



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

物理化学

药学类及医学检验专业用

詹先成 主编



高等教育出版社
Higher Education Press

内容提要

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。全书共分七章,分别是热力学第一定律、热力学第二定律与化学平衡、相平衡、电化学、化学动力学、表面现象、胶体分散系统。

本书不仅包含理科化学类专业物理化学的教学基本内容,而且还结合医药类专业的特点,尽量介绍一些物理化学基础理论在药学中的应用知识,例如非平衡态热力学、生物电化、两亲分子有序组合、超临界液体萃取技术等内容,力争在结合后续专业课程的基础上,拓宽学生的知识面。

本书可作为高等医药院校药学类和医学检验各专业物理化学课程教材,也可供相关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/詹先成主编. —北京:高等教育出版社,2008.9

药学类及医学检验专业用

ISBN 978-7-04-024549-3

I. 物… II. 詹… III. 物理化学-医学院校-教材
IV. O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 120857 号

策划编辑 郭新华 责任编辑 董淑静 封面设计 张雨薇
责任绘图 尹莉 版式设计 马敬茹 责任校对 朱惠芳
责任印制 宋克学

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100120	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京新华印刷厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×960 1/16	版 次	2008 年 9 月第 1 版
印 张	25.5	印 次	2008 年 9 月第 1 次印刷
字 数	480 000	定 价	29.20 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 24549-00

教材编写委员会名单

主 编：詹先成

编 委：(以姓氏笔画为序)

田青平 (山西医科大学)

李三鸣 (沈阳药科大学)

李琳丽 (四川大学)

赵卫权 (第二军医大学)

赵 光 (首都医科大学)

詹先成 (四川大学)

戴伯川 (福建医科大学)

前 言

物理化学是药学类各专业学生的一门重要的基础课。学生学好这门课程可以为后续的各专业课程打好基础。本教材在编写时力争做到内容的基础性、科学性和先进性。在保证物理化学的基础理论的同时,紧密结合和突出物理化学与药学的联系。本书可供高等医药院校药学各专业的本科学生使用,也可供从事物理化学教学的教师参考。

作为药学专业的基础课教材,本书除包含了理科化学类专业物理化学的基本内容外,还结合医药专业的特点,尽量介绍了一些物理化学基础理论在药学中的应用知识,例如非平衡态热力学、生物电化学、两亲分子有序组合、超临界液体萃取技术等内容。特别是本书采用了大量与医药相关的例题与习题,希望能够提高学生的学习兴趣。

我们在教材的编写中,尽力将物理化学的原理介绍简明扼要,内容阐述通俗易懂。除重点介绍了物理化学的基础知识外,在介绍应用知识时,还尽量使内容宽泛一些,希望能涵盖教师讲授的大部分内容,使教师在讲授时有选择的余地和发挥的空间。

由于物理化学是化学的重要分支学科,与其他课程的重复是在所难免的,但各门课程所讲述的重点应有所不同,过分重复的内容应适当删减。例如化学平衡中有关平衡移动的内容已由无机化学介绍,在本书中就不再重复介绍,为此将化学平衡压缩成一节,合并第二章热力学第二定律中。

本书共分为七章:第一章为热力学第一定律,由山西医科大学田青平编写;第二章为热力学第二定律(含化学平衡内容),由四川大学李琳丽编写;第三章为相平衡,由首都医科大学赵光编写;第四章为电化学,由沈阳药科大学李三鸣编写;第五章为化学动力学,由四川大学詹先成编写;第六章为表面现象,由第二军医大学赵卫权编写;第七章为胶体分散系统,由福建医科大学戴伯川编写。每章末分别有各章的基本要求和习题,以利于学生巩固所学到的知识。全书采用以国际单位制(SI)单位为基础的“中华人民共和国法定计量单位”和国家标准(GB 3100~3102-93)所规定的符号。

