

高等学校试用教材

物理化学与胶体化学

吉林大学 四川大学 编

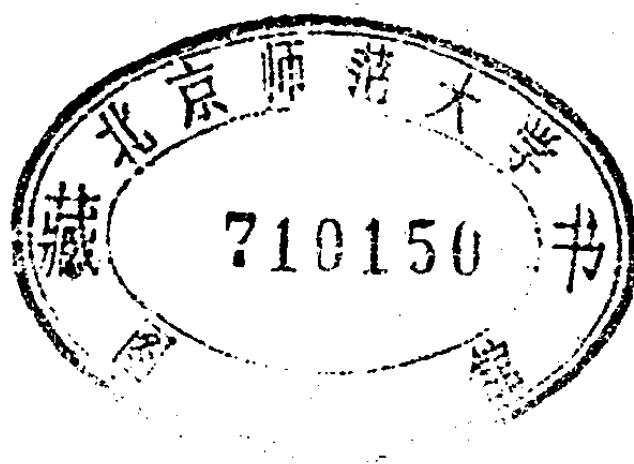
人民教育出版社

高等学校试用教材

物理化学与胶体化学

吉林大学 四川大学 编

JY1/133/27



人民教育出版社

内 容 提 要

本书系理科生物系用的物理化学与胶体化学试用教材，主要内容有：气体，化学热力学，化学动力学，表面与胶体化学等部分。除理科生物系试用外，也可供师范学院和其他有关院校参考试用。

高等学校试用教材

物理化学与胶体化学

吉林大学 四川大学 编

人民教育出版社 出版

新华书店北京发行所发行

湖北省新华印刷厂印装

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 15.5 字数 370,000

1980年1月第1版 1980年6月新北第1次印刷

印数 1—10,500

书号 13012·0422 定价 1.10 元

编 者 的 话

根据教育部 1977 年 8 月北戴河召开的理科教材会议和同年 10 月武昌召开的理科化学类教材大纲制定会议上的决定,理科生物系用的“物理化学与胶体化学”由吉林大学和四川大学协作编写。1978 年春两校就制订编写大纲和分工作了讨论,确定吉林大学负责编写物理化学部分,四川大学编写胶体化学部分。同年 12 月在长春召开了教材初稿的审稿会,参加审稿会的有武汉大学(主审)、南京大学、中山大学、山东大学、吉林医科大学、辽宁大学、厦门水产学院等兄弟院校,会后又参照审稿会上的意见,分头作了修改然后定稿。

该教材共分十一章,吉林大学化学系程文继负责编写物理化学部分六章,即气体,热力学第一定律,热力学第二定律和第三定律,化学平衡,水溶液的性质,电化学。四川大学化学系陈树滋负责编写化学反应动力学;潘慰曾负责编写表面现象和吸附作用,溶胶,大分子化合物溶液的一些性质,胶体电解质。

由于我们水平有限,编写中缺点和错误,在所难免,请读者批评指正。

编 者

1979 年 10 月

目 录

第一章 气体	1
§ 1-1 气体知识和研究生物的关系	1
§ 1-2 气体行为的概述	1
§ 1-3 理想气体状态方程式	2
§ 1-4 通用气体常数 R 的求值	5
§ 1-5 道尔顿分压定律	7
§ 1-6 气体的扩散——格雷姆定律	9
§ 1-7 气体在液体中的溶解度	11
§ 1-8 检压计原理	14
§ 1-9 真实气体的行为和范德华方程式	20
§ 1-10 二氧化碳等温线和临界点干燥法	23
§ 1-11 气体液化的条件	25
§ 1-12 临界常数和范德华方程的关系	26
习题	28
第二章 热力学第一定律	31
(一) 序言	31
§ 2-1 热力学的研究对象	31
§ 2-2 热力学的研究方法	32
§ 2-3 热力学对生物研究的应用	32
§ 2-4 热力学的几个基本概念	34
(二) 内能和热力学第一定律	37
§ 2-5 热力学第一定律	37
§ 2-6 内能的物理意义	38
§ 2-7 热的测量和计算	39
§ 2-8 功的测量和计算	41
§ 2-9 焓和焓变化	44

§ 2-10	理想气体的内能变化和焓变化	45
(三)	热化学和盖斯定律	47
§ 2-11	热化学反应方程式	47
§ 2-12	盖斯定律	48
§ 2-13	化学反应的热效应	50
§ 2-14	燃烧热和生成热	51
§ 2-15	键能	55
§ 2-16	恒压热容和温度的关系	58
§ 2-17	反应焓随温度变化的函数关系	60
习题		62

