

医学高等专科学校教材

王光斗 李云芳 主编

医用化学基础

YIYONGHUAXUEJICHU

第二版

北京医科大学出版社

医学高等专科学校教材

医 用 化 学 基 础

(第二版)

主 编 王光斗 李云芳
副主编 张秀丽 平美芳 赵如同

北京医科大学出版社

YIYONG HUAXUE JICHU

图书在版编目 (CIP) 数据

医用化学基础/王光斗, 李云芳主编. —2 版. —北京: 北京医科大学出版社, 2002.8
ISBN 7-81071-241-1

I. 医… II. ①王…②李… III. 医用化学-医学院校-教材 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 050509 号

北京医科大学出版社出版发行

(100083 北京市海淀区学院路 38 号 北京大学医学部院内)

责任编辑: 安 林

责任校对: 翁晓军

责任印制: 郭桂兰

莱芜市圣龙印务书刊有限责任公司印刷 新华书店经销

开本: 787mm×1192mm 1/16 印张: 9.5 插页 1 字数: 238 千字

2002 年 8 月第 2 版 2002 年 8 月第 1 次印刷 印数: 1-8100 册

定价: 15.50 元

版权所有 不得翻印

内 容 提 要

本书主要介绍了医学化学中的基本理论和重要化合物。全书分为无机化学和有机化学两大部分，其中以有机化学为重点。

本书是第二版。为方便同学们学习和掌握物质的本质特征和反应机理，增加了物质结构基础、共轭效应、诱导效应等理论性较强的内容。根据广大同学和使用者的要求，增加了几个实用价值较高的化学实验，培养学生的动手能力，进一步理论联系实际；加强了对医学、日常生活中有重要用途的化合物的介绍，引入了环境化学、生物科学领域中的内容，丰富了化学史的内容；为方便同学们的学习，书中对部分习题给出了答案，个别习题的答案可能不只一个，限于篇幅，本书只给出了其中一个，敬请使用者注意。

本书可供医学化学学生使用，也可供化学爱好者参考和阅读。

目 录

第一章 溶液的浓度和渗透压	(1)
第一节 溶液的浓度	(1)
第二节 溶液的渗透压	(3)
第二章 溶液的酸碱性和缓冲溶液	(7)
第一节 溶液的酸碱性与 pH 值	(7)
第二节 缓冲溶液	(9)
第三章 物质结构基础	(13)
第一节 原子结构基础	(13)
第二节 化学键	(19)
第四章 电极电位	(24)
第一节 电极电位	(24)
第二节 电极电位的应用及 Nernst 方程	(27)
第五章 有机化学引论	(32)
第六章 醇、酚、醚	(43)
第一节 醇	(43)
第二节 酚	(47)
第三节 醚	(49)
第七章 醛、酮、醌	(52)
第一节 醛、酮	(52)
第二节 醌	(59)
第八章 羧酸、羟基酸和酮酸	(62)
第一节 羧酸	(62)
第二节 羟基酸和酮酸	(67)
第三节 旋光异构	(73)
第九章 酯和脂类	(79)
第一节 酯	(79)
第二节 脂类	(80)
第十章 糖	(85)
第一节 单糖	(85)
第二节 二糖	(92)
第三节 多糖	(94)
第十一章 胺、酰胺和杂环化合物	(98)
第一节 胺	(98)
第二节 酰胺	(103)
第三节 杂环化合物	(106)

第十二章 氨基酸和蛋白质	(112)
第一节 氨基酸	(112)
第二节 蛋白质	(118)
实验一 用酸度计测定溶液的 pH 值	(125)
实验二 糖的旋光度的测定	(126)
实验三 阿司匹林的制备	(128)
实验四 混合氨基酸的制备及胱氨酸的提取	(129)
习题答案	(131)
附录 标准电极电势表 (25℃)	(138)
元素周期表	

第一章 溶液的浓度和渗透压

我们经常接触和用到溶液 (solution), 像眼药水、针剂、盐水等皆是溶液, 许多化学反应也是在溶液中进行的。人体内的血浆、淋巴液、唾液、组织液等都是溶液, 人体内的许多生理现象都与这些溶液的性质有关。很多药物也只有配成溶液才利于吸收。因此, 认识和学习溶液的性质和特点对于医学专业学生来说有着极其重要的实践意义。

