

高等医药院校教材

(供药学专业用)

物理化学

第 二 版

庞 贻 慧 主 编

人民卫生出版社

高等医药院校教材

(供药学专业用)

物 理 化 学

第 二 版

庞贻慧 主编

殷恭宽	(华西医科大学)	
庞贻慧	(北京医科大学)	
顾鹏颐	(南京药学院)	编写
苏德森	(沈阳药学院)	
马远鸣	(上海医科大学)	

人 民 卫 生 出 版 社

物 理 化 学

第 二 版

庞贻慧 主编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版
(北京市崇文区天坛西里 10 号)

人 民 卫 生 出 版 社 印 刷 厂 印 刷

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

787×1092毫米16开本 34印张 4插页 792千字
1979年7月第1版 1987年6月第2版第8次印刷
印数：66,801—77,900

ISBN 7-117-00030-9/R·31 定价：5.30元

统一书号：14048·3694

序

本教材系由卫生部及国家医药管理局联合组织有关高等院校部分教师（上海医科大学药学院马远鸣、华西医科大学药学院殷恭宽、北京医科大学药学院庞貽慧、沈阳药学院苏德森和南京药学院顾鹏颐）在北京医学院主编《物理化学》（人民卫生出版社1979年版）的基础上，集体改编修订而成（关于统计热力学初步这一章，是在北京医科大学药学院鲁先道同志教学讲稿的基础上改写的）。供全国高等医药院校药学专业教学使用。

全书按讲课90~126学时编写，共分十章。内容包括：气态、热力学第一定律与热化学、热力学第二定律、相平衡、化学平衡、电化学、化学动力学、表面现象、胶体及统计热力学初步。这里比第一版教材增加了气态及统计热力学初步。各院校可根据自己教学计划学时数安排，统计热力学初步可以不予讲授。关于物质结构部分，因为先行课程中已作一定的讲解（部分医药院校已单独设课），为药学专业学生提供了必要的基础，故本版教材仍不包括此部分。

再者，各章习题比较多（附有习题答案），各校根据不同情况可选做其中一部分。

国际上已采用SI制*，原书中例题和习题及数据单位已尽量换算为SI制，如卡换算为焦耳（ $1\text{cal} = 4.184\text{J}$ ），升换算为立方米（ $1\text{l} = 10^{-3}\text{m}^3 = 1\text{dm}^3$ ），泊换算为帕斯卡秒（ $1\text{P} = 0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ ），大气压及毫米汞柱换算为帕（ $1\text{atm} = 101325\text{Pa}$ ）（ $1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$ ），并将大气压及毫米汞柱的数值保留在括号内。

因编者水平所限，本教材一定会有不少错误及不当之处，希望使用本书的老师和广大学生提出宝贵意见，以便以后修正。

编者

1986年6月

*法定计量单位与国际单位制

国务院于1984年2月27日发布了《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》。《中华人民共和国法定计量单位》是以1960年第十一届国际计量大会（CGPM）制定的国际单位制（即SI制，SI代表 System International d'Unites）为基础，结合我国具体情况，加选一些非国际单位制的单位而构成的。内容包括国际单位制的基本单

表1 国际单位制的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号	量纲
长度	米	m	L
质量	千克(公斤)	kg	M
时间	秒	s	T
电流	安[培]	A	I
热力学温度	开[尔文]	K	Θ
物质的量	摩[尔]	mol	N
发光强度	坎[德拉]	cd	J

