

高等医学院校教材

YIYONG HUAXUE

医用化学



徐安莉 主编
湖北长江出版集团
湖北科学技术出版社

高等医学院校教材

医用化学

Y I Y O N G H U A X U E

徐安莉 主编
湖北长江出版集团
湖北科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

医学化学/徐安莉主编. —武汉:湖北科学技术出版社, 2006.8

ISBN 7-5352-3628-6

I. 医… II. 徐… III. 医用化学 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 090137 号

高等医学院校教材
医 用 化 学

© 徐安莉 主编

责任编辑:陈兰平

封面设计:王 梅

出版发行:湖北科学技术出版社

电话:87679468

地 址:武汉市雄楚大街 268 号湖北出版文化城 B 座 12-13 层 邮编:430070

印 刷:荆州市鸿盛印刷厂

邮编:433321

787 毫米×1092 毫米

16 开

17.75 印张

430 千字

2006 年 8 月第 1 版

2006 年 8 月第 1 次印刷

印数:0 001-3 000

ISBN 7-5352-3628-6/R·868

定价:32.00 元

本书如有印装质量问题 可找承印厂更换

主 编 徐安莉

副 主 编 陈会敏

编 委 蔡丽芬 徐建民 周艳艳

前 言

在整个医学课程中,医用化学是一门普通基础课。它为有关的后续医学课程奠定理论基础,医学中一些形态学和机能学等学科都需要基础化学的知识。研究医学的目的,总的说来就是防病、治病,为人类的健康服务,而研究的对象又是组成成分复杂的人体。人体的组成成分除水和一些无机盐类等物质外,其他绝大部分都是有机化合物。而这些有机化合物在人体内进行着一系列的化学变化,以维持体内新陈代谢的正常平衡,例如生物化学中的糖、脂肪和蛋白质的代谢等。为了防病、治病,除了要研究病因外,还要研究药物的化学结构与其作用的关系(即药物的构效关系)。而药理学所研究的药物绝大多数是有机化合物。其他如生理学、微生物学、免疫学、遗传学、卫生学,以及临床诊断学等学科都需要基础化学知识。

基础医学的一些学科,例如药理学在20世纪40年代仅以整体器官和组织、细胞水平来研究药物与机体的相互作用。但近年来已发展到分子水平,形成了分子药理学,更进一步发展成为量子药理学。其他如分子生物学、量子生物学,以及分子生物化学等。这样,由宏观发展到微观,逐渐揭露生命现象的本质,以及发生疾病的病因等。所有这些问题往往都涉及到蛋白质、核糖核酸和脱氧核糖核酸的结构与其功能间的关系等问题,如果研究上述诸问题,就必须以一定的化学知识作为基础。可见,作为医学院的学生学习这门医学化学课程是非常必要的。

本教材是根据《医用化学教学大纲》编写而成。集基础化学和有机化学于一体,聚理论和实验于一书。上篇,理论讲义部分注重基础知识、基本理论的阐述,紧密结合医药学有关内容。下篇,化学实验部分更侧重于基本操作、基本技能的锻炼和提高。在实验部分中介绍了实验的安全知识,并在有关实验中介绍相应的正确操作,这对初次接触化学实验的学生极有必要。本教材可供中医学、中西医结合专业、临床医学、口腔、护理、儿科、检验和药学专业五年制及七年制本科生使用。

本教材是在湖北中医学院医化教研室全体教师多年辛勤工作的基础上,由徐安莉、陈会敏、蔡丽芬、徐建民、周艳艳等老师执笔编写的。由于水平有限,书中疏漏或错误之处,希望通过广大师生的使用,提出修改意见,以使本教材进一步提高和完善。

编者

2006年5月

目 录

上 篇

第一章 溶液	(1)
第一节 分散系	(1)
第二节 溶液的组成量度	(2)
第三节 缓冲溶液	(6)
第四节 溶液的渗透压	(13)
第二章 有机化合物概说	(19)
第一节 有机化合物的结构特点	(19)
第二节 有机化合物的分类	(25)
第三节 有机化合物分子中原子间的相互影响	(28)
第四节 有机反应历程的初步概念	(31)
第三章 烷烃	(33)
第一节 烷烃的分子结构	(33)
第二节 烷烃的命名法	(34)
第三节 烷烃的化学性质	(38)
第四章 烯烃	(39)
第一节 乙烯的结构	(39)
第二节 烯烃的命名法	(40)
第三节 烯烃的化学性质	(40)
第五章 环烃	(43)
第一节 脂环烃	(43)
第二节 芳香烃	(49)
第六章 醇和酚	(58)
第一节 醇	(58)
第二节 酚	(66)
第七章 醛和酮	(71)
第一节 醛和酮的构造	(71)
第二节 醛和酮的命名	(71)
第三节 醛和酮的物理性质	(73)
第四节 醛和酮的化学性质	(73)
第五节 个别醛和酮	(77)
第八章 羧酸	(79)
第一节 羧酸的结构、分类和命名	(79)
第二节 羧酸的性质	(81)

