



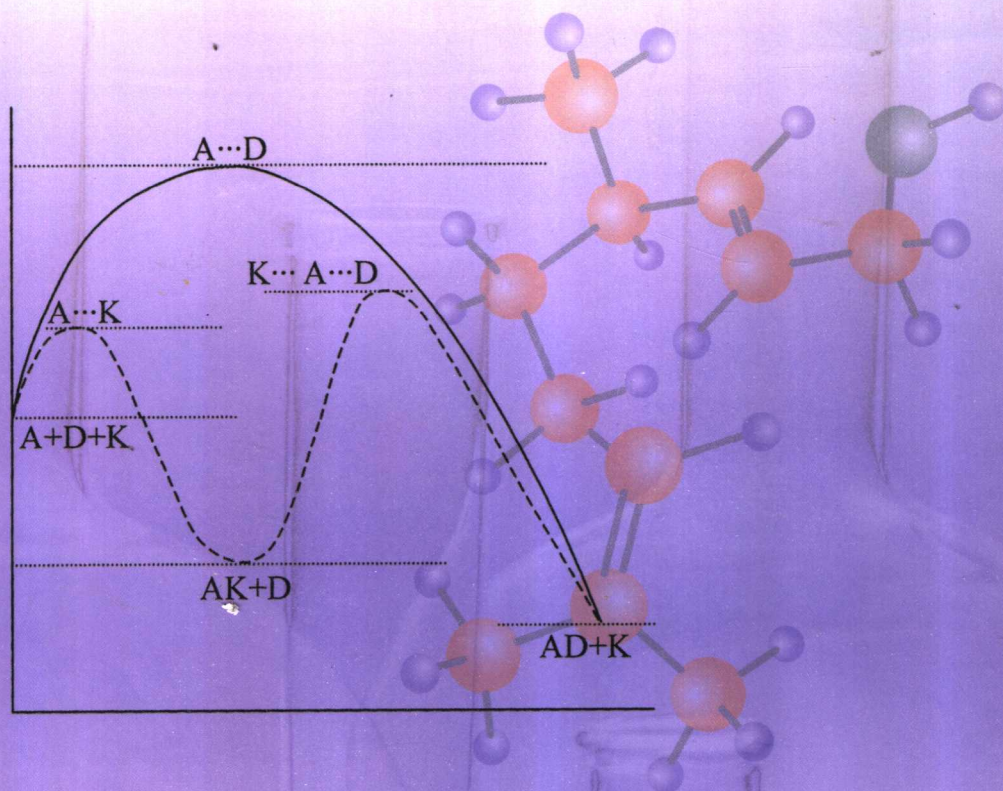
北京大学药学教材

Pharmaceutical Textbook of Peking University

物理化学

Physical Chemistry

许金焯 刘艳 主编



北京大学医学出版社

北京大学药学教材

物理化学

Physical Chemistry

主编 许金焯 刘 艳

编委会名单

崔国辉 李晓燕 刘 艳 许金焯

北京大学医学出版社

WULI HUAXUE

图书在版编目(CIP)数据

物理化学/许金焜,刘艳主编. - 北京:北京大学医学出版社,2005.4
北京大学药学教材
ISBN 7-81071-640-9

I. 物… II. ①许…②刘… III. 物理化学-高等学校-教材 IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 012094 号

物 理 化 学

主 编: 许金焜 刘艳

出版发行: 北京大学医学出版社(电话:010-82802230)

地 址: (100083)北京市海淀区学院路 38 号 北京大学医学部院内

网 址: <http://www.pumpress.com.cn>

E-mail: booksale@bjmu.edu.cn

印 刷: 北京东方圣雅印刷有限公司

经 销: 新华书店

责任编辑: 韩忠刚 责任校对: 金彤文 责任印制: 张京生

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 25.5 字数: 648 千字

版 次: 2005 年 10 月第 1 版 2005 年 10 月第 1 次印刷 印数: 1-3000 册

书 号: ISBN 7-81071-640-9/R·640

定 价: 37.80 元

版权所有, 违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

前 言

古人云：开卷有益。希望您打开这本书的时候兴趣盎然、爱不释手、收益多多。

本书是高等教育药学专业学、硕连读六年制的配套教材之一。作者以清晰、准确并具有相应的深度为宗旨，对概念做精心的定义和诠释；重要公式的推导力求明确的目的性和条理性；强调基本规律的实践应用；内容和习题都对现代化和先进性予以特别的关注。

