

高等医药院校教科書

# 物理化学及 胶体化学

楊 晟 主 編

人民卫生出版社

供医疗、兒科、卫生及口腔专业用

# 物理化学及胶体化学

楊 晟 主 編

石 朝 周 居 秉 菁

康 效 松 曾 盛 德 編 写

郑 仁 风 嚴 樂 和

人 民 卫 生 出 版 社

一 九 六 五 年 · 北 京

物理化学及胶体化学

开本: 787×1092/32 印张: 12<sup>10</sup>/16 字数: 277千字

楊 晨 主 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京市书刊出版业营业登记证出字第〇四六号)

·北京崇文区禄米胡同三十六号·

白 城 报 社 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

统一书号: 14045·1435

定价: (科五) 1.10元 [K]

1957年12月第1版—第1次印刷

1965年1月第3版—第13次印刷

印 数: 69,401—76,900

## 修訂三版序

这是继 1957 年物理化学及胶体化学试用本的初版以后的第二次修订本。在 1961 年, 我们曾吸取了各兄弟院校几年来教学改革的经验, 进行过一次修订, 但经过一年来的试用, 发现 1961 年修订二版的缺点和问题还是不少的, 因此有必要提早做第二次修订。

这次修订主要是: 编者们在学习了卫生部颁发的六门教材会议的精神, 比较充分地讨论和明确了教科书的性质, 重新修订了物理化学及胶体化学大纲, 并以新的教学大纲为基础而进行改写的。

本书和修订二版比较, 在内容章节有较大改动的是: 删去了缓冲溶液一章, 这是经四门化学教材主编人会议讨论的结果, 认为此章移至无机化学中讲授更适合; 另外恢复和增补了稀溶液性质一章, 因为这一章内容与物理化学及胶体化学其他部分有较多的联系, 并且是物理化学的基本组成部分。在内容的要求和编排方式方面, 我们考虑到这一修订本应该能符合五年制和六年制各兄弟院校共同使用时在教学上的要求, 因此, 将教学大纲所规定为两种学制共同要求的基本内容均用大字排印, 而将一些较深入的或较广泛的内容排成小体字。这样, 可以让各兄弟院校使用这本教材时根据学校的具体情况有所选择取舍, 同时也给同学们有独立自学的余地。在习题的拟订方面, 除将计算题的数量大大增加外还普遍地附有复习性质的问题。这些题目基本上是按照教材的全部内容拟订的, 也是根据一些兄弟院校的建议而增加的。当然, 使

用这本书的老师们完全可以根据教学上的需要决定取舍。在各章后面均附有编写该章的主要参考文献，以便进一步查阅参考。此外，为了增加同学们物理化学的外文词汇，将重要的物理化学名词术语在书上第一次出现时附有英文。并在书末附有中、英、俄文重要名词对照表。

这次修订工作仍由武汉医学院负责主持，哈尔滨医科大学和重庆医学院共同参加。由杨晟（第一章、第三章、第四章）、石朝周（第二章）、居秉菁（第五章）、严燊和（第六章）、曾盛德（第七章）、郑仁风（第八章、第十章、第十一章）和康效松（第九章）等同志执笔修订的，最后由主编定稿。

为了能适应当前提高本门课程在高等医学教育中的教学质量的要求，我们虽然对这次修订本做了一定的努力，但限于水平，缺点和错误仍在所难免，为此，我们恳切地希望各兄弟院校使用这本书的老师们和同学们毫无保留地提出宝贵的意见，以便我们共同地在教学实践中总结经验，来丰富这本教材的内容。

