



北京市高等教育精品教材立项项目

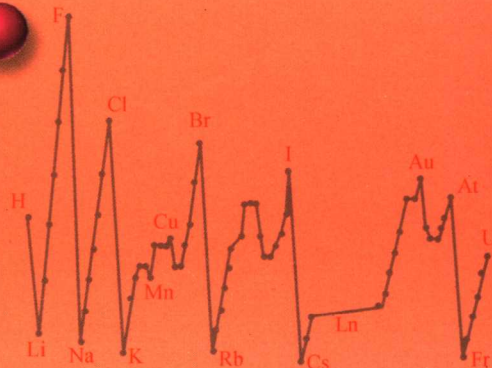
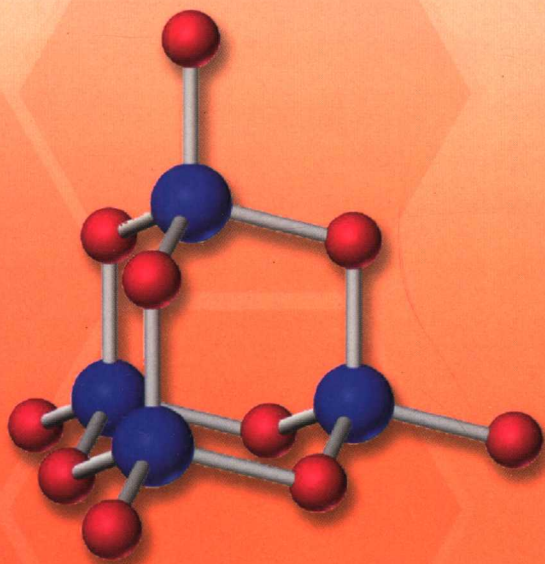


北京大学药学教材
Pharmaceutical Textbook of Peking University

化学原理和无机化学

Fundamental and Inorganic Chemistry

王夔 主编
吴国庆 主审



北京大学医学出版社

北京市高等教育精品教材立项项目
北京大学药 学 教 材

化学原理和无机化学

Fundamental and Inorganic Chemistry

主 编 王 夔
副 主 编 张天蓝
主 审 吴国庆

北京大学医学出版社

HUAXUE YUANLI HE WUJI HUAXUE

图书在版编目 (CIP) 数据

化学原理和无机化学/王夔主编. —北京: 北京大学医学出版社, 2005. 8

北京市高等教育精品教材立项项目. 北京大学药学教材

ISBN 7-81071-639-5

I. 化... II. 王... III. ①化学—理论—高等学校—教材②无机化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 065006 号

化学原理和无机化学

主 编: 王 夔

出版发行: 北京大学医学出版社 (电话: 010-82802230)

地 址: (100083) 北京市海淀区学院路 38 号 北京大学医学部院内

网 址: <http://www.pumpress.com.cn>

E - mail: booksale@bjmu.edu.cn

印 刷: 莱芜市圣龙印务书刊有限责任公司

经 销: 新华书店

责任编辑: 靳新强 责任校对: 金彤文 责任印制: 张京生

开 本: 787mm×1092mm 1/16 印张: 40.75 插页: 4 字数: 1032 千字

版 次: 2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月第 1 次印刷 印数: 1—3000 册

书 号: ISBN 7-81071-639-5/R·639

定 价: 59.90 元

版权所有, 违者必究

(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

北京大学药学教材编审委员会

主任 王 夔
副主任 彭师奇 刘俊义
委员 (按姓氏笔划)
马广慈 王 超 王 夔 艾铁民 刘 艳 刘俊义
许金焯 张 强 张天蓝 李中军 李长龄 武凤兰
赵 明 赵玉英 徐 萍 徐秉玖 彭师奇 曾慧慧
韩南银 蔡少青 魏树礼

序

这本教材是为药学各专业 6 年制一年级学生编写的；也希望它可以成为与生命科学有关的其它专业的学生学习普通化学的参考书。

写教材难。尤其是写一年级非化学专业的普通化学教材时，处理深浅、繁简问题就很难，何况要写适合 6 年制学生的，有别于短学制的教材尤其难。本书可以说是一个尝试。试图把培养学生自学能力和思维能力放在重要位置，为今后 6 年制毕业生进入研究型人才培养管道做一点准备。初步尝试，不知能否实现。

本书是集体创作。第 1 至 5, 7, 11, 13, 15, 18, 19 和 21 章由王夔执笔；第 6 和 8 章由杨晓改执笔；第 9, 10, 14 和 20 章由张天蓝执笔；第 12 章由李荣昌执笔；第 16 章由苟宝迪执笔，第 17 章由许善锦执笔，第 21 章由王夔和杨晓达执笔。全书由王夔统稿。本书由北京师范大学吴国庆教授主审。他不断鼓励我们的尝试，指出和纠正了许多不当之处，提出许多修改意见。全稿经廖希南、刘湘陶、刘会雪校对和编辑习题。一部分晶体结构图由吉林大学化学系徐如人和李激扬教授提供。一并致谢。