第三章 热力学第二定律和热力学第三定律66

(一) 熵判据66

§ 3-1	什么是热力学第二定律.....	66
§ 3-2	热力学第二定律的熵表述.....	67
§ 3-3	自然过程的不可逆性.....	67
§ 3-4	可逆过程的概念.....	68
§ 3-5	熵是状态函数的证明.....	70
§ 3-6	导出熵增定理引出熵判据.....	76
§ 3-7	熵函数的统计解释——混乱度.....	81
§ 3-8	热力学第二定律和生命现象的关联.....	85

(二) 自由能判据.....86

§ 3-9	吉布斯自由能.....	86
§ 3-10	$\Delta G_{T,P}$ 的物理意义	88
§ 3-11	亥姆霍兹自由能	89

(三) 热力学标准态92

§ 3-12	为什么需要定义标准态	92
§ 3-13	化学反应和生化反应的标准态	93
§ 3-14	化合物的标准生成自由能 ΔG°	94
§ 3-15	ΔG° 值的应用.....	97

(四) 热力学第三定律和绝对熵.....97

§ 3-16 什么是热力学第三定律	97
§ 3-17 绝对熵的求值	98
习题	101
* (五) 自由能判据对个别生物学问题的初步应用	103
§ 3-18 糖酵解的代谢方向	103
第四章 化学平衡	108
(一) 预备知识	108
§ 4-1 化学平衡引言	108
§ 4-2 热力学量间的关系式	108
(二) 化学位、标准态和活度	109
§ 4-3 化学位的概念	109
§ 4-4 化学位的初步应用	112
§ 4-5 气体的标准态和化学位的关系	113
§ 4-6 溶液的化学位和活度	116
§ 4-7 稀溶液溶质和溶剂的标准态	120
(三) 各种反应的平衡常数	122
§ 4-8 勒夏特列原理	122
§ 4-9 理想气体化学反应的平衡常数	123
§ 4-10 实际气体化学反应的平衡常数	126
§ 4-11 理想溶液和稀溶液中反应的平衡常数	129
§ 4-12 实际溶液中反应的平衡常数	129
§ 4-13 复相化学反应的平衡常数	133
§ 4-14 相间物质分配平衡的分配系数	135
(四) 温度对平衡常数的影响	137
§ 4-15 克劳修斯-克拉贝龙方程式	137
§ 4-16 蒸气压与温度的关系	138
§ 4-17 吉布斯-亥姆霍兹公式	139
§ 4-18 平衡常数与温度的关系式	140
习题	143
* (五) 生化平衡常数和多结合部位的平衡	146

§ 4-19	生化反应用的平衡常数	146
§ 4-20	多结合部位的平衡	147
第五章 水溶液的性质		154
(一) 纯水的某些性质		154
§ 5-1	纯水的相图	154
§ 5-2	氢键	156
§ 5-3	介电常数	157
§ 5-4	溶剂化效应	158
§ 5-5	水中 H_3O^+ 的结构	159
(二) 溶液的依数性		160
§ 5-6	概述	160
§ 5-7	蒸气压下降	161
§ 5-8	沸点升高	162
§ 5-9	凝固点下降	164
§ 5-10	渗透压和范特霍夫公式	167
§ 5-11	渗透压法测生物大分子的分子量	170
§ 5-12	陶南效应	173
§ 5-13	生体细胞的渗透行为	175
(三) 电解质水溶液的电离		177
§ 5-14	电解质水溶液依数性的特点	177
§ 5-15	电解质的分类方法	177
§ 5-16	范特霍夫系数和电离度	178
§ 5-17	电离平衡常数	179
§ 5-18	离子的平均活度和平均活度系数	180
§ 5-19	德拜-休克尔极限公式	182
§ 5-20	离子强度	184
§ 5-21	同离子效应和盐效应	188
习题		190
(四) 酸和碱的电离及缓冲作用		193
§ 5-22	水的电离和离子积	193