编 者 1963 年 4 月于汉口

修訂三版序

## 目 录

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| <b>第一章 緒論</b> .....           | 1  |
| 1-1. 物理化学的任务、特点和基本内容 .....    | 1  |
| 1-2. 物理化学的意义 .....            | 4  |
| 1-3. 物理化学的研究方法 .....          | 5  |
| 1-4. 物理化学发展简史 .....           | 6  |
| <b>第二章 热力学</b> .....          | 10 |
| 2-1. 热力学概述 .....              | 10 |
| 2-2. 热力学第一定律 .....            | 13 |
| 2-3. 功与过程 .....               | 16 |
| 1. 作最大功的过程(可逆过程) .....        | 19 |
| 2. 不作功的过程(自由膨胀) .....         | 22 |
| 2-4. 化学反应的热效应及其规律 .....       | 26 |
| 1. 化学反应的恒容和恒压热效应 .....        | 26 |
| 2. 化学反应的热效应的规律 .....          | 31 |
| 2-5. 各种化学反应热 .....            | 36 |
| 1. 生成热 .....                  | 36 |
| 2. 燃烧热 .....                  | 39 |
| 3. 溶解热 .....                  | 42 |
| 4. 中和热 .....                  | 44 |
| 2-6. 热力学第二定律 .....            | 46 |
| 2-7. 熵的统计性 .....              | 57 |
| 2-8. 自由能 .....                | 60 |
| 1. 自由能的概念 .....               | 60 |
| 2. 自由能变化与平衡常数的关系(反应等温式) ..... | 70 |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| 3. 标准状态生成自由能           | 74  |
| <b>第三章 稀溶液的性质</b>      | 81  |
| 3-1. 溶液的概述             | 81  |
| 3-2. 蒸气压               | 84  |
| 3-3. 拉乌尔定律             | 85  |
| 3-4. 沸点升高定律            | 90  |
| 3-5. 冰点降低定律            | 95  |
| 3-6. 渗透压及范特-荷甫定律       | 101 |
| 3-7. 渗透压在生物学及医学上的意义    | 107 |
| 3-8. 渗透压与蒸气压的关系        | 108 |
| 3-9. 稀溶液的依数性           | 111 |
| <b>第四章 电解质溶液的电导</b>    | 117 |
| 4-1. 概述-电流在电解质溶液中通过的机构 | 117 |
| 1. 导体的种类               | 117 |
| 2. 电解质导电的机构            | 118 |
| 3. 法拉第定律               | 120 |
| 4-2. 电导和比电导            | 121 |
| 1. 电导和比电导              | 121 |
| 2. 影响比电导的因素            | 122 |
| 4-3. 电导的测定             | 123 |
| 4-4. 当量电导              | 126 |
| 1. 当量电导及其与比电导的关系       | 126 |
| 2. 当量电导随浓度变化的关系        | 128 |
| 3. 无限稀释时当量电导或极限当量电导    | 130 |
| 4-5. 离子的独立运动           | 132 |
| 1. 柯尔拉乌希定律             | 132 |
| 2. 离子独立运动定律的应用         | 134 |
| 4-6. 离子的迁移             | 136 |
| 1. 离子绝对速度及其测定          | 136 |
| 2. 离子绝对速与电导的关系         | 141 |

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 4-7. 迁移数                | 142 |
| 4-8. 电导测定法的实际应用         | 145 |
| <b>第五章 电动势</b>          | 151 |
| 5-1. 原电池                | 151 |
| 5-2. 原电池的电动势            | 153 |
| 1. 可逆电池与不可逆电池           | 153 |
| 2. 电动势的测定               | 157 |
| 5-3. 电极电势               | 158 |
| 1. 电池电动势产生的部位           | 158 |
| 2. 电极电势与浓(活)度关系式        | 160 |
| 3. 电极电势的测定与参比电极         | 162 |
| 5-4. 氧化还原电极和氧化还原电势      | 165 |
| 5-5. 标准电极电势及标准氧化还原电势的意义 | 168 |
| 5-6. 浓差电池与液接电势          | 175 |
| 1. 浓差电池                 | 175 |
| 2. 液接电势                 | 177 |
| 3. 盐桥                   | 179 |
| 5-7. 电动势测定法的应用          | 179 |
| 1. 溶液 pH 值的测定           | 180 |
| 2. 电势滴定法                | 185 |
| 5-8. 氧化还原指示剂            | 187 |
| 5-9. 极化电势与极谱分析          | 188 |
| 1. 分解电势与极化电势            | 188 |
| 2. 极谱分析                 | 189 |
| <b>第六章 化学动力学</b>        | 196 |
| 6-1. 化学动力学概述            | 196 |
| 6-2. 反应分子数和反应级数         | 198 |
| 1. 反应分子数和反应级数的概念        | 198 |
| 2. 各级反应的特征              | 203 |
| 3. 反应级数的测定              | 206 |



