

借

高等医药院校教材

(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

基础化学

第二版

丁绪亮 主编

人民卫生出版社

高等医药院校教材

(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

基础化学

第二版

丁绪亮 主编

基础化学编审小组

- 组 长 徐景达 (白求恩医科大学教授)
副组长 丁绪亮 (南京医学院副教授)
杨 晟 (武汉医学院教授)
杨秀岑 (四川医学院副教授)
严燊和 (重庆医学院副教授)
范垂昌 (中国医科大学副教授)
刘次伯 (西安医学院副教授)

人民卫生出版社

基础化学

丁绪亮 主编

人民卫生出版社出版
(北京市崇文区天坛西里10号)

兰州新华印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 24 $\frac{3}{4}$ 印张 5插页 565千字
1978年7月第1版 1984年6月第2版第6次印刷
印数：339,401—395,500

统一书号：14048·3623 定价：2.35元

前 言

本书是作为1978年10月吉林医科大学主编的《医用基础化学》上册的修订第二版出版的。它是根据卫生部1981年10月在武汉召开的全国高等医学院校医学专业教材编审委员会成立会议的精神和1982年修订的医用化学教学大纲的要求,在汲取了《医用基础化学》上册出版以来广大师生和读者的意见和建议的基础上,对原书作了较大的补充和修改而重新编写的,因而改名为《基础化学》。同时将《医用基础化学》下册的修订第二版改名《有机化学》,由徐景达主编出版。

改编时所考虑的依据是:

① 注意与1980年全国全日制十年制中学化学教学大纲和教材相衔接,避免一些不必要的重复。

② 当前基础化学内容在不断更新,为适应高等学校化学教学形势的发展,适当地增加和充实了一部分内容。

③ 鉴于近年来分子生物学体系的发展,化学正不断地向生物学和医学渗透。因此根据医学学科发展的需要,调整和补充了一部分内容。

改编后,全书仍分十二章。取消了原书的绪论。增加了胶体化学概论,列为第十章,主要介绍表面化学、溶胶和高分子溶液的物理化学以及粗分散系物理化学三部分的基本内容,并把原书列在下册的乳浊液、董南平衡等内容并在一起。将原书第三章化学反应和化学平衡中的化学平衡部分,连同增加的有关化学热力学的基本知识合在一起,取名化学热力学基础与化学平衡,列为第三章。在化学反应速度中增加反应级数的内容,列为第四章。将原书第四章溶液和第五章溶液的依数性合并为第五章,定名溶液。将原书第六章电解质溶液和第七章水的电离与水解合并,改名为电解质溶液与离子平衡,列为第六章,重点介绍酸碱质子学说并把它贯串应用于离子平衡及第七章缓冲溶液中。在第一章原子结构、第二章分子结构和第九章配位化合物中,分别充实和加深了部分现代物质结构理论的基本要点。在第七章缓冲溶液和第八章氧化还原和电极电位中增加了实际应用方面的知识。将原书第十一章改名滴定分析法,第十二章名称未变,各适当增加了有关误差方面的内容。全书中都充实了一些定量计算以增强量的概念。

为了不同年制、不同专业、不同地区院校使用时取舍的方便,把某些加深加宽的内容,用小号字排印。

本书初稿写成后,曾将部分章节分寄部分兄弟院校征求意见并在少数学校中试用。不少院校对本书的改编提供了许多富有建设性的宝贵意见和大力支持与鼓励,在此一并谨致谢意。

本书主编为丁绪亮(南京医学院),参加编写的还有杨晟(武汉医学院)、居秉菁(重庆医学院)、杨秀岑(四川医学院)和范垂昌(中国医科大学)。全书插图由郑宇(白求恩医科大学)和丁小萍(南京医学院)绘制。

