

高等医药院校試用教材  
供医疗、兒科、卫生及口腔专业用

# 物理化学及膠体化学

楊 晨 主 編

石朝周 居秉菁  
康效松 曾盛德 編 写  
郑仁凤 严榮和

人民卫生出版社

物理化学及膠体化学

开本: 787×1092/32 印張: 9<sup>8</sup>/16 字数: 213千字

---

楊 晟 主 編

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

· 北京崇文區錢子胡同三十六號 ·

人 民 卫 生 出 版 社 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

---

統一書号: 14048·1435

1957年12月第1版—第1次印刷

定 价: 0. 8 5 元

1962年3月第2版—第8次印刷

印 数: 29,401—40,000

## 修訂版序

这次修訂,在內容和編排方面的变动很大,几乎等于重新改写,这是因为57年編写的試用本已不甚符合当前医学院校有关专业在教学上提高质量的要求的緣故。

为了使學生能够获得广博和巩固的基础理論知識,我們根据基础課程在保持科学系統性和基本內容的前提下,注意了密切联系实际和适当結合专业的精神,还参考了十多个兄弟院校对这次修訂教材的意見,并尽可能地吸取几年来在課程內容上进行精簡、加深和更新的經驗,在这次修訂本中做了相应的修改。

修訂本中刪去了与物理学和生物物理学重复的“放射性元素”和在无机及分析化学教本中已經講授的“溶液的性質”共两章。增加了做为物理化学基本內容的,并适合医学院校有关专业要求的“热力学”一章。

此外,对其它各章的內容和組織安排也都做了若干的增补、精簡和改动。茲将选題范围和安排次序說明如下。

紧接着緒論以后,即以緩冲溶液这一章开始。这是因为考虑到学者們在无机及分析化学的学习中,对有关电离平衡和质量作用定律等概念已建立了較巩固的基础,因而对本章內容較易接受。本章扼要地补充了具有广泛意义的酸-硷质子学說,这不仅有助于对緩冲溶液概念的理解,而且对以后化学动力学中广义的酸硷催化和分子化~~学~~物溶液中有关蛋白質溶液的酸硷平衡問題,也大有助于~~說明~~和闡明。第三章热力学是物理化学最基本的組成部分,其內容的深度并不要求以热力学为基础,对以后各有关章~~节~~的內容进行推导,重点放在以第一定律为基础的热化学和~~第二定律~~提出的做为判断过程自发性的“熵变”和“自由能最小原理”的基本概念上。第四章解質溶液的电导以离子迁移为中心闡明溶液导电的特点,并

0438/22

指出电导的测定与生成的离子在溶液中的运动的特性之间的关系。第五章电动势从原电池的电动势出发，以电极电势为中心说明原电池的作用及氧化还原反应的趋向。在叙述可逆电池的概念时，仅从热力学中最大有用功的概念指出电池功与自由能的关系；对纳恩斯特公式不进行推导。补充阐述了做为测定生物氧化常用的氧化还原指示剂，并扼要介绍了极谱分析原理。第六章化学动力学是物理化学的另一个基本组成部分，考虑到学者们学过无机化学中的化学反应速度，因而内容的选择是在这一基础上适当地予以提高。本章着重用定量方法阐明化学动力学的基本方法(如反应级和反应级数的测定)和反应速度基本理论(如双分子碰撞理论)，对催化理论和酶的催化也予以概括地介绍；光化学部分则仅介绍光化当量和链锁反应等基本概念。由于表面现象和吸附的问题具有更广泛的意义，所以把它安排在胶体化学前面的第七章中。这样，可使学者们在学过表面现象以后，对比较生疏的胶体体系的基本概念容易得到理解。本章以表面自由能的概念为基础，适当结合物质的本性阐明各种界面间的吸附现象。胶体化学是学习生物学和医学科学的一项重要的基础知识，所以它在本书中占有相当的比重。第八章胶体化学绪论提出了胶体体系的特征，特别是溶胶与高分子化合物溶液的区别和联系以及胶体体系概念的演变，使学者们明确了胶体化学研究的对象以后，即在第九章溶胶中简要地介绍了研究胶体体系的一些独特方法，和做为研究胶体体系必须掌握的一些基本知识，如溶胶的动力性质、光学和电学性质及有关溶胶稳定性问题。由于乳浊液与溶胶的某些性质有联系，所以把它和溶胶全部合为一章。第十章高分子化合物溶液是胶体化学重要的一章，这是因为一方面高分子化合物科学的发展特别迅速，另一方面这部分[特别是高分子电解质(蛋白质)和核酸]对研究生物学和医学科学来说十分重要。本章从热力学稳定性开始，阐明高分子溶液的最新观点；结合高分子结构的特点，提出高分子的几个基本类型；从高分子溶液的形成和稳定性的破坏，比较全面而概括地指出高分子溶液的特点；重点介绍了研究