全书共分十章。第一、二、三和五章由许金焯编写；第四、六章由崔国辉（首都医科大学）编写；第七、八章由刘艳编写；第九、十章由李晓燕编写。编写时力求语言准确、畅顺、精炼、易懂。

由于编写时间仓促，又限于编者的水平，本教材的不足之处甚至错误在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编者

2005年1月1日

序

保健和医药事业的发展是提高全民健康水平、国家生产力和全球竞争力以及保证社会安定和国家安全的重要组成部分。目前,市场经济、资本全球化和世界性技术与资源的竞争,原料药基地全球大转移造成环境污染的转嫁等等不但对我国制药业影响巨大,而且成为影响可持续性发展的重大问题。加以人口老龄化、东西部差别、城乡差别、农村城市化、城市流动人口增长等等一系列社会问题使和药品的开发与使用是否得当又成为关系着进入小康社会的重要问题。SARS的爆发以及目前国际形势还提示我们必须对防范突发性卫生事件作充分准备,提示我们要把药物当作特殊商品和战略物资。如何解决这些问题,把它们变成全国医药事业大发展的机会,关键在于提高从事医药事业人员的教育,提高认识水平,提高专业水平,以提高我国医药的综合国际竞争力。为了这个目的,在培养医药专业人员方面要采取不同层次并行的策略。6年制药学专业目的是培养研究开发有国际竞争力药物的人才。因此,要加强基础、加强科研能力的培养、加强思维能力训练、加强服务意识。为了这个目标,作为一种尝试,北京大学药学院组织编写了这一套6年制药学专业的教材。一方面供学生学习;另一方面也是向医药界征求意见。我想,科学在发展,事业在前进。当前世界上科学热点不断涌现,新药研究技术不停地更新。但是反观近年来新药研究的历史,可见昨日的时尚今日或许已经淡化;明天的新思路正在不被人注意的地方萌芽。虽然我们的这套教材将会不断修订更新,以适应形势的发展,但是加强基本理论、基本知识和基本技能的训练是我们最重要的原则,我们相信受到良好的基础训练的学生能够在新情况下,应付新的挑战。希望肩负我们的未来医药事业的发展责任的医药工作者在我们这里成长。

中国科学院院士 王夔

目 录

绪论

第一章 热力学第一定律

第一节 热力学概论	(3)
一、热力学	(3)
二、化学热力学	(3)
三、热力学的方法及其局限性	(4)
第二节 热力学基本概念	(4)
一、体系与环境	(4)
二、体系的性质	(4)
三、热力学平衡态	(5)
四、状态函数与状态方程	(5)
五、过程与途径	(6)
六、热与功	(6)
第三节 热力学第一定律	(6)
一、热力学第一定律的表述	(6)
二、内能	(7)
三、热力学第一定律的数学表达式	(7)
第四节 可逆过程与体积功	(8)
一、体积功	(8)
二、不同过程的体积功	(8)
三、可逆过程	(11)
第五节 焓	(12)
第六节 热容	(12)
第七节 热力学第一定律的应用	(13)
一、热力学第一定律应用于理想气体	(13)
二、热力学第一定律应用于实际气体	(18)
第八节 热化学基本概念	(20)
一、热效应	(20)
二、恒容热效应与恒压热效应	(20)
三、反应进度	(21)
四、热化学方程式	(22)
第九节 化学反应热效应的计算	(22)
一、赫斯定律	(22)

二、由标准摩尔生成焓计算 $\Delta_f H_m^\ominus$	(23)
三、由标准摩尔燃烧焓计算 $\Delta_c H_m^\ominus$	(24)
四、由键焓估算 $\Delta_f H_m$	(25)
五、离子摩尔生成焓	(27)
六、营养热化学	(27)
七、溶解热与稀释热	(28)
八、 $\Delta_f H_m$ 与温度的关系——基尔霍夫定律	(29)
习题	(30)

