

卫生部规划教材

高等医药院校教材

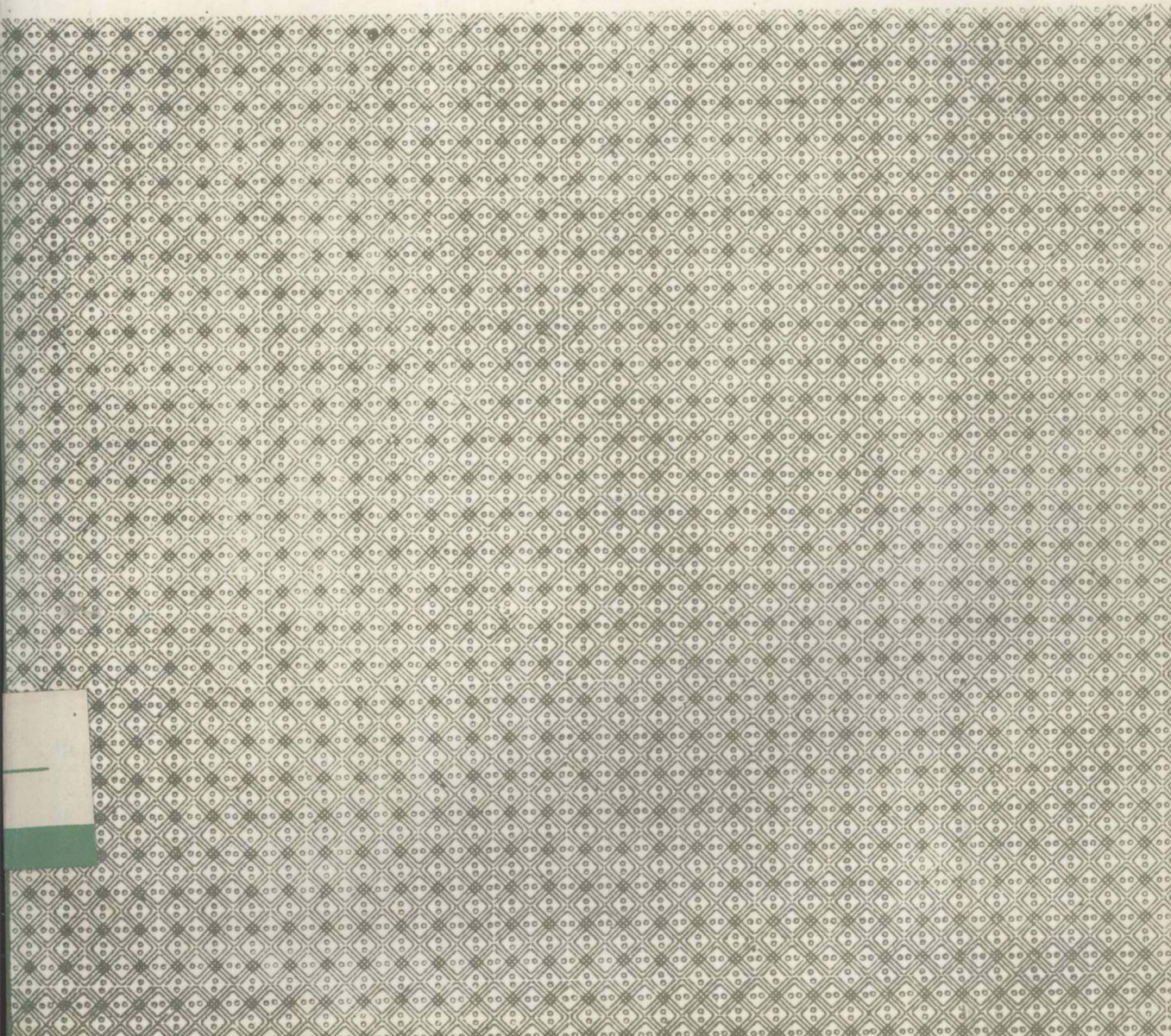
供药学类专业用

无机化学

第二版

王夔 主编

人民卫生出版社



号180字登准(京)

第(110) 目第第第第第

高等医药院校教材

供药学类专业用

无机化学

第 二 版

主 编

王 夔

编 写 人

王 夔 (北京医科大学)

周润亚 (沈阳药学院)

钟 荔 (上海医科大学)

汤启昭 (中国药科大学)

许善锦 (北京医科大学)

窦后松 (华西医科大学)