限于编者的水平,书中不妥和错误之处,敬希批评指正。

编 者

1983年7月

目 录

第一章 原子结构	1
第一节 氢原子结构	1
一、氢原子光谱	1
二、玻尔氢原子理论	2
三、实物粒子的波粒二象性	5
四、氢原子的原子轨道和电子云	6
(一)波函数和原子轨道	6
(二)原子轨道与量子数	7
(三)原子轨道的图形表示	9
(四)几率密度和电子云的图形表示	11
第二节 多电子原子结构和周期系	14
一、原子核外电子的排布	14
(一)多电子原子的能级	14
1. 屏蔽效应与钻穿效应	14
2. 多电子原子的能级图——能级交错	16
(二)核外电子的排布规则	17
1. 自旋量子数与泡利不相容原理	17
2. 能量最低原理	18
3. 洪特规则	18
二、原子核外电子的排布和周期系	18
(一)周期	18
(二)族	20
(三)元素在周期表中的分区	20
第三节 元素性质的周期性和原子结构的关系	20
一、原子半径	21
二、电离能	22
三、电子亲合能	22
四、电负性	23
五、氧化数	24
习题	25
第二章 分子结构	27
第一节 离子键和离子型化合物	27
一、离子键	27
二、离子的特性	28
(一)离子的电荷	28
(二)离子的电子构型	28
(三)离子半径	29

三、离子晶体	29
四、晶格能	31
第二节 共价键和共价化合物	31
一、现代价键理论	32
(一)现代价键理论的基本要点	32
(二)共价键的特征	33
(三)共价键的类型	33
二、键参数	34
(一)键能	34
(二)键长	36
(三)键角	36
三、杂化轨道理论	37
四、价电子对互斥理论	40
五、分子轨道理论	43
六、配位键	47
七、键的极性及分子的极性	48
八、非金属单质和原子型晶体	50
第三节 金属键和金属晶体	50
一、金属键	50
二、金属晶体	52
第四节 分子间作用力和氢键	52
一、分子间作用力	52
(一)取向力	52
(二)诱导力	52
(三)色散力	53
二、离子的极化	54
三、氢键	55
习题	57
第三章 化学热力学基础与化学平衡	59
第一节 化学反应的热效应	59
一、热力学第一定律	59
(一)热力学中的一些常用术语	59
(二)功和热	60
(三)内能	61
(四)热力学第一定律	62
二、化学反应的热效应	62
(一)恒容反应热与恒压反应热	62
(二)盖斯定律	63
(三)热化学方程式	65
(四)几种热效应	66
第二节 化学反应的方向和限度	70
一、自发过程的方向和不可逆性——热力学第二定律	70

二、不可逆过程的判断——可逆过程和最大功	71
三、不可逆过程的量度——熵	73
(一)熵的概念	73
(二)熵变与反应的方向和限度	74
(三)熵变的计算	74
四、自由能——恒温恒压下化学反应方向和限度的判断	75
(一)自由能的定义和意义	76
(二)自由能与化学反应的方向和限度	77
(三)自由能的计算	77
(四)反应的焓变与熵变对自由能变化的影响	79
第三节 化学平衡	80
一、平衡常数	80
(一)化学平衡和平衡常数	80
(二)平衡常数的表示法—— K_c 和 K_p	81
(三)有关平衡常数的计算	83
二、化学反应等温方程式	85
(一)化学反应等温方程式	85
(二)标准自由能的变化与平衡常数	86
三、化学平衡的移动	87
(一)浓度对化学平衡的影响	87
(二)压力对化学平衡的影响	88
(三)温度对化学平衡的影响	89
(四)吕·查德里原理	90
习题	91
第四章 化学反应速度	93
第一节 化学反应速度的概念及其表示法	93
一、平均反应速度和瞬时反应速度	93
二、均匀系反应和非均匀系反应	95
第二节 有效碰撞理论和活化能	95
一、有效碰撞理论的要点	95
二、活化能与活化分子	96
第三节 浓度对化学反应速度的影响	98
一、质量作用定律	99
二、基元反应和反应分子数	100
三、反应级数	102
(一)一级反应	103
(二)二级反应	105
第四节 温度对反应速度的影响	106
一、化学反应的温度系数	106
二、阿累尼乌斯方程式	107
第五节 催化剂对反应速度的影响	109
一、催化剂和催化作用的意义	109

