

物理化学

辅导与练习

主编：方长恕
编者：李义汉 谭阳久
张春阶 于尚慈



成都科技大学出版社

内 容 简 介

本书分为九章，阐述化学热力学、化学动力学、电化学、胶体、结构化学的有关内容。每章有提要、教学要求、复习内容、例题及思考练习题和解答，可供读者复习和练习。

本书内容丰富，实用性强，可作为中学教师进修和准备《专业合格证书》考试时的主要参考书，也可作为大专院校从事物理化学教学的教师和学生的参考书。

物理化学辅导与练习

方长恕 谭阳久 李义汉 于尚慈 张春阶

出版：成都科技大学出版社

发行：四川省新华书店

印刷：中国科学院成都分院印刷厂

开本 787×1092 1/32 印张：10.4375

1987年9月第1版 1987年9月第1次印刷

印数：1—10000 字数：225千字

ISBN7—5616—0023—2/G·9

统一书号7475·17 定价：2.75元

54.2055
FCS

前 言

为帮助中学教师进修物理化学和准备《专业合格证书》考试，我们编写了这本《物理化学辅导与练习》。

本书是根据国家教委师范司颁布的中学教师《专业合格证书》文化专业知识考试《物理化学教学大纲》的内容和要求而编写的。全书分为九章，分别阐述热力学第一定律、第二定律、溶液、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学、胶体、原子结构和分子结构的有关知识。

为了便于读者复习和练习，每一章均有提要、教学要求、复习内容、思考练习题和解答，供读者参考。

本书第一至四章由方长恕同志（四川教育学院）编写，第五章由李义汉同志（武汉教育学院）编写，第六、七章由谭阳久同志（湖南教育学院，下同）编写，第八章由于尚慈同志编写，第九章由张春阶同志编写。全书由方长恕同志担任主编。

本书承成都科技大学贾文或，沈守瑶副教授审阅，编者在此深致谢意。

限于编者水平，谬误在所难免，敬请批评指正。

编者

目 录

前言

第一章 热力学第一定律	(1)
一、热力学的一些基本概念	(1)
二、热力学第一定律	(8)
三、焓	(15)
四、热容	(18)
五、热力学第一定律对理想气体的应用	(23)
六、热化学	(28)
思考练习题和解答	(41)
第二章 热力学第二定律	(52)
一、自发过程、热力学第二定律	(52)
二、吉布斯自由能 (G)	(62)
三、热力学函数间的关系	(69)
四、化学势	(71)
思考练习题和解答	(75)
第三章 溶液和相平衡基本知识	(85)
一、溶液	(85)
二、相平衡简介	(93)
思考练习题和解答	(109)
第四章 化学平衡	(119)

一、化学反应的方向和限度·····	(119)
二、一些因素对化学平衡的影响·····	(127)
思考练习题和解答·····	(131)
第五章 电化学 ·····	(153)
一、电解质溶液·····	(153)
二、原电池·····	(170)
三、不可逆电极过程·····	(186)
练习题和答案·····	(196)
第六章 化学动力学 ·····	(209)
一、概述·····	(210)
二、速度方程的积分形式·····	(213)
三、反应速度和温度的关系·····	(220)
四、化学反应速度理论·····	(223)
五、几种复杂反应·····	(230)
六、光化反应·····	(236)
七、催化作用·····	(237)
练习题和答案·····	(239)
第七章 胶体简介 ·····	(244)
一、概述·····	(245)
二、胶体的性质·····	(246)
三、胶体的稳定性·····	(250)
四、大分子溶液·····	(250)
练习题和答案·····	(252)
第八章 原子的电子层结构 ·····	(254)
一、波函数与定态薛定谔方程·····	(254)
二、氢原子和类氢离子定态薛定谔方程·····	(259)