第二章 热力学第二定律

第一节 自发变化的不可逆性	(35)
一、摩擦生热的方向性	(35)
二、热量传递的方向性	(36)
三、气体膨胀的方向性	(36)
第二节 热力学第二定律的经典表述	(36)
一、开尔文的表述	(36)
二、克劳修斯的表述	(37)
第三节 卡诺定理	(37)
一、理想气体的卡诺循环	(37)
二、卡诺定理	(39)
第四节 熵函数	(41)
一、可逆循环的热温商	(41)
二、熵	(42)
三、不可逆循环的热温商	(42)
第五节 熵增加原理	(43)
一、克劳修斯不等式	(43)
二、熵增加原理	(43)
三、自发变化方向的总熵判据	(44)
第六节 熵变的计算	(45)
一、可逆绝热过程的熵变	(45)
二、恒温可逆过程的熵变	(45)
三、变温过程的熵变	(46)
四、恒温不可逆相变的熵变	(47)
五、理想气体等温混合过程的熵变	(48)
第七节 熵的统计诠释	(50)
一、隔离体系的自发变化总是向着无序度增加的方向	(50)
二、热力学几率	(50)
三、 Ω 与 S 的关系	(51)
第八节 热力学第三定律与规定熵	(52)
一、热力学第三定律	(52)

二、规定熵	(53)
三、化学反应的熵变	(54)
第九节 亥姆霍兹能和吉布斯能	(54)
一、亥姆霍兹能	(54)
二、吉布斯能	(55)
三、自发变化的方向和平衡条件	(56)
第十节 热力学基本方程	(56)
一、热力学基本方程	(57)
二、麦克斯韦关系式	(58)
第十一节 ΔG 的计算	(59)
一、理想气体等温过程的 ΔG	(59)
二、相变过程的 ΔG	(60)
三、化学反应的 ΔG	(60)
四、根据定义计算 ΔG	(61)
第十二节 吉布斯能随压力及温度的变化	(62)
一、 ΔG 随压力的变化	(62)
二、 ΔG 随温度的变化	(63)
第十三节 近平衡态热力学简介	(64)
一、非平衡稳定态	(64)
二、熵流和熵产生	(65)
三、单位体积的熵产生速率	(66)
四、地球的熵流	(66)
习题	(67)

第三章 多组分体系热力学

第一节 偏摩尔量	(71)
一、偏摩尔量	(71)
二、偏摩尔量集合公式	(72)
三、吉布斯-杜亥姆公式	(73)
第二节 化学势	(73)
一、化学势	(73)
二、化学势的应用	(75)
三、化学势与压力、温度的关系	(77)
第三节 气体的化学势	(78)
一、纯理想气体的化学势	(78)
二、混合理想气体的化学势	(78)
三、实际气体的化学势	(79)
第四节 理想溶液	(80)
一、拉乌尔定律	(80)
二、理想溶液	(80)

三、理想溶液的热力学性质	(81)
第五节 理想稀溶液中物质的化学势	(83)
一、亨利定律	(83)
二、理想稀溶液中物质的化学势	(85)
第六节 真实溶液中物质的化学势	(87)
一、真实溶液对理想溶液的偏差	(87)
二、真实溶液中溶剂的化学势	(89)
三、真实溶液中溶质的化学势	(90)
四、实际溶液的超额函数	(90)
习题	(92)

第四章 相平衡

第一节 相律	(95)
一、相和相数	(95)
二、物种数和组分数	(95)
三、自由度	(96)
四、相律	(97)
第二节 单组分体系	(98)
一、克劳修斯-克拉贝龙方程	(99)
二、水的相图	(100)
第三节 二组分双液体系	(102)
一、理想完全互溶双液系	(102)
二、非理想完全互溶双液系	(107)
第四节 部分互溶和完全不互溶的双液系	(109)
一、部分互溶双液系	(109)
二、完全不互溶双液系	(111)
第五节 二组分固液体系	(112)
一、简单低共熔体系	(113)
二、形成化合物的体系	(116)
三、形成固熔体体系的相图	(119)
第六节 三组分体系的相图	(121)
一、等边三角形法则	(121)
二、部分互溶的三液体系	(122)
三、水盐体系三组分相图	(124)
习题	(125)

第五章 化学平衡

第一节 化学反应平衡常数	(129)
一、化学反应平衡条件	(129)
二、化学反应平衡常数	(130)