|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 6-3. 温度对反应速度的影响及反应速度理论·····     | 210 |
| 1. 温度对反应速度的影响·····              | 210 |
| 2. 反应速度碰撞理论·····                | 214 |
| 3. 过渡状态理论大意·····                | 218 |
| 6-4. 溶液中的反应、溶剂对反应速度的影响·····     | 220 |
| 6-5. 催化作用及催化剂对反应速度的影响·····      | 222 |
| 1. 催化作用的特点·····                 | 222 |
| 2. 均相催化·····                    | 223 |
| 3. 多相催化·····                    | 226 |
| 6-6. 生物体中的催化剂——酶·····           | 228 |
| 6-7. 光化反应和链锁反应·····             | 229 |
| 1. 光化反应·····                    | 229 |
| 2. 链锁反应·····                    | 230 |
| <b>第七章 表面现象与吸附</b> ·····        | 235 |
| 7-1. 表面能·····                   | 235 |
| 7-2. 固体-气体界面上的吸附·····           | 239 |
| 7-3. 溶液表面上的吸附·····              | 245 |
| 7-4. 液体-液体界面上的吸附和乳浊液·····       | 251 |
| 7-5. 固体-液体界面上的吸附:分子吸附和离子吸附····· | 258 |
| 7-6. 吸附的本质·····                 | 263 |
| 7-7. 吸附的实际应用·····               | 265 |
| <b>第八章 胶体化学绪论</b> ·····         | 275 |
| 8-1. 胶体体系的一般特征·····             | 275 |
| 8-2. 胶体概念的演变·····               | 277 |
| 8-3. 胶体体系的实际意义·····             | 279 |
| <b>第九章 溶胶</b> ·····             | 281 |
| 9-1. 溶胶的制备和净化·····              | 281 |
| 1. 溶胶的制备·····                   | 281 |
| 2. 溶胶的净化·····                   | 282 |
| 9-2. 溶胶的光学性质·····               | 285 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 9-3. 溶胶的分子动力性质            | 289 |
| 1. 布朗运动                   | 289 |
| 2. 扩散现象                   | 291 |
| 3. 渗透压                    | 292 |
| 4. 沉降                     | 293 |
| 9-4. 溶胶的电学性质              | 295 |
| 1. 电泳和电渗                  | 295 |
| 2. 胶粒带电的原因                | 299 |
| 9-5. 溶胶的聚结稳定性和聚沉          | 306 |
| 1. 溶胶的聚结稳定性               | 306 |
| 2. 电解质的聚沉作用(修尔采-哈代规则)     | 307 |
| 3. 聚沉的原因                  | 309 |
| 4. 溶胶的相互聚沉                | 310 |
| 5. 混合电解质对溶胶的聚沉作用          | 311 |
| 6. 胶溶作用                   | 312 |
| <b>第十章 高分子化合物溶液</b>       | 315 |
| 10-1. 高分子溶液和溶胶的比较         | 315 |
| 10-2. 高分子的柔顺性和在溶液中的形态     | 318 |
| 10-3. 高分子物质的溶解和溶胀         | 322 |
| 10-4. 高分子溶液的渗透压、粘度和离心沉降   | 325 |
| 1. 高分子溶液的渗透压              | 325 |
| 2. 高分子溶液的粘度               | 328 |
| 3. 高分子溶液的超速离心沉降           | 331 |
| 10-5. 高分子电解质溶液(蛋白质溶液)     | 333 |
| 1. 蛋白质溶液中蛋白质分子上的电荷分布      | 333 |
| 2. 介质 pH 对蛋白质分子的形状和柔顺性的影响 | 339 |
| 3. 蛋白质溶液的性质               | 340 |
| 10-6. 蛋白质溶液的盐析            | 344 |
| 10-7. 蛋白质溶液的凝聚            | 349 |
| 10-8. 蛋白质溶液中蛋白质的变性        | 351 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 10-9. 高分子溶液对溶胶的作用·····    | 351 |
| 1. 敏化作用·····              | 351 |
| 2. 保护作用·····              | 352 |
| 3. 保护作用的生物学和医学意义·····     | 353 |
| <b>第十一章 凝胶和膜现象</b> ·····  | 357 |
| 11-1. 凝胶的稳定性和影响胶凝的因素····· | 357 |
| 11-2. 凝胶的性质·····          | 360 |
| 1. 弹性·····                | 360 |
| 2. 溶胀·····                | 361 |
| 3. 结合水·····               | 364 |
| 4. 脱水收缩·····              | 364 |
| 5. 凝胶中的扩散·····            | 365 |
| 6. 凝胶中的电化学现象·····         | 366 |
| 11-3. 膜平衡·····            | 366 |
| 1. 电解质及其离子的分布·····        | 368 |
| 2. 膜平衡对渗透压的影响·····        | 371 |
| 11-4. 膜电势·····            | 373 |
| 1. 膜电势的概念·····            | 374 |
| 2. 膜电势的测定·····            | 374 |
| 3. 董南平衡对膜电势大小的影响·····     | 376 |
| 11-5. 膜及其透过性·····         | 377 |
| <b>中、英、俄文名词对照表</b> ·····  | 385 |

