



卫生部“十二五”规划教材 全国高等中医药院校教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材

供中药学专业用

物理化学

主编 张小华 夏厚林



人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

卫生部“十二五”规划教材 全国高等中医药院校教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材
供中药学专业用

物 理 化 学

主 编 张小华 夏厚林

副主编 张师愚 杜 薇

周庆华 李琴韵

编 委 (以姓氏笔画为序)

王颖莉 (山西中医学院)	张明波 (辽宁中医药大学)
杜 薇 (贵阳中医学院)	苑 娟 (河南中医学院)
李 红 (湖南中医药大学)	周庆华 (黑龙江中医药大学)
李维峰 (北京中医药大学)	赵跃刚 (长春中医药大学)
李琴韵 (上海中医药大学)	夏厚林 (成都中医药大学)
张小华 (北京中医药大学)	惠秋沙 (山东中医药大学)
张师愚 (天津中医药大学)	魏泽英 (云南中医学院)

人民卫生出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理化学 / 张小华, 夏厚林主编. —北京: 人民卫生出版社, 2012.6

ISBN 978-7-117-15877-0

I. ①物… II. ①张… ②夏… III. ①物理化学—高等学校—教材 IV. ①064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 096709 号

门户网: www.pmph.com	出版物查询、网上书店
卫人网: www.ipmph.com	护士、医师、药师、中医师、卫生资格考试培训

版权所有, 侵权必究!

本书本印次封底贴有防伪标。请注意识别。

物 理 化 学

主 编: 张小华 夏厚林

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-59780011)

地 址: 北京市朝阳区潘家园南里 19 号

邮 编: 100021

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

010-59787586 010-59787592

印 刷: 中国农业出版社印刷厂

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 20

字 数: 474 千字

版 次: 2012 年 6 月第 1 版 2012 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-15877-0/R·15878

定 价: 29.00 元

打击盗版举报电话: 010-59787491 E-mail: WQ@pmph.com

(凡属印装质量问题请与本社销售中心联系退换)

出版说明

在国家大力推进医药卫生体制改革,发展中医药事业和高等中医药教育教学改革的新形势下,为了更好地贯彻落实《国家中长期教育改革和发展规划纲要(2010—2020年)》和《医药卫生中长期人才发展规划(2011—2020年)》,培养传承中医药文明、创新中医药事业的复合型、创新型高等中医药专业人才,根据《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社在教育部、卫生部、国家中医药管理局的领导下,全面组织和规划了全国高等中医药院校卫生部“十二五”规划教材的编写和修订工作。

为做好本轮教材的出版工作,在教育部高等学校中医学教学指导委员会和原全国高等中医药教材建设顾问委员会的大力支持下,全国高等医药教材建设研究会、人民卫生出版社成立了第二届全国高等中医药教育教材建设指导委员会和各专业教材评审委员会,以指导和组织教材的编写和评审工作,确保教材编写质量;在充分调研的基础上,先后召开数十次会议对目前我国高等中医药教育专业设置、课程设置、教材建设等进行了全方位的研讨和论证,并广泛听取了一线教师对教材的使用及编写意见,汲取以往教材建设的成功经验,分析历版教材存在的问题,并引以为鉴,力求在新版教材中有所创新,有所突破,藉以促进中医药教育教学发展。

根据高等中医药教育教学改革和高等中医药人才培养目标,在上述工作的基础上,全国高等医药教材建设研究会和人民卫生出版社规划、确定了全国高等中医药院校中医学(含骨伤方向)、中药学、针灸推拿学、中西医临床医学、护理学、康复治疗学7个专业(方向)133种卫生部“十二五”规划教材。教材主编、副主编和编者的遴选按照公开、公平、公正的原则,在全国74所高等院校2600余位专家和学者申报的基础上,近2000位申报者经全国高等中医药教育教材建设指导委员会、各专业教材评审委员会审定和全国高等医药教材建设研究会批准,被聘任为主审、主编、副主编、编委。