我们限于学识，难免疏漏。望各位老师和同学指出错误和遗漏。

王 夔 张天蓝

2005 年 7 月

目 录

绪 言	(1)	5.2 双氧的性质	(90)
1. 大气	(2)	5.3 氧的生物效应和在医疗中的应用	(99)
1.1 认识大气和大气层	(2)	5.4 臭氧的形成、性质和生物效应	(101)
1.2 大气的组成	(6)	5.5 同核双原子分子的结构共性	(105)
1.3 大气的状态	(11)	6. 分子结构	(109)
2. 化学基本概念和基本方法	(17)	6.1 分子结构的认识历史	(109)
2.1 化学是研究物质变化的科学	(17)	6.2 共价键理论 I: 现代价键理论	(112)
2.2 化学工作在医药科学中的作用	(18)	6.3 分子的几何构型	(119)
2.3 化学基本概念	(20)	6.4 共价键理论 II—分子轨道理论	(132)
2.4 化学工作的基本方法——实验方法和理论方法	(27)	6.5 价键理论和分子轨道理论比较	(139)
3. 稀有气体	(31)	7. 水	(143)
3.1 稀有气体的发现和它们的特性	(31)	7.1 自然界中的水循环和人体的水循环	(143)
3.2 稀有气体的几个物理和化学性质	(33)	7.2 水的特殊物理性质	(145)
3.3 稀有气体的生物效应	(44)	7.3 水的基本化学性质	(152)
4. 物质结构 (I) 原子结构	(48)	7.4 水的结构与性质的关系	(158)
4.1 结构	(48)	7.5 水溶液的物理性质	(161)
4.2 描述原子结构的模型	(50)	7.6 水的污染和纯化	(165)
4.3 Rutherford 的带核电子模型	(51)	8. 分子间和分子内相互作用	(170)
4.4 Bohr 的原子结构模型	(54)	8.1 分子以上层次的高级结构	(170)
4.5 原子结构的量子力学描述	(59)	8.2 对分子间相互作用本质的认识	(176)
4.6 多电子原子的电子构型和元素周期表	(67)	8.3 van der Waals 力	(179)
5. 氧和同核双原子分子	(87)	8.4 氢键	(185)
5.1 氧气的制备和生产	(88)	8.5 疏水效应和疏水相互作用	(189)

8.6 离子-偶极相互作用····· (191)	12.5 缓冲溶液····· (300)
8.7 关于物质的溶解性····· (192)	
9. 化学动力学····· (195)	13. 钙····· (316)
9.1 化学反应过程的数学描述 ····· (196)	13.1 自然界的碱土金属····· (316)
9.2 化学反应速率····· (198)	13.2 碱土金属通性····· (320)
9.3 影响反应速率的因素····· (201)	13.3 单质及氧化物和氢氧化物 ····· (321)
9.4 化学反应速率理论····· (210)	13.4 钙的溶液化学····· (322)
9.5 催化····· (212)	13.5 钙的难溶盐的固体化学 ····· (331)
10. 化学平衡和化学热力学····· (216)	13.6 在疾病防治中的钙和其它碱土 金属化合物····· (336)
10.1 可逆反应和化学平衡····· (216)	
10.2 从热化学到化学热力学 ····· (222)	14. 难溶电解质的形成和溶解····· (341)
10.3 热力学的几个基本概念 ····· (224)	14.1 难溶电解质的形成和溶解反应 ····· (342)
10.4 热力学第一定律····· (226)	14.2 难溶盐的沉淀和溶解与电离的 偶联····· (345)
10.5 热力学第二定律····· (234)	14.3 难溶电解质的沉淀和溶解平衡 的判据——溶度积····· (347)
10.6 化学平衡与 Gibbs 自由能 ····· (239)	14.4 同离子效应和盐效应 ····· (356)
11. 碱金属和金属的通性····· (244)	14.5 沉淀形成和溶解的选择性 ····· (359)
11.1 自然界的碱金属····· (245)	14.6 溶液酸度对难溶电解质的溶解 和沉淀平衡的影响····· (361)
11.2 碱金属的通性····· (250)	14.7 沉淀转化····· (367)
11.3 碱金属单质的化学活泼性·· (252)	14.8 溶度积原理的前提条件和实际 系统的复杂性····· (368)
11.4 碱金属氧化物、过氧化物和超 氧化物的化学性质····· (254)	
11.5 碱金属盐和碱金属离子的性质 ····· (257)	15. 铝和铋····· (374)
11.6 金属元素的通性····· (261)	15.1 铝和铋在周期表中的位置和相 似性····· (374)
12. 质子转移反应····· (269)	15.2 医药中的铝和铋····· (376)
12.1 关于酸和碱的概念及其 理论——历史回顾····· (270)	15.3 铝和铋的一般性质····· (379)
12.2 酸碱质子理论····· (272)	15.4 与生物效应有关的 Al^{3+} 和 Bi^{3+} 的化学性质····· (381)
12.3 水溶液中的质子转移平衡 ····· (279)	15.5 氧化铝和硅铝酸盐的固体 化学····· (393)
12.4 含弱酸或弱碱溶液中的物种 分布····· (288)	