第一节 溶液的浓度

溶液是由溶质和溶剂组成的。不特别指明的溶剂皆为水。酒精、丙酮、汽油等也可作为溶剂, 称为非水溶剂。例如, 医药上常用的碘酒, 指的是碘的酒精溶液, 溶剂为酒精。水是极性溶剂, 它没有污染, 是最常用的溶剂。

一、溶液浓度的表示方法

溶液浓度 (concentration) 是指一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量。不同情况, 要求也不同, 因此, 溶液的浓度有许多种表示方法。在医学化学中, 常用的溶液浓度表示方法主要有以下几种:

1. 物质的量浓度

定义为: 溶质的物质的量除以溶液的体积, 符号为 C_B 。公式为:

$$C_B = n_B / V = m_B / M_B \times V$$

其中, n_B 是溶质 B 的物质的量; V 是溶液的体积; m_B 是溶质 B 的质量; M_B 是溶质 B 的摩尔质量。物质的量浓度的国际制单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 在化学和医学中常用的单位有 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在法定的计量单位中, 物质的“浓度”就是“物质的量浓度”的简称。因此, 物质的量浓度是化学和医学中最重要的表示溶液浓度的方法。

2. 质量浓度

定义为: 溶质的质量除以溶液的体积, 符号为 ρ_B 。公式为

$$\rho_B = m_B / V$$

质量浓度的国际制单位为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 化学上常用的单位有 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

世界卫生组织建议: 凡是已知分子量的物质在溶液内的含量均应使用物质的量浓度。对于未知分子量的物质, 则可用质量浓度来表示。例如: 临床上给病人输的补液葡萄糖的浓度为 5%, 指的是每 100 毫升葡萄糖溶液中含有葡萄糖 5 克。质量浓度表示应为 $\rho_B = 50 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。生理盐水的溶液浓度为 0.9%, 其质量浓度 $\rho_B = 9 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 质量分数

定义为: 溶质的质量除以溶液的质量, 符号为 ω_B 。公式为:

$$\omega_B = m_B / m$$

公式中溶质的质量 m_B 与溶液的质量 m 的单位要求相一致, 因此, ω_B 没有单位。这种

表示溶液浓度在工业中较常见。例如市售浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸、浓氨水的质量分数 ω_B 分别为 0.98、0.7、0.37、0.28。医药上用作消毒剂和腐蚀剂的 AgNO_3 的浓度为 10%，指的就是其质量分数为 0.1。

4. 体积分数

定义为：溶质的体积除以溶液的体积，符号为 ϕ_B 。公式为： $\phi_B = V_B/V$

与质量分数相似，溶质的体积 V_B 与溶液的体积 V 也要求相一致，因此， ϕ_B 也是无量纲。当溶质为液体时，常用体积分数表示溶液的浓度。例如消毒用的酒精浓度为 75%，指的是其体积分数为 0.75。

同一种溶液可以用上述不同浓度来表示，各浓度之间可以相互换算。

例 1 已知浓硫酸的密度为 $1.84\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 质量分数为 0.98。求浓硫酸的物质的量浓度 C_B 、质量浓度 ρ_B 。

解： $C_B = 1000 \times 1.84 \times 0.98 / 98 = 18.4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\rho_B = 1000 \times 1.84 \times 0.98 = 1803.2\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

二、溶液的配制

当我们从市场上或者从其它渠道得到化学试剂时，一般情况下，不符合实验要求，不能直接使用。例如，市售的 NaOH 为固体，我们常用的是稀溶液。对溶液来说，市售的常是较浓溶液，实际工作中用稀溶液。市售的双氧水浓度为 30%（质量分数 $\omega_B = 0.3$ ），医药上使用的是其浓度为 3%（质量分数 $\omega_B = 0.03$ ）。这些都是溶液的配制问题。

1. 由固体配制

例 2 如何配制 10g/L 的 NaCl 溶液 200ml?

