

全国高等医药院校药学类教材

物理化学

Wuli Huaxue

石朝周 主编



中国医药科技出版社

全国高等医药院校药学类教材

物理化学

主编 石朝周

编者 (以姓氏笔划为序)

王毓忠 (华中科技大学同济医学院)

王中彦 (沈阳药科大学)

石朝周 (华中科技大学同济医学院)

卢凤琦 (山东大学药学院)

李成蓉 (四川大学华西药学院)

潘育方 (广东药学院)

中国医药科技出版社

登记证号：(京) 075 号

内 容 提 要

本书由华中科技大学同济医学院石朝周教授主编。内容包括：绪论、物态、基础热力学、化学反应热力学、相平衡、电解质溶液的电导、可逆电池电动势、化学动力学、表面现象、胶体溶液和高分子化合物溶液，共 10 章。本书具有简明扼要 编排独特 内容新颖、结合专业较紧、实用性较强等特点。

本书主要供高等医药院校药学专业本科学生作教材，也适用于讲授学时在 80 学时以上的药学专科或相近的其他专业，还可作中、高级药学人员的自学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

物理化学/石朝周主编. —北京：中国医药科技出版社，
2002.7

(全国高等医药院校药学类教材)

ISBN 7-5067-2615-7

I . 物… II . 石… 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 (2002) 第 048405 号

中国医药科技出版社 出版
(北京市海淀区义园北路甲 22 号)
(邮政编码 100088)

山东聊城长虹彩印厂 印

全国各地新华书店 经销

*

开本 787×1092mm¹/16 印张 24 1/4

字数 546 千字 印数 1—5000

2002 年 10 月第 1 版 2002 年 10 月第 1 次印刷

定价：44.00 元

本社图书如存在印装质量问题，请与本社联系调换（电话：62244206）

全国高等医药院校药学类教材编委会(第一届)

名誉主任委员 吴阶平 蒋正华 卢嘉锡
名誉副主任委员 郑筱萸 林蕙青
主任委员 吴晓明(中国药科大学校长)
副主任委员 吴春福(沈阳药科大学校长)
黄泰康(中国医药科技出版社社长兼总编)
彭师奇(北京大学药学院院长)
叶德泳(复旦大学药学院副院长)
张志荣(四川大学华西药学院院长)

委员 (按姓氏笔画排列)
丁 红(山西医科大学药学院院长)
史录文(北京大学医学部副主任)
朱景申(华中科技大学同济药学院教授)
刘永琼(武汉化工学院药学系副主任)
吴继洲(华中科技大学同济药学院院长)
杨世民(西安交通大学药学院院长)
罗向红(沈阳药科大学教务处副处长)
梁 仁(广东药学院院长)
娄红祥(山东大学药学院院长)
姜远英(第二军医大学药学院院长)
姚文兵(中国药科大学教务处处长)
曾 苏(浙江大学药学院院长)

全国高等医药院校药学类教材编写办公室

主任 姚文兵(中国药科大学教务处处长)
副主任 罗向红(沈阳药科大学教务处副处长)
连建华(广东药学院教务处副处长)
程牛亮(山西医科大学教务处处长)

编 写 说 明

为适应我国高等医药教育的改革和发展、满足市场竞争和医药管理体制对药学教育的要求,全国高等医药院校药学类教材编委会组织编写了“全国高等医药院校药学类教材”。

本套教材是在充分向各医药院校调研、总结归纳当前药学教育迫切需要补充一些教学内容的基础上提出编写宗旨的。本套教材的编写宗旨是:编写一套成体系、药学特色鲜明、具有前瞻性、能体现现代医药科技水平的高质量的药学教材。也希望通过教材的编写帮助各院校培养和推出一批优秀的中青年业务骨干,促进药学院校之间的校际间的业务交流。

参加本套教材的编写单位有:中国药科大学、沈阳药科大学、北京大学药学院、广东药学院、华西医科大学药学院、山西医科大学、同济医科大学药学院、复旦大学药学院、西安交通大学药学院、山东大学药学院等数二所药学院校。