第三节 个别羧酸	(83)
第四节 顺反异构现象	(84)
第九章 胺和酰胺	(89)
第一节 胺	(89)
第二节 酰胺	(95)
第三节 个别类似酰胺的化合物	(96)
第十章 取代羧酸	(100)
第一节 羧基酸	(100)
第二节 旋光异构	(105)
第三节 酮酸	(111)
第十一章 杂环化合物	(115)
第一节 杂环化合物的分类和命名	(115)
第二节 几种重要环系的结构	(117)
第三节 五元杂环及其衍生物	(118)
第四节 六元杂环及其衍生物	(119)
第五节 苯稠杂环及稠杂环	(121)
第十二章 糖类化学	(123)
第一节 糖的概念与分类	(123)
第二节 单糖的结构与性质	(123)
第三节 低聚糖	(132)
第四节 多糖	(135)
第十三章 脂类化学	(141)
第一节 脂肪酸与前列腺素	(141)
第二节 甘油酯类	(145)
第三节 神经鞘脂类	(149)
第四节 类固醇	(152)
第十四章 医药用合成高分子化合物	(158)
第一节 高分子化合物概述	(158)
第二节 高分子化合物的性质	(163)
第三节 合成医用高分子材料	(168)
第四节 合成药用高分子材料	(171)
第五节 合成高分子药物	(176)
第十五章 有机化合物结构解析	(179)
第一节 概述	(179)
第二节 红外光谱	(181)
第三节 核磁共振谱	(188)
第四节 紫外光谱	(199)
第五节 质谱	(202)

下 篇

第十六章 医用化学实验指导	(206)
第一节 化学实验基本知识	(206)
第二节 化学实验基本操作	(230)
实验一 塞子钻孔和简单玻璃工操作	(230)
实验二 重结晶	(236)
实验三 萃取	(241)
实验四 旋光	(246)
实验五 氨基酸纸色谱法	(248)
实验六 分子模型的建造	(253)
第三节 化合物制备实验	(254)
实验一 乙酸乙酯制备	(254)
实验二 乙酰水杨酸制备	(256)
实验三 乙酰苯胺制备	(257)
实验四 甲基橙制备	(259)
实验五 苯甲醇和苯甲酸制备	(260)
实验六 从茶叶中提取咖啡因	(262)
第四节 化合物性质实验	(263)
实验一 缓冲溶液	(263)
实验二 醇与酚	(265)
实验三 醛和酮	(267)
实验四 羧酸的化学性质	(268)
实验五 羧酸衍生物及取代羧酸的化学性质	(269)
实验六 胺与酰胺	(271)
实验七 糖类化学	(272)

上篇

第一章

溶 液

溶液是由两种或多种组分所组成的均匀体系。溶液对于科学研究、生命现象都具有重要意义。人的体液多是溶液,医疗用药亦多以溶液的形式或在体液内溶解后形成溶液而发挥其效应。可见溶液与医学的联系是极其密切的。所以,对于学习医学的人来说,了解有关溶液的物理和化学性质是非常必要的。

第一节 分散系

物质被分散成细小的粒子,分布在另一种物质里,所得到的体系叫做分散系。其中,被分散的物质叫做分散质,容纳分散质的物质叫做分散剂。例如葡萄糖溶液就是葡萄糖分散在水中而成的分散系;生理盐水是氯化钠分散在水中的分散系;墨汁是碳粒等分散在水中的分散系。在这些例子中,葡萄糖、氯化钠、碳粒等都是分散系,水是分散剂。

