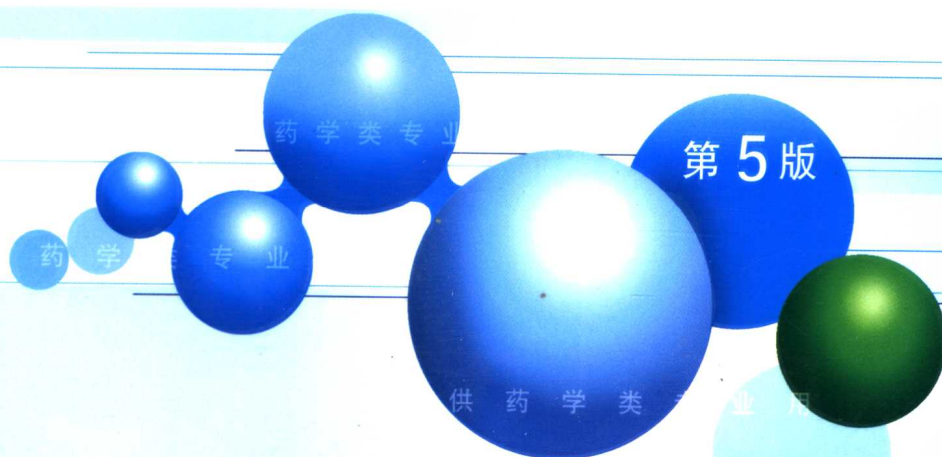


- 全国高等医药教材建设研究会规划教材
- 卫生部规划教材 • 全国高等学校教材
- 供药学类专业用

物理化学



主 编 侯新朴
副主编 詹先成

全国高等学校教材

· 供药学类专业用 ·

物 理 化 学

第 5 版

主 编 侯新朴

副主编 詹先成

编 者 (按姓氏笔画为序)

李三鸣 (沈阳药科大学)

崔黎丽 (第二军医大学药学院)

李晓燕 (北京大学药学院)

韩修林 (江西中医学院)

侯新朴 (北京大学药学院)

曹宗顺 (山东大学药学院)

徐开俊 (中国药科大学)

詹先成 (四川大学华西药学院)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/侯新朴主编. —5 版. —北京:
人民卫生出版社, 2003. 5

ISBN 7-117-05509-X

I. 物… II. 侯… III. 物理化学-医学院校-教材
IV. 064

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 035177 号

物 理 化 学
第 5 版

主 编: 侯 新 朴

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 67616688)

地 址: (100078)北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

网 址: [http://www. pmph. com](http://www.pmph.com)

E - mail: [pmph @ pmph. com](mailto:pmph@pmph.com)

印 刷: 北京人卫印刷厂(万通)

经 销: 新华书店

开 本: 850×1168 1/16 印张: 23.75

字 数: 564 千字

版 次: 1979 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月第 5 版第 25 次印刷

标准书号: ISBN 7-117-05509-X/R·5510

定 价: 28.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

全国高等学校药学类专业

第五轮规划教材修订说明

卫生部全国高等学校药学类专业教材于1979年出版第一轮,1987年、1993年,1998年进行了三次修订,为我国培养了大批的药学专业人才。为适应我国高等药学教育的改革和发展,现根据全国高等医药教材建设研究会、卫生部教材办公室关于“药学专业第五轮教材修订意见”的精神,在第四轮的基础上进行了修订。该轮教材在编写前经过了药学专业教材评审委员会各位专家的反复论证,从教材种类到每门教材所要达到的目标,都进行了认真讨论。最后决定本轮教材要紧扣药学专业本科教育,以培养能承担药房、药检、药物流通及药事管理工作的药师为主的目标,与国内现行的执业药师制度接轨的原则进行编写。主编及编写人员坚持“三基”(基本理论、基本知识、基本技能)、“五性”(思想性、科学性、先进性、启发性、适用性)原则,取材适当,内容阐述循序渐进,既要保证教材的水平和质量,又要使学生能够更容易地达到培养目标和要求。