16. 非金属元素 (1) 卤素	(401)	18.7 非金属氧化物的水合和含氧酸的 脱水与缩合	(497)
16.1 卤素的通性	(401)	19. 铁	(504)
16.2 卤素的生物功能、毒性和药物	(403)	19.1 在疾病发生、发展和防治中 的铁	(505)
16.3 卤素单质的性质	(405)	19.2 单质、氧化物和氢氧化物	(510)
16.4 卤化物	(412)	19.3 铁的溶液化学：在水溶液里的 铁离子	(514)
16.5 含氧酸	(417)	20. 配位化学	(530)
17. 氧化还原——电子转移反应	(422)	20.1 有关配合物的共同问题	(530)
17.1 氧化还原——生理、病理、药 理过程的主要基础	(423)	20.2 配合物的组成和结构特点	(532)
17.2 氧化还原反应的几个基本问题	(424)	20.3 配合物的命名	(539)
17.3 评价电对的电子得失能力的方 法——氧化还原电势	(433)	20.4 配合物的结构理论	(540)
17.4 氧化还原反应的热力学	(441)	20.5 配合物形成和解离的热力学	(550)
17.5 氧化还原反应中电子转移方向 的判断	(452)	20.6 影响配位平衡的因素	(555)
17.6 溶液酸度对电极电势和电子转移 方向的影响	(455)	20.7 配体取代反应	(568)
17.7 形成难溶电解质对电极电势的 影响	(460)	20.8 配合物氧化还原反应的机理	(572)
17.8 电子转移的方向和平衡态的确定	(461)	21. 铜和过渡元素	(577)
17.9 电子转移反应的动力学	(465)	21.1 铜的基本性质	(578)
17.10 活性氧物种的形成和转化	(467)	21.2 生物体中的铜	(579)
18. IVA, VA, VIA 族非金属	(471)	21.3 单质铜和氧化物	(582)
18.1 IVA, VA, VIA 族元素的结构、 基本参数和非金属性	(473)	21.4 铜的溶液化学	(584)
18.2 非金属单质	(476)	21.5 过渡元素总论	(595)
18.3 非金属的氢化物	(481)	附录	(607)
18.4 非金属氧化物和含氧酸	(484)	专业词汇索引	(628)
18.5 非金属的成键方式	(494)	彩图	
18.6 非金属的自连接作用	(495)	元素周期表	

绪 言

化学 (chemistry) 是研究物质变化的科学。我们周围的世界和我们的身体都是物质 (substance) 构成的。所有物质都有结构 (structure)、有性质 (property), 而且可以变化。通过化学反应 (chemical reaction) 可以变成另一种或几种物质。宇宙间有数不尽的物质, 变化多端。怎样才能够掌握它们? 初学者觉得只有靠记忆。虽然知识积累是必要的, 但是重要的是掌握不同物质、不同反应之间的共性 (common property) 和个性 (individual property)。更重要的是学会自己总结变化的规律, 并且应用这些规律获取新知识, 认识新规律, 甚至创造新物质。这就是说: “感性认识是理性认识的基础。”

从大气 (atmosphere) 和水开始化学学习, 不只为扩展知识, 还为了提高认识; 不只为认识规律, 还为了学习总结规律的方法。大气和水看似简单, 但是它们是两面镜子, 折射出几乎所有的化学基本内容, 涵盖所有基本概念。从它们开始学习还因为它们对地球上的一切包括人类绝对重要。它们一方面直接、间接地提供生命所需的物质, 另一方面它们包含和传递致病因子 (pathogens)。生老病死都是这些物质之间和它们与人之间相互作用 (interaction)^① 的结果。预防和治疗疾病靠的是了解在疾病发生、发展、认识过程中的一些环节发生了哪些化学反应, 怎样应用所掌握的变化规律, 找出控制这些反应, 干预 (intervene) 病理环节的办法, 包括创造新药物。

^① 相互作用 interaction. 和作用 action 不同, 前者指它们互相影响; 而后者则只注意一方对另一方的影响。

1. 大 气

我们周围的空气 (air) 是覆盖整个地球表面的大气 (atmosphere) 的一部分。清洁的大气无色、无臭、无味、无形, 只能在其运动中感觉它的存在, 并且通过用实验方法测量它所表现的压力和质量来证明它的存在。科学方法立足于实验 (experiment) 以及根据实验结果的推理和判断。

1.1 认识大气和大气层

1.1.1 认识大气

大气指包围地球表面的整个气体。它存在于地球表面一定的高度范围内, 因此也把它叫做大气层 (图 1-1)。我们所呼吸的空气是大气的一小部分。洁净的空气无色 (colourless)、无臭 (odourless)^①、无味 (tasteless), 感觉不着。但古人早就从风、浮尘、呼吸等感觉到它的存在和作用。

古代自然哲学家是凭感觉和思考意识到大气的存在的。从老子和庄子到希腊哲学家都有类似设想。希腊哲学家 Empedocles 写道: “Come and I shall tell thee first of all the beginning of the sun and the sources from which have sprung all the things we now behold—the earth and the billowy sea, the damp vapour and the titan air that binds his circle fast around all things.”