本书在编写时参考了部分已出版的高等学校的教材和相关著作,从中借鉴了许多有益的内容,在此向相关的作者和出版社表示感谢。中国农业大学的杜风沛教授在审稿中对本书提出了许多宝贵的意见,我们表示衷心的感谢。限于

目 录

绪论	1
第一章 热力学第一定律	3
§ 1.1 热力学概念	3
一、热力学的目的和内容	3
二、热力学的方法和局限性	4
§ 1.2 热力学基本概念	5
一、系统与amp;环境	5
二、系统的性质	5
三、热力学平衡状态和状态函数	6
四、状态函数与状态方程	6
五、过程与途径	8
六、热和功	8
§ 1.3 热力学第一定律	9
一、能量守恒与热力学第一定律	9
二、热力学能	10
三、热力学第一定律的数学表达式	11
§ 1.4 可逆过程	11
一、功与过程	11
二、可逆过程	13
§ 1.5 焓和热容	15
一、焓	15
二、热容	16
§ 1.6 热力学第一定律对理想气体的应用	18
一、理想气体的热力学能和焓	18
二、理想气体的 C_V 与 C_p 的关系	19
三、理想气体的绝热过程	21
§ 1.7 节流膨胀与焦耳-汤姆逊效应	24
一、焦耳-汤姆逊实验	24
二、节流膨胀的热力学特征	25
三、焦耳-汤姆逊系数	25
§ 1.8 热化学	26

一、化学反应的热效应	26
二、反应进度	27
三、热化学方程式	29
§ 1.9 化学反应摩尔焓变的计算	29
一、盖斯定律	29
二、标准摩尔生成焓	30
三、标准摩尔燃烧焓	32
四、离子摩尔生成焓	33
五、溶解热与稀释热	34
六、反应热与温度的关系	37
本章基本要求	39
习题	39
参考文献	43
第二章 热力学第二定律与化学平衡	44
§ 2.1 自发过程的共同特征——不可逆性	44
§ 2.2 热力学第二定律的经典表述	45
§ 2.3 热机效率和卡诺循环	46
一、热机效率	46
二、卡诺循环	47
三、卡诺定理	49
§ 2.4 熵	50
一、可逆过程的热温商与熵变	50
二、不可逆过程的热温商与熵变	52
§ 2.5 克劳修斯不等式与熵增加原理	53
一、热力学第二定律的数学表达式——克劳修斯不等式	53
二、熵增加原理	53
三、熵判据	54
§ 2.6 熵变的计算	54
一、等温过程	55
二、变温过程	57
§ 2.7 熵的统计意义	60
一、熵与混乱度的关系	60
二、熵与热力学概率的关系——玻耳兹曼公式	60
§ 2.8 热力学第三定律与规定熵	63
一、热力学第三定律	63
二、规定熵	63
三、化学反应的熵变	65

§ 2.9 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能	66
一、热力学第一定律与热力学第二定律的联合表达式	66
二、热力学判据总结	68
§ 2.10 ΔG 的计算	69
一、理想气体的等温过程	69
二、等温等压下理想气体的混合过程	70
三、相变化过程	71
四、化学反应过程	71
§ 2.11 热力学函数间的关系	72
一、基本公式	72
二、麦克斯韦关系式	74
§ 2.12 疏水相互作用	75
一、疏水相互作用及其与蛋白质空间构象的关系	75
二、热力学在疏水相互作用中的应用	76
§ 2.13 非平衡状态热力学简介	77
一、敞开系统与非平衡状态	78
二、熵产生和熵流	78
三、耗散结构	79
§ 2.14 偏摩尔量	80
一、偏摩尔量的定义	81
二、偏摩尔量的加和公式	83
三、吉布斯-杜亥姆公式	83
§ 2.15 化学势	84
一、化学势的定义	84
二、化学势与压力和温度的关系	86
三、化学势在多相平衡中的应用	86
§ 2.16 气体的化学势	87
一、理想气体的化学势	87
二、真实气体的化学势	88
§ 2.17 稀溶液的两个经验定律	88
一、拉乌尔定律	88
二、亨利定律	89
§ 2.18 液态混合物及稀溶液的化学势	90
一、理想液态混合物	90
二、理想稀溶液	90
三、非理想液态混合物	92
四、非理想稀溶液	93

