



SIFA HUAXUE JICHU

DF295.1
1

司法化学基础

SIFA HUAXUE JICHU

主 编 蒋和平



四川大学出版社

责任编辑:林维明
特约审稿:方 梅
责任校对:朱兰双 周 颖
封面设计:冯 洁
责任印制:李 平

图书在版编目(CIP)数据

司法化学基础 / 蒋和平主编. —成都:四川大学出版社, 2004.3

ISBN 7-5614-2777-8

I. 司... II. 蒋... III. 法医学:化学-教材
IV. D919.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 017663 号

书名 司法化学基础

主 编 蒋和平
出 版 四川大学出版社
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)
印 刷 四川五洲彩印有限责任公司
发 行 四川大学出版社
开 本 787mm×1 092mm 1/16
印 张 19
字 数 362 千字
版 次 2004 年 3 月第 1 版
印 次 2004 年 3 月第 1 次印刷
印 数 0 001~3 100 册
定 价 32.00 元

版权所有◆侵权必究

◆读者邮购本书,请与本社发行科
联系。电 话:85408408/85401670/
85408023 邮政编码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请
寄回出版社调换。

◆网址:www.scupress.com.cn

编者的话

《司法化学基础》一书是为刑事技术和司法鉴定提供化学基础知识而编写的。本书着重介绍了化学的基础知识、基本技能以及在司法化学领域的运用，在物质结构、溶液、胶体、化学反应速度、有机物与有机化学反应、化学分析、仪器分析、司法化学涉及的物质等方面进行了较全面的介绍，具有较大的覆盖面。在编写过程中，本书特别注意了化学的系统性、先进性、科学性和实践性，注意了与中学化学知识的衔接以及刑事技术与司法鉴定的关系，注意了理论联系实际，力争做到提高学生分析问题和解决问题的能力，特别是动手能力。

全书共八章，附录十个，图片处理七十六幅。参加本书编写工作的有蒋和平（编写第一章 绪论、第八章 司法化学涉及的化学物质）、王文（编写第六章 化学分析与仪器分析、第七章 有机化学）、周晓英（编写第四章 化学反应速度与化学平衡、第五章 电化学）、夏忠瑜（编写第二章 物质的结构与性质、第三章 溶液、胶体）、胡启芬（编写附录部分）和黄乘凯（图片处理）。全书由蒋和平、王文同志修改与统稿。

由于编者水平有限以及编写时间仓促，书中的错误和不妥之处在所难免，请读者批评指正。

特别值得一提的是，本书承蒙留美回国学者四川大学华西药学院分析测试中心方梅博士后担任特约审稿。方梅博士后不仅通读全稿，指出本书的不足之处，还对本书提出不少建设性意见。在此深表谢意。

编 者

2004 年 3 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 化学与司法化学的关系	(1)
一、化学是研究物质的科学	(1)
二、化学是一门系统的自然科学	(2)
三、司法化学是化学在司法鉴定领域的具体运用	(3)
第二节 学习司法化学基础的方法	(4)
一、理论联系实际	(4)
二、充分重视实验	(4)
第二章 物质的结构和性质	(6)
第一节 原子结构	(6)
一、核外电子的运动状态	(6)
二、原子核外电子排布	(9)
第二节 化学键和分子结构	(11)
一、化学键的类型	(11)
二、分子的性质	(13)
三、晶体结构	(15)
第三节 配位化合物	(16)
一、配位化合物(以下简称配合物)的基本概念	(16)
二、配位化合物的化学键理论	(18)
三、配位化合物在水溶液中的离解稳定性	(19)
第四节 非金属元素及其化合物	(22)