表2 国际单位制的辅助单位

量的名称	单位名称	单位符号
平面角	弧度	rad
立体角	球面度	sr

表3 国际单位制中具有专门名称的导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	其它表示式例
频率	赫〔兹〕	Hz	s^{-1}
力；重力	牛〔顿〕	N	$kg \cdot m/s^2$
压力，压强；应力	帕〔斯卡〕	Pa	N/m^2
能量；功；热	焦〔耳〕	J	$N \cdot m$
功率；辐射通量	瓦〔特〕	W	J/s
电荷量	库〔仑〕	C	$A \cdot s$
电位；电压；电动势	伏〔特〕	V	W/A
电容	法〔拉〕	F	C/V
电阻	欧〔姆〕	Ω	V/A
电导	西〔门子〕	S	A/V
磁通量	韦〔伯〕	Wb	$V \cdot s$
磁通量密度，磁感应强度	特〔斯拉〕	T	Wb/m^2
电感	亨〔利〕	H	Wb/A
摄氏温度	摄氏度	$^{\circ}C$	
光通量	流〔明〕	lm	$cd \cdot sr$
光照度	勒〔克斯〕	lx	lm/m^2
放射性活度	贝可〔勒尔〕	Bq	s^{-1}
吸收剂量	戈〔瑞〕	Gy	J/kg
剂量当量	希〔沃特〕	Sv	J/kg

位（见表1），国际单位制的辅助单位（见表2），国际单位制中具有专门名称的导出单位（见表3），加上国家选定的15个非国际单位制单位（见表4），以及由词头（见表5）与以上单位构成的十进倍数和分数单位。表中方括号〔〕内的字，是在不致混淆的情况下可以省略的字。图括号（）内的字为括号前的同义语。

在法定单位制中，任一量Q的量纲可表示为量纲积

$$\dim Q = A^{\alpha} B^{\beta} C^{\gamma} \dots$$

式中A, B, C……表示基本量A, B, C……的量纲，而 $\alpha, \beta, \gamma \dots$ 则称之为量纲指数。所有量纲指数都等于零的量，称为无量纲量，其量纲积或量纲为 $A^{\alpha} B^{\beta} C^{\gamma} \dots = 1$ 。在七个基本量：长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量和发光强度的量制中，其基本量的量纲分别用L, M, T, I, Θ , N和J表示，而量Q的量纲一般形式为：

表4 国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时 间	分	min	1min = 60s
	[小]时	h	1h = 60min = 3600s
	天(日)	d	1d = 24h = 86400s
平 面 角	[角]秒	($''$)	$1'' = (\pi/648000) \text{ rad}$ (π 为圆周率)
	[角]分	($'$)	$1' = 60'' = (\pi/10800) \text{ rad}$
	度	($^{\circ}$)	$1^{\circ} = 60' = (\pi/180) \text{ rad}$
旋转速度	转每分	r/min	$1 \text{ r/min} = (1/60) \text{ s}^{-1}$
长 度	海里	n mile	1n mile = 1852m(只用于航程)
速 度	节	kn	$1 \text{ kn} = 1 \text{ n mile/h}$ $= (1852/3600) \text{ m/s}$ (只用于航行)
质 量	吨	t	$1 \text{ t} = 10^3 \text{ kg}$
	原子质量单位	u	$1 \text{ u} \approx 1.6605655 \times 10^{-27} \text{ kg}$
体 积	升	L, l	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$
能	电子伏	eV	$1 \text{ eV} \approx 1.6021892 \times 10^{-19} \text{ J}$
级 差	分贝	dB	
线 密 度	特[克斯]	tex	$1 \text{ tex} = 1 \text{ g/km}$

表5 用于构成十进倍数和分数单位的词头

所表示的因数	词头名称	词头符号
10^{18}	艾[可萨]	E
10^{15}	拍[它]	P
10^{12}	太[拉]	T
10^9	吉[咖]	G
10^6	兆	M
10^3	千	k
10^2	百	h
10^1	十	da
10^{-1}	分	d
10^{-2}	厘	c
10^{-3}	毫	m
10^{-6}	微	μ
10^{-9}	纳[诺]	n
10^{-12}	皮[可]	p
10^{-15}	飞[母托]	f
10^{-18}	阿[托]	a

$$\dim Q = L^{\circ} M^{\theta} T^{\gamma} I^{\delta} \oplus^{\epsilon} N^{\zeta} J^{\eta}$$

例:

	量	量纲
1.	速度	LT^{-1}
2.	力	LMT^{-2}
3.	能	L^2MT^{-2}
4.	功	L^2MT^{-2}
5.	熵	$L^2MT^{-2}\oplus^{-1}$
6.	电位	$L^2MT^{-3}I^{-1}$
7.	介电常数	$L^{-3}M^{-1}T^4I^2$
8.	摩尔熵	$L^2MT^{-2}\oplus^{-1}N^{-1}$
9.	Faraday 常数	TIN^{-1}

