

化学

主要供医疗专科用

化

学

郑 仁 风 主 编

吳建中 黃惠民 編 写
魏 徛 嘉 李 步 云

化 学

开本: 787×1092/16 印张: 15 字数: 348 千字

郑 仁 风 主 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京书刊出版业营业许可出字第〇四六号)

·北京崇文区禄米胡同三十六号·

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

统一书号: 14048·2734 1963年8月第1版—第1次印刷

定 价: 1.30 元[K] 1964年1月第1版—第2次印刷

印 数: 2,001—3,500

序 言

这本教材是根据卫生部的指示,在哈尔滨医科大学党委的领导下,由哈尔滨医科大学、南京医学院、福建医学院和大連医学院四个院校化学教研組共同編写的;編写的具体工作由郑仁凤、魏福嘉、吳建中和黃惠民四位同志負責。本教材是根据卫生部 1959 年 8 月制訂的医药专科学校教学計划(医疗专业用)和教学大綱(上述四个院校于 1961 年 12 月根据教学計划合拟的)編写而成的。

医药专科学校課程中設置化学課程的目的是:使学生获得具有一定系統的化学基本理論和基本知識,并熟悉或掌握一些必要的基本实验技术,为进一步学习和理解基础医学課程,特别是生物化学、药理学和生理学,打下必要的基础。

本教材內容的整个系統大体上是这样:首先把有关化学鍵、化学反应速度和化学平衡的問題作为基本理論或基本知識提出,打下基础后,再以溶液为中心讲解电解质溶液中分子及其离子之間的电离平衡、溶液的酸硷性和溶液的渗透压。其次,介紹医学基础課程中常用的一些基本測定方法及原理,例如容量分析法、比色法和电位法等。然后,讲授有机化合物,按功能基分类系統重点地說明与生物化学、药理学等关系密切的各种有机化合物的化学性质。絡合物編排在这后面,是为了便于学生有更多的基础知識去理解这一章內容。最后,由于生物体組織基本上是高分子体系,所以就以高分子化合物溶液为主,讲述胶体分散系的性质。

实验是根据熟悉基本操作技术、理解基本測定方法和加深認識化合物或离子的主要反应三个方面共选了十六个,編在附录里。

为使讲授和实验有效地利用学时,在內容上互相配合,有些关于測定的原理和方法,例如 pH 比色測定、常見阳离子檢驗法和离子交換法等,均由讲授內容中抽出来編插在实验里面,教学上应作适当安排,注意两者的联系。在附录里試列了一份进度表,以供参考。

化学教学学时数为 108 学时,在第一学期結束,以便于学生学习生物化学(根据教学大綱草稿)。本书內容按讲授 66 学时实验 42 学时(作十四次实验),不論在取材方面或讲述次序方面,基本上都与教学大綱(草稿)相符。采用小字排印的內容,根据学生的程度可以不讲。

每章后面編有习题,数量不多,仅供参考选择。

本书內容編写分工是:第一、二、三、四章由大連医学院黃惠民同志負責;緒論及第五、六、十四、十八章由哈尔滨医科大学郑仁凤同志負責;第八、九、十、十一、十二、十三、十七章由南京医学院魏福嘉同志負責;第七、十五、十六、十九、二十章及实验由福建医学院吳建中同志負責,其中实验为李步云同志編写。編写提綱和全部书稿都是通过負責編写者共同討論而定稿的(由于時間关系,魏、黃二位同志对实验还未来得及提出意見討論)。