全国高等中医药院校卫生部“十二五”规划教材旨在构建具有中国特色的教材建设模式、运行机制,打造具有中国特色的中医药高等教育人才培养体系和质量保障体系;传承、创新、弘扬中医药特色优势,推进中医药事业发展;汲取中医药教育发展成果,体现中医药新进展、新方法、新趋势,适应新时期中医药教育的需要;立足于成为我国高等中医药教育的“核心教材、骨干教材、本底教材”和具有国际影响力的中医药学教材。

全套教材具有以下特色:

1. 坚持中医药教育发展方向,体现中医药教育教学基本规律

注重教学研究和课程体系研究,以适应我国高等中医药学教育的快速发展,满足21世纪对高素质中医药专业人才的基本要求作为教材建设的指导思想;顶层设计和具体方案的实施严格遵循我国国情和高等教育的教学规律、人才成长规律和中医药知识的传承规律,突出中医药特色,正确处理好中西医之间的关系。

2. 强化精品意识,体现中医药学学科发展与教改成果

全程全员坚持质量控制体系,把打造精品教材作为崇高的历史使命和历史责任,以科学严谨的治学精神,严把各个环节质量关,力保教材的精品属性;对课程体系进行科学设计,整体优化,基础学科与专业学科紧密衔接,主干学科与其他学科合理配置,应用研究与开发研究相互渗透,体现新时期中医药教育改革成果,满足21世纪复合型人才培养的需要。

3. 坚持“三基五性三特定”的原则,使知识点、创新点、执业点有机结合

将复合型、创新型高等中医药人才必需的基本知识、基本理论、基本技能作为教材建设的主体框架,将体现高等中医药教育教学所需的思想性、科学性、先进性、启发性、适用性作为教材建设的灵魂,将满足实现人才培养的特定学制、特定专业方向、特定对象作为教材建设的根本出发点和归宿,使“三基五性三特定”有机融合,相互渗透,贯穿教材编写始终。以基本知识点作为主体内容,适度增加新进展、新技术、新方法,并与卫生部门和劳动部门的资格认证或职业技能鉴定标准紧密衔接,避免理论与实践脱节、教学与临床脱节。

4. 突出实用性,注重实践技能的培养

增设实训内容及相关栏目,注重基本技能和临床实践能力的培养,适当增加实践教学学时数,并编写配套的实践技能(实训)教材,增强学生综合运用所学知识的能力和动手能力,体现医学生早临床、多临床、反复临床的特点。

5. 创新教材编写形式和出版形式

(1) 为了解决调研过程中教材编写形式存在的问题,除保障教材主体内容外,本套教材另设有“学习目的”和“学习要点”、“知识链接”、“知识拓展”、“病案分析(案例分析)”、“学习小结”、“复习思考题(计算题)”等模块,以增强学生学习的目的性和主动性及教材的可读性,强化知识的应用和实践技能的培养,提高学生分析问题、解决问题的能力。

(2) 本套教材注重数字多媒体技术,相关教材增加配套的课件光盘、病案(案例)讲授录像、手法演示等;陆续开放相关课程的网络资源等,以最为直观、形象的教学手段体现教材主体内容,提高学生学习效果。

本套教材的编写,教育部、卫生部、国家中医药管理局有关领导和教育部高等学校中医学教学指导委员会、中药学教学指导委员会相关专家给予了大力支持和指导,得到了全国近百所院校和部分医院、科研机构领导、专家和教师的积极支持和参与,谨此,向有关单位和个人表示衷心的感谢!希望本套教材能够对全国高等中医药人才的培养和教育教学改革产生积极的推动作用,同时希望各高等院校在教学使用中以及在探索课程体系、课程标准和教材建设与改革的进程中,及时提出宝贵意见或建议,以便不断修订和完善,更好地满足中医药事业发展和中医药教育教学的需要。

全国高等医药教材建设研究会
第二届全国高等中医药教育教材建设指导委员会
人民卫生出版社

2012年5月

第二届全国高等中医药教材建设指导委员会名单

顾 问 王永炎 陈可冀 程莘农 石学敏 沈自尹 陈凯先
石鹏建 王启明 何 维 金生国 李大宁 洪 净
周 杰 邓铁涛 朱良春 陆广莘 张 琪 张灿理
张学文 周仲瑛 路志正 颜德馨 颜正华 严世芸
李今庸 李任先 施 杞 晁恩祥 张炳厚 栗德林
高学敏 鲁兆麟 王 琦 孙树椿 王和鸣 韩丽沙