# 第一章 緒 論

## 1-1. 物理化学的任务、特点和基本内容

物理化学是从观察物理现象和化学现象的联系入手，应用物理学的原理和方法来探求化学过程的一般规律性的一门科学。

物理化学与其它化学如有机化学、无机化学等不同，后者是研究特殊部门的化学现象，而前者是研究这些现象的更普遍、更深入的物理规律性。因此，物理化学一方面要涉及各个化学领域内的不同化学现象，如有机化合物的不稳定性、含碳化合物的多样性、组成无机化合物的元素的金属性与非金属性、无机盐的典型离子性等；另一方面也与化学过程和参与化学过程的化学物质的物理现象有着紧密的联系，如化学反应的热效应、电现象以及与分子、原子或离子内部运动有联系的光谱现象等。此外，物理化学的特点还表现在这一门科学是以严密的实验方法提供的精确数据为依据，然后把这些数据物理量彼此间定量的关系或用文字表述，或用图解说明或通过方程式概括；其中尤以数学方程式的概括能最有力地表达它们物理规律性的联系。

物理化学的基本任务之一是：阐明化学过程中各种形式的能量转换规律性，在给定条件下化学反应进行的方向和限度问题；其次是阐明化学反应进行所需的时间、反应的历程以及影响化学反应速度的因素等问题；再其次是阐明物质结构，特别是分子结构及其与物质性质和物理化学行为的关系问题。当然，应用这些规律和原理，主要是为了解释和控制各种

化学过程,提高科学技术水平,改造自然,不断地革新和提高生产,为人类服务。

为了进一步明确物理化学的任务和特点,我们还可以引用下面的例子来加以说明。例如,五个原子构成的溴代甲烷分子,有机化学证明它的化学式是  $\text{CH}_3\text{Br}$ , 具有四面体的形状,碳原子位于中间。经物理化学的探索,发现这个分子中碳原子与氢原子的核间距离为  $1.094 \times 10^{-8}$  厘米,而碳原子与溴原子的核间距离为  $1.936 \times 10^{-8}$  厘米,并且  $\text{C-H}$  和  $\text{C-Br}$  之间的键角要比正常四面体相应的键角大  $2^\circ 38'$ 。这个分子内部九个振动频率以及原子间键的拆开所消耗的能量,可以被测定出来。在每一个分子中分布着好多个电子,它们与分光光度的关系以及这些电子相对于原子核的振动有多快,也都可以估算出来。然后,从这些测得的数据推断分子间的作用力,因而对溴代甲烷之所以以液态存在,才可能得到合理的解释。

