

 NPTGJC

全国普通高等专科学校教育药学类规划教材
QUANGUO PUTONG GAODENG ZHUANKE JIAOYU YAOXUELEI GUIHUA JIAOCAI

物理化学

(第二版)

PHYSICAL CHEMISTRY

主编 沈雪松



中国医药科技出版社

PHYSICAL CHEMISTRY

全国普通高等专科学校教育药学类规划教材

物 理 化 学

(第二版)

主 编 沈雪松
副主编 谭载友
编 者 谭载友 (广东药学院)
吴文娟 (广东药学院)
王金英 (牡丹江医学院)
黄锁义 (右江民族医学院)
辛 懋 (桂林医学院)
石晓霞 (河北邢台医学高等专科学校)
沈雪松 (桂林医学院)

中国医药科技出版社

内 容 提 要

物理化学是药学专业的一门重要基础课。本版教材是在第一版的基础上,更加注重基本概念、基本理论和基本计算与药学实际的结合而编写的,并编入了适量的例题和习题,且附以习题参考答案。本书共九章:第一章热力学第一定律、第二章热力学第二定律、第三章多组分体系热力学、第四章化学平衡、第五章相平衡、第六章电化学、第七章化学动力学、第八章表面现象、第九章胶体。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/沈雪松主编. —2版. —北京:中国医药科技出版社, 2009. 1

全国普通高等专科学校教育药学类规划教材

ISBN 978-7-5067-3825-5

I. 物… II. 沈… III. 物理化学—高等学校:技术学校—教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 019092 号

美术编辑 陈君杞

责任校对 张学军

版式设计 郭小平

出版 中国医药科技出版社

地址 北京市海淀区文慧园北路甲 22 号

邮编 100082

电话 发行: 010-62227427 邮购: 010-62236938

网址 www.cspyp.cn

规格 787×1092mm $\frac{1}{16}$

印张 22 $\frac{3}{4}$

字数 479 千字

印数 94001—102000

初版 1996 年 7 月第 1 版

版次 2009 年 1 月第 2 版

印次 2009 年 1 月第 2 版第 17 次印刷

印刷 北京市后沙峪印刷厂

经销 全国各地新华书店

书号 ISBN 978-7-5067-3825-5

定价 36.00 元

本社图书如存在印装质量问题请与本社联系调换

普 通 高 等 专 科 教 育 药 学 类 规 划 教 材 建 设 委 员 会 序 言

1993年,原国家医药管理局科技教育司鉴于我国药学高等专科学校教育一直没有进行全国性的教材建设,根据国家教委(1991)25号文的要求负责组织、规划高等药学专科教材的编审出版工作。在国家教委的指导下,在对全国高等药学专科教育情况调查的基础上,普通高等专科学校教育药学类教材建设委员会于1993年底正式成立,并立即制订了“八五”教材编审出版规划。1995年,经100多位专家组、编写组教师和中国医药科技出版社的团结协作、共同努力,建国以来第一套普通高等专科学校教育药学类规划教材终于面世了。其后,又根据高等药学专科教育的主要任务是为医药行业生产、流通、服务、管理第一线培养应用型技术人才的需要,立即组织编审、出版了相关的配套教材(实验指导、习题集),以加强对学生的实验教学,培养学生的实际操作能力。

该套规划教材是国家教委“八五”教材建设的一个组成部分。从当时高等药学专科教育的现实情况考虑,统筹规划、全面组织教材建设活动,为优化教材编审队伍,确保教材质量,规范教材规格,起到了至关重要的作用。也正因为如此,这套规划教材受到了药学专科教育的大多数院校的追崇及广大师生的喜爱,其使用情况一直作为全国高等药学专科教育教学质量评估的基本依据之一,可见这套教材的影响之大。

