

北京大学物理化学丛书

物理化学

生命科学类 (第2版)

高月英 戴乐蓉 程虎民 齐利民 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

北京大学物理化学丛书

物 理 化 学

生命科学类(第2版)

高月英 戴乐蓉 程虎民 齐利民 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

物理化学：生命科学类(第2版)/高月英等编著. —2版. —北京：北京大学出版社，2007.8
(北京大学物理化学丛书)

ISBN 978-7-301-04501-5

I. 物… II. 高… 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(2007)第 125814 号

(第2版)类学杯命主

著者 高月英 戴乐蓉 程虎民 齐利民 编著

书 名：物理化学：生命科学类(第2版)

著作责任者：高月英 戴乐蓉 程虎民 齐利民 编著

责任编辑：赵学范

标准书号：ISBN 978-7-301-04501-5/O·0461

出版发行：北京大学出版社

地 址：北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址：<http://www.pup.cn> 电子信箱：zpup@pup.pku.edu.cn

电 话：邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752038 出版部 62754962

印 刷 者：北京大学印刷厂

经 销 者：新华书店

850 毫米×1168 毫米 16 开本 22.5 印张 560 千字

2000 年 9 月第 1 版

2007 年 8 月第 2 版 2007 年 8 月第 1 次印刷(总第 4 次印刷)

印 数：9001~12000 册

定 价：32.00 元

未经许可，不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有，侵权必究

举报电话：(010)62752024 电子信箱：fd@pup.pku.edu.cn



内 容 简 介

本书是参照国家教育部化学类专业教学指导分委员会制定的《普通高等学校本科化学专业规范(草案)》，在北京大学生命科学学院使用了 20 多年的《物理化学与胶体化学》讲义基础上，经多次修改编写而成的。

本书包括化学热力学、化学动力学、胶体与表面化学、结构化学与结构分析四大部分，共 10 章。每章后附有思考题、习题和参考读物。全书采用国际单位制(SI)和国家标准(GB)中规定的量、单位和符号。基于本书的读者对象，特别是根据生命科学发展的需要，本书对物理化学的基础知识进行了合理的取舍，增加了耗散结构理论简介、两亲分子有序组合体、结构化学和结构分析等内容，力求使书中介绍的知识与现代生命科学结合得更为紧密。

本书可作为综合性大学、高等师范院校生物类学科各专业的物理化学课程教材，也可作为医、药、农、林等院校有关专业的教材或教学参考书。

第 2 版 序

本书自 2000 年发行以来一直是北京大学非化学专业本科学生使用的教材,也有兄弟院校选用。鉴于科学技术的迅速发展和教学实践的迫切需要,并参考在使用过程中师生们提出的宝贵意见,我们决定对原书进行适当的补充和修订。修订后的第 2 版力求深入浅出地阐明物理化学的基本原理,并反映物理化学领域的新进展、新成果。具体修改内容如下:

第 2 章“不可逆过程热力学与耗散结构简介”中删除了对本科生来说专业性过强的“线性非平衡态热力学”和“动力学过程的分析”。第 3 章增加了分离物质新方法用的“超临界流体的相图”和分离提纯过程中常遇见的“三组分体系的相图”。第 4 章增加了生物体系中普遍存在的“多结合位平衡”。第 5 章增加了“离子选择性电极与化学修饰电极”和“不可逆电极过程简介”。第 6 章增加了“链反应”、“激光在化学中的应用”和“分子反应动态学简介”。第 7 章增加了“医用高分子材料的血液相容性”和“多重乳状液”。由于纳米科技的迅猛发展,纳米材料科学与纳米生物技术受到人们愈来愈多的关注,因此第 8 章增加了一个新的章节“纳米粒子与纳米生物技术”,以满足学生和其他读者的需求。原第 9 章与第 11 章合并成为新的一章“分子结构与分子光谱”,舍弃了分子轨道理论的数学推导,着重于基本原理与实际应用的联系,力图沟通结构-性能-应用相互之间的渠道。

考虑到物理化学中有些概念比较抽象,且容易混淆出错,在每一章后增加了一些富有启发性、且有助于深入理解物理化学基本内容的思考题,以指导学生课外复习。希望修改后的教材更适合于教学要求。

经过此次修订,本书内容共分为 10 章。其中第 1~4 章由高月英修订,第 5~7 章由戴乐蓉修订,第 8 章由齐利民修订,第 9~10 章由程虎民修订。在使用第 1 版教材的多年教学实践中,北京大学生命科学学院的同学们提出的问题、意见和建议对本书的修订有很大帮助。北京大学化学学院王远教授、徐东升教授和张锦教授为本次修订提出了许多好的建议。北京大学化学学院叶宪曾教授对书稿作了认真审读,北京大学教务部和北京大学出版社对本书的出版给予了大力支持,责任编辑赵学范编审对本书进行了认真仔细的审读加工。在此一并表示衷心感谢!