解：需 NaCl 的质量 $m_B = 10 \times 0.2 = 2$ 克

在台秤上称取 2 克的 NaCl ，移至小烧杯中并用少量蒸馏水溶解。将其转移到大量筒中，再用少量蒸馏水洗涤烧杯 2~3 次，将洗涤液也转移至大量筒中。再加蒸馏水至大量筒 200 毫升处。

2. 由浓溶液配制

这实际是关于溶液的稀释问题。向原溶液加入溶剂后，溶液的浓度变小了，溶液的体积变大了，但稀释前后溶液中溶质的量没有变，这就是稀释原则。公式为：

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

式中 C_1 、 C_2 分别表示稀释前后溶液的浓度。 V_1 、 V_2 分别表示稀释前后溶液的体积。 $C_1 \times V_1$ 表示稀释前溶质的量， $C_2 \times V_2$ 表示稀释后溶质的量。 C_1 、 C_2 和 V_1 、 V_2 单位必须一致，但公式中浓度不能是质量分数。

例 3 配制消毒用的酒精（ $\phi_B = 0.7$ ）500 毫升，需用 $\phi_B = 0.95$ 的酒精多少毫升？

解： $C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$

$$V_1 = C_2 \times V_2 / C_1 = 0.7 \times 500 / 0.95 = 368.4\text{ml}$$

例 4 如何用浓硫酸（密度为 $1.84\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，质量分数 $\omega_B = 0.98$ ）配制 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 500ml?

解：设需用浓硫酸 $x\text{ml}$

$$x \times 1.84 \times 0.98 = 1 \times 0.5 \times 98$$

$$x = 27.2\text{ml}$$

取 200ml 左右的蒸馏水置于大量筒中，将 27.2ml 的浓硫酸沿着器壁慢慢地倒入水中，并不断搅拌，再加水至 500ml 处即得。注意：不能将水直接倒入浓硫酸中，否则会引起灼伤。

第二节 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

往一杯水中加入一些糖或浓糖水，过一会儿整杯水都变甜了。若往一杯水中滴入一滴红墨水，过一会儿整杯水都变红了，这些现象称为扩散。扩散现象是分子不断运动的结果造成的。

如果我们用半透膜将水和糖水隔开。半透膜是一种选择性薄膜，它能让小分子通过，而大分子不能通过。羊皮纸、玻璃纸、动物体内的细胞膜、毛细血管壁、膀胱膜等都是半透膜。这样因为糖分子和水分子的大小不一样，它们的运动行为也就不同。由于糖分子较大，不能通过半透膜，只能半透膜内运动，而水分子较小，可以自由通过半透膜。单位体积内纯溶剂中的水分子数目较溶液中的水分子数目多，从纯溶剂进入溶液中的水分子数目较从溶液中进入溶剂中的水分子数目多，其净结果是水由溶剂通过半透膜进入溶液中，溶液的液面上升了。（如图 1-1 所示）我们将溶剂分子从纯溶剂（或稀溶液）通过半透膜进入到溶液（或浓溶液）中的过程称为渗透，这种现象称为渗透现象。

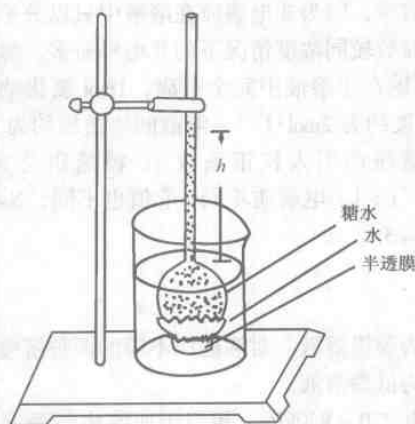


图 1-1 溶液渗透的示意图



图 1-2 渗透压示意图

可见产生渗透现象必需两个条件：（1）有半透膜存在。（2）半透膜两侧溶液的浓度不同。

最初水分子进入半透膜内的数目最多，这是个减小的趋势，所以一开始液面上升的速度最快。随着时间的推移，玻璃管内液面上升的速度越来越慢，最终液面不再上升，此时水分子在膜内外两侧渗透速度相等，渗透现象不再发生，体系处于渗透平衡，渗透平衡是一种动态平衡。此时玻璃管内液面高度所产生的静压强称为该溶液的渗透压（osmotic pressure）。溶液的渗透压还可定义为：将溶液和溶剂用半透膜隔开，恰能阻止渗透现象发生所需施于溶液

上的压力 (图 1-2)。渗透压是溶液的一种性质。

二、渗透压公式

实验证明,影响溶液渗透压的因素有溶液的浓度和温度。

1886 年,荷兰物理化学家 Van't Hoff 提出了渗透压公式

$$\pi = cRT$$

π 表示溶液的渗透压,国际单位为 Pa (帕),常用的单位有 kPa (千帕); R 是气体常数,数值为 8.314; c 是溶液物质的量浓度; T 为溶液的温度,单位是 K (开) $T = 273 + t$ 。若浓度的单位采用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,渗透压的单位则是 kPa。

