

CHINA
卫生部
规划
教材

全国成人

高等医学学历(专科)
教育教材

供药学专业用

物理化学

卫生部教材办公室组织编写
曹宗顺 主编

Y



人民卫生出版社



全国成人高等医学学历(专科)教育教材

供药学专业用

物 理 化 学

卫生部教材办公室组织编写

主 编 曹 宗 顺

编 者 (以姓氏笔画为序)

王 梅 (天津职工医学院)

卢凤琦 (山东医科大学)

李三鸣 (沈阳药科大学)

尚京川 (重庆医科大学)

郭 林 (同济医科大学)

曹宗顺 (山东医科大学)

傅旭春 (浙江大学)

韩启坤 (河南医科大学)

人 民 卫 生 出 版 社

物 理 化 学

主 编：曹宗顺

出版发行：人民卫生出版社(中继线 67616688)

地 址：(100078)北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

网 址：<http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

印 刷：北京市博雅印刷厂

经 销：新华书店

开 本：850×1168 1/16 印张：21.5

字 数：440 千字

版 次：2000 年 7 月第 1 版 2000 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

印 数：00 001—5 000

标准书号：ISBN 7-117-03973-6/R·3974

定 价：31.00 元

著作权所有，请勿擅自用本书制作各类出版物，违者必究
(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

出版说明

成人医学教育是我国医学教育的重要组成部分,为加强成人医学教育教学管理,完善教学基础建设,保证教育质量,卫生部、教育部联合颁发了《全国成人高等医学学历教育主要课程目录及课程基本要求(试行)》,这是国家为实现成人医学教育培养目标和要求,根据各门课程在某一专业中地位和作用而确定的,是该专业学生在学习课程时必须达到的基本合格标准,是编审规划教材、组织对教学水平进行监督检查和评价的重要依据,是规范我国成人高等医学学历教育的重要指导性文件。为了配合这一要求的顺利实施,卫生部教材办公室成立了全国成人高等医学教育教材评审委员会,组织编写全国成人高等医学学历(专科)教育规划教材。本套教材的主编、编者从全国推荐的 600 名候选人中选出,均为一线教学人员,具有丰富的成人医学学历教育教学经验;教材内容根据《全国成人高等医学学历教育主要课程目录及课程基本要求(试行)》确定,由全国成人高等医学教育教材评审委员会审定,突出成教学员在一定工作经验基础上学习的特点,篇幅适中,针对性强。

本套教材包括 4 个专业(临床医学、预防医学、护理学、药学),共 38 种,均由人民卫生出版社出版。

临床医学、预防医学、护理学、药学专业共用

人体解剖学	孙荣鑫主编	生物化学	查锡良主编
生理学	倪江主编	卫生法学概论	樊立华主编
药理学	李元建主编		

临床医学、预防医学、护理学专业共用

病理学	李玉林主编
-----	-------

临床医学、预防医学、药学专业共用

医学微生物学与免疫学	刘晶星主编
------------	-------

临床医学、预防医学专业共用

内科学	吕卓人主编	儿科学	徐立新主编
外科学	孙靖中主编	诊断学	汤美安主编
妇产科学	李荷莲主编		

临床医学专业用

预防医学	仲来福主编	全科医学概论	顾 颢主编
------	-------	--------	-------



预防医学专业用

卫生化学	计时华主编	环境卫生学	王振刚主编
卫生统计学	马 燕主编	营养与食品卫生学	凌文华主编
卫生毒理学	石 年主编	劳动卫生与职业病学	陈自强主编
儿童少年卫生学	孙江平主编	社会医学	肖水源主编
流行病学	王建华主编		

护理学专业用

护理学基础	张景龙主编	儿科护理学	童秀珍主编
内科护理学	李改焕主编	护理管理学	成翼娟主编
外科护理学	鲁连桂主编	护理心理学	张树森主编
妇产科护理学	何 仲主编		

药学专业用

高等数学	马湘玲主编	天然药物化学	吴立军主编
有机化学	田昌荣主编	药物化学	徐文方主编
物理化学	曹宗顺主编	药剂学	梁文权主编
分析化学	李发美主编	药物分析	晁若冰主编

全国成人高等医学教育教材评审委员会

主任委员：唐建武

委员：(以姓氏笔画为序)