一、卤素	(22)
二、氧、硫及其化合物	(25)
三、氮、磷、砷及其化合物	(28)
四、碳、硅及其化合物	(31)
第五节 过渡元素	(33)
一、过渡元素的通性	(33)
二、过渡元素及其化合物	(35)
第三章 溶液、胶体	(46)
第一节 溶 液	(46)
一、溶液	(46)
二、非电解质稀溶液的依数性 (colligative properties)	(50)
第二节 电解质溶液和电离平衡	(53)
一、强电解质和弱电解质	(53)
二、水的离子积和溶液的 pH 值	(56)
第三节 盐类水解 同离子效应和缓冲溶液	(59)
一、盐类水解	(59)
二、同离子效应和缓冲溶液	(63)
第四节 难溶性电解质的沉淀—溶解平衡	(65)
一、溶度积常数 K_{sp} 与溶度积规则	(66)
二、沉淀的生成	(68)
三、沉淀的溶解	(70)
四、沉淀的转化	(71)
第五节 胶 体	(72)
一、分散系	(72)
二、胶体	(73)
第四章 化学反应速率与化学平衡	(78)
第一节 热化学	(78)
一、化学反应热效应与热化学方程式	(78)
二、盖斯定律	(79)

三、化学反应中的能量守恒·····	(80)
四、标准生成焓与标准焓变·····	(82)
第二节 化学反应的方向和限度 ·····	(87)
一、影响反应的因素·····	(87)
二、反应的自发性的判断·····	(93)
三、反应的标准摩尔吉布斯自由能的计算及应用·····	(95)
第三节 化学反应进行的程度和化学平衡 ·····	(99)
一、化学平衡和平衡常数·····	(99)
二、平衡常数的意义和有关计算 ·····	(101)
三、化学平衡的移动 ·····	(102)
第四节 化学反应速率 ·····	(105)
一、浓度的影响和反应级数 ·····	(106)
二、温度的影响及阿仑尼乌斯公式 ·····	(107)
三、温度与反应速率的关系 ·····	(109)
四、反应的活化能和催化剂 ·····	(110)
第五章 电化学 ·····	(114)
第一节 原电池和电极电势 ·····	(116)
一、原电池 ·····	(116)
二、电极电势 ·····	(117)
三、原电池的电动势与吉布斯自由能的关系 ·····	(119)
四、浓度对电极电势的影响 ·····	(120)
第二节 电极电势的应用 ·····	(125)
一、判断氧化剂和还原剂的相对强弱 ·····	(126)
二、判断氧化还原反应进行的方向 ·····	(128)
三、确定氧化还原反应进行的程度 ·····	(129)
第三节 电 解 ·····	(132)
一、电解池的组成和电极反应 ·····	(132)
二、分解电压与过电势 ·····	(132)
三、电解产物的一般规律 ·····	(134)

第四节 金属的腐蚀与防腐	(135)
一、金属的腐蚀	(135)
二、金属的防腐	(137)
第六章 化学分析和仪器分析	(139)
第一节 常见离子的定性分析和定量分析	(139)
一、常见离子的分析	(139)
二、滴定分析法概述	(143)
三、定量分析的误差和数据处理	(145)
第二节 常见的化学分析方法	(148)
一、酸碱滴定法	(148)
二、络合滴定法	(153)
三、氧化还原滴定法	(157)
四、沉淀滴定法	(160)
五、重量分析法	(161)
六、电位分析法	(163)
七、分析化学中常用的分离和富集方法	(164)
第三节 仪器分析	(165)
一、分光光度法	(166)
二、原子发射光谱法	(168)
三、原子吸收光谱法	(169)
四、红外光谱法	(170)
五、色谱分析法	(172)
六、其他仪器分析法及现代分析仪器的联用技术	(181)
第七章 有机化学	(189)
第一节 烃类化合物	(189)
一、烃类化合物	(189)
二、脂肪烃	(190)
三、芳香烃	(194)
四、卤代烃	(197)