由于我們的业务水平有限和編写時間比較匆迫，所以缺点甚至錯誤仍在所难免，希望讀者批評和指正。有关对这本教材的批評和意見，請寄北京人民卫生出版社或各負責編写者。

編 者

一九六二年五月四日

目 录

緒 論	1	6-3 电解质溶液的渗透压	50
第 一 章 化学键	2	6-4 渗透压在生物学及医学上的 意义	51
1-1 化学键的概念	2	第 七 章 电动势	53
1-2 离子键	3	7-1 原电池	53
1-3 共价键	4	7-2 电极电位怎样产生——电溶压 学说	54
1-4 配位键	6	7-3 电极电位怎样衡量——标准电 极和标准电极电位	55
1-5 氢键	7	7-4 电极电位怎样计算——涅淪斯 特方程式	57
第 二 章 化学反应速度和化学 平衡	9	7-5 各种类型电池电动势的计算示 例	58
2-1 化学反应速度的意义	9	7-6 pH 值的电位测定法	61
2-2 活化分子和活化能	10	第 八 章 有机化合物的概念和 特性	65
2-3 影响化学反应速度的因素	10	8-1 有机化学的概念	65
2-4 可逆反应和化学平衡	13	8-2 碳元素和有机化合物的特殊性	65
2-5 化学平衡的移动——吕·查德 里原理	15	8-3 有机化学的重要性	66
第 三 章 电离平衡	17	8-4 有机化合物的立体概念	66
3-1 电解质溶液	17	8-5 有机化合物的分类	67
3-2 电离平衡常数和电离度	18	第 九 章 烃及其卤素衍生物	69
3-3 电离平衡的移动	21	9-1 饱和链烃——烷烃	69
3-4 电解质溶液中的离子反应	22	9-2 不饱和链烃——烯烃和炔烃	74
第 四 章 溶液的酸硷性	25	9-3 脂环烃和烯萜	76
4-1 水的电离	25	9-4 芳香烃	78
4-2 溶液的酸硷性	25	9-5 稠苯	82
4-3 氢离子浓度和 pH 值	26	9-6 烃的几种重要卤素衍生物	83
4-4 酸硷指示剂	27	第 十 章 醇、酚、醚	87
4-5 盐类的水解	29	10-1 醇的分类	87
4-6 缓冲溶液	29	10-2 醇的异构现象和命名	87
第 五 章 容量分析和比色分析	33	10-3 醇的化学性质	88
5-1 定量分析的概念	33	10-4 个别的醇	89
5-2 容量分析概述	34	10-5 酚	90
5-3 中和法	37	10-6 个别的酚	92
5-4 氧化还原法	41	10-7 醚	92
5-5 比色分析	44		
第 六 章 溶液的渗透压	48		
6-1 渗透现象和渗透压	48		
6-2 渗透压定律	49		

第十一章 醛、酮、醌	94	第十七章 含硫有机化合物	159
11-1 醛和酮的异构现象和命名	94	17-1 磺酸	159
11-2 醛和酮的化学性质	95	17-2 硫醇和硫醚	161
11-3 个别的醛和酮	98	第十八章 络合物	163
11-4 醌的概念	99	18-1 络合物的基本概念	163
11-5 个别的醌	100	18-2 络离子的内部结构	164
第十二章 有机酸	102	18-3 络离子的稳定性	164
12-1 羧酸的分类、异构现象和命名	102	18-4 内络合物	165
12-2 羧酸的化学性质	103	18-5 络合物在医药上的应用	166
12-3 羧基酸的化学性质	106	第十九章 胶体的基本概念和溶	
12-4 个别的有机酸	107	胶	168
第十三章 酯和油脂	117	19-1 胶体的基本概念和分类	168
13-1 酯化和水解	117	19-2 溶胶的制备和净化	169
13-2 油脂的组成	117	19-3 溶胶的性质	171
13-3 油脂的性质	118	19-4 溶胶的结构	176
13-4 几种重要的磷脂	119	19-5 溶胶的聚沉	177
第十四章 碳水化合物	121	19-6 层析法原理	179
14-1 碳水化合物的概念	121	第二十章 高分子化合物溶液和	
14-2 D 系和 L 系的概念	122	膜平衡	181
14-3 单糖的化学性质	124	20-1 高分子化合物的结构	181
14-4 个别的单糖	128	20-2 高分子化合物溶液的性质	181
14-5 二糖的结构和化学性质	131	20-3 高分子电解质溶液——蛋白质	
14-6 个别的二糖	131	溶液	183
14-7 多糖	133	20-4 电解质对高分子溶液的聚沉作	
第十五章 含氮有机化合物	136	用	186
15-1 硝基化合物	136	20-5 高分子溶液对溶胶的作用	187
15-2 胺	136	20-6 高分子溶液的胶凝	188
15-3 酰胺	140	20-7 膜平衡	191
15-4 脲和亚氨基脲	141	附录	194
15-5 氨基酸	142	一、教学内容时间分配	194
第十六章 杂环化合物和生物碱	147	二、讲课和实验进度表	195
16-1 杂环化合物概念、分类和命名	147	三、实验——实验十六	196
16-2 五员杂环	149	附表	224
16-3 六员杂环	151	一、当量	224
16-4 稠杂环	153	二、试剂	225
16-5 生物碱概念	154	三、对数表	227
16-6 个别的生物碱	155	四、国际原子量表	233

緒 論

化学是一門自然科学,它研究物质的組成、結構、性质和变化。

化学是人們在生产活动中发展起来的。現今的化学已經具有极其丰富的內容,既有人們长期积累下来的实际生产知識,又归納整理得到了各种化学定律和理論。

人們把看到的自然現象和事实加以整理、比較、分析、綜合,或通过实验詳細观察現象发生的条件,找出各种現象間的規律性联系,用簡明的詞句把找到的規律性表达出来的就是定律。例如,罗蒙諾索夫(М. В. Ломоносов)研究各种反应,提出物质不灭定律;門捷列夫(Д. И. Менделеев)研究元素性质和原子量的关系后,提出元素周期律等等。

