分离。

3 空气的污染及净化

污染物是天然或人为过程产生的加入到环境中的不需要的甚至有害的物质。 NO 可由闪电或细菌的腐败等天然过程产生。而一些杀虫剂如 $\text{DDT}[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{Cl})_2]$ 则是人工过程产生而自然界原来没有的污染物。还有一些称为二级污染物的物质, 它们是由大气或水圈中的化学反应形成的有害物质, 由于涉及的范围太大、也太复杂, 要估计空气污染的全部危害是非常困难的。从某种意义上讲, 对环境的污染是人类物质文明的副产物, 它们危害动植物的正常生活及人类的健康, 造成污秽及经济损失以及破坏自然景观等等。虽然如此, 我们认为污染是难免的, 但也是可以认识和防治的, 决不能谈虎色变和因噎废食。

污染空气的物质很多, 其中主要的有以下五种, 即 CO 、烃类、氮氧化物、硫氧化物和微粒。微粒是指空气中悬浮的固体颗粒或液滴。化石燃料的燃烧 (在机动车、各种锅炉中) 造成的污染物超过总数一半以上。必须指出, 不同污染物于不同浓度构成不同危害, 但有些污染物的浓度虽然不足以形成直接危害, 却能间接作用造成有潜在危险的污染。下面分别叙述五种污染物。

(1) 一氧化碳

人为的 CO 的最大来源是汽车废气。烃类燃料若供氧不足或其它原因 (如氧与燃料混合

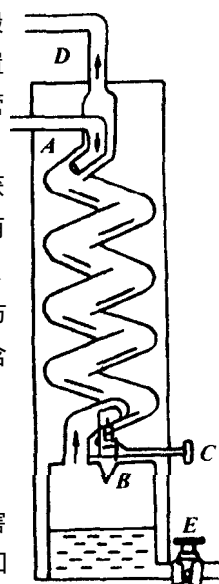


图 2-3 空气液化装置示意图

不良或燃烧温度较低)使燃烧不完全时则生成 CO。CO 也在 CO₂ 分解的高温工业过程以及固体垃圾处理中产生。现已发现,自天然过程进入大气的 CO 比来自所有人为来源的总量至少要多 10 倍。有的调查说,每年约产生 37 吨 CO 此量的 80% 由生物体的细菌腐败所放出的 CH₄ 转化而成 仅有 7% 来自人为的来源,但却释放在人口高密度区,故其影响较大。

CO 的危害是能与人体血液中的血红素结合而使之失去输送氧的功能。如果空气中的 CO 浓度达到 750ppm(ppm 代表百万分之几)或更高时,会导致昏迷和死亡。

大气中的 CO 浓度并未增加,虽然其原因并不完全清楚,但已知其大部分被土壤细菌或大气中的反应转化成 CO₂。

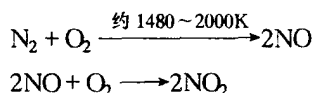
(2) 烃类

内燃机是人为的烃类污染的最大的单一来源,发动机中的烃类燃料当其未燃烧及部分燃烧时,从汽车废气中排出就进入大气。另外,汽油也会从燃料箱及引擎中因蒸发而逸出,还有在工业过程的管理(如操作、装卸)中烃类的损失也造成烃类的污染。

绝大多数污染空气的烃类是低相对分子质量的(粗略地说,在 10 个碳原子以下),其中 CH₄ 是最多见的。烃类在空气中的浓度虽不高,但它们和 O₂ 及氮氧化物的光化学反应(由光引发的化学反应)能形成具有潜在危险的光化学氧化剂及光化学烟雾。

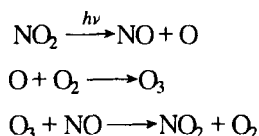
(3) 氮氧化物

常指 NO 及 NO₂ 它们是大气中的氮氧化产生的。



所以 NO 是空气存在下任何高温燃烧的副产物。汽车及大工业中化石燃料的燃烧提供了几乎 90% 的 NO 的污染。

光化学烟雾是由 NO₂、O₂ 与烃类作用形成的,它是有名的洛杉矶烟雾类型。正常的 NO₂ 反应循环是被阳光引发的:



式中 $h\nu$ 代表光子。此循环中既产生也用尽了 NO 和 O₃,因而没有对大气引入新的 NO₂。循环中烃类的介入带来了麻烦(图 2-4) 烃类(HC)与由 NO₂ 产生的 O 原子反应形成一类高度活性的中间体,它被称为自由基——含成单电子的活泼物种。例如 RCO·(圆点代表成单电子)它再和 O₃、烃类、NO 等发生一系列反应,形成光化学烟雾。此烟雾中含有氮氧化物、O₃、过氧酰基硝酸酯(RCO₃NO₂ 简称 PAN 以及醛(RCHO)、酮(R₂C=O)等物质,全是呼吸系统的刺激物而且也能损害许多材料例如 O₃ 对橡胶及纺织品特别有破坏性,并且对农作物及观赏植物也是有害的。