三、化学反应等温式·····	(131)
第二节 气相反应的平衡常数·····	(132)
一、简单气相反应热力学·····	(132)
二、气相反应的平衡常数·····	(133)
第三节 摩尔标准生成吉布斯能·····	(134)
一、化学反应的 $\Delta_r G^\ominus$ ·····	(134)
二、由 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算化学反应的 $\Delta_r G^\ominus$ ·····	(135)
第四节 气相反应的浓度平衡常数·····	(136)
第五节 多相化学平衡·····	(137)
第六节 溶液中的化学平衡·····	(138)
一、溶剂参与的反应·····	(138)
二、 K_x 、 K_m 及 K_c ·····	(138)
第七节 反应条件对化学平衡的影响·····	(139)
一、吕·查德里原理 ·····	(139)
二、温度对平衡常数的影响·····	(140)
三、压力对平衡常数的影响·····	(142)
四、惰性气体对化学平衡的影响·····	(143)
第八节 反应的耦合·····	(146)
一、反应的耦合·····	(146)
二、生物化学中 H^+ 离子的标准态 ·····	(147)
三、生化反应的耦合·····	(148)
四、物质的活性传输·····	(149)
习题·····	(150)

第六章 电化学

第一节 电解质溶液的导电性质·····	(154)
一、电解质溶液的导电机理·····	(154)
二、法拉第定律·····	(155)
第二节 离子的电迁移和迁移数·····	(156)
一、离子的电迁移现象·····	(156)
二、离子迁移数·····	(157)
第三节 电解质溶液的电导·····	(158)
一、电导、电导率和摩尔电导率·····	(158)
二、电导的测定·····	(159)
三、电导率、摩尔电导率与浓度的关系·····	(160)
四、离子独立运动规律及离子摩尔电导·····	(161)
第四节 电导测定的应用·····	(163)
一、检验水的纯度·····	(163)
二、弱电解质的电离度和电离常数的测定·····	(163)
三、难溶盐溶度积的测定·····	(164)

四、电导滴定	(164)
第五节 强电解质溶液理论简介	(165)
一、平均活度和平均活度系数	(165)
二、离子强度	(168)
三、强电解质溶液理论	(168)
第六节 原电池	(171)
一、可逆电池	(171)
二、可逆电池的书写	(172)
第七节 电池电动势的测定	(173)
一、对消法测定电动势	(173)
二、标准电池	(174)
第八节 电池电动势的产生机理	(174)
一、电极 - 电解质溶液间的电势差	(174)
二、液接电势与盐桥	(175)
三、接触电势	(176)
四、电池的电动势	(176)
第九节 电极电势与电池电动势	(176)
一、标准氢电极和标准电极电势	(176)
二、电极电势的能斯特方程	(177)
三、原电池的电动势	(180)
第十节 可逆电池热力学	(181)
一、可逆电池电动势 E 与 $\Delta_r G_m$ 的关系	(181)
二、从电动势及温度系数计算电池反应的热力学变量	(182)
第十一节 电极的种类	(182)
一、第一类电极	(183)
二、第二类电极	(183)
三、第三类电极	(184)
四、第四类电极	(184)
第十二节 浓差电池与液接电势	(186)
一、浓差电池	(186)
二、液接电势的计算	(186)
第十三节 电动势测定的应用	(187)
一、溶液 pH 的测定	(187)
二、求难溶盐的活度积	(187)
三、电解质活度系数的测定	(188)
第十四节 生物电化学	(188)
一、细胞膜与膜电势	(188)
二、膜电势在生物医学领域的应用	(189)
第十五节 电极的极化与过电势	(190)
一、分解电压	(190)

二、电极极化的原因·····	(192)
三、过电势和极化曲线的测定·····	(193)
习题·····	(194)

第七章 化学动力学基础

第一节 反应速率及其测定·····	(197)
一、反应速率的表示方法·····	(197)
二、反应速率的测定·····	(198)
第二节 反应速率方程与反应级数·····	(199)
一、基元反应与复杂反应·····	(199)
二、反应分子数·····	(199)
三、速率方程与反应级数·····	(200)
四、速率常数·····	(200)
五、质量作用定律·····	(201)
六、计量方程与机理方程·····	(201)
第三节 简单级数反应·····	(201)
一、一级反应·····	(201)
二、二级反应·····	(204)
三、零级反应和准级数反应·····	(207)
第四节 典型的复杂反应·····	(208)
一、对峙反应·····	(208)
二、平行反应·····	(210)
三、连续反应·····	(211)
四、链反应·····	(212)
第五节 反应级数的确定·····	(213)
一、积分法·····	(213)
二、半衰期法·····	(214)
三、微分法·····	(215)
四、孤立法·····	(216)
第六节 温度对反应速率的影响·····	(216)
一、阿伦尼乌斯经验公式·····	(217)
二、活化能·····	(218)
第七节 基元反应速率理论简介·····	(219)
一、碰撞理论·····	(219)
二、过渡态理论·····	(224)
习题·····	(227)