化学家还要对自然現象为什么有这些規律性申述自己的看法,先提出一种“假說”来解释現象。如果这个“假說”与客观事实或实验結果不符,則必須修正,甚至抛弃,重新考虑新的“假說”;如果提出的“假說”不但可以解释某一現象,并且从它推出的結論也能符合客观事实或实验結果,則这个“假說”就发展成为理論(学說)。

有了理論,人們不但可以更深刻地了解現象,而且可以根据一定的观点指导科学研究的方向和方法。从科学研究中,又可发现新的事实和現象,找出它們的規律,以导出新的理論。化学上許多理論都是如此发展建立起来的。

化学根据研究对象不同,而有几个分支:

无机化学——研究各种元素及其化合物。

有机化学——研究碳化合物。

分析化学——研究物质成份的測定方法。

物理化学——应用物理学的理論和实验方法研究物质化学变化的一般規律。

我們的日常生活,处处都与化学有关,特别是在生产活动中,几乎沒有一个生产部門能脱离化学。因为大自然只能供給我們原料,要把这些原料加工变为产品,多必須用化学方法加以处理。在发展国民經济方面,化学也占着非常重要的地位。解放以来,我国的化学工业已經有了巨大发展,特別自 1958 年至 1960 年的三年大跃进中,在党中央和人民政府的正确领导下,以及总路綫、大跃进、人民公社三面紅旗所取得伟大胜利的形势鼓舞下,在无机化学工业方面,几种主要产品如硫酸、硝酸、烧碱、純碱以及合成氨等产量都有高速增长。有机合成工业如尼龙、聚氯乙烯等也都大量制造。这些成就已对社会主义建設和国民經济起着积极的作用。

化学和医学有着不可分割的关系。人体中各种組織,如骨骼、牙齿、肌肉、神經、血液以及各种分泌物都是由各种化学元素如碳、氢、氧、氮、磷、鉄、氯、碘、鈣、鎂、鈉、鉀等所組成。在人体内不断进行的生理过程,如消化、排泄、呼吸、代謝等,都包含着极其复杂的化学变化。生物化学中,常常利用化学的原理和方法来研究生物体内进行的各种化学反应。当人体发生病变时,医生必須根据各种临床檢驗(如血液、大小便、胃液等檢驗)的結果以决定治疗方法和步驟。在进行卫生监督工作时,需要采用以化学为基础的卫生分析,例如飲水分析、食品检查等。在营养卫生方面对各种食物所含的营养物质如蛋白质、脂肪、維生素的含量都需要加以了解。凡此种种,都可看出化学和医学之間的密切关系。

第一章 化学键

所有化合物的形成不是原子的简单堆积，而是由于原子与原子间化学力的作用而形成的。这种化学力比化合物分子间的相互吸引力要大得多。为了研究原子与原子间的化学力，采用化学键这概念。本章就是研究化学键的实质，从而进一步了解化合物的性质及其内部结构。

1-1 化学键的概念

一、化学键 原子和原子间能互相结合成化合物，其中必有一种化学力的作用，这种原子与原子间的化学力叫做化学键。当原子间相互作用形成化学键时，最外层电子必须重新配布，以达到惰性气体原子的电子层结构而成稳定状态；电子重新配布的主要方式有下面二种：

(一) 一个原子转移一个或数个电子给另一个原子。

(二) 两个原子共用一个或数个电子对。

由于相互作用的原子间的电子重新配布情况不同，因而形成的化学键类型可分为：电价键(离子键)和共价键(原子键)。

表 1-1 几种元素的负电性

Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
Fr 0.7	Ra 0.9					

表 1-2 几种常见化学键的键长与键能 (25°C)

键	键 长 (Å)	键 能 (千卡/克分子)
H—F	0.930	134.6
H—Cl	1.284	103.2
H—Br	1.423	67.5
H—I	1.617	71.4
C—C	1.543	85.0
C=C(苯)	1.390	88.0
C=C(烯)	1.340	101.2
C≡C(炔)	1.200	128.1

二、元素的负电性 两个原子化合成键时最外层电子以哪种方式来重新配布？

这要根据作用着的两个原子吸引电子倾向的相对大小而定，这种吸引电子倾向叫做元素的负电性。元素的负电性数值的大小是一个相对的数值，通常是把锂 (Li) 的负电性定为1.0，而推求其它元素的负电性数值。表 1-1 是几种元素的负电性数值。

从表 1-1 可看出，在同一周期中，负电性的变化自左至右依次递增，在同一主族中自上而下依次递减(氢例外，氢为2.1)。一般来说，金属与非金属的负电性的分界

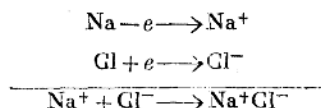
是2.0,金属元素的负电性小于2.0,非金属元素的负电性则大于2.0。只有相互作用的两种原子的负电性相差很大时,才能产生离子键。