§ 5-23	酸和碱的定义	194
§ 5-24	pH 值和酸碱强度	195
§ 5-25	缓冲溶液	197
§ 5-26	多元酸的解离	202
(五)	氨基酸和蛋白质的电解质行为	205
§ 5-27	氨基酸和蛋白质的等离子点和等电点	205
§ 5-28	等离子点的计算公式	208
§ 5-29	氨基酸和蛋白质的缓冲作用	211
第六章	电化学	216
(一)	电解和电解质溶液的电导	216
§ 6-1	电解介绍	216
§ 6-2	法拉弟电解定律	217
§ 6-3	离子迁移数	219
§ 6-4	电解质溶液的电导	221
§ 6-5	比电导	223
§ 6-6	当量电导	224
§ 6-7	无限稀释时的离子当量电导	227
§ 6-8	离子迁移率	229
§ 6-9	电导测定的实际应用	233
§ 6-10	离子的有效迁移率和圆盘电泳的关系	236
(二)	电池反应和氧化还原势	237
§ 6-11	什么是氧化还原	237
§ 6-12	电池反应与氧化还原	238
§ 6-13	标准氢电极	240
§ 6-14	电极的种类和电极电池的符号	242
§ 6-15	补偿法测电池电动势	244
§ 6-16	标准(还原)电极电位表	246
§ 6-17	可逆电池的热力学处理	248
§ 6-18	参考电极	255
§ 6-19	pH 值对电极电位的影响	256

§ 6-20	pH 值的测定原理和 pH 计的使用	258
§ 6-21	有液体接界电位的浓差电池	262
§ 6-22	析出电位和分解电压	266
§ 6-23	极化现象和极谱分析	269
习题		272
* (三) 电化学对几个生物学问题的初步应用		275
§ 6-24	关于氨基酸及蛋白质的电位滴定	275
§ 6-25	电子载体和呼吸链	280
§ 6-26	膜电极	283
§ 6-27	膜电势	284
§ 6-28	rH 尺	289

第七章 化学反应动力学 292

§ 7-1	几个基本概念	293
§ 7-2	简单反应	296
§ 7-3	复杂反应	311
§ 7-4	温度对反应速度的影响	326
§ 7-5	碰撞理论	330
§ 7-6	过渡状态理论	334
§ 7-7	催化作用	338
§ 7-8	酶反应动力学	349
习题		358

第八章 表面现象和吸附作用 362

(一) 液-气(液)界面		362
§ 8-1	表面能和表面张力	362
§ 8-2	表面张力的测定方法	364
§ 8-3	溶液的表面张力	367
§ 8-4	吉布斯吸附方程式	369
§ 8-5	分子在表面上的定向	371
§ 8-6	表面活性物质	372
§ 8-7	不溶性表面膜的研究	374

§ 8-8 乳化作用	376
§ 8-9 润湿现象	379
(二) 固体的表面	381
§ 8-10 固体吸附剂	381
§ 8-11 物理吸附和化学吸附	382
§ 8-12 吸附等温式	384
§ 8-13 从溶液中吸附	386
§ 8-14 色谱法	387
习题	392
第九章 溶胶	394
§ 9-1 绪言	394
§ 9-2 分散体系和分散度	396
§ 9-3 溶胶的制备和净化	398
§ 9-4 溶胶的光学性质	401
§ 9-5 溶胶的运动性质	403
§ 9-6 溶胶的电泳和粒子结构	409
§ 9-7 溶胶的聚沉现象	415
§ 9-8 溶胶的稳定性	418
第十章 大分子化合物溶液的一些性质	424
§ 10-1 绪言	424
§ 10-2 大分子物质的溶解特征	426
§ 10-3 平均分子量和分子量分布	429
§ 10-4 光散射法测分子量	433
§ 10-5 电泳在生物大分子研究中的应用	434
§ 10-6 大分子溶液的粘度	443
§ 10-7 凝胶	452
习题	457
第十一章 胶体电解质	459
§ 11-1 绪言	459
§ 11-2 临界胶束浓度	460

§ 11-3	胶束的大小和形状	460
§ 11-4	增溶作用	462
附录一	关于热力学第二定律和熵的另一种引入方法	464
附录二	关于本书采用单位的说明	475
附录三	某些常用物质的热力学数据	479

第一章 气 体

§ 1-1 气体知识和研究生物的关系

我们讨论气体有两个目的：其一是为学习化学热力学关于状态方程和状态性质的初步知识作准备；其二是直接应用于生物研究，这是因为很多底物和代谢产物都是气体，例如生物氧化，脱羧，光化学反应等都可产生气体。即使不直接消耗和产生气体时，也可利用间接方法使之与气体发生关连从而探究其反应规律，如发酵或水解的产酸量可令它们与酸式碳酸盐（如 NaHCO_3 ）相作用，以检压法测出它们生成二氧化碳的量，因而也就获知了产酸量。又如味精厂是用脱羧酶作用于谷氨酸的羧基放出二氧化碳来进行测定谷氨酸的含量的。