五、重要的烃类化合物	(198)
第二节 含氧有机化合物	(199)
一、醇、酚、醚	(199)
二、醛、酮	(203)
三、有机酸	(205)
四、碳水化合物	(209)
第三节 含氮有机化合物	(213)
一、硝基化合物	(213)
二、胺类	(214)
三、含氮杂环化合物	(217)
四、生物碱	(219)
五、氨基酸和蛋白质	(220)
第四节 高分子化合物	(223)
一、高分子化合物的基本概念	(223)
二、高分子化合物的结构	(224)
三、高分子化合物的性能	(225)
四、重要的高分子化合物	(226)
第八章 司法化学涉及的化学物质	(230)
第一节 司法化学涉及的无机物	(230)
一、盐酸	(230)
二、硝酸	(230)
三、硫酸	(231)
四、氢氧化钠	(232)
五、氯化钡	(233)
六、硫酸钡	(233)
七、硼酸	(233)
八、溴	(233)
九、照相级无水碳酸钾	(234)
十、碳酸氢钠	(234)
十一、无水氯化铝	(234)

十二、六水氯化钙	(235)
十三、无水三氯化铁	(235)
十四、氯化钡	(235)
十五、氯化钾	(236)
十六、氯化锌	(236)
十七、氯酸钾	(237)
十八、高氯酸钾	(237)
十九、高氯酸钠	(237)
二十、次氯酸钠	(238)
二十一、重铬酸钾	(238)
二十二、重铬酸钠	(238)
二十三、氢氟酸	(239)
二十四、氰化钾	(240)
二十五、氰化钠	(240)
二十六、氰化锌	(241)
二十七、亚铁氰化钾	(241)
二十八、亚铁氰化钠	(241)
二十九、铁氰化钾	(242)
三十、铁氰化钠	(242)
三十一、碘	(242)
三十二、碘化铵	(243)
三十三、碘化钾	(243)
三十四、碘化银	(243)
三十五、碘酸钾	(244)
三十六、硫酸锰	(244)
三十七、高锰酸钾	(244)
三十八、硝酸铵	(245)
三十九、亚硝酸钠	(245)
四十、磷酸	(245)
四十一、磷化锌	(246)

四十二、磷酸二氢铝	(246)
四十三、无水	(246)
四十四、活化硅胶	(246)
四十五、蓝胶指示剂 (变色硅胶)	(247)
四十六、柱层层析硅胶	(247)
四十七、薄层层析硅胶	(247)
四十八、硫酸铜	(247)
四十九、硫代硫酸钠	(248)
五十、钼酸	(248)
五十一、钼酸铵	(248)
五十二、过氧化氢	(249)
五十三、氢氧化钾	(249)
五十四、活性氧化铝	(249)
五十五、锌粉	(250)
五十六、铜粉	(250)
第二节 司法化学涉及的有机物	(250)
一、氯仿	(250)
二、四氯化碳	(251)
三、甲醇	(251)
四、乙醇	(251)
五、正丙醇	(252)
六、异丙醇	(252)
七、正丁醇	(252)
八、异丁醇	(253)
九、2-辛醇	(253)
十、乙二醇	(253)
十一、甘油	(253)
十二、甲醚	(254)
十三、乙醚	(254)
十四、甲醛	(255)

十五、乙醛	(255)
十六、丙酮	(255)
十七、2-丁酮	(256)
十八、甲酸	(256)
十九、乙酸	(256)
二十、正丁酸	(256)
二十一、正戊酸	(257)
二十二、庚酸	(257)
二十三、软脂酸	(257)
二十四、硬脂酸	(257)
二十五、乙二酸	(258)
二十六、乙酐	(258)
二十七、醋酸钠	(258)
二十八、醋酸镁	(259)
二十九、草酸钠	(259)
三十、酒石酸钾钠	(259)
三十一、醋酸乙酯	(259)
三十二、甲酰胺	(259)
三十三、二乙胺	(260)
三十四、乙二胺	(260)
三十五、甲氨基甲酰氯	(260)
三十六、乙二胺四乙酸	(260)
三十七、盐酸羟胺	(261)
三十八、氨基磺酸	(261)
三十九、羟基乙腈	(261)
四十、二硫化碳	(262)
四十一、环己酮	(262)
四十二、苯	(262)
四十三、甲苯	(263)
四十四、乙苯	(263)