高分子溶液中高分子的形状和大小的基本方法；比較詳細地闡述了高分子電解質（蛋白質）溶液的物理化學。最後一章以與機體結構和生理機制有密切關係而與溶膠和高分子溶液有聯繫的凝膠和膜現象結束。在膜現象中，重點闡述了董南平衡並適當介紹了膜的透過性問題。

由上述可知，本書的選題和安排的次序與普通物理化學不盡相同，但在內容的相互聯繫上，仍保持它一般的邏輯性。

此外，在引用數學式方面，本書雖力求減少，但也根據需要對某些物理意義要做定量的說明時，或在實際應用上須指出某些物理量測定的途徑時，仍不可避免地應用一些數學式來概括。考慮到目前不少兄弟院校已增加了高等數學課程，對學生來說可能不會有較多的困難。全書中有關實驗方法的具體內容均從略，因為考慮到各院校會根據需要在實驗教程中編進去的。

修訂本總的篇幅，估計可供40學時講授之用，對大多數五年制兄弟院校可能是適用的。在本書各章節中，有些我們認為不一定是基本內容的或是可以精簡而不至影響整個講授的系統性的，全排成小字，教師們可以少講或不講。當然，根據各校教學的具體情況，教師們完全可以對本書的內容酌量補充或精簡。

這次修訂工作是由武漢醫學院負責主持，哈爾濱醫科大學和重慶醫學院共同參加，並在原編者的指導下，由楊晟（第一章、第二章、第四章）、石朝周（第三章）、居秉善（第五章）、嚴樂和（第六章）、曾盛德（第七章）、鄭仁風（第八章、第十章）、康效松（第九章）執筆，其中第七章由鄭仁風、康效松合寫。初稿經執筆者全體傳閱討論，最後由原編者定稿。

我們對於本書的修訂做了巨大的努力，但限於水平，調查研究也做的不夠，因此還不能說本修訂本已作了徹底的改革。至於材料的取舍不當，敘述不詳，甚至錯誤，恐亦難免，希望讀者隨時賜予指正。

編者 一九六一年八月於漢口

# 目 录

<b>第一章 緒論</b> .....	1
1-1 物理化学的任务和内容 .....	1
1-2 物理化学的研究方法 .....	3
1-3 物理化学发展簡史 .....	4
<b>第二章 緩冲溶液</b> .....	7
2-1 酸和鹼: 質子学說基本概念 .....	7
2-2 水溶液中的緩冲作用 .....	11
2-3 計算緩冲溶液的 pH 的方程式 (亨得尔生-海謝巴赫 方程式) .....	16
2-4 緩冲容量 .....	20
2-5 具有一定 pH 值的緩冲溶液的配制 .....	24
2-6 緩冲溶液在生物学和医学上的重要意义 .....	27
2-7 測定 pH 值的緩冲比色法 .....	29
<b>第三章 热力学</b> .....	31
3-1 热力学概述 .....	31
3-2 能与功 .....	33
3-3 热力学第一定律 .....	35
3-4 热效应-盖斯定律 .....	38
3-5 生成热、燃燒热和溶解热 .....	45
3-6 可逆过程与最大功 .....	49
3-7 热力学第二定律 .....	52
3-8 自由能 .....	59
<b>第四章 电解质溶液的电导</b> .....	69
4-1 电导和电导率 .....	69
4-2 离子的迁移 .....	74