三、多电子原子的电子层结构·····	(266)
四、原子的电子层结构和元素周期系·····	(268)
练习题和答案·····	(272)
第九章 化学键 ·····	(274)
一、价电子对互斥理论和价键理论·····	(275)
二、 H_2 成键理论·····	(280)
三、分子轨道理论与双原子分子的结构·····	(285)
四、HMO法和共轭分子的结构·····	(295)
五、分子的对称性·····	(299)
六、晶体场理论·····	(304)
七、晶体结构·····	(313)
练习题和答案·····	(324)

第一章 热力学第一定律

本章提要

本章首先介绍化学热力学的基础知识和一些基本概念，着重建立状态函数的概念，从内能、热和功引出热力学第一定律，进一步通过对焓和热容的讨论，阐述热力学第一定律在理想气体和化学反应中的应用。

教学要求

1. 理解体系和环境、热力学平衡状态和状态函数、热和功、过程和途径、强度量和广度量等基本概念。
2. 能用热力学第一定律计算理想气体在等温、等压、绝热等过程中的 ΔU 、 ΔH 、 Q 和 W 。
3. 能用盖斯定律和基尔霍夫定律对反应热进行定量计算。

一、热力学的一些基本概念

1. 化学热力学的内容、方法和局限性简介

化学热力学，是研究化学反应中的能量转化规律，化学反应的方向和限度，以及外界条件对化学反应方向和限度的影响等的一门科学。化学热力学的主要内容是利用热力学第一定律来计算变化中的热效应，利用热力学第二定律来判断过程进行的方向和限度，利用热力学第三定律来解决物质的绝对熵及化学平衡的有关问题。

化学热力学的研究方法是宏观方法，它研究由大量粒子所组成的宏观体系。通过观察和实验，考察物质在变化过程前后即始态和终态的某些热力学状态函数的改变值，据此来确定体系与环境间的能量交换，判定过程自发进行的方向和限度。热力学的方法具有高度的可靠性和普遍适用性，这是热力学的优点。

由于热力学不考虑物质内部的微观结构，也不考虑过程进行的快慢（速度）和过程的机理，故难以对客观规律进行更深入、更本质的认识和探讨，这是化学热力学的局限性。

2. 几个基本概念

（1）体系和环境

热力学的所谓体系或系统，是指人们研究的任何一部分真实世界。根据人们的需要，把要研究的那一部分物质及空间与其余的物质及空间分开，被我们划分出来作为研究对象的这一部分，就叫做体系或系统。而环境，是体系之外且与体系密切相关的物质及其所在的空间。

体系与环境之间，有着密切的联系。联系的特征是存在着物质和能量的交换，根据交换情况的不同，通常把体系分为三类：

①孤立体系：体系与环境之间，既没有物质交换，又没有能量交换，这样的体系称为孤立体系；

②封闭体系：体系与环境之间，只有能量交换，而没有物质交换，这样的体系称为封闭体系；

③敞开体系：体系与环境之间，既有物质交换，又有能量交换，这样的体系称为敞开体系。

现举一例说明三者关系。例如一个密闭的温水瓶胆，若

将瓶胆之内的部分作为体系，则瓶胆以外的周围部分就是环境。当拔开瓶塞时，既有水汽从瓶胆里逸出（物质交换），又有热量从瓶胆中损失（能量交换），此种拔开瓶塞的体系为敞开体系；而当塞紧瓶塞时，假设此时完全密闭绝热，体系与环境之间，既无水汽交换，也无热量交换，此种体系称为孤立体系；当塞紧瓶塞，而瓶胆（双层）的外层被打破时，尽管瓶胆内的水汽不能逸出，但瓶胆不能保温了，此时体系与环境之间，没有物质（水汽）交换，只有能量（热量）交换，故此种体系为封闭体系。

将体系分为孤立体系、封闭体系和敞开体系，是为了理论研究的需要而作的一种设想，真正的孤立体系实际上是不存在的，因为事物总是相互联系，不能完全隔绝，例如目前还没有一种材料可以消除重力的影响，所以实际可能存在的是近似孤立体系。在没有特别指明的情况下，化学热力学研究的通常是封闭体系，且忽略了重力的作用。

