

# 酸碱失衡与水电解质紊乱 诊断治疗学

Diagnostics & Therapeutics of Acid-Base and Water,  
Electrolyte Disorders

朴镇恩 编著



科学出版社

# 酸碱失衡与水电解质紊乱诊断治疗学

Diagnostics & Therapeutics of Acid-Base and Water,  
Electrolyte Disorders

朴镇恩 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书共 29 章,深层次地探讨了酸碱失衡与水电解质紊乱的基础理论、病理生理改变及临床诊断与治疗,归纳了常见急危重症酸碱失衡与水电解质紊乱的临床诊断和治疗要点。全书内容新颖,反映了近年来酸碱平衡与水电解质代谢的研究进展及临床实践水平。多数章节还提示快速诊断与治疗要点,并加入典型插图,便于阅读和理解。

本书既适合各级医院临床科室如急诊科、重症监护科及其他各科的临床医师使用,也可作为医学院校教师、本科生、研究生教学与学习参考用书,以及作为临床专科医学继续教育和急诊科、重症监护病房专业培训的高级专修教材。

### 图书在版编目(CIP)数据

酸碱失衡与水电解质紊乱诊断治疗学 / 朴镇恩编著. —北京:科学出版社, 2017.5

ISBN 978-7-03-052611-3

I. 酸… II. 朴… III. ①酸碱代谢紊乱—诊疗 ②水—电解质代谢紊乱—诊疗 IV. ①R589.6 ②R589.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第086920号

责任编辑:马晓伟 杨小玲 / 责任校对:张小霞

责任印制:肖 兴 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017年5月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2017年5月第 一 次印刷 印张:52 3/4

字数:1 270 000

定价:198.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 前 言

近年来，酸碱平衡与水电解质及血液气体的基础理论和临床研究进展很快，也是医学研究的热点之一。在临床各科多种重病，特别是危重和急症患者常出现各种酸碱失衡与水电解质紊乱及血液气体异常，需要及时、正确的诊断和采取有效的治疗措施。因此，急症医学与重症监护病房医护人员，以及临床各科医师均应熟练掌握酸碱平衡、失衡及水电解质紊乱方面的基础理论和临床诊治知识。

本书主要对酸碱平衡与失衡及水电解质领域的临床生理、生物化学等基础理论、病理生理及临床诊断和治疗做重点阐述，全书内容新颖，并努力反映近年来酸碱与水电解质平衡方面的研究水平和临床医学水平。

本书的主要特点是结合新进展重点阐明酸碱失衡和水电解质紊乱的基础理论、新概念及研究成果，对相关常见危重疾病的酸碱失衡与水电解质紊乱的临床诊断和治疗要点进行有条理的归纳，内容贴近临床，突出实用性。全书共 29 章，内容包括酸碱平衡与水电解质的相关基础理论、酸碱失衡的临床病理生理基础和单纯性与混合性酸碱失衡的诊断方法，常见危重疾病的酸碱失衡特点及其治疗原则等。书中关于血液气体酸碱电解质参数和血流动力学等的单位大部分仍为习用单位。多数章节还提示诊断与治疗要点，并加入很有意义的插图，便于阅读和理解。

本书不仅可为各级医院临床各科、检验科及重症监护室医师提高危重患者的抢救水平提供极其有效的专业知识和理论依据，而且可作为医学院校基础和临床医学教师，硕士、博士研究生，本科生等颇具指导意义的教学与学习参考书和选读教材，并且也可作为临床专科医学继续教育和急诊科、重症监护病室(房)专业培训的高级专修教材。