教材的编写尚存在一些不足,请各院校师生提出指正。

全国高等医药院校药学类
教材编写办公室

2001.9.3

前　　言

本教材是在全国高等医药院校药学类教材编委会领导下，由国家药品监督管理局教材编写办公室具体组织编写的。

《物理化学》是高等医药院校药学专业教学计划中的一门专业基础课。本学科由于理论性和逻辑性较强，涉及的知识面较广、数理概念较多，给学生学习带来一定困难。我们在认真总结以往教学经验的基础上，借鉴了其他各版同类教材，吸取了各个版本的优点，并根据当前药学科学发展的需要以及教学改革的趋势，对传统的《物理化学》教材作了某些改革，突出了与药学科学密切相关的重点内容，加强了本学科自身的系统性和完整性以及与专业的结合。本书与以往同类教材相比，主要在下列几方面变动较大：

第一，把传统《物理化学》教材中的“热力学第一定律”和“热力学第二定律”两章进行了重新组合，并取消了“化学平衡”作为独立一章的模式，新组成“基础热力学”和“化学反应热力学”两章。这两章的分章以有无化学反应或体系的组成是否有变化为依据，“基础热力学”章以物理体系为研究对象，介绍热力学基本概念和热力学两个基本定律为主要内容；“化学反应热力学”章，以化学反应体系和多组分体系为研究对象，论述热力学原理在化学上的应用，其中包括化学反应中的热效应、熵变、自由能变化、化学势等有关概念与应用，阐述了化学反应自由能变化和化学势与化学反应方向的相关性。我们把以往同类教材中“化学平衡”章中无需重复的一般内容删去了，而把某些需要进一步巩固和加深的内容作为热力学应用部分，纳入到新成立的“化学反应热力学”章中。这章的编排及内容，既不同于以往同类教材的“热力学第二定律”章，也不同于传统的“化学热力学”（因为未包括相平衡等内容）。这种编排或组合是否有利于教学和达到预期效果，有待实践加以检验。

第二，本书增加了“物态”和“高分子化合物溶液”两章。在以往的同类教材中，“物态”章曾一度被取消，但普遍认为“气体基本性质和理想气体状态方程”等内容是不可缺少的，因而以往大多把“气体”纳入热力学第一定律应用中加以介绍。这种做法似乎欠科学，因为“气体”或“物态”不是热力学的附属内容，而且由于现代药学科学的发展，也不局限于讲授热力学第一定律的应用需要“气体”的知识，而讲授或学习物理化学其他章节也需要“气体”的知识，甚至还需要“物态”的其他方面的相关知识。例如中药成分超临界提取、液晶的特性、药物晶型鉴别等，涉及物态的基本知识，甚至需要知道“结晶学”或“物质结构”的一些知识（包括X射线衍射技术的相关知识）。鉴于药学专业本科教学计划中一般不单独开设“物质结构”课程，所以本书增编了“物态”章。尽管这章不可能完全满足实际需要，但给药学生一些物态的基本知识总是有益的。“物态”作为《物理化学》的基本内容之一，也是自然合理的。

“高分子化合物溶液”在以往同类教材中仅作为“胶体”章的一个附带内容，这种

做法不仅不甚符合现代的“胶体”概念，也与现代药学科学的发展和实际应用不相称。近几年，高分子药物或把高分子化合物作为药物载体已大量应用，药学生需要更多的有关高分子化合物及其溶液的基础知识，因而在本书中把“高分子化合物溶液”单独立为一章，适当拓宽了有关知识面。

第三，把现代药学需要的某些新知识或新技术，如超临界提取、膜分离、离子交换吸附、纳米技术、X射线衍射法、液晶及化学传感器等，从物理化学原理的角度，在适当的章节中作了简介。

第四，根据近几年高等医药院校教学改革的趋势，分配给《物理化学》课程的学时有较大幅度的减少。面对这种实际情况，本教材篇幅有所压缩，以适应于讲授80~85学时的教学计划。所减少的部分主要是“化学平衡”章中的一部分内容和其他各章中较繁琐的或次要的内容。

第五，根据《物理化学》学科特点和学生中普遍存在“做题难”的实际情况，本书在每章中穿插了较大量的例题和一定数量的“思考题与习题”，其计算题分量有所减少，以减轻学生做习题的负担；同时针对以往学生们对本课程复习和考试“摸不着边”的实际情况，增编了各种题型的一些思考题，以指导学生课外复习，也启发学生如何准备应试。