人 民 卫 生 出 版 社

(京)新登字081号

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/王夔主编. -2版. -北京: 人民卫生出版社, 1995

ISBN 7-117-00038-4

I. 无… II. 王… III. 无机化学-高等学校-教材 IV. 061

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第08951号

无 机 化 学

第 二 版

王 夔 主 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京市崇文区天坛西里10号)

北 京 市 卫 顺 印 刷 厂 印 刷

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

787×1092毫米 16 开本 32 $\frac{1}{2}$ 印张 5 插页 762千字

1987年5月第1版 1995年4月第2版第9次印刷

印数: 51 771—58 070

ISBN 7-117-00038-4/R·39 定价: 19.60元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究。

说 明

这套“普通高等教育医药类规划教材”是卫生部组织编写的规划教材。初版始于1978年，迄1983年出齐。1985年至1989年进行了第二轮修订。这次第三轮修订工作是1990年开始的。由于出版单位和课程设置的变动，故新版教材的版次略有不同，多数为第三版，少数为二版和一版，请读者注意。本教材紧密结合药学专业培养目标要求，着重基础理论基本知识，亦反映本学科的新发展。本教材可供药学及相关专业选用。全套教材现为19种，均经卫生部聘任的全国药学专业教材评审委员会审定。教材名录如下：

- | | |
|-------------------|--------|
| 1 《高等数学》（第二版） | 方积乾 主编 |
| 2 《医药数理统计方法》（第二版） | 方积乾 主编 |
| 3 《物理学》（第二版） | 王鸿儒 主编 |
| 4 《物理化学》（第三版） | 鲁纯素 主编 |
| 5 《无机化学》（第二版） | 王 夔 主编 |
| 6 《分析化学》（第三版） | 孙毓庆 主编 |
| 7 《有机化学》（第三版） | 廖清江 主编 |
| 8 《人体解剖生理学》（第三版） | 钱梓文 主编 |
| 9 《微生物学》（第三版） | 王道若 主编 |
| 10 《生物化学》（第三版） | 陈琼华 主编 |
| 11 《药理学》（第三版） | 竺心影 主编 |
| 12 《药物分析》（第三版） | 安登魁 主编 |
| 13 《药用植物学》（第二版） | 沈联德 主编 |
| 14 《生药学》（第二版） | 徐国钧 主编 |
| 15 《药物化学》（第三版） | 李正化 主编 |
| 16 《天然药物化学》（第二版） | 姚新生 主编 |
| 17 《药剂学》（第三版） | 奚念朱 主编 |
| 18 《中医学基础》（第三版） | 李向中 主编 |
| 19 《药事管理学》 | 吴 蓬 主编 |

以上教材均由人民卫生出版社出版，新华书店总店科技发行所发行。

全国药学专业教材评审委员会

主任委员：彭司勋

副主任委员：郑 虎

委 员：王 夔 安登魁 胡 晋

奚念朱 楼之岑 龙 焜

秘 书：翁玲玲

前 言

本书是在前两版药学各专业用“无机化学”教材的基础上修订、编写的。按照第三版教材修订的基本精神,贯彻精选内容的原则,删去与中学化学和与后续课程重复的内容、放低热力学、动力学和结构化学的论述水平。删去定性分析部分代以“怎样认识物质和它们的性质”(第十一章);删去生物无机化学独立一章,改为结合医药论述各章内容。在处理元素各论部分中,做了较大变动。改变原来系统全面逐一叙述的方式、代以突出重要的有代表性的元素和突出重要化合物类型和反应类型,在点上适当增加深度和细致程度,并且在点的基础上做总结性讨论。本书在修订时还注意结合现代医药科学的特点选材,增加或突出医学、生物学现代发展中涉及的无机化学理论、概念和课题(如自由基、生物矿化、簇状结构等)。强化在生物医学中有理论或实际意义的反应和性质以及它在生物学和医药学中应用。

本书分成两部分:第一部分以基本理论为主,第二部分为元素各论。不过教师可以灵活掌握,可先后讲述,也可穿插进行。不过在各论中应该使学生知道如何运用所学的基本理论。为使学生会理论元素各论两部分之间的相互促进的关系,在第二部分中先设大气和水一章,其中比较详细、深入地讨论了理论与实际之间的关系。希望学生能初步掌握学习各论的方法。

本书所列习题包含一部分思考题。因为习题较多,请教师和学生选择。每章后列有参考材料以便扩大、深化所学内容、巩固和提高所学的内容。为便于检索,书后附有内容索引,但所列页数为该概念首次出现或做为主要内容讨论的地方。