本书编写过程中，朴京哲负责打印、绘图等多方面的工作，在此一并表示衷心的感谢。由于编者水平有限，书中不妥之处，祈请广大读者批评指正。

朴镇恩

2016 年 10 月于美国

# 目 录

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 第一章 酸碱平衡的生理学与生物化学基础            | 1   |
| 第一节 酸碱的化学概念                    | 1   |
| 第二节 酸碱平衡常用公式与有关定律              | 10  |
| 第三节 体液酸碱物质的来源                  | 23  |
| 第四节 血液气体及其对酸碱平衡及机体的重要影响和相关气体定律 | 25  |
| 第五节 影响动脉血氧分压和动脉血二氧化碳分压的主要因素    | 29  |
| 第二章 酸碱平衡的调节                    | 63  |
| 第一节 血液的化学缓冲系统                  | 63  |
| 第二节 细胞对酸碱平衡的调节                 | 71  |
| 第三节 肺的酸碱平衡调节                   | 74  |
| 第四节 肾的酸碱平衡调节                   | 80  |
| 第五节 肝和骨对酸碱平衡的调节                | 93  |
| 第六节 酸碱失衡的代偿调节                  | 94  |
| 第三章 动脉血气与酸碱平衡的常用指标及临床意义        | 99  |
| 第一节 酸碱代谢指标                     | 100 |
| 第二节 动脉血二氧化碳分压                  | 122 |
| 第三节 血氧指标                       | 123 |
| 第四章 酸碱失衡类型                     | 155 |
| 第一节 单纯性酸碱失衡的基本类型与特点            | 155 |
| 第二节 混合性酸碱失衡的基本类型与特点            | 158 |
| 第五章 呼吸性酸中毒                     | 166 |
| 第一节 病因                         | 166 |
| 第二节 病理生理                       | 167 |
| 第三节 对机体各系统的影响                  | 175 |
| 第四节 临床表现                       | 178 |
| 第五节 动脉血气及酸碱与电解质改变的特点           | 179 |
| 第六节 诊断要点                       | 181 |
| 第七节 治疗                         | 183 |
| 第六章 呼吸性碱中毒                     | 191 |
| 第一节 病因                         | 191 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| 第二节 病理生理                        | 192 |
| 第三节 对机体各系统的影响                   | 197 |
| 第四节 动脉血气及酸碱与电解质改变的特点            | 198 |
| 第五节 诊断要点                        | 200 |
| 第六节 治疗                          | 201 |
| 第七章 代谢性酸中毒                      | 204 |
| 第一节 病因与发病机制                     | 204 |
| 第二节 病理生理                        | 213 |
| 第三节 对机体各系统的影响                   | 218 |
| 第四节 临床表现、动脉血气及酸碱与电解质改变的特点       | 220 |
| 第五节 诊断要点                        | 223 |
| 第六节 治疗                          | 227 |
| 第八章 代谢性碱中毒                      | 238 |
| 第一节 病因与发病机制                     | 239 |
| 第二节 病理生理                        | 244 |
| 第三节 对机体各系统的影响                   | 251 |
| 第四节 临床表现、动脉血气及酸碱与电解质改变的特点       | 252 |
| 第五节 诊断要点                        | 255 |
| 第六节 治疗                          | 257 |
| 第九章 混合性酸碱失衡                     | 265 |
| 第一节 混合性酸碱失衡的类型                  | 265 |
| 第二节 呼吸性酸中毒合并代谢性酸中毒              | 266 |
| 第三节 呼吸性酸中毒合并代谢性碱中毒              | 272 |
| 第四节 呼吸性碱中毒合并代谢性碱中毒              | 277 |
| 第五节 呼吸性碱中毒合并代谢性酸中毒              | 282 |
| 第六节 代谢性酸中毒合并代谢性碱中毒              | 286 |
| 第七节 高 AG 型代谢性酸中毒合并正常 AG 型代谢性酸中毒 | 289 |
| 第八节 三重酸碱失衡                      | 291 |
| 第十章 单纯性和混合性酸碱失衡的诊断步骤            | 299 |
| 第一节 单纯性酸碱失衡的诊断                  | 299 |
| 第二节 混合性酸碱失衡的诊断                  | 311 |
| 第十一章 水与电解质平衡概论                  | 330 |
| 第一节 水与电解质代谢的常用公式与有关定律           | 330 |
| 第二节 体液电解质的功能单位与换算方法             | 339 |

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 第三节 电解质平衡与酸碱平衡的相关性·····              | 342 |
| 第十二章 水的正常代谢与障碍·····                  | 346 |
| 第一节 体液的概念与正常平衡·····                  | 346 |
| 第二节 水的正常代谢·····                      | 350 |
| 第三节 水平衡紊乱及其治疗·····                   | 360 |
| 第十三章 钠代谢平衡与障碍·····                   | 371 |
| 第一节 钠代谢平衡·····                       | 371 |
| 第二节 钠平衡紊乱及其治疗·····                   | 377 |
| 第十四章 钾代谢平衡与障碍·····                   | 402 |
| 第一节 钾代谢平衡·····                       | 402 |
| 第二节 钾平衡紊乱及其治疗·····                   | 413 |
| 第十五章 镁代谢平衡与障碍·····                   | 433 |
| 第一节 镁代谢平衡·····                       | 433 |
| 第二节 镁平衡紊乱及其治疗·····                   | 438 |
| 第十六章 氯代谢平衡与障碍·····                   | 452 |
| 第一节 氯代谢平衡·····                       | 452 |
| 第二节 氯平衡紊乱及其治疗·····                   | 456 |
| 第十七章 钙代谢平衡与障碍·····                   | 463 |
| 第一节 钙代谢平衡·····                       | 463 |
| 第二节 钙平衡紊乱及其治疗·····                   | 472 |
| 第十八章 磷代谢平衡与障碍·····                   | 488 |
| 第一节 磷代谢平衡·····                       | 488 |
| 第二节 磷平衡紊乱及其治疗·····                   | 493 |
| 第十九章 糖尿病酮症酸中毒的酸碱失衡与水电解质紊乱·····       | 505 |
| 第一节 糖尿病酮症酸中毒的发病机制·····               | 507 |
| 第二节 糖尿病酮症酸中毒的病理生理·····               | 510 |
| 第三节 糖尿病酮症酸中毒血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的特点····· | 514 |
| 第四节 糖尿病酮症酸中毒酸碱失衡与水电解质紊乱的治疗·····      | 516 |
| 第二十章 急性呼吸窘迫综合征的血气改变与酸碱失衡·····        | 525 |
| 第一节 急性呼吸窘迫综合征的发病机制·····              | 526 |
| 第二节 急性呼吸窘迫综合征的病理生理·····              | 527 |
| 第三节 急性呼吸窘迫综合征血气改变与酸碱失衡的特点·····       | 532 |
| 第四节 急性呼吸窘迫综合征的防治及其病理生理基础·····        | 534 |