由于我国的高等教育近年进行了一系列改革,我国药学高等专科学校变化也较大,加之教学大纲的不断调整,这套教材已不能满足现在的教学需要,亟需进行修订。但是,因为原主管部门已不再管理我国药学高等专科学校教育,加之一些高等药学专科学校已经合并到其他院校,原普通高等专科学校教育药学类教材建设委员会已不能履行修订计划。因此,全国高等医药院校药学类教材编辑委员会接管了这项工作,组成了新的普通高等专科学校教育药学类教材建设委员会,组织了这套规划教材的修订,希望修订后的这套规划教材能够适应当前高等药学专科教育发展的需求。在修订过程中,考虑到高等专科学校教育中全日制教育、函授教育、自学考试等多种办学形式,力求使这套教材能具有通用性,以适应不同办学形式的教学要求。学术是有继承性的,虽然第一版的一些作者已经退休或因为其他原因离开了药学高等专科学校教育岗位,不能继续参加这套教材的修订工作,但是他们对这套教材做出了非常重大的贡献,在此,我们谨对他们表示衷心的感谢。

这套规划教材修订出版后,竭诚欢迎使用本教材的广大读者提出宝贵意见,以便我们进行教材评优工作,不足之处我们将在以后修订时改正。

全国普通高等专科学校教育
药学类规划教材建设委员会

2003年12月

普通高等专科学校教育药学类规划教材编委会

(第二版)

主任委员

姚文兵 (中国药科大学)

副主任委员

(按姓氏笔画排名)

尹 舫 (湖北中医学院)

王 玮 (河南大学药学院)

罗向红 (沈阳药科大学)

郭 姣 (广东药学院)

委

员

(按姓氏笔画排名)

丁 红 (山西医科大学)

于信氏 (菏泽医学高等专科学校)

马祥志 (湖南长沙医学院)

王润玲 (天津医科大学)

王庸晋 (长治医学院)

刘 斌 (天津医学高等专科学校)

刘志华 (怀化医学高等专科学校)

孙 涛 (宁夏医学院)

吴琪俊 (右江民族医学院)

宋智敏 (哈尔滨医科大学大庆校区)

张德志 (广东药学院)

李淑惠 (长春医学高等专科学校)

肖孟泽 (井冈山医学高等专科学校)

陈 旭 (桂林医学院)

林 宁 (湖北中医学院)

罗载刚 (黔南医学高等专科学校)

赵冰清 (湖南师范大学药学院)

徐世义 (沈阳药科大学)

徐晓媛 (中国药科大学)

高允生 (泰山医学院)

黄林帮 (赣南医学院)

谭桂山 (中南大学药学院)

1887年德国人奥斯特瓦尔德 (W. Ostwald) 在莱比锡大学开设《物理化学》讲座, 并与荷兰人范霍夫 (F. H. Van't Hoff) 创办《物理化学杂志》。从此, 物理化学作为一门独立学科被建立起来了。

我国物理化学家唐有祺教授在《中国大百科全书》(化学卷) 提出: 物理化学是“以物理的原理和实验技术”为基础, 研究化学体系的性质和行为, 发现并建立化学体系的特殊规律的学科。把传统描述性的化学变为精确定量可以用数学表达的科学。

物理化学知识体系的内涵, 包括基础理论和分门物理化学。基础理论有化学热力学、统计热力学、化学动力学、量子化学、结构化学, 组成了完整的化学理论体系; 分门物理化学各有其特定的研究对象, 举凡热化学、电化学、光化学、磁化学、催化、结晶化学、表面化学、胶体化学、纳米化学、等离子体化学、核化学、计算化学等, 分别对各专门对象作各自特殊规律和应用的探讨。物理化学发展总趋势的特点: 从简单到复杂, 从宏观到微观, 从体相到表相, 从静态到动态, 从封闭到开放, 从平衡到非平衡, 从特性到非特性, 从定性到定量。

物理化学不仅仅是化学与化工各专业的理论基础, 它还与其他许多自然科学与技术科学有关, 与当今社会最关注、最活跃的生命、能源、材料、信息和环境各重要领域交叉、渗透和关联。这是由于物理化学的基本规律在物质变化过程中得到广泛应用的缘故。因为自有人类以来就开始了化学的探索, 有了人类就有了对化学的需求。