Van't Hoff 从小勤奋好学,谦虚谨慎,注重实验事实,曾师从著名化学家 Kekule 和 Wurtz,他由于在溶液渗透压和化学动力学领域的杰出贡献而于 1901 年荣获首届诺贝尔化学奖。Van't Hoff 还在有机化学方面提出了很多重要理论,他获奖后遵从母亲愿望将其一半奖金捐献给社会慈善机构。

渗透压公式表明:在一定温度下,溶液的渗透压只与溶液物质的量浓度有关。根据物质的量浓度及物质的量的含义,又可以得出重要结论:一定温度下,溶液的渗透压只与单位体积内溶液中溶质的微粒数有关,而与溶质的本性无关。

例如 25℃ 时 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液与 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液,尽管两溶液的溶质本性不同,但渗透压 $[\pi = 1 \times 8.314 \times (273 + 25) = 2477.6\text{kPa}]$ 却相等。

通过测定溶液的渗透压,还可求得未知物的分子量。

渗透压公式只适用于难挥发性非电解质稀溶液,因为非电解质在溶液中只以分子微粒形式存在。而电解质由于在溶液中电离,因此微粒数较同浓度情况下的非电解质多,渗透压也大。例如 25℃ 时 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液,由于氯化钠在水溶液中完全电离,1mol 氯化钠电离出 1mol 氯离子和 1mol 钠离子,溶液中微粒的总浓度约为 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液的渗透压约为 $\pi \approx 2 \times 2477.6 = 4955.2\text{kPa}$ 。为计算电解质溶液的渗透压而引入校正系数 i ;渗透压公式则为: $\pi = i cRT$ 对于非电解质, $i = 1$; 对电解质来说, $i > 1$,电解质不同 i 取值也不同,NaCl 溶液和 HCl 溶液, $i \approx 2$,而 Na_2SO_4 溶液和 CaCl_2 , $i \approx 3$ 。

三、渗透压的应用

在相同温度下,渗透压相等的两种溶液称为等渗溶液。对渗透压不等的两种溶液,渗透压大的溶液称为高渗溶液,渗透压小的溶液称为低渗溶液。

临床上,正常人血浆的渗透压在 37℃ 时为 720 ~ 820kPa,相当于血浆中各种溶质微粒 (分子、离子) 的总浓度为 280 ~ 320mmol $\cdot \text{L}^{-1}$ 。故医学上常用溶液的溶质的总浓度——毫渗透摩尔浓度 (符号为 mOsm $\cdot \text{L}^{-1}$) 来表示渗透压的大小,溶液的浓度低于这个范围的为低渗溶液,在这个范围内的为等渗溶液,高于这个范围的则为高渗溶液。

血液中含有许多种类的无机盐和蛋白质,由无机盐离子 (Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等) 和小分子 (葡萄糖、尿素等) 产生的渗透压称为晶体渗透压,由大分子产生的渗透压称为胶体渗透压。由于无机盐产生的微粒多,故在血浆中晶体渗透压占大多数。由于细胞膜只能让水分子通过,所以决定细胞内外水转移主要是晶体渗透压,正常情况下,细胞内外液的渗透压相等。当细胞外液的渗透压较大时,水就从细胞内向细胞外渗透,引起细胞皱缩。当细胞外液的渗透压较小时,水就从细胞外向细胞内渗透,引起细胞肿胀造成水中毒。而毛细血管壁的

通透性较大,除大分子蛋白质外,水、电解质、氨基酸、尿素等都可通过,这时影响毛细血管内外水与小分子物质交换的就是胶体渗透压了。

临床上给病人大量输液必须是等渗溶液,红细胞才能保持正常的形状和活性。若将红细胞置于低渗溶液中,水就会渗入红细胞内,红细胞逐渐肿胀,直至破裂,称为溶血现象。若将红细胞置于高渗溶液中,则红细胞内的水向外渗透,红细胞逐渐萎缩,称为胞浆分离(图1-3)。临床上使用的5%的葡萄糖,生理盐水,眼药水等都是等渗溶液。有时也用高渗溶液(例如用山梨醇治疗脑水肿),但用量要少,注射速度要慢,以便在体液中迅速被稀释。肾功能障碍患者的血液中含有大量代谢废物,如尿素、尿酸和肌酸酐等。而透析液溶解有人体所必需的各种盐类和葡萄糖,但不含代谢废物,半透膜只允许代谢物、盐、葡萄糖通过,这样血液经过一个体外循环得以净化,这就是临床上利用渗透作用对肾功能障碍患者进行血液透析的基本原理。