|       |                               |     |
|-------|-------------------------------|-----|
| 第二十一章 | 呼吸衰竭的血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱         | 546 |
| 第一节   | 概念                            | 546 |
| 第二节   | I型呼吸衰竭(低氧血症型呼吸衰竭)             | 550 |
| 第三节   | II型呼吸衰竭(高碳酸血症型呼吸衰竭)           | 556 |
| 第四节   | 呼吸衰竭的病理生理                     | 562 |
| 第五节   | 呼吸衰竭血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的特点       | 568 |
| 第六节   | 呼吸衰竭的诊断要点                     | 574 |
| 第七节   | 呼吸衰竭的治疗及其病理生理基础               | 574 |
| 第二十二章 | 心力衰竭的血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱         | 583 |
| 第一节   | 概念                            | 583 |
| 第二节   | 心力衰竭的病理生理                     | 586 |
| 第三节   | 心力衰竭的发病机制                     | 589 |
| 第四节   | 心力衰竭血气改变与酸碱失衡的特点              | 597 |
| 第五节   | 心力衰竭水电解质紊乱的特点                 | 602 |
| 第六节   | 心力衰竭血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的防治       | 606 |
| 第二十三章 | 休克的血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱           | 615 |
| 第一节   | 概念                            | 615 |
| 第二节   | 休克的分期及其病理生理                   | 617 |
| 第三节   | 休克血气改变与酸碱失衡的特点                | 623 |
| 第四节   | 休克各期酸碱失衡与血气异常的特点              | 627 |
| 第五节   | 休克的主要治疗原则及其病理生理基础             | 629 |
| 第六节   | 休克时酸碱失衡与水电解质紊乱的防治及其病理生理基础     | 632 |
| 第七节   | 休克多器官功能衰竭综合征的治疗原则             | 638 |
| 第八节   | 休克复苏终点与预后评估指标                 | 639 |
| 第二十四章 | 肾衰竭的酸碱失衡与水电解质紊乱               | 642 |
| 第一节   | 急性肾衰竭                         | 642 |
| 第二节   | 慢性肾衰竭                         | 655 |
| 第二十五章 | 肝性脑病及肝病失代偿的血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱   | 664 |
| 第一节   | 概述                            | 664 |
| 第二节   | 肝性脑病的发病机制                     | 666 |
| 第三节   | 肝性脑病及肝病失代偿血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的特点 | 671 |
| 第四节   | 肝性脑病及肝病失代偿血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的治疗 | 681 |
| 第二十六章 | 心肺复苏的血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱         | 694 |
| 第一节   | 心肺复苏血气改变与酸碱失衡的病理生理            | 694 |

|       |                                 |     |
|-------|---------------------------------|-----|
| 第二节   | 心肺复苏血气改变与酸碱失衡的诊断·····           | 700 |
| 第三节   | 心肺复苏血气改变与酸碱失衡的治疗·····           | 703 |
| 第四节   | 心肺复苏的电解质紊乱及其治疗·····             | 710 |
| 第二十七章 | 外科疾病常见血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱·····     | 725 |
| 第一节   | 外科手术创伤的应激反应·····                | 725 |
| 第二节   | 外科疾病常见血气改变与酸碱失衡的主要类型·····       | 730 |
| 第三节   | 外科疾病常见水电解质紊乱的特点·····            | 737 |
| 第四节   | 外科疾病常见血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的治疗·····  | 742 |
| 第二十八章 | 妇产科疾病常见血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱·····    | 756 |
| 第一节   | 妊娠期循环、呼吸、血液及肾脏生理改变·····         | 756 |
| 第二节   | 妇产科疾病常见血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的特点····· | 759 |
| 第三节   | 妇产科疾病常见血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱的治疗····· | 767 |
| 第二十九章 | 儿科疾病常见血气改变、酸碱失衡与水电解质紊乱·····     | 775 |
| 第一节   | 儿童调节酸碱平衡功能的特点·····              | 775 |
| 第二节   | 儿科疾病常见酸碱失衡类型·····               | 778 |
| 第三节   | 儿科疾病常见低氧血症·····                 | 786 |
| 第四节   | 儿科疾病体液平衡的生理特点·····              | 787 |
| 第五节   | 儿科疾病常见体液紊乱类型和电解质紊乱·····         | 792 |
| 第六节   | 儿科疾病液体疗法的主要治疗原则·····            | 800 |
| 第七节   | 儿科疾病常见酸碱失衡与水电解质紊乱的治疗·····       | 806 |
| 第八节   | 儿科疾病常见低氧血症的主要治疗原则·····          | 814 |
| 附录 1  | 动脉血样的采取与注意事项·····               | 818 |
| 附录 2  | 静脉血气的评估及其意义·····                | 824 |

