

物 理 化 学

上 册

复旦大学化学系物理化学教学组编

人 民 教 育 出 版 社

物 理 化 学

上 册

复旦大学化学系物理化学教学组编

*

人 民 教 育 出 版 社 出 版

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

人 民 教 育 出 版 社 印 刷 厂 印 装

*

1977年3月第1版 1977年12月第1次印刷

书号 13012·044 定价 0.96元

编者的话

遵照伟大领袖和导师毛主席“教材要彻底改革，有的首先删繁就简”的教导，我们在几年来教育革命实践的基础上，编写了这本教材。

根据理论和实践统一的原则，我们结合教学参加了工厂的技术革命和技术革新，在工人师傅帮助下，把物理化学的基本理论应用于生产实践，取得了一定成果。例如，在甲醇制甲醛的生产工艺中，我们用电解银代替浮石银作催化剂，运用了有关热力学和动力学的基本理论，指导实验室的研制工作和工业生产，使甲醛生产的单耗和成本都有所降低。目前，电解银催化剂正在一些地区的有关工厂进行试验推广使用。几年来，我们在广泛实践的基础上，总结了化工生产中的一些规律，丰富和充实了教材内容。

本教材通过一些实例，理论联系实际阐明物理化学的基本原理，以使学员能较快地掌握化学反应的规律及其在化工生产和科学实验中的应用。在教学过程中，课堂讲授、科学实验和下厂实践紧密配合，使学员在三大革命运动实践中加深对基本理论的理解和运用，提高分析问题和解决问题的能力。为了便于学员自学和减少课堂讲授时间，本教材对基本理论的论述较为详细，在文字上也力求做到通俗易懂。

本教材分上、下两册。上册主要内容为化学热力学，下册为化学动力学、反应器基本原理和电化学。

虽然我们在教材内容和教学方法上作了一点改革，但由于教学实践的时间不长，思想水平和业务水平有限，编出的教材还不

能很好适应教育革命形势发展的要求，欢迎读者对书中存在的缺点和错误提出批评指正，以便今后改进。

在编写过程中，我们得到上海溶剂厂、苏州助剂厂和北京维尼纶厂等几十个单位的积极支持和热情帮助，谨向他们致以无产阶级的革命敬意！

一九七七年二月

目 录

(上 册)

第一章 导论

- § 1-1 物理化学的研究对象·····1
- § 1-2 理想气体状态方程式·····3
- § 1-3 混合气体的分压定律·····16
- § 1-4 气体分子运动论·····23
- § 1-5 气体液化和实际气体状态方程式·····28

第二章 反应器的热量衡算原理

- § 2-1 化学过程和物理过程中的能量变化及其应用·····41
- § 2-2 反应热与相变热的微观解释·····45
- § 2-3 用内能(U)状态函数度量体系的能量变化·····52
- § 2-4 用焓(H)状态函数度量恒压过程的热效应·····61
- § 2-5 物理过程中的恒压热和恒容热的计算及其应用·····66
- § 2-6 反应热的测定·····82
- § 2-7 常温反应热的计算·····87
- § 2-8 高温反应热的计算·····93
- § 2-9 甲醛生产条件的选择和下厂实践提纲·····99
- § 2-10 可逆过程·····108

第三章 化学反应的方向和限度

- § 3-1 用自由能状态函数(Z)判断化学反应的方向和限度·····120
- § 3-2 熵(S)的意义及其性质·····128
- § 3-3 自由能状态函数的由来及其计算·····148
- § 3-4 蒸汽压与温度关系·····163
- § 3-5 化学反应等温式·····174
- § 3-6 平衡常数和最大产率计算·····185
- § 3-7 平衡常数与温度的关系·····201

• 1 •

§ 3-8	苯乙烯(常压气相反应)生产条件的分析	215
§ 3-9	乙酸乙酯(液相反应)生产条件的分析	226
§ 3-10	合成甲醇反应(高压气体反应)生产条件的分析	230
第四章 物料分离和提纯原理		
§ 4-1	相律	249
§ 4-2	升华操作原理	252
§ 4-3	结晶操作原理	259
§ 4-4	蒸馏操作原理	273
§ 4-5	萃取操作原理	321
附录 I	某些元素、单质及化合物的热容、标准生成热、标准生成自由能以及标准熵	329
附录 II	在标准状况下一些有机化合物的燃烧热	342
附录 III	某些常用元素的原子量表(1973年)	344