可以说没有化学过程就没有生命。物理化学是化学学科的重要基础, 也是基础医药学的一部分。它能阐明许多医药领域中的问题。医药的进步也是化学发展的表现。今天的化学已具备研究复杂分子和分子体系的能力, 化学与医药学在分子生物学的基础上共同寻求来理解、模拟、保护和控制人类健康。上世纪初, 医师药箱里重要的药物仅是有限的几种。经过近几十年来的翻天覆地的变化, 已把人类寿命提高了一倍, 其中新药的开发起到关键的作用。物理化学在把生命科学从整体水平、细胞水平深入到分子水平的层次上, 对了解生物大分子的结构与性能、物质代谢和基因信息传递各方面都起到重要作用。它预示着医药科学的巨大进展, 将给医药工业带来实际的重大突破。

物理化学是一种有用的知识, 学好物理化学能使你打好基础, 适应能力强, 在洞察力、创造力、想像力等方面有后劲; 为你提供分析问题的方法, 提出问题的思路, 解决问题的办法。国内外医药院校在创新人才的培养上, 很注意从物理化学学得好的学生中挑选研究生的生源。

本书的编者是一批医药院校长期活跃在物理化学教学、科研第一线工作的、极富有能力和经验的教师。物理化学作为一门医药学专业基础课虽已定型, 但他(她)们在编写本教材时对内容取舍安排上, 着重地考虑了基本原理的阐明、新学术成就的介

绍、科学方法和实际应用的提炼和选择；还注意到结合学生的背景，尤以注视激发初学者努力学习的志趣和积极深入钻研的愿望，力求做到富于启发性，结合实际，易于领会，学会应用。确信本书对读者学好物理化学会有帮助，希望本书能给读者以新的理想和热情，在对医药学专业的学习、工作和研究上取得更大地进展。

屈松生

2008年9月于武汉

前 言

物理化学是药学专业的一门不可或缺的重要基础课。以它极富科学性、理论性及实用性特色的基本理论、基本知识和基本实验技术,为药学专业提供和建立必要的理论和实验基础。实践表明,具有良好物理化学素养的专门人材,以工作适应能力、应变能力及创新能力强为其显著特点,活跃在药学领域中。因此,学好物理化学对于学习者创造性思维和创新能力的培养,具有十分重要的作用。

为了适应高等药学专科教育改革与发展的要求,紧扣高等药学专科教育的培养目标及第一版《物理化学》的使用情况,完成了本书的编写。在教材中重点阐明基本概念、基本理论和基本计算,注重与药学应用实际相结合,编入适量例题和习题,附以习题参考答案。本书共九章:第一章热力学第一定律、第二章热力学第二定律(沈雪松);第三章多组分体系热力学(黄锁义);第四章化学平衡(石晚霞);第五章相平衡(辛懋);第六章电化学(王金英);第七章化学动力学(谭载友);第八章表面现象(吴文娟);第九章胶体(谭载友)。在编写过程中,努力传承第一版《物理化学》教材的优点,力求教材内容体现科学性、先进性、通用性,具有鲜明的药学专业特色,适用于全日制教育、函授教育、自学高考教育等多形式办学。本书所涉及的物理化学单位均采用国际单位制(SI)。

本书承蒙原国家教委高等学校理科化学教学指导委员会委员、武汉大学著名教授、博士生导师屈松生先生的亲自指导并做序。本书的制图等编辑过程得到桂林医学院许劲毅的大力支持,真诚致谢!