§ 2.19 化学反应的平衡条件	93
§ 2.20 化学反应的等温方程式及平衡常数	95
§ 2.21 平衡常数的各种表示方法	97
一、气相反应的平衡常数	97
二、液相反应的平衡常数	99
三、有纯态凝聚相参加的气-固相反应的平衡常数	101
§ 2.22 温度对平衡常数的影响	101
§ 2.23 生物能学简介	103
一、生物化学中的标准态和平衡常数	103
二、反应的耦合	104
本章基本要求	105
习题	106
参考文献	112
第三章 相平衡	113
§ 3.1 相律	113
一、相和相数	113
二、组分数	114
三、自由度	115
四、相律的推导	116
§ 3.2 单组分系统的两相平衡	118
§ 3.3 单组分系统的相图	122
一、水的相图	123
二、硫的相图	125
三、超临界流体萃取技术	126
§ 3.4 理想的二组分液态混合物的气-液相图	127
一、 $p-x$ 图(蒸气压-组成图)	127
二、 $T-x$ 图(沸点-组成图)	129
三、杠杆规则	131
四、蒸馏和精馏	132
§ 3.5 完全互溶非理想二组分液态混合物的气-液相图	134
一、正偏差(或负偏差)都不大的系统	134
二、正偏差(或负偏差)很大的系统	135
§ 3.6 部分互溶双液系统的液-液相图	136
§ 3.7 完全不互溶的双液系统	139
§ 3.8 二组分系统的固-液相图	140
一、具有简单低共熔混合物的相图	141
二、具有稳定化合物的相图	144

三、具有不稳定化合物的相图	146
四、形成固溶体的相图	148
§ 3.9 三组分系统的相图	152
一、三组分系统组成的图示法	153
二、部分互溶三液体系统的相图	154
三、二盐-水系统的相图	156
本章基本要求	158
习题	158
参考文献	164
第四章 电化学	165
§ 4.1 电解质溶液的导电性质	165
一、电解质溶液的导电机制	165
二、法拉第定律	166
三、离子的电迁移和迁移数	167
§ 4.2 电解质溶液的电导	170
一、电导、电导率和摩尔电导率	170
二、电解质溶液的电导测定	171
三、电导率、摩尔电导率与浓度的关系	172
四、离子独立运动定律	173
§ 4.3 电解质溶液电导测定的应用	175
一、检验水的纯度	175
二、测定弱电解质的解离度和解离平衡常数	176
三、测定难溶盐的溶解度和溶度积	177
四、电导滴定	178
五、在药学中的其他应用	179
§ 4.4 溶液中电解质的活度和活度系数	179
一、溶液中电解质的平均活度和平均活度系数	179
二、离子强度	181
三、德拜-休克尔极限定律	182
§ 4.5 原电池	183
一、可逆电池与不可逆电池	184
二、可逆电极的类型	185
三、可逆电池的书写方法和电动势符号	187
四、电池电动势的测定	188
§ 4.6 可逆电池热力学	190
一、电池反应的能斯特方程	190
二、电池电动势及其温度系数与电池反应热力学函数的关系	191