本书采用法定计量单位制。但是,该单位制所依据的SI单位制以及有关名词规定在推荐之后,或有修改。例如,原子量(atomic weight)在国际单位制曾被改为相对原子质量(relative atomic mass),而1991年国际纯化学和应用化学联合会(IUPAC)恢复使用原子量。请教师注意。

参加本书编写的有周润亚(沈阳药学院)、钟荔(上海医科大学)、汤启昭(中国药科大学)、许善锦(北京医科大学)、窦后松(华西医科大学)和王夔(北京医科大学)。由王夔最后统稿。

由于现在国内各校要求不尽相同,尽管我们尽量注意各方面的要求,也会出现欠缺斟酌之处。加以我们学识所限,会有错漏、不妥的地方。希望教师和学生指出。

本书编写过程中,始终得到卫生部教材编审委员会南潮同志和人民卫生出版社吕佩斌同志协助,特此致谢。

王 夔

一九九四年四月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 化学工作在医药科学中的作用	1
第二节 基本概念	2
一、结构-性质-效应的关系	2
二、体系和环境	3
第三节 化学工作的基本方法——实验方法和理论方法	5
一、实验方法	5
二、理论方法	5
第二章 化学反应速率和化学平衡	7
第一节 化学反应的动力学和热力学性质	7
一、什么是化学反应的热力学性质	7
二、什么是化学反应的动力学性质	9
第二节 化学反应和能	11
一、化学反应的热效应	12
二、化学反应的方向和吉布斯自由能	22
三、化学反应速率和活化能	26
第三节 影响反应速率的因素	29
一、浓度对反应速率的影响	29
二、温度对反应速率的影响	34
三、催化剂对反应速率的影响	37
第四节 化学平衡	42
一、可逆反应和化学平衡	42
二、平衡常数	43
三、平衡常数和标准吉布斯自由能	51
第五节 影响化学平衡的因素	57
一、浓度对化学平衡的影响	57
二、压力对化学平衡的影响	58
三、温度对化学平衡的影响	60
第六节 热力学在生物体系中的应用	62
一、生物体系中的稳态和内稳态	63
二、热力学在生物体系中的应用	63
三、生物化学中的标准态	65
四、化学反应的偶联	66
习题	67
第三章 电解质溶液	75
第一节 电解质在水溶液中的存在状态	75
一、电解质和非电解质	75

二、电解质的分类	76
三、电离度	76
四、强电解质溶液	77
第二节 电离平衡和电离常数	81
一、平衡状态	81
二、平衡常数	82
第三节 质子结合与解离反应	83
一、酸碱质子理论	83
二、水的质子自递平衡	89
三、质子结合与解离反应	91
四、人体正常pH的维持与失控及人体pH对溶质存在状态的影响	121
第四节 难溶电解质的沉淀和溶解反应	123
一、溶度积原理	123
二、难溶电解质的沉淀和溶解反应	128
三、动力学问题	138
习题	140
第四章 氧化还原反应	147
第一节 氧化还原反应的实质	147
第二节 氧化剂和还原剂在溶液中的反应	149
第三节 氧化还原反应的平衡问题	152
一、氧化还原反应的推动力——自由能与电极电势	152
二、氧化还原反应产物与平衡的估计	160
三、影响平衡的因素	161
第四节 氧化还原反应的速率问题	166
第五节 氧化态的稳定性	167
一、元素的电势图	167
二、电势-pH图	171
习题	172
第五章 原子、分子和晶体的结构	175
第一节 原子结构和周期律	175
一、玻尔的氢原子模型	176
二、氢原子结构的波动力学描述	177
三、多电子原子结构	186
四、电子层结构与元素周期表	191
五、元素的原子性质的周期性	192
第二节 分子结构	197
一、离子键	197
二、共价键	199
三、键参数	217
四、分子结构与物理性质	220
五、范德华力与氢键	223