(4) 硫化物

含硫的煤和燃料油燃烧时产生 SO₂ (但汽油中的硫绝大多数已被除去)。SO₂ 年排出量的一半来自动力厂(如火电厂),其次是金属冶炼厂。熔炼金属硫化物时,硫被氧化生成 SO₂;SO₂ 在空气中又被氧化成 SO₃;SO₃ 于水汽存在下立即反应生成 H₂SO₄ 它们以液滴 酸雾 形式在空气中悬浮。

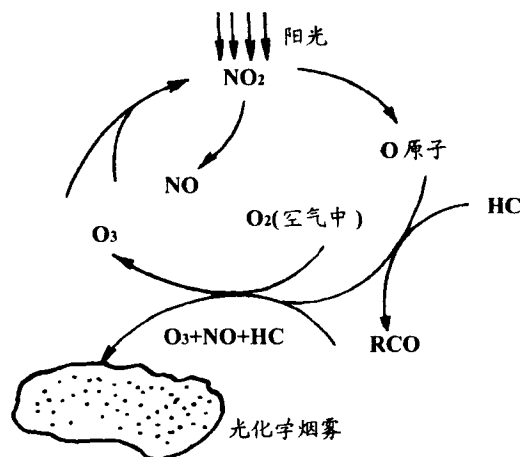


图 2-4 烃类与 NO_2 在光化学反应循环中的相互作用

SO_2 与 SO_3 都对呼吸道有强刺激性。 SO_2 于 5ppm 时几乎每个人的喉咙及眼睛都感到刺激,而 SO_3 于 1ppm 时已能带来严重不适。 H_2SO_4 是强酸,能损害建筑材料(特别是大理石)腐蚀钢铁制品,且对肺组织有害。

伦敦烟雾(或灰烟雾)是硫氧化物、微粒及水汽的混合物引起的,1952 年的烟雾事件中, SO_2 浓度达 1.34ppm 进一步生成的烟雾使 4000 多人死亡。

硫氧化物生成的 H_2SO_4 以及 NO_2 氧化生成的 HNO_3 酸雾,会被雨水洗出形成酸雨。酸雨能带来鱼群量下降、农作物减产甚至毁坏森林。

(5) 微粒

微粒的尺寸和化学性质的范围是很广的,有直径为 5nm 的煤烟颗粒和 500~1000nm 的 H_2SO_4 酸雾和液滴。在燃煤中产生的叫做飞灰的颗粒,其直径能大到 500000nm 且是各种金属氧化物及非金属氧化物,诸如 Fe_2O_3 、 TiO_2 及 P_4O_{10} 。

微粒的来源也是各式各样的。譬如说,既有初级微粒,也有气体转化的次级微粒;既有天然的,也有人类活动产生的;既有固体,也有液滴;既有与火有关的燃烧产物、焚化(如垃圾焚化)、火山灰、森林火灾等形成的微粒,也有与海水涌浪及飞沫有关的海盐,还有与风化有关的土壤尘埃等等。

微粒对肺的的长期刺激可能是肺气肿发病率增长的重要因素,与粉尘经常接触会产生职业病(如矽肺等),值得注意的是某些含重金属的微粒会引起长期的毒性影响。此外,每年因灰尘沉积使清洁费用上升,使金属腐蚀加速。

此外,一些其它物质的存在也会对大气的状况产生影响。例如,大气中某些痕量气体含量增加而引起地球平均气温上升的现象称为温室效应。这类气体主要包括 CO_2 、 CH_4 、 O_3 、 N_2O 、 CFCl_3 、 CF_2Cl_2 等,其中 CO_2 的温室效应最明显。这是因为 CO_2 对来自太阳的短波辐射具有高度的透过性,而对地面反射出来的长波辐射具有高度的吸收性能,使其中只有很少一部分散失到宇宙空间。由于 CO_2 在大气层中含量的增加,使地面反射的红外辐射大量截留在大气层中,导致大气层温度升高,气温变暖,形成“温室效应”。温室效应带来的危害主要是气温升高,会使极地和高山上的冰川融化,导致海平面上升;而且会对气候、生态环境、人类健康等多方面带来影响。

净化空气的根本方法是尽量减少污染物。化石燃料的燃烧产生大量的污染物，而汽车又能排放 CO 烃类及 NO 三种污染物，所以首先要从此入手以求得到逐步解决。具体的防治方法主要有以下几点：