王怀良 冯美丽 白继荣 朱立华 汤恢焕 吴仁友 吴 坤
张爱珍 张 鹏 李守国 李继坪 沈 彬 陈金华 梁万年
董崇田 樊小力

秘书：郭 明

前 言

根据卫生部关于“全国成人高等医学学历(专科)教育规划教材编写的基本要求”及“药学专科《物理化学》课程基本要求”的精神,在充分调查研究和酝酿讨论的基础上,进行了物理化学(专科)教材的编写。本教材的读者对象是经过2~3年中等医学教育的在职卫生人员,目的是通过学习达到药学专科对物理化学的基本要求。为适应这一培养目标,教材编写强调了三基,以使学生能够掌握基本理论知识、基本思维方法和基本实践技能;教材内容的深度、广度注意适应学生入学水平。叙述循序渐进,各章适当增加例题数量,以便于学生自学;物理化学是药学的专业基础课,为加强物理化学基础理论与后续课程及专业之间的联系,无论是从教材内容的取舍,还是例子、例题、习题的选取尽可能做到与医药实践相结合。例题答案附于章后,采用SI单位。

为了实现培养目标和实施素质教育,教材编写始终体现“思想性、科学性、先进性、启发性、适用性”原则,以先进哲学思想和科学世界观、方法论为指针,内容具有高度科学性,适度体现先进性,编排及文字叙述注重启发性,理论联系实际强调适用性。通过学习,使学生获得知识的同时受到爱国主义和严谨科学态度等方面的教育,以激励学生发奋自强。

本教材讲课内容按70~80学时编写,共分八章,第一章 热力学第一定律,由王梅编写;第二章 热力学第二定律,由尚京川编写;第三章 化学平衡,由李三鸣编写;第四章 相平衡,由郭林编写;第五章 电化学,由韩启坤编写;第六章 化学动力学,由傅旭春编写;第七章 表面现象,由卢凤琦编写;第八章 胶体与大分子溶液,由曹宗顺编写。

为适应特定教学对象、特定专业目标及特定学制、学时的要求,本教材较为精简,只包含了物理化学的基本内容。教师在教学中欲将部分内容引深扩展,或者学生想进一步深入学习时,可参阅有关参考书,如药学本科教材《物理化学》(侯新朴主编,第四版,人民卫生出版社出版)等。

编写全国成人高等医学学历(专科)教育规划教材《物理化学》,虽然竭尽全力,因时间仓促及编者水平所限,书中不当之处甚至错误在所难免,诚恳希望读者批评指正。

编者

2000年2月

目 录

绪论..... 1

一、物理化学的研究对象和内容..... 1

二、物理化学在化学和药学中的地位与作用..... 1

三、理想气体状态方程与气体常数 R 2

四、物理化学的学习方法..... 3

第一章 热力学第一定律..... 5

第一节 热力学基本概念..... 5

一、体系和环境..... 5

二、体系的性质和状态函数..... 6

三、过程和途径..... 6

四、热和功..... 7

五、内能..... 7

第二节 热力学第一定律..... 8

一、热力学第一定律..... 8

二、体积功 10

三、可逆过程 11

第三节 焓 13

一、焓的定义式 13

二、等压过程的热与焓变 13

三、等容过程的热与内能变化 13

第四节 热容 14

一、等压热容和等容热容 14

二、热容与温度的关系 15

第五节 热力学第一定律对理想气体的应用 15

一、理想气体的内能和焓 15

二、理想气体的热容 16

三、理想气体的绝热过程 17

第六节 热化学 18

一、等压反应热和等容反应热 19

二、化学反应进度 20

三、热化学方程式 21

四、反应热的测定	22
五、盖斯定律	22
第七节 几种热效应	22
一、标准生成焓	23
二、标准燃烧焓	23
三、溶解热和稀释热	24
第八节 反应热与温度的关系—基尔霍夫定律	24
习题	25
第二章 热力学第二定律	29
第一节 热力学第二定律	29
一、自发变化的方向和限度	29
二、热力学第二定律的表达	30
第二节 卡诺循环与热机效率	31
一、卡诺循环	31
二、热机效率	32
第三节 熵	33
一、可逆过程的热温商与熵变	33
二、不可逆过程的热温商	34
三、熵判据	35
四、熵的物理意义	36
第四节 熵变的计算	37
一、等温过程中熵变的计算	37
二、变温过程中熵变的计算	38
第五节 亥姆赫兹自由能与吉布斯自由能	40
一、亥姆赫兹自由能	40
二、吉布斯自由能	41
三、过程方向与平衡的判据	42
第六节 热力学函数间的关系	43
第七节 热力学第三定律	44
一、热力学第三定律	44
二、规定熵	44
第八节 ΔG 的计算	46
一、理想气体等温变化中的 ΔG	46
二、相变过程的 ΔG	47
三、化学变化的 $\Delta_r G_m$	48
四、 ΔG 与温度的关系	49