二、催化作用理论	110
(一)均相催化理论——中间产物学说	111
(二)非均相催化理论——活化中心学说	113
三、生物催化剂——酶	114
习题	115
第五章 溶液	117
第一节 溶液的一般概念	117
一、分散系	117
二、溶解过程	118
第二节 溶解度	118
一、溶解度与溶质、溶剂本性的关系	119
(一)分子结构的相似程度	119
(二)分子极性的强弱	119
(三)离子电荷的多少与离子半径的大小	119
(四)氢键的形成	119
二、固体在液体中的溶解度	120
三、气体在液体中的溶解度	121
(一)温度的影响	121
(二)压力的影响	121
(三)溶液中其它溶质的影响	123
四、液体在液体中的溶解和分配定律	124
第三节 溶液的浓度	125
一、溶液的浓度表示法	126
(一)比例浓度	126
(二)百分浓度	126
(三)摩尔浓度与克式量浓度	127
(四)当量浓度与毫当量浓度	128
二、溶液浓度的计算	129
(一)溶液的配制	129
(二)溶液的稀释	130
(三)溶液的混合	130
(四)溶液浓度的换算	130
第四节 稀溶液的依数性	131
一、溶液的蒸气压——拉乌尔定律	131
二、溶液的凝固点	133
三、溶液的沸点	136
四、溶液的渗透压	137
(一)渗透现象和渗透压	137
(二)溶液的渗透压与浓度和温度的关系	138
(三)渗透压在医学上的意义	140
习题	143
第六章 电解质溶液与离子平衡	144

第一节 电解质溶液	144
一、基本事实与“电解质”的含义	144
二、电解质的分类	145
三、电解质溶液理论	147
(一) 离子的水化	147
(二) 离子互吸理论	148
(三) 电解质活度和离子活度	148
(四) 弱电解质的电离	150
第二节 酸、碱、盐	151
一、酸碱概念的简单回顾和进展	152
二、酸碱的质子理论要点	153
(一) 质子理论的酸碱是对立统一体	153
(二) 实现酸碱反应必须有两个共轭酸碱对	153
(三) 酸碱性的强弱关系	154
三、质子论的酸碱和水—离子论的酸碱概念的比较	155
(一) 从酸碱产生的对象进行比较	155
(二) 从酸碱的相对性质进行比较	155
(三) 从水解盐的酸碱反应进行比较	156
四、溶剂在酸碱化学中的任务	156
(一) 溶剂的酸碱强度和它的介电常数	156
(二) 溶剂的分类	157
1. 质子性溶剂	157
2. 非质子性溶剂	157
3. 混合溶剂	157
(三) 拉平效应和区分效应	157
第三节 在水溶液中质子转移平衡及有关计算	159
一、水的离子积及 pH	159
(一) 水的质子自递反应和离子积 (K_w)	159
(二) 水溶液中的氢离子浓度和 pH 值	159
二、简单物系中质子转移平衡	161
(一) 单质子酸溶液	161
(二) 单质子接受体弱碱溶液	166
(三) 弱酸盐 (即弱酸的共轭碱) 溶液	168
(四) 弱碱盐 (即弱碱的共轭酸) 溶液	169
三、几种复杂物系中的质子转移平衡	170
(一) 多质子酸溶液	170
(二) 多质子酸的中间盐类溶液	173
(三) 聚胺和氨基酸物系溶液	174
第四节 溶度积原理	176
一、溶解度与溶度积	176
二、影响沉淀溶解度的因素	178
(一) 同离子效应	178

(二) 无关电解质所产生的效应	179
三、沉淀的生成与溶解	180
(一) 沉淀的生成	180
(二) 分级沉淀	181
(三) 沉淀的溶解	181
1. 生成难离解物质使沉淀溶解	181
2. 把离子氧化还原成另一类物质使沉淀溶解	185
3. 生成络离子使沉淀溶解	185
习题	185
第七章 缓冲溶液	187
第一节 缓冲物质和缓冲作用	187
第二节 缓冲溶液的pH值——亨德森-哈塞尔巴赫方程式	188
第三节 缓冲容量	192
一、缓冲作用的能力	192
二、缓冲容量	193
三、缓冲容量与pH的关系	196
第四节 有关缓冲效应的一些影响因素	197
一、稀释效应	197
二、盐效应	198
三、pH与温度的关系	199
第五节 缓冲体系	200
一、校正pH用的基准溶液	200
二、广泛pH的缓冲混合物	200
三、适应生理学要求的缓冲溶液(pH 6~9)	203
四、缓冲溶液的配制和保存	205
第六节 缓冲作用在医学上的重要意义	206
习题	207
第八章 氧化还原与电极电位	208
第一节 氧化还原	208
一、氧化还原的定义	208
二、氧化还原的实质	209
三、氧还半反应式	210
四、配平氧还反应式的离子电子法	211
第二节 原电池	212
一、原电池与氧化还原反应	212
二、原电池的电动势	213
三、液接电位、盐桥	213
四、电池电动势与电极电位的关系	213
第三节 电极电位与标准电极电位	214
一、标准氢电极	214
二、电极电位的定义	214