四十五、二甲苯	(263)
四十六、苯酚	(263)
四十七、苯甲醛	(264)
四十八、苯甲酸	(264)
四十九、水杨酸	(264)
五十、没食子酸	(265)
五十一、 α -萘乙酸	(265)
五十二、硝基苯	(265)
五十三、苦味酸	(266)
五十四、苯胺	(266)
五十五、 α -萘胺	(266)
五十六、二苯胺	(266)
五十七、苯磺酸	(267)
五十八、对甲基苯磺酸	(267)
五十九、吡啶	(267)
六十、吗啉	(268)
元素周期表	(269)

附 录

附录一 我国法定计量单位	(270)
附录二 一些基本物理常数	(274)
附录三 一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯函数和标准摩尔熵 的数据	(275)
附录四 一些弱电解质在水溶液中的解离常数	(278)
附录五 一些难溶物质的溶度积 (25℃)	(279)
附录六 标准电极电势	(280)
附录七 常用基准物质的干燥条件和应用	(281)
附录八 常用缓冲溶液	(282)
附录九 酸碱指示剂	(283)
附录十 部分酸、碱和盐的溶解性表	(284)

第一章 绪 论

第一节 化学与司法化学的关系

一、化学是研究物质的科学

我们知道，宇宙是一个包罗万象的统一整体。宇宙间存在着的万物和现象是形形色色、多种多样的。它们之间不管有多大的区别，有一点是完全相同的，这就是它们归根结底都是物质的，都是客观存在的。比方说，天空中的太阳、月亮、星星，大地上的山岳、湖泊、河流、海洋，我们呼吸的空气、住的房屋、吃的食物、穿的衣服、使用的机器，以及我们的身体，微观世界的“基本粒子”，如电子、中子、光子等都是物质。甚至各种形式的场，如电磁场、引力场等也是物质。因为这些都是在我们的意识以外，不依赖于我们的意识而存在的，都是客观的实实在在的东西。

人们把客观存在的物质划分为实物和场两种。实物的范围比物质的范围要小。它仅包括具有静止质量的物质形态。这里所说的静止质量是物体（实物）在静止时（相对于观察者来说）所具有的质量。至于场就不一定有静止质量，如过去我们在中学学过的构成电磁场的光子就没有静止质量。实物和场都是我们的感官能感觉到的客观实在的东西。它们都具有质量和能量。实物包括化学中具体讨论到的电子等“基本粒子”、单质和化合物等。场则包括电磁场、引力场等，而电磁场又包括无线电波、微波、红外线、可见光、紫外线、X射线、 γ 射线等等。

正确的物质观，对于自然科学的发展具有重要的意义。历史上有不少的自然科学家，正是由于这方面的局限而陷入唯心主义。例如，牛顿最终还是把物质运动的第一推动力归功于上帝；门捷列夫很长时间不承认放射现象的客观存在；奥斯特瓦尔德就否定能是物质的运动，鼓吹能就是一切等等，这些都是很深刻的教训。因此我们一定要用正确的物质观做指导，按照客观物质世界的本来面目，去认识和掌握它们的规律，并能动地利用这些规律去改造客观的物质世界，为人类造福。

自然科学的全部成果表明，整个宇宙从微观世界到宏观世界，从无机界到有机界，从生物界到人类社会“都处于永恒地产生和消失中，处于不断地流动中，处于无休止地运动和变化中”。组成每个物体的分子和原子都处于永远不停地运动中。核外电子、核内的质子和中子也都进行着高速的运动。天体系统的地球也以每秒 30 公

里的速度绕着太阳运动。太阳的中心区温度高达 2000 万开,不停地进行着热核反应,释放出大量能量。全世界每年生产的钢铁,约有 $1/4$ 损失在腐蚀和生锈的变化过程中。每年从太阳辐射出来的大量热能(每平方米厘米 1.1×10^3 千焦)维持植物的光合作用,保证我们必要的粮食,进而为人体的代谢作用提供一定的能量。由此可见,运动和变化,不是物质的偶然状态,而是物质普遍的不可分割的属性。