（2）状态和状态性质

在科学技术领域中，状态是指体系所处的状况，体系的状态用一组物理量来描述。在化学热力学中，常用体系的宏观性质如温度、压力等来描述体系的状态，当这些宏观性质具有一定的数值时，就认为体系处于一定的状态。如果体系的宏观性质发生了改变，则体系的状态也随之发生改变。故可以说，热力学体系的状态，就是体系的一切宏观性质的综合表现，而描述体系状态的宏观物理量，则叫做状态性质。

状态性质按其与物质的量的关系又分为两类：

①广度性质（容量性质或广度量）：其数值大小与体系中所含物质的量成正比。例如，质量是广度性质，因为体系

量的大小与体系中所含物质的量成正比。其它如体积、内能、熵、焓、吉布斯自由能、亥姆霍兹自由能等，都是广度性质。广度性质的共同特点是具有加和性。如体系的总体积等于体系内各个部分的体积之和。

②强度性质(又叫强度量)：其数值大小与体系中所含物质的量无关。强度性质的共同特点是不具有加和性。例如，两杯 25°C 的水混成一杯水，仍旧是 25°C ，而不是 50°C ，所以温度是强度性质。同理，压力、密度、浓度、粘度等，也是强度性质。

某种广度性质除以质量或物质的量之后，就成为强度性质。例如，体积是广度性质，将它除以物质的量而得到摩尔体积 $V_m = V/n$ ，摩尔体积则是强度性质，因为，尽管体积这个广度量与体系中所含物质的量成正比，且有加和性，但摩尔体积却不随体系中所含物质的量的变化而变化，因而摩尔体积是强度性质。

(3) 过程和途径

当体系从一个状态变到另一个状态时，随着时间的推移需要经历一个变化，我们把热力学体系的状态所发生的任何变化都叫热力学过程，简称过程。例如，液体蒸发、固体升华、气体冷凝、物质加热、化学变化等，都是热力学过程。

按照化学组成和聚集态发生变化的不同，过程可分为：

①单纯状态性质变化过程：只有温度、压力、体积等状态性质发生变化，而体系的化学组成和聚集态不发生改变；

②相变过程：化学组成不变，而聚集态发生变化。例如，固体溶解成为液体、液体蒸发成为气体等，就是相变过程；

③化学变化过程：体系的化学组成发生了变化。

按照过程发生时条件和情况的不同，又将过程分为：

①等温过程：体系的始态温度、终态温度与环境温度均相等，且环境温度始终不变的热力学过程，也叫恒温过程。即：

$$T_{\text{始}} = T_{\text{终}} = T_{\text{环}} = \text{常数} \quad (1-1)$$

例如，气体的等温膨胀、等温下的化学反应、相变过程等，都是等温过程；

②等压过程：体系的始态压力、终态压力与环境压力均相等，且环境压力不变的热力学过程。即：

$$P_{\text{始}} = P_{\text{终}} = P_{\text{环}} = \text{常数} \quad (1-2)$$

例如，气体的等压压缩或膨胀是等压过程。在敞口容器中正常大气压下进行的过程，一般可视为等压过程；

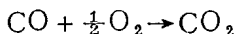
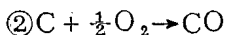
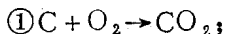
③等容过程：体系的体积始终保持不变的热力学过程，也叫恒容过程。例如，在密闭容器中发生的化学反应就是等容过程。没有气相存在的液相和固相反应，可视为等容过程，因为它们在过程前后的体积变化很小；

④绝热过程：体系与环境之间没有热量传递的过程。例如，在绝热容器中发生的反应就是绝热过程，当过程进行非常快（如某些化学反应），来不及与环境交换热量时的过程，也可视为绝热过程；

⑤循环过程：体系从某一状态出发，经过系列变化后，又回复原来状态的过程。循环过程的始态与终态相同，经过循环过程后，体系所有状态函数的增量均为零。

完成一个热力学过程所经历的具体步骤，称为途径。一个体系从始态变到终态，可以经过不同的途径来实现，例如，碳在氧中燃烧生成二氧化碳，可以通过二个途径来实

现:



同一过程有两种不同的途径。

(4) 热力学平衡态

在一定的外界条件下, 如果体系中所有状态性质都不随时间而变化, 这时体系的状态就称为热力学平衡态。当一个体系处于热力学平衡态时, 必须满足四个条件:

①热平衡: 体系内部各处的温度相等, 体系与环境间的温度亦相等, 且温度不随时间变化;

②力平衡 (机械平衡): 体系内部各处的压力相等, 且体系压力等于环境压力, 不随时间而变化 (当体系与环境之间有刚性壁隔开时, 可以不考虑环境压力);

③相平衡: 各相的组成和物质数量不随时间而变化, 相与相间没有宏观的物质迁移;

④化学平衡: 化学反应体系的组成不随时间而变化。

以上四个平衡条件如果有一个达不到, 则不能称此体系为热力学平衡态。

化学热力学所讨论的体系状态, 一般是热力学平衡态。

3. 状态函数及其全微分性质

在前面“状态和状态性质”一节中已谈到, 体系的状态可以用状态性质, 如温度、压力等来描述。当状态性质一定时, 体系的状态就确定, 当状态性质发生改变时, 则体系的状态随之改变, 可见状态性质与体系状态之间, 存在着单值对应关系, 所以, 状态性质又叫做状态函数。

状态性质、宏观性质、状态函数，热力学函数都是同一概念的不同名称。

状态函数具有以下特征：

状态函数只与体系的状态有关，而与变化的途径无关。当体系有一个确定的状态时，状态函数就有一个确定的值，当体系的状态发生变化时，状态函数也要随之发生变化，其变化值只决定于体系的始态和终态，与过程的途径无关。状态函数是单值、连续、可微函数，在数学上，它的微小变化为一全微分。

若 $z = f(x, y)$ 的各偏导数都存在，且连续，则 Z 的全微分 dz 可写为：

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (1-3)$$

式中 $\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx$ 表示当 y 值不变时， x 值改变 dx 时所

引起 z 值的改变；而 $\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$ 则表示当 x 值不变时， y 值

改变 dy 时引起 z 值的改变。

状态函数的二阶偏导数与求导的先后次序无关，即

$$\left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right]_y \quad (1-4)$$

状态函数 z 的积分与经过的途径无关，即

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = z_2 - z_1 = \Delta z \quad (1-4')$$

循环过程的环积分为零

$$\oint dz = 0 \quad (1-4'')$$

状态函数及其全微分，是化学热力学的重要数学特点，也是热力学计算的一个重要方法。

二、热力学第一定律

1. 内能 (U)

内能，是指储藏于体系内部的能量，是体系内部各种形式的能量的总和。它包括：体系内部各种质点运动的动能，如分子的平动能和转动能、分子中原子的振动能、电子运动的动能等；体系内部质点之间相互作用的位能，如分子之间相互吸引或排斥的能量，原子之间的化学键能，原子核能等。

注意，体系的内能和体系的能量，是两个有区别的概念。体系的能量是指整个体系所具有的能量，它包括整个体系运动的动能、体系处在外力场（如电磁场、引力场等）中的位能，以及体系内部具有的能量（即内能）。可见，体系的内能只属于体系的能量的一部分。

内能是体系自身的属性，所以内能是状态函数，用符号 U 来表示。

内能是广度量（广度性质），具有加和性，即体系的内能等于它的各部分的内能之和。

体系内能的绝对值目前尚无法测定，因为人类对物质内部结构和能量的认识尚未完全弄清楚。但并不妨碍人们对于

内能的研究和应用。化学热力学主要研究内能的变化值（或内能增量），用 ΔU 表示。

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (1-5)$$

即：内部变化值 ΔU 等于体系终态内能（ U_2 ）与始态内能（ U_1 ）之差。

2. 热和功

任何物质体系都具有内能，当体系状态发生变化时，内能的值可能发生改变。体系内能的变化，必须依靠体系与环境之间的能量传递来实现，能量传递有两种方式，一种是“热”，一种是“功”。