第一章 导 论

内容提要 介绍物理化学的研究对象。通过人们对气体性质的认识过程阐明辩证唯物论的认识论的一般规律对自然科学发展的重要作用。

学习要求 熟练掌握理想气体状态方程式、气体分压定律和压缩因子图的应用和计算方法。

§ 1-1 物理化学的研究对象

毛主席教导我们：“科学研究的区分，就是根据科学对象所具有的特殊的矛盾性。因此，对于某一现象的领域所特有的某一种矛盾的研究，就构成某一门科学的对象。”（《矛盾论》）物理化学的研究对象，就是根据化学现象中的某种特殊矛盾来确定的。

我们知道，任何一个化学反应的发生总与某种物理效应相联系，例如热效应、电流效应、光效应等等。另一方面各种物理因素如温度、压力、浓度的改变，光的照射，电场的应用等等，往往能引起化学反应，或者影响化学反应的进行。在所有这些情况下，物质的物理运动形态和化学运动形态总是紧密地相互联系在一起。恩格斯在《自然辩证法》一书中指出：“每一门科学都是分析某一个别的运动形式或一系列互相关联和互相转化的运动形式的”。物理化学就是研究物质的化学运动形式和物理运动形式之间的互相关系，从而有助于掌握物质化学运动的一般规律的科学。

研究物理化学的目的，是为了解决生产实践和科学实验中向

化学提出的一些理论问题和实际问题，从而使化学能够更好地为三大革命运动服务。一般讲，物理化学研究三方面的问题：

(1) 化学反应的方向和限度以及化学反应的热效应问题

在指定条件下，某一化学反应能否按预期的方向进行？若能的话，反应的最大产率(限度)为多少？如何改变外界条件(如温度、压力、浓度等)使反应向有利于生产的方向发展？某一化学反应发生时是放热还是吸热，如何控制反应器在指定的温度下操作？如何进行物料的分离和提纯？等等。这些问题的研究构成了物理化学的一个分支，称为化学热力学。

(2) 化学反应进行的速度和机理问题

化学反应是怎样一步一步地进行的？某一化学反应的速度究竟有多快？外界条件(如温度、压力、浓度、催化剂等)对于反应速度有何影响？如何能够有效地控制化学反应的进行？如何选择催化剂？催化剂的活性是由什么因素决定的？等等。这些问题的研究构成了物理化学的另一个分支，称为化学动力学。

(3) 物质的性质与其结构之间的相互关系问题

现代生产和科学技术的发展，不断向化学工作者提出新的要求，希望他们能提供各种具有特定性能的材料。要解决这些问题，必须深入了解物质的内部结构与其性质间的相互关系。此外，要深入了解反应的热力学和动力学的问题，也必须掌握有关物质内部结构的知识。这些问题的研究构成了物理化学的第三个分支，称为物质结构。

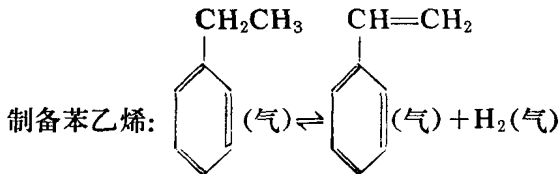
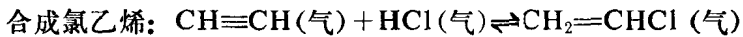
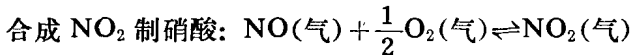
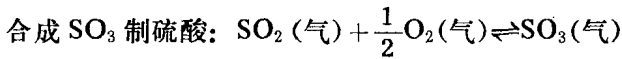
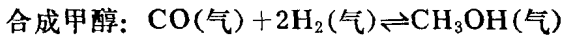
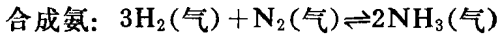
本教材通过一些典型实例阐明化学反应的热力学和动力学，对于物质结构没有进行系统阐述，只是在涉及到的地方作一些必要的讲解。我们在深入实际的过程中感觉到，要使一个化学反应实现工业化，应该懂得一些有关反应器的基本知识，因此，我们对于反应器的热量衡算和反应器的设计作了一些介