化学是研究物质化学变化(化学运动形式)的科学。物质的化学运动形式具有它本身的特殊矛盾,这就是分子、原子或离子等的分解和化合这一对矛盾。我们知道物质是由分子、原子或离子组成,在化学反应中,物质分子先分解为原子或离子等,后者同时又化合为新的物质。因此,化学主要是在分子、原子或离子等层次上研究物质(严格说是化学中讨论到的具体实物)组成、结构、性能、相互变化以及变化过程中能量关系的科学。

二、化学是一门系统的自然科学

化学是一门自然科学,有其自己的基本理论和基本方法,有其自己的研究对象和范围。化学是研究物质的组成、结构、性质和变化规律及其变化过程中能量关系的科学,具有系统性和规律性。化学研究的范围极其广泛,内容日趋丰富。其内容主要有:

无机化学是以元素周期律和物质结构理论为基础来研究一切元素及其化合物(除了碳氢化合物及其衍生物外)的学科。当今在无机化学中最活跃的领域有三个方面:其一是无机材料化学,现代科学技术的发展需要研制各种具有特殊性能的材料,例如光电传递材料、磁记录材料、超导材料等;其二是生物无机化学,是在无机化学、有机化学与生物化学的交叉点上发展起来的边缘科学,它研究各种微量元素在生物体内的行为和作用,也研究生物化合物的结构、理化性质与生物活性的相互关系;其三是有机金属化学,在 $-C-C-$ 链中含有一 $C-M$ 键(M 代表金属)的一类化合物,叫有机金属化合物,属于有机化学和无机化学协同研究的范畴,有机金属化合物在催化剂、半导体、药物、能源等方面有重要用途。

有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的学科,也有人认为有机化学就是碳的化学。有机化合物都含有 C 和 H ,有些还含有 O 、 Cl 、 N 、 S 、 P 等非金属元素或 Fe 、 Zn 、 Cu 等金属元素。有机化学是化学研究中最庞大的领域,它与医药、农药、染料、日用化工等方面有密切的关系。

分析化学是研究物质的化学组成和结构的分析方法的学科。分析化学根据不同的需要可以分为成分分析和结构分析、有机分析和无机分析、定性分析和定量分析、化学分析和仪器分析等。一般而言,原子发射光谱、原子吸收光谱比较适用于无机物的分析;红外光谱和质谱等方法比较适用于有机物的分析。而容量分析、光度分析、荧光分析、色谱分析、电化学分析等方法既适用于无机物分析,也适用于有机

物分析。结构分析更多地涉及物理内容,故往往被划归为物理化学的研究范围。食品分析法具有快速、灵敏等特点,但在进行仪器分析之前一般都要用化学方法对样品进行预处理。现代分析化学正向快速、准确、微量、微区、表面、自动化等方向发展。

物理化学是应用物理学的方法研究物质及其变化的学科。物理化学是化学的基础理论部分,它的主要内容包括化学热力学、化学动力学和结构化学三个方面。化学热力学研究化学进行的方向和限度;化学动力学研究化学反应的速度和机理;结构化学研究物质结构、化学键本质和电子的运动状态。

随着学科的发展和深入研究的需要,化学逐渐形成若干分支,但在探索具体课题时这些分支学科又相互联系、相互渗透。同时化学在发展过程中还与其他学科交叉结合而产生许多门类的边缘学科,例如生物化学、地球化学、农业化学、环境化学和司法化学等。我们看到,随着化学各分支学科与边缘学科的建立,化学研究的领域愈来愈专门,分工愈来愈细。但是,研究和解决某一问题却需要综合性的知识和全面的技术。化学正以从宏观到微观、从静态到动态、从定性到定量、从内部到表面、从描述到理论的趋势向前发展。