六、离子极化	228
第三节 晶体结构	230
一、晶体	231
二、晶格的类型	232
三、晶体的类型及其特性	236
习题	239
第六章 配位化合物	243
第一节 配位化合物的特点、组成和命名	243
一、配位化合物的特点与概念的形成	243
二、配合物的组成	245
三、配合物的命名	248
第二节 配位平衡	249
一、配合物的稳定常数	249
二、影响平衡的因素	251
三、酸碱平衡或沉淀平衡与配位平衡间的相互影响	252
四、氧化还原平衡与配位平衡间的相互影响	255
五、金属-配体体系中的金属离子浓度	258
六、体液中的配合物形成与转化	260
第三节 配位反应的速率	262
一、配体取代反应的速率	262
二、配体取代反应机理	263
第四节 配合物的组成、结构、性质关系	264
一、配键	264
二、立体化学	275
三、配合物的稳定性和活动性	277
习题	281
第七章 元素化学总论	284
第一节 无机化学的基本反应类型	285
一、有电子转移的反应(氧化还原反应)	287
二、没有氧化数变化的反应	289
第二节 无机化合物的基本类型	292
一、二元化合物	292
二、简单含氧酸	293
三、碱	295
四、盐	296
五、各类化合物之间的关系	298
六、元素的分类及性质	299
习题	300
第八章 大气和水	302
第一节 大气	302
一、现代大气的组成	302

二、地球大气的特点	303
三、大气参与的化学反应	306
第二节 稀有气体	307
一、稀有气体的几个理化性质	308
二、稀有气体的生物效应	310
三、稀有气体的结构-性质-生物效应的关系	310
第三节 氧	311
一、氧的理化性质	311
二、氧的生物效应	313
三、氧分子结构及其与性质和生物效应的关系	314
第四节 水	316
一、自然界中的水	316
二、水的基本性质	316
三、水的结构与性质的关系	320
习题	322
第九章 非金属	324
第一节 卤素	324
一、卤素的通性	324
二、卤素单质	325
三、卤化氢和卤化物	329
四、卤素的含氧酸及其盐	333
五、非金属元素的共性	338
第二节 硫和硒	343
一、氧族元素通性	344
二、氢化物的性质	346
三、氧化物和含氧酸	350
第三节 氮和磷	358
一、氮族元素通性	358
二、氢化物	361
三、氧化物和含氧酸	365
第四节 碳和硅	373
一、碳族元素通性	373
二、碳的单质	376
三、氧化物和碳酸	377
四、二氧化硅和硅酸盐	383
习题	387
第十章 金属元素	392
第一节 碱金属	392
一、碱金属通性	392
二、碱金属单质	393
三、氧化物和氢氧化物	395
四、盐类的性质和碱金属离子的生物效应	398

五、金属的共性·····	401
第二节 碱土金属·····	406
一、碱土金属通性·····	406
二氢氧化物·····	409
三、盐类的性质·····	409
四、镁、钙的生物效应·····	410
第三节 铝和铋·····	411
一、单质·····	411
二、氧化物和氢氧化物·····	413
三、铝盐及铋盐的水解·····	414
四、铋的硫化物·····	416
第四节 过渡元素·····	416
一、通性·····	416
二、铁·····	432
三、铜·····	440
四、铬和锰·····	446
五、铂·····	451
习题·····	454
第十一章 物质的鉴定与检出 ·····	459
第一节 根据物理性质鉴定·····	460
一、相变条件·····	460
二、光学性质·····	462
第二节 根据化学性质鉴定和检出·····	464
一、定性分析反应的特征和反应条件·····	465
二、分别分析与系统分析·····	467
三、常见阳离子的一般性质·····	467
四、常见阴离子的一般特性·····	471
第三节 无机物的一般定性分析程序·····	471
一、初步观察和试样准备·····	471
二、初步试验·····	472
三、阳离子分析·····	473
四、阳离子的检出方法·····	476
五、阴离子的检出方法·····	479
六、分析结果的判断·····	484
习题·····	484
名词索引 ·····	486
附录 ·····	492
一、SI基本单位、导出单位、常用常数及单位换算·····	492
二、常用酸碱的比重、百分浓度和摩尔浓度·····	494
三、无机酸、碱在水中的电离常数·····	495
四、一些难溶化合物的溶度积 ($18^{\circ}\sim 25^{\circ}\text{C}$)·····	496

五、原子核外电子分层、分组排布表	499
六、国际原子量表(1985)	502
七、标准电极电势 (298.15K)	503
八、金属配合物的稳定常数表	507
元素周期表	

第一章 绪 论

化学 (chemistry) 是自然科学的一个分支。自然科学是以认识自然、改造自然为目的的科学。它包括物理学、化学、生物学、天文学、地质学等分支。自然界是个物质世界,而且是个不停地变动中的物质世界;自然界所有现象都是物质变化以及与它有关的能量变化二者的表现。自然科学的各分支从不同角度研究这些变化的规律以及产生这些变化的物质基础和能量基础。例如,在研究人的运动时,可以从生物学研究支配运动的大脑和神经系统的作用、骨骼和肌肉在运动中的作用;可以从化学研究传递指令、产生能量、肌肉伸缩等环节依靠什么化学反应;可以从力学研究起动、停止、转向和支撑平衡的规律。