虽然我们作了较多的添加和修改,但由于水平所限,仍不免有疏漏、不妥甚至错误之处,真诚希望读者批评、指正。

编 者

2007 年 6 月于北京

第 1 版 序

本书参照综合性大学 B 类教材大纲编写,其基础为北大生物系物理化学教材——《物理化学与胶体化学》讲义。这门课已开设了 20 多年,使用的讲义也经多次反复修改。

本书根据生命科学发展的需要,对物理化学的基础知识作了合理的取舍:舍去了热力学函数之间关系的演导、电极过程等内容,增加了生物电化学、两亲分子在溶液中自组织形成的聚集体等部分,以使物理化学课程的内容与生命科学结合得更为紧密。鉴于生物体系是一个远离平衡态的、高度有序的开放体系,是一个靠与外界不断交换物质和能量而维持着的耗散结构,本书在热力学部分对自组织现象、耗散结构形成的条件及基本的动力学处理过程作了简单介绍。目前国内综合性大学用于生物类的物理化学教材中大多缺少结构化学的内容,而结构化学与结构分析又是从分子水平上认识与研究生命现象必不可少的理论和工具,本书用了约四分之一的篇幅介绍了有关的基本知识。

本书内容包括化学热力学、化学动力学、胶体与表面化学、结构化学与结构分析四大部分。共 11 章。第 1~4 章由高月英编写;第 5~8 章由戴乐蓉编写;第 9~11 章由程虎民编写。最后由高月英统稿。每章后面附有参考读物及习题,以利于学生对课程内容更广泛和深刻的理解。在长期的教学实践过程中,同学们提出的问题、意见和建议对本书的修改和编写有很大帮助。北大物理系欧阳颀教授、化学系周公度教授和技术物理系高宏成教授曾审阅过有关章节并予以指导。北京大学教材建设委员会、北京大学化学学院和生命科学学院的有关领导和老师对本书的编写给予很多支持和鼓励。丁慧君老师和本书责任编辑赵学范编审为本书的出版付出了大量辛勤的劳动,在此表示衷心感谢。

由于作者水平所限,在本书内容的选择安排以及与现代生物学的结合上若存在错误与不妥之处,恳请读者批评指正。

编 者

1999 年 10 月于北京

目 录

绪言	(1)
0.1 物理化学研究的对象及其方法	(1)
0.2 物理化学在生命科学中的应用	(2)
第1章 热力学第一定律	(3)
1.1 热力学研究的对象、限度及其发展	(3)
1.2 热力学的一些基本概念	(4)
1.2.1 热力学体系和环境 1.2.2 热力学状态和状态函数 1.2.3 热力学过程和途径	
1.3 热力学第一定律	(7)
1.3.1 热力学能、热和功 1.3.2 热力学第一定律及其数学表达式	
1.4 功与过程	(9)
1.4.1 体积功 1.4.2 可逆过程 1.4.3 相变过程中的体积功	
1.5 热与焓	(13)
1.5.1 简单变温过程 1.5.2 相变过程 1.5.3 焓	
1.6 热力学第一定律对理想气体的应用	(14)
1.6.1 理想气体的热力学能和焓——Gay · Lussac-Joule(盖 · 吕萨克-焦耳)实验 1.6.2 理想气体的 C_p 与 C_v 之差 1.6.3 绝热过程	
1.7 热化学	(18)
1.7.1 化学反应的热效应 1.7.2 反应进度 1.7.3 热化学方程式	
1.8 Hess(赫斯)定律	(22)
1.9 几种热效应	(23)
1.9.1 生成焓 1.9.2 燃烧焓 1.9.3 溶解焓和稀释焓 1.9.4 离子生成焓	
1.10 反应热与温度的关系——Kirchhoff 定律	(26)
1.11 新陈代谢与热力学	(27)
参考读物	(29)
思考题	(30)
习题	(30)
第2章 热力学第二定律	(32)
2.1 自发变化的共同特征——不可逆性	(32)
2.2 热力学第二定律	(33)
2.3 熵	(34)
2.3.1 Carnot(卡诺)循环和熵函数的发现 2.3.2 过程方向的判断 2.3.3 熵增加原理	
2.4 熵变的计算	(38)
2.4.1 等温过程的熵变 2.4.2 非等温(加热或冷却)过程的熵变 2.4.3 环境的熵变	
2.5 热力学第二定律的本质——熵的统计意义	(41)