[附] 希腊字母

大楷	小楷	英文注音	汉文注音	大楷	小楷	英文注音	汉文注音
A	α	Alpha	阿耳法	N	ν	Nu	纽
B	β	Beta	贝塔	Ξ	ξ	Xi	克西
Γ	γ	Gamma	伽马	O	o	Omicron	奥密克戎
Δ	δ	Delta	台尔塔	Π	π	Pi	派
E	ϵ	Epsilon	艾普西隆	P	ρ	Rho	洛
Z	ζ	Zeta	齐塔	Σ	σ	Sigma	西格马
H	η	Eta	艾塔	T	τ	Tau	陶
Θ	θ	Theta	西塔	Υ	υ	Upsilon	宇普西隆
I	ι	Iota	约塔	Φ	ϕ	Phi	斐
K	κ	Kappa	卡帕	X	χ	Chi	喜
Λ	λ	Lambda	兰布达	Ψ	ψ	Psi	普西
M	μ	Mu	谬	Ω	ω	Omega	奥密伽

绪 论

§ 0.1 物理化学研究的对象与内容

化学与物理学之间有着紧密的联系。化学变化总伴随有物理变化（例如化学反应时常伴有温度变化，压力变化等）。而物理因素又影响化学变化的进行；再者，化学变化的研究，在实验方法上，大多采用物理学的测量方法。所以物理化学（physical chemistry）就是由物质的物理现象及化学现象之间的联系入手，应用物理学的方法，研究化学变化基本规律的一门科学。它主要是从理论上探讨化学变化的方向和限度问题，化学反应的速率和机理问题，以及物质结构与其性能间的关系问题等等。

物理化学的内容丰富，思想性和逻辑性很强。根据它的形成和发展的特点，物理化学的内容往往被分为下面几个主要部分：

1. 物质结构 (structure of matter)：主要研究物质的物态、物质的结构与物理性质间的关系（本教材不包括此部分内容，但包括气态）。
2. 化学热力学 (chemical thermodynamics)：运用热力学方法研究热平衡，化学平衡和相平衡以及外界条件对平衡移动的影响等。
3. 电化学 (electrochemistry)：主要研究电解质溶液的性质、电解质溶液的理论、化学能与电能间相互变换的规律等。
4. 表面现象 (surface phenomenon)：主要研究多相体系中各相界面间物质的特性及其变化规律。
5. 化学动力学 (chemical kinetics)：研究化学反应的速率，并研究浓度、温度、光、介质、催化剂等因素对反应速率的影响。探讨反应的机理、反应速度理论等。
6. 胶体化学 (colloid chemistry)：主要研究溶胶及高分子化合物溶液的特性及其应用。

物理化学与无机化学、有机化学、分析化学之间有着密切的联系。无机化学、有机化学、分析化学各有其特殊的研究对象，但物理化学则是着重于研究化学变化中更具有普遍性的、更本质的一般规律性，它研究的具体对象包括有机物和无机物。

§ 0.2 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个分支，因此它的研究方法和自然科学中其他学科的研究方法有着共同之处，符合实践——理论——实践的认识过程。

人们通过实践积累了大量实际知识，从这些实际知识中整理和归纳出来在一定条件下适用的经验规律，称为定律。定律只能描述事实，而不能解释事实。为了说明这些事实发生的原因，科学家们对这些事实进行判断和推理，最后拟出一个用来解释事实的模型，并假设这个模型的性质就是实际物质的性质，这样的模型称为假说。根据模型或假说，作出逻辑的预测，并根据这些预测，设计一系列新的实验。如果这些实验的结果与逻辑的预测相一致，而且还能解释其它有关的新事实，那末，这个假说便上升为理论。