(a) 以立法形式规定空气的质量标准，并严格执行。但一切标准都是随着国家的科学水平和经济力量的发展而变化的，也应及时修订，保证同步发展。

(b) 尽量使用无污染 如太阳能 及少污染 如电及煤气 的能源 少用煤和燃料油 使用低硫或脱硫的燃料；使用无铅汽油，等等。

(c) 改进汽车设计使燃料燃烧趋近完全；设法减少汽车废气中的有害成分（如使用催化转化器）

(d) 改进排烟除尘的方法 使微粒在进入大气前被捕获 并设法综合利用 改进焚烧废物的方法，禁止就地焚烧。

(e) 把那些烟害最严重的单位放在居民区的下风地带。

(f) 推行绿化。林带可以防止风沙；树木也能吸收一些有害气体及粉尘；有些植物还可作为某些有害气体浓度的探针。

表 2-4 大气中微粒的来源（世界范围汇总）

来 源		天然的(10^6 吨/年)	人为的(10^6 吨/年)
初级质点产生	燃煤的飞灰	—	36
	钢铁工业排放	—	9
	非一化石燃料(木材、磨坊废物)	—	8
	石油燃烧	—	2
	焚化	—	4
	农业排放	—	10
	水泥制造	—	7
	杂项	—	16
	海盐	1000	—
	土壤尘埃	200	—
	火山灰	4	—
	森林火灾	3	—
	小计	1207	92
气体到微粒的转化	从 H_2S 到硫酸盐	204	—
	从 SO_2 到硫酸盐	—	147
	从 NO_x 到硝酸盐	432	30
	从 NH_3 到铵盐	269	—
	从烃产生的有机气溶胶,等等	200	27
	小计	1105	204
总 计		2312	296

§ 2-4 物质的几种聚集状态

1 混乱度与聚集状态,气、液、固体

物质常见的聚集状态有气态、液态、固态三种。气态物质的特性已如前述。液态物质因分子间的距离较小，引力较大，分子运动不如气态自由，可以流动而没有固定的形状，但有确定的体积，一定的表面张力和熔、沸点。固态物质又可分为晶体与非晶体两类。晶体的主要特征是

有固定的几何外形和熔点（如 NaCl 为立方体 熔点 1074K）并具有各向异性 即在不同方向上有不同的性质（力、热、光、电等），因晶体内部质点（分子、原子、离子等）的排列有一定的规律，在不同方向上的物理性质不同，称为各向异性，例如石墨为层状结构，可以从层间结合力较弱处解理，层向的导电性比竖向的约高出四个数量级。非晶态固体如玻璃、橡胶、塑料等是各向同性的，在受热时没有固定的熔点，只有逐渐软化直至流动，可以认为是粘滞性很大的过冷液体。

物质的宏观性质是微观质点性质的统计表现。比较气体、液体、晶态固体的压缩性、流动性及各向是否同等宏观性质，结合各种测定内部微观结构的方法，发现按气、液、晶态的顺序 质点间的距离减小 引力增大 内部排列的有序性增大 而混乱度 即无序性 则按此顺序减小。以混乱度说，液体居于中间状态，其中有些区域分子的排列有某些规律性（如接近于完美的密堆积），但没有长程的有序排列，并有空穴，分子间的平均距离比固体大，分子间引力比固体小。常温下固体难流动、难变形是因为大量质点需要同时移动受到了强大的原子（或离子）间引力的反抗。液体因有许多空穴，变形时只有少数分子同时移动，受到的阻力较小。其机理是一个分子移入附近的空穴，所空出的位置可依次被另一个分子所填充，这样连续动作就不会严重扰乱液体的结构。液体互相混溶的机理也是由于分子的热运动使空穴出现、消失和变形而达到的。

混乱度与热力学上的重要概念“熵”密切相关。

2 液 晶

某种有机物晶体当加热到某一温度时，就熔融成液晶状态，即既像液体可以流动，又像晶体具有各向异性的性质，如再继续加热就变成各向同性的液体。

液晶的分子间力较弱，当其形状、取向及结合状态受温度、机械应力、电场、加进某些有机蒸气等因素的扰动时，液晶的光学特性如反射、透射、双折射（以一定角度入射的光形成具有不同速度的两个波传播）、旋光性（样品对偏振光右旋或左旋的性质）、彩色特性等将会发生显著的变化，这就是液晶作为光学显示材料的基本原因。例如某些液晶在电场作用下，光的反射率或透射率发生变化，因此可用来显示具有灰度的黑白单色的图像；而某些液晶加上电场时，可对照明的白光有选择地反射或吸收，因而显示彩色图像。尤其独特的是某些液晶的彩色随温度变化而变化，故可用于测量温度——在无损探伤（如空洞、裂缝甚至杂质）、医学诊断（如体温分布、患病组织的位置等）、室温控制、报警装置（甚至个人情绪波动所引起的温度变化）等方面 均可因温度不同而有彩色（如红、绿、蓝等）变化。显示热分布的液晶应用范围极为广阔。