2.6	热力学第三定律和标准熵	(44)
2.6.1	热力学第三定律	
2.6.2	标准熵	
2.6.3	化学反应标准熵变的计算	
2.7	Helmholtz(亥姆霍兹)自由能与 Gibbs(吉布斯)自由能	(46)
2.7.1	Helmholtz 自由能	
2.7.2	Gibbs 自由能	
2.8	热力学函数之间的一些重要关系式	(47)
2.8.1	封闭体系的热力学基本公式	
2.8.2	对应系数关系式	
2.8.3	Maxwell(麦克斯韦)关系式	
2.9	ΔG 的计算	(50)
2.9.1	简单状态等温变化过程的 ΔG	
2.9.2	等温等压下相变过程的 ΔG	
2.9.3	化学反应过程的 ΔG	
2.10	温度和压力对 ΔG 的影响	(52)
2.10.1	温度对 ΔG 的影响——Gibbs-Helmholtz 公式	
2.10.2	压力对 ΔG 的影响	
2.11	不可逆过程热力学与耗散结构简介	(53)
2.11.1	开放体系的熵变	
2.11.2	最小熵产生原理	
2.11.3	自然科学中的自组织现象	
2.11.4	耗散结构形成的条件	
2.11.5	应用	
	参考读物	(59)
	思考题	(59)
	习题	(60)
第3章	溶液与相平衡	(62)
3.1	偏摩尔量	(62)
3.1.1	偏摩尔量的定义	
3.1.2	偏摩尔量的集合公式	
3.2	化学势	(64)
3.2.1	化学势的定义	
3.2.2	化学势在相平衡中的应用	
3.2.3	化学势与温度、压力的关系	
3.3	理想气体的化学势	(67)
3.4	实际气体的化学势	(67)
3.5	理想溶液各组分的化学势	(68)
3.5.1	Raoult(拉乌尔)定律及理想溶液的定义	
3.5.2	理想溶液各组分的化学势	
3.6	稀溶液及其各组分的化学势	(70)
3.6.1	Henry(亨利)定律与稀溶液	
3.6.2	稀溶液中溶剂的化学势	
3.6.3	稀溶液中溶质的化学势	
3.7	稀溶液的依数性	(73)
3.7.1	蒸气压降低	
3.7.2	凝固点降低	
3.7.3	沸点升高	
3.7.4	渗透压	
3.7.5	生物体内的渗透功	
3.8	非理想溶液及其各组分的化学势	(78)
3.8.1	非理想溶液中溶剂的化学势	
3.8.2	非理想溶液中溶质的化学势	
3.8.3	活度与活度系数的测定	
3.9	电解质溶液	(81)
3.9.1	电解质溶液中各组分的化学势、活度与活度系数	
3.9.2	离子平均活度系数的理论计算	
3.10	大分子溶液及其渗透压	(83)

3.10.1 大分子溶液的非理想性	3.10.2 大分子溶液的渗透压	3.10.3 Donnan(唐南)平衡	
3.11 相律			(86)
3.11.1 相平衡中的几个重要概念	3.11.2 相律的推导		
3.12 单组分体系的相平衡			(88)
3.12.1 Clapeyron(克拉珀龙)方程	3.12.2 单组分体系的相图——水和 CO_2 的相图		
3.13 二组分体系的相图及其应用			(92)
3.13.1 二组分理想体系的 $p-x$ 图和 $T-x$ 图	3.13.2 二组分非理想溶液的 $p-x$ 图和 $T-x$ 图	3.13.3 不互溶的双液系——水蒸气蒸馏	
3.14 三组分体系的相图及其应用			(96)
3.14.1 等边三角形坐标表示法	3.14.2 三组分液-液体系相图	3.14.3 分配定律与萃取原理	
参考读物			(99)
思考题			(99)
习题			(100)
第4章 化学平衡			(102)
4.1 化学反应的方向和限度			(102)
4.1.1 化学势在化学变化中的应用	4.1.2 化学平衡的存在	4.1.3 化学反应等温式	
4.2 化学反应平衡常数表示式			(106)
4.2.1 气相反应	4.2.2 溶液反应	4.2.3 复相反应	4.2.4 平衡常数的测定
4.2.5 平衡常数的应用			
4.3 标准生成 Gibbs 自由能			(113)
4.3.1 标准状态下反应 Gibbs 自由能的变化值	4.3.2 标准生成 Gibbs 自由能		
4.3.3 溶液中物质的标准生成 Gibbs 自由能			
4.4 化学平衡的移动			(117)
4.4.1 浓度(或分压)对化学平衡的影响	4.4.2 温度对平衡常数的影响		
4.5 多重平衡			(119)
4.6 反应的偶联			(120)
4.7 多结合位平衡			(121)
参考读物			(123)
思考题			(123)
习题			(124)
第5章 电化学			(126)
5.1 离子的迁移			(126)
5.1.1 电解质溶液导电机理与 Faraday(法拉第)定律	5.1.2 离子迁移数和离子迁移速率		
5.2 电解质溶液的电导			(129)
5.2.1 电导、电导率和摩尔电导率	5.2.2 电导率、摩尔电导率与浓度的关系	5.2.3 离子独立移动定律和离子摩尔电导率	
5.3 电导测定的应用			(133)
5.3.1 弱电解质的电离度和电离常数的测定	5.3.2 难溶盐溶解度的测定	5.3.3 电导滴定	