# 第一章 酸碱平衡的生理学与生物化学基础

人体在正常生命过程中,细胞内碳水化合物、脂肪和蛋白质在有氧代谢过程中产生 $\text{CO}_2$ ,后者与水结合生成碳酸,红细胞、肺泡上皮细胞和肾小管细胞内含有的碳酸酐酶(CA)能催化这一反应。成人每日在安静状态下,产生 $15\,000\sim 20\,000\text{mmol}$ 的 $\text{CO}_2$ 。如果全部与水结合成碳酸,并释放 $\text{H}^+$ ,就相当于 $15\sim 20\text{mol}$ 的 $\text{H}^+$ 。通常通过肺排出这种挥发酸(volatile acid),即挥发性弱酸——碳酸,所以又称呼吸酸。此外,机体还有固定酸(fixed acid),又称非挥发酸(unvolatile acid)。这种固定酸只能通过肾由尿排出。体内的固定酸绝大部分由代谢产生。固定酸的主要来源包括蛋白质分解代谢产生的硫酸、磷酸和尿酸;糖酵解生成的丙酮酸、乳酸、甘油酸,糖氧化过程生成的三羧酸;脂肪代谢产生的 $\beta$ -羟丁酸和乙烯乙酸等。在代谢过程中产生的非挥发性酸,大约每日 $80\text{mmol}$ 。体内碱性物质主要来自食物,特别是蔬菜和瓜果含有的有机酸钾盐或钠盐等。机体代谢产生的碱性物质并不多见,如氨基酸分解代谢产生的 $\text{NH}_3$ 能与氢离子( $\text{H}^+$ )结合成 $\text{NH}_4^+$ 而增加体液的碱性。机体碱的生成量与酸相比则少得多。虽然摄入酸性或碱性食物,而且在机体内不断地生成酸性和碱性代谢产物,但是体内体液环境必须保持在一个相对稳定而适宜的酸碱范围之内,血 $\text{H}^+$ 浓度保持在狭窄范围内。酸碱的生物化学包括了 $\text{H}^+$ 解离,也包括 $\text{H}^+$ 浓度的生物溶液成分的物理化学。机体内体液的生物溶液是由溶解在体液中的解离电解质和溶液组成的,在溶液中解离产生的 $\text{H}^+$ ,一旦解离,这些相同的分子变成与 $\text{H}^+$ 具有重新结合能力的位点。根据布朗斯特-劳里(Bronsted-Lowry)酸碱理论,酸是 $\text{H}^+$ 的供者,碱是 $\text{H}^+$ 的受者。

动脉血 $\text{H}^+$ 浓度范围为 $37\sim 43\text{nmol/L}$ ,维持 $\text{H}^+$ 在这样的低水平对正常细胞功能活动(因为 $\text{H}^+$ 和其他化合物,尤其是蛋白质之间的高度反应性)极为重要。 $\text{pH}$ ( $\text{H}^+$ 浓度负对数值)是容易测定的生理上的 $\text{H}^+$ 浓度,已广泛应用于临床。正常动脉血 $\text{pH}$ 范围为 $7.35\sim 7.45$ 。这是依靠体内各种体液缓冲系统和肺与肾等一系列调节功能来实现的,机体能够维持适宜的酸碱度范围的过程称为酸碱平衡(acid-base balance),这对保证生命活动的正常进行至关重要。理解酸碱稳态的核心是要理解挥发性弱酸,特别是碳酸方面的知识。如果机体内酸与(或)碱产生过多或不足,或其调节体系失常,则可引起超过其正常酸碱度范围的异常改变,此种状态称为酸碱平衡紊乱或酸碱失衡(acid-base disturbance)。一旦发生酸碱失衡,就会使病情更加恶化和复杂,有时,甚至可对生命造成严重威胁,因此及时发现和诊断、适宜的处理,常常是治疗成败的关键。

## 第一节 酸碱的化学概念

### 一、酸碱的概念

在历史上曾有多种关于酸碱的理论,法国化学家拉瓦锡(Lavoisier)曾于1776年左右提

出一套酸碱理论，他是最早提出酸碱概念的人，当时拉瓦锡认为氧是酸中不可或缺的组成部分，将氧定义为酸生成者，并且认为当时还未研究清楚的氢卤酸中也含有氧元素。这个定义一直推行了 30 年左右，直到 1810 年戴维 (Davy) 证明了  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$  和卤化氢虽属于酸，但不含氧原子。后来，1838 年尤斯图斯·冯·李比希 (Justus von Liebig) 提出，酸是含氢元素的物质，并且其中的氢可以被金属原子替换，这个理论推行了约 50 年之后，被更加全面的阿累尼乌斯 (Arrhenius) 酸碱电离理论所替代。

### (一) 阿累尼乌斯酸碱电离理论

阿累尼乌斯酸碱电离理论是以阿累尼乌斯和威廉·奥斯特瓦尔德 (Wilhelm Ostwald) 在 1884 年的研究为基础提出的，阿累尼乌斯本人于 1903 年获得诺贝尔化学奖。该酸碱理论中，酸在水溶液中解离出  $\text{H}^+$ ，而碱则解离出  $\text{OH}^-$ ，其酸碱反应的本质是  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  反应生成水 ( $\text{H}_2\text{O}$ )，也叫“水离子理论”，是建立在电离理论基础上、大众最熟知的经典酸碱理论。



因此，在该理论下，酸碱反应生成盐和水的过程也被称为中和反应。



### (二) 布朗斯特-劳里酸碱理论

丹麦化学家布朗斯特和英国化学家劳里于 1923 年分别提出酸碱“质子理论”，也称为布朗斯特-劳里酸碱理论 (Bronsted-Lowry acid-base theories)。

根据布朗斯特-劳里酸碱定义，任何物质在一定条件下释放质子 (氢离子， $\text{H}^+$ )，即  $\text{H}^+$  供给者 ( $\text{H}^+$  donor) 称为酸 (布朗斯特酸)；凡是能结合质子 (氢离子， $\text{H}^+$ )，即  $\text{H}^+$  接受者 ( $\text{H}^+$  acceptor) 称为碱 (布朗斯特碱)。用化学反应式表示如下：