应该指出,药学类专业教材从第一轮起一直在彭司勋院士关心与领导下进行编写出版,他为教材建设付出许多努力也作出很大贡献,建立了严格、认真、科学的好传统。

该套教材继承和发扬了规划教材的良好传统,编写、编辑过程中管理严格,在教材质量上也有了很大提高。

该套教材可供药学及相关专业选用。本轮教材共25种,其中修订16种,新编3种:《药理学》、《药物毒理学》、《临床药物治疗学》;合并1种:《药用植物学与生药学》第4版;沿用上版教材4种:《高等数学》第3版、《医药数理统计方法》第3版、《人体解剖生理学》第4版、《药学英语》第2版;《医学导论》与基础医学专业共用,具体教材书目如下:

1	药理学	主 编	毕开顺
2	医学导论	主 编	文历阳
3	高等数学(第3版)	主 编	毛宗秀
4	医药数理统计方法(第3版)	主 编	刘定远
5	物理学(第4版)	主 编	舒辰慧
6	物理化学(第5版)	主 编	侯新朴
		副主编	詹先成
7	无机化学(第4版)	主 编	许善锦
		副主编	姜凤超
8	分析化学(第5版)	主 编	李发美
9	有机化学(第5版)	主 编	倪沛洲
10	人体解剖生理学(第4版)	主 编	龚茜玲

11	微生物学与免疫学(第5版)	主 编	沈关心
12	生物化学(第5版)	主 编	吴梧桐
13	药理学(第5版)	主 编	李端
		副主编	殷明
14	药物分析(第5版)	主 编	刘文英
15	药用植物学与生药学(第4版)	主 编	郑汉臣 蔡少青
16	药物毒理学	主 编	楼宜嘉
17	临床药物治疗学	主 编	姜远英
		副主编	李俊
18	药物化学(第5版)	主 编	郑虎
19	药剂学(第5版)	主 编	崔福德
20	天然药物化学(第4版)	主 审	姚新生
		主 编	吴立军
		副主编	吴继洲
21	中医药学概论(第5版)	主 编	王建
22	药事管理学(第3版)	主 编	吴蓬
23	药学分子生物学(第2版)	主 编	史济平
24	生物药剂学与药物动力学(第2版)	主 编	梁文权
25	药学英语(第2版)	主 编	胡延熹

其中标有星号的为普通高等教育“十五”国家级规划教材。以上教材均由人民卫生出版社。

全国高等医药教材建设研究会
卫生部教材办公室
2003年5月

全国高等学校药学专业教材第三届评审委员会

主任委员 郑 虎

副主任委员 毕开顺

委员(以姓氏笔画为序)

刘俊义 吴继洲 吴梧桐

吴满平 张志荣 姜远英

徐文方 曾 苏

秘书 徐 正

前 言

卫生部全国高等医药院校药学专业教材系列中,《物理化学》于 1979 年出版第一版,1987 年、1993 年,2000 年进行了三次改版,根据全国高等医药教材建设研究会、卫生部教材办公室关于“药学专业第五轮教材修订意见”的精神,在第四版《物理化学》基础上进行物理化学第五版的修订。

药学本科教育的培养目标是为药学学科各专门化方向培养通才。物理化学是药学的专业基础课,应满足后续课及专业对物理化学的需要,本教材重点阐明基本概念、基本理论和基本计算。为便于巩固所学知识,提高实际应用能力,本教材编入适量例题和习题,习题附有答案,采用 SI 单位。并列有各章要求,以利学生抓住要领。

全教材讲课按 80 ~ 95 学时编写,共分八章,内容包括热力学第一定律、第二定律;化学平衡;相平衡;电化学;化学动力学;表面化学;胶体。物质结构因单独设课,本教材不再包括。