本书的绪论和第二、三章由石朝周（同济医学院）编写；第四章由李成蓉（华西药学院）编写；第一章由石朝周和李成蓉合编；第五章和第六章由王毓忠（同济医学院）编写；第七章和第九章由王中彦（沈阳药科大学）编写；第八章由卢凤琦（山东大学药学院）编写；第十章由潘育方（广东药学院）编写。第1~3章插图及书末附录由主编单位秘书组王凯平、公瑞煜老师协助完成。全书由石朝周修改和统稿。

由于编者的水平有限和时间仓促等原因，本书可能有不少欠妥或错误之处，希望读者批评指正。

在本书编写过程中，得到主编单位华中科技大学同济医学院、药学院及参编单位沈阳药科大学、山东大学药学院、四川大学华西药学院、广东药学院等领导和同仁的支持，在此一并表示衷心感谢。

编 者

2002年4月

目 录

绪 论	(1)
第一节 物理化学的研究对象和内容	(1)
第二节 物理化学的研究方法	(2)
第三节 物理化学在国民经济及医药科学中的作用	(2)
第四节 物理化学的学习方法	(3)
第一章 物态	(5)
第一节 理想气体及其状态方程	(5)
一、低压下气体的经验定律	(5)
二、理想气体及其状态方程式	(6)
三、通用气体常数 R 的求值	(7)
四、混合气体的分压定律和分体积定律	(8)
第二节 气体分子运动速度与扩散定律	(11)
第三节 真实气体的行为及其状态方程	(13)
第四节 气体的液化和临界状态	(16)
一、气体等温线与临界状态	(16)
二、超临界流体及其在中药提取中的应用	(18)
第五节 液体与液晶	(20)
一、一般液体的特性	(20)
二、液晶的概念和特性	(21)
第六节 固体	(22)
一、固体的一般概念	(22)
二、晶体的分类及其内部粒子的排列	(23)
三、X 射线衍射与晶型鉴别	(24)
思考题与习题	(27)
计算题参考答案	(28)
参考文献	(28)
第二章 基础热力学	(29)
第一节 热力学概述	(29)
一、热力学的研究对象	(29)
二、热力学的研究方法	(30)
三、热力学基本概念及术语	(30)
第二节 热力学第一定律	(33)

一、能量的转化与守恒	(33)
二、内能与状态	(33)
三、热力学第一定律的几种说法及其数学表达式	(34)
第三节 恒容热、恒压热及焓	(35)
一、恒容热	(36)
二、恒压热与焓	(36)
第四节 热容	(37)
一、热容的定义和表示方法	(37)
二、热容与温度的关系	(38)
第五节 过程的可逆性与最大功	(39)
一、不可逆过程	(39)
二、可逆过程	(40)
三、功与过程及最大功	(40)
第六节 热力学第一定律对气体的某些应用	(42)
一、气体向真空膨胀	(42)
二、理想气体绝热膨胀	(44)
三、理想气体的循环过程	(48)
四、真实气体节流膨胀	(50)
第七节 热力学第二定律	(51)
一、各种自发过程的共同特征	(51)
二、热力学第二定律的几种说法	(51)
三、热力学第二定律的数学表达	(52)
第八节 克劳修斯不等式与熵增原理	(55)
一、克劳修斯不等式	(55)
二、熵增原理	(56)
第九节 熵变的计算	(58)
一、恒温过程的熵变计算	(58)
二、变温过程的熵变计算	(60)
第十节 熵的统计性	(62)
第十一节 自由能	(64)
一、亥姆霍兹自由能	(65)
二、吉布斯自由能	(66)
三、吉布斯—亥姆霍兹公式	(68)
第十二节 热力学基本公式和麦克斯威尔关系式	(69)
思考题与习题	(71)
计算题参考答案	(73)
参考文献	(73)
第三章 化学反应热力学	(75)