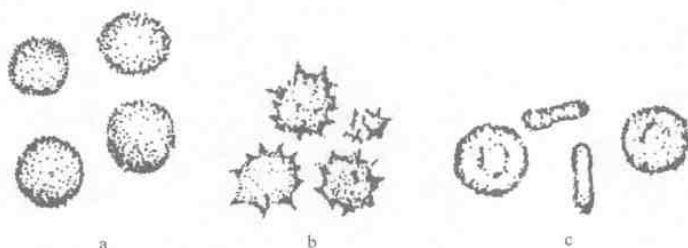


图1-3 红细胞在不同组成量度 NaCl 溶液中的形态

a. 在 0.3% NaCl 溶液中; b. 在 1.5% NaCl 溶液中;
c. 在生理盐水 (0.9% NaCl 溶液) 中, 其中扁长形的是红细胞侧面图

渗透压在工农业生产、科研、日常生活等诸方面也具有重要意义。人在淡水中游泳眼睛感到胀痛,而在海水中就没有这种感觉。海水鱼和淡水鱼不能交换生存环境。人和动物需经常补水,向农作物施肥和浇水等无不与渗透现象有关。

习 题

1. 名词解释

物质的量浓度 质量浓度 质量分数 渗透压 等渗溶液 胶体渗透压
毫渗透摩尔浓度

2. 临床上纠正酸中毒时常用质量浓度为 $112\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乳酸钠针剂,其规格为 20ml/支。问此针剂的物质的量浓度是多少? 1 支针剂含有多少毫摩尔的乳酸钠。

3. 现有 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸溶液 100ml, 密度为 $1.18\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ 。精确取出 10ml 放入一干燥的空烧杯中。问在此烧杯中 (1) 溶液的物质的量浓度

(2) 溶质的质量

(3) 溶质的质量分数

4. 正常人血液中含 K^+ 约 200mg/L , 其物质的量浓度为多少?

5. 计算葡萄糖补液 ($\rho_B = 50\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)、生理盐水 ($\rho_B = 9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的物质的量浓度和毫渗透摩尔浓度。

6. 某蛋白质的水溶液中, 每升溶液含蛋白质 5.18g, 293K 时其渗透压等于 0.413kPa , 求

此蛋白质的分子量是多少？

7. 下列溶液若用半透膜隔开，请指出渗透方向。

(1) $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液， $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液

(2) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液， $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液

(3) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液， $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液

(4) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液， $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液



图 1-1-1 渗透压实验示意图 (1) (2) (3)

图中红点代表葡萄糖分子，蓝点代表蔗糖分子。

图中红点代表葡萄糖分子，蓝点代表蔗糖分子。

图中红点代表葡萄糖分子，蓝点代表蔗糖分子。

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

图 1-1-1

第二章 溶液的酸碱性和缓冲溶液

许多物质的性质与溶液的酸碱性有关,许多化学反应也与溶液的酸碱性有关。例如在强酸条件下,高锰酸钾的氧化能力最强,其还原产物为 Mn^{2+} ;在中性条件下,还原产物则为 MnO_2 ;在强碱条件下,氧化能力最弱,还原产物为 MnO_4^{2-} 。植物生长也需适宜的酸碱性。人的正常生理活动对体液的酸碱性有很高的要求。溶液的酸碱性是溶液的重要性质。

第一节 溶液的酸碱性与 pH 值

一、溶液的酸碱性

对于一元弱酸 HA 来说,一定温度下,在水溶液中存在着电离平衡:

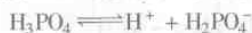


$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_i 为电离平衡常数,简称电离常数 (ionization constant)。

电离平衡也是动态平衡,电离常数 K_i 只与温度有关,而与浓度无关。

多元弱酸分步电离。例如磷酸为三元弱酸,在水溶液中分三步电离



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$



$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$



$$K_3 = \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

多元弱酸有 $K_1 \gg K_2 > K_3$, 所以多元弱酸的第一步电离是主要的,故一般只考虑第一步电离常数 K_{a1} 。

K_i 越大,表示 HA 电离程度越大,氢离子的浓度越高。弱酸的电离平衡常数用 K_a 表示,因此可用电离常数 K_a 比较弱酸的酸性强弱。相同条件下, K_a 愈大,酸愈强; K_a 愈小,酸愈弱。