鉴于编者水平的局限性,书中的疏漏和不当之处实属难免,恳请赐教,以求更正和提高。

编 者

2008年12月

绪论	(1)
第一章 热力学第一定律	(5)
第一节 引言	(5)
第二节 热力学基本概念	(7)
第三节 热力学第一定律	(11)
第四节 体积功与可逆过程	(12)
第五节 焓	(17)
第六节 热容	(18)
第七节 热力学第一定律的应用	(19)
第八节 热化学基本概念	(26)
第九节 化学反应热效应的计算	(29)
习 题	(38)
第二章 热力学第二定律	(43)
第一节 自发变化的方向和限度	(43)
第二节 热力学第二定律的表述	(46)
第三节 卡诺循环和卡诺定理	(47)
第四节 熵函数	(51)
第五节 熵增加原理	(54)
第六节 熵变的计算	(55)
第七节 熵的本质	(61)
第八节 热力学第三定律与规定熵	(64)
第九节 亥姆霍兹能和吉布斯能	(66)
第十节 热力学基本方程	(69)
第十一节 ΔG 的计算	(71)
第十二节 药物晶型转变过程的热力学函数	(76)
第十三节 开放体系热力学与生命过程	(78)
习 题	(80)
第三章 多组分体系热力学	(84)
第一节 偏摩尔量	(84)

第二节 化学势	(86)
第三节 气体的化学势	(90)
第四节 溶液的化学势	(91)
习 题	(104)
第四章 化学平衡	(106)
第一节 化学反应的方向和限度	(106)
第二节 反应的标准生成吉布斯自由能变化	(111)
第三节 平衡常数的各种表示方法	(114)
第四节 平衡常数的求算及应用	(117)
第五节 温度对化学平衡的影响	(119)
第六节 其他因素对化学平衡的影响	(122)
第七节 反应的耦合	(125)
习 题	(127)
第五章 相平衡	(131)
第一节 相平衡的基本概念	(131)
第二节 相律	(133)
第三节 单组分体系	(135)
第四节 二组分体系	(141)
第五节 三组分体系的相平衡	(171)
习 题	(177)
第六章 电化学	(181)
第一节 电解质溶液的导电现象	(181)
第二节 电解质溶液理论	(189)
第三节 可逆电池的电动势	(195)
第四节 电极的类型	(206)
第五节 可逆电池热力学	(209)
第六节 化学电池与浓差电池	(211)
第七节 电动势测定的应用	(214)
第八节 不可逆过程中的电极极化	(219)
第九节 生物电化学	(223)
习 题	(228)
第七章 化学动力学	(231)
第一节 引言	(231)
第二节 基本概念	(233)
第三节 浓度对反应速率的影响	(237)
第四节 反应级数的确定	(244)
第五节 放射衰变活性	(248)
第六节 药物的货架期和稳定性	(249)

第七节 温度对反应速率的影响	(251)
第八节 pH 对反应速率的影响	(253)
第九节 溶剂和其他因素对反应速率的影响	(255)
第十节 药物降解的方式与保持稳定的方法	(257)
第十一节 复杂反应	(258)
第十二节 酶催化反应	(260)
第十三节 药物动力学与化学反应动力学的扩展	(262)
习 题	(265)
第八章 表面现象	(271)
第一节 表面吉布斯能和表面张力	(271)
第二节 弯曲液面下的附加压力和蒸气压	(275)
第三节 铺展与润湿	(282)
第四节 溶液表面的吸附现象	(285)
第五节 表面活性剂	(291)
第六节 固体表面的吸附	(297)
第七节 固体自溶液中的吸附	(303)
习 题	(306)
第九章 胶体	(310)
第一节 胶体的定义	(310)
第二节 胶体的制备与纯化	(312)
第三节 胶体的基本性质	(313)
第四节 胶体的稳定性	(318)
第五节 胶体在药学中的应用	(321)
第六节 高分子化合物	(323)
习 题	(334)
附 录	(337)
参考文献	(350)

绪 论

一、物理化学是一门理论化学

化学是研究物质的分子组成、结构、性质的科学,它研究原子或原子团组合的规律性,研究分子之间的相互作用的规律性。化学变化是化学的灵魂,任何一种化学变化总是伴随着物理变化,物理因素的作用也都会引起化学变化,“化学和物理合在一起,在自然科学中形成了一个轴心”。人们在长期的实践中注意到物理学和化学的相互联系,并且加以总结,逐步形成了一门独立的交叉学科——物理化学。物理化学是从物质的物理现象和化学现象的联系入手来探索化学变化的基本规律的科学。物理化学是研究支配化学体系性质和行为的基本原理、基本规律的科学,是一门理论化学,是化学科学的重要的不可缺少的理论支柱。

