

中学教师《业专合格证书》文化专业知识考试

化学复习提要

物 理 化 学

(豫陕甘宁青新六省区协编)

河南教育编辑部

物理化学复习提要

编 者 河南教育学院
出 版 河南教育编辑部
印 刷 郑州人民印刷厂
期刊证号 豫刊证字第41号
定 价 1.44元

前 言

在中学教师《专业合格证书》各考试科目的全国统编教材尚未出版发行之以前，为了满足中学教师参加《专业合格证书》文化专业知识考试前自学的需要，经河南、陕西、甘肃、宁夏、青海、新疆六省、区第一次协作会议商定，除根据考试大纲要求，临时指定主要参考书供教师学习外，考虑到有的学科参考书种类繁多，规范不一，有的也满足不了需要，有必要组织编写各考试科目“复习提要”，供教师复习参考。

“复习提要”以国家教委颁布的中学教师《专业合格证书》各科教学大纲为依据，既重视了文化专业知识的科学性、系统性，又密切结合中学教学和教师的实际，力求简明扼要，重点、难点突出，便于教师自学。

本书由河南省教育学院组织编写，参加编写的有吕灵翠、武振国、翟金库、王瑞林、林钰等同志。由于时间仓促，难免有缺点和错误，请批评指正。

一九八七年元月

概 述

物理化学是物理学和化学相互渗透的一门边缘科学。它是从物质的物理现象和化学现象间的联系入手来探求化学变化基本规律的科学。其基本内容由以下三大部分组成：第一部分是化学热力学，它主要研究化学变化的方向、限度及能量变化关系。第二部分是化学动力学，它主要研究化学反应速度和机理（反应历程）问题。第三部分是结构化学，它主要研究物质性质与其结构之间的关系。

物理化学的研究方法除具有一般科学研究方法的共同之处外，还具有其特殊的方法：可区分为热力学方法、统计力学方法及量子力学方法。本书除个别章节（第八、九章）外，一般皆采用热力学方法。

热力学方法的特点和局限性如下：

热力学方法是以大量质点所构成的宏观体系作为研究的对象，以两大经验定律为基础，经过严密的逻辑推理而建立了一些热力学函数，用以解决化学反应的方向、限度和能量转化关系。热力学在处理问题时采取的是宏观办法，不需要知道体系内部的微粒结构，也不需要知道其变化的细节，而只需要知道其起始和终末状态，就可通过宏观性质的变化来推知体系内部性质的变化了。

热力学在化学中的应用就形成了化学热力学。化学热力学主要研究以下两个问题：

（1）化学反应过程中能量转化的衡算。例如某种物质燃烧时放出多少热量，燃烧所能达到的最高温度是多少？在

化工生产中，每生产一定数量的产物，可移走多少热量，或者需供给多少热量才能控制反应器的温度。所有这些都涉及能量衡算问题。

(2) 判断化学反应进行的方向和限度。例如在某一特定条件下，能否由某种原料制造某种产品？若不能，那末在什么条件下能进行？这些就是反应的方向问题；若能进行，其最大产量是多少？在什么条件下，产率最大？这些都是反应的限度问题。

虽然热力学可以用来解决上述许多问题，但它本身还存在着一一定的局限性：

(1) 由于热力学研究的是宏观体系性质间的关系，所以热力学只能表明由大量微粒组成的体系所表现出来的整体行为，而不能说明每个微粒的单独行为，也就是说热力学无法解决物质的结构及反应机理等问题。

(2) 由于热力学研究从不涉及时间，也就是说热力学不能给出反应的速度或完成反应所需的时间，所以热力学只能指出化学反应向某方向进行的可能性，而不能解答能否变为现实的问题。