可惜他们都只是善于思考和设想的思想家。欧洲文艺复兴以后, 人们才开始懂得运用科学方法验证设想, 才用实验结果证明大气的存在。科学方法是实验和推理相结合的方法。但是, 我们评论古代思想家的思辨方法并不是否定推理。现代科学依然重视推理, 不过要在实验结果和实地观察的依据上推理。

证明大气存在的第一个实验是 17 世纪 Torricelli 做的 (图 1-2)。他把一米长、一端封闭的玻璃管装满水银 (汞, mercury, Hg), 开口向下倒立在装有 Hg 的平皿里。可以看到开始管内汞的液面比管外高, 但是管子里的 Hg 立即流出, 管内液面下降。但是, 他发现当下降到高出平皿里 Hg 的液面 760mm 时, 就不再下降。



图 1-1 笼罩地球的大气^②

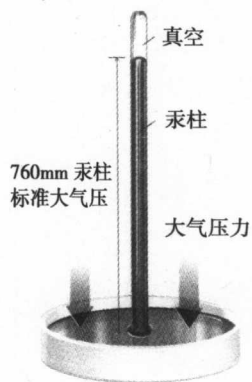


图 1-2 Torricelli 大气压力实验

① 美国英语是 colorless 和 odorless

② 来自美国宇航局, history.nasa.gov/NP-119/ch5.atm

要注意科学实验的一些重要工作规范。在上面这个实验中，首先，要看到科学测量的结果必须能够重复，其次要看到在重复中的变动。液面相差 760mm 这个结果是经过后来无数次重复实验而得到考验的。不过它也因条件不同而略有波动。如果把把这个实验放在高山上去做，如果用别的液体来替换水银，那就得不到相差 760mm 这个结果。这说明另外一个工作规范：在研究和表述测量结果时，要注意到测量条件的影响。当然，在另外一个高度得到的液面差仍然需要能够重复。

让我们回到 Torricelli 做的实验结果。他认为管子外 Hg 的液面上有无形的气体的存在，它们的重量形成了压在水银表面的压力。这个压力和管子里面水银柱的压力方向相反。当管子里面水银柱下降到两个压力相等时，便不能下降了。因而他提出大气压力（atmosphere pressure）的概念。也就是说这 760mm 高的汞柱的压力相当于大气的压力。它证明大气的存在。

很久以来，大气的压力用大气压（atmosphere, atm）或毫米汞柱（mmHg）为单位来表示。1atm=760 mmHg。但是按照后来标准单位制，压力用帕（Pascal, Pa）为单位。1atm=1.013×10⁵Pa=101.3kPa。

1.1.2 认识大气层^①

认识大气存在之后就要回答它有没有界限（border）的问题。人们先是想：如果大气是无限的，那么在地球表面哪怕仅仅 1cm² 面积上大气的质量（mass）以及由质量产生的压力（pressure）就应该是无限大的（为什么？）。当然并非如此。所以，看来大气还是有界限的（注意推理的重要性）。既然有界限，那么大气层有多厚呢？早年是这样推算的：按照地球表面大气压力是 1 个大气压，或者说是 101.3kPa^②。如此能算出每 1cm² 表面上有 1034 克的大气^③。当时设想空气是上下均匀的，因此算出大气层大约厚 8km [怎样算出的？]。后来 Boyle 质疑这个结果。他认为，一定质量的气体所受的压力越大，密度（density）越大（Boyle 定律是怎样表示这个关系的？），所以大气不是均匀的，越靠近地面大气密度越大，越高越稀薄。因此必须考虑在不同高度，压力不同，密度也不同（现在，密度可以直接测定了）。按 Boyle 定律计算（怎样算？），离地面每升高 19km，空气的压力便减少为原来的 1/10，密度也成为海平面上大气的 1/10。按照这样估算，一半质量的大气集中在 30 公里高度以下，越往上越少，在 100km 高度以上的空气只占总质量的 1/1000000。这样计算，大约到 500km 高度空气已经很少很少了。

有人想，随着离地球越来越高，大气变得越来越稀薄，就应该有个边缘，跨过这个边缘，那里应该什么都没有，是真正的真空（vacuum）。但是，现代科学否定了这个推论。天文学家在“星际空间”中测出各种分子（molecule）、原子（atom）和离子（ion），说明即

^① 用英文表示时，大气和大气层是一个字，都是 atmosphere。中文名词把它们区分开似乎更加科学。简单地说，大气层指包围地球表面的整个这一层气体外衣（envelope）；大气指大气层中的气体。

^② 我国现在推行的 SI 单位制，规定压强用帕或千帕（kilopascal, kPa）来表示，代替以前通用的大气压力和毫米汞柱。但是在国际上还仍然使用 atm 和 mmHg。

^③ 怎样算出每 1cm² 表面上有 1034 克的大气？如此折算，总面积为 10,100,934km² 的地球表面的大气一共有多少吨？

使在太空中也不是绝对的无物，不是绝对的真空。可以想象那里有无数分子、原子和离子。加上还有各种尘粒、碎片和石头，以及巨大的流星和彗星，它们或呼啸而过，或突然消灭，或被撞得粉碎，或烧为灰烬。就是说，在宇宙中只有“稀薄”，没有“无”。那里密度不可能等于零，所以把这个密度叫太空密度。而把大气密度等于太空密度的高度当作地球大气的上界。按照这样估算，这个上界大约在 500km 以上一些。

从对于大气的极限的推算可看到人类对事物的认识过程。认识总是在发现原有认识的某些错误中前进的。否定了大气无限，提出了大气有限；但是否定了设想大气均匀分布而得出的 80km 高度，又提出了依照 Boyle 定律推算的 500km；既而又回过来根据太空并非真空，把大气的高度界限划定在与太空密度相等的高度。科学研究推动认识的发展。科学研究的重要功能不只是证实某种设想，也在于能够证伪。后面将要学到的很多客观规律实际上都是这样不断深入认识的。