物理化学涵盖的领域很广,主要领域有化学热力学、化学动力学和物质结构(量子化学、统计热力学)。

化学热力学是一门宏观科学,它研究体系的诸平衡性质之间的关系,它从热力学基本定律出发,采用演绎的方法,方便直观地解决了化学反应进行的方向和限度的问题。例如:在指定的条件下一个化学反应能否自动进行,向什么方向进行,进行到什么程度为止,反应进行时能量变化有多少,外界条件对反应的方向和限度有什么影响。这些问题的研究,说明物理化学探求变化的驱动力,探寻变化的原因,是解决所以然的问题。

化学动力学研究化学反应的速率及机理。例如:一个化学反应的速率有多快,外界条件对反应的速率有何影响,一个复杂反应有哪些具体步骤(反应机理)。随着态-态反应动力学的不断发展,随着酶等催化剂结构的不断明晰及相应的反应机理的明了,人类控制化学反应朝预期目标进行早已不是遥不可及的事情。

了解化学体系的微观结构,研究原子在空间结合成分子的规律,由于物质的性质本质上是由物质的内部结构所决定的,深入了解物质的内部结构,可以理解化学变化的内因,而且可以预见在适当的外因作用下,物质的结构将发生什么样的变化。这属于物理化学的又一个分支,叫做物质结构。物质结构的研究又分出了结构化学和量子化学两门学科。

量子力学是研究微观粒子运动规律的科学,分子、电子等微观粒子,不遵循经典力学,它们的运动受量子力学的制约。将量子力学应用于原子、分子结构及光谱学就形成了量子化学。

将宏观与微观联系起来的是统计力学。统计力学在热力学的宏观量与量子化学的微观量之间架起了桥梁，它阐明热力学定律为什么成立，并提供根据分子性质计算宏观热力学性质的途径。

现在的物理化学已形成了庞大的理论体系，下面列出了物理化学的主要分支：

化学热力学		相平衡、电化学、光化学 表面化学、胶体化学
化学动力学		
物质结构	结构化学	
	量子化学	

化学热力学、化学动力学、结构化学和量子化学并列构成了物理化学的基础理论体系。它们又与物理和化学的其他领域相结合，形成了物理化学的其他分支，如光化学、电化学、表面化学、胶体化学等。物理化学的这些基本内容不是彼此孤立的，它们有着密切的联系。

由于结构化学和量子化学已经发展成了化学的两门大学科，被作为两门专门的课程讲授，在我们以后的物理化学教学中，将不包括这两部分内容。

二、物理化学是化学与药学学科的重要理论基础

物理化学是整个物质科学研究的理论和知识基础。

1887 年“物理化学三剑客”范霍夫(荷兰)、奥斯瓦尔德(德国)和阿累尼乌斯(瑞典)合办的德文杂志《物理化学杂志》创刊，标志着物理化学学科的建立。热力学起源于 1824 年卡诺的论文“热的动力之考究”，化学动力学起源于 1850 年 L. F. Wilhelmy 对蔗糖转化的研究，量子化学起源于 1926 年薛定谔方程。物理化学在过去的 100 多年中经历了热力学、结构与量子化学、化学动力学的不断发展，为现代化学与物理学在原子和分子的量子与微观层次研究提供了坚实的理论和知识基础以及强大的实验研究方法手段，并取得了许多重大成果。根据统计，20 世纪诺贝尔化学奖获得者约 110 名，其中近 70 名是从物理化学领域研究的科学家，化学学科中最热门的课题和最引人注目的成就 60% 以上集中在物理化学领域。在中国科学院化学学部的院士中，近 1/3 是研究物理化学或者是物理化学某一个领域的科学家。作为极富生命力的化学基础学科，物理化学又是新的交叉学科形成和发展的重要基础。物理化学既有辉煌过去，它又是一门历久弥新、不断发展、充满生机的学科，它的发展趋势体现的特点是：宏观研究与微观研究相结合，但更多的向微观层次深入；从体相研究与表相研究相结合，但更多的向表相延伸；从静态到动态、从定性到定量、从平衡态到非平衡态、从单一学科到多学科交叉；理论与实践结合更为紧密，并进入更高的层次。在化学不断发展的过程中，物理化学起着十分重要的作用，它不断提供新概念、新参数、新理论、新规律、新研究方法。在新的世纪，如果当人类已经合成了几千万种新化合物，并且大举向生命科学领域进军的时候，物理化学作为整个物质科学研究的理论和知识基础以及其强大的实验研究方法手段的重要作用，将得到进一步的深化和发展，特别是在原位和实时地研究复杂的原子、分子与分子聚集体系过程的理论方法和研究手段方面。这些发展，正是科学发展中进一