三、司法化学是化学在司法鉴定领域的具体运用

司法化学,顾名思义,就是运用化学的基本理论和基本方法对司法鉴定工作提供科学依据。化学系统的理论和体系给司法工作提供了坚实的基础。

化学是研究物质的科学,而世界上所有的物质都可以或者可能成为与犯罪有关的物证,如何将物质变成有用的物证,成为法庭上的有用证据,就需要对物质进行研究、分析、处理、对比,让其客观性质充分显现出来,而这正是化学研究的内容,可以说司法化学就是化学的基本理论和基本方法在司法鉴定领域的具体运用。

司法鉴定中刑事科学技术鉴定是主要内容。刑事科学技术是用自然科学和社会科学的知识,进行发现、提取、检验和分析与犯罪有关的痕迹和物证,为侦察破案提供线索和证据。根据各种物证及其检验方法的不同,它又可划分为痕迹检验、法医检验、理化检验、文件检验和公共安全图像等学科。刑事技术的研究范围十分广泛,工作对象非常复杂,但从自然科学角度来看,刑事科学技术可概括为三个方面的内容:一是研究与犯罪有关的痕迹的形貌或形态,其中包括手印、牙痕、工具痕迹、枪弹痕迹、车辆痕迹、字迹、戳迹的检验和各种图像处理;二是研究与犯罪有关物证的化学组成,其中包括毒物、毒品、文书物质材料、爆炸物、高聚物、灰尘泥土、硅酸盐制品、金属粉末等的分析和人体气味的识别;三是研究与犯罪有关的痕迹和物证的生理和病理特征。

研究痕迹和物证的化学组成、生理特征、形态或形貌,必须以化学等科学为基础。例如,鉴定各种检材所用的基本物质之一是化学试剂,欲做到正确使用它们,

则应对化学试剂的组成和性质有所了解；鉴定各种检材的方法的基本原理是依据物质的性质和化学变化特点建立起来的，要想掌握方法的原理，就需认识化学变化的规律；鉴定各种检材的方法的基本操作大多数要应用理化分析的技术和技巧，为提高从事科研和办案的过硬本领，必须学会化学操作方法。现以事实叙述化学在刑事科学技术领域中的应用：物证的化学组成检验就是对物质进行定性或定量分析，其本身就是化学领域中分析化学的内容；黑白照相的显影是光化学反应过程，定影原理则是配位化学的问题；在显现手印时可选用化学试剂（如茚三酮、8-羟基喹啉）与潜指纹中的汗液、血液或油脂中的物质起化学反应，生成一种肉眼可见的有色物或发光物，从而达到显现效果；在污损文件检验中，字迹的消退和显现都是利用化学反应进行的。

第二节 学习司法化学基础的方法

一、理论联系实际

化学是一门系统的自然科学，是前人不断从实践到理论，再从理论到实践的总结。每项理论、原理和方法都是经过论证的，是真理。我们在学习过程中，要掌握这些理论，掌握这些方法。在具体学习过程中，要注意问题是怎样提出来的，解决问题靠什么办法，借助哪些实验和理论，现在的问题已解决到什么程度，与司法鉴定工作有什么联系性等等。理论联系实际是我们掌握抽象的理论和知识的法宝。

二、充分重视实验

化学是一门以实验为基础的科学。化学实验是人们认识物质的化学性质，提示化学变化规律和检验化学理论的基本方法。不论是从事化学科学研究，还是进行化学工业生产都离不开实验。因此学习化学知识时，在学好基础理论和知识的同时，还要重视化学实验，努力掌握实验的基本技能，培养从事化学实验的素养。

司法鉴定就是建立在实验基础上，尽可能去证明可疑物质与犯罪嫌疑人无关，当反复实验证明不能排除时，即可成为犯罪证据之一。因此必须通过不断的实验，将化学的基本知识、基本理论、基本技能掌握在脑子里，在具体的司法鉴定中，才能够科学地进行同属认定和同一认定。因此，学习司法化学基础知识就要重视实验，要细心地操作，仔细地观察，深入地思考，为今后的检验提供坚实的基础。

思考与习题：

1. 试述化学与司法化学的关系。
2. 为什么说化学是司法化学的基础？
3. 化学在司法鉴定中的作用。