因编者水平所限,本教材定有缺点甚至错误,诚恳希望读者批评指正。

编 者

2002 年 12 月

目 录

绪论	1
一、物理化学的任务和内容	1
二、物理化学在化学与药学中的地位与作用	1
三、物理化学的学习方法	2
第一章 热力学第一定律	3
第一节 热力学概论	3
一、热力学研究的对象和内容	3
二、热力学的方法和局限性	3
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、热和功	7
第三节 热力学第一定律	7
一、热力学第一定律	7
二、内能	8
三、热力学第一定律的数学表达式	8
第四节 可逆过程与体积功	9
一、体积功	9
二、功与过程	9
三、可逆过程	12
第五节 焓	13
第六节 热容	14
第七节 热力学第一定律的应用	16
一、热力学第一定律应用于理想气体	16
二、热力学第一定律应用于实际气体	21
第八节 热化学基本概念	22

2 物理化学

一、化学反应的热效应	22
二、反应进度	24
三、热化学方程式	25
第九节 化学反应热效应的计算	26
一、赫斯定律	26
二、生成焓	27
三、燃烧焓	28
四、由键焓估算 $\Delta_r H_m^\ominus$	29
五、离子摩尔生成焓	30
六、溶解热与稀释热	31
七、反应热与温度的关系——基尔霍夫定律	32
第十节 能量代谢与微量热技术简介	34
本章要求	35
习题及答案	35
第二章 热力学第二定律	40
第一节 自发过程的特征	40
第二节 热力学第二定律	41
第三节 卡诺循环	42
第四节 卡诺定理	44
第五节 熵	45
一、熵的导出	45
二、热力学第二定律数学表达式——克劳修斯不等式	46
三、熵增原理	47
第六节 熵变的计算	48
一、等温过程中熵变的计算	48
二、变温过程中熵变的计算	50
第七节 熵函数的物理意义	52
一、熵是体系混乱程度的度量	53
二、熵与概率	53
第八节 热力学第三定律及规定熵	54
一、热力学第三定律	54
二、规定熵	55
三、化学反应过程的熵变	56
第九节 吉布斯能、亥姆霍兹能	56
一、热力学第一定律、第二定律联合表达式	57
二、亥姆霍兹能	57
三、吉布斯能	58

四、自发变化方向和限度的判据	58
第十节 ΔG 的计算	59
一、理想气体等温变化中的 ΔG	59
二、相变过程的 ΔG	60
三、化学变化的 $\Delta_r G^\ominus$	61
第十一节 热力学函数间的关系	61
一、热力学基本关系式	62
二、麦克斯韦关系式	62
三、 ΔG 与温度的关系——吉布斯-亥姆霍兹公式	64
第十二节 非平衡态热力学简介	66
一、开放体系、非平衡态	66
二、熵流、熵产生和耗散结构	67
三、熵与生命	68
第十三节 疏水相互作用	68
第十四节 偏摩尔量和化学势	71
一、偏摩尔量	71
二、化学势	74
第十五节 化学势的标准态及其表示式	77
一、气体的化学势	77
二、溶液中各组分的化学势	78
本章要求	82
习题及答案	82
 第三章 化学平衡	87
第一节 化学反应的平衡条件	87
第二节 化学反应等温方程式和平衡常数	89
第三节 平衡常数表示法	91
一、气体反应平衡常数	91
二、液相反应平衡常数	93
三、有纯态凝聚相参加的理想气体反应	94
第四节 平衡常数的测定和平衡转化率的计算	95
一、平衡常数的测定	95
二、平衡转化率的计算	96
第五节 标准状态下反应的吉布斯能变化及化合物的标准生成吉布斯能	98
一、标准状态下反应的吉布斯能变化	98
二、化合物的标准生成吉布斯能	99
第六节 温度对平衡常数的影响	100
第七节 其它因素对平衡的影响	102

4 物 理 化 学

一、压力对化学平衡的影响	102
二、惰性气体对化学平衡的影响	104
第八节 反应的耦合	105
一、反应耦合原理	105
二、生物体内的化学平衡	105
本章要求	106
习题及答案	107