主 任 委 员 张伯礼

副主任委员 高思华 吴勉华 谢建群 徐志伟 范昕建 匡海学
欧阳兵

常 务 委 员 (以姓氏笔画为序)

王 华 王 键 王之虹 孙秋华 李玛琳 李金田
杨关林 陈立典 范永昇 周 然 周永学 周桂桐
郑玉玲 唐 农 梁光义 傅克刚 廖端芳 翟双庆

委 员 (以姓氏笔画为序)

王彦晖 车念聪 牛 阳 文绍敦 孔令义 田宜春
吕志平 杜惠兰 李永民 杨世忠 杨光华 杨思进
吴范武 陈利国 陈锦秀 赵 越 赵清树 耿 直
徐桂华 殷 军 黄桂成 曹文富 董尚朴

秘 书 长 周桂桐(兼) 翟双庆(兼)

秘 书 刘跃光 胡鸿毅 梁沛华 刘旭光 谢 宁 滕佳林

全国高等中医药院校中药学专业教材评审委员会名单

顾 问 陈凯先 朱良春 颜正华 高学敏

主任委员 匡海学

副主任委员 廖端芳 周 然 彭 成 段金廛

委 员 (以姓氏笔画为序)

孔令义 石任兵 刘红宁 李玛琳 吴 皓 张荣华
张艳军 赵 越 殷 军 陶建生 康廷国 梁光义
赖小平 滕佳林

秘 书 谢 宁

前 言

物理化学是化学学科的一个重要分支,是中药学、药学各专业的重要专业基础课之一;是继无机化学、有机化学和分析化学之后学习的一门课程。学习本课程能为后续学习中药(药物)化学、中药药剂学、中药炮制学和中药鉴定学等专业课程以及将来从事药物研究工作奠定良好的化学理论基础。

物理化学的内容非常广泛,根据中药学、药学各专业本科生的培养目标及特点,本着系统和重点相结合、注重与药学联系的原则,选定化学热力学、化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、溶胶、大分子溶液作为本教材基本内容。通过“知识链接”及“知识拓展”等模块介绍在物理化学方面作出重要贡献而获诺贝尔奖的科学家及物理化学的学科前沿,彰显物理化学的重要性。为便于加深对所学知识的深入理解,提高实际应用能力,各章都配有习题及参考答案;为便于归纳总结,各章开篇均配有学习目的与学习要点,篇尾均配有学习小结;为便于自学,书末附有中英文名词索引及主要参考书目。

本教材配有《物理化学学习指导与习题集》以帮助学生掌握各章重点、难点。

本教材是根据《教育部关于“十二五”普通高等教育本科教材建设的若干意见》的精神,参照全国高等医药教材建设研究会的要求,结合目前全国中医药院校物理化学课程教学特点,由全国 13 所中医药院校长期从事物理化学教学工作的骨干教师编写。具体分工如下:张小华、李维峰编写绪论,惠秋沙、李红编写第一章及第三章,张师愚、王颖莉编写第二章,周庆华、赵跃刚编写第四章,夏厚林、张明波编写第五章、第七章及附录,杜薇、魏泽英编写第六章,李琴韵、苑娟编写第八章及第九章。