三、键长与键能 键长与键能是化学键的主要属性。所谓键长是指:构成键的两原子核间平均距离。因物质永恒地运动,两原子核间的距离不是固定不变的,所以应用平均距离来表示。键能是两原子成键时所放出的能量;通常用每克分子若干千卡为单位来表示。键能的大小代表键的坚固程度,键能愈大,破坏键时所需消耗的能量也愈多,这表示键愈坚固。几种常见的化学键的键长与键能列表如上:

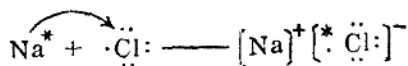
1-2 离子键

负电性相差很大的两原子互相作用时,则负电性小的原子就易失去最外层电子成为正离子,负电性大的原子获得它的电子而成为负离子。这样,正负两离子借静电引力(库伦力)互相吸引而形成的键,叫做离子键或电价键。由离子键形成的化合物叫做离子化合物。

例如:Na原子与Cl原子互相作用所形成的离子键,可用下面的电子方程式来表示:



通常,用下面的简式来表示:



式中的“*”和“·”符号都是代表最外电子层的电子(e),并没有什么区别,不过便于识别这些电子是属于哪一个原子而已。

任何一个离子,它的电场在空间是均匀分布的,所以离子在各个方向都可施展它的吸引力,带相反电荷的离子从任何方向都可与之化合,所以离子键没有方向性。

在离子化合物的晶体中,由于相反电荷的吸引力和相同电荷的排斥力互相平衡,每个离子各占有一定的位置,结果形成了有规则的几何排列。例如:在食盐晶体中,如图1-1所示,Na⁺和Cl⁻互相交叉地排列起来向空间发展,每个离子各占一定位置。从图上可以看出,每个Na⁺(或Cl⁻)的周围,都有六个Cl⁻(或Na⁺)。每个Na⁺(或Cl⁻)离子与一个Cl⁻(或Na⁺)离子互相吸引后,并没有减弱它与其它Cl⁻(或Na⁺)离子的吸引力;这说明离子键是没有饱和性的。

离子化合物,从它的晶体中很难指出哪一个Na⁺和哪一个Cl⁻一定是属于哪一个NaCl分子的。实验证明,即使把晶体气化也不能成为NaCl状态,而是以 $\begin{array}{c} \text{Na}^+ - \text{Cl}^- \\ \text{Cl}^- - \text{Na}^+ \end{array}$ 状态存在,

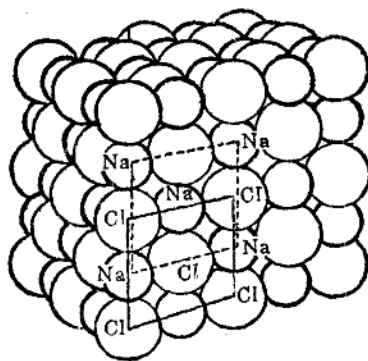


图 1-1 氯化钠晶体

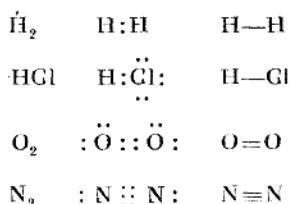
(小球表示钠离子,大球表示氯离子)

所以对于离子化合物来讲,分子概念显然不适用了。

1-3 共 价 键

负电性相差不大或完全相同的两个原子互相作用时,电子不能从一个原子转移到另一个原子。在这种情况下,双方的原子各提供一个或数个电子,组成一个或数个电子对。这些电子对为互相作用的原子所共有,既存在于一个原子的电子层中,同时也存在于另一个原子的电子层中,这些电子对叫做共用电子对,这样由电子对的共用而形成的化学键,叫做共价键。两原子间的共价键用“—”来表示。

例如:



以上诸例分别表示两个原子间共用电子对可为:一对、二对或三对;这样就可分别表示共价化合物可由单键、双键或叁键构成。

根据近代原子结构理论的说法,核外电子绕核旋转的轨道有远近的不同;有形状的不同,有的是圆形的,有的是椭圆形的;圆形的没有方向性,但椭圆形的有方向性。因此,椭圆

圆形轨道的价电子成对电子形成的共价键就有了方向性。例如: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H—N} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 分子中的三个共价键(N—H 键)各伸向三个不同的方向。

原子的一个价电子和另一个原子的价电子配对以后,已经配对的电子便不能再和其它价电子配对。例如: H 与 Cl 形成了 H—Cl 分子后,共价键已经全部用去,再不能形成 H—Cl—H 分子了,所以说共价键是有饱和性的。