一个成功的假说能联系许多貌似无关的事实，有助于新领域的开辟，促进科学的进一步发展。可是一个成功的假说并不意味着它将是一个永久不变的理论。因为随着科学的进一步发展，当新的事实或更精确的实验数据不再能用原来的假说或理论来解释时，这个假说或理论必须予以修改，补充或拟出一个全新的假说来代替。有了新的假说，再把它放在实验中验证，这样反复进行实践，认识，再实践，再认识的过程，使我们对客观规律的认识不断深化，在每个阶段上所获得的相对真理不断地接近绝对真理。这个认识过程的处理方法称为科学方法。科学方法并不是科学家们创造出来的主观臆想，而是从整个自然科学发展史中总结出来的普遍规律。因此，它适用于任何自然科学，当然也适用于物理化学。

物理化学除了具有上述的一般研究方法之外，还有它本身的特殊研究方法，即热力学方法，量子力学方法和统计力学方法。

热力学方法是宏观的方法，它经过严密的逻辑推理，建立了一些热力学函数，用于判断变化的方向，并找出平衡的条件。它在处理问题时，不必知道体系内部的结构及过程的细节，只需知道其起始和终了状态，通过宏观性质预测变化进行的可能性。这个方法用于热化学、化学平衡及相平衡，也用于电化学、表面现象等。但是热力学方法不能被用来解释物质的本质、变化的机理及变化的速率。虽然如此，热力学方法在研究一切宏观物体时都能适用，因此它是科学研究的普遍方法之一。

量子力学方法是微观的方法，它以微观物体（如分子、原子、电子等）能量转换的量子性及微粒运动的统计性为基础，研究微粒的运动规律。它已成功地应用于物质结构的研究，也已被用来解释化学反应的机理。

统计力学方法是以几率定律为基础，研究大量质点的运动规律的，它也是微观的方法。它利用统计的方法探讨体系对外所表现出来的宏观物理性质，在物理化学中沟通了宏观和微观领域，对物质的宏观性质给以更深刻的说明。现在统计力学的方法已被应用于物理化学的各个部分。

这三种方法，虽然各有特点，适用的范围也不尽相同，各有其局限性。但在解决问题时是相互补充的。

在实验方面，物理化学主要应用的是物理学的实验方法，如电化学中电导、电动势的测定，物质结构中偶极矩的测定，各种光谱的测定，旋光及折射率的测定，同位素的应用，仪器分析的定量方法，以及温度、压力、体积的测定，热效应、表面张力、粘度的测定等，都是物理学的实验方法。

最后，应当着重指出的是，现在自觉地运用唯物辩证法于自然科学，越来越成为科学家们的迫切要求。事实上，自然科学史反复地证明了那些在科学上有卓越贡献的学者如 Newton、Ломоносов、Einstein 等，根据他们的科学活动和科学著作，都表明它们在科学工作的思维方法上，是自发的唯物主义者。为了使科学迅速地发展，学习物理化学的研究方法最根本的是要自觉地学习辩证唯物主义，并把唯物辩证法应用到科学实践中去。

§ 0.3 物理化学在国民经济及药学中的应用

物理化学中很多理论是从化学工业及有关工业的生产实践中概括出来的。因此，反

过来它为这些学科服务是不言而喻的。例如，酸、碱、盐工业中产品的加工、金属冶炼、石油开采、合成工业、电解工业、印染工业、制革工业、制糖工业、化肥工业、食品工业等无一不与物理化学密切相关。就是在农业方面，关于土壤、农药、光化作用等的理论研究和实际工作，也都需要物理化学的知识。

随着人们对自然界认识的日益深入，药学科学已逐渐由经验科学向理论科学方面发展。药学与物理化学的结合也越加紧密。

从天然药物中分离提取有效成分是继承和发扬祖国药学遗产的一个重要方面，在这项工作中，需要应用蒸馏、萃取、吸附、乳化等原理与方法；需要掌握溶液、表面现象、胶体化学等方面的知识。

在药物生产中，一个主要的问题是选择工艺路线，为此，需要掌握影响化学反应速率的各种因素，如温度、反应物浓度、催化剂等等，以选择最佳的反应条件，这就需要掌握化学动力学和化学热力学的知识。在选定工艺路线的基础上，进一步探索反应的机理，更需要化学动力学的知识。对于产品的精制，要应用蒸馏、萃取、结晶、吸附等原理与方法，需要掌握溶液、表面现象等方面的知识。对产品稳定性的研究，需要化学动力学的方法。