目 录

概 述	(1)
第一章 热力学第一定律	(1)
§ 1—1 几个基本概念	(1)
§ 1—2 热、功和内能	(4)
§ 1—3 热力学第一定律	(9)
§ 1—4 焓、恒压热和恒容热	(10)
§ 1—5 热容、等容热和等压热	(11)
§ 1—6 相变热	(15)
§ 1—7 化学反应热	(16)
第二章 热力学第二定律	(31)
§ 2—1 热力学第二定律的表述及 熵增加原理	(31)
§ 2—2 热温商和熵函数	(33)
§ 2—3 熵变的计算和熵判据的应用	(35)
§ 2—4 热力学第三定律和规定熵	(43)
§ 2—5 自由能	(46)
§ 2—6 ΔG 的计算和应用	(50)
§ 2—7 热力学函数间的基本关系式	(56)
§ 2—8 偏摩尔量和化学势	(60)

第三章 溶液和相平衡	(69)
§ 3—1 溶液.....	(69)
§ 3—2 相平衡.....	(75)
第四章 化学平衡	(90)
§ 4—1 化学反应的方向和限度.....	(90)
§ 4—2 反应的标准吉布斯自由能 $\Delta G^\ominus$...	(97)
§ 4—3 温度对平衡常数的影响.....	(100)
§ 4—4 其它因素对平衡的影响.....	(104)
第五章 电化学	(108)
§ 5—1 电解质溶液.....	(108)
§ 5—2 可逆电池.....	(116)
§ 5—3 不可逆电极过程.....	(130)
第六章 化学动力学	(140)
§ 6—1 概述.....	(140)
§ 6—2 反应速度和浓度的关系.....	(143)
§ 6—3 反应速度与温度的关系.....	(149)
§ 6—4 化学反应速度理论.....	(154)
§ 6—5 几种复杂反应.....	(155)
§ 6—6 光化反应.....	(160)
§ 6—7 催化作用.....	(161)
第七章 胶体简介	(172)
§ 7—1 概述.....	(172)
§ 7—2 胶体的性质.....	(174)
§ 7—3 胶体的稳定性.....	(179)
§ 7—4 大分子溶液.....	(180)
第八章 原子的电子层结构	(185)

§ 8—1	定态薛定谔方程·····	(185)
§ 8—2	氢原子和类氢离子的 定态薛定谔方程·····	(191)
§ 8—3	多电子原子的电子层结构·····	(201)
§ 8—4	原子的电子层结构和元素周期系··	(205)
第九章	化学键 ·····	(211)
§ 9—1	价层电子对互斥理论和价键理论··	(211)
§ 9—2	H_2^+ 的成键理论·····	(217)
§ 9—3	分子轨道理论和分子的电子结构··	(227)
§ 9—4	简单HMO法和共轭分子的结构··	(239)
§ 9—5	分子的对称性·····	(243)
§ 9—6	晶体场理论·····	(246)
§ 9—7	晶体结构·····	(253)

第一章 热力学第一定律

§ 1 — 1 几个基本概念

一、体系与环境

将一部分物体从其它部分中划分出来作为我们研究的对象，这一部分物体称为“体系”或“物系”。简言之，被研究的对象称为“体系”。体系以外与体系有相互影响的部分称为环境。

根据体系与环境间的关系，可将体系分为以下三种：

(1) 敞开体系：体系与环境间既有物质交换又有能量交换。

(2) 封闭体系：体系与环境间只有能量交换没有物质交换。

(3) 孤立体系：体系与环境间既无物质交换又无能量交换。

二、状态和状态函数

体系的状态是体系的一切物理性质和化学性质的综合表现。体系的状态通常用体系的宏观性质（如温度、压力、体积等）来描述。当体系的状态一定时，体系的一切宏观性质就具有确定的数值；体系的状态变化时，其宏观性质也就随之而变，且改变的数值只取决于体系的始态和终态。与变化