第九节 多组分体系偏摩尔量与化学势	50
一、偏摩尔量	50
二、化学势及组成可变体系的热力学基本方程	52
三、化学势在相平衡中的应用	54
四、化学势在化学平衡中的应用	54
五、气体的标准态及化学势	55
六、溶液中各组分的化学势	55
习题	58
 第三章 化学平衡	61
第一节 化学反应的平衡条件	61
第二节 化学反应等温方程式和平衡常数	63
第三节 平衡常数表示法	65
一、气体反应平衡常数	65
二、液相反应平衡常数	67
三、有纯态凝聚相参加的理想气体反应	68
第四节 平衡常数的测定和平衡转化率的计算	68
一、平衡常数的测定	68
二、平衡转化率的计算	69
第五节 标准状态下反应的吉布斯能变化及化合物的标准生成吉布斯能	71
一、标准状态下反应的吉布斯能变化	71
二、化合物的标准生成吉布斯能	72
第六节 温度对平衡常数的影响	73
一、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度无关	74
二、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 与温度有关	74
第七节 其它因素对平衡的影响	74
一、压力对化学平衡的影响	74
二、惰性气体对化学平衡的影响	76
习题	77
 第四章 相平衡	80
第一节 相律	80
一、基本概念	81
二、相律	84
第二节 单组分体系相平衡	85
一、克劳修斯-克拉贝龙方程	85
二、水的相图	88

第三节 二组分固-液平衡体系相图	91
一、简单低共熔体系相图的绘制与分析	92
二、简单低共熔体系相图的应用	97
三、杠杆规则	98
四、生成稳定化合物体系的相图	100
第四节 二组分气-液平衡体系相图	101
一、拉乌尔定律及理想溶液	101
二、气相组成与液相组成	104
三、非理想溶液对理想溶液的偏差	107
四、蒸馏与精馏原理	108
第五节 二组分液-液平衡体系相图	111
一、部分互溶液体的相互溶解度	111
二、部分互溶液体的蒸馏	115
三、不互溶的液-液体系—水蒸气蒸馏	116
第六节 三组分平衡体系相图	118
一、三组分平衡体系相图的表示法	118
二、具有一对部分互溶的三组分液-液体系相图	119
三、三组分水盐体系	122
习题	123
 第五章 电化学	129
第一节 电解质溶液的导电性质	129
一、导体的分类	129
二、电解质溶液的导电机理	129
三、法拉第定律	131
第二节 电解质溶液的电导	132
一、电导与电导率	132
二、摩尔电导率	133
三、摩尔电导率与溶液浓度的关系	134
四、离子独立运动定律	134
第三节 电解质溶液电导测定及应用	136
一、溶液电导测定	136
二、电解质溶液电导测定的应用	138
第四节 强电解质溶液理论简介	141
一、溶液中电解质的平均活度和平均活度系数	141
二、离子强度	144
三、强电解质溶液离子互吸理论	144

第五节 可逆电池	146
一、化学反应与电池	146
二、可逆电池与不可逆电池	147
三、电池的书写方式	148
四、根据化学反应设计电池	149
第六节 可逆电池的热力学	150
一、能斯特方程	150
二、热力学函数与电池电动势的关系	151
第七节 电极电势	153
一、标准氢电极	154
二、标准电极电势	154
三、电极电势的能斯特方程	157
第八节 电极的类型	158
一、金属与金属离子电极	158
二、气体电极	158
三、金属-难溶盐电极	159
四、氧化还原电极	160
五、离子选择电极	161
第九节 电池的类型	162
一、化学电池	162
二、浓差电池	163
第十节 电池电动势的测定及其应用	164
一、电池电动势的测定	164
二、电池电动势测定的应用	166
第十一节 电极的极化与超电势	170
一、分解电压	170
二、极化作用和超电势	172
习题	176
 第六章 化学动力学	 179
第一节 反应速率的表示	179
第二节 基元反应和复杂反应	181
一、基元反应和机理方程式	181
二、反应分子数	181
三、质量作用定律	182
四、复杂反应和计量方程式	182
第三节 化学反应的速率方程	183