第一节 化学热效应与赫斯定律	(75)
一、化学反应热效应定义及其测定	(75)
二、反应进度	(76)
三、热化学方程式	(77)
四、赫斯定律	(78)
第二节 几种化学反应热及其数据的利用	(79)
一、标准摩尔生成焓	(79)
二、燃烧焓	(80)
三、溶解热和稀释热	(81)
第三节 化学热效应与温度的关系	(83)
第四节 热力学第三定律与规定熵	(85)
一、热力学第三定律	(85)
二、规定熵与标准熵	(87)
第五节 偏摩尔量与化学势	(89)
一、偏摩尔量及其测定方法	(90)
二、化学势及其对不同形态物质的表达	(92)
三、化学势在相平衡中的应用	(97)
第六节 化学势与化学平衡	(100)
一、吉布斯自由能变化与化学平衡条件	(100)
二、化学反应等温方程式及其应用	(102)
三、平衡常数的测定和计算	(106)
四、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的计算途径与方法	(107)
第七节 反应自由能变化和平衡常数与温度的关系	(109)
一、吉布斯自由能变化与温度的关系	(109)
二、温度对化学平衡常数的影响	(112)
第八节 热力学与生命现象的关联	(114)
一、生物体在生命活动过程中的能量守恒	(115)
二、生物体做功的形式和能量来源	(115)
三、热力学熵在生物体中表述形式	(116)
四、反应耦合原理与耦合过程的效率	(118)
思考题与习题	(120)
计算题参考答案	(122)
参考文献	(123)
第四章 相平衡	(124)
第一节 相律	(124)
一、基本概念	(124)
二、相律及其表示式	(126)
第二节 单组分体系的相平衡	(128)

一、单组分体系相平衡的一般概念.....	(128)
二、单组分体系的相图.....	(129)
三、单组分两相平衡时温度与压力的关系.....	(131)
第三节 二组分体系气-液平衡及其相图.....	(133)
一、二组分理想溶液气-液平衡相图.....	(134)
二、二组分真实溶液气-液平衡相图.....	(137)
第四节 二组分体系固-液平衡及其相图.....	(145)
一、简单低共熔体系平衡相图.....	(145)
二、二组分体系固-液平衡相图的绘制.....	(147)
三、形成化合物的二组分体系相图.....	(151)
四、形成固溶体的二组分体系相图.....	(153)
第五节 三组分体系.....	(154)
一、三组分体系的组成表示法.....	(155)
二、具有一对部分互溶的三液体体系.....	(156)
三、二盐-水体系.....	(159)
思考题与习题.....	(160)
计算题参考答案.....	(163)
参考文献.....	(164)
第五章 电解质溶液的电导.....	(165)
第一节 电解质溶液的导电机理及法拉第定律.....	(165)
一、导体的分类及特点.....	(165)
二、原电池与电解池.....	(165)
三、电解质溶液的导电机理.....	(166)
四、法拉第定律.....	(166)
第二节 离子的迁移.....	(168)
一、离子的电迁移与传输电量.....	(168)
二、离子迁移数及其测定.....	(169)
三、离子淌度.....	(170)
第三节 电解质溶液的电导.....	(171)
一、电导.....	(171)
二、电导率.....	(172)
三、摩尔电导率.....	(173)
第四节 离子独立移动定律.....	(175)
第五节 电导测定的应用.....	(177)
一、检测水的纯度.....	(177)
二、计算水的离子积.....	(177)
三、计算弱电解质的电离度和离解常数.....	(177)
四、测定微溶盐的溶解度与溶度积.....	(178)

五、电导滴定.....	(179)
第六节 强电解质溶液的互吸理论.....	(180)
一、强电解质的平均活度和平均活度系数.....	(180)
二、离子强度.....	(182)
三、离子互吸理论.....	(183)
思考题与习题.....	(186)
计算题参考答案.....	(187)
参考文献.....	(188)
第六章 可逆电池电动势.....	(189)
第一节 可逆电池与可逆电极.....	(189)
一、化学能与电能的相互转换.....	(189)
二、可逆电池必须具备的条件.....	(190)
三、电池的表示方法.....	(191)
四、电极类型.....	(191)
五、电池表示式与电池反应的相互转换.....	(194)
第二节 电池电动势产生的机理及测定.....	(196)
一、电池电动势产生的机理.....	(196)
二、电池电动势的测定.....	(198)
三、电池电动势的符号.....	(200)
第三节 电极电势与电动势的计算.....	(200)
一、电极电势.....	(200)
二、电池电动势的计算.....	(203)
第四节 电动势测定的应用.....	(205)
一、计算化学反应的热力学函数.....	(205)
二、求电池的标准电动势 E^\ominus 及离子的平均活度系数 γ_\pm	(207)
三、求标准平衡常数 K^\ominus 及微溶盐的活度积 K_{sp}	(209)
四、测定溶液的 pH 值	(210)
五、电势滴定.....	(211)
第五节 离子选择性电极.....	(211)
一、离子选择性电极的结构.....	(212)
二、离子选择性电极的响应机理.....	(212)
三、离子选择电极的应用.....	(213)
思考题与习题.....	(213)
计算题参考答案.....	(216)
参考文献.....	(217)
第七章 化学动力学.....	(218)
第一节 化学反应速率的表示及其测定.....	(218)
一、反应速率的定义及表示方法.....	(218)