绍。

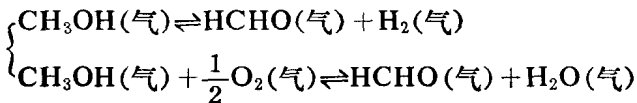
我们认为, 化学反应的热力学、动力学、物质结构和反应器设计等四方面的问题是相互关联的, 因此, 最好能围绕要解决的实际问题把四方面的内容穿插在一起, 尽可能做到: 理论与实际相结合; 宏观与微观相结合。但是, 必须指出, 生产实际问题往往是综合性的, 比较复杂的, 一般要结合多种学科和技术部门的共同努力, 才能得到解决。物理化学的研究只是工业上实现各种新工艺和改进各种旧工艺过程的重要依据的一个方面。

§ 1-2 理想气体状态方程式

在化工生产中, 许多重要的反应是气相反应, 即反应的原料和产物都是气体。例如:



制备甲醛:



为了研究和控制最适宜的反应条件，经常要对气体的压力、温度、体积和数量进行计算，因此，要设法找出有关这四个物理量之间的定量关系。

如何获得这四者间的定量关系呢？毛主席在《实践论》一文中教导我们：“理论认识依赖于感性认识，感性认识有待于发展到理性认识，这就是辩证唯物论的认识论。”人们对气体的研究也是首先从感性认识开始，因此我们先介绍气体的某些特性：主要是在低压范围内气体的温度、压力、体积和数量之间的相互定量关系，这些关系已被总结成一些经验定律。

气体的体积和压力的关系 很早以前，人们已经认识到气体具有膨胀和压缩的性质，并在生产活动中利用这些性质制造鼓风机和抽气机，用来冶炼金属和排除积水，但限于当时的生产技术水平，人们还不能定量地研究气体的体积和压力之间的关系。到了十七世纪，生产的发展需要改善抽气机的性能，这就促使人们去深入地研究气体的性质。这时，英国的波义尔在改进抽气机的同时，较精密地测定了气体的压力和体积之间的定量关系。根据测量结果总结出以下规律：当温度不变时，一定量气体的体积 V 与它的压力 P 成反比，即

$$V \propto \frac{1}{P}$$

如以 K 为比例常数，写成等式，则得：

$$V = \frac{K}{P}$$

或

$$PV = K (\text{常数}) \quad (1-1)$$

式中 K 的数值取决于温度及气体的种类和用量。

例如，在 0°C 时 1 克分子氮在低压条件下，其压力和体积的乘

积(PV)是一个常数,即 22.4 升,结果见表 1-1。

表 1-1 1 克分子氦在 0°C 时的 PV 值

压力 P (大气压)	克分子体积 V (升)	PV 值
1.102	20.65	22.41
1.002	22.37	22.41
0.8067	27.78	22.41
0.6086	36.83	22.41
0.2626	85.30	22.41

从表 1-1 所列数据不难看出,对同一种气体,当它的量和温度不变时,气体从一个状态(P_1V_1)过渡到另一个状态(P_2V_2)时有下列关系存在:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (1-2)$$

常把(1-1)式或(1-2)式称为波义尔定律。实验表明,这个定律只是个近似的规律,它对于低压和高温的气体是适用的,但在压力较高和温度较低的情况下,特别是当压力和温度接近气体液化的条件时,波义尔定律就不再适用了。图 1-1 表明在高压下某些