氢离子给予者    氢离子接受者



例如：



其中，酸 (A) 及其共轭碱 (B)，合称为共轭偶 (conjugation)，B 为 A 的共轭碱，即“共轭酸碱对”的概念，将酸碱概念从“水体系”推广到“质子体系”。向右游离越完全，酸性就越强，向左越完全，碱性越强。可见酸 (或碱) 的强度，取决于  $\text{H}^+$  的数量，也就是说，这是以  $\text{H}^+$  为中心的作用。

根据该理论，既能给出质子，又能接受质子的物质称为两性物质，酸和碱不是孤立的，

它们通过质子互相联系, 用通式可以表示为:



布朗斯特-劳里酸碱理论不仅限于电中性的分子, 也包括带电的阴阳离子。在该理论下的酸碱反应则是两对共轭酸碱对之间传递质子的反应, 即酸是具有质子提供功能的任何分子, 碱是有质子接受功能的任何分子。酸释放  $\text{H}^+$  后剩余的阴离子叫做该酸的结合碱 ( $\text{A}^-$ ), 因为它已成为有能力结合质子的质子接受者。 $\text{H}_2\text{O}$  可接受  $\text{H}^+$  而形成水合氢离子 (hydronium ion,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), 或放出  $\text{H}^+$  而形成  $\text{OH}^-$ 。由此可见, 水是具有两性的物质, 依其反应物的不同, 水既是碱, 又是酸 (图 1-1)。 $\text{H}_2\text{O}$  只有很少一些解离成  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ , 但是也能被 pH 电极测出来。显然,  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的数量是相同的。



图 1-1 水的解离

水是两性物质, 依反应物不同, 水可能是酸 (释放质子), 也可能是碱 (接受质子)

水的解离遵循物质运动法则, 根据这一原理, 解离和再结合的循环是连续的可逆反应。



等式中的  $\text{H}^+$  实际上与未解离的  $\text{HOH}$  结合形成  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。在平衡状态时, 所有这些分子的组成不管是哪种状态都是稳态的。

### (三) 路易斯酸碱理论

路易斯 (Lewis) 酸碱理论于 1923 年由吉尔伯特·牛顿·路易斯 (Gilbert Newton Lewis) 研究提出, 他结合了布朗斯特-劳里酸碱理论和酸碱溶剂理论的特点, 着重探讨电子的给予与获得, 在水溶液和非水溶剂中都有很广泛的应用。这个理论也称为路易斯酸碱“电子理论”。路易斯酸被定义为电子接收体, 而路易斯碱则是电子给予体。

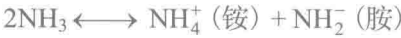


路易斯酸与路易斯碱反应时, 路易斯碱含有孤对电子的最高占有轨道 (HOMO), 其向路易斯酸缺电子的最低未占轨道 (LUMO) 贡献电子生成配位键, 其产物被称为酸碱加合物。在强极性分子如三氟化硼中, 电负性强的元素吸引电子, 带有部分负电荷, 电负性弱的元素则带有部分正电荷, 孤对-成键电子 (Lp-Bp) 之间作用力超过成键-成键电子 (Bp-Bp) 之间的作用力。

### (四) 溶剂体系理论

溶剂体系理论是基于阿累尼乌斯关于所有自偶解离溶剂的定义提出的。溶剂体系理论

认为,凡是在溶剂中产生该溶剂的特征阳离子的溶质叫酸,而产生该溶剂的特征阴离子的溶质叫碱。将酸碱理论从“质子体系”推广到“非质子体系”。在溶剂中存在的中性溶剂分子与解离出的阳离子和阴离子之间平衡:



酸可导致溶剂阳离子浓度上升,阴离子浓度下降;而碱则导致阳离子浓度下降,阴离子浓度上升。例如,在液氨中, $\text{KNH}_2$ 提供 $\text{NH}_2^-$ ,是强碱,而 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 提供 $\text{NH}_4^+$ ,是强酸。在液态二氧化硫( $\text{SO}_2$ )中,亚硫酰基化合物是酸,提供 $\text{SO}^{2+}$ ;而亚硫酸盐提供 $\text{SO}_3^{2-}$ ,可看作碱。在该理论下,液氨中的酸碱反应包括:



酸碱溶剂理论中,同一化合物在不同溶剂中可以改变其酸碱性质,如高氯酸( $\text{HClO}_4$ )在水中是强酸,在乙酸中是弱酸,而在氟磺酸中则是弱碱。该溶剂体系理论可把酸碱概念扩展到完全不涉及质子的溶剂体系中。水-离子理论只是水作为溶剂时的溶剂理论体系的特例。

上述主要酸碱理论可简单归纳为表 1-1。

表 1-1 主要酸碱理论的特点

| 酸碱理论的种类                         | 酸                | 碱                |
|---------------------------------|------------------|------------------|
| 阿累尼乌斯(Arrhenius)酸碱“电离”理论        | $\text{H}^+$     | $\text{OH}^-$    |
| 布朗斯特-劳里(Bronsted-Lowry)酸碱“质子”理论 | $\text{H}^+$ 供给者 | $\text{H}^+$ 接受者 |
| 路易斯(Lewis)酸碱“电子”理论              | 电子接受体            | 电子给予体            |
| 溶剂体系理论                          | 解离出阳离子的溶质        | 解离出阴离子的溶质        |