二、不同组分表示的反应速率的关系.....	(219)
三、反应速率的测定.....	(219)
第二节 化学反应的速率方程.....	(220)
一、基元反应与非基元反应.....	(220)
二、基元反应的速率方程—质量作用定律.....	(221)
三、速率方程的一般形式.....	(221)
第三节 速率方程的积分形式.....	(222)
一、零级反应.....	(222)
二、一级反应.....	(223)
三、二级反应.....	(225)
四、 n 级反应.....	(227)
五、简单级数反应特征的比较.....	(228)
第四节 反应级数的确定.....	(228)
一、微分法.....	(229)
二、积分法.....	(230)
三、半衰期法.....	(231)
第五节 典型复杂反应.....	(232)
一、对行反应.....	(232)
三、平行反应.....	(234)
四、连续反应.....	(235)
第六节 复杂反应速率的近似处理法.....	(237)
一、选取控制步骤法.....	(237)
二、定态近似法.....	(238)
三、平衡态近似法.....	(238)
四、链反应及其速率方程.....	(239)
第七节 温度对反应速率的影响.....	(241)
一、范特霍夫规则.....	(241)
二、阿累尼乌斯方程.....	(242)
三、加速试验预测药物稳定性原理（经典恒温法）.....	(244)
四、活化能.....	(244)
第八节 反应速率理论简介.....	(245)
一、简单碰撞理论.....	(246)
二、过渡状态理论.....	(248)
第九节 催化剂对反应速率的影响.....	(250)
一、催化剂和催化反应的特点.....	(250)
二、催化反应的一般机理.....	(251)
三、酸碱催化.....	(252)
四、络合催化.....	(252)

五、酶催化反应	(253)
第十节 光对化学反应的影响	(254)
一、光化反应的机理与速率方程	(255)
二、温度对光化反应速率的影响	(256)
三、激光化学反应	(256)
思考题与习题	(257)
计算题参考答案	(260)
参考文献	(260)
第八章 表面现象	(261)
第一节 物质的分散度与表面自由能	(262)
一、表面积与表面吉布斯自由能	(262)
二、表面能的热力学关系式	(265)
三、纳米粒子与纳米技术	(267)
第二节 曲面的附加压力	(268)
一、球形曲面的附加压力	(268)
二、任意曲面的附加压力	(269)
三、毛细现象	(270)
第三节 粒子大小与蒸气压、溶解度的关系	(272)
一、与蒸气压的关系	(272)
二、与溶解度的关系	(273)
第四节 亚稳状态与新相生成	(274)
一、过热现象	(274)
二、过冷现象	(275)
三、过饱和现象	(275)
第五节 铺展与润湿	(275)
一、内聚功与粘附功	(275)
二、铺展的判据	(276)
三、固体的润湿与杨氏公式	(276)
四、铺展和润湿原理在药学上的应用	(278)
第六节 溶液的表面吸附	(279)
一、表面张力等温线	(279)
二、表面张力等温式	(280)
三、吉布斯吸附等温式	(280)
四、溶液表面吸附层结构	(283)
五、不溶性膜	(284)
第七节 表面活性剂的种类和作用	(288)
一、表面活性剂的分类	(288)
二、表面活性剂的结构性能	(291)