物理学和化学都是物理科学,都研究物质变化的规律和物性产生的基础。但是物理学(力学是它的一个分支)不注意物体在组成和结构上的差异,比较抽象地研究物体运动的规律。例如,它把支撑人体的腿和桌子腿、桥墩等一样看待。不管它们是由什么材料制做的,它在表现力学性质上,遵循类同的规律。它把各种各样的金属离子,都当成点电荷,不管它们各是什么离子。化学则不同,它必须搞清物质的组成、结构和性质,并且用它们解释它们的功能。显然,在医药学研究中总是涉及形形色色的物质和化学反应。这时必须用化学的理论和方法去做具体的研究。

第一节 化学工作在医药科学中的作用

医学科学 (medical sciences),包括药学科学 (pharmaceutical sciences),是生命科学的一部分。它以人体为主要研究对象,探索疾病发生和发展的规律,寻找预防和治疗途径。由于人体的各种功能(呼吸、消化、排泄、生殖、运动、神经传递、思维等)都是构成人体的各种物质参与的无数化学反应的总表现,由于所有疾病都和某些物质和某些反应的异常有关,所以要想从最根本去了解疾病发生、发展和防治的原理就要研究这些异常现象。

对疾病的研究和对正常生命过程的研究一样,有不同研究层次 (level)。从整体层次研究人体的变化(如发烧、昏迷……),从组织层次研究组织的病变(如坏死、溃疡……),从细胞层次研究细胞形态、结构与功能的变化(如细胞的变形、分化、溶解),而从分子层次上的研究则涉及在上述这些变化中,生物分子(如蛋白质、核酸等)所受的损伤、有关化学反应所受的影响等。在一种治疗某种疾病的药物诞生之前,也要从这几个层次进行研究。包括,从分子层次研究通过那些化学反应发挥治疗作用,那些结构特征决定某一药物的药理作用;从细胞层次研究药物分子作用于什么部位、什么分子以及细胞作出那些反应 (response);从整体实验动物层次则研究这种化学物质的疗效和毒性等。

化学是从分子层次研究生命现象的重要手段,在医药科学中有多方面的应用。例如:

1. 用分析化学方法了解组成 (composition) 和结构 (structure)。如,血液里含有什么成分、骨骼是怎样构成的以及某种植物药里含有什么有效成分,这些成分具有什么

结构等。

2. 用无机化学和有机化学的理论和方法合成有特定功能的化合物和材料(例如药物、诊断试剂、医用材料),研究各种无机和有机化学反应以了解各种化学物质的结构-性质-生物效应关系。多数药物就是这样创造出来的。

3. 用化学分离方法从动物、植物以至人的组织、体液中分离出有生物活性的物质或有治疗作用的成分,确定结构,了解它们在体内的形成和代谢,了解它们的性质及活性的关系。

4. 用物理化学方法研究各种化学反应发生的机理(mechanism)、条件以及在体内的调节和控制,最终用化学的理论、知识和概念解释生命现象、病理过程和药理过程,提出解决问题所需要的信息、理论依据和方法。

第二节 基本概念

概念指人们对一类现象、一种学科、一类问题中的本质认识。在化学中有许多概念,也可以说,我们学习化学的目的之一就是学习和了解这些概念并运用这些概念。例如我们用原子、分子以及电子、质子、中子等基本粒子等概念以解释各种化学物质的结构。我们用质量守恒、原子、分子等概念解释反应中各种物质的量的关系。

在这许多概念之中,有一些最基本的概念,它们贯穿在整个化学学习和研究之中。有些是大家已经熟悉的,如能量守恒、质量守恒、化学变化等。也有些将在这门课中陆续提出讨论。但是下面几个概念是总的概念,应当从一开始就要有个初步了解,并在今后学习中不断应用,加深理解。