时体系所经历的途径无关。在热力学中，将这些由体系状态所决定的性质称为状态性质或状态函数。

状态函数的特征如下：

(1) 状态函数的数值只由体系现在所处的状态决定，而与其过去的经历无关。

(2) 状态函数的改变量只与始、终状态有关，而与变化途径无关。

(3) 状态函数具有全微分性质，其微小改变量可以用全微分符号“ d ”表示。

(4) 状态函数的循环积分为零。

由于体系的各性质之间是相互关联的，所以要确定一个体系的状态，并不需要将所有的性质的数值都确定，而只需要知道其中几个性质的数值，其余的性质也就相应地确定了，因而体系的状态也就确定了。根据经验并由热力学理论可以证明，对于一定量单相纯物质的封闭体系，只要有两个强度性质就可确定体系的状态；对于多组分体系，则需两个强度量外，还必须指出各组分的量才能确定体系的状态。

体系的性质又分为两大类：

(1) 广度性质：这些性质的数值与体系中物质的数量成正比，即具有加和性。例如，体系的质量、体积、热容量等都是容量性质或称广度性质。其值分别等于组成该体系的各部分的质量、体积、热容量等之加和。

(2) 强度性质：这些性质的数值与体系中物质的数量无关，即不具有加和性，整个体系的某强度性质的数值与体系各部分该强度性质的数值相同。例如体系的温度、压强、密度等都是体系的强度性质。

三、过程和途径

体系状态发生的任何变化称为过程。例如水的蒸发、升温及一切化学反应等都是不同的过程。根据过程发生时的条件不同，通常将过程分为以下几种：

(1) 等温过程：体系的始态温度与终态温度相同，并等于环境温度的过程。

(2) 等压过程：体系的始态压力等于终态压力，并等于环境压力的过程。

(3) 等容过程：体系的容积不发生变化的过程。

(4) 绝热过程：体系与环境间不存在热量传递的过程。

(5) 循环过程：体系由某一状态出发，经过一系列变化又回到原来状态的过程。

完成某一过程的具体步骤称为途径。

四、热力学平衡态

我们所谈的体系状态，都是指热力学平衡态。设物系在一定环境条件下，若体系的诸热力学性质不随时间而改变，此后，即使切断体系与环境之间热与质量的传递，物系的宏观性质仍不改变，就说此体系就处于热力学平衡态。热力学平衡态实际上必同时包括下列几个平衡。

(1) 热平衡：体系内部各部分的温度相等。若切断环境的影响，体系与环境的温度亦要相等。

(2) 机械平衡：体系内部各处的压力相等，并且与环境的压力也相等。宏观地看，体系的界面不会发生移动，但若体系与环境之间被一个刚性的器壁隔开，则可不考虑环境的压力。

(3) 相平衡：体系中各相的组成和数量不随时间而变，即体系中各相可长期共存。

(4) 化学平衡：体系中各物质之间可发生化学反应，当达到化学平衡后，体系的组成不随时间而改变。

§ 1 — 2 热、功和内能

当体系发生状态变化时，体系有两种方式与环境交换能量，一种是热，另一种是功。

一、热：体系与环境之间因存在温度差而交换的能量称为热，以 Q 表示之。并规定体系吸热时 Q 为正值，体系放热时 Q 为负值。其单位是“焦耳”，以符号“ J ”表示。

值得注意的是：

(1) 只有体系与环境间因温差而交换的能量才是热，体系内部各部分间因温差而交换的能量不是热。例如，在杜瓦瓶中放两个不同温度的金属块，若把两个金属块都看成体系，则其 $Q = 0$ ，而若将金属块中的一个看成体系，另一个看成环境，则有热交换。

(2) 有无热交换不能以体系本身始、终态间是否有温度变化而定。例如，将 NH_4NO_3 放入水中，温度就下降，若此过程是在杜瓦瓶中进行的，则当把 NH_4NO_3 和水都看成体系时，其 $Q = 0$ 。

(3) 热分显热和潜热两种。显热是体系与环境间因存在温差而交换的能量；潜热是体系发生相变时与环境交换的能量。如水在 100°C 、 1atm 下变为同温、同压下水蒸气时需吸收热，此热称潜热。显然，体系与环境间交换的潜热并不