4-3	当量电导	80
4-4	柯尔拉烏希离子独立运动定律	85
4-5	电导测定法的实际应用	90
<b>第五章</b>	<b>电动势</b>	<b>95</b>
5-1	原电池	95
5-2	电极电势	98
5-3	原电池的电动势	107
5-4	濃差电池	112
5-5	电动势测定的应用	113
5-6	副标准氧化还原电势与氧化还原指示剂	121
5-7	极化电势与极譜分析	127
<b>第六章</b>	<b>化学动力学</b>	<b>133</b>
6-1	化学动力学的重要性	133
6-2	反应物濃度对反应速度的影响及反应級数	135
6-3	溫度对反应速度的影响及反应速度理論	142
6-4	溶液中的反应溶剂对反应速度的影响	149
6-5	催化作用及催化剂对反应速度的影响	151
6-6	生物体中的催化剂——酶	156
6-7	光化反应和鏈鎖反应	159
<b>第七章</b>	<b>表面现象与吸附</b>	<b>162</b>
7-1	表面能	162
7-2	固体-气体界面上的吸附	165
7-3	溶液表面上的吸附	168
7-4	液体-液体界面上的吸附	172
7-5	固体-液体界面上的吸附: 从溶液中吸附	174
7-6	吸附的本性	177
7-7	吸附的实际应用	178
<b>第八章</b>	<b>膠体化学緒論</b>	<b>183</b>
8-1	膠体体系的一般特征	183
8-2	膠体概念的演变	187

8-3 胶体体系的实际意义 .....	189
<b>第九章 溶膠</b> .....	190
9-1 溶胶的制备和净化 .....	190
9-2 溶胶的光学性质 .....	194
9-3 溶胶的分子动力性质 .....	197
9-4 溶胶的电学性质 .....	203
9-5 溶胶的聚結稳定性和聚沉 .....	208
9-6 乳浊液 .....	215
<b>第十章 高分子化合物溶液</b> .....	219
10-1 高分子化合物溶液的热力学稳定性 .....	219
10-2 高分子的几个基本类型 .....	221
10-3 高分子物質的溶解和溶脹 .....	228
10-4 溶液中高分子的大小和形状 .....	230
10-5 高分子电解质溶液(蛋白質溶液) .....	239
10-6 高分子溶液稳定性的破坏 .....	250
10-7 高分子溶液对溶胶的作用 .....	255
<b>第十一章 凝膠和膜现象</b> .....	259
11-1 凝膠内部网状结构的稳定性和形成 .....	259
11-2 凝膠的性质 .....	262
11-3 膜平衡(董南平衡) .....	267
11-4 膜电势 .....	275
11-5 膜及其透过性 .....	279
<b>附录</b> .....	286
一、主要参考书 .....	286
二、人名譯名对照表 .....	287
三、名詞索引 .....	290



# 第一章 緒 論

## 1-1. 物理化学的任务和内容

物理化学是一门丰富的、独立的科学，它是从观察和归纳各种化学现象和事实出发，应用物理学的原理和实验方法来找出物质变化的一般规律。

物理化学的目的是：

- (1) 研究物质物理性质及其与物质成分和结构的关系；
- (2) 研究物质的化学变化的可能性和限度，及其与物质的成分和结构、性质等的关系；
- (3) 研究各种化学反应速度和反应机构及产生影响的各种条件。

由此，要求学者能达到掌握上述的一般规律，为提高科学技术水平，改造自然，不断提高生产力以满足人类日益增长的生产和生活需要。

下列几个基本部分是组成物理化学课程的内容：

(1) 物质结构理论：研究物质的气体、液体和固体的聚集状态、原子-分子学说、原子内部结构及天然和人工放射性同位素、化学键和分子内部结构等问题。

(2) 化学热力学：研究物质变化过程中能量转换的规律性，以热力学第一定律和第二定律为基础。根据第一定律，研究各种化学变化中热量平衡及一般能量转换的基本规律；根据第二定律，阐明自发过程进行的方向和限度，即化学平衡的条件。

(3) 溶液理论：研究溶液的本性和结构，阐明溶液的性质

与其組分的关系及濃度、溫度和其它因素对溶液性质的影响等問題。

(4) 电化学：研究电解质溶液的性质、电流在电解质溶液中的傳导、电解过程和极化、原电池的作用及电极反应、电动势等問題。

(5) 化学动力学：研究化学反应速度和反应机构以及对它們产生影响的各种条件如溫度、濃度、輻射能及催化剂的作用等問題。

(6) 胶体化学：以溶胶和高分子化合物溶液为研究对象。由于这门科学发展的迅速和涉及内容的广泛性，近年来已成为一门独立課程进行講授。本书仍把它与物理化学合为一編，其中有关胶体体系的特征和胶体概念的演变等将在第八章中講授。