物质被分散的程度不同,其粒子大小也不同。根据分散质粒子的大小不同,分散系可分为以下三类。

一、分子或离子分散系

分散质粒子的直径小于 10^{-9} m 的,叫做分子或离子分散系。这类分散系中的分散质的粒子实际上是单个的分子或离子,分散质和分散剂之间不存在界面,因此它是均匀的分散体系。因为分子或离子都非常小,它们能透过滤纸和半透膜,不能阻止光线通过,所以这类分散系是透明的,也是稳定的。

这类分散系就是平常所讲的溶液。为了和其他分散系区别,通常又把它叫做真溶液(或晶体溶液)。在真溶液里,分散质又叫做溶质,分散剂又叫做溶剂。

二、胶体分散系

分散质粒子的直径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m 之间的,叫做胶体分散系(简称胶体溶液)。

胶体分散系的分散质粒子是由许多分子聚集而成的,比分子或离子分散系的粒子大,所以分散质和分散剂之间有界面使之分开,属非均匀体系。胶体溶液中的胶体粒子只能透过滤纸,不能透过半透膜。但胶体溶液可让部分光线通过,所以外观也是透明的,例如氢氧化铁溶胶、硫

化砷溶胶等。

胶体粒子能在分散剂中做不规则的运动,这种运动叫做布朗运动。由于布朗运动的作用,因而胶体粒子受重力的影响比较小,在短时间内不会从分散剂中分离沉淀出来,所以胶体溶液一般是较稳定的。

三、粗分散系

分散质粒子直径大于 10^{-7}m 的,叫做粗分散系。这类分散系中的分散质粒子比胶体分散系的粒子更大,分散质和分散剂之间有界面存在,所以粗分散系是不均匀的。由于分散质的粒子较大,不能透过半透膜,能阻止光线通过,所以粗分散系是浑浊的,不透明的;而且分散质易受重力的作用而沉降,因此粗分散系又是不稳定的。属于这一类分散系的有悬浊液和乳浊液。

(一) 悬浊液

固体的小颗粒分散在液体中所形成的粗分散系,叫做悬浊液。例如黏土在水中形成的泥浆就是悬浊液;医药上外用的皮肤杀菌药硫磺合剂、氧化锌搽剂等都是悬浊液。

(二) 乳浊液

液体的微小珠滴分散在互不相溶的另一种液体中,所形成的粗分散系叫乳浊液。例如牛奶中分散着液体的脂肪珠滴,所以牛奶就是一种乳浊液。医药上用的松节油搽剂也是乳浊液。

乳浊液在医药上又叫做乳剂。乳剂一般都不稳定。要制成稳定的乳剂,除分散质和分散剂外,必须加上一种能使乳剂稳定的物质,这种物质叫乳化剂。乳化剂的作用是在液体分散质的小珠滴上形成一层乳化剂薄膜,使小珠滴不能相互聚集,从而保持相对稳定。常见的乳化剂有肥皂、合成洗涤剂以及人体内的胆汁酸盐等。

第二节 溶液的组成量度

溶液的组成量度旧称溶液的浓度,从1983年7月1日开始贯彻实施国家法定计量单位以后,单独使用“浓度”一词已有它特定的含义,它不能再作为一般的概念使用,应改称为溶液的组成量度。

溶液是由溶质和溶剂组成的,溶液的性质常常与溶质和溶剂的相对含量有关。给病人输液或用药时,必须规定药液的量度和用量。因为药液过稀,就不会产生明显的疗效,但药液过浓反而对人体有害,甚至会危及病人的生命安全。

一、溶液的组成量度表示法

物质的量和质量是国际单位制(SI)规定的基本量中的两个物理量,质量的SI单位为千克(kg),而物质的量的SI单位是摩尔(mol)。SI规定:“一摩尔任何物质所含的基本单元数与 $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 的原子相等。”已知, $0.012\text{kg}^{12}\text{C}$ 中含有的原子数为阿佛加德罗常数 N_A (约为 $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$)。也就是说,一摩尔任何物质均含有 N_A 个基本单元。在使用摩尔时应指明基本单元。它可以是原子、分子、离子、电子或其他粒子,或是这些粒子的特定组合。因此,物质的量和质量完全属于两个不同的概念。

溶液的组成量度,表示在一定量溶液或溶剂中所含溶质的量。在医学界过去根据不同的需要,曾用物质的量浓度、质量摩尔浓度、当量浓度、比例浓度和百分比浓度等表示。现在应使用法定的计量单位,世界卫生组织建议:①凡是已知相对分子质量的物质在人体内的含量,都应当用物质的量浓度单位取代旧单位制所表示的质量浓度单位。②人体体液中有少数物质的相对分子质量还未精确测得,因之不能用物质的量浓度表示其在人体内的含量,可以仍暂用质量浓度表示。③统一用升(L)作为单位的分母,以避免过去用其他作不同分母时的混乱,更不宜使用计量单位的“%”来表示每百毫升(/dl)。