表 2-1 某些弱酸的电离常数 (298K)

弱酸	K_a
碳酸	$4.2 \times 10^{-7} (K_{a1})$
氢氰酸	6.2×10^{-10}
氢氟酸	6.6×10^{-4}

弱酸	K_a
亚硝酸	5.1×10^{-4}
磷酸	$7.6 \times 10^{-3} (K_{a1})$
甲酸	1.8×10^{-4}
乙酸	1.8×10^{-5}
乳酸	1.4×10^{-4}
草酸	$5.9 \times 10^{-2} (K_{a1})$

纯水是难电离的物质。精密实验指出：25℃时，水微弱地电离出 H^+ 和 OH^- 。即：



$$k_w = [H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

k_w 是水的离子常数，只与温度有关，一定温度下 k_w 是一常数。

在纯水或中性溶液中，有： $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

当加入酸后， $[H^+]$ 增大，而 $[OH^-]$ 减小， $[H^+] > 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} > [OH^-]$ ， H^+ 越大，溶液的酸性越强；当加入碱后， $[H^+]$ 减小，而 $[OH^-]$ 增大， $[H^+] < 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} < [OH^-]$ ， OH^- 越大，溶液的碱性越强；可见在酸溶液中，并非没有 OH^- ，在碱溶液中，也并非没有 H^+ ，只不过它们的相对含量不同而已。在一定温度下， H^+ 与 OH^- 的乘积是一个常数。

二、pH 值

在稀溶液中，由于 $[H^+]$ 很小，用 H^+ 表示溶液的酸碱性很不方便，常用 pH 值表示溶液的酸性。

pH 就是氢离子浓度的负对数，即 $pH = -\lg[H^+]$ 。

例如：计算 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液的 pH 值

$$[H^+] = 0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\lg 10^{-2} = 2$$

再如计算 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的 pH 值

$$[OH^-] = 0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H^+] = k_w \div [OH^-] = 10^{-14} \div 10^{-2} = 10^{-12} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\lg 10^{-12} = 12$$

有时也用 pOH 表示溶液的酸性， $pOH = -\lg[OH^-]$ 。

25℃时，有 $pOH + pH = 14$

酸性的溶液的 $pH < 7$ ，pH 值越小，酸性就越强。碱性溶液的 $pH > 7$ ，pH 值越大，碱性越强。

溶液的 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 、pH、pOH 与酸性关系见表 2-2。

表 2-2 溶液的 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 、pH、pOH 与酸性关系

$[H^+]$	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}	10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}
$[OH^-]$	10^{-14}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
pH	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
pOH	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
溶液的酸性	——酸性增强						中性	碱性增强——>							

应该注意, pH 值相差 1, H^+ 相差 10 倍, pH 值相差 3, H^+ 相差 1000 倍。

正常情况下, 人体内血浆的 pH 值范围为 7.35 ~ 7.45。临床上将血浆 pH 值低于 7.35 的称为酸中毒, 高于 7.45 的称为碱中毒, 这些都会引起物质代谢失调, 从而影响机体的各种生理生化功能, 严重时危及生命。表 2-2 是正常人不同体液的 pH 值。

表 2-3 正常人不同体液的 pH 值

体液	pH	体液	pH
成人胃液	0.9 ~ 1.5	大肠液	8.3 ~ 8.4
婴儿胃液	5.0	乳汁	6.9 ~ 8.0
唾液	6.35 ~ 6.85	泪液	7.4
胰液	7.5 ~ 8.0	尿	4.8 ~ 7.5
小肠液	7.6	脑脊液	7.35 ~ 7.45

由于胃液中含有盐酸, 故其 pH 值很低。盐酸的主要作用是抑制细菌的生长和帮助食物的消化, 当摄入食物过多时, 胃就要分泌更多的盐酸, pH 值会降低, 人就会感到不舒服。