第八章 应用化学动力学

第一节 反应机理的确定·····	(232)
一、验证反应机理的常用方法与概念·····	(232)

二、应用实例·····	(233)
第二节 溶液中的反应·····	(236)
一、笼效应·····	(237)
二、溶剂对反应速率的影响·····	(237)
三、离子强度对反应速率的影响——原盐反应·····	(238)
第三节 光化学·····	(238)
一、光化学基本定律·····	(238)
二、量子效率·····	(239)
三、光合作用·····	(239)
四、光对药物稳定性的影响·····	(240)
第四节 催化反应·····	(241)
一、催化作用·····	(241)
二、酸碱催化反应·····	(244)
三、酶催化反应·····	(248)
第五节 药物贮存期的预测·····	(254)
一、恒温法·····	(254)
二、变温法·····	(257)
第六节 化学振荡反应·····	(258)
一、化学振荡的由来·····	(258)
二、化学振荡的动力学机理·····	(258)
三、化学振荡的应用·····	(260)
四、生物体系化学振荡的模拟·····	(261)
第七节 现代化学动力学研究技术·····	(261)
一、流动法·····	(261)
二、化学弛豫法·····	(262)
三、闪光光解技术·····	(262)
四、交叉分子束技术·····	(263)
习题·····	(264)

第九章 表面现象

第一节 表面积与表面吉布斯能·····	(268)
一、表面积和分散度·····	(268)
二、表面吉布斯能·····	(269)
三、表面张力·····	(270)
四、表面的热力学关系式·····	(271)
五、影响表面吉布斯能的因素·····	(272)
第二节 弯曲表面的性质·····	(273)
一、曲面的附加压力·····	(274)
二、曲面的蒸气压·····	(276)
三、亚稳状态和新相的生成·····	(278)

第三节 铺展与润湿	(281)
一、液体的铺展	(281)
二、固体表面的润湿	(282)
第四节 溶液的表面吸附	(284)
一、溶液的表面张力和浓度之间的关系	(284)
二、溶液的表面吸附和吉布斯吸附等温式	(285)
三、表面活性物质在溶液表面的定向排列	(290)
第五节 不溶性表面膜	(292)
一、不溶性表面膜及其性质	(292)
二、不溶性表面膜的应用	(293)
三、其它表面膜	(295)
第六节 表面活性剂	(295)
一、表面活性剂的分类	(296)
二、表面活性剂的亲水亲油平衡值	(299)
三、胶束	(302)
四、表面活性剂的几种重要作用	(305)
第七节 气体在固体表面上的吸附	(308)
一、物理吸附和化学吸附	(309)
二、吸附等温线	(309)
三、弗仑因德立希吸附等温式	(311)
四、单分子层吸附理论——兰格缪尔吸附等温式	(311)
五、多分子层吸附理论——BET 公式	(314)
第八节 固体自溶液中的吸附	(317)
一、吸附特点	(317)
二、吸附量的测定	(317)
三、吸附等温线和经验公式	(317)
习题	(321)

第十章 胶体分散体系

第一节 分散体系分类及基本特性	(325)
一、分散体系的分类	(325)
二、分散体系的基本特性	(326)
第二节 溶胶的制备	(327)
一、溶胶的制备	(327)
二、溶胶的净化	(329)
第三节 胶体分散体系的动力性质	(330)
一、布朗运动	(330)
二、扩散与渗透压	(331)
三、沉降与沉降平衡	(333)
第四节 分散体系的光学性质	(337)