(一) 物质的量浓度

用1L(1 000ml)溶液中所含溶质的物质的量来表示的溶液浓度,叫做物质的量浓度,符号常用mol/L(摩/升)表示。例如,1mol氯化钠的质量是58.5g,把58.5g氯化钠溶解在适量水里配成1L溶液,它的物质的量浓度就是1mol/L。1L溶液中含29.3g氯化钠的物质的量浓度就是0.5mol/L。

1mol任何物质的粒子数都是 6.02×10^{23} 。但是,由于溶质有电解质与非电解质之分,所以溶液中溶质的粒子数也不相同。例如,蔗糖是非电解质,因此1L 1mol/L的蔗糖溶液含有 6.02×10^{23} 个颗粒。由此可知,对于溶质是非电解质的溶液来说,体积相同,物质的量浓度也相同,则它们的溶液里都应含有相同的溶质分子数。然而对于溶质是电解质的溶液来说,情况就比较复杂。例如,氯化钠溶解在水里即电离为 Na^+ 和 Cl^- 。所以,1L 1mol/L的氯化钠溶液含有 6.02×10^{23} 个 Na^+ 和 6.02×10^{23} 个 Cl^- 。同样,1L 1mol/L的氢氧化钠溶液含有 6.02×10^{23} 个 Na^+ 和 6.02×10^{23} 个 OH^- 。但是,1L 1mol/L的氯化钙溶液则含有 6.02×10^{23} 个 Ca^{2+} 和 $6.02 \times 10^{23} \times 2$ 个 Cl^- 。

物质的量浓度可用下式表示:

$$\text{物质的量浓度(摩/升)} = \frac{\text{溶质物质的量(摩)}}{\text{溶液体积(升)}}$$

或:

$$\text{物质的量浓度(摩/升)} = \frac{\text{溶质质量(克)}/\text{溶质摩尔质量(克/摩)}}{\text{溶液体积(升)}}$$

例1 临床上纠正酸中毒时,常使用乳酸钠($\text{NaC}_3\text{H}_5\text{O}_3$)注射液,它的规格是每支20ml注射液中含乳酸钠2.24g,问此乳酸注射液的物质的量浓度是多少?

解 乳酸钠的分子量是112,其摩尔质量是112g/mol。2.24g乳酸钠相当的物质的量为:

$$\frac{2.24\text{g}}{112\text{g/mol}} = 0.02\text{mol}$$

即1支20ml注射液中含乳酸钠0.02mol,20ml体积是0.02L,则乳酸钠注射液的物质的量浓度为:

$$\frac{0.02\text{mol}}{0.02\text{L}} = 1\text{mol/L}$$

答:这种乳酸钠注射液的物质的量浓度是1mol/L。

例2 配制0.2mol/L Na_2CO_3 溶液500ml,需要十水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)多少克?

解 十水碳酸钠的分子量是286,其摩尔质量是286g/mol。配制0.2mol/L溶液500ml,即0.5L,应含 Na_2CO_3 :

$$0.2\text{mol/L} \times 0.5\text{L} = 0.1\text{mol}$$

则所需十水碳酸钠的质量是:

$$0.1\text{mol} \times 286\text{g/mol} = 28.6\text{g}$$

答: 配制 0.2mol/L Na_2CO_3 溶液 500ml 需用十水碳酸钠 28.6g。

例 3 中和 1L 0.5mol/L NaOH 溶液, 需要多少升的 1mol/L H_2SO_4 溶液?

解 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

2mol 1mol

1L 0.5mol/L NaOH 溶液中含 NaOH

1L $\times$ 0.5mol NaOH 需 H_2SO_4

$$0.5\text{mol} \times \frac{1}{2} = 0.25\text{mol}$$

含 0.25mol 的 1mol/L H_2SO_4 溶液的体积是:

$$\frac{1\text{L} \times 0.25\text{mol}}{1\text{mol}} = 0.25\text{L}$$

答: 中和 1L 0.5mol/L NaOH 溶液需 1mol/L H_2SO_4 溶液 0.25L。

(二) 质量浓度

用 1L (1 000ml) 溶液中所含溶质的质量来表示的浓度, 叫做质量浓度, 单位符号常用 g/L (克/升) 表示。例如, 医药上常用的生理盐水是 9g/L 的氯化钠溶液, 就是指在 1L 氯化钠溶液中含有氯化钠 9g。

质量浓度可用下式表示:

$$\text{质量浓度 (克/升)} = \frac{\text{溶质的质量 (克)}}{\text{溶液的体积 (升)}}$$

例 1 某病号滴注生理盐水 0.5L, 问进入体内的氯化钠的质量是多少?