测定溶液的 pH 值可用广泛 pH 试纸, 用酸度计可精确测定 pH 值。

随着人类社会生产的飞速发展, 酸雨已成为当代全球性的环境污染问题之一。世界上三大酸雨区分别为: 中国、欧洲和北美。我国的酸雨主要分布于长江以南、青藏高原和四川盆地, 范围呈逐渐扩大趋势。1993 年重庆市酸雨平均 pH 值为 4.38, 最低值竟为 2.8。由于我国的能源中煤占的比重很大, 所以酸雨中主要成分是 H_2SO_4 另外还有 HNO_3 等。酸雨严重危害森林和土壤, 使建筑物严重腐蚀, 使湖泊河流溶有有害元素。当 $pH < 4.8$ 时, 水中的鱼儿已不能生存。酸雨对人的健康造成也有很大危害, 还抑制农作物的生长。因此节约能源、减少 SO_2 的排放量, 改善空气质量是人类面临的日益紧迫的共同问题。

第二节 缓冲溶液

如何保持溶液的 pH 值, 使溶液的酸碱性在受到外界影响时变化很小, 让化学反应朝着我们预计的方向进行。酶是生物体内维持生命活动的物质基础, 是一切物质代谢过程中不可缺少的物质。pH 值对酶的催化活性影响很大, 每一种酶都有一个最适 pH 值, 高于或低于最适 pH 值, 酶的活性就下降, 偏离最适 pH 值越远, 酶的活性降低就越明显。例如肝精氨酸酶的最适 pH 值为 9.8, 胰蛋白酶的最适 pH 值为 7.8。人体在代谢过程中会不断地产生酸性和碱性物质, 而且每天也有一定量的酸性和碱性物质随着食物进入体内, 但体液的 pH 值保持恒定。这些都是关于缓冲溶液的问题。

一、缓冲溶液定义及组成

凡能抵抗外加少量强酸、强碱或者稀释, 而本身 pH 值基本不变的溶液称为缓冲溶液 (buffer solution)。缓冲溶液的这种作用称为缓冲作用。缓冲是减弱、减小的意思, 这里是减弱外加酸碱的影响。

一般溶液不具有缓冲溶液作用, 缓冲溶液组成常见有以下三种情况:

(1) 弱酸及其盐 例如 $HAc - NaAc$ $H_2CO_3 - NaHCO_3$

(2) 弱碱及其盐 例如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$

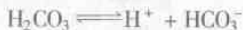
(3) 多元弱酸的酸式盐及其级次盐 例如 $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$

缓冲溶液中的两种物质叫缓冲对或缓冲系。

二、缓冲溶液作用原理

为什么缓冲溶液能抵抗外加少量强酸或强碱而本身 pH 值基本不变呢? 我们以人体血浆中最重要的缓冲对 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 为例, 来说明缓冲溶液作用原理。

H_2CO_3 是弱电解质, 在水溶液中部分电离, 绝大多数是以分子形式存在, 电离出的离子 H^+ 和 HCO_3^- 很少很少; 而 NaHCO_3 是强电解质, 在水溶液中全部电离。



在该溶液中, Na^+ 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 是大量的, 其中 HCO_3^- 主要来源于 NaHCO_3 的电离。 H^+ 是少量的。

当向该溶液加入少量强酸即 H^+ 时, 体系中的 HCO_3^- 与外加的 H^+ 相结合生成弱电解质 H_2CO_3 。由于 HCO_3^- 是大量的, 外加的 H^+ 很少, 因而 HCO_3^- 略有下降, H_2CO_3 略有增加, 由于是 H_2CO_3 弱电解质, 增加的少量 H_2CO_3 电离出的 H^+ 很少很少, 所以溶液中的 H^+ 几乎没有增加。可见当加入少量强酸时, 体系的 pH 值之所以不变, 主要是 HCO_3^- 发挥作用的结果, 而 HCO_3^- 主要是由 NaHCO_3 提供的, 所以称 NaHCO_3 是该缓冲系的抗酸成分。

当向该溶液加入少量强碱即 OH^- 时, 体系中 H^+ 的就会与外加的 OH^- 结合生成难电离的 H_2O 。由于 H^+ 减少, 破坏了 H_2CO_3 的电离平衡, 促使平衡向右移动, 即有一小部分 H_2CO_3 分子电离出 H^+ 和 HCO_3^- , 由于 H_2CO_3 很多, 外加的 H^+ 很少, H_2CO_3 略有下降, HCO_3^- 略有增加, H_2CO_3 继续电离出的 H^+ 就补充了由于加入 OH^- 而耗掉的 H^+ 部分, 因而溶液的 H^+ 几乎没有降低。可见当加入少量强碱时, 体系的 pH 值之所以不变, 主要是 H_2CO_3 发挥作用的结果, 所以称 H_2CO_3 是该缓冲系的抗碱成分。