一、结构-性质-效应的关系

结构是指一种化合物(compound)或一种材料(如骨、血管壁、充填牙齿龋洞的材料)是由那些分子(molecule)用什么方式建造起来的;每种分子是由那些原子(atom)用什么方式建造起来的;原子又是由多少电子(electron)、中子(neutron)和质子(proton)用什么方式建造起来的。例如牙表面的釉质主要是由一种碱式磷酸钙 $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 结晶构成的。这种化合物的结晶在岩石中也大量存在,称做羟基磷灰石,它的晶体结构和牙釉质里的完全相同。在它的晶体中,2个 OH^- 一上一下,周围有6个 Ca^{2+} 分两层形成两个三角形,一个在 OH^- 之上,一个在 OH^- 之下,两个三角形平面相互平行。在更外围,又有6个 PO_4^{3-} 也分两层形成两个平行三角形。在 PO_4^{3-} 以外还有6个 Ca^{2+} 围绕,不过这些 Ca^{2+} 是共用的。总的平均起来,两个 OH^- 、10个 Ca^{2+} 和6个 PO_4^{3-} 形成一个结构单元(见图5-44)。在 Ca^{2+} 与 OH^- 和与 PO_4^{3-} 之间都是由离子键连接的。这样的基本结构可以上下延伸,并且因为有共用 Ca^{2+} ,还能左右扩展,形成平行排列的晶柱。

性质(property)包括物理性质和化学性质。例如羟基磷灰石的颜色、晶形、硬度、比重、溶解度等物理性质以及它与各种化学物质的反应性、它的稳定性等。

生物功能(biological function)指生物体内的某种化合物在生命过程中所起的作用。例如在牙釉质中,有序排列的羟基磷灰石晶体使牙釉质具有耐压、耐磨、化学上稳定、硬度高等性质,使牙齿能更好地发挥咀嚼功能。生物效应(biological effect)和

生物功能不同，它指来自体外的某种物质或某种能量形式（如紫外线）与生物体相互作用时，生物体的局部或整体的应答。许多中毒现象都是外来有毒物质的生物效应。有些生物必须的体内固有的生物活性物质在正常情况下表现应有的生物功能；但在反常情况下（浓度过高、出现在本来不应出现的部位等），它们又表现另一些生物效应。例如，羟基磷灰石晶体在软组织中出现时就会出现炎症，而许多人体必需的元素在浓度过高时会产生有害的作用。

一切化学物质的生物效应和生物功能都由性质决定，而一切性质则由结构决定。这一关系被称为结构-性质-生物功能（效应）关系。羟基磷灰石的结构一方面决定它的高强度、高硬度、高化学稳定性，一方面决定了 H^+ 能中和分子中的 OH^- 使晶体破坏。所以它使得牙齿具有粉碎功能，但也会因酸蚀而产生龋齿。

一切药物都与它的生物功能或生物效应有关，所以在它们的药理作用背后都能找到结构-性质-功能的关系。找到这个关系就可以依照这个关系设计新的药物。

在解释某种生物现象时，也要研究使这一现象发生的物质具有什么结构和性质。例如氧气的氧化作用是大多数生物获取能量的必需物质，但是这些生物日日夜夜接触氧气并不会被氧化掉。氧分子的这两个形式上好象相反的作用是由它的特殊分子结构决定的。水是另一个表现特殊结构-性质-功能关系的简单物质。它的独特结构使它具有独特的理化性质：在非金属氢化物中，它的介电常数、粘度、沸点、熔点、蒸发热、比热都是最高的，而且它能微弱地解离。这些性质使它成为能溶解从离子、极性分子以至蛋白质和核酸等大分子的溶剂，提供生物体内各种反应的介质。没有水，这些反应就会停止或大大被抑制，生命就要终结。

实际上，化学这门学科的主题就是研究结构-性质-功能的关系。在后面的讨论中将贯彻这个主题。

二、体系和环境

研究任何问题都要规定研究对象。例如，研究一种药物到达胃里时的状态，我们的研究对象就是胃内容物和药物。如果要研究这种药物在细胞内的变化，研究对象就是细胞内的所有物质和药物。所研究的对象叫做体系（system）*，而体系以外的所有物质构成环境（environment）。当研究细胞内发生的事件时，细胞是体系，细胞外所有物质构成环境。如果研究在高压消毒锅中把器械或药物蒸煮灭菌，则器械、药物、锅内的水、空气和水蒸气以及微生物构成体系。人也可以看做是一种复杂的反应体系，人类周围的整个物质世界（大气、水、土壤、岩石、生物）构成环境。

体系的划分不是固定的，要看研究的目的和范围。如果研究口服氢氧化铝凝胶在胃液中的变化，一般把胃液连同氢氧化铝看做是体系；如果除此以外还要研究它和胃粘膜表面的相互作用，就要把粘膜也划入体系。