一、极性的与非极性的共价键 共价键两端的原子可以是相同的,也可以是不同的。如果不同的原子形成共价键,则由于两原子负电性大小不同,共用电子对必偏于负电性较大的原子,使它部分地带正电荷;另一原子则部分地带等量的负电荷,这样的共价键叫做极性共价键。例如:在 HCl 分子中,由于 Cl 的负电性大于 H,所以共用电子对偏于 Cl 原子,因而使 HCl 分子的一端成为正极,另一端成为负极。用 $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$ 或 $\text{H}^+—\text{Cl}^-$ 的式子来表示它的正负两极。

当二个负电性完全相同的原子结合时,共用电子对位于两原子的中间,以同等程度分属于二个原子,这样的共价键叫做非极性共价键。例如: $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$ 或 $\text{Cl}—\text{Cl}$, 共用电子在二个 Cl 原子的中央,所以这样的共价键不显极性。极性共价键中,由于两原子负电性大小相差不同,电子对偏向某一个原子的程度大小就有不同,所以极性的大小也有所不同。离子键可以看成是极性键的极限(图 1-2)。

二、极性分子和非极性分子 共价键形成的分子中,可能只有一个共价键,例如: H_2 、HCl 等双原子分子中就只有一个共价键;也可能有若干个共价键,例如: H_2O 、 NH_3 和 CO_2 等多原子分子中分别有两个、三个和四个共价键。

只有一个共价键的双原子分子,如果这个共价键是极性的,则整个分子内部必然一端负电荷较多,而另一端则带等量的正电荷,因而就整个分子来说也具有极性。这种内部部分极的分子叫做极性分子;如果这个共价键是非极性的,则整个分子内部必不分极,这种内部不分极的分子叫做非极性分子。含有若干个极性共价键的多原子分子,可能是极性分子,也可能是非极性分子。如果这些极性共价键的极性在分子内部能够互相抵消,分子则为非极性分子;如果不能互相抵消,则分子当然为极性分子。若干个极性共价键的极性能否互相抵消,要看这些共价键在分子中的排列方向是否完全对称。如果完全对称,就可互相抵消;如果不完全对称,就不可能完全抵消。两个以上极性共价键在分子中排列是否对称,可用实验的方法测定出来。从实验上可以测出分子特有的一项叫做偶极矩(m)的数值来表示。如果极性键排列对称,偶极矩数值就等于零,这个分子就是非极性分子;如果极性键排列不对称,偶极矩数值就不等于零,这个分子就是极性分子。偶极矩数值愈大的分子,其极性愈大。

例如:二氧化碳分子 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 中有二个 $\text{C}=\text{O}$ 键都是极性键,但是其偶极矩的测定结果等于零,可知两个 $\text{C}=\text{O}$ 键必在一条直线上,键的极性才能互相完全抵消;所以 CO_2 是非极性分子。又如水分子 $\text{H}^+-\text{O}-\text{H}^+$ 中两个 H^+-O 键都是极性的,偶极矩测定结果不等于零,可知两个 H^+-O 键不在一条直线上,极性未能互相完全抵消,所以分子显出极性;水分子是极性分子。现在把几种常见物质分子的偶极矩(m)列表如下:

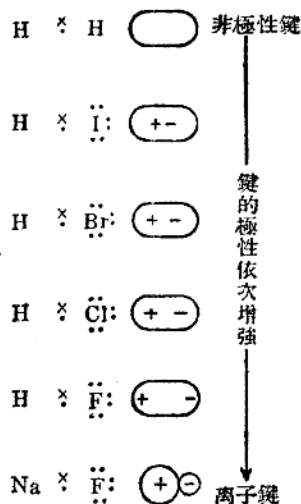


图 1-2 由非极性键过渡到离子键(示意)图

表 1-3 几种物质分子的偶极矩 m

(绝对静电单位 $\times$ 厘米)

H_2	0	HF	1.91×10^{-18}
Cl_2	0	HCl	1.03×10^{-18}
N_2	0	HBr	0.79×10^{-18}
CO_2	0	HI	0.38×10^{-18}
CS_2	0	HCN	2.1×10^{-18}
BF_3	0	NH_3	1.46×10^{-18}
CH_4	0	PH_3	0.55×10^{-18}
H_2O	1.84×10^{-18}	AsH_3	0.16×10^{-18}
H_2S	1.1×10^{-18}	CHCl_3	1.02×10^{-18}
H_2O_2	2.13×10^{-18}	CH_3OH	1.65×10^{-18}
SO_2	1.6×10^{-18}	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.70×10^{-18}

图 1-3 是表示分子的极性及其大小的简图。

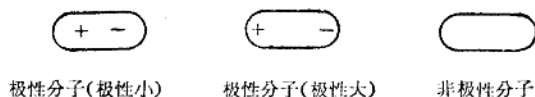


图 1-3 极性分子和非极性分子

三、键角 多原子分子中和某一个原子互联的两个化学键间的角度叫做键角。例(1): H_2O 分子中的两个 $\text{O}-\text{H}$ 键间的键角为 $104^\circ 45'$ 。(图 1-4)。例(2): CH_4 中每两个 $\text{C}-\text{H}$ 键间的键角都是 $109^\circ 28'$ (图 1-5)。例(3): CS_2 中的 $\text{C}=\text{S}$ 间的键角是 180° (图 1-6)。可见,键角和一个原子的各个价键在空间的方向有很大的关系。