象这样单个分子的性质已经从光谱和其它光学方法测量出来后,在一种含有非常大量的这类分子的体系中,我们可以应用统计的方法来找出它们的性质的平均值。这种平均值也可以直接应用热量法的结果来加以比较。由此,由简单分子到复杂体系交换地使用光谱法和统计方法互相对照,才能使探索的问题步步深入。物理化学对分子平均性质中最感兴趣的是化学热力学所提出的体系的自由能,这是因为它可以指出均相或多相体系中平衡的位置。如果对所有化学物质的标准自由能都已经知道,则物理化学家就可能在给定条件下,预知哪些反应能够发生以及反应进行到什么程度。

了解上述这些还不够,物理化学家还需要知道某一化学反应进行得有多快,这是一个比较困难的问题,因为这个属于

化学动力学的问题比起化学热力学来要难得多。例如，我们已经发现溴代甲烷和液态水在水的沸点时进行反应，其水解速度每 8 分钟可水解一半；氟代甲烷在同样条件下水解一半时，需要用 300 倍的时间。它们为什么有这样大的区别，到现在为止还没有一种理论来解释这种现象。因此，物理化学中的问题有一些是比较完满地回答出来了，但还有许多问题现在仍然未能解答。

根据物理化学的任务和特点，这门学科的基本内容可以大致分为以下几个方面：

**物质结构理论：**主要研究物质的气体、液体和固体的聚集状态，原子-分子学说，原子-分子内部结构及其与物质性质之间的联系等问题。

**化学热力学：**以热力学第一定律和第二定律为基础，主要研究物质变化过程各种能量形式互相转换的规律，阐明自发过程进行的可能性、方向和限度问题。

**溶液理论：**研究溶液的本性和结构，阐明溶液的性质与其组分的关系及浓度、温度和其它因素对溶液性质的影响等问题。

**电化学：**研究电解质溶液的性质，电流在电解质溶液中的传导、电极过程和极化、原电池的作用及电极反应、电动势等问题。

**化学动力学：**研究化学反应速度和反应机构以及对它们产生影响的各种因素如温度、浓度、辐射能及催化剂的作用等问题。

**胶体化学：**研究表面现象及与分散度有关的物质变化，除溶胶外还包括高分子化合物溶液的物理化学。

应该指出，实际变化的过程通常是不可分割而有内在联

系的。因此,这些内容的区分是有条件的。

## 1-2. 物理化学的意义

物理化学的意义不仅在于它将一些基本化学领域中各种化学现象联系起来,对其中一般规律性提出更深刻、更本质的探索,而且还在于它对化学工业及有关工业部门的生产,提供有价值的指导性理论。例如,各种化学工艺流程的拟订,产品的加工(蒸馏、精溜、萃取、结晶等)都必须应用物理化学的有关原理和规律。在冶金工业中,从选矿到金属熔炼以及铸锭、加工,均需要应用物理化学的原理。在合成橡胶、塑料及化学纤维等高分子合成工业中,从分子量的测定起到研究它们的内部结构,它们的聚合、缩聚反应的动力学等,更需要应用物理化学特别是高分子物理化学的知识。

在农业生产方面,对化肥与农药的生产问题,对土壤结构、保墒、作物的光合作用、微量元素的吸收等问题,也需要从物理化学有关部分及胶体化学、光化学等领域中寻找解决的办法。