除了上述四种主要酸碱理论外,还有其他酸碱理论,如乌萨诺维奇(Usanovich)酸碱理论是俄罗斯化学家乌萨诺维奇于 1939 年提出的,只要可以接受负电荷或放出正电荷,就是酸,反之则是碱。此外,还有德国化学家 Hermann Lux 于 1939 年提出的,后来 Hakon Flood 在 1947 年进一步修正的“氧负离子理论”。该理论认为能接受氧负离子( $\text{O}_2^-$ )的物质是酸,能提供氧负离子的物质是碱。该理论适用于高温氧化物反应等。拉斐尔·皮尔逊(Ralph Pearson)于 1963 年首次提出了一个高级定性概念——“硬软酸碱理论”,“硬”对应的是小的、高氧化态的粒子,这些粒子都很难被极化,相反,“软”是指大的、低氧化态的粒子,很容易被极化。软-软和硬-硬之间的酸碱反应最稳定。这个理论在有机化学和无机化学均有应用,主要用于探讨金属离子的配合物体系。

## 二、化学平衡与解离常数

### (一)化学平衡

根据上述酸碱概念,酸碱关系可用以下公式表示:



一个酸总是和一个碱形成共轭关系, 这样的一对酸碱称为共轭酸碱对。一个弱酸(HA)在水溶液中解离可按以下化学式表示:



在一定温度下, 其反应速度与参与反应的物质浓度的乘积和解离常数( $K$ )有着比例关系。可用下式表示其反应速度:

$$\text{正反应速度}(V_1) = K_1[\text{酸}]$$

$$\text{逆反应速度}(V_2) = K_2[\text{碱}^-] \times [\text{H}^+]$$

当解离过程进行到一定程度时, 酸性物质逐渐减少, 其解离速度即正反应速度减慢, 与此同时碱性物质浓度逐渐增加, 促使  $\text{H}^+$  重新结合的逆反应速度增加, 到一定时间正反应速度和逆反应速度达到相等状态, 这时称为化学平衡(chemical equilibrium/chemical balance)。此时,  $V_1 = V_2$ , 即  $K_1[\text{酸}] = K_2[\text{碱}^-] \times [\text{H}^+]$ 。

## (二) 解离常数

**1. 酸解离常数(酸度系数)** 在化学及生物化学中, 是指一个特定的平衡常数( $K_a$ 值), 代表一种酸解离氢离子的能力。该平衡状况是指由一种酸(HA)在水中解离的氢离子(即一粒质子)转移至水( $\text{H}_2\text{O}$ )。其水的浓度( $[\text{H}_2\text{O}]$ )是不会有在系数中显示的。其解离的化学反应为



其平衡状态也可用氢离子( $\text{H}^+$ )来表示, 此时可反映出酸质子理论:



平衡常数的方程式为

$$K_a = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}]$$

不同的酸具有不同的酸解离常数, 常以对数的加法逆元表示, 以符号  $\text{p}K_a$  来表示:

$$\text{p}K_a = -\lg K_a$$

一般来说, 较大的  $K_a$  值(或较小的  $\text{p}K_a$  值)代表较强的酸, 这是因为在相同浓度下, 其解离能力较强有关。

$$[\text{碱}^-][\text{H}^+] / [\text{酸}] = K_1 / K_2 = K$$

其中  $K$  表示平衡状态时, 各生成物浓度( $[\text{碱}^-] \times [\text{H}^+]$ 乘积)与各反应物浓度乘积( $[\text{酸}]$ )的比值, 这就是平衡常数(equilibrium constant)或解离常数(electrolytic dissociation constant)。

$$\text{pH} = \text{p}K' + \lg([\text{X}^-] / [\text{HX}])$$

$\text{p}K'$  是一个常数, 对各种缓冲系统来说,  $[\text{X}^-]$  与  $[\text{HX}]$  之比是决定  $\text{pH}$  的重要因素。两者之比为 1 时, 两者的浓度相等。

$$\lg([\text{X}^-] / [\text{HX}]) = \lg 1 = 0$$

这种情况时, 上式可改写为

$$\text{pH} = \text{p}K'$$

因此, 某种缓冲系统的碱与酸浓度之比, 越接近 1 时, 其缓冲能力就越大。这种情况

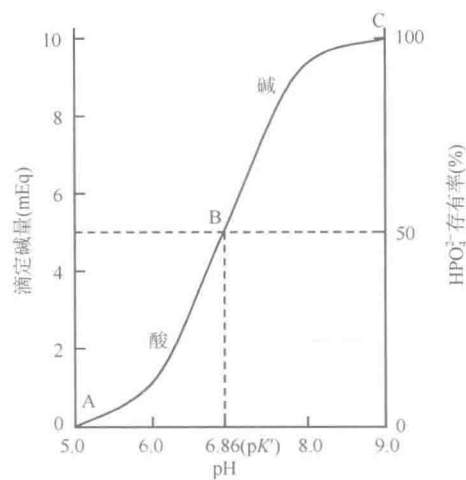


图 1-2 磷酸 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) 溶液 (10mmol/L) 的滴定曲线