在体系与环境之间有的有一个具体物质（如高压锅）把它们分开，有的没有。如前所述，在研究胃内的反应时，就把上自贲门、下至幽门这一空腔的内容物当做体系。它分别由贲门和幽门与食管和肠道连接。实际上贲门和幽门不是隔断的屏障。如果我们研究在一个烧杯中加热碳酸氢钠溶液的反应，可以把溶液当做体系，与它接触的大气当做

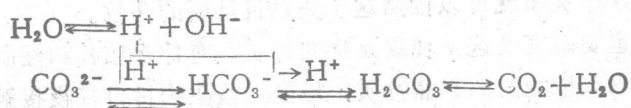
* 也称系统

环境。但是我们可以把烧杯内那一点大气当做环境，也可以扩大到把实验室内的大气，甚至扩大到整个建筑内的大气……。可想而知，环境是无限的。只不过我们在实际工作中根据需要划定环境界限而已。

研究或描述一个化学体系，就要讲清几个特征：

1. 体系是由那些组分 (component) 组成的？例如，把碳酸氢钠注射液灌入安瓿，通入一定量二氧化碳气后，把安瓿封住。放在高压锅里热压灭菌。如果研究目的放在加热时发生的反应和变化以及再冷到室温后与原来溶液有无不同，则组分包括水、碳酸氢钠、二氧化碳等。如果要研究这时安瓿玻璃会不会与溶液起作用，则组分中还应包括玻璃。

2. 组分间可以发生那些反应？在上例中，主要反应是碳酸氢钠的分解，但还应考虑 CO_3^{2-} 的水解、 CO_2 的溶解与电离、水的电离等。这些反应相互联系：



在一个体系中发生的反应都是相互影响、相互联系的。

3. 溶液中存在有那些物种 (species) 物种指一种组分在溶液中存在的状态。在上例中，碳酸氢钠参与反应后，形成的物种有 Na^+ 、 H^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 CO_2 、 OH^- ，当然还有水。要注意，在考虑溶液中的物种时，必需考虑各物种浓度相对大小。例如碳酸钠溶液中的物种和碳酸氢钠溶液完全相同，但物种间的分配比例不同。

4. 体系和环境之间有什么样的关系？体系与环境之间的关系指有无物质和 (或) 能量的交换。都不能交换的体系叫隔离体系，都能交换的叫敞开体系，不能交换物质但能交换能量的叫封闭体系。封在玻璃安瓿里的碳酸氢钠溶液是在封闭体系里，放在烧杯里的碳酸氢钠溶液是在敞开体系里，而封在一个隔绝一切能量的容器中的碳酸氢钠溶液则在隔离体系中。后者在现实中极少遇到。

5. 体系处于平衡状态还是非平衡状态？如果体系内发生由 A 变成 B 的反应，而反应是可逆反应 (reversible reaction)：



当体系是封闭时，迟早要达到平衡 (equilibrium)。在平衡状态下， $[\text{B}]/[\text{A}]$ 比值维持不变，而且等于这个温度下的平衡常数 (equilibrium constant)。象上面讲的碳酸氢钠注射液在封闭的安瓿内受热分解时，就可以达到这样的平衡。达到平衡时，溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 比不再改变。当体系是敞开时，不一定能达到平衡。在一个开口烧杯中加热 NaHCO_3 溶液时， NaHCO_3 不断分解， CO_2 不断跑到空气中去， $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$ 不断上升。这个体系一直没有建立平衡。这时它处于非平衡态 (nonequilibrium state)。不过，这种变化不可能无限度地进行下去。只能到最后 NaHCO_3 全部变成了 Na_2CO_3 。不过无论如何也不会成为不含 NaHCO_3 的纯 Na_2CO_3 ，因为它还与接触它的 CO_2 气相互作用。即使我们在实验室里用的纯度很高的碳酸钠也含有一点碳酸氢钠，碳酸氢钠里也含有一点碳酸钠。这时才建立平衡。

还有一种情况：把碳酸氢钠溶液不断地流过一个加热的容器，在那里碳酸氢钠分解。在这时因为有新的碳酸氢钠补充，所以不可能全部变成碳酸钠。这种有不断输入和输出

的体系是生物体、大气、海洋的特征。活的人体从环境中不停地获得物质和能量，经过新陈代谢又不停地把代谢产物和能量放入环境。人类就是这样赖以生存的

第三节 化学工作的基本方法——实验方法和理论方法

一、实验方法

化学是实验科学。在研究某类药物时，要用实验方法去制备它们，制得以后要用实验方法去确定它们的组成和结构、测定它们的物理性质和化学性质、确定它们的疗效和毒性，有时还要用实验方法探索它们为什么会有这种疗效和毒性。