物理化学对生物学和医学科学的研究具有极其重大的意义，特别是近代的生物学和医学科学已大大地超越了叙述性的形态科学的范围，深入到原生质的本质和对于生命有决定性意义的蛋白质和核酸的作用和结构問題的探討中，物理化学愈来愈多地发生巨大的影响。例如，研究机体中的物质代謝时，自然会涉及蛋白质-酶及酶的化学动力学；闡明机体中能代謝的問題时，必須密切地联系到化学能学或化学热力学的基本内容；要对物质在机体内的运轉有較深刻地了解，就必须研究細胞膜的透过性及其结构和有关渗透現象等稀溶液的理論問題。此外，研究酸鹼平衡理論对于闡明血液和組織的生理机制的調节問題；从电化学研究神經生理和肌肉生理的机构，原生质的氧化还原电势和膜电势等問題，无不需有物理化学的知識。

物理化学不仅在生物学和医学科学的基础理論方面具有

重要性，即在医疗、預防等实际工作方面也具有重要的意义。我們知道，治疗疾病的有效方法在于采用綜合措施，因此必須研究运用生物、化学、物理等各种方法。在生产环境，特别是在工业生产环境中，必須強調注意粉尘、毒气、各种輻射等物理化学的因素，制定防护措施。这些就需要发展生物学的边缘科学——有机体的物理化学，并从它获得有关的基本知識以供实际工作的需要。因此，对于生物学者和医学卫生学者來說，必須学习物理化学中有关原理和方法，才能更多地在此理論研究和实际工作中做出有价值的贡献。

本书的选题范围和安排次序就是根据生物学和医学科学的要求及当前医学院校教学的特点而制訂的。

### 1-2. 物理化学的研究方法

物理化学既有它自己的任务和具体内容，所以也应该有它自己的研究方法。由于物理化学研究问题的特征在于通过物理现象与化学现象的联系，所以，研究物理化学的特殊方法就必须联系物质的力学现象、热学现象、电学现象、光学现象来探求物质的化学变化的规律和原因。例如，通过气体分压力的测定可以推知气体组成的变化；从量热計量度某种化学反应的热效应，可以确定其反应物与生成物化学能变化的关系；对原电池电极电势差的测定，可以判断两极物质氧化还原反应的趋势；通过溶液的电导测定，可以推知溶解物质生成的离子运动的特征；对分子光谱的测定实验，可以探究分子的内部结构等等。观察这些现象，显然都要用物理学的有关原理及其实验方法。但是，从这类实验方法所得到的各种物理数据，必須通过理論的处理才能够把它们概括起来，使有关化学变化的规律和原因得到闡明。在物理化学中，这种处理方法主要有两种：(1)热力学方法；(2)动力学方法。

热力学乃是从人类經驗概括的两个基本定律演繹成的一門严謹的自然科学。运用热力学方法，可不必知道有关反应体系的质点結構及过程的細节，只要从过程的起始态与最終态的能量关系，即可得到有益的結論。热力学还可指出在給定条件下某一变化自动进行的可能性，从而确定变化的方向和限度(第二定律)。这些均将在第三章及其它有关章节中加以闡述。

但是热力学处理的对象只限于大量的分子、原子或离子所組成的体系，即体系的宏观(統計性的)現象。它不能应用到个别的或少量的(非統計性的)质点。热力学的应用也不能涉及体系的內部結構或过程的机构(如溶液的結構、布朗运动)等。此外，凡涉及时間的因素如反应速度、电导、扩散速度等，热力学也不能应用。所有这类問題就要应用广义的动力学(包括气体分子运动理論、离子間相互作用理論、量子理論等)来处理。广义的动力学可以給物質的內部結構及物質的变化过程一个詳細的图画。关于这些，在本书中化学动力学、电解质溶液的电导及其它有关部分将适当地予以介紹。

必須指出，不管用哪一种特殊方法来研究物理化学，只有在我們用正确的科学态度，即根据辯証唯物主义的指导思想和方法来对待和处理所研究的对象时，我們才能够得到正确的理解。

### 1-3. 物理化学发展簡史

物理化学的奠基人是俄国偉大的科学家罗蒙諾索夫(1711—1765)。他对物理化学的貢獻是极其巨大而且是多方面的。首先，他确定了物理化学研究的任务，并且第一个開設物理化学課程，为学生安排了物理化学的實驗。他所創立的物質質量 and 能量守恒定律，不仅在物理化学而且在整个自然

科学方面，解决了最基本的問題。他提出化学原子概念并推断出热运动的本质，这些均符合于近代科学的观点，超越了他那个时代的科学水平。

在物理化学发展史中，另外一个极重大的发现是門捷列夫(1834—1907)所創立的周期律。周期律的发现，使我們对于研究元素及其化合物的性质得以系統化，并且使人們在这个基础上运用物理学上的成就发展了近代的原子结构和化学鍵理論。門捷列夫所建立的溶液水化理論，对近代溶液理論的研究也发生了巨大的影响。