类似于图 2-5 表示的装置是手表及其它仪器中用液晶显示的基本构件。



图 2-5 液晶显示装置的简单断面结构

当无电流通过时，液晶池是透明的。当加有电场时，如通过偏振膜观察，则由于偏振膜的吸收光而使液晶池变成不透明或黑色。

3 真实晶体、单晶体和多晶体

(1) 真实晶体

在许多固体中，尤其是晶体中，原子的排列是有规则 and 高度有序的。然而正如理想气体并不存在一样，内部结构完全符合一定规律（如质点排列方式、质点间距离、化学组成等一定）的理想晶体也并不存在，而实际见到的真实晶体，其外形会有歪曲，内部结构会有缺陷，甚至化学组成也会改变。

外形歪曲常是由于许多小晶粒连生，而它们的晶面（晶体是由不同形状的几何面以一定角度包围成的多面体，每个面叫晶面）取向不尽相同所致。

内部缺陷的种类很多，在高于 0K 的任一温度，都可能由于热运动使某些原子（或离子）从晶格的应有的位置（结点）上发生位移，产生固有的热力学缺陷。例如一个阳离子和一个阴离子迁移至晶格表面，而在原来位置上各留下一个空位的肖脱基（Schottky 缺陷 A）以及一个阳离子或一个阴离子移入间隙位置并在原来位置上留下空位的夫伦克尔（Frenkel 缺陷 B）（如图 2-6）。

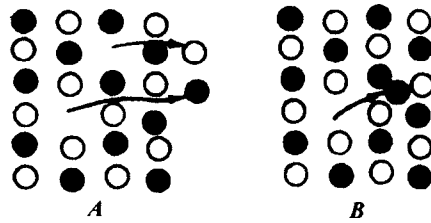


图 2-6 肖脱基缺陷 A 和夫伦克尔缺陷 B 的平面图

除了上述的固有缺陷外，还有一些特殊缺陷，如合金中原子位置的相互交换，以及某些离子晶体中的阳离子或阴离子被其它离子所取代。后者之例如 MgO 中的 Mg^{2+} 被等数的 Li^+ 和 Fe^{3+} 所取代而形成 LiFeO_2 的阳离子无序的结构（即阳离子不按应有的规律排列）。对 MgO 来说 Li^+ 和 Fe^{3+} 可看作是杂质。

最后，还应提到一大类所谓的“非化学计量化合物”，它是原子的相对数目不能以小整数比来表示的化合物，其组成在一定范围内可以变化。在易变价的过渡金属的二元物中最易出现这类化合物例如 $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ 、 $\text{Co}_{1-\delta}\text{O}$ 、 $\text{TiO}_{1+\delta}$ 等。非化学计量化合物是较普遍的现象。化学计量物 A_xB_y 中 x, y 为小整数，但严格说来，这仅仅是气态分子所必需的特征。在凝聚态（固体或液体）中，除非是气态的简单分子的聚集仍明显保持着它的本性，否则 x, y 就不再需要是小整数。事实上，晶体中的原子数在 10^{22} 数量级这样大的数目的情况下，检测到对 x, y 小整数比的偏离应该是很正常的事。例如将无色的化学计量的 NaCl 在 Na 蒸气中加热就转变为棕黄色的 $\text{Na}_{1+\delta}\text{Cl}$ 同样在 Cl_2 气中加热可产生 $\text{NaCl}_{1+\delta}$ 。Na 和 Cl 过量的程度 δ 与化学计量晶体中的离子的空位数相等，引入 Na 至 Na^+ 空位，失去一个电子至 Cl^- 空位就形成了 $\text{Na}_{1+\delta}\text{Cl}$ ，反之，引入 Cl 至 Cl^- 空位，从结构中的某些 Cl^- 移来一个电子以保持电中性就形成了 $\text{NaCl}_{1+\delta}$ 。

总之，上述的缺陷及非化学计量化合物都使真实晶体与理想晶体发生了偏离，而空位、填隙原子及杂质原子则是产生缺陷的根本原因。然而，面对缺陷的现实以及所引起的力、光、电等性能的改变，使各种无机材料的研究和应用正在蓬勃兴起。

(2) 单晶体和多晶体