本教材按 72 学时编写,主要供高等院校中药学等专业学生使用,也可作为医药工作者自学的参考书。

本教材在编写过程中得到了参编院校的领导和老师的大力支持,在此表示感谢。

限于编者水平,本教材可能会有一些不足之处,敬请广大师生提出宝贵意见及建议,以便不断修订完善。

编 者

2012 年 5 月

目 录

绪论	1
第一节 物理化学的研究对象和方法	1
一、物理化学的研究对象及其内容	1
二、物理化学的研究方法	1
第二节 物理化学的发展趋势	2
第三节 物理化学课程的内容和学习方法	3
一、物理化学课程的主要内容	3
二、物理化学的学习方法	4
第四节 物理化学在医药领域中的应用	5
第一章 热力学第一定律和热化学	6
第一节 热力学概论	6
一、热力学研究的基本内容	6
二、热力学的方法和局限性	6
第二节 热力学的一些基本概念	7
一、系统与环境	7
二、热力学平衡态	7
三、状态函数与状态方程	8
四、过程及途径	9
五、热和功	9
第三节 可逆过程与膨胀功	10
一、膨胀功	10
二、功与过程	11
三、可逆过程	12
第四节 热力学第一定律	12
一、热力学第一定律的经验叙述	12
二、热力学能	13
三、热力学第一定律的数学表达式	14
第五节 焓	14
第六节 热容	16
第七节 热力学第一定律对理想气体的应用	17
一、理想气体	17

二、理想气体的热力学能和焓	19
三、理想气体 C_p 与 C_v 间的关系	21
四、理想气体的绝热过程	22
第八节 热化学	25
一、等容热效应与等压热效应	25
二、热化学方程式	26
三、赫斯定律	26
第九节 几种热效应	27
一、生成焓	27
二、燃烧焓	28
第十节 反应热与温度的关系	29
第二章 热力学第二定律	35
第一节 热力学第二定律	35
一、自发过程的共同特征——不可逆性	35
二、热力学第二定律的经验叙述	36
第二节 卡诺循环与卡诺定理	37
一、卡诺循环	37
二、卡诺定理	38
第三节 熵的概念	39
一、可逆过程的热温商——熵函数	39
二、克劳修斯不等式	40
三、熵增原理	41
第四节 熵变的计算	42
一、理想气体简单状态变化过程的熵变	42
二、理想气体混合过程的熵变	44
三、相变化过程的熵变	44
四、化学变化过程的熵变	45
第五节 熵的物理意义	46
一、熵函数的统计模型	47
二、熵函数的构造	48
三、熵的统计意义	49
第六节 亥姆霍兹自由能与吉布斯自由能	49
一、亥姆霍兹自由能	49
二、吉布斯自由能	50
三、吉布斯自由能变的计算	52
四、 ΔG 与温度的关系——吉布斯 - 亥姆霍兹公式	54
第七节 几个热力学状态函数之间的关系	55
一、热力学基本关系式	55

二、麦克斯韦关系式	55
第八节 偏摩尔量与化学势	56
一、偏摩尔量	57
二、化学势	58
三、气体的化学势	61
四、溶液中各组分的化学势	62
第九节 化学势在稀溶液中的应用	65
一、蒸气压下降	65
二、凝固点降低	66
三、沸点升高	67
四、渗透压	68
第三章 化学平衡	73
第一节 化学反应的平衡条件	73
一、反应进度	73
二、反应的方向和平衡的条件	74
第二节 化学反应等温方程式和平衡常数	76
一、化学反应等温方程式	76
二、平衡常数表示法	78
三、气相反应平衡常数	79
四、液相反应平衡常数	80
五、多相反应系统	81
第三节 反应的标准摩尔吉布斯自由能变及平衡常数的计算	82
一、反应的标准摩尔吉布斯自由能变	82
二、平衡常数的测定和计算	83
第四节 各种因素对化学平衡的影响	84
一、温度的影响	84
二、压力的影响	85
三、惰性气体的影响	85
第四章 相平衡	91
第一节 基本概念	91
一、相	91
二、独立组分数	92
三、自由度	93
第二节 相律	93
第三节 单组分系统	95
一、相律分析	95
二、克拉珀龙-克劳修斯方程	95