检压分析是生物研究中最基本的手段之一，瓦勃(Warburg)检压计是生物研究必备仪器之一，要想清楚了解其原理和灵活使用它，没有必要的气体知识是不行的。

由于生化反应，都是在大气压的环境下发生，并可把这样反应的有关气体看成理想气体，这时既容易处理和计算也不会产生多大误差，为此我们着重介绍理想气体的概念。

§ 1-2 气体行为的概述

气态、液态、固态是物质在地球上三种主要聚集状态。气体的主要特征是它可充满它所占据的任何密闭空间。

物质都进行着热运动，当粒子(或分子)的相互作用(吸引和排斥)程度不同时，就会表现为物质的不同聚集状态。温度增高，

分子运动加剧，当这种运动的力足以克服分子在固定的平衡位置运动的相互吸引的力量时就向液态转化；但这时的运动力还没有达到使分子互相分散远离。当温度再增加，分子运动更趋剧烈，最后终于远离分散转化成气态。

各种实际气体，不管是元素，如氢和氧，还是化合物，如二氧化碳或氨，它们都不是理想气体；但是它们在高温低压的状态时都近似具有理想气体的性质。而且所有气体，当压力趋于零时都表现为理想气体。因此，理想气体是一个抽象出来的理论上的概念，它的用处是使复杂的气体行为得到理想化的简易描述。

由气体分子动力学理论阐明气体的分子是处于不规则的、不断的运动之中。它们同器壁的碰撞是完全弹性的，即带有碰撞前具有的能量被弹回。假如不是这样，那么在保持恒温恒容的容器中，压力就会随着时间而降低，但事实是压力始终维持恒定。

动力学理论还阐明了理想气体的温度只决定于分子的平均动能，热能的输入会增加分子动能，因而会引起恒容情况下压力的增加或恒压时体积胀大。

理想气体的行为可以归纳为两点：其一是它的分子不占有实在的体积，这是因为压力趋近于零时，分子体积大小与互相之间的距离相比小到完全可以忽略的程度。其二是可认为它的分子之间没有互相作用，互相是独立地运动着；因此，两种理想气体的混合既无热效应，也无体积效应，也就是在同温同压下两种理想气体的混合体积等于其分体积之和。实际气体正是在这两点上偏离了理想行为，这正是反映了实际的气体分子体积不能忽略，分子之间具有相互作用力这一客观事实。

§ 1-3 理想气体状态方程式

对于在容器中已达平衡的气体，经验告诉我们可以用压力、体积、温度和组成来描述它的状态，这些状态性质之间是具有函

数关系的，如果用数学式表示这种关系，则称这一数学式为气体状态方程式。

理想气体具有 $PV = nRT$ 的函数关系，因此就用这一数学式作为理想气体的定义式。

这一理想气体的状态方程是由以下三个单独发现的气体定律综合而成的。

1. 波义耳定律(Boyle 在 1662 年)：温度不变时，一定量气体的容积 V 与它的压力 P 成反比。即

$$PV = \text{常数} \quad (1-1)$$

2. 查理定律(Charle 在 1787 年)：压力不变时，一定量气体的体积当温度每增加一度时，其体积增加量是它在 0°C 时占有体积的 $\frac{1}{273.15}$ 。

即
$$V_t = V_0 + t \frac{V_0}{273.15}$$

式中 t 为摄氏温标 $t^\circ\text{C}$ 的数值由上式得

$$V_t = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.15} \right)$$

令 $T_t = (t + 273.15) \text{K}$ 代入上式

则得
$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{273.15 + t}{273.15} = \frac{T_t}{T_0} \quad (1-2)$$

根据式(1-2)，所以查理定律又可表述为在一定压力下，定量气体的体积正比于温度 T 。

T 称为绝对温标，以 K 作标记，摄氏温标以 $^\circ\text{C}$ 作标记，两种温标单位相同，即 $1\text{K} = 1^\circ\text{C}$ ，不同之处在于它们的零点不一样。水的冰点被规定为摄氏温标的零度，即 $t^\circ\text{C} = 0^\circ\text{C}$ ，而绝对温标在水的冰点则被确定为 273.15K ，因此

$$t^\circ\text{C} = (t + 273.15) \text{K} = T \text{K} \quad (1-3)$$

国际计量会议规定水的三相点作为绝对温标的基准点，取值

为 273.1600 K，它说明从绝对温标的零点绝对零度到水的三相点有 273.16 K 值。冰点和三相点相比，因为低 0.0098 K，所以冰点的绝对温标是 273.15K。