我们注意的是和人类生存生活有关系的大气，所以要讨论的大气层是指包围在地球表面并随地球旋转的低层大气^①。当然高层大气从来没有停止过对下层大气的影响，同样也对人类生存和健康有影响。

1.1.3 认识大气圈、水圈、岩石圈——围绕生物圈的环境

地球表面由大气圈 (atmosphere)、岩石圈 (lithosphere)、水圈 (hydrosphere) 和生物圈 (biosphere) 构成。它们之间不停地交换物质和能量，进行化学的和物理的相互作用，是维持生命的必要条件。

影响人类生存的不光是大气，还有山川河流土壤以及其它动植物。从“整个”地球表层来说，除去上面说的围绕地球的一层大气层（在地球科学里叫大气圈）以外，在地面上有海洋河流、在地下还有地下水，它们构成水圈。另外还有由山岭土壤构成的岩石圈。而且地球表层还有各种动物、植物、微生物构成的生物圈（图 1-3）。

只要注意观察，就会发现这四个圈间的相互作用，包括物理的 (physical)、化学的 (chemical) 和生物的 (biological) 相互作用。空气和地表的河流湖泊海洋接触，空气里的每一种成分按照各自在水里面的溶解度 (solubility) 或多或少地溶解 (dissolve) 在水里；同时水里面的气体也按照溶解度大小，把溶解不了的部分放到大气中去。水和岩石土壤接触，岩石土壤中的各种物质又根据在水里的溶解度大小或多或少地溶到水里面，水里面的物质也会按照溶解度，把超过溶解度的部分从水里面沉积出来。岩石土壤和大气之间其实也有相互作用。围绕地球表面的气流（季风）带着水蒸气给南北两半球带来降水天气，养育着生物；而热带季风常年刮不到的地方，变成为沙漠（如 Sahara 沙漠）。生物就在这三个圈构成的地球环境中，而且大气圈、水圈、岩石圈与生物圈不停地相互作用。一方面，这些大范围大规模的相互作用维持了生命过程。另一方面生命过程又推动了环境中的变化。如此构成规模宏大的物质循环。比如地球表面生命过程和有机物的燃烧不停地产生二氧化碳，但是大气中的二氧化碳含量并没有增加（图 1-4），一方面因为植物的光合作用（发生在什么生物中？发生什么反应？）吞噬掉大部分二氧化碳；另一方面，像海洋中珊瑚虫这样的生物吸收另一部

^① 唐孝炎，大气环境化学，p9

分二氧化碳变成碳酸钙 (calcium carbonate), 沉积在它们的尸体上成为珊瑚。

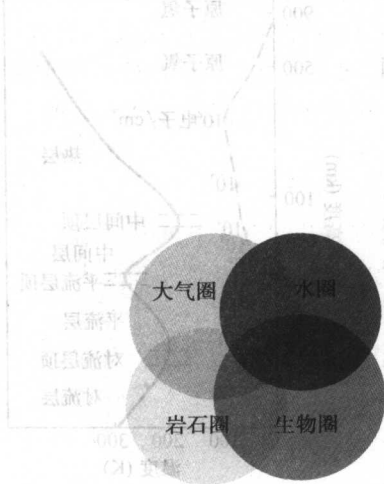


图 1-3 大气圈、岩石圈、水圈和生物圈

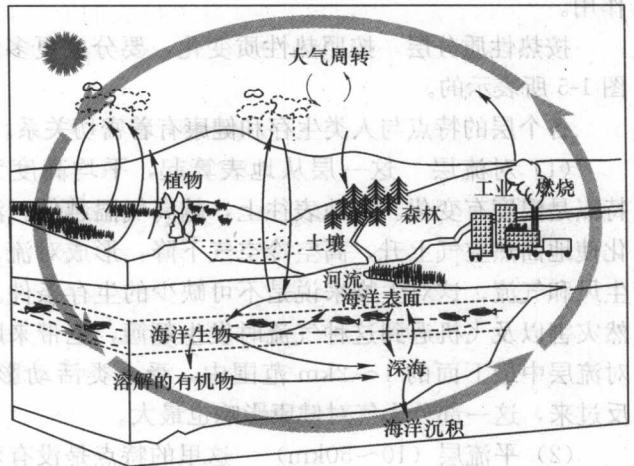


图 1-4 自然界碳的循环

1.1.4 认识大气层是分层的

认识大气的第三步是发现大气的组成和性质不但不是均一的，也不是渐变的，而是分层的。认识这个现象也经历了一番曲折。

首先是大家公认气体分子在不停地运动^①，因而产生扩散 (diffusion) 现象，扩散的最后结果是均匀分散。例如，从燃煤锅炉产生的二氧化碳和二氧化硫，从汽车尾气排放的二氧化碳和氮氧化物气体都要扩散与空气混合。依照 Boyle 定律，扩散受大气压力影响，应该是越高空气越稀薄。而且，大气层的密度应该由高到低地均匀变化，直到边缘。这个论点从理论看是合理的。但是当人类依靠飞行器飞向高空，并且飞得越来越高以后，才发现大气的组成和性质原来不是随高度均匀地变化，而是分层 (layer) 的。这并不是人为地把它分成几层，而是确实实实在每一层里面大气组成和性质各不相同。按照化学组成、电的性质和热的性质的分层如图 1-5 所示。虽然划分层次的依据不同，但是因为都是描述一个对象，所以是互通的。