步了解和控制复杂的生命化学过程的迫切需要。

通过学习物理化学,我们可以培养一种理论思维能力,或者说一种运用物理化学的观点和方法看待化学中一切问题的能力,即用热力学观点分析过程有无可能性;用动力学观点分析过程能否实现;用分子和原子内部结构的观点分析过程发生的内在原因,并加深对先行课程如无机化学、有机化学和分析化学的理解。这种能力的培养只有通过物理化学课程的学习才能进行,这是其他课程所不能代替的。

生命体系可以认为是复杂的化学体系,不仅没有独立于化学物质之外的生命物质,也没有独立于化学过程之外的生命过程。生命的形成、进化直至终结的全过程,始终伴随着化学问题。维系生命健康的药学问题,本质上亦可归属于化学问题。药物研究是化学进入生命领域的桥梁,用物理化学的视角研究生命物质与生命过程,揭示生命运动的化学本质,探索药物的开发和应用,已经成为物理化学学科的研究热点,并给学科带来新的发展机遇。药学专业的人员学习物理化学不能把它作为一门纯化学课程,实际上化学的形成与药学是分不开的。化学起源于古代炼金术和早期制药工业,英语单词 Chemist 有两个含意:一是化学家,二是药剂师。药学研究和应用的整个过程与物理化学密切相关,药物的合成设计用到结构化学、量子化学的方法;天然药物化学中药物有效成分的提取、药剂学中制剂的配制用到热力学、相平衡的原理,新剂型的研究用到表面化学的原理;在药物的筛选和后基因组时代的蛋白质组工程中非常重要的现代质谱技术和生物大分子核磁共振技术,是在物理化学实验室中发展和完善起来的;药物的吸收、代谢动力学研究和药物药学的重要目标之一是药物的靶向性,实现高效、长效。如何合成高效低毒的药物?如何制备长效缓释的制剂?如何提高难溶性药物的溶解度?如何提高药物的溶出速率?如何提高药物的生物利用度?凡此种种,都要应用物理化学的知识去思考、去探索、去解决。20 世纪 50 年代后,由于科学的发展,特别是物理化学和化学动力学的发展和渗入,融合合成化学、微生物学、实验药理学、生物化学等学科知识,使药剂学进入了用化学和物理化学基础来设计、生产和评价剂型,并用客观体外指标评定质量的时期,称为物理药剂学(physical pharmaceutics)时期。物理化学在药学中的重要地位日益明显。

三、物理化学的学习方法

物理化学是一门理论性较强的学科,涉及物理学、高等数学及其他化学学科的知识,整个领域以定量语言展开研究,严谨而逻辑性很强,明显地有别于其他学科。不少学者提出的学习方法可供参考:

1. 概念是基础

物理化学中的有关概念,都是在生产实践或科学实验的基础上提出和建立起来的基础知识,构成物理化学的骨架。著名物理化学家、诺贝尔化学奖获得者杜德利·赫希巴赫说:“由概念所推动的革命是用新的方式解释已有的事物。”所有的公式、所有的数学推导都是围绕概念展开的,是获得结果的必要手段,是概念的引申和发展,是阐明概念的另一形式。因而,对于基本概念和重要术语注重理解和推理,在此基础上才能真正掌握其基本理论和基本计算。