第四章 相平衡	110
第一节 相律	110
一、基本概念	110
二、相律	112
第二节 单组分体系	114
一、水的相图	114
二、克劳修斯-克拉珀龙方程	115
第三节 完全互溶双液体系	118
一、理想的完全互溶双液体系	118
二、杠杆规则	120
三、非理想的完全互溶双液体系	121
四、蒸馏与精馏	125
第四节 部分互溶和完全不互溶的双液体系	127
一、部分互溶的双液体系	127
二、完全不互溶的双液体系	130
第五节 二组分固-液体系平衡相图	131
一、简单低共熔相图	131
二、生成化合物的相图	135
三、有固溶体生成的相图	137
第六节 三组分体系的相平衡	139
一、等边三角形组成表示法	139
二、三组分水盐体系	140
三、部分互溶的三液体系	142
本章要求	145
习题及答案	145

第五章 电化学	149
第一节 电解质溶液的导电性质	149
一、电解质溶液的导电机理	149
二、法拉第定律	150

三、离子的电迁移和迁移数	151
第二节 电解质溶液的电导	153
一、电解质溶液的电导	153
二、电解质溶液的电导测定	154
三、电解质溶液的电导与浓度的关系	155
四、离子独立运动定律	156
第三节 电解质溶液的电导测定应用	158
一、水的纯度检测	158
二、弱电解质的电离度和电离常数的测定	158
三、难溶盐的溶解度测定	159
四、电导滴定	160
第四节 强电解质溶液理论	160
一、溶液中强电解质的平均活度和平均活度系数	160
二、离子强度	163
三、强电解质溶液的离子互吸理论	163
第五节 原电池	166
一、化学反应与电池	166
二、可逆电池与不可逆电池	167
三、电池的书写方式	167
第六节 电池电动势产生的机理	168
一、电极-溶液界面电势差	168
二、液体接界电势和盐桥	168
第七节 电池电动势的测定	170
一、对消法(补偿法)测定电池电动势的原理	170
二、标准电池	170
第八节 可逆电池热力学	171
一、由可逆电池电动势计算电池反应的 $\Delta_r G_m$	171
二、由电动势 E 及其温度系数计算电池反应的 $\Delta_r S_m$	172
三、由电动势及温度系数计算电池反应的焓变 $\Delta_r H_m$ 及电池的可逆放电热 Q_r	172
四、可逆电池电动势与电池反应中各物质活度的关系	173
第九节 电极电势	174
一、标准氢电极	174
二、任意电极的电极电势	175
三、电极电势的能斯特方程	178
第十节 电极的类型	179
一、第一类电极	179
二、第二类电极	180
三、第三类电极	182

四、第四类电极	182
第十一节 浓差电池	183
一、单液浓差电池	183
二、双液浓差电池	183
三、双联浓差电池	184
第十二节 电动势测定的应用	184
一、判断化学反应的方向	184
二、测定化学反应的平衡常数	185
三、求难溶盐的活度积	185
四、测定溶液的 pH 值	186
五、测定电池的标准电动势 $E^\ominus$ 及离子平均活度系数 $\gamma_\pm$	187
六、电势滴定	189
第十三节 化学电源	189
一、锌-锰电池	190
二、氢镍电池	191
三、锂电池	191
四、碱性燃料电池	191
第十四节 电极的极化和过电势	192
一、分解电压	192
二、电极的极化	193
三、过电势和极化曲线的测定	195
第十五节 生物电化学基础	196
一、生物电现象	196
二、细胞膜和膜电势	196
三、生物电化学传感器	198
本章要求	199
习题及答案	199
 第六章 化学动力学	 202
第一节 反应速率的表示方法及其测定	202
第二节 基元反应	203
第三节 反应速率方程	205
第四节 简单级数反应的速率方程	207
一、一级反应	207
二、二级反应	209
三、零级反应	213
四、简单级数反应的速率方程比较	213
第五节 反应级数的确定	214