对近代的物理化学的发展有积极影响的还有：吉甫斯(1839—1903)所建立的多相体系中平衡热力学理論；盖斯(1840)对热化学的貢獻，使其成为热化学的奠基者之一；范特-荷甫(1852—1911)創立了稀溶液理論，并成功地研究了化学反应动力学和化学平衡；阿累尼烏斯(1859—1927)創立了著名的电离理論；庫尔納柯夫(1860—1940)发展了物理化学分析的研究；納恩斯特(1864—1942)发现了热力学第三定律并建立电化学理論的基础。这些学者們对物理化学发展的各个部分，也都起了很大的作用。

此外，格莱姆(1805—1869)創立了对胶体化学独特的研究方法；韦曼(1879—1935)提出了胶体是物质的一种存在状态的概念；齐格蒙第(1903)对胶体的光学性质的研究做出了重要貢獻；斯維德保(1924)运用了超速离心方法测定胶体粒子的大小和重量；斯道丁格尔(1940)对高分子和高聚物的研究，在分子化合物溶液研究方面发生了巨大的影响。这些学者們对胶体体系的物理化学的发展，也都起了重大的作用。

我国物理化学科学，是在1949年我国人民获得解放后才

得到飞跃发展的。首先，我国许多物理化学家在党的领导与教育下，扭转了以往研究工作脱离实际的作法，结合生产填补了旧中国遗留下来的许多空白，从无到有地开辟了許多有关物理化学研究的园地，大量地培养了青年物理化学家，不断地取得新的成就。值得着重提出的，有：结合液体燃料和高分子单体合成而开展起来的催化作用研究，并且由于研究催化剂表面吸附，对胶体化学的研究也有所进展；结合大量有机化合物结构鉴定、高分子结构研究等展开了红外光谱的研究；结合大量化学分析、分离工作的需要而发展起来的络合物化学研究；由于金属冶炼工作、金属防腐工作和若干有机药物的制备工作的需要，在电化学领域中开辟了許多部門研究工作如电镀、电解、电极过程、金属防腐、若干种化学电源和极谱分析方法的改进等；由于許多抗菌素如青霉素、氯霉素、金霉素、链霉素等的投入大量生产，因而发展了这类化合物的化学结构的研究。此外，在比较药物的分子结构与药性间的关系方面，在合成离子交换树脂与研究高聚物反应动力学方面，在运用光谱学结合金属分析提高精密度及分析快速的要求方面，我国物理化学家均进一步地发挥了自己的創造。

这些事实，可以说明由于我国社会主义建设的需要，迅速地推动了物理化学的发展。物理化学在建设 and 各部門科学发展中需要解决的关键性和普遍性的問題，已起着并将起着巨大的作用。我国自1958年社会主义建设大跃进以来，高等学校也在密切地结合教学、在提高教学质量的前提下，组织和發展物理化学方面的科学研究工作。我們深信，随着我国社会主义建设的发展，物理化学也同其它科学一样，将不断地得到巨大推动力而向前迈进。

## 第二章 緩冲溶液

### 2-1. 酸和硷：质子学說<sup>①</sup>基本概念

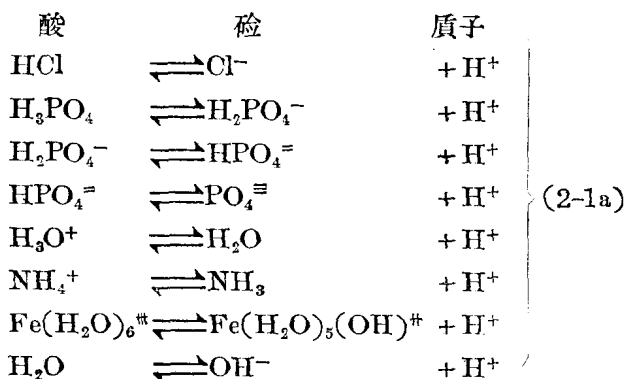
根据阿累尼烏斯电离学說导出的酸硷定义：酸是一种物质，在水溶液中离解出氢离子和阴离子，而硷离解出氢氧离子和阳离子。这个定义仅适用于水溶液，故有其局限性，且在某些方面甚至是不合理的。例如，碳酸鈉可以中和酸，但它只是在与水相互作用后，才离解出氢氧离子。同样，按照这个定义，只有离解出氢离子的才叫做酸，那么，純粹的醋酸和硝酸（即沒有溶剂存在时）沒有离解出氢离子，将不能看做是酸。