三、关于电极电位的能斯特方程式	215
四、电极分类与常见的几种电极	216
(一)气体电极	216
(二)金属——金属离子电极	216
(三)金属——难溶盐——阴离子电极	216
(四)氧化还原电极	217
(五)标准电极电位表	218
第四节 有关电极电位的计算及其应用	219
一、从标准电极电位计算电极电位	219
二、从电极电位计算电池电动势	219
三、从电池电动势的正、负判断氧化还原反应方向	222
四、从电极电位或电池电动势的计算,推测氧化还原反应的限度	223
第五节 电池电动势与氧化还原反应的自由能	225
一、自由能与电功	225
二、可逆电池	226
三、关于可逆电池的能斯特方程式	226
四、判断氧化还原反应方向、限度的两种依据的一致性	227
五、氧化反应的平衡常数与相应的电池电动势的关系	227
第六节 电池电动势测定法	230
一、电池电动势与电池两极间电位差的关系	230
二、测定电池电动势的补偿法	230
第七节 电池电动势测定法在分析测定方面的应用	231
一、pH 值测定法	232
(一)以氢电极为指示电极测定 pH 值	232
(二)以醌氢醌电极为指示电极测定 pH 值	232
(三)以玻璃电极为指示电极测定 pH 值	232
二、电位滴定法	234
第八节 离子选择性电极	235
习题	236
第九章 配位化合物	239
第一节 配位化合物的基本概念	239
一、配位化合物的定义	239
二、配位化合物的组成与命名	240
三、配位化合物的几何异构现象	242
第二节 配位化合物的化学键理论	243
一、配位键理论	244
二、晶体场理论	247
(一)形成体离子 d 轨道能级的分裂	247
(二)分裂能	248
(三)晶体场稳定化能	249
(四)晶体场理论的应用	251
1. 配位离子的颜色	251

2. 过渡金属络离子的稳定性随 d 电子增加而变化的规律	252
三、配位场理论	252
第三节 络合平衡	253
一、络离子的形成与解离	253
二、络合平衡的移动	255
(一) 溶液 pH 值的影响	255
(二) 沉淀平衡的影响	255
(三) 与氧化还原平衡的关系	256
三、稳定常数的应用	256
第四节 螯合物	259
习题	260
第十章 胶体化学概论	262
第一节 概述	262
第二节 表面现象与胶体	264
一、表面能	264
二、物体的比表面与总表面能	266
三、物体表面吸附	267
(一) 固体表面上的吸附	267
1. 物理吸附	267
2. 化学吸附	268
(二) 胶粒的形成与吸附	268
(三) 液体表面吸附	268
四、表面活性物质的一些应用	270
(一) 乳浊液的形成与乳化作用	271
(二) 生物细胞膜	271
第三节 胶体体系粒子的动力性质和溶液的粘度	273
一、扩散作用	273
二、沉降	274
(一) 沉降速度法	274
(二) 沉降平衡法	277
三、粘度	277
第四节 胶体体系的光学性质	279
一、溶胶的丁道尔现象	279
二、大分子溶液的光散射	280
第五节 胶体体系的电性质	280
一、动电现象	281
二、扩散双电层理论	282
三、胶团结构	284
四、大分子蛋白质溶液的电性质	285
(一) 等电点	286
(二) 蛋白质的盐析作用	286
(三) 蛋白质的电泳	287

1. 电泳的基本原理	287
2. 带电泳技术	287
(1) 纸上电泳装置	287
(2) 凝胶电泳技术	288
第六节 渗透压和董南平衡	290
一、高分子溶液渗透压的表现	290
二、渗透压表达式	291
三、董南平衡	291
四、膜电位	293
第七节 凝胶	293
习题	294
第十一章 滴定分析法	296
第一节 滴定分析法概述	296
一、滴定分析法的特点和主要方法	296
二、滴定分析的操作程序	297
(一) 标准溶液的配制	297
(二) 标准溶液浓度的标定	298
(三) 被测物质含量的测定	298
三、滴定分析的有关计算	299
四、分析结果的准确度和精密度	299
(一) 误差和偏差	300
(二) 产生误差的原因	301
1. 系统误差	301
(1) 方法误差	301
(2) 仪器和试剂误差	302
(3) 操作误差	302
2. 偶然误差	302
(三) 有效数字和计算规则	303
第二节 酸碱滴定法	304
一、酸碱指示剂的作用原理	304
二、滴定曲线及指示剂的选择	306
(一) 强酸和强碱间的滴定	306
(二) 强碱滴定弱酸	309
(三) 强酸滴定弱碱	311
(四) 多元酸和混合酸的滴定	312
(五) 水解盐的滴定	312
三、酸碱标准溶液的配制和标定	314
四、酸碱滴定法的应用实例	315
(一) 食醋中总酸度的测定	315
(二) 小苏打片中碳酸氢钠含量的测定	315
(三) 碳酸钠和碳酸氢钠混合物的含量测定	315
第三节 氧化还原滴定法	316