将式 (1-2) 和式 (1-3) 所表述的两个定律综合起来就有 PV 正比于 T 的关系。

3. 阿佛加德罗定律 (Avogadro 在 1811 年)：在一定的温度和压力下，等体积的任何气体含有相等的摩尔数，即 V 正比于 n 。

由此可以推知任何气体的一摩尔在 0°C 和 1 大气压下应具有相同的体积，实验确定为 22.414 升。

物理实验测知任何化合物的一摩尔都含有 6.023×10^{23} 个分子，此数被称作阿佛加德罗常数，由此可以明白含有相等的摩尔数即是含有相等的分子数。

联合以上三个定律就可以得出 PV 正比于 nT 的关系，以 R 表示比例常数，由此可以写出理想气体状态方程式为

$$PV = nRT \quad (1-4)$$

所以将式 (1-4) 称为理想气体状态方程式是因为三个定律都是在低压范围用实验总结出来的，当压力趋近零时，它们就愈准确，因此由此得出的综合关系式 $PV = nRT$ 就是描述一种理想气体的状态方程。根据此式应有 $\frac{PV}{nRT} = 1 = \text{常数}$ 的关系，也就是说这一比值不随 P 值而变，因此在图 1-1 中是一条平衡于横轴的直线。

与理想气体相比，实际气体可表现为不同程度的偏离式 (1-4)，这在图 1-1 中给出了 273 K 时的偏差情况，从图上可以看出实际气体相对于理想气体可产生正偏差或负偏差，只有当压力趋于零时，所有气体才成为理想气体，只是在这时，常数 R 才对所有气体成为通用常数。

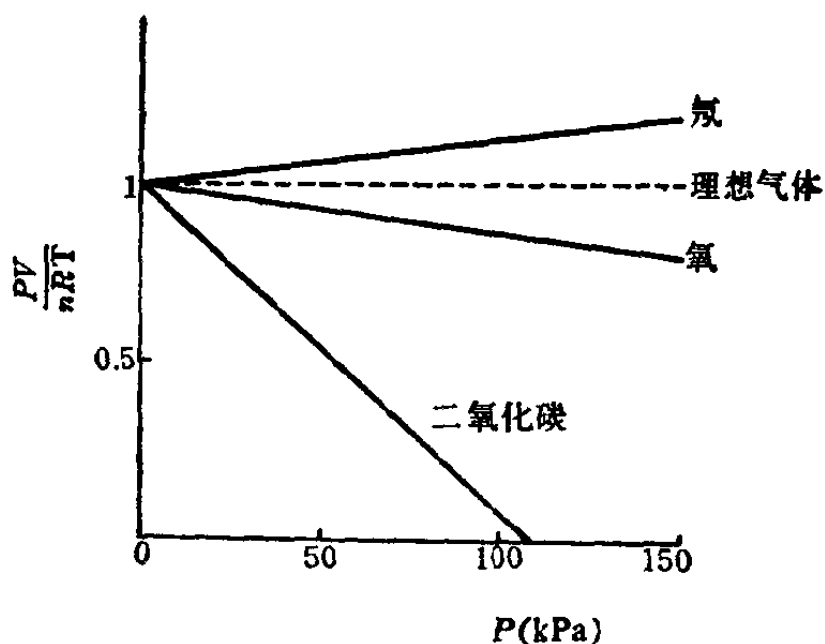


图 1-1

§ 1-4 通用气体常数 R 的求值

理想气体状态方程中 R 的求值可由实验确定之，因为在低压高温的气体是比较好地服从 $PV = nRT$ 的关系，如果在低压范围实验测出气体的 P 、 V 、 n 、 T 值，显然可以将 $R = \frac{PV}{nT}$ 算出，当将压力向零压外推时，便可以求出一个准确的通用常数的数值来。

一般可用以下的方法求得 R 值。这就是当气体在标准状态 (STP) 时，一摩尔任何气体具有相同体积，实验确定为 22.414 升。所谓标准状态就是指气体在 $0^\circ\text{C} = 273.15\text{K}$ 和 1 大气压 = 101325 Pa 时的气体状态。将这些数据代入下式中

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{PV}{nT} \\
 R &= \frac{101325\text{Pa} \times 22.414 \times 10^{-3}\text{m}^3}{1\text{mol} \times 273.15\text{K}} \\
 &= 8.3143\text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 &= 8.3143\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$