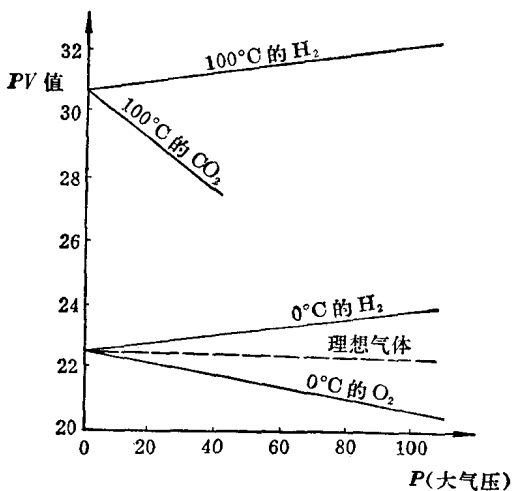


图 1-1 高压下某些气体对波义尔定律的偏差

气体对波义尔定律的偏差情况。恩格斯在《反杜林论》中曾以波义尔定律为例说明真理和谬误之间的辩证关系，有力地阐明了真理在一定条件下的绝对性和相对性。

气体的体积和温度的关系 在十七世纪以前，已观察到气体受热膨胀的现象，但由于受到当时的科学技术水平的限制，人们还不了解热和温度之间的关系，也没有温度计准确地测量温度，因此气体体积与温度之间的定量关系没被发现。隔了一百多年，到了十八世纪，有了温度计以后，盖·吕萨克在研究气体相互反应的同时，总结出气体的体积与热力学温度之间的定量关系，即所谓的盖·吕萨克定律。它说明：对一定量的气体，当压力不变时，温度每改变一度，则体积改变它在 0°C 时体积 (V_0) 的 $\frac{1}{273.16}$ 即

$$V_t = V_0 + V_0 \frac{t}{273.16} = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.16} \right)$$

上式中的 t 是摄氏温度 ($^{\circ}\text{C}$)，如果改用一个新的温标，即热力学温标 (K)，则两者的关系为：

$$T_{\text{K}} = 273.16 + t^{\circ}\text{C}$$

于是上式可简化为：

$$V_t = V_0 \frac{T}{T_0}$$

或

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{T}{T_0} \quad (1-3)$$

式中， T 就是 $t^{\circ}\text{C}$ 用热力学温标表示的温度， $T_0 = 273.16\text{K}$ ^① 即 0°C 时的热力学温度。此式表明：压力不变时，一定量气体的体积与其热力学温度成正比。这是盖·吕萨克定律的更简明的表达方

^①根据 1968 年国际实用温标的规定，绝对温标改为热力学温标，用 K 表示，原左上角上的“ $^{\circ}$ ”取消。

式。

实验结果说明,盖·吕萨克定律也只是一个近似的规律,在常温下,各种气体只有在低压时才符合,压力升高就会发生偏差,压力越高,偏差越大。

气体的体积和克分子数的关系 在温度和压力一定的条件下,气体的体积与其中所含的克分子数成正比。这一规律也是由实验事实总结而得,称为亚佛加德罗定律。如果1克分子气体的体积为 v ,则 n 克分子气体的体积

$$V = nv \text{ 或 } \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (1-4)$$

表1-2列举了某些气体在 0°C 和1大气压时的克分子体积的数据。

表1-2 某些气体在 0°C 和1大气压下的克分子体积

气 体	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃
v (升/克分子)	22.425	22.405	22.394	22.264	22.084

从表中数据可以看出,在 0°C 和1大气压的标准状态下,很多难于液化的气体,如氢、氮、氧等的克分子体积都接近22.4升,与气体的种类几乎无关,只有易液化的气体,如二氧化碳和氨等的克分子体积相差比较大些。进一步的实验表明,在常温下,压力越小,这种偏差也越小。因此,各种气体只有在低压时才比较符合亚佛加德罗定律。

理想气体的概念 上述的三条经验定律是各种气体在低压和高温条件下共同遵守的近似规律。这就意味着,在低压和高温的条件下,不同气体在很大程度上失去了它们的个性,而显示出它们的共性。通过科学的分析和概括,我们可以认为,在这种条件下,气体所表现出的共性是:(1) 气体分子间的相互作用力很微弱,