2. 习题是关键

要重视习题,在解题的过程中,以物理学、高等数学等定量学科的方法,研究和解决化学问题,理解主要公式的物理意义和应用的条件和限度,并善于通过公式理解各个物理量之间的联系与区别。物理化学不是靠死记硬背就可以学好的学科,做习题可以更活跃的从各个角度来讨论问题,把基础理论和专业知识融会贯通,加深对抽象概念的理解,提高分析问题和解决问题的能力。“时至今日,没有一个人通过看别人解答的习题而掌握物理化学,想掌握物理化学的真谛吗?自己动手解题吧!这样做,你或许付出10倍的艰辛,但是,您的收获又何止10倍呢?”这是著名物理化学家 J. H. Noggle 的至理名言。

3. 实验技术技能训练是必需

物理化学实验课程的目的在于培养学生严谨的科学态度,激发学生的探索精神和创新精神,使学生了解与掌握近代物理化学的研究方法和实验技术,学会应用物理化学的研究方法和实验技术去探索 and 解决问题。物理化学实验技术技能训练,将成为物理化学学习中一个不可或缺的重要环节。

4. 抽象思维能力和创新能力的培养是根本

物理化学无疑是化学和物理科学学科中最具有生命力和创新潜力的学科之一,它的创新性直接来源于它与物理、化学、生物和现代技术发展有着直接的交叉作用。作为综合各分支化学的共性规律的科学,在培养学生科学思维和创新能力上理应有所作为。以分子轨道对称守恒原理摘取诺贝尔化学奖的理论化学家 R. J. Hoffmann 说:“化学理论最重要的作用是提供一种思维模式,以创新知识。”要充分认识物理化学学科的基础性和创新性,开阔视野,启迪思维,处理好学习知识和培养能力及物理化学原理与专业实践相结合的关系尤其重要。创新型人才的高素质体现在自己获得知识、深刻知识、应用知识、创造知识的能力上,机遇加灵感加抽象思维必将产生创造性的成就,那么,努力培养自己的抽象思维能力和创新能力吧!物理化学为你提供了一个可遇不可求的培养抽象思维能力和创新能力的平台。一个有良好物理化学素养的专门人材,必将在医药研究和应用领域中拥有竞争实力。

第一章

热力学第一定律

第一节 引言

一、热力学

热力学(thermodynamics)是研究热、功、能相互转换过程中所遵循的规律的科学。就广义而言,它研究体系的宏观性质之间的关系,研究物理变化和化学变化过程中所发生的能量效应,研究在一定条件下某种变化能否自发进行及其进行的程度,即研究变化的方向和限度的问题。

热力学一词来自希腊文的“热”与“力”,源自古希腊对热本质的争论。发展至今,经历了一个漫长的历史时期。热力学以向各学科的渗透为发展主流,现在已发展成为一门内容丰富的学科,并随着研究体系的不同,形成了多门分支学科(化学热力学、生物热力学、溶液热力学、相平衡热力学、高分子热力学、化工热力学等)。热力学有平衡热力学与不可逆热力学。顾名思义,平衡热力学研究平衡体系的规律,不可逆热力学研究的是非平衡体系的规律。在本书的论述中只涉及平衡热力学,是最基础的热力学。平衡热力学是一门宏观科学,研究由大量分子(10^{23} 数量级)组成且处于平衡状态的体系。

热力学以热力学第一、第二定律为基础。这两个定律是人们长期实验和科学实践经验的总结,不能由逻辑推理或其他方法推导获得。它虽不能在理论上加以证明,但它的正确性是不容置疑的,已为无数的实验结果所证实。

热力学第一定律是能量守恒与转化定律在热现象领域内所具有的特殊形式,它即说明了内能、热、功可以相互转化,又表述了它们转化时的定量关系,该定律是人类经验的总结,其正确性已为实践所证明。它断言:不供给能量而对外源源不断地做功的永动机是永远不可能造成的。