在药物合成的研究中，很重要的一项工作是了解药物的结构与性质的关系，以便寻找更有效的药物，这就需要掌握物质结构的知识。在合成的过程中，更需要了解影响反应速率、吸附、乳化、物质的性质等方面的知识。因此，应该学习溶液、化学动力学、表面现象、胶体化学等方面的内容。

为了提高药效，改进剂型等，需要了解药物在体内的吸收、分布、转化、排泄等情况，即药物代谢情况，这应当用化学动力学的原理与方法进行研究。在药品分析工作中，也需要不少物理化学方面的知识。

从发展的趋势来看，物理化学正日益渗透到药学的各个领域，从而使一些实验现象能从理论上提高，并进一步指导药学实践。

这里需要指出一点，药学专业学生学习物理化学的最终目的是为了应用，能应用所学理论和知识解决生产实际和科学实验中的问题。因此学习物理化学，要注意学习前人提出问题、考虑问题及解决问题的方法；并且通过实验，了解物理化学的实验方法，掌握物理化学的基本技能；通过习题，锻炼独立思考问题和解决问题的能力。总之，经过对物理化学课程中各个环节的认真学习，逐步提高自己独立工作的能力。

目 录

序	〔1〕
*法定计量单位与国际单位制	〔1〕
绪论	〔5〕
§ 0.1 物理化学研究的对象与内容	〔5〕
§ 0.2 物理化学的研究方法	〔5〕
§ 0.3 物理化学在国民经济及药学中的应用	〔6〕
第一章 气态	股恭宽 1
引言	1
一、低压下的气体规律	1
§ 1.1 低压下的气体规律	1
二、气体分子运动学说	5
§ 1.2 气体分子运动学说	5
§ 1.3 分子运动的速度分布与能量分布	8
§ 1.4 气体分子在重力场中的分布	13
§ 1.5 分子的碰撞频率与平均自由程	14
三、实际气体的行为	17
§ 1.6 实际气体状态方程	17
§ 1.7 气液态间的转变	23
习题	26
第二章 热力学第一定律与热化学	庞貽慧 28
一、热力学第一定律	28
§ 2.1 化学热力学概论	28
§ 2.2 热力学基本概念	30
§ 2.3 热力学第一定律表达式	36
§ 2.4 可逆过程与最大功	39
§ 2.5 焓	43
§ 2.6 热容	45
§ 2.7 热力学第一定律对理想气体的应用	52
§ 2.8 Joule-Thomson 效应	57
二、热化学	60
§ 2.9 热效应	60
§ 2.10 Hess定律	62
§ 2.11 由生成焓与燃烧焓计算反应热	64
§ 2.12 由键能估算反应热	73
§ 2.13 中和热	75
§ 2.14 溶解热和稀释热	76
§ 2.15 温度对反应热的影响——Kirchhoff 公式	78