一般可以忽略不计。这就是说,气体的个性是无足轻重的。(2) 气体分子本身所占的体积,远远小于气体的体积(即容器的容积)。因此在上述条件下,可以把气体分子看作是一些不具有任何体积的质点。正是由于这两点共性,所以在低压和较高温度的条件下,不同气体的行为才彼此一致起来。若温度过低,气体就易于液化,这说明此时气体分子间的相互作用力比较显著,也就是气体分子的个性容易表现出来,在这种情况下,上述的三条经验定律不再适用。人们根据大量的有关气体的感性材料,通过科学的抽象和概括,提出了理想气体的概念:即凡是符合上面两点共性的气体,或凡是符合上述三条经验定律的气体称为理想气体。显然,一切实际气体只有在温度高、压力很低时才接近理想气体,压力越低,就越接近;压力越趋于零,二者就无限地接近起来。因此,理想气体的概念是一个抽象的概念,理想气体实际上是不存在的,但是这个概念反映了实际气体在一定条件下的最一般的性质。列宁说:“一切科学的(正确的、郑重的、非瞎说的)抽象,都更深刻、更正确、更完全地反映着自然。”(《黑格尔〈逻辑学〉》一书摘要)理想气体的概念也是这样,它指明了一切气体在极限情况下所具有的普遍性的行为,因而使我们对于气体的认识进一步深化了。

理想气体状态方程式 为了具体应用,需要把描写气体行为的四个物理量——体积、压力、温度和数量关联成一个方程式。根据理想气体的概念,我们不难做到这点。因为理想气体是符合上述三条经验规律的,即在温度不变时,一定量气体的体积与其压力成反比:

$$V \propto \frac{1}{P}$$

压力一定时,一定量气体的体积与热力学温度成正比:

$$V \propto T$$

在一定温度和一定压力下, 气体的体积与其克分子数成正比:

$$V \propto n$$

联合这三条定律, 可得

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

如以 R 为比例常数, 写成等式, 则得:

$$PV = nRT \quad (1-5)$$

上式将理想气体的体积、压力、温度和克分子数直接联系起来, 人们叫它为理想气体状态方程式。根据以上讨论, 对于实际气体只有在低压和较高温度下, 此式才适用。

通用气体常数 理想气体状态方程式 $PV = nRT$ 中的 R 是一个常数: 因为它的大小与 P 、 V 、 T 的数值以及气体的种类无关, 所以称它为通用气体常数。

R 数值的大小可以通过实验来确定。例如, 我们可取 1 克分子的某种气体(如 O_2 , H_2 等), 保持在 $0^\circ C$ 的恒温容器中, 然后在不同压力下(一般取低压范围)分别测量其对应的体积。根据测量结果作 PV 对 P 的图, 如图 1-2 所示, 所得直线外延至 $P=0$ 处, 此时在纵坐标轴上所得的截距代表 $P \rightarrow 0$ 时的 PV 值, 然后再根据

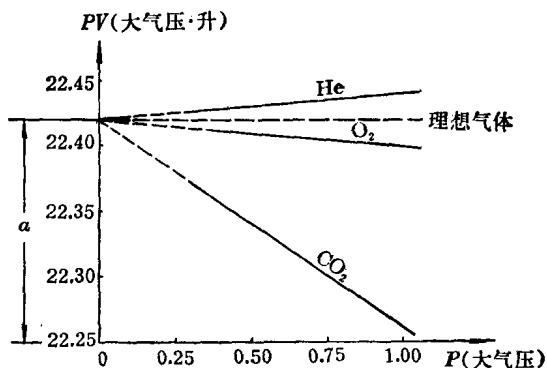


图 1-2 1 克分子的某些气体在 $0^\circ C$ 和低压范围内的 $PV-P$ 图

$PV = nRT$ 公式即可求得 $P \rightarrow 0$ 时的 R 数值。

图 1-2 中的截距 a 实际上都是 $P \rightarrow 0$ 时的 PV 极限值, 我们将它记为 P_0V_0 ; 由图上可得:

$$a = P_0V_0 = 22.4148 \text{ 大气压} \cdot \text{升}$$

由于 $T = 273.16\text{K}$, $n = 1$, 所以

$$22.4148 \text{ 大气压} \cdot \text{升} = R \times 1 \text{ 克分子} \times 273.16\text{K}$$

$$R = \frac{22.4148}{273.16} = 0.082057 \text{ 大气压} \cdot \text{升} / \text{克分子} \cdot \text{K}$$