三、单组分系统的相图	97
第四节 二组分气-液平衡系统	99
一、相律分析	99
二、完全互溶理想液态混合物的气液平衡相图	99
三、完全互溶非理想液态混合物的相图	102
四、蒸馏与精馏原理	106
五、完全不互溶双液系统——水蒸气蒸馏	108
第五节 二组分液-液平衡系统	110
一、具有最高临界溶解温度系统的相图	110
二、具有最低临界溶解温度系统的相图	111
三、具有两种临界溶解温度系统的相图	111
第六节 二组分液-固平衡系统	112
一、简单低共熔混合物的相图	112
二、形成化合物的二组分系统相图	116
三、二组分固态部分互溶系统相图	117
第七节 三组分系统	118
一、三组分系统的组成表示法	118
二、部分互溶三组分系统的相图	119
三、三组分水-盐系统的相图	120
第五章 电化学基础	126
第一节 电解质溶液的导电性	126
一、电解质溶液的导电机制	126
二、法拉第定律	127
三、离子的电迁移和迁移数	128
第二节 电解质溶液的电导及应用	131
一、电导、电导率和摩尔电导率	131
二、电解质溶液电导的测定	132
三、电导率、摩尔电导率与浓度的关系	133
四、离子独立移动定律和离子的电导	134
五、电导测定的应用	136
第三节 可逆电池	138
一、可逆电池	138
二、电池的书写方式	139
三、可逆电池的热力学	139
第四节 电极过程动力学简介	141
一、电动势产生的机制和电池电动势	141
二、电极的电势	143

三、电极的极化和超电势	144
第六章 化学动力学	148
第一节 基本概念	148
一、化学反应速率表示法及测定	148
二、化学反应的机制	151
三、基元反应与总包反应	151
四、反应速率方程	152
五、质量作用定律	153
第二节 简单级数反应	153
一、一级反应	153
二、二级反应	156
三、零级反应	157
四、反应级数的测定	158
第三节 典型复杂反应	160
一、对峙反应	160
二、平行反应	161
三、连续反应	163
第四节 温度对反应速率的影响	165
一、范特霍夫经验规则	166
二、阿仑尼乌斯经验公式	166
三、活化能	167
第五节 反应速率理论简介	170
一、碰撞理论	170
二、过渡态理论	173
第六节 溶液中的反应	176
一、溶剂极性和溶剂化的影响	177
二、溶剂介电常数的影响	178
三、离子强度的影响	179
第七节 催化作用	179
一、催化反应中的基本概念	179
二、催化作用的基本特征	180
三、酸碱催化	181
四、酶催化	184
第八节 光化反应	187
一、光化反应机制	188
二、光化学基本定律	188
三、量子效率	189

第七章 表面现象	194
第一节 表面和表面吉布斯自由能	194
一、表面现象及其本质	194
二、表面吉布斯自由能	195
三、表面张力	195
四、影响表面张力的因素	197
五、表面热力学的基本公式	198
六、研究表面现象的热力学准则	199
第二节 高分散度对物理性质的影响	199
一、弯曲液面的附加压力	199
二、高分散度对物理性质的影响	200
三、介稳状态	202
第三节 润湿与铺展	204
一、固体表面的润湿与接触角	204
二、液体的铺展与铺展系数	205
第四节 溶液表面的吸附	206
一、溶液表面的吸附现象	206
二、吉布斯吸附等温式及其应用	207
第五节 表面活性剂及其作用	209
一、表面活性剂的特点及分类	209
二、胶束与临界胶束浓度	210
三、亲水-亲油平衡值	212
四、表面活性剂的几种重要作用	213
第六节 固体表面上的吸附	216
一、物理吸附与化学吸附	216
二、固-气表面吸附等温线	217
三、弗仑因德立希经验式	218
四、单分子层吸附理论——兰格缪尔吸附等温式	218
五、多分子层吸附理论——BET 公式	220
六、固-液界面上的吸附	221
七、固体吸附剂	223
第八章 溶胶	228
第一节 分散系的分类和溶胶的基本特征	229
一、分散系的分类	229
二、胶体分散系	229
三、溶胶的基本特征	230
第二节 溶胶的制备和净化	230