5.4 可逆电池及其热力学	(135)
5.4.1 可逆电池 5.4.2 Nernst(能斯特)方程 5.4.3 标准电动势与电池反应的平衡常数 5.4.4 电动势 E 及其温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 与电池反应其他有关热力学量的关系	
5.5 可逆电极与可逆电池的书写方式	(138)
5.5.1 可逆电极的种类 5.5.2 电池的书写方式及其与电池反应的对应关系 5.5.3 电池电动势的实验测定	
5.6 电极电势	(141)
5.6.1 电极与溶液界面上电势差的产生 5.6.2 电极电势 5.6.3 电极电势的 Nernst (能斯特)方程式,标准电极电势 5.6.4 参比电极 5.6.5 生化标准电极电势	
5.7 由电极电势计算电池电动势	(148)
5.7.1 液体接界电势与盐桥 5.7.2 各种类型的电池及其电动势的计算	
5.8 电动势测定的应用	(151)
5.8.1 求难溶盐类的溶度积 5.8.2 电解质活度系数的测定 5.8.3 离子选择性电极与化学修饰电极	
5.9 生物电化学	(153)
5.9.1 生物氧化 5.9.2 细胞膜电势 5.9.3 生物传感器	
5.10 不可逆电极过程简介	(156)
5.10.1 电极的极化与超电势 5.10.2 电解池的分解电压与电池的端电压	
参考读物	(158)
思考题	(159)
习题	(159)
第6章 化学动力学	(162)
6.1 化学反应速率方程	(162)
6.1.1 化学反应速率表示法 6.1.2 化学反应的速率方程	
6.2 具有简单级数反应的速率公式	(165)
6.2.1 一级反应 6.2.2 二级反应 6.2.3 三级反应 6.2.4 零级反应 6.2.5 反应级数的测定	
6.3 几种典型的复杂反应	(171)
6.3.1 对峙反应(可逆反应) 6.3.2 平行反应 6.3.3 连续反应 6.3.4 稳态假定和决速步骤	
6.4 反应速率与温度的关系	(178)
6.4.1 Arrhenius(阿伦尼乌斯)公式 6.4.2 活化能的概念及从实验求活化能	
6.5 基元反应速率理论	(180)
6.5.1 碰撞理论 6.5.2 过渡态理论	
6.6 链反应	(185)
6.7 溶液中的反应	(186)
6.7.1 扩散控制反应 6.7.2 溶剂对反应速率的影响 6.7.3 离子强度的影响(原盐效应)	
6.8 催化反应	(189)
6.8.1 催化作用及其特征 6.8.2 酶催化反应 6.8.3 酸碱催化	
6.9 光化学	(194)

6.9.1 光化学基本定律 6.9.2 光合作用 6.9.3 空气的光化学 6.9.4 视觉	
6.9.5 激光在化学中的应用	
6.10 分子反应动态学简介	(198)
6.10.1 分子反应动态学 6.10.2 态-态反应及其主要特征 6.10.3 飞秒化学	
参考读物	(201)
思考题	(202)
习题	(202)
第7章 表面化学	(206)
7.1 表面	(206)
7.1.1 表面张力与表面自由能 7.1.2 弯曲液面的一些现象	
7.2 吸附现象	(210)
7.2.1 液-气界面 7.2.2 固-气界面 7.2.3 固-液界面	
7.3 表面活性剂溶液	(218)
7.3.1 表面活性剂的分类和化学结构 7.3.2 表面活性剂溶液的物理化学特性	
7.4 两亲分子的有序组合体	(227)
7.4.1 不溶性表面膜 7.4.2 囊泡与脂质体 7.4.3 溶致液晶	
参考读物	(233)
思考题	(234)
习题	(234)
第8章 胶体分散体系	(237)
8.1 分散体系的分类及特征	(237)
8.1.1 分散体系的分类及胶体分散体系 8.1.2 粒子的形状与大小	
8.2 胶体的动力性质	(239)
8.2.1 Brown(布朗)运动与扩散 8.2.2 沉降	
8.3 胶体的光学性质	(242)
8.3.1 溶胶的光散射 8.3.2 大分子溶液的光散射	
8.4 胶体的流变性质	(244)
8.4.1 稀胶体体系的黏度及流变性 8.4.2 大分子溶液的黏度与黏均相对分子质量	
8.5 胶体的电学性质	(247)
8.5.1 电动现象 8.5.2 双电层与电动电势 8.5.3 细胞与蛋白质的电泳	
8.6 胶体的稳定性	(251)
8.6.1 胶体的稳定性理论 8.6.2 溶胶的聚沉 8.6.3 大分子化合物的保护与敏化作用	
8.7 凝胶	(255)
8.7.1 凝胶的基本特征 8.7.2 凝胶的形成与结构 8.7.3 凝胶的性质	
8.8 纳米粒子与纳米生物技术	(257)
8.8.1 纳米材料概述 8.8.2 胶体化学法合成纳米粒子 8.8.3 纳米粒子在纳米生物技术中的应用	
参考读物	(263)
思考题	(263)
习题	(264)