一、积分法	214
二、微分法	215
三、半衰期法	216
第六节 温度对反应速率的影响	216
一、阿仑尼乌斯经验公式	217
二、活化能	218
三、药物贮存期预测	219
第七节 典型的复杂反应	223
一、对峙反应	223
二、平行反应	225
三、连续反应	227
四、链反应	230
第八节 光化反应	231
一、光化反应的特点	232
二、光化学定律	232
三、量子效率	233
四、药物对光稳定性	234
第九节 反应机理的确定	235
第十节 溶液中的反应	238
第十一节 催化作用的基本概念	239
第十二节 酸碱催化	242
第十三节 酶催化	247
第十四节 碰撞理论	249
第十五节 过渡态理论	252
第十六节 快速反应研究技术	255
一、快速混合法	255
二、化学弛豫法	256
本章要求	256
习题及答案	257
 第七章 表面现象	 262
第一节 表面积与表面吉布斯能	262
一、表面积	262
二、表面吉布斯能和表面张力	263
三、表面的热力学关系式	265
四、影响表面吉布斯能的因素	266
第二节 弯曲表面的性质	266
一、曲面的附加压力	266

二、曲面的蒸气压	269
三、亚稳状态和新相的生成	271
第三节 铺展与润湿	273
一、液体的铺展	273
二、固体表面的润湿	274
第四节 溶液的表面吸附	276
一、溶液的表面张力和浓度之间的关系	276
二、溶液的表面吸附和吉布斯吸附等温式	277
三、表面活性物质在溶液表面的定向排列	281
第五节 不溶性表面膜	282
一、不溶性表面膜及其性质	282
二、不溶性表面膜的应用	283
三、其它表面膜	284
第六节 表面活性剂	285
一、表面活性剂的分类	285
二、表面活性剂的亲水亲油平衡值	286
三、胶束	289
四、表面活性剂的几种重要作用	291
第七节 气体在固体表面上的吸附	293
一、物理吸附和化学吸附	293
二、吸附等温线	294
三、弗仑因德立希吸附等温式	295
四、单分子层吸附理论——兰格缪尔吸附等温式	296
五、多分子层吸附理论——BET 公式	298
第八节 固体自溶液中的吸附	300
一、吸附特点	300
二、吸附量的测定	300
三、吸附等温线和经验公式	300
本章要求	301
习题及答案	302
 第八章 胶体	 306
第一节 分散体系分类及其基本特性	307
一、分散体系的分类	307
二、基本特性	308
第二节 溶胶的制备与净化	308
一、溶胶的制备	308
二、溶胶的净化	310

第三节 溶胶的动力性质	311
一、布朗运动	311
二、扩散与渗透现象	312
三、沉降与沉降平衡	314
四、超离心力场下的沉降	316
第四节 溶胶的光学性质	319
一、丁达尔现象	319
二、雷利公式	319
三、光的吸收	320
四、粒子大小的测定	320
第五节 溶胶的电学性质	321
一、电动现象	321
二、溶胶粒子表面电荷的来源	322
三、双电层理论	323
四、电泳测定	325
第六节 胶体的稳定性	327
一、胶团结构	327
二、溶胶的稳定性与聚沉	327
三、胶体稳定性理论	330
第七节 乳状液、泡沫和气溶胶	332
一、乳状液	332
二、泡沫	334
三、气溶胶	336
第八节 大分子化合物结构及平均摩尔质量	338
一、大分子化合物的结构特点	338
二、大分子化合物的平均摩尔质量	339
第九节 大分子溶液的流变性	340
一、流体的粘度	340
二、流变曲线与流型	341
第十节 大分子化合物平均摩尔质量的测定	343
一、渗透压法	343
二、离心沉降法	344
三、粘度法	344
第十一节 大分子电解质溶液	346
一、大分子电解质溶液的分类	346
二、大分子电解质溶液的电性	346
三、大分子电解质溶液的粘度特性	347
四、大分子电解质溶液的唐南平衡与渗透压	348

第十二节 凝胶	351
一、凝胶的分类	351
二、凝胶的性质	352
本章要求	353
习题及答案	354
 附录 1 一些物质在 101.325kPa 下的摩尔等压热容	357
附录 2 一些物质的热力学函数 ($p = 101.325\text{kPa}$, $T = 298.15\text{K}$)	359
附录 3 一些有机物的标准摩尔燃烧焓值	362