一、氧化还原滴定法的基本知识	316
二、高锰酸钾法	318
(一)基本原理	318
(二)高锰酸钾标准溶液的配制和标定	318
(三)高锰酸钾法的应用示例	319
1. 市售双氧水中 H_2O_2 含量的测定	319
2. 钙盐的含量测定	320
三、碘量法	320
(一)基本原理	320
(二)标准溶液的配制和标定	321
(三)碘量法的应用示例	323
1. 维生素 C 的含量测定	323
2. 漂白粉中有效氯的含量测定	323
第四节 络合滴定法	324
一、乙二胺四乙酸的离解平衡	324
二、EDTA 和金属离子络合的特点	325
三、EDTA 络合物的稳定性	326
(一)酸度对 EDTA 络合物稳定性的影响	327
(二)其它络合剂对 EDTA 络合物稳定性的影响	330
四、EDTA 滴定曲线	332
五、金属离子指示剂	332
六、提高络合滴定选择性的方法	335
(一)控制溶液的酸度	336
(二)加入适当的掩蔽剂	336
七、EDTA 标准溶液的配制和标定	336
八、EDTA 滴定法的应用示例	337
(一)直接滴定法	337
(二)回滴法	337
(三)置换滴定法	337
(四)碱滴定法	337
习题	338
第十二章 比色分析法	340
第一节 比色分析法的基本原理	340
一、光的性质和物质的颜色	340
二、光的吸收定律——朗伯——比尔定律	341
三、单色光的选择	342
第二节 比色分析的方法和仪器	342
一、目视比色法	342
二、光电比色法	343
三、分光光度法	346
第三节 显色反应及其影响因素	347
一、显色反应和显色剂	347

二、影响显色反应的因素·····	348
(一)显色剂的用量·····	348
(二)溶液的 pH 值·····	349
(三)显色温度·····	349
(四)显色时间·····	349
第四节 比色分析的误差·····	349
一、溶液不遵守朗伯—比尔定律所引起的误差·····	349
(一)由于入射光不是单色光所引起的偏离·····	349
(二)由于溶液中的化学反应所引起的偏离·····	349
(三)由于介质不均匀性所引起的偏离·····	350
二、光度测量误差·····	350
三、仪器误差·····	351
四、主观误差·····	351
第五节 比色分析的应用示例·····	351
一、铁的测定·····	351
(一)硫代氰酸盐法·····	351
(二)磺基水杨酸法·····	352
(三)邻菲罗啉法·····	353
二、血糖的测定·····	353
习题·····	354
附录一 国际单位制 (SI) 及一些常用的物理常数·····	356
1. SI 的基本单位·····	356
2. 国际单位制 (SI) 词冠·····	356
3. 常用的物理常数·····	356
4. 单位换算·····	357
附录二 一些物质的基本热力学数据·····	357
1. 一些物质的标准生成焓、标准生成自由能和标准熵的数据·····	357
2. 一些有机化合物的标准燃烧热·····	358
附录三 溶液的比重和百分浓度·····	359
1. 强酸的比重和百分浓度 (20°C)·····	359
2. 常用碱溶液的比重和百分浓度 (20°C)·····	360
3. 酒精溶液的比重和百分浓度 (20°C)·····	360
附录四 平衡常数·····	361
1. 水的离子积常数·····	361
2. 弱电解质在水中的电离常数·····	362
3. 难溶化合物的溶度积 (K_{sp})·····	363
4. 金属络合物的稳定常数表·····	364
附录五 标准电极电位表 (25°C)·····	366
附录六 原子核外电子分层、分组排布表·····	368
附录七 国际原子量表 (1979)·····	371
附录八 常用分子量表·····	373