热力学第二定律是关于热与功之间性质差异的普遍性结论,它解决在一定条件下化学变化或物理变化的方向和限度的问题,它断言:通过等温循环使热完全转变为功是永远不可能的,即从单一热源取热使之完全变为功而不引起其他变化是永远不可能的。

在20世纪初,又建立了热力学第三定律,这是一个关于低温现象的定律,主要是阐明了熵的定义,使得“绝对熵”的测定成为可能。有了这个定律,在原则上只要从热化学的数据就能解决有关化学平衡的计算问题。在化学平衡的计算中,热力学第三定律给热

力学第二定律以不可或缺的补充。至此,建立起一个完整的热力学理论体系。

二、化学热力学

化学热力学的主要理论基础是经典热力学。把热力学中最基本的原理用来研究化学现象以及和化学有关的物理现象,应用于化学反应、物质状态的变化和各种物理化学过程,就形成化学热力学这一学科。它提供科学原理和方法,依据体系的宏观可测性质和热力学函数关系,判断给定条件下物质的稳定性和它们朝某一方向变化的能力,它给出化学反应过程或物理变化过程的热效应,它提供化学反应的深度及结晶、精馏、萃取的限度的计算方法。

化学热力学的主要内容是:其一,利用热力学第一定律来计算变化中的热效应问题,即研究化学变化和相变化过程中的能量转化,主要是吸热和放热的规律。这一部分又被称为热化学,热化学理论应用于生产中的能量或热量衡算,以有助于在生产过程中更合理地利用能量。例如,某燃料燃烧时能释放出多少热量?能达到多高的温度?某制剂车间每生产一定数量的制剂应供给或移走多少热才能控制适宜的反应温度?其二,利用热力学第二定律及其热力学第三定律研究化学变化和相变化的方向与限度,建立化学平衡与相平衡的理论,这些理论是化学反应器设计及精馏、萃取、结晶等工艺单元操作的理论基础。在选择工艺路线,设计工艺装置,确定操作条件时,都得到很多应用。例如,试制某一合成药物,所拟定的合成路线、工艺过程和反应条件能否得到预期的产品?最大产量是多少?应当怎样改变条件来提高产量?所得到的产品的稳定性如何?等等。

化学的一个重要特点是按照人的意愿和需求创造新的化学物质和控制化学过程。以化学热力学基本定律和原理应用于热平衡、化学平衡及相平衡,对生产实践和科学研究具有重大的指导作用。例如在19世纪末,用石墨制造金刚石是人们努力探索追求的课题,但无数的实验均以失败告终。经热力学的计算指出:只有压力大于 1.51×10^9 Pa时才能实现这种转变。人造金刚石的制造成功,充分显示了热力学预见性的巨大威力。

化学热力学在药物生产过程中,对于温度和压力的控制,各种制剂剂型的研制,有关溶剂的合理选择,分馏与结晶方法的确定,以及药物消毒、灭菌等都有非常重要的应用。现代的药物研究,已经形成了从基因到药物的后基因组时代的创新药物研究模式,研制的核心之一是从大量的化合物分子及天然药物的分离提纯物中筛选和发现有药理活性的化合物。发现更多潜在的药物靶点和创新药物,研究药物与其受体的亲和作用规律、高效药物合成的可能性及最高产率的确定、药物制剂的稳定性和科学的贮存方法等,都需要化学热力学的基本理论和方法,化学热力学在新型药物的创制和新剂型的研制中具有重要作用。

21世纪化学热力学的热点研究领域有生物热力学和生物热化学研究,如细胞生长过程的热化学研究、蛋白质的定点切割反应热力学研究、生物膜分子的热力学研究等。这些研究以体内研究与体外研究相结合,研究分子识别机理与分子间选择性相互的关系,生物大分子、生物膜等生物有序聚集体的热稳定性,疏水作用的本质及其在生物高级聚集体形成过程中的作用等。由于生物体系具有开放、非平衡的特点,因此非线性和非平衡态的化学热力学与化学统计学研究,近平衡态与远平衡态的关系、生物体系的亚