可用滴定曲线来稍加说明。含有某种缓冲系统的溶液中，若弱酸与碱浓度之比为 0 (图 1-2 中 A 点)，随着滴定加入碱性物质而其曲线则由 A 点逐渐上升到 B 点，也就是溶液中酸逐渐减少，而碱则逐渐增多，当曲线达到 B 点时，酸与碱的浓度变为相等，此时的 pH 正好等于  $\text{pK}'$ 。如果继续滴加某碱性物质时，碱浓度比酸浓度大，曲线可上升至 C 点，这样形成的曲线称滴定曲线 (titration curve)，一般呈“S”形 (图 1-2)。

该滴定曲线各部分的缓冲能力是：

AB 代表  $[\text{酸}] > [\text{碱}]$ ，缓冲酸的能力  $<$  缓冲碱的能力；

B 代表  $[\text{酸}] = [\text{碱}]$ ，缓冲酸的能力 = 缓冲碱的能力；

BC 代表  $[\text{酸}] < [\text{碱}]$ ，缓冲酸的能力  $>$  缓冲碱的能力。

碱的能力。

在滴定曲线上，其 pH 正好等于  $\text{pK}'$  的点，就是缓冲酸与缓冲碱的能力相等。

根据用各种不同类的酸被滴定而获得的滴定曲线 (图 1-3)，其缓冲液的缓冲能力主要取决于其  $\text{pK}'$  常数，也就是说， $\text{pK}$  值越接近于 7.40 的缓冲溶液，其缓冲能力就越大，如碳酸氢盐系统的  $\text{pK}$  是 6.10 (38℃)，磷酸盐系统的  $\text{pK}'$  为 6.8 (38℃)，所以若仅从  $\text{pK}$  来说，后者的缓冲能力比前者大。

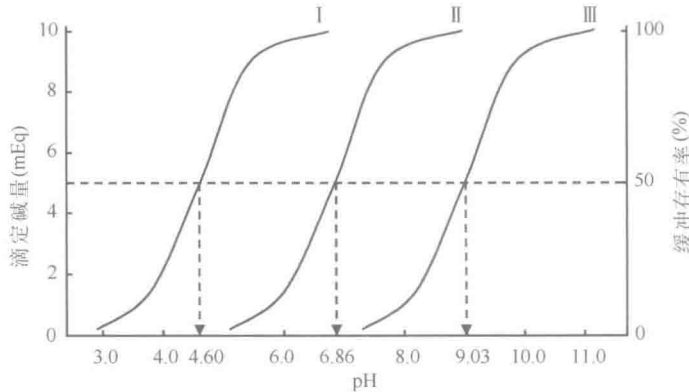


图 1-3 乙酸、磷酸和氨溶液 (10mmol/L) 的滴定曲线

I：乙酸，II：磷酸，III：氨

(引自：Baum GL, et al)

2. 碱解离常数 (碱度系数) 根据共轭碱 (A) 定义其碱度系数  $K_b$  及  $\text{pK}_b$  为

$$K_b = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]}$$

$$\text{pK}_b = -\lg K_b$$

在平衡状态的解离常数为



较大的  $K_b$  值代表较强的碱，这是因为在同一浓度下，可以接受更多的质子。

酸度系数与碱度系数的关系：由于酸 (HA) 与碱 ( $A^-$ ) 的电离作用就等同于水的自我离子化，酸度系数与碱度系数的积就相当于水的解离常数 ( $K_w$ )，在 25℃ 温度下，即  $1.0 \times 10^{-14}$ 。

$$K_a K_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

由于  $K_a$  与  $K_b$  的积是一常数，较强的酸即代表较弱的共轭碱；较弱的酸则代表较强的共轭碱。

影响酸碱强度的因素：作为一个平衡常数，酸度系数  $K_a$  是以反应物与化合物，更准确的应是质子化状态 (AH) 与脱质子化状态 ( $A^-$ ) 的自由能差  $\Delta G$  来计算。分子的相互作用偏向脱质子化状态时会提升  $K_a$  值 (因  $[A^-]$  与  $[AH]$  的比增加)，或是降低  $pK_a$  值。相反，分子作用偏向质子化状态时， $K_a$  值下降，或是提升  $pK_a$  值。可见， $K_a$  值越大， $pK_a$  越小，则  $H^+$  越容易解离，酸性越强；而与此对应的碱，则与  $H^+$  的结合性能减弱，碱性则越弱 (图 1-4)。即强酸的共轭碱是弱碱；反之，弱酸的共轭碱则属强碱。

影响解离常数 ( $pK'$ ) 值的因素如下。① 温度：在 38℃ 条件下，碳酸氢盐系统的  $pK$  是 6.10，磷酸盐系统的  $pK'$  为 6.8。其温度和  $pK$  的关系是： $\Delta pK' / \Delta t = 0.005$ 。② 患者血 pH：在 37.5℃ 时，pH 与  $pK'$  的关系是  $pK' = 6.086 + 0.044 (7.4 - pH)$ 。但在临床上，这些变化可以忽略不计。③ 离子强度 (ion strength,  $I$ )：在 38℃ 条件下， $HCO_3^-$  溶液的离子强度对  $pK'$  的影响 (在体外)。可用以下公式表示：