由于 $R = \frac{PV}{nT}$, 其中 n 的单位是克分子数, T 的单位是热力学温度 (K), 这两者一般不用其他单位表示, 而 P 和 V 可用各种不同单位表示, 特别是 P 和 V 的乘积可以换算为功的单位 (焦耳或尔格) 或能量单位 (卡), 因此 R 的单位和数值大小取决于 P 和 V 的单位。压力单位一般用大气压、毫米汞柱、公斤/厘米² 或米水柱表示, 它们的关系为:

$$\begin{aligned} 1 \text{ 大气压} &= 760 \text{ 毫米汞柱} = 1.033 \text{ 公斤} / \text{厘米}^2 \\ &= 10.33 \text{ 米水柱} \end{aligned}$$

体积单位一般用升、毫升或立方米表示, 它们间的关系为:

$$1 \text{ 立方米} = 1000 \text{ 升} = 1,000,000 \text{ 毫升}$$

下面讨论 R 的单位、 R 的数值以及它们之间的关系。

$$\begin{aligned} [R \text{ 的单位}] &= \frac{[\text{压力单位}][\text{体积单位}]}{[\text{克分子}][\text{K}]} \\ &= \frac{\frac{[\text{力的单位}]}{[\text{长度单位}]^2} \times [\text{长度单位}]^3}{[\text{克分子}][\text{K}]} \\ &= \frac{[\text{力的单位}][\text{长度单位}]}{[\text{克分子}][\text{K}]} = \frac{[\text{功的单位}]}{[\text{克分子}][\text{K}]} \end{aligned}$$

R 的数值:

(1) P 以大气压, V 以升或毫升表示时, 已由上面的外推作图

法求得:

$$R = 0.082057 \text{ 大气压} \cdot \text{升} / \text{克分子} \cdot \text{K}$$

$$= 82.057 \text{ 大气压} \cdot \text{毫升} / \text{克分子} \cdot \text{K}$$

(2) PV 乘积以功的单位尔格或焦耳表示:

由于 1 尔格 = 1 达因·厘米 = 10^{-7} 焦耳。已知 1 大气压 = 1.01325×10^6 达因/厘米²,

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \text{ 大气压} \times 22.414 \text{ 升}}{1 \text{ 克分子} \times 273.16 \text{ K}}$$

$$= \frac{1.01325 \times 10^6 \times 22414 \left(\frac{\text{达因}}{\text{厘米}^2} \times \text{厘米}^3 \right)}{273.16 (\text{克分子} \cdot \text{K})}$$

$$= 8.3143 \times 10^7 \text{ 尔格} / \text{克分子} \cdot \text{K}$$

$$= 8.3143 \text{ 焦耳} / \text{克分子} \cdot \text{K}$$

(3) PV 乘积以能量单位卡表示

由于 1 卡 = 4.184 焦耳, 所以

$$R = \frac{8.3143}{4.184} = 1.9872 \text{ 卡} / \text{克分子} \cdot \text{K}$$

我们将气体通用常数 R 的单位和数值列表总结于表 1-3:

表 1-3 气体通用常数 R 的单位和数值

P	V	T	n	R
大气压	升	K	克分子	0.082057 大气压·升/克分子·K
大气压	米 ³	K	公斤分子	0.082057 大气压·米 ³ /公斤分子·K
大气压	毫升	K	克分子	82.057 大气压·毫升/克分子·K
达因/厘米 ²	厘米 ³	K	"	8.3143×10^7 尔格/克分子·K
$P \cdot V$ 以焦耳为单位		K	"	8.3143 焦耳/克分子·K
$P \cdot V$ 以卡为单位		K	"	1.9872 卡/克分子·K

在对实际问题进行计算时, 选用 R 的单位应与 P, V 等所用的单位相一致。一般最常用的 R 单位和数值是 0.082057 大气压·