实验 (experiment) 与试验 (test) 不同。试验是实验工作的一部分。它的目的是试一试某种物质、某种材料、某种方法是否具有某种性质、某种作用。例如用药理试验试一下某种化合物可否用于治疗某种疾病，用临床试验方法检查病人血或尿中是否有某种代谢异常物质等。实验工作包括制备与合成 (synthesis)、组成与结构的测定、各种性质的测定、反应机理 (reaction mechanism) 的研究、反应条件的研究等。

有许多情况必须依赖在实验室里做实验来解决。例如：

1. 模拟实验 例如要对合成出来的许多种化合物进行药理试验，找出其中有某种作用的化合物。再如要研究某种药物在胃液中的存在状态与胃液中各因素的关系时，不可能把药吞到胃里去，再抽出胃液来分析。可以按胃液的组成，配成模拟胃液，并改变要试的某一因素（如改变pH值），把待试的药放在里面，研究它的变化和存在状态。

2. 在特殊条件下进行的实验 例如要研究在深海高压下人的血液中溶解的各种气体物质的量，就不必把人送到海下，可以在高压实验舱里模拟高压进行实验。例如要研究在月球上人体对失重的反应，也可以在失重实验室里进行。

3. 加速实验 要测定食品、药物等的保存期或有效期，不需要放置几个月甚至几年，可以在较高温度下做加速实验，测定它们的变化速率，然后再推到室温下的稳定时间。

4. 组成和结构测定 不只对在实验室里制备出来的化学物质要进行组成和结构测定，对生产用的原料、生产过程中的中间产物以及最后产品都要做必要的分析，对自然界以及人体内存在的各种各样化学物质和材料也都需要做组成分析和结构分析。还有许多药理或毒理实验结果也是通过组成分析（如降糖药用血液中和尿液中还原糖浓度为评价指标）得到的。

在实验工作中，正确的实验设计、严格的实验操作、客观准确的观察现象和取得数据、选择合适的数据处理方法，加上合理地运用已有的概念和理论，才能得到合乎实际的结论。

二、理论方法

虽然所有化学研究都以实验为基础，但都离不开用理论方法去分析实验结果。实验结果是表面现象，只有经过理论处理才能了解本质。

理论处理有不同途径，可达到不同目的：

1. 对实验数据进行数学处理，得到经验规律 例如药物的疗效或毒性与剂量的关系、反应速率与温度的关系等。这类处理可以给出表达这种关系的数学式。波义耳 (Bo-

yle) 定律、凝固点下降或沸点升高与浓度的关系等这些化学基本规律都是早期化学家总结出来的。

2. 对实验结果进行理论分析 这种处理比上面的处理更深入, 可以探索事物的本质。最熟悉的例子是前人从物质的光谱、磁性等实验结果通过理论处理推出原子分子结构。

3. 对客观反应体系的理论模拟 例如用计算机可以模拟一种有毒金属盐进到血液中去以后, 它以什么形式存在, 它对血液中原有的各种必需金属有什么影响等。

4. 对真实体系做理想化研究 最典型的例子是大家熟悉的波义耳定律、查理定律和由它们推出的理想气体状态方程 ($PV=nRT$)。这个关系只对理想气体有效, 即假定分子间没有相互作用 (不论物理的还是化学的)。现实的气体中, 分子都有相互作用, 叫真实气体。只有气体无限稀薄 (压强接近零) 时才接近这种状态, 但到这种状态时就很难测定了。

5. 微观结构的模型的建立 微观结构是指原子结构和分子结构。目前, 我们还不能直接测定微观结构以及与微观结构有关的参数。最突出的例子反映在解释原子结构的模型, 从最早认为电子按一定轨道围绕原子核旋转 (类似太阳系), 到波尔(Bohr) 轨道模型, 到电子云模型。既然是模型, 它就只能是描述实际情况的一种人为的方式, 而不是实际存在。

初学化学虽然不会深入到很深的理论, 但不断地遇到上述这些方法。一方面要充分认识理论要以实验为基础, 一方面要充分认识到理论方法的各种局限性。比如, 大家可能要遇到许多化学计算, 实际上有许多记算与实际情况有差距, 另外, 大家运用理论和概念时, 一定要注意它们的前提和条件。

(王 夔)