按化学组成的分层 在不同高度取得空气进行分析，发现在 90km 高度以内的大气的基本组成在不同的高度没有明显变化。超越这个界限，组成开始变化。这是因为受太阳和宇宙线影响，分子大量解离 (dissociate) 和离子化 (ionize)^②，成为原子状态的 H, O, N 和正离子状态的 NO^+ , O_2^+ , O^+ , H^+ 等。越高分子越少，原子和离子越多，在 60~500km 范围离子特别多。所以在 90km 以上的大气层是非均匀的。另外由于重力的关系，离地球越远，重的分子越少，轻的分子越多。再远，就可以脱离地球引力范围，分子可以逃出大气层。

按电性质分层 60km 以上离子开始增多，随高度增加离子越来越多直到接近 500km 大

① 这种运动是分子自发的运动，叫热运动。温度越高，运动越快。

② 注意这里讲的解离和离子化和电解质在水溶液中的电离不同。它是分子在外界能量作用下断开价键或丢失电子。如水分子的 H-O-H 键断开变成 $\cdot\text{OH}$ ，NO 失去一个电子变成 NO^+ 。

气边缘，所以这个层叫做电离层。它对于无线电通讯起很大作用。

按热性质分层 按照热性质变化，要分成更多的层。如图 1-5 所表示的。

各个层的特点与人类生存和健康有着密切关系。

(1) **对流层** 这一层从地表算起，平均高度为 10km。特点是温度有变化。从地表往上，越高气温越低。温度的变化使地面热空气上升，高空冷空气下降，形成对流。对流产生风和气流。这对生物来说是不可缺少的生存条件。但是自然灾害以及飞机遇到这种气流时发生颠簸，也带来麻烦。在对流层中最下面的 1~2km 范围中，受人类活动影响最大；反过来，这一部分大气对健康影响也最大。

(2) **平流层** (10~50km) 这里的特点是没有对流。在 30~35km 以下温度稳定不变；在 30~35km 以上，因为在 15~35km 高度的臭氧层 (ozone layer) 吸收太阳光中的紫外线的缘故，温度随高度增加。平流层虽然不直接和人相互作用，但是影响很大，臭氧层的破坏已经成为人类关心的一大环境问题。

(3) **中间层** (50~80km) 空气稀薄，温度随高度增加而下降。这里开始进入电离层。

(4) **热层** 特点是在 80km 以上温度随高度迅速增加，所以这里的温度很高。

(5) **逃逸层** 大气的边缘。更外面是外层大气。分子原子离子可以逃离地球引力场跑到太空中去。

在两层交界处都有一个温度不变的转折层，如对流层顶。

上面的讨论告诉我们，虽然看着、摸着、闻着，我们周围似乎什么都没有（所以古代自然哲学很早就把“无”看得那么重要），但是实际上包围我们的是叫做空气的气体。再放宽视野来看，这空气（室内和室外的）仅仅是整个大气层的局部。我们再扩展视野，又看到地球上的大气层和江河湖海、峰岭谷壑、鸟兽虫鱼相互关联，构成地球表面的气、水、岩石和生物四个“圈 (sphere)”。四个圈之间的相互作用是生命活动的根本，而生命活动又反过来改变着气、水、岩石的组成、结构和性质。

1.2 大气的组成

大气是许多气体的混合物。它的成分中包含基本成分和特殊成分两部分。除去水蒸气的干燥大气的基本成分中含有 78% (v/v^①) 的氮气、21% (v/v) 的氧气、较少的二氧化碳和稀有气体。特殊成分来自人类活动和生产。它们会造成污染，影响大气，也间接影响水、土、动植物和人的生存。

认识一种物质，先要了解它的组成 (composition)。描述物质的组成，先要回答它是纯物质 (pure substance) 还是混合物 (mixture)。如果是纯物质，不管是什么化合物 (compound) 或什么单质 (elementary substance)，它的化学组成是单一的，也就是只有一种组

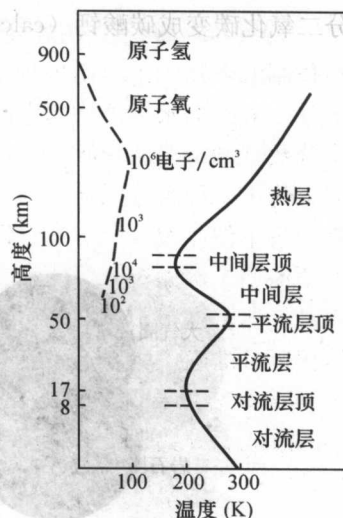


图 1-5 地球大气分层

引自唐孝炎. 大气环境化学. 11

① 质量分数、体积分数和摩尔分数常常用百分数表示。分别写成 %w/w, %v/v 和 %mol/mol。

分 (component)^{①②}。例如纯氧或纯氮含 100% 的氧分子或氮分子。按照我国规定使用的 SI 单位制混合物的组成用各种组分所占的分数 (fraction) 来表示。不同的混合物, 如气态的大气、液态的水溶液、固态的洗衣粉等, 是在不同基础上表示组成的。有按照质量计算的质量分数 (mass fraction) 表示为 m/m (在文献中也常用 w/w), 即每 1 单位质量 (如 1 克) 混合物里一种组分的质量。也有按照体积计算的体积分数 (volume fraction, 表示为 v/v) 表示每单位体积 (如 1 升) 混合物里面一种成分的体积^③。用什么方法, 取决于方便测量和方便使用。例如对于气体和大多数液体混合物来说体积分数比较方便。因为体积容易测量, 而且气体密度很小, 准确称量少量气体的质量则不容易。但是如果化合物是固体的, 那么量体积很难准确, 所以通常都采用质量分数。在更多的情况下, 用按摩尔计算的分数 (mole fraction, 表示单位为 mol/mol , 如每 1 摩尔混合物里面一种成分的摩尔数), 在表 1-1 里大气的组成百分数是按摩尔计算的。按照摩尔计算气体混合物的组成基本等于用体积计算 (为什么? 有什么条件?)。