§ 4.7 电极电势和电池的电动势	192
一、电池电动势的产生机理	192
二、电极电势	194
三、电极反应的能斯特方程	197
§ 4.8 浓差电池	199
一、单液浓差电池	199
二、双液浓差电池	199
§ 4.9 电池电动势的应用	200
一、测定电池的标准电动势 E^\ominus 及离子平均活度系数 γ_{\pm}	200
二、计算化学反应的平衡常数	202
三、求难溶盐的活度积	203
四、测定溶液的 pH	204
五、电势滴定	205
§ 4.10 电极的极化和超电势	206
一、分解电压	206
二、电极的极化与超电势	208
三、影响超电势的因素	209
四、超电势的测定	210
§ 4.11 生物电化学基础	212
一、生物电现象	212
二、细胞膜和膜电势	212
三、生物电化学传感器	214
本章基本要求	215
习题	215
参考文献	219
第五章 化学动力学	220
§ 5.1 化学反应的速率方程	220
一、基元反应、反应分子数与质量作用定律	222
二、反应级数与反应速率系数	223
§ 5.2 简单级数反应	224
一、一级反应	224
二、二级反应	226
三、零级反应	229
四、反应级数的确定	230
§ 5.3 温度对反应速率的影响	232
一、范特霍夫经验规则	232
二、阿仑尼乌斯经验公式	232

三、活化能	233
四、药物贮存期预测	234
§ 5.4 典型的复杂反应	238
一、对峙反应	238
二、平行反应	240
三、连续反应	243
四、链反应	246
§ 5.5 光化学反应	248
一、光化学反应的特点	248
二、光化学定律	249
三、量子产率	250
四、药物对光稳定性	251
§ 5.6 溶液中的反应	252
一、笼效应	252
二、溶剂的极性	253
三、溶剂的介电常数	254
四、离子强度	254
五、添加物	255
§ 5.7 催化作用	255
一、催化剂与催化作用	255
二、酸碱催化反应	257
三、络合催化反应	260
四、酶催化反应	261
五、金属催化反应	264
§ 5.8 碰撞理论	266
§ 5.9 过渡态理论	268
§ 5.10 快速反应研究技术简介	270
一、快速混合法	271
二、化学弛豫法	271
三、闪光光解法	272
§ 5.11 分子反应动力学简介	273
一、分子束散射技术	273
二、反应物分子耗能的选择性	274
三、产物分子中能量分配情况	274
四、空间位阻效应	275
五、质量效应	276
本章基本要求	276

习题	277
参考文献	282
第六章 表面现象	283
§ 6.1 表面张力及表面吉布斯自由能	283
一、表面积和比表面积	283
二、表面吉布斯自由能和表面张力	284
三、影响表面张力的因素	286
四、表面热力学的基本公式	287
§ 6.2 弯曲表面的性质	287
一、弯曲表面的附加压力	287
二、杨-拉普拉斯公式	288
三、毛细现象	289
四、弯曲表面上的蒸气压——开尔文公式	291
五、亚稳状态与新相的生成	293
§ 6.3 溶液的表面吸附	294
一、溶液的表面张力与浓度之间的关系	295
二、吉布斯吸附公式	296
三、表面活性剂在溶液表面的定向排列	299
§ 6.4 液面上的铺展和不溶性表面膜	300
一、液体的铺展	300
二、单分子层表面膜	301
三、不溶性表面膜的应用	303
四、L-B膜	304
五、双分子膜	305
§ 6.5 固体表面的润湿	305
一、润湿的类型	305
二、接触角和杨公式	306
§ 6.6 表面活性剂	307
一、表面活性剂的分类	308
二、表面活性剂的 HLB 值	309
三、胶束的形成和表面活性剂液晶	311
四、表面活性剂的几种重要作用	314
§ 6.7 固体表面的吸附	318
一、物理吸附和化学吸附	318
二、吸附曲线	319
三、单分子层吸附理论——兰格缪尔吸附等温式	320
四、弗伦德利希经验式	322