§ 2·16 热效应的测定·····	81
习题·····	83
第三章 热力学第二定律····· 庞貽慧	87
一、热力学第二定律·····	87
§ 3·1 过程的方向与限度·····	87
§ 3·2 热力学第二定律的各种说法·····	91
§ 3·3 Carnot 循环和热机效率·····	92
§ 3·4 熵·····	93
§ 3·5 不可逆过程的熵变·····	97
§ 3·6 熵变的计算·····	99
§ 3·7 熵的统计意义·····	104
§ 3·8 Helmholtz 自由能和 Gibbs 自由能·····	107
§ 3·9 Maxwell 关系式·····	112
§ 3·10 Gibbs 自由能的变化与温度的关系 —— Gibbs-Helmholtz 公式·····	115
§ 3·11 热力学第三定律·····	117
二、多组份体系的热力学基础·····	121
§ 3·12 偏摩尔数量与化学势·····	121
§ 3·13 偏摩尔数量的求法·····	126
§ 3·14 化学势在相平衡中的应用·····	128
§ 3·15 化学势在化学平衡中的应用·····	128
§ 3·16 气体的化学势·····	129
§ 3·17 溶液中各组份的化学势·····	130
习题·····	132
第四章 相平衡····· 顾鹏颐	135
一、相律·····	135
§ 4·1 基本概念·····	135
§ 4·2 相律·····	137
二、单组分体系的相平衡·····	138
§ 4·3 Clausius-Clapeyron 方程·····	138
§ 4·4 水的相图·····	141
三、二组份体系固-液平衡·····	143
§ 4·5 相图的绘制·····	143
§ 4·6 低共熔体系·····	146
§ 4·7 杠杆规则·····	148
§ 4·8 生成稳定化合物的体系·····	149
§ 4·9 生成不稳定化合物体系的相图·····	150
§ 4·10 固态部分互溶体系·····	151
§ 4·11 固态完全互溶体系·····	151
四、二组份体系气-液平衡·····	152
§ 4·12 理想溶液与 Raoult 定律·····	152
§ 4·13 真实溶液对理想溶液的偏差·····	155
§ 4·14 蒸馏与精馏·····	158

§ 4·15 恒沸混合物的分离·····	160
五、二组分体系液-液平衡·····	162
§ 4·16 部分互溶液体的相互溶解度·····	162
§ 4·17 部分互溶溶液的蒸馏·····	164
§ 4·18 水蒸气蒸馏·····	166
六、三组分体系的相平衡·····	167
§ 4·19 三组分体系的表示法·····	167
§ 4·20 三组分液体体系·····	169
§ 4·21 三组分水盐体系·····	169
习题·····	170
第五章 化学平衡 ····· 苏德森 ·····	173
§ 5·1 平衡常数及其测定·····	173
§ 5·2 化学反应等温方程式·····	176
§ 5·3 标准生成 Gibbs 自由能与平衡常数的计算·····	183
§ 5·4 温度对于平衡常数的影响——Van't Hoff 公式·····	191
§ 5·5 其它因素对平衡的影响·····	195
习题·····	200
第六章 电化学 ····· 苏德森 ·····	204
一、电解质溶液·····	204
§ 6·1 电解质溶液的导电性质·····	204
§ 6·2 电解质溶液的电导·····	209
§ 6·3 离子淌度与离子电导·····	214
§ 6·4 电导测定及其应用·····	218
§ 6·5 电解质溶液理论·····	221
二、原电池电动势·····	232
§ 6·6 可逆电池·····	232
§ 6·7 电动势的测定及其产生机理·····	235
§ 6·8 原电池热力学·····	238
§ 6·9 电池电动势与溶液活度的关系·····	240
§ 6·10 电极势(氢标电极势)与标准电极势·····	241
§ 6·11 电极种类·····	248
§ 6·12 电池的类型·····	255
§ 6·13 液体接界电势及消除方法·····	257
§ 6·14 电池电动势测定的应用·····	258
三、电解与极化作用·····	263
§ 6·15 分解电压·····	264
§ 6·16 电极的极化与超电压·····	265
§ 6·17 电解氧化还原·····	268
习题·····	270
第七章 化学动力学 ····· 殷恭宽 ·····	274
引言·····	274