一、速率方程	183
二、速率常数和反应级数	184
第四节 简单级数反应的速率方程	186
一、一级反应	186
二、二级反应	189
三、零级反应	192
四、速率方程小结	193
五、反应速率、反应级数和速率常数的测定	194
第五节 典型复杂反应的速率方程	198
一、对峙反应	198
二、平行反应	201
三、连续反应	203
第六节 温度对反应速率的影响	204
一、阿累尼乌斯公式	204
二、活化能	205
第七节 反应速率理论简介	207
一、碰撞理论	207
二、过渡态理论	209
第八节 溶液中的反应	211
一、溶剂的“笼效应”	211
二、溶剂性质对反应速率的影响	211
第九节 光化反应和链反应	212
一、光化反应	212
二、链反应	213
第十节 催化作用	214
一、催化作用概述	214
二、酸碱催化	215
三、酶催化	216
习题	217
 第七章 表面现象	 221
第一节 表面自由能与表面张力	221
一、表面积与比表面积	222
二、表面能与比表面能	223
三、表面张力	225
第二节 润湿与铺展	226
一、润湿	226

二、铺展	228
第三节 弯曲液体表面现象	230
一、弯曲液面的附加压力	230
二、液体在毛细管中的升降	231
三、蒸气压与液滴大小的关系—开尔文方程	233
四、亚稳状态与新相种子的形成	234
第四节 表面活性剂	235
一、表面活性剂的分类	236
二、表面活性剂的特性	239
第五节 表面活性剂的几种重要作用	244
一、增溶作用	244
二、润湿作用	245
三、洗涤作用	246
四、乳化与破乳	247
五、发泡与消泡	248
六、不溶性膜	249
第六节 溶液表面吸附	252
一、表面张力等温线	252
二、表面张力等温式	252
三、吉布斯吸附方程	253
第七节 固体表面吸附	254
一、吸附现象	254
二、朗格茂单分子层吸附理论	255
三、BET 多分子层吸附理论	257
第八节 固-液界面吸附	260
一、非电解质溶液中的吸附	260
二、电解质溶液中的吸附	262
三、常用吸附剂及其性能	262
四、医用高分子材料的血液相容性	264
习题	266
 第八章 胶体与大分子溶液	 269
第一节 分散体系分类及其基本特性	269
一、分散体系的分类	269
二、基本特性	270
第二节 溶胶的制备与净化	271
一、溶胶的制备	271

二、溶胶的净化..... 273

第三节 溶胶的动力性质..... 274

一、布朗运动..... 274

二、扩散与渗透现象..... 275

三、沉降与沉降平衡..... 277

四、超离心力场下的沉降..... 279

第四节 溶胶的光学性质..... 281

一、光的散射..... 282

二、光的吸收..... 283

三、溶胶粒子大小的测定..... 283

第五节 溶胶的电学性质..... 284

一、电动现象..... 284

二、溶胶粒子表面电荷的来源..... 285

三、双电层理论..... 286

四、电泳测定..... 289

第六节 胶体的稳定性..... 291

一、胶团结构..... 291

二、溶胶的稳定性与聚沉..... 292

三、胶体稳定性理论..... 295

第七节 乳状液、泡沫和气溶胶..... 298

一、乳状液..... 298

二、泡沫..... 301

三、气溶胶..... 303

第八节 大分子化合物结构及平均摩尔质量..... 304

一、大分子化合物结构特点..... 305

二、大分子化合物的平均摩尔质量..... 306

第九节 大分子溶液的流变性..... 307

一、流体的粘度..... 307

二、流变曲线与流型..... 308

第十节 大分子化合物平均摩尔质量的测定..... 311

一、渗透压法..... 311

二、离心沉降法..... 312

三、粘度法..... 312

第十一节 大分子电解质溶液..... 313

一、大分子电解质溶液的电性质..... 314

二、大分子电解质溶液的粘度特性..... 315

三、大分子电解质溶液的唐南平衡与渗透压..... 316



第十二节 凝胶 319

 一、凝胶的分类 320

 二、凝胶的性质 320

习题 322

附录 I 国际单位制(SI) 324

附录 II 一些物质的热力学函数 325

附录 III 一些有机物的标准摩尔燃烧焐值 329

绪 论

一、物理化学的研究对象和内容

化学与物理学之间是紧密相联的。任何一个化学变化总是伴随有物理现象发生。例如发生化学反应时，常伴有体积或者压力变化、热效应、光效应、电效应等物理现象发生；同样，温度、压力、光照、电磁场等物理因素的作用也都可能引发或影响化学变化。人们在长期的实践过程中注意到化学变化与物理现象之间的这种相互联系，并加以总结，逐步形成一门独立的科学分支—物理化学。因此，物理化学是从物质物理现象与化学变化的联系入手，研究化学变化基本规律的一门科学。