$$pK' = 6.33 - 0.5 \sqrt{I} \quad (\text{只在 } 0.01 < I < 0.18 \text{ 的范围内})$$

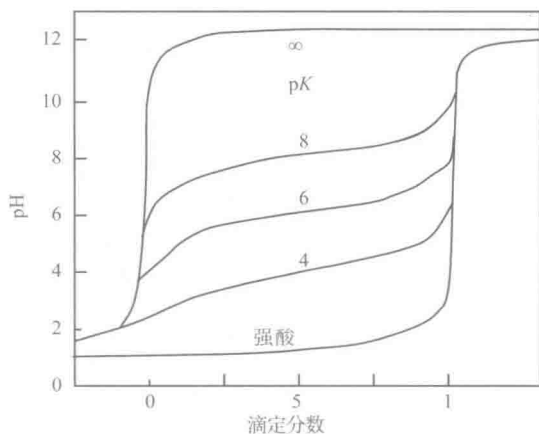


图 1-4 不同酸碱度的滴定曲线

(引自: Lower S K, et al)

### 三、氢离子浓度与 pH

#### (一) 氢离子浓度

根据酸碱定义，在溶液中能释放出  $H^+$  的物质为酸，而在溶液中能接受  $H^+$  的物质为碱。用以下公式表示：



可见, 酸解离释放  $\text{H}^+$  时, 具有酸的性质, 而接受  $\text{H}^+$  时, 具有碱的性质。向右解离越完全, 其酸性就越强; 而向左越完全, 其碱性也就越强。如果解离极少, 其酸性或碱性也就极弱。如果比较相同计量 (1L) 和浓度 (1/10mol), 盐酸的解离度大, 几乎可以完全解离, 而乙酸的解离度小, 仅有 2% 能解离, 所以这两种溶液中的  $\text{H}^+$  浓度就相差很大。盐酸属于强酸, 而乙酸属于弱酸。由此可知, 该溶液的酸性或碱性的大小, 决定于该溶液中的  $\text{H}^+$  数量, 即单位容积中的解离  $\text{H}^+$  浓度。因此,  $\text{H}^+$  浓度的高低又取决于溶质释放  $\text{H}^+$  的解离常数 ( $\text{pK}$ ) 大小。当酸碱物质的解离及重结合在水溶液中进行时, 水不仅是一个溶剂, 而且水本身也参与其反应。



平衡时,  $([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / \text{H}_2\text{O} = K_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

由于水的电离度很小, 即解离很少, 故可将  $[\text{H}_2\text{O}]$  看作一个常数, 与  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  合并, 用  $K_{\text{w}}$  来表示; 则  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{w}}$ , 即  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{w}}$ 。

在纯水中测得  $[\text{H}^+]$  及  $[\text{OH}^-]$  各为  $1.0 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ , 则  $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{mol/L}$ 。

纯水是中性, 其中  $[\text{H}^+]$  与  $[\text{OH}^-]$  都等于  $10^{-7} \text{mol/L}$ , 同样在任何水溶液中只要其  $[\text{H}^+]$  与  $[\text{OH}^-]$  相等, 这溶液就是中性。

此时可以用酸碱度来表示其酸度的大小。溶液的酸碱度就是其中所含的氢离子浓度 (hydrogen ion concentration,  $[\text{H}^+]$ )。

## (二) pH

pH 是表示溶液的  $\text{H}^+$  浓度 ( $[\text{H}^+]$ ) 的指标。pH, 亦称  $[\text{H}^+]$  指数、酸碱值, 是溶液中  $\text{H}^+$  活度的一种标度, 也就是通常意义上溶液酸碱程度的衡量标准。这个概念是 1909 年由丹麦生物化学家索伦森 (Sørensen) 提出的。酸碱度, 顾名思义就是酸碱的程度, 指单位容积的溶液中所含的  $\text{H}^+$  克数, 这种数字非常小, 如每升净水中所含的  $[\text{H}^+]$  为 0.000 000 1g, 为了简化, 用 “p” 来代表其负对数, 用 “H” 来代表  $\text{H}^+$ , 采用 pH 这一概念, 即 pH 为以  $[\text{H}^+]$  的负对数来表示。以上述的净水为例, 将  $[\text{H}^+] 10^{-7} \text{mol/L}$  可写成 “pH 7”, 以表示极微量的  $[\text{H}^+]$ 。pH 的含义是指溶液供给一个当量的氢离子 (1.008g) 所需体积 (以升为单位) 的对数, 即每升溶液中氢离子浓度的负对数。把 pH 定义为  $[\text{H}^+]$  的负对数 ( $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ )。

净水的  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} = \lg (1/0.000\ 000\ 1) = \lg (1/10^{-7}) = 7$ 。

实际上, 测定某种溶液的 pH 时, 可用以下公式:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

因为  $[\text{H}^+] = 40 \times 10^{-9} \text{mol/L}$

$$\text{pH} = -\lg [40 \times 10^{-9}] = -[1.6 + (-9.0)] = 7.40$$

净水的  $\text{pH} = \lg (1/0.000\ 000\ 1) = \lg (1/10^{-7}) = 7$ 。

pH 的计算公式如下:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = \lg \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

其中  $[\text{H}^+]$  指的是溶液中  $\text{H}^+$  的活度, 单位为  $\text{mol/L}$ , 在稀溶液中,  $\text{H}^+$  活度约等于  $\text{H}^+$  的浓度, 可以用  $[\text{H}^+]$  来进行近似计算。在标准温度和压力下,  $\text{pH}=7$  的水溶液 (如纯水) 为中性。