一、光散射	(337)
二、溶胶的颜色	(338)
第五节 分散体系的电性质	(338)
一、电动现象	(339)
二、胶粒表面电荷的来源	(341)
三、双电层理论	(342)
四、胶团的结构	(345)
五、电泳	(346)
第六节 溶胶的稳定性	(348)
一、溶胶的稳定性	(348)
二、影响溶胶稳定性的因素	(348)
三、溶胶稳定性理论——DLVO 理论	(350)
四、高聚物稳定胶体体系的理论	(353)
第七节 高分子溶液的特性	(354)
一、高分子化合物的结构特点	(354)
二、高分子溶液的特性	(356)
三、高分子电解质溶液	(357)
第八节 分散体系的流变性和粘度	(358)
一、牛顿流体	(358)
二、非牛顿流体	(359)
三、稀分散体系的粘度	(361)
第九节 分散体系的渗透压	(363)
一、理想溶液的渗透压	(363)
二、高分子溶液的渗透压	(365)
三、高分子电解质溶液的渗透压和唐南平衡	(366)
第十节 高分子化合物平均摩尔质量及其测定	(368)
一、高分子化合物平均摩尔质量的表示方法	(368)
二、高分子化合物平均摩尔质量的测定	(369)
第十一节 乳状液和泡沫	(373)
一、乳状液	(373)
二、微乳状液	(376)
三、泡沫	(376)
第十二节 凝胶	(378)
一、凝胶的分类	(378)
二、凝胶的结构	(378)
三、凝胶的形成	(379)
四、凝胶的性质	(379)
习题	(381)
附录	(383)

绪 论

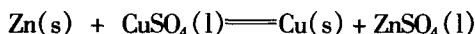
一、物理化学的内容

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。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、量子化学、统计热力学和化学动力学。

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：人们司空见惯地看到锌从硫酸铜溶液中置换出铜的反应：



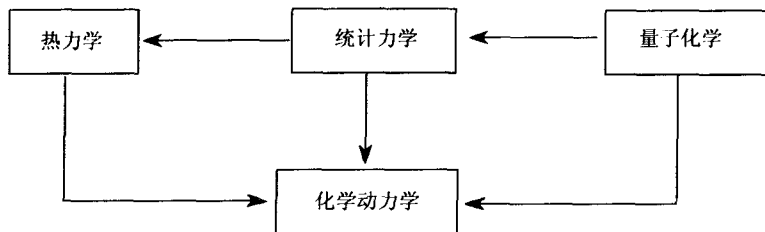
物理化学要回答：为什么这个反应是向右而不是向左进行的。可见，物理化学探求变化的驱动力，探寻变化的原因，是解决所以然的问题。

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。

化学动力学研究化学反应的速率及机理。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制的明了，人类控制化学反应朝预期目标进行当不是遥不可及的事情。

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：



二、物理化学在化学与药学中的重要性

热力学起源于1824年卡诺研究热机的论文“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。物理化学既有辉煌过去，它又是一门历时弥新、不断发展、充满生机的学科，它日益从宏观到微观、从体相到表相、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。科学界一致认为：在化学从“食谱技艺”向自由王国发展的过程中，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。它把无机化学、有机化学和分析化学的相关知识提高到理论的高度，又将指导后继课程的学习和科学研究工作。

药学研究的整个过程与物理化学密切相关。如何合成高效低毒的药物？药物的合成设计用到结构化学、量子化学的方法；如何从植物中高效率地提取药物有效成分？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？药剂学中的这些研究都要用到热力学、相平衡的原理、表面化学的原理，并且药物的吸收、代谢动力学研究和药物稳定性研究要用到化学动力学的原理和方法。凡此种种，都要应用物理化学的知识去思考、去探索、去解决。

三、物理化学的学习方法

同学们在以往的学习中都形成了各有特色、相当有效的学习方法。但毕竟物理化学是一门理论性较强的学科，明显地有别于其它学科，不少学者提出的学习方法可供参考：

1. 重视概念

概念是基础知识，构成物理化学的骨架。所有的公式、所有的数学推导都是围绕概念展开的。数学推理是概念的引申和发展，是阐明概念的另一形式。因而，概念与繁杂的数学推理的关系恰似皮与毛的关系，概念是皮，皮之不存，毛将焉附？

2. 重视习题

物理化学不是靠死记硬背就可以学好的学科。著名物理化学家 J. H. Noggle 说：“时至今日，没有一个人通过看别人游泳而学会游泳，想在水中自由搏击吗？下水吧！同样，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，你的收获又何止 10 倍呢！”

3. 重视抽象思维能力的培养

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。”诚哉斯言！科学要苟日新、又日新、日日新，抽象思维是必不可少的。不是说机遇加灵感加抽象思维等于创造性吗，不是说高素质体现在自己获得知识、辨别知识、应用知识、创造知识的能力上吗，那么，努力培养自己的抽象思维能力吧！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的平台。