解 生理盐水的质量浓度是 9g/L, 即每升生理盐水中含氯化钠 9g, 滴注 0.5L 生理盐水, 则进入体内氯化钠的质量为:

$$0.5 \times 9\text{g/L} = 4.5\text{g}$$

答: 滴注 0.5L 生理盐水, 有 4.5g 氯化钠进入体内。

例 2 欲配制 2g/L 的硫酸铜 (CuSO_4) 溶液 2 000ml 作为治疗磷中毒的催吐剂, 问需要结晶硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 多少克?

解 需配制的 2g/L 硫酸铜溶液, 即 1 000ml 溶液中含硫酸铜 2g。所以配制 2 000ml 此浓度溶液需硫酸铜为:

$$2\text{L} \times 2\text{g/L} = 4\text{g}$$

又因硫酸铜的摩尔质量是 159g/mol, 而结晶硫酸铜的摩尔质量是 249.5g/mol, 所以, 4g 无水硫酸铜相当于结晶硫酸铜的质量是:

$$\frac{4\text{g} \times 249.5\text{g/mol}}{159.5\text{g/mol}} = 6.28\text{g}$$

答: 配制 2g/L 硫酸铜溶液 2 000ml 需结晶硫酸铜 6.28g。

当溶液中含有微量物质时, 质量浓度也常用毫克/升 (mg/L) 表示。

(三) 百分浓度

百分浓度不是法定的计量单位, 应避免使用, 但至今在国内外书刊中仍然大量使用百分浓度。现行的百分浓度可有三种表示方法: 小数表示法、质量体积表示法与物质的量浓度表示法。

(1) 当百分浓度表示相同单位相对含量, 如质量/质量 (W/W)、体积/体积 (V/V) 百分含量时, 应用小数表示成相应质量分数和体积分数。

例如, NaCl 在水中的质量百分浓度为 25%, 可改成 NaCl 在水中的质量分数为 0.25 或 $W(\text{NaCl}) = 0.25$ 。

又如, 乙醇在水中的体积百分浓度为 75%, 可改成乙醇在水中的体积分数为 0.75 或 $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.75$ 。

(2) 当百分浓度表示的是质量体积(W/V)不同单位的相对含量, 且被测物质为未知确切化学结构者或混合物时, 应用质量体积浓度表示。如总蛋白、某些激素百分浓度, 可用单位符号 g/L , mg/L , $\mu\text{g/L}$, ng/L 等表示。

(3) 对于已知结构的物质, 如葡萄糖、钾、钠等, 其相对分子质量或相对原子质量是已知的, 这类物质的质量体积百分浓度, 应表示为物质的量浓度, 即用单位符号 mol/L , mmol/L , $\mu\text{mol/L}$ 等表示。

二、溶液的配制

配制某物质的具有一定组成量度的溶液, 可由某纯物质加入溶剂, 或将其溶液稀释, 也可用不同组成量度的溶液相混合。无论用哪一种方法, 都应遵守“配制前后溶质的量不变”的原则。主要公式有:

$$m/M \times 1000 = C \cdot V \quad (1-1)$$

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (1-2)$$

式中 m 为溶质的质量; M 为溶质的摩尔质量(g/mol); C 为溶质的量浓度 mol/L ; V 为溶液的体积(ml); c_1, c_2 分别为溶液稀释前后的组成量度; V_1, V_2 为稀释前后的体积。

例 1 配制 0.1mol/L Na_2CO_3 溶液 500ml , 应称取 Na_2CO_3 多少克?

解 设称取 Na_2CO_3 为 m g, 则

$$m/106 \times 1000 = 0.1 \times 500$$

$$m = 5.30(\text{g})$$

答: 应称取 Na_2CO_3 5.3g 。

例 2 现有在水中的体积分数为 0.95 的乙醇, 若需 1L 体积分数为 0.75 的消毒酒精, 应如何配制?