一、溶胶的制备	230
二、溶胶的净化	233
第三节 溶胶的光学性质	234
一、丁达尔效应	234
二、瑞利散射公式	234
三、超显微镜	235
第四节 溶胶的动力性质	236
一、布朗运动	237
二、扩散与渗透压	238
三、沉降与沉降平衡	239
第五节 溶胶的电学性质	240
一、电动现象	240
二、电泳的测定及应用	242
三、胶粒带电的原因	243
四、双电层理论	244
五、胶团的结构	246
第六节 溶胶的稳定性和聚沉作用	247
一、溶胶的稳定性	247
二、电解质对溶胶的聚沉作用与聚沉值	247
三、影响溶胶聚沉的其他因素	249
第九章 大分子溶液	252
第一节 大分子化合物简介	252
一、大分子化合物的概念	252
二、大分子化合物的结构特性	252
三、大分子化合物的相对摩尔质量	254
第二节 大分子溶液	255
一、大分子溶液的基本性质	255
二、大分子化合物的溶解规律	256
三、大分子溶液的黏度	256
四、大分子溶液的渗透压	259
五、大分子溶液的超速离心沉降	259
第三节 大分子电解质溶液	260
一、大分子电解质的分类	260
二、大分子电解质溶液的电学性质	260
三、大分子电解质溶液的稳定性	263
四、大分子电解质溶液的黏度	263
五、唐南平衡与渗透压	264
第四节 大分子化合物对溶胶稳定性的影响	267

一、大分子溶液在固液界面上的吸附·····	267
二、大分子化合物对溶胶的稳定作用·····	267
三、大分子对溶胶的敏化作用·····	268
第五节 凝胶 ·····	268
一、凝胶的类型·····	268
二、凝胶的制备·····	269
三、凝胶的胶凝作用和影响因素·····	269
四、凝胶的溶胀和影响因素·····	269
五、凝胶的离浆和触变·····	270
附录 ·····	273
一、国际单位制(SI)·····	273
二、部分气体摩尔等压热容与温度的关系·····	274
三、部分单质和化合物的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉氏自由能、 标准摩尔熵及热容(100kPa, 298K)·····	275
四、部分单质和化合物的标准摩尔燃烧焓(100kPa, 298K)·····	278
习题参考答案 ·····	279
主要参考书目 ·····	285
中英文名词索引 ·····	286

绪 论

第一节 物理化学的研究对象和方法

一、物理化学的研究对象及其内容

化学变化从表面上看千变万化,但本质上都是原子、分子或原子团之间的相互结合或分离。这些微观粒子在发生变化时,宏观上则伴有热、电和光等物理现象的发生,引起温度、压力和体积等的变化。例如:汽油燃烧时,伴随着大量的热产生;而原电池中电流产生的原因是发生了氧化还原反应。反之,某些在常温常压下不能发生的化学反应,只要适当改变外界物理条件也能发生。如,溴化银在光照下的分解反应。由此可见化学变化与物理现象之间有着不可分割的联系。人们在长期的实践中注意到这种相互联系,并加以总结,逐步形成了化学的一个分支——物理化学(physical chemistry)。物理化学是从物质的化学变化与物理现象之间的联系入手,应用物理学理论和实验方法探求化学变化基本规律的一门科学。属于理论化学的范畴。物理化学是物理与化学交叉融合的产物,是联系物理与化学的纽带。

物理化学的研究内容大致可以概括如下:

1. 化学变化的方向和限度 一个化学反应在指定条件下能否按预定的方向进行? 进行到何种程度? 外界条件(如温度、压力、浓度等)对化学反应的方向和程度有何影响? 对指定的反应,能量是如何变化的? 这些问题属于化学热力学的研究范畴,它主要解决与化学变化的方向及程度相关的问题。

2. 化学变化的速率及机制 一个化学反应的速率是快还是慢? 它是如何进行的? 外界条件(如温度、浓度、催化剂等)对反应速率和反应机制有何影响? 如何有效地控制化学反应? 这些问题属于化学动力学的研究范畴,它主要研究化学反应的速率和机制。

3. 物质结构与性能之间的关系 物质的内部结构决定了物质的性能,深入了解物质内部的结构,不仅可以加深对化学变化本质的理解,而且可以通过改变外界条件,使其结构朝着人们需要的方向变化,为人类服务。这部分内容属于物质结构的研究范畴,它从微观角度研究化学反应的本质。

以上三方面内容不是孤立无关的,而是相互联系、相互制约的。

二、物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个分支,这决定了它的研究方法和一般的自然科学研究方法有着共同之处,必然遵从一般的自然科学研究方法。此外,针对物理化学研究对象的特殊性,还有其特殊的研究方法,即:热力学方法、统计力学方法和量子力学方法。