伴有温差。

(4) 热不是体系的性质。

二、功：体系与环境间除了以热的形式交换的能量以外，其它各种形式交换的能量称为功，以 W 表示，并且规定体系对环境做功时 W 为正值，环境对体系做功时， W 为负值。

功有多种，在物理化学中常遇到的有体积功、电功和表面功。除体积功外，其它功皆称非体积功，用 W' 表示之。所谓体积功是体系发生体积变化时作的功，它又分为膨胀功和压缩功。体积功通常用 W_v 表示，其计算通式是：

对无限小过程： $\delta W_v = P_{\text{外}} dV$

对有限变化过程： $W_v = \sum P_{\text{外}} dV$

若为恒外压过程： $W_v = P_{\text{外}} \Delta V$

若为恒压过程： $W_v = P \Delta V$

若为无限小可逆或等压过程： $\delta W_v = P dV$

若为等容过程： $W_v = 0$

若为等温可逆过程，对理想气体，则

$$W_v = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ 此式是计算理想气体在等温可逆}$$

过程中作的体积功的基本关系式。

1. 可逆过程

在热力学中有一种极其重要的过程，称为可逆过程。所谓可逆过程是凡能循原过程的逆过程使体系和环境同时复原，则原来的过程称为可逆过程。反之，用任何方法都不能使体系和环境完全复原，则原过程称为不可逆过程。

可逆过程具有以下特点：

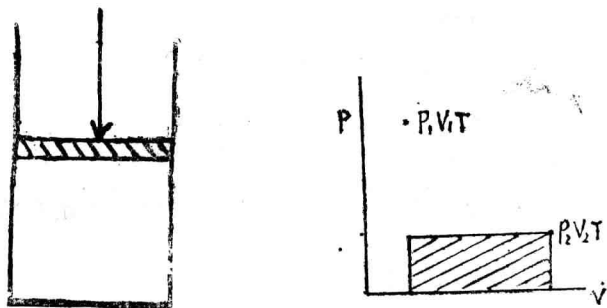
(1) 可逆过程是以无限小的变化进行的，整个过程是由一连串非常接近平衡的状态所构成的，整个过程进行速度无限慢。

(2) 将可逆过程倒转，使其反向进行，则体系和环境都沿着原途径反向进行而恢复到其各自的原始状态，在体系和环境均不留下任何痕迹。

(3) 在等温可逆膨胀过程中，体系对环境作最大功；在等温可逆压缩过程中，环境对体系作最小功。

2. 理想气体在等温过程中的膨胀功和压缩功

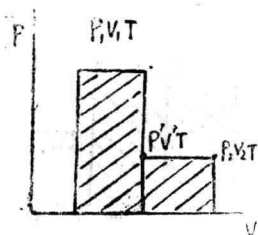
设在下图所示的气缸中装有 1 mol 理想气体，让它由 P_1, V_1, T 的始态等温膨胀到 P_2, V_2, T 的终态，可经下列不同途径进行：



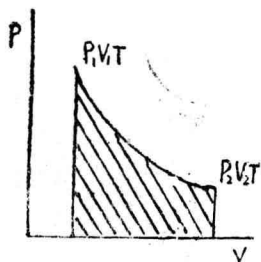
图(1-1)

(1) 向真空膨胀（又称自由膨胀）：由体积功的通式知，其 $W_v = P_{\text{外}} \cdot \Delta V = 0$ 。

(2) 一次膨胀到终态，则 W 为， $W_v = P_{\text{终}} \cdot (V_2 - V_1)$ ，如图(1-1)阴影部分的面积所示。



图(1-2)



图(1-3)

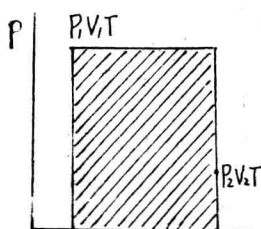
(3) 二次膨胀: 先反抗 P' 的外压膨胀到 V' , 再反抗 P_2 的外压膨胀到 V_2 , 则其 $W_v = P'(V' - V_1) + P_2(V_2 - V')$ 如图(1-2)中阴影部分的面积所示。