一、反应速率方程	275
§ 7.1 反应速率表示法及其测定	275
§ 7.2 基元反应与反应分子数	276
§ 7.3 反应速率方程与反应级数	277
§ 7.4 简单级数的反应	280
§ 7.5 典型的复杂反应与链反应	288
§ 7.6 反应级数的确定	301
§ 7.7 温度对反应速率的影响与活化能	303
§ 7.8 反应机理的确定	314
二、反应速率理论	321
§ 7.9 碰撞理论	321
§ 7.10 过渡态理论	326
§ 7.11 两个理论与 Arrhenius 指数规律的比较	332
§ 7.12 单分子反应理论	336
三、溶液中的反应、光化反应与分子反应动力学	338
§ 7.13 溶液中的反应	338
§ 7.14 光化反应	346
§ 7.15 分子反应动力学	355
四、催化作用	361
§ 7.16 单相催化作用	361
§ 7.17 多相催化	370
§ 7.18 相转移催化	376
§ 7.19 酶催化	378
习题	382
第八章 表面现象	马远鸣 390
§ 8.1 表面积与表面自由能	390
§ 8.2 表面能的热力学关系式	393
§ 8.3 曲面的附加压力	396
§ 8.4 粒子大小与理化性质	398
§ 8.5 铺展与润湿	401
§ 8.6 气固界面吸附等温线与等温式	407
§ 8.7 气固界面吸附理论	409
§ 8.8 溶液表面吸附现象	416
§ 8.9 溶液表面吸附层结构	422
§ 8.10 表面活性剂的种类与结构性能	425
§ 8.11 表面活性剂的几种独特作用	430
习题	434
第九章 胶体	马远鸣 437
一、溶胶	437
§ 9.1 分散系分类及其基本特性	437
§ 9.2 溶胶的制备与净化	439
§ 9.3 溶胶的动力性质	444

§ 9•4 溶胶的光学性质	451
§ 9•5 胶体的电学性质	455
§ 9•6 胶体的稳定性	461
二、高分子溶液	465
§ 9•7 高分子溶液的性质	465
§ 9•8 高分子化合物的平均摩尔质量	470
§ 9•9 高分子化合物摩尔质量(分子量)测定	471
§ 9•10 高分子溶液的流变性	474
§ 9•11 高分子电解质溶液	477
§ 9•12 凝胶与胶凝	481
习题	486
第十章 统计热力学初步	庞貽慧 488
§ 10•1 基本知识	489
§ 10•2 Boltzmann 分布	494
§ 10•3 配分函数	500
§ 10•4 配分函数的计算	504
§ 10•5 热力学函数的计算	509
§ 10•6 平衡常数的计算	512
习题	516
索引	518

第一章 气 态

引 言

在通常条件下,尤其在高温低压下,气体分子间的平均距离比分子直径要大得多,所以分子间的相互作用力很小,乃至可忽略不计。因此,其宏观性质所表现的规律比较简单,这时的气体可以说是理想气体 (ideal gas)。理想气体最基本的宏观性质有物质的量 (摩尔数) n 、压力 P 、温度 T 和体积 V 。对混合气体来说,还有组成。这些宏观性质都可以直接测定,并且可以用一个方程来描述它们之间的定量关系,即状态方程。

当气体处于较高压力与较低温度下,必须考虑分子间的相互作用力,此时不再表现理想气体的性质,是为实际气体 (real gas)。实际气体的状态方程较复杂。状态方程在物理化学中应用颇广。

由于气体分子处于不断的运动状态,所以研究气体分子的运动对了解气体宏观性质的规律极为重要。气体分子运动时速度与能量都有一定的分布,所以掌握速度与能量的分布有助于了解气体的性质。

一、低压下的气体规律

§ 1.1 低压下的气体规律

(一) 理想气体状态方程

关于气体在低压和较高温度下的性质,很早以前已总结出一些经验规律,如 Boyle-Marriotte 定律 (Boyle-Marriotte's law): 恒温下,一定量气体的体积 V 与压力 P 成反比,即 $PV = \text{常数}$, 或 $P_1V_1 = P_2V_2$; Charles-Gay-Lussac 定律 (Charles-Gay-Lussac's law): 恒压下,一定量气体的体积与热力学温度 T 成正比,即 $V/T = \text{常数}$, 或 $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ 。从这两条定律可得出低压下气体的 P 、 V 、 T 之间的关系:

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

式中 n 是摩尔数, R 是摩尔气体常数 (molar gas constant)。此关系式称为理想气体状态方程 (the equation of state of the ideal gas)。气体的压力越低、温度越高,越符合此关系式。所谓理想气体是指分子间无引力、分子体积可不计、完全符合此状态方程的气体。实际上,理想气体是不存在的,但在常温常压下的一般气体可近似地视为理想气体。