三、表面活性剂的几种作用	(294)
第八节 固体表面吸附	(298)
一、固体表面吸附等温线	(298)
二、固体表面吸附等温式	(299)
第九节 固—液界面吸附	(303)
一、非电解质溶液中的吸附	(304)
二、电解质溶液中的吸附	(306)
三、常用的固体吸附剂及其性能	(308)
四、医用高分子材料的血液相容性	(309)
思考题与习题	(311)
计算题参考答案	(313)
参考文献	(314)
第九章 胶体溶液	(315)
第一节 分散系的分类及其基本特性	(315)
第二节 溶胶的制备和净化	(317)
一、分散法	(317)
二、凝聚法	(318)
三、均匀胶体的制备	(319)
四、溶胶的净化(电渗析和超滤法)	(319)
第三节 溶胶粒子的动力学性质	(320)
一、布朗运动	(320)
二、扩散	(320)
三、沉降和沉降平衡	(321)
四、超离心在沉降分析中的应用	(322)
第四节 溶胶的光学性质	(324)
一、丁达尔现象和雷利散射公式	(324)
二、胶体溶液的颜色	(325)
三、胶体粒子大小的测定方法	(325)
第五节 溶胶的电学性质	(326)
一、电动现象	(326)
二、溶胶的扩散双电层理论	(326)
三、 ζ 电势的测定	(328)
第六节 溶胶的动力稳定性与聚结不稳定性	(329)
一、胶团的结构模型	(329)
二、胶体溶液具有一定稳定性的原因及理论	(329)
三、溶胶的聚沉	(331)
第七节 乳状液及微乳	(333)
一、乳状液	(333)

二、微乳状液.....	(334)
思考题与习题.....	(335)
计算题参考答案.....	(336)
参考文献.....	(336)
第十章 高分子化合物溶液.....	(337)
第一节 高分子化合物的结构特点及其溶液的特性.....	(337)
一、高分子化合物的结构特点.....	(337)
二、高分子化合物溶液的形成及其溶液的基本特性.....	(340)
第二节 高分子化合物溶液热力学.....	(341)
一、高分子化合物溶液的热力学特性.....	(341)
二、高分子化合物溶解过程热力学参数的变化.....	(341)
第三节 高分子化合物溶液的粘度与流变性.....	(343)
一、粘度及其单位.....	(343)
二、高分子溶液粘度的测定.....	(344)
三、粘度的几种表示方法.....	(345)
四、高分子在溶液中的形态与粘度的相关性.....	(346)
五、高分子化合物溶液的流变性.....	(347)
第四节 高分子化合物平均摩尔质量及其测定方法.....	(349)
一、高分子化合物摩尔质量的统计意义和几种表示法.....	(349)
二、高分子化合物平衡摩尔质量的测定方法.....	(351)
第五节 高分子电解质溶液.....	(353)
一、高分子电解质溶液的电性.....	(353)
二、高分子电解质、大分子离子的电泳及电泳法在研究蛋白质或多肽中的应用.....	(355)
三、高分子电解质溶液的粘度特性.....	(355)
第六节 唐南(Donnan)平衡及其在医学上的意义	(356)
一、唐南平衡及其数学表达式.....	(356)
二、唐南平衡对测定高分子电解质溶液渗透压的影响.....	(358)
三、唐南平衡在生物学及医学上的意义.....	(358)
第七节 高分子溶液的絮凝作用和盐析效应.....	(359)
一、絮凝作用.....	(359)
二、常用的高分子絮凝剂及其效能.....	(359)
三、盐析效应的特点及其应用.....	(359)
第八节 高分子凝胶及其性质.....	(361)
一、高分子溶液的胶凝及凝胶的形成.....	(361)
二、凝胶的形态分类与结构分类.....	(362)
三、凝胶的性质.....	(363)
思考题与习题.....	(368)

计算题参考答案	(370)
参考文献	(370)
附录	(371)
附录一 SI 基本单位（表 1）及其导出单位（表 2）	(371)
附录二 物理化学中某些习用单位与 SI 单位换算关系	(372)
附录三 某些气体的摩尔恒压热容与温度的关系	(373)
附录四 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准熵及 恒压热容 (298.15K)	(375)
附录五 某些有机化合物的标准摩尔燃烧焓 (298.15K)	(380)