第9章 分子结构与分子光谱	(265)
9.1 双原子分子的结构与分子轨道理论	(266)
9.1.1 氢分子离子(H_2^+)的结构 9.1.2 分子轨道理论 9.1.3 同核双原子分子的结构 9.1.4 异核双原子分子的结构	
9.2 多原子分子的结构	(275)
9.2.1 分子的立体构型与杂化轨道理论 9.2.2 离域 π 键与共轭分子的性质	
9.3 配合物的结构	(282)
9.3.1 晶体场理论 9.3.2 生物体内的配合物	
9.4 分子间作用力	(288)
9.4.1 van der Waals(范德华)力 9.4.2 氢键 9.4.3 疏水基团相互作用	
9.5 分子的电子结构与分子光谱	(291)
9.5.1 紫外-可见光谱 9.5.2 荧光光谱 9.5.3 旋光色散与圆二色性	
9.6 分子中基团的振、转运动与红外光谱	(301)
9.6.1 红外光谱 9.6.2 Raman(拉曼)光谱	
9.7 磁场中原子核与电子的自旋运动与磁共振谱	(308)
9.7.1 核磁共振 9.7.2 电子自旋共振	
参考读物	(312)
思考题	(313)
习题	(313)
第10章 晶体结构	(315)
10.1 晶体结构的周期性与点阵	(315)
10.1.1 一维点阵 10.1.2 二维点阵 10.1.3 三维点阵	
10.2 晶体结构的对称性	(319)
10.2.1 晶体的对称元素与对称操作 10.2.2 晶胞与晶胞参数 10.2.3 晶系	
10.2.4 晶体的空间点阵型式 10.2.5 晶面指标与晶面间距 10.2.6 晶体的点群与空间群	
10.3 晶体的X射线衍射效应	(328)
10.3.1 X射线的产生 10.3.2 Bragg(布拉格)方程 10.3.3 衍射强度与晶胞中原子的分布	
10.4 单晶结构测定简介	(332)
10.4.1 衍射强度的收集 10.4.2 电子密度函数 10.4.3 结构生物学简介	
参考读物	(336)
思考题	(337)
习题	(337)
附录	(338)
附录I 本书中使用的符号名称一览表	(338)
附录II 298.15K、100 kPa 时一些物质的标准热力学函数	(339)
附录III 物理化学基本常数	(341)
附录IV SI 基本单位和常用的导出单位	(342)
附录V 常用的换算因数	(342)
附录VI 习题参考答案	(343)
附录VII 参考书目	(347)

绪 言

0.1 物理化学研究的对象及其方法

物质运动按照它们的特征可以区分为机械的、物理的、化学的、生物的运动。其中,与原子或原子团的重新排列或相互变化有关的一种运动形式称为化学运动。化学便是研究这类运动的科学。任何一个化学反应总是与各种物理过程相联系的。例如,化学反应有热量的吸收或释放,并常伴有体积或压力的变化;电池中的化学反应会产生电流;绿色植物从大气中吸收二氧化碳合成碳水化合物时需要吸收光能等等。另外,分子中电子的运动、分子的转动、振动、分子中原子的相互作用等微观物理运动状态又决定了物质的性质与化学反应的能力。这说明物理现象和化学现象是紧密相关的。物理化学就是从研究化学现象和物理现象之间的相互联系入手,找出物质变化的基本规律的一门科学。物理化学主要解决下列几个方面的问题:

1. 化学反应的方向和限度问题

在指定的条件下,一个化学反应能不能按预定方向进行以及进行到什么程度;外界条件对反应的方向和平衡位置有什么影响等等。这些问题的研究属于物理化学的一个分支,称为化学热力学。

2. 化学反应进行的速率和机理问题

一个化学反应的速率有多快,反应究竟是如何进行的(即反应的机理);外界条件,如浓度、温度、压力、催化剂等对反应速率有何影响,如何控制反应速率等,这些问题的研究属于物理化学的另一个分支,称为化学动力学。

3. 物质的性质与其结构之间的关系

物质所具有的性质是由该物质内部的结构所决定的。研究物质的组成、结构与性能之间的关系属于物理化学的又一个分支,称为结构化学。

物理化学与化学中的其他分支(如无机化学、有机化学、分析化学等)有着密切的联系。这些分支学科各有自己特殊的研究对象,物理化学则着重研究更具普遍性、更本质的化学运动内在的规律性。现代化学的各分支在解决具体问题时,在很大程度上常常需要利用物理化学的规律与方法。

物理化学作为自然科学的一个分支学科,它的研究方法 with 自然科学中其他分支学科的研究方法有着共同之点,即遵循实践-理论-实践的认识过程。科学实验和生产实践是各种定律、假说、理论和学说的重要依据,又是检验和修正理论的唯一标准。在整个认识过程中,实践是第一位的。因此,在物理化学的研究中,应当充分认识实验的重要性,任何认为物理化学是专搞理论而轻视实验的想法都是不正确的。

除一般的科学方法外,物理化学本身还有其特殊的研究方法:热力学、统计力学和量子理论方法。热力学方法是以大量粒子构成的体系为对象,研究体系变化时,宏观性质热、功、能三者间关系的一种宏观的方法;量子理论方法是以构成体系的粒子为对象,研究粒子的结构和性能间关系的一种微观的方法;统计力学方法是应用概率统计理论研究粒子的微观性质与所构

成的体系宏观性质间关系的方法。它们各有特点,也各有局限性,解决问题时可互相补充。在本课程中主要应用热力学方法,有时涉及到统计力学的一些基本概念。对量子理论方法也作了简单介绍。

在实验方面,除化学分析外,物理化学经常采用物理学的实验方法测定体系的温度、压力、热效应、电动势;测定分子的偶极矩、磁化率以及测得物质的各种发射、吸收、散射与衍射光谱、磁共振谱、质谱和光电子能谱等。

0.2 物理化学在生命科学中的应用

生命现象是自然界物质长期演变、进化的结果。生命过程有其独特的规律,但它的基础仍然离不开物理及化学变化,因为各种运动形式是相互联系着的。

生命科学的研究需应用物理化学的基本原理。例如,生物体内物质与能量的吸收和代谢遵守热力学基本原理;肌肉活动、心脏激动和收缩、肾脏作渗透功,其能量转换都符合能量守恒定律;化学动力学原理应用于生物体系可阐明酶催化作用的机理;电化学原理有助于了解生物呼吸链的电子转移过程及生物膜电势;表面与胶体化学知识可用于研究生物膜的性质和结构,以及生物体内物质、能量和信息的传递。

物理化学的实验方法对于生命科学的发展也是十分重要的。目前对生命现象的研究已推进到分子水平。从细胞中分离、提纯生物大分子,测定它们的摩尔质量和结构都要应用一系列物理化学实验方法;如选择吸附、排阻层析、电泳、渗透压、光散射等等。旋光色散、荧光、核磁共振、X射线衍射等也常用于确定蛋白质分子的三级与四级结构。因此,对于生物工作者来说,在其工作中可能要付出许多时间与大量的辛勤劳动来从事上述分离、提纯与鉴定的工作。显然,了解与掌握物理化学实验方法对生命科学工作者是十分必要的。

物理化学的学习将为今后生命科学的研究奠定必要的理论和实验基础。

第 1 章 热力学第一定律

1.1 热力学研究的对象、限度及其发展

热力学是研究宏观体系在能量相互转化过程中所遵循的规律的学科。

用热力学的基本原理来研究化学及有关物理现象就称为化学热力学。化学热力学可以解决化学反应中能量如何转化、在指定条件下化学反应能朝着什么方向进行以及反应进行的限度问题。其主要内容是利用热力学第一定律来计算化学反应中的热效应；利用热力学第二定律来解决化学和物理变化的方向与限度，以及相平衡和化学平衡的问题；用热力学第三定律阐明绝对熵的数值。