体系与环境之间由于温度差而造成的能量传递，叫热量，简称热，用符号 Q 表示。

体系与环境之间除了热以外其它形式的能量传递统称为功。用符号 W 表示。

从热和功的定义可知，热和功总是和体系进行的过程相联系的，它们都不是状态函数，是过程量。因此，不能说某一体系含有多少热或多少功，如说：“一克纯水在 0°C 时含有4焦耳热量。”这种说法是不妥当的，这是因为热量与过程相关联，热和功都只有在体系状态发生变化的过程中才表现出来，没有过程就没有热和功，体系和环境间的能量传递过程一旦结束，热和功都转化为体系的内能了，因此不能说某一状态含有多少热或多少功。

热和功的正负号，按照我国的习惯，规定：体系从环境吸热，热量为正值，即 $Q > 0$ ；体系向环境放热，热量为负值，即 $Q < 0$ ；体系对环境做功，功为正值，即 $W > 0$ ；环境对体系做功，功为负值，即 $W < 0$ 。

注意：热和功的讨论，只对封闭体系才有意义。孤立体系没有能量和物质的交换，自然没有热和功的交换。对于敞开体系，除了有热和功的交换外，还有物质的传递，功和热的含义就不清楚了。

3. 热力学第一定律的数学表达式——内能、功、热三者的定量关系

十九世纪中叶，迈尔 (J. R. Mayer) 等人在大量实验工作的基础上，归纳总结出能量守恒与转化定律，指出：自然界的一切物质都具有能量，在任何过程中，能量既不能创造，也不能消灭，只能从一种形式转变为另一种形式，不同形式的能量在互相转化时永远数量相当。

热力学第一定律，是能量守恒与转化定律在热力学领域中的应用，研究热力学过程中各种能量间的转换规律。热力学第一定律用于化学热力学中，主要用来解决化学反应和相变过程中的热效应及有关计算等问题。

热力学第一定律的数学表达式为

$$\Delta U = Q - W \quad (1-6)$$

上式可用文字表述为：当体系的状态发生变化时，体系内能的变化值（或内能增量） ΔU 等于体系吸收的热量 Q 减去体系对外所做的功 W 。

如果体系只发生无限小量的变化，其内能变化值用微分 dU 表示，则上式可写为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-7)$$

式中热 Q 和功 W 的微小量用符号“ δ ”，而不用符号“ d ”来表示，是因为它们不是状态函数。

热力学第一定律的数学表达式，是根据能量守恒与转化

定律得出的。它表示了内能、功和热三者的关系，有利于理论计算。

热力学第一定律的数学表达式，主要用于封闭体系。对于孤立体系，由于体系与环境之间没有能量传递，故 $Q=0$ ， $W=0$ ，因此 $\Delta U=0$ ，即孤立体系的内能变化值为零，孤立体系的内能不变。 $\Delta U=Q-W$ 不适用于开放体系。

对于封闭体系的绝热过程， $Q=0$ ，因此

$$\Delta U = -W \quad (1-8)$$

对于封闭体系的无功过程， $W=0$ ，因此

$$\Delta U = Q \quad (1-9)$$

对于封闭体系只作体积功的等容过程，体积没有变化，体积功 $W=0$ ，故

$$\Delta U = Q_v \quad (1-10)$$

Q_v 称为恒容热或等容热，是体系进行一个恒容且无非体积功的过程中与环境交换的热。

4. 体积功 功和过程 最大功

前面已谈过，功是体系与环境之间除了热以外的其它形式的能量传递。

热力学中把功分为两大类：

(1) 体积功（膨胀功）：体系发生体积变化时，引起体系与环境之间交换的功。当体积发生变化时体系要反抗外压做功，故体积功为

$$\delta W = P_{\text{外}} dV \quad (1-11)$$

对于整个有限过程，体积功为

$$W = \sum P_{\text{外}} dV \quad (1-12)$$

如果 $p_{\text{外}}$ 随体积连续变化，则体积功为