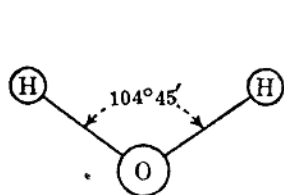


图 1-4 水分子的结构

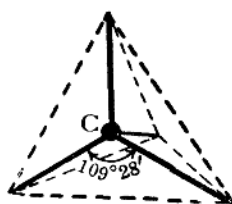


图 1-5 碳原子的正四面体模型

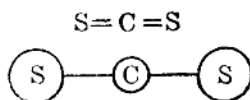
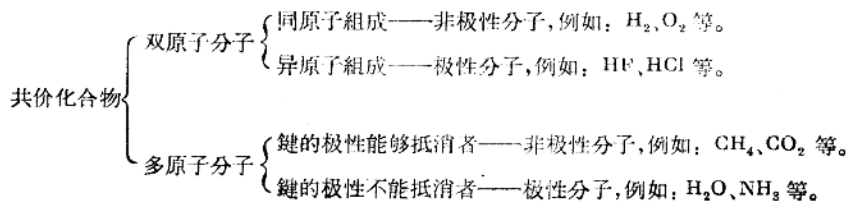


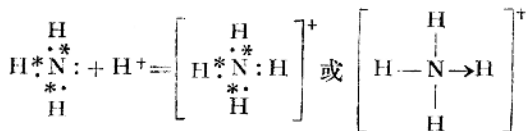
图 1-6 CS_2 分子的结构

综上所述,可总结如下:



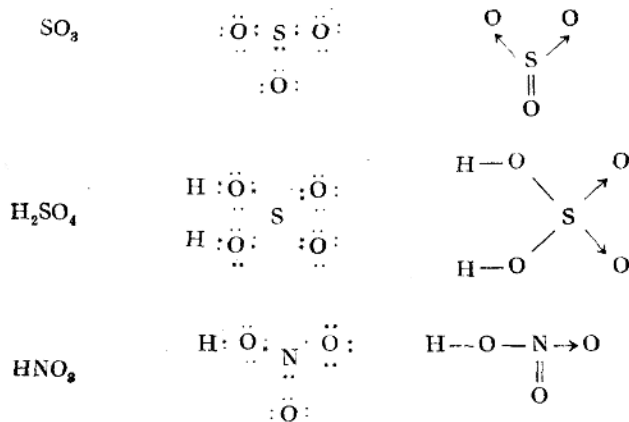
1-4 配位键

配位键也是由共用电子对构成的,但这对电子完全由一个原子供给而与另一个原子共用。通常用“ $\rightarrow$ ”代表配位键,箭头表示从供给体指向接受体,由于电子的供给和接受,配位键显然是极性的。例如:氨(NH_3)和氢离子(H^+)的结合就是借配位键而成 NH_4^+ 离子。



配位键的本质是一种共价键,即两原子共用一对电子,它与一般共价键不同之处,在于电子是由一方供给,一方接受。上面的图形只说明铵离子(NH_4^+)的生成是配位键形成的过程,并不说明 N 和四个 H 的结合有所不同。实验证明:四个 $\text{N}-\text{H}$ 键是等同的,正电荷分布于整个离子上的。引用配位键的理论,可以说明很多问题。例如:一些常见主要的化合物(如 SO_2 、 SO_3 、 H_2SO_4 、 HNO_3 ……等)特别是络合物(见 17 章)都含有配位键。





(化学式中每个箭号“ $\rightarrow$ ”代表两价)

1-5 氢 键

当极性分子互相靠近时,它们的异极就互相吸引,同极互相排斥;在异极间的距离比同极间的距离更近的情况下(图 1-7),则两个或两个以上的极性分子就互相结合在一起,因为这时引力已经超过斥力。这种由简单分子结合成较复杂分子,但又不引起物质化学性质改变的现象,叫做分子的缔合。水是极性分子,当然有缔合现象,但水分子的缔合,极性分子的互相吸引只起着次要的作用,主要还是靠氢键的形成。所谓氢键是指氢原子和负电性较大的原子已经形成化学键后,同时还可以和其他分子中负电性较大的原子形成第二个价键,这种键叫做氢键。