热力学研究的对象是由大量粒子(原子、分子等)所构成的集合体。它所讨论的不是个别粒子的行为，而是大量粒子集体所表现出来的宏观性质(如温度 T ，压力 p ，体积 V ， $\cdots$)。因此，所得到的结论是大量粒子的平均行为，具有统计意义。而对个别或少数分子、原子的行为，热力学是无法回答的。其次，对热力学来说，只需知道体系的起始状态和最终状态以及过程进行的外界条件，就可进行相应的计算。它不依赖于物质结构的知识，也无需知道过程进行的机理，这是热力学所以能简易而方便地得到广泛应用的重要原因。例如，通过蛋白质变性前后的热力学量改变值，我们就可获得蛋白质稳定性等物理化学性质而无需知道蛋白质的精细结构。但也正是由于这点，热力学不能深入到微观领域、从原子分子运动的水平上来阐明变化发生的原因。第三，热力学只能告诉我们在某种条件下，变化能否自动发生，发生到什么程度，但不能告诉我们变化所需的时间，即它不涉及过程进行的速率问题。虽然热力学的方法有这些局限性，但它仍然是一种非常有用的理论工具。它有着极其牢固的实验基础，由它推导出来的结论中没有什么假想的成分，因此所得结论具有高度的普遍性和可靠性。我们切不要浪费时间和精力试图去做违背热力学结论的事情。

热力学发展至今已有一百多年的历史，在研究宏观体系平衡态性质、处理体系在可逆过程中能量相互转化问题上已形成一套完整的理论和方法。但热力学又是一门不断发展中的科学，它已经从平衡态热力学(可逆过程热力学)经线性非平衡态热力学发展到非线性非平衡态热力学(非线性不可逆过程热力学)。近几十年来，远离平衡态的不可逆过程热力学的研究已取得了一些成果。1969 年，比利时著名科学家 I. Prigogine(普里戈京)等人经过几十年的研究创立了一门新学科——耗散结构理论，为此而荣获 1977 年 Nobel(诺贝尔)化学奖。

Prigogine 等人指出，一个远离平衡态的体系(物理、化学、生物的)，如果是不断与外界交换物质和能量的“开放体系”，当外界条件变化达到一定的阈值时，可能从原来的无序状态转变为一种在时间、空间或功能上有序的状态。这种远离平衡态时形成的新的有序结构，由于它是依靠不断耗散物质和能量来维持的，所以称为“耗散结构”。

生物机体是一种典型的、远离平衡态的、高度组织的有序结构，它是靠与外界进行物质与能量的交换、不断进行新陈代谢而维持着的一种耗散结构。生命一旦由有序状态变为无序状

态,即由非平衡态转变为平衡态,就意味着生命的结束。耗散结构理论在生物学方面的应用正日益引起生物学家的很大兴趣。但是,平衡态热力学是研究非平衡态热力学的基础,平衡态热力学中的许多概念和方法被用于非平衡态热力学的研究之中。另一方面,生物体新陈代谢过程中,就局部的、单个的反应而言仍然需要用平衡态热力学的规律来处理。作为基础,我们先讨论平衡态热力学,然后简单介绍非平衡态热力学和耗散结构。

1.2 热力学的一些基本概念

1.2.1 热力学体系和环境

在用热力学方法研究问题时,首先要划出研究对象,确定其范围和界限。被划出来作为研究对象的这一部分物体及其空间就称为体系,而体系以外的其他部分就称为环境。为使问题简化,环境通常是指与体系有相互影响(物质或能量交换)的有限部分。体系和环境之间的边界可以是实在的物理界面,也可以是抽象的数学界面。例如在一封闭绝热的容器中,液态水和被水蒸气饱和的空气平衡共存。若我们以液态水作为体系,水蒸气和空气为环境,那么在体系和环境之间有明显的分界面;若我们以液态水以及与其平衡的水蒸气为体系,容器中的空气为环境,此时在体系与环境之间就没有明显的分界面。体系选择的原则是要使被研究的问题得到适当的解决,并使问题的处理尽量简单明确。

热力学中研究的体系又称为热力学体系。根据体系与环境的关系,热力学体系可分为三类:

- (1) 敞开体系(开放体系) 体系与环境之间既有物质交换,也有能量交换。
- (2) 封闭体系(关闭体系) 体系与环境之间只有能量交换,没有物质交换。
- (3) 孤立体系(隔离体系) 体系与环境之间既无物质交换,也无能量交换。

自然界里显然没有真正的孤立体系,但是我们可以把所研究的对象连同与它有关系的环境看作一个整体,这时这个体系就可作为孤立体系来处理。

1.2.2 热力学状态和状态函数

热力学体系是一个处在一定宏观条件下由大量粒子组成的客体。由于宏观条件的不同,体系可呈现出各种不同的状态。原则上可分为平衡态和非平衡态两大类。热力学平衡态是指体系内各相本身的所有宏观性质均匀、而且不随时间改变的状态。热力学平衡包括:

- (1) 热平衡 体系各部分温度相等,体系内无宏观的热量流动。
- (2) 力学平衡 体系各部分压力相等,各部分之间无不平衡的力存在。
- (3) 相平衡 物质在各相间分布达到平衡,各相间没有物质的净转移。
- (4) 化学平衡 各物质之间的化学反应达到平衡,体系的组成和数量不随时间而改变。

经验表明,“一个孤立体系在足够长的时间内必将趋于唯一的平衡态,而且不能自动地离开它”(平衡态公理)。不满足上述条件者为非平衡态。处于非平衡态的体系,各部分的宏观物理量是不相等的。但若其状态不随时间而改变,称此体系处于定态。定态属于非平衡态,只是体系内部进行着的热传导、扩散或化学反应等宏观过程和与外部环境交换物质、能量过程的总效果使体系的宏观状态不随时间改变而已。生物体在发展的某个阶段可能处于一个宏观“不变”的状态,但生物体内必然进行着新陈代谢过程,因此就说生物体处于某个定态。生物体内

新陈代谢过程停止就意味着死亡,此时生物体处于平衡态。在以后的讨论中,若无特别注明,说体系处于某个状态,即指热力学平衡态。

热力学体系的状态是该体系一切物理和化学性质的综合表现。热力学即用体系的宏观性质来描述和规定体系的状态。质量、体积、温度、压力等宏观物理量就是描述体系状态的状态性质。体系处于一定状态时,其状态性质都有确定的数值;这些性质中只要有一个发生了变化,我们就说体系的状态发生了变化。依据宏观性质与物质数量的关系,这些性质可分为两类:

1. 广度性质

这种性质的数值与体系中物质的数量成正比,故亦称广度量。整个体系的某广度量是体系中各部分该量的总和,即具有加和性。体积、质量、热容量、内能、焓、熵、Gibbs 自由能等都是广度量。

2. 强度性质

这种性质的数值与体系中物质的数量无关,无加和性,亦称强度量。温度、压力、黏度、密度、折射率、表面张力、化学势等都为强度量。有时,往往两个广度量之比就成为体系的强度量,如密度(质量与体积之比)、摩尔体积(体积与物质的量之比)、比热(热容量与质量之比)等。

体系的状态性质之间是相互关联的。所以要规定一个体系的热力学状态,只需要确定其中几个状态性质,其他的状态性质亦就随之而定了。在体系的性质中,通常我们选择最易测定的典型性质作为独立变量称作状态变量或热力学变量,而把其他性质表示成这些独立变量的函数,称它们为状态函数。 T 、 p 、 V 以及热力学中讨论的热力学能 U 、焓 H 、熵 S 、Helmholz(亥姆霍兹)自由能 F 和 Gibbs(吉布斯)自由能 G 都是状态函数。规定体系的状态究竟需要确定几个状态变量,热力学本身并不能预见,这只有靠经验来归纳。经验告诉我们,对于纯物质单相体系,在忽略重力场、表面相,无电、磁场,只考虑体积功的情况下,要规定它的状态,只需要 3 个状态变量,一般采用温度、压力和物质的量(T, p, n)。例如,理想气体的状态方程为 $pV=nRT$,当 n 、 T 、 p 确定时, V 也就随之而确定。因而我们可把 V 写成 n, T, p 的函数,即

$$V=f(n, p, T)=\frac{nRT}{p}$$

经验告诉我们,液体、固体也都存在着类似的函数关系 $V=f(n, T, p)$ 。当然,也可把温度和压力分别表示成 n 、 p 、 V 和 n 、 T 、 V 的函数,写成

$$T=f(n, p, V)$$

和

$$p=f(n, T, V)$$

对于多组分均相体系,要确定它的状态,除了 p, V, T 3 个变量外,还与其组成相关,可写成

$$T=f(p, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$$

对于一个多相体系,描写其平衡态的独立热力学变量数由相律决定。

体系的状态确定之后,它的每一个状态函数都有一个确定的数值。体系的状态发生变化时,状态函数的值可能发生改变,但其改变值只与改变过程的始、终态有关,而与体系变化的途径无关。当体系复原时,状态函数也恢复到原来数值,其改变量为零。例如, 1×10^5 Pa、323 K 的水,其密度、黏度、表面张力等状态性质都有确定的数值,与它是由 273 K 水加热还是由 373 K 水冷却而来的过程无关。若此水经一系列变化,最终处于 1×10^5 Pa、293 K 状态,那么水的上