布朗斯特指出久已为人們所承認的这个古典酸硷定义的局限性及其不合理的方面，并提出他的质子学說新見解。按照布朗斯特的定义：任何有分离出质子的倾向的物质都应称作酸，而具有和质子結合形成酸这种性质的物质都应称作硷。酸和硷的关系可如下式表示：



显然，当一个物质做为酸（质子給予者）釋出质子时，必然同时有一个硷（质子接受者）形成；相反，当一个物质做为硷結合质子时，也必然同时有一个酸形成。所以，一个酸总是和一个硷形成共軛体系。下面是一些共軛酸硷体系的例子：

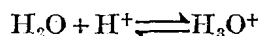
<sup>①</sup> 参看：Chem. Rev., 5, 231(1928)。



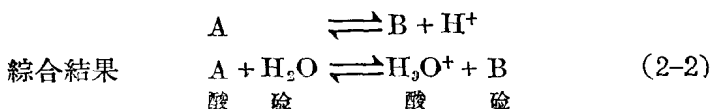
酸愈强,其共軛硷愈弱,如 HCl 是强酸,其共軛硷 Cl<sup>-</sup> 离子难与質子結合; 相反,酸愈弱,其共軛硷愈强,如 H<sub>2</sub>O 是极弱的酸,其共軛硷 OH<sup>-</sup> 离子与質子 H<sup>+</sup> 結合的傾向极强。

布朗斯特質子学說的特点在于闡明了物質酸硷的本性, 因而不受某一种溶剂(水)的局限, 并且也正确地指出酸硷的相互依存关系。可以看出, 如果同一物質既能釋出質子, 也能結合質子, 則可以做为酸也可以做为硷 (例如, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、HPO<sub>4</sub><sup>=</sup>、H<sub>2</sub>O 等)。还可以看出, 酸和硷可以是中性分子, 也可以是阳离子或阴离子。但共軛酸硷的电荷不可能相同, 硷总是比它的共軛酸少一个正电荷。

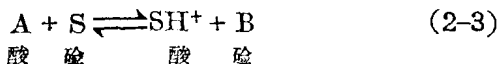
所謂不受某一种溶剂的局限, 并不是說溶剂对酸硷的形成无关; 相反, 对酸硷的形成及其强度, 溶剂可以产生极其重要的影响。已經証明, 游离的質子在溶液中是不存在的, 所以只有在溶剂能与質子結合, 或者說只有在溶剂具有硷的性質时, 一个酸才能被檢出它的离解情况。例如, 在水中由于水能結合質子(即具有硷的性質), 故酸被离解。



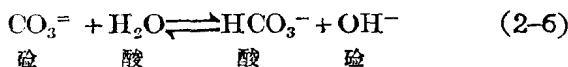
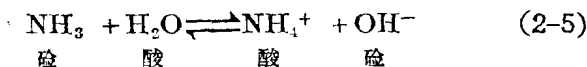
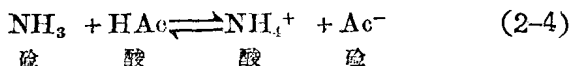




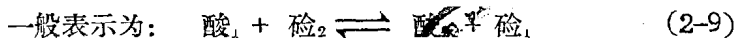
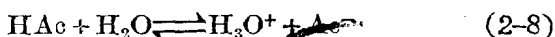
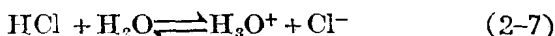
所以，酸在水或其他极性溶剂S中的离解，不是一个简单的离子化过程，而是酸A和碱-水或溶剂S相互作用的結果。



同样，只有溶剂能釋出质子，即具有酸的性质时，一个碱才发生“碱离解”，例如：



因此，当一个具有能够接受质子的碱，或者说当酸碱成对地在一起相接触时，则将发生质子从酸到碱的轉移，形成所謂“质子移变平衡”。这个轉移的程度(或质子移变平衡的位置)决定于这两个共轭酸碱体系的性质。例如：



在以上所举例中，HCl 是强酸，平衡强烈地移向右方。在不太濃的溶液中，HCl 分子实际几乎全部地將质子轉移給 H<sub>2</sub>O。就是说，它在水溶液中全部酸离解。HAc 是弱酸，平衡移向左方。已知在約 0.1m HAc 溶液中，HAc 分子仅有