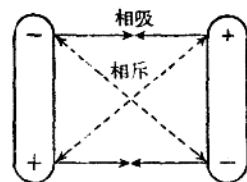
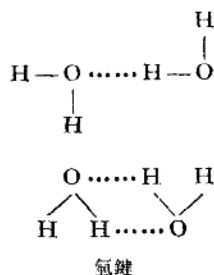
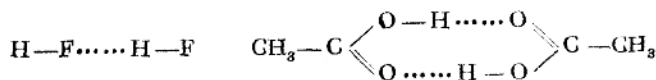


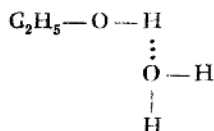
图 1-7 偶极分子的互相吸引



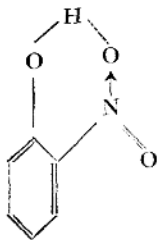
氢键的形成是由于氢原子的电子配对成键后,氢原子实际上几乎只剩一个裸露的原子核,能和另一个水分子中的氧原子互相吸引而连结起来的缘故。形成氢键的必要条件是氢在原来分子中结合着的键要有足够强的极性。换句话说,是和氢结合的原子要有足够大的负电性(例如:O、N、F……等),因此具有 $\text{H}-\text{O}$ 、 $\text{H}-\text{N}$ 、 $\text{H}-\text{F}$ 等键的化合物,容易由于氢键的形成而引起缔合。例如:氢氟酸(HF)和醋酸等分子就容易缔合为:



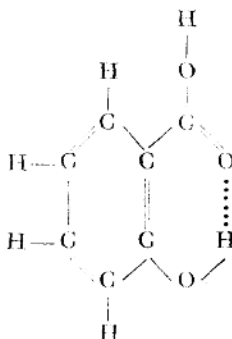
不同分子之間，亦可以形成氢鍵。例如：乙醇(C_2H_5OH)和水(H_2O)可借氢鍵互相結合为：



在同一个分子的原子間也能形成氢鍵。例如，邻硝基酚 $[C_6H_4(OH)NO_2]$ 或水楊酸 $[C_6H_4(OH)COOH]$ 等分子，由于形成氢鍵而使邻硝基酚或水楊酸分子形成如下的閉合結構式。



邻硝基酚分子的閉合結構式



水楊酸分子的閉合結構式

氢鍵的存在对于化合物的物理性质发生影响。例如：水、乙醇和硫化氢三者結構很相似，但水与乙醇的沸点較高，而硫化氢則在室溫下为气体，这是由于水和乙醇都能产生氢鍵，分子間因締合作用不易气化，硫化氢分子間沒有氢鍵形成，不产生締合作用，故沸点較低。

化合物	沸 点
水(H_2O)	$100^{\circ}C$
乙醇(C_2H_5OH)	$78.3^{\circ}C$
硫化氢(H_2S)	$-61.8^{\circ}C$

(編写人：黃惠民)

习 題

1. 什么是离子鍵？为什么离子鍵沒有方向性和飽和性？
2. 什么是共价鍵？为什么共价鍵有飽和性和方向性？
3. 什么是配位鍵？它和共价鍵有什么不同？
4. 什么是氢鍵？为什么氢原子能形成氢鍵？
5. 什么是极性分子？什么是非极性分子？試各举一例來說明。
6. 指出下列元素相遇时，哪些可形成离子鍵？为什么？(1) K 与 Br；(2) H 与 I；(3) Li 与 Cl；(4) Cl 与 Cl。
7. 下列化合物的結構中，哪些是离子鍵？哪些是极性共价鍵？哪些是非极性共价鍵？哪些是配位鍵。

(1) $CaCl_2$ ；(2) H_2S ；(3) CCl_4 ；(4) NH_4Cl ；(5) H_2SO_4 。

8. 极性分子和非极性分子有什么区别？是否分子中含有极性鍵，分子就是极性分子？試举例來說明。

第二章 化学反应速度和化学平衡

研究化学反应时,最主要的有两个问题:一个是反应进行的快慢,即化学反应速度问题;一个是反应进行的趋势,即化学平衡问题。

研究化学反应速度的目的,是了解在一定条件下反应进行的快慢及影响它的因素,进而探讨反应的过程。

研究化学平衡的目的,是了解在指定条件下进行反应时生成物的产量,同时研究创造怎样的条件来提高产量。所以研究化学反应速度与化学平衡不仅对化学本身很重要,而且它的实际意义亦是很大的。

2-1 化学反应速度的意义

化学反应,有些进行得很快,几乎在一瞬间就能完成,例如酸碱中和反应;相反地,有些进行得很慢,甚至经年累月都看不出有什么变化,例如在常温及无催化剂存在下,氢和氧化合成水的反应。

在实际应用某一反应时,常希望它能迅速进行,例如消毒剂的消毒灭菌作用就要求进行得越快越好。相反地,有些反应的速度常希望减慢,甚至设法来控制其进行,例如药物的变质、食物的酸败等。因此研究化学反应速度,以及如何去变更某些因素,使反应能符合我们所需的速度进行,这不仅有很大理论意义,而且具有重要的实际价值。