应当指出: 任何缓冲溶液的缓冲能力是有限的, 当加入大量强酸或强碱时, 缓冲系中的抗酸成分和抗碱成分消耗殆尽时, 缓冲系就不再有缓冲能力了。

三、缓冲溶液 pH 值计算

缓冲溶液具有维持溶液 pH 值恒定的性能, 不同的缓冲溶液 pH 值也不同, 因此了解缓冲溶液的 pH 值就变得非常重要了。

对于缓冲系 $\text{HA} - \text{NaA}$ 有:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{NaA}]}{[\text{HA}]}$$

公式中的各物质的浓度应为平衡时有关离子的浓度。由于 HA 电离的部分很少很少, 而 A^- 可近似地看成完全是由 NaA 提供的。所以近似的有:

$$\text{故有 } \text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}$$

这就是计算缓冲溶液 pH 值的最简公式。

50ml 水或 NaCl 溶液的 pH 值为 7。当加入 0.05ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸后, $\text{pH} = -\lg 0.05 \times 1/[50 + (0.05)] = 3$

$$\Delta\text{pH} = 7 - 3 = 4$$

$$50\text{ml } 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc} - 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaAc}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{c_{\text{NaAc}}}{c_{\text{HAc}}} = 4.75 + \lg \frac{0.1}{0.1} = 4.75$$

当加入 0.05ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸后, 由于加入的盐酸与 NaAc 结合生成了 HAc, 所以 NaAc 下降了 $0.05\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, HAc 升高了 $0.05\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。这时溶液的 pH 为

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{0.1 - 0.001}{0.1 + 0.001}$$

$$\Delta\text{pH} = 4.75 - 4.74 = 0.01$$

稀释时 $\frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}$ 比值不变, pH 值不变。

由以上计算可以看出: 同样量的水和缓冲溶液, 当加入同样少量的强酸或强碱时, 水的 pH 值变化很大, 而缓冲溶液的 pH 值几乎不变。

不同的缓冲溶液, 其缓冲作用能力不同。影响缓冲溶液能力的因素主要有:

1. 缓冲溶液的总浓度。总浓度越大, 缓冲成分越多, 抗酸成分和抗碱成分就越多, 缓冲溶液的缓冲能力越强。为保证配制的缓冲溶液具有一定的缓冲能力, 溶液不宜太稀。

2. 当总浓度一定时, 缓冲溶液能力还与缓冲比 $\left(\frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}}\right)$ 有关。缓冲比越接近于 1:1, 缓冲能力越大, 越偏离 1:1, 缓冲能力越小。所以一般情况, 为使缓冲溶液的缓冲能力较强, 抗酸成分和抗碱成分的量相差不大。

表 2-4 缓冲溶液能力与总浓度、缓冲比的关系

编号	$C_{\text{NaAc}} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{HAc}} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$C_{\text{总}}$	$\frac{C_{\text{NaAc}}}{C_{\text{HAc}}}$	pH	加入 0.05ml $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 后 pH	ΔpH
1	0.1	0.1	0.2	1:1	4.75	4.74	-0.01
2	0.01	0.01	0.02	1:1	4.75	4.67	-0.08
3	0.02	0.18	0.2	1:9	4.80	3.77	-0.03
4	0.18	0.02	0.2	9:1	5.70	5.68	-0.02

我们讨论的是计算缓冲溶液的最简式子, 没有考虑到离子之间的相互作用, 故误差较大。若准确配制标准缓冲溶液, 需查阅有关化学手册。

缓冲溶液在工农业生产、化学、生物学、医学等各行业都有极为重要的意义。在土壤中有无机酸及其盐、有机酸及其盐组成的复杂的缓冲体系, 使土壤的 pH 值维持在一定的范围, 从而保证植物的正常成长。人体中酶活性、受体蛋白等对 pH 值的改变很敏感。在人体血液中的主要缓冲系有 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 、 NaPr-HPPr 等, 其中以 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 缓冲系最为重要。故计算血浆中的 pH 值公式为: $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{NaHCO}_3}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$ 机体对酸碱平衡的