解 设所需体积分数为 0.95 的乙醇为 $V\text{ml}$, 则

$$0.95V = 0.75 \times 1000$$

$$V = 789.5(\text{ml})$$

配制方法是: 准确量取体积分数为 0.95 的乙醇 789.5ml , 加水稀释至 1000ml , 即可制得体积分数为 0.75 的消毒酒精。

例 3 配制 0.1mol/L CuSO_4 溶液 100ml , 需称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

解 设需称取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为 m g, 则

$$m/249.7 \times 1000 = 0.1 \times 100$$

$$m = 2.497(\text{g})$$

即需称取 2.497g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

例 4 某患者需用 0.56mol/L 葡萄糖溶液, 现有 2.78mol/L 和 0.28mol/L 葡萄糖溶液两种, 问要用这两种溶液各多少毫升可配制 0.56mol/L 溶液 500ml ?

解 设应取 2.78mol/L 葡萄糖溶液为 x ml, 则

$$2.78x + 0.28 \times (500 - x) = 0.56 \times 500$$

$$x = 56(\text{ml})$$

应取 0.28mol/L 葡萄糖溶液为:

$$500 - 56 = 444(\text{ml})$$

第三节 缓冲溶液

一、缓冲溶液与缓冲作用原理

(一) 缓冲作用与缓冲溶液

纯水在 25°C 时 pH 值为 7.0 , 但只要与空气接触一段时间, 因为吸收二氧化碳而使 pH 值降到 5.5 左右。1 滴浓盐酸 (约 12.4mol/L) 加入 1L 纯水中, 可使 $[\text{H}^+]$ 增加 $5\,000$ 倍左右 (由 1.0×10^{-7} 增至 $5.0 \times 10^{-4}\text{mol/L}$), 若将 1 滴氢氧化钠溶液 (12.4mol/L) 加到 1L 纯水中, pH 值变化也有 8 个单位。可见纯水的 pH 值因加入少量的强酸或强碱而发生很大变化。然而, 1 滴浓盐酸加入到 1L HAc-NaAc 混合溶液或 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 混合溶液中, $[\text{H}^+]$ 的增加不到百分之一 (从 1.00×10^{-7} 增至 $1.01 \times 10^{-7}\text{mol/L}$), pH 值没有明显变化。这种能对抗外来少量强酸/强碱或稍加稀释不引起溶液 pH 值发生明显变化的作用叫做缓冲作用; 具有缓冲作用的溶液, 叫做缓冲溶液。许多化学反应, 特别是生物体内的化学反应, 必须在一定的 pH 值范围内才能正常进行。人体的各种体液, 都具有一定的 pH 值, 如血液 pH 值为 $7.35 \sim 7.45$ 。然而, 在正常人体内进行代谢过程中, 会不断产生酸性和碱性物质, 它们进入血液后, 血液的 pH 值仍能保持在 $7.35 \sim 7.45$ 的正常范围。这是由于体内有良好的调节机制, 其原因之一, 是由于血液中存在各种缓冲体系。

(二) 缓冲溶液的组成

缓冲溶液由足够浓度的共轭酸碱对组成。其中, 能对抗外来强碱的称为共轭酸, 能对抗外来强酸的称为共轭碱, 这一对共轭酸碱通常称为缓冲对、缓冲剂或缓冲系。常见的缓冲对主要有三种类型。

1. 弱酸及其对应的盐

例如, HAc-NaAc ; $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$; $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{-KHC}_6\text{H}_4\text{O}_4$ (邻苯二甲酸-邻苯二甲酸氢钾)。

2. 多元弱酸的酸式盐及其对应的次级盐

例如, $\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$; $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 。

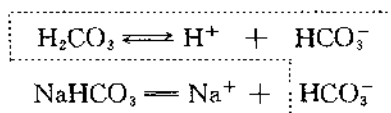
3. 弱碱及其对应的盐

例如, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ (苯胺)- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (苯胺盐酸盐)。

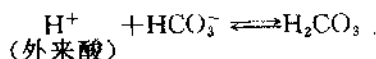
(三) 缓冲溶液的作用原理

现以人体血液中起着主要缓冲作用的 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 缓冲体系为例, 说明缓冲溶液之所以能抵抗少量强酸或强碱使 pH 稳定的原理。碳酸是弱酸, 在溶液中的离解度很小, 