(4) 无限多次膨胀: 外压始终比体系的压力小无限小的量 ($dP \rightarrow 0$), 这样, 整个膨胀过程中, 体系与环境(外压)都非常接近平衡态。则其 $W_v = \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{外}} dV = \int_{V_1}^{V_2} (P - dP) dV$

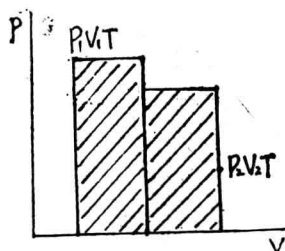
$$= \int_{V_1}^{V_2} P dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{如图(1-3)中曲线下的面积所示。显然, 此面积比上述膨胀过程的任何面积都大, 这无限多次膨胀即为可逆膨胀, 所以作功最大。其它膨胀过程皆称不可逆膨胀。另外, 比较诸不可逆膨胀过程可知, 不可逆程度不同, 作功大小也不同, 越接近可逆过程, 作的功就越大(阴影部分面积越大)。}$$

反之, 若为压缩过程, 则一次压缩到原态 P_1, V_1, T 时, 作功如图(1-4)所示阴影部分面积。 $W_v = P_1(V_1 - V_2)$

若为二次压缩, 则如图(1-5)中所示阴影部分的面积,



图(1-4)



图(1-5)

$W_V = P'(V' - V_2) + P_1(V_1 - V')$ 显然此面积比一次压缩的面积小了, 说明环境耗功小了。

若为无限多次压缩, 使 $P_{\text{外}}$ 与 $P_{\text{体系}}$ 始终相差无限小, 即 $P_{\text{外}} - P_{\text{体系}} = dP$, 而 $dP \rightarrow 0$, 则环境作的功如图1-3中曲线下的面积, 其值为 $W_V = \int_{V_2}^{V_1} P dV = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$ 。由示功图可见,

无限多次压缩时, 环境对体系作功最小。并且可逆膨胀功和可逆压缩(即无限多次压缩)功的大小相等, 符号相反, 所以体系和环境同时回到了原态。

无限多次压缩时, 环境对体系作功最小。并且可逆膨胀功和可逆压缩(即无限多次压缩)功的大小相等, 符号相反, 所以体系和环境同时回到了原态。

3. 理想气体在绝热可逆过程中的体积功

(1) 过程方程

由热力学第一定律可导出理想气体在绝热可逆过程中其 P 、 V 、 T 间的变化关系如下:

$$PV^\gamma = K \quad \text{或} \quad P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$$

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

式中 γ 是常数, $\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{v,m}}$

(2) 体积功的计算:

由理想气体的上述过程方程可导出其体积功的计算公式

$$\text{为: } W_v = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right]$$

三、内能 内能是体系内部各种能量的总和。内能又分为内动能、内位能和分子内部的能量。内动能大小与温度有关,是温度的函数;内位能是由分子间作用力引起的,其大小决定于分子间的距离,故内位能仅与体系的体积大小有关。分子内部的能量则与体系的组成和质量有关,对一定量的某物质,其值是一定的。由此可见,体系的内能是温度和体积的函数。若以 U 表示内能, T 和 V 分别表示温度和体积,则 $U = f(T, V)$ 。由于 T 和 V 皆是体系的状态性质,故 U 也是由体系状态决定的状态性质或称状态函数。它具备状态函数的一切特点。对理想气体,由于分子间无作用力,故没有内位能,所以其内能仅是温度的函数,与体积或压力无关。

§ 1 — 3 热力学第一定律

一、热力学第一定律的表述

常见有以下几种表述方式:

1. 不能创造出第一类永动机(是一种不供给其能量却能一直对外循环做功的机器)。

2. 在任何过程中,能量既不能创造,也不能消灭,只