由此可知,物理化学虽然是一门基础理论科学,但它与生产实际有着紧密的联系,在发展国民经济中具有重要的作用。

做为学习和研究医学科学的基础学科来说,物理化学更具有十分重要的意义。如所周知,近年来生物学和医学科学已大大地超越了叙述性的形态学范围,而进入所谓分子的水平。在深入探索机体原生质中对生命有决定性意义的蛋白质和核酸的作用时,物理化学领域中不管是分子结构理论,化学反应途径的动力学规律、物质代谢过程中能量转换规律,以及肌肉运动、组织发育、生长过程中化学能转变为机械能的规律等,均正在或已经被运用到各种研究课题的程序中来。此外,

涉及神经生理和肌肉生理的电化学问题，阐明血液和组织的生理调节机制有关酸硷平衡的问题，研究细胞膜的结构和透过性与渗透压有关的问题等，亦无不需要从物理化学中寻找解答。在防治疾病实际卫生工作中，物理化学也起着应有的作用。例如，针对工矿生产环境中粉尘、毒气、各种辐射等物理化学影响因素，制定防护措施时，必须应用有关物理化学的知识，在诊断疾病和治疗疾病时，也常用到物理化学的方法。因此，生物学者和医学卫生工作者学习物理化学的基本理论和方法，应有其必要性。

### 1-3. 物理化学的研究方法

物理化学是自然科学的一个部门，因此，研究自然科学的一般方法也适用于物理化学。首先，物理化学也是从观察现象，积累实验资料开始，经过分析归纳，找出其中规律性的联系，然后发展为经验的定律。定律建立后，人们常拟出一种假说来对之做逻辑性的阐释。如果假说与在不同条件下实验的结果相符合，则假说便成为理论。当然，理论不是一成不变的，随着科学的进展，有新的事实发现，旧的理论不能解释时，就需要提出改正的或新创的理论。因此，理论本身将推动科学进一步的研究，开辟新的途径，使科学得到不断的发展。

但是，物理化学有它自己的任务和特点，所以也应该有它自己特殊的研究方法。物理化学的特殊研究方法可以区分为：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，它不涉及体系中个别分子、原子或离子的性质和行为，而是以大量质点组成的宏观体系为对象，研究它们宏观运动的综合现象。它也不涉及体系变化过程的细节和变化进行所需要的时间，而是从体系的始态和终态找出它们



的变化关系，并断定由某态变化到某态的可能性和变化到什么程度。热力学方法主要应用于热化学、溶液理论、相平衡、化学平衡以及电化学的部分中。

体系的宏观运动是组成体系的个别质点运动的综合结果。因此，要找出化学过程的本质因素，还必须研究物质内部结构特别是分子和原子的内部结构，这就需要应用量子力学方法。量子力学主要是按照物质微观运动的特点，根据物质的微粒与波动二重性，应用波动方程来揭示物质微观运动的规律性，从而描绘出物质结构的图象。

从物质的微观结构出发，还可以利用统计力学方法把反映物质内部结构的若干光谱数据与体系的宏观性质联系起来，因而对物质的表现现象和内在规律性有正确的理解。应用统计力学方法不仅对体系的宏观性质(所谓热力学性质)能加以阐述，而且对每一具体化学物质的对象及每一具体化学过程的细节，也能给以具体的描述。

用上述这些不同的研究方法，讨论某些问题均可以得到一致的结论。当然，客观规律本身是不会因研究问题的方法不同而有所改变，但由于这三种方法特点不同，各有其局限性，所以在应用时还须注意其适用的范围。

本书是供医学院使用的简明物理化学教程，仅介绍化学热力学和化学动力学的一些基本方法，涉及其它方面和深入的部分，需要参考有关专著。

#### 1-4. 物理化学发展简史

物理化学和其它科学一样，它的形成和发展也是与生产的发展紧密联系着的。十六世纪资本主义萌芽时期，化学开始从炼丹术解放出来。到了十七世纪，由于金属冶炼工业的