怎样测定大气的组成?

在 17 世纪人们还不知道空气是混合气体的时候, 医生 Mayow 做了几个“小实验”, 不但发现空气是混合物, 而且粗略地测定了它的组成。(1) 把一根蜡烛放在浮在水面上的一块木板上, 点燃蜡烛后, 用玻璃罩罩住。开始罩子内外水面持平, 随着蜡烛的燃烧, 火焰慢慢变小, 罩里的水面上升, 直到蜡烛熄灭, 水面停止上升。他还发现剩余的气体的密度比空气密度小。(2) 把一只小鼠同样放在浮在水面上的一块木板上, 也用一个玻璃罩罩住, 同样水面上升, 小鼠最后死亡 (见图 1-6)。(3) 如果把小鼠和点燃的蜡烛一起放在里面, 可以看到蜡烛先灭, 小鼠跟着死去; (4) 如把小鼠放在已经燃烧过蜡烛剩余的气体中, 小鼠马上死亡。Mayow 从这些结果得出空气包含一种帮助燃烧和呼吸的气体 (氧气) 和另一种没有这些性质而比较轻的气体^④。



图 1-6 Mayow 的实验

Mayow 的贡献是设计了倒扣在水中的与大气隔离的罩子, 使变化在这个空间进行, 使反应的空气体积保持有限量, 其中含有的氧才能逐渐消耗掉, 而且因为氧的消耗在罩内造成负压, 使水进到罩子里面, 进入的水的体积就等于消耗的氧气的体积。他的贡献不仅是一个技术问题, 他当时已经意识到让反应体系与环境隔离在了解反应上的重要性。关于这方面的问题将在下一章讨论。

① component 和 ingredient 不同。Component 是和化学组成 (chemical composition) 有关系, 指一种化学物质 (不论化合物还是混合物) 含有什么纯物质, 叫组分。Ingredient 是指一种天然物质或人造的产品里面含有什么物质, 如酱油里、果汁中所含有的叫成分。

② 实际上没有绝对的纯, 只能有纯度 (purity)。把一种物质经过提纯也只能达到一定纯度, 比如 99% 或者 99.9%, 即使如此它的里面一定有某些杂质 (impurities)。一切药物都需要经过纯度检验。

③ 注意在国外和境外很多地方仍然用质量百分数、体积百分数和摩尔百分数来表示组成。例如输液用的生理盐水仍然表示为 0.9% NaCl, 而不表示为 0.09 NaCl。国外书籍和论文也多用百分数以及由它演变的如百万分之几 (parts per million, ppm) 表示组成。

④ 参考: 丁绪贤. 化学史通考. 80~81 (商务印书馆); 图 1-6 为 Mayow 论文中的插图。

测定大气的组成的现代方法很多，其中利用某一成分的一个化学反应的表现来测量它的含量叫做化学分析 (chemical analysis)。但是首先要用合适的办法从大气里取出有代表性的一小部分，对它做化学分析，这一部分叫做样本 (sample)^①。例如，测定空气中的二氧化碳 (carbondioxide, CO₂) 的简单方法，是把一定体积的充分干燥的空气样本通过装有干燥氧化钙 (calcium oxide, CaO) 的吸收管，使二氧化碳与 CaO 结合 (发生什么反应?)。吸收二氧化碳后吸收管的重量减去原来的重量，所增加的就是二氧化碳的量。

后来，人们才发现空气里的二氧化碳、稀有气体 (见第 3 章)，以及含量变化很大的水蒸气 (water vapor, 一般称 steam)。科学研究的技术不断进步，分析的灵敏度也越来越高，空气里面的微量和痕迹量 (trace) 成分也逐渐被发现。

大气的组成总有些变化。有的是自然界变化 (闪电、森林大火等) 造成的；但有些也是人类酿成的，如制冷剂——氟利昂 (freon)。如果排除这些影响，在一定高度范围内的大气的组成是基本恒定的，即所谓清洁 (clean) 大气。当然，没有纯 (pure) 的大气。任何混合物都不是纯的。