(二) 摩尔气体常数 R

对理想气体,由于 $R = \frac{PV}{nT}$, 所以对一定量气体直接测定 P 、 V 、 T 的数值后,代入此式即可求出 R 。但对于实际气体,因为只有压力很低时 ($P \rightarrow 0$) 才接近于理想气体,而压力很低时的实验不易操作,数据难以精确,所以常采用外推法测求 $(PV)_{P \rightarrow 0}$ 的数值以得 R 值。例如,在 273.15K 时,对 1mol Ne、 O_2 和 CO_2 进行实验,测定

了不同压力 P 的摩尔体积 V_m ，并作 PV_m-P 的等温线，如图1-1，理想气体在273.15K的 PV_m 值应等于 $22.4140\text{atm}\cdot\text{l}$ ，并且不随压力而变，如图中的水平虚线所示。但图中三种气体的实测等温线都不同程度地偏离了水平线。若把 PV_m-P 线外推到 $P\rightarrow 0$ 时，则各气体的

$$\lim_{P\rightarrow 0} (PV_m)_{273.15\text{K}} = 22.4140\text{atm}\cdot\text{l}$$

其它温度下的 PV_m-P 等温线也有类似情况，只是 $\lim_{P\rightarrow 0} (PV_m)$ 值随温度不同而异。若用外推法求得各种气体在任何温度下的 $\lim_{P\rightarrow 0} (PV_m)$ 值，按

$R = \frac{(PV_m)_{P\rightarrow 0}}{T}$ 求得 R 值，均得 $0.08206\text{atm}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。摩尔气体常数 R 的量纲是 $\text{ML}^2\text{T}^{-2}\text{N}^{-1}\text{g}^{-1}$ 。

在应用理想气体状态方程进行计算时，必须用到 R 的数值，而其数值与式中物理量的单位有关。以法定计量单位表示 R 的数值为：

$$R = \frac{101325\text{Pa} \times 2.2414 \times 10^{-2}\text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} = 8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

〈例一〉在压力 100kPa 、温度 20°C 时，体积为 $2 \times 10^{-4}\text{m}^3$ 的烧瓶内装入乙烷 C_2H_6 和丁烷 C_4H_{10} 的混合气体，烧瓶内气体的质量是 $3.846 \times 10^{-4}\text{kg}$ 。求混合气体中丁烷的摩尔百分数。

解：混合气体的平均相对分子质量（即平均分子量） $\bar{M}_r$ 为：

$$\begin{aligned} \bar{M}_r &= \frac{WRT}{PV} = \frac{(3.846 \times 10^{-4}\text{kg})(0.008314\text{kJ})(293\text{K})}{(100\text{kPa})(2 \times 10^{-4}\text{m}^3)} \\ &= 0.04684\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因为 C_2H_6 的相对分子质量是 $0.03007\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， C_4H_{10} 的相对分子质量是 $0.05812\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。设 C_4H_{10} 的摩尔分数为 y ，则

$$0.03007(1-y) + 0.05812y = 0.04684$$

$$y = 0.598$$

所以丁烷的摩尔百分数是59.8%。

〈例二〉在 25°C 、 98.66kPa 、 1m^3 的潮湿空气中，水蒸气的分压为 2.93kPa 。现将此空气冷却到 15°C ，并保持压力不变，则有部分水蒸气冷凝，冷凝后水蒸气的分压为 1.69kPa 。求(1)冷却后空气的体积；(2)冷凝水的重量。

解：(1)空气的摩尔数：

$$n = \frac{P_{\text{空气}}V}{RT} = \frac{(98.66 - 2.93) \times 1}{0.008314 \times 298} = 38.64\text{mol}$$

冷却后空气的体积：

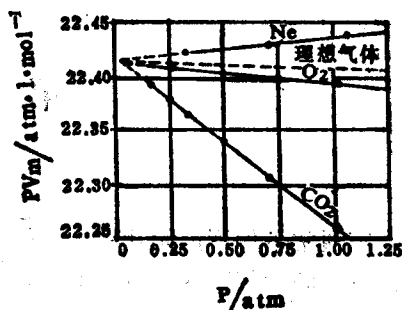


图1-1 273.15K时一些气体的 PV_m-P 等温线