136	五、多分子层吸附理论——BET 公式	323
136	六、固体在溶液中的吸附	325
146	七、吸附剂和吸附分离技术	326
146	八、化学吸附与催化反应	327
146	本章基本要求	327
146	习题	328
146	参考文献	331
	第七章 胶体分散系统	332
146	§ 7.1 分散系统的分类及溶胶的基本特性	332
146	一、分散系统的分类	332
146	二、溶胶的基本特性	334
146	§ 7.2 溶胶的制备与净化	334
146	一、溶胶的制备	334
146	二、溶胶的净化	336
146	三、均分散溶胶的制备	337
146	§ 7.3 溶胶的动力性质	338
146	一、布朗运动	338
146	二、扩散和渗透压	339
146	三、沉降与沉降平衡	340
146	§ 7.4 溶胶的光学性质	343
146	一、丁铎尔效应	343
146	二、瑞利公式	343
146	三、散射光对溶胶颜色的影响	344
146	四、超显微镜测溶胶粒子的大小	345
146	§ 7.5 溶胶的电学性质	346
146	一、电动现象	346
146	二、溶胶粒子带电的原因	347
146	三、溶胶的胶团结构	348
146	四、双电层理论	349
146	五、电泳测定	352
146	§ 7.6 溶胶的稳定性和聚沉	354
146	一、溶胶的稳定性	354
146	二、溶胶的聚沉	355
146	三、溶胶的稳定性理论——DLVO 理论	357
146	§ 7.7 高分子化合物的结构特点及其溶液的性质	359
146	一、高分子化合物的结构特点	359
146	二、高分子溶液的形成与性质	360

§ 7.8 高分子溶液的流变性	361
一、高分子溶液的黏度	361
二、流变曲线	364
§ 7.9 高分子化合物的平均摩尔质量及其测定	366
一、高分子化合物平均摩尔质量的表示方法	366
二、高分子化合物平均摩尔质量的测定	367
§ 7.10 高分子电解质溶液	369
一、高分子电解质的分类	369
二、高分子电解质溶液的特性	369
§ 7.11 凝胶	372
一、凝胶的形成及分类	372
二、凝胶的结构	373
三、凝胶的性质	374
§ 7.12 乳状液和泡沫	376
一、乳状液	376
二、泡沫	379
本章基本要求	380
习题	381
参考文献	383
附录	384
附录一	384
附录二	386
附录三 一些有机化合物的标准燃烧焓	390

绪 论

物理化学的研究对象与内容

化学与物理学是密切相关的,化学变化通常伴随着物理变化而发生,物理因素也常影响或引发化学变化。物理化学是用物理学的原理和方法来研究化学变化及与其相关的物理变化的基本规律的学科,又称为理论化学。

物理化学的内容包括:

1. 化学热力学

研究化学变化及与其相关的物理变化在指定条件下进行时,系统与环境之间所交换的能量;研究这些变化在指定条件下进行的方向和限度及外界条件对平衡的影响。这是热力学第一定律、热力学第二定律、化学平衡、相平衡和电化学的研究内容。热力学方法是以由大量质点构成的宏观系统为研究对象,只关注系统的始、末状态而不涉及过程的具体途径,也不考虑实际过程进行的速率。

2. 化学动力学

研究化学反应的速率及各种因素(例如温度、压强、浓度、介质、催化剂等)对反应速率的影响,还要研究反应的具体过程,即反应机理。

3. 表面现象与胶体分散系统

研究物质达到一定的分散程度时,表面积发生变化而表现出的一系列特殊性质。

4. 物质结构

研究物质结构和性能之间的关系。在我国通常将这一内容另设课程,所以本书未包括此内容。

物理化学在化学与药学中的应用

物理化学的应用极为广泛。在化学工业方面,例如,基本化学工业、化肥工业、金属冶炼、石油开采、地质探矿、电解工业、食品工业等,都与物理化学密切相关。在农业方面,例如,农药研制、土壤改良、光合作用等,也与物理化学关系极大。

物理化学在医药学中也有重要的地位。人的机体可以看成是一个胶体系统。在体内进行的生物化学反应、酶催化反应等无不以物理化学为基础。各种现代检测方法和仪器的应用也是基于物理化学的原理和方法。环境卫生的保护、环境污染的监测和控制也需要借助于物理化学的原理和方法。在药物提取、