物理化学的研究内容，主要包括以下几方面：

1. 化学热力学 在指定条件下，一个化学反应能否朝预定方向进行？进行到什么限度？外界条件如温度、压力、浓度等对化学反应的方向和限度有什么影响？如何控制外界条件使反应朝人们预定的方向进行？对于一个给定的反应，它能提供多少能量？这些问题都属于化学热力学的研究范畴。它主要解决化学变化的方向和限度问题。化学热力学以大量质点构成的体系为研究对象，采用宏观的方法，不考虑研究对象的内部结构及过程细节，只关注变化的始态和终态，通过宏观量(如 P 、 V 、 T)的变化预测过程进行的方向和限度，具有普遍适用性，用于热力学、化学平衡、相平衡、电化学及表面化学等学科的研究。

2. 化学动力学 化学动力学研究化学反应的速率和机理问题。一个化学反应的速率究竟有多快？反应是以怎样的机理进行的？外界条件(如温度、压力、浓度、催化剂等)对反应速率有什么影响？如何有效地调控化学反应，使之符合人们的需要？这就是化学动力学所要研究解决的问题。

3. 物质结构 物质的性能是由物质的内部结构决定的，研究原子在空间结合成分子的规律及结构与性能之间的关系属于物质结构的范畴，它主要是从微观角度研究反应的本质问题。

上述三部分是相互联系的，是物理化学研究的主要内容。物质结构，包括晶体结构，已单独设课，本教材不再包括。

二、物理化学在化学和药学中的地位与作用

1. 物理化学在化学中的地位与作用 物理化学与无机化学、有机化学、分析化学之间有着密切的联系。物理化学研究化学运动更普遍性、更本质的内在规律

性。现代无机化学、有机化学和分析化学在解决具体问题时，在很大程度上需要利用物理化学的理论和方法。随着物理化学的发展，化学其它学科得以从纯经验状态摆脱出来，逐渐发展成为科学。因此，物理化学是无机化学、有机化学、分析化学的理论基础。据统计，本世纪初到 80 年代末，诺贝尔化学奖获得者共有 110 位，其中近 70 位是物理化学家或从事物理化学领域研究的科学家。这说明近 90 年来，化学最引人瞩目的成就中 60% 集中于物理化学领域。

2. 物理化学在药学中的地位与作用 药学科学是研究药物与人体及致病体相互作用的科学。随着生活水平的逐步改善及社会日趋老龄化，人们对药物的需求也日益提高。除防病治病外，还盼望增进健康，益寿延年。这就要求研制更多更新的药品，并缩短更新换代周期。新药研制是在分子水平上对药物结构进行设计，这离不开结构化学方面的基础理论；药物合成及生产中工艺路线的选择、生产条件的设置、反应速率及反应机理的研究确定，药物稳定性研究，药物的体内代谢（药物在体内的吸收、分布、转化、排泄等），即药代动力学研究等都需要化学热力学和化学动力学的理论与方法；天然药物有效成分的分离提取涉及到有关蒸馏、萃取、吸附、乳化等方面的原理与方法，需要应用溶液、表面现象及胶体化学等物理化学知识；药物剂型的设计与改进，缓释制剂与靶向制剂的研制等更是直接与胶体分散体系的物理化学相关。另外，医药上使用的许多制剂，如注射剂、乳剂、气雾剂等本身就是分散体系，它们的制备与贮存都是依据胶体化学的原理与方法进行的。由此可是，物理化学已渗透到药学的各个领域，为药学后续课及专业需要奠定了坚实的理论与实验基础。

三、理想气体状态方程与气体常数 R

1. 理想气体状态方程 历史上曾经归纳出两个重要的经验定律，即波义尔 (Boyle) 定律和盖-吕萨克 (Gay-Lussac) 定律来描述气体在低压及较高温度下的行为。由这两个定律可以导出气体 p 、 V 、 T 之间的如下关系式：

$$pV = nRT$$

式中 n 是气体的摩尔数； T 是热力学温度， $T = t + 273.15$ ， t 是摄氏温度； p 是压力，单位为 Pa； V 是气体体积，单位为 m^3 ； R 是气体常数，单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。上式即为气体的状态方程式。气体的压力越低，温度越高，越能符合这个关系式。人们把任何温度和压力下都能遵守该式的气体称为理想气体，所以该式又称为理想气体的状态方程式。理想气体是指分子本身没有体积，仅是一几何质点，除了弹性碰撞外相互间没有其它作用力的气体。理想气体客观上是不存在的，只是一种科学的抽象，但是它反映了所有气体在低压下的共性，这对了解气体的基本规律是具有指导意义的。对理想气体状态方程稍加修正，即可应用于实际气体。

2. 气体常数 R 原则上讲， R 的数值可以由实验方法确定。例如，取一定摩尔数 n 的气体，实验测出其 p 、 V 、 T 的数值，代入理想气体状态方程式 $R = pV/$