第一章 原子结构

我们已经知道，原子是由一个带正电荷的原子核和绕核做高速运动的带负电荷的电子所组成。对化学反应来说，在通常情况下，原子核并不发生变化，只是核外电子的运动状态和排布发生了变化。因此，本章将着重介绍核外电子的运动状态及其排布规律，为以后学习分子结构、配位化合物等各章打下必要的基础。由于氢原子的结构最简单，核外只有一个电子，在研究氢原子结构时，还能得到原子能级、原子轨道、波函数、电子云等重要概念。所以我们首先学习氢原子结构。

第一节 氢原子结构

一、氢原子光谱

人们对核外电子的排布和运动状态的认识是从氢原子光谱的实验工作开始的。如果将一灼热的金属块发出的白光通过三棱镜，便得到红、橙、黄、绿、青、蓝、紫的连续光谱。因为白光是由波长不同的各种光线所组成，通过棱镜后以不同的角度折射而形成一条连续的色带，这就是连续光谱。如果将灼热的气体或蒸气发射出来的光通过三棱镜，只能得到若干条不连续的有颜色的明亮线条，这样的光谱叫做线状光谱，其线条叫做谱线。不同种类的原子所发射的线状光谱是不相同的，而相同种类的原子所发射的线状光谱都是一样的，说明线状光谱与原子结构有密切的关系，因此，线状光谱又叫做原子光谱。

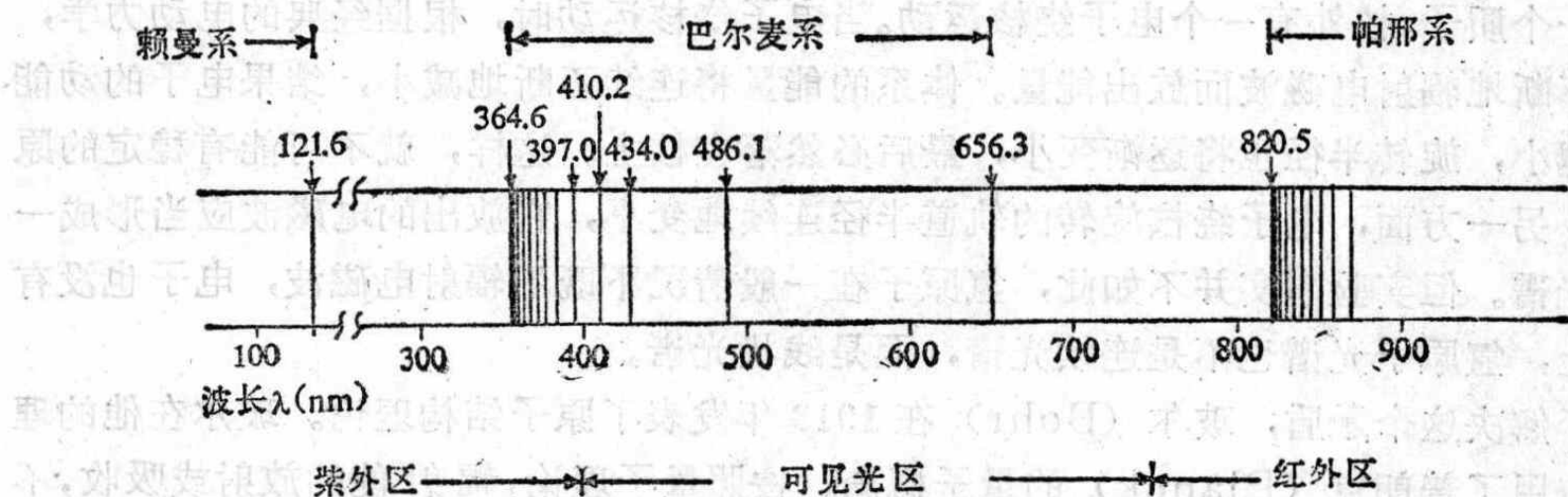


图 1-1 氢原子的可见光谱

氢原子光谱是所有原子光谱中最简单的一个。仔细观察，可看到氢原子的可见光谱中存在着有规则的一系列谱线（图 1-1），其中波长较大的前五条谱线比较明显。表 1-1 列出了前五条谱线的波长。

表 1-1 氢原子可见光谱的谱线波长

谱线	1	2	3	4	5
波长 (nm)	656.3	486.1	434.0	410.2	397.0