1.2.1 现代大气的组成

在大气中不停地发生各种化学变化，在变化中有的气体减少，有的增加；某些气体进入大气层，另一些离开大气层。在这种情况下维持每一种基本气体的输入 (input) 和输出 (output) 的相抵 (balance) 非常重要。所谓输入和输出，包括由外进入大气层的和由内离开大气层的，以及在大气层里面因为化学反应消失的和生成的。尽管大气层里变化不断，但其基本组成在很长时期内却可维持基本不变的稳态 (steady state)。现代大气主要含有 78% v/v 的氮气和 21% v/v 的氧气。如果把考察的时间范围放大到几十亿年至今，便可看出一个有趣的现象。那就是在地球刚刚形成时的原始大气的组成以很快的速度改变。但是自从有了生命以后大气的基本组成就基本 (basically)^② 不变了。所以，我们把生命出现以来的大气叫做现代大气。从有大气的化学分析结果报告以来，近一个世纪的大气组成分析结果都和现在的结果基本相同。不过，这是指未受污染的大气。显然，自然界的变化 (如高空的放电、紫外线造成大气中的变化) 和人的活动会在某时某处释放出化学物质，如燃烧石油和煤以及森林火灾释放的二氧化碳，制冷剂氟里昂或稻田和沼泽地放出的甲烷 (沼气)，它们都逐渐在大气中积累，同时消耗大气里的某种成分 [比如我们说的臭氧 (ozone, O₃)]，使得大气组成有所改变。所以，我们所讲的大气基本组成是指未受污染和干扰的 90km 以下“清洁干燥大气”。例如表 1-1 是经过干燥 (为什么?) 的海平面上的清洁空气组成。取海平面上的大气来分析，一方面是这里没有明显的污染，另一方面是下层的大气受涡流的不停的混合，其空气组成和高度没有关系。

表 1-1 表示的大气是洁净干燥的下层大气的组成。

① 在临床诊断中，在药品质量检验中，都要从测定对象中取出有代表性的样本进行分析。如血、尿、脑脊液的化验。样本具有代表性非常重要。

② 在科学叙述中有的地方应该能够确定的尽量不要用“基本上”这个词来掩饰认识的模糊和测量的不准确；但是在另外的情况下，用“基本上”这个词是可以的，甚至是必须的。例如大气的组成、血液中的氧等等只能说基本不变，实际上它们是不停地变化。

表 1-1

空气的组成

宏量成分/摩尔分数*		微量成分/摩尔分数*		痕迹量成分/摩尔分数*	
N ₂	0.7808	Ne	1.82×10 ⁻⁶	SO ₂	<1×10 ⁻⁶
O ₂	0.2095	He	5.24×10 ⁻⁶	O ₃	<1×10 ⁻⁷
Ar	0.00934	CH ₄	2×10 ⁻⁶	NO ₂	<2×10 ⁻⁸
CO ₂	0.00314	Kr	1.14×10 ⁻⁶	I ₂	<1×10 ⁻⁸
		H ₂	5×10 ⁻⁷	NH ₃	<1×10 ⁻⁸
		N ₂ O	5×10 ⁻⁷	CO	<1×10 ⁻⁸
		Xe	8.7×10 ⁻⁸	NO	<1×10 ⁻⁸

从分析大气的方法可以学到研究物质组成的方法。

(1) 分析方法：包括目的不同的两部分，一个是为确定空气里含有什么，叫做定性分析 (qualitative analysis)；一个是为确定各个组分的量，叫定量分析 (quantitative analysis)。

(2) 混合物的分析：空气是个混合物。分析一个化合物和分析一个混合物不同，分析一个纯的化合物，比如纯氧，它的含量理论上应该是 100%。否则，它就含有杂质 (impurity)。其实绝对的纯物质是不存在的。所以在药典上规定每一种药物的含量应该在多少 (例如 95%w/w) 以上，而不能要求 100%。如果分析的对象本来就是像空气这样的混合物，根据需要可以测定每一个组分或者其中一个组分的含量。

(3) 取样：我们看到要分析一个物质，不能把所有的对象 (整个大气层) 拿去做分析。只能取一小部分。这一小部分应该能够代表整个大气。我们管它叫做样本。不过，从上面的叙述可以看出，真正而且准确地代表整个大气层的样本不可能取到，也不存在。

(4) 精度 (precision)：我们还看到测定一个量时都有一个精度。精度越高，测出的成分越多。在精度高的时候，我们会在“纯氧”里面测出含量很少的其它气体。像空气这样的混合物，多的含量占 78% (氮)，少的只有 10⁻⁸ 以下。针对量的多少要用不同的分析方法去测定。

1.2.2 原始大气和大气演化 (evolution of atmosphere)

现在认为地球在宇宙大爆炸后形成；那时地球表面的原始大气 (primitive atmosphere) 是还原性大气，含有氢气、氢化物和二氧化碳等。在绿色植物出现之后光合作用把二氧化碳和水转化成糖，并且释放氧气。从此大气中氧气增多，逐渐变成以氧气和氮气为主的现代大气。氧化性大气的出现在当时造成对厌氧生物灾难，促使需氧生物的发生和发展。迄今为止，氧化性大气对于还原性的生物来说仍然是重要威胁，是许多疾病产生的原因。

大气是地球的一部分。它和地球同时出现在宇宙之中，而且一直变化着。地球、大气和生物都一样，都有他们的幼年、成年和老年。现代大气和地球形成的早期的原始大气组成和性质不同。让我们看一看怎样在地球形成那一瞬间生成了原始大气，这原始大气又是怎样变成现代大气的。

谁也不能取得直接证据来描述地球的起源，包括地球大气的起源。一切有关地球生成和演化的解释都是推测，只能作为一种假说。

现在普遍接受的是地球和宇宙中所有天体都是来自一次过程，这个过程叫做宇宙大爆炸