一、均相反应和非均相反应 化学反应根据反应物所处的体系情况不同,可分为均相反应与非均相反应。所谓相是指在体系中的任何一个物理和化学性质相同的部分,相与相间有明确的界面。

均相反应,就是指在一个相或确切地说在单相体系中进行的反应。

例如: $2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{CO}_{2(g)} \cdots \cdots (1)$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(液)} + \text{CH}_3\text{COOH}_{(液)} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(液)} + \text{H}_2\text{O}_{(液)} \cdots \cdots (2)$

非均相反应是指在多相体系中进行的反应。

例如: $\text{Zn}_{(固)} + 2\text{HCl}_{(液)} = \text{ZnCl}_{2(液)} + \text{H}_2 \uparrow_{(g)} \cdots \cdots (3)$

$\text{CaCO}_{3(固)} = \text{CaO}_{(固)} + \text{CO}_{2(g)} \cdots \cdots (4)$

化学反应速度的大小除了与反应物的本性有关外,也与反应进行时的条件——浓度、温度和催化剂——有关。

对于非均相反应,由于反应常在相的界面上进行,因此除上述一般的决定反应速度的因素外,反应物的接触面积的大小以及反应物与生成物的扩散速率的大小都能影响反应速度,这样情况就比较复杂了。本章所讨论的只是均相反应。

二、化学反应速度的表示法 化学反应速度通常以反应物质(即作用物)在单位时间内浓度的变化来表示。时间单位一般用秒或分,浓度用每升所含物质的克分子数来计算。例如:某一反应物的浓度是3克分子/升,过一分钟后其浓度变为2.7克分子/升,即一分

钟内反应物的浓度减少 0.3 克分子/升,所以这时的反应速度即 0.3 克分子/升·分。不过,这只是它在一分钟内的平均速度。某反应物在 t_1 时的浓度为 c_1 ,反应后 t_2 时的浓度为 c_2 ,则 t_1 到 t_2 时间内的平均速度($\bar{V}$)为:

$$\bar{V} = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta c}{\Delta t} \dots\dots\dots (式2-1)$$

在反应过程中,反应物浓度总是减小,所以 $\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$ 是负值,但反应速度(V)应用正值表示,故在式2-1中加了一个“-”号,使“负值”变为“正值”。

2-2 活化分子和活化能

当两种以上的物质发生作用,双方的分子必须互相接触发生碰撞。但是只有其能量比一般分子平均能量高出一定值的分子碰撞时,才能引起相应的化学反应。否则碰撞后又重行分开,没有作用。高出的这部分能量叫做活化能。具有活化能的分子叫做活化分子;由活化分子参与并发生反应的碰撞叫做有效碰撞,显然有效碰撞的次数决定于活化分子的数目。

活化能的大小通常用千卡/克分子来表示。对于不同的反应来说,活化能也各不相同。反应所需的活化能愈大,则总分子数中活化分子的百分率愈小,反应也就愈慢。反之,若所需活化能愈小,则活化分子的百分率愈大,反应也就愈快。

2-3 影响化学反应速度的因素

影响化学反应速度的因素,最主要的有:浓度、温度和催化剂等因素。

一、浓度对反应速度的影响 任何能起化学反应的物质,彼此的活化分子必须相互碰撞后才能发生作用。在一定条件下,某一反应中活化分子在反应物分子总数中所占的百分比是不变的。当浓度增加时,则单位体积中活化分子的数目也增加,因而在单位时间内分子间有效碰撞的次数也愈多,反应速度也愈大。反应物浓度与反应速度之间关系,经实验得出如下的规律:在恒温下,化学反应速度是与各反应物浓度的乘积成正比。这规律叫做质量作用定律。这定律只适用于一步完成的简单反应。例如:作用物 A 和 B 反应生成 C 时的反应式为:



根据质量作用定律,可知反应速度(V)必为:

$$V \propto [A] \times [B] \quad \text{即} \quad V = k[A][B] \dots\dots\dots (式2-3)$$

式中 $[A]$ 及 $[B]$ 分别代表 A 与 B 的浓度,而 k 为一比例系数,叫做反应速度常数(简称速度常数)。不同的反应,具有不同的速度常数;对同一反应, k 值不因反应物浓度的改变而改变;温度增高时, k 值随之增大;不同反应 k 值的增大率各不相同。

如果反应物浓度都等于 1 时,那末, $V = k$ 即这时速度常数(k)在数值上就等于在当时条件下的反应速度(V),这就是 k 的物理意义。显然,在一定温度下, k 值愈大的反应,其反应进行的速度也愈大。

如果参加反应的不只是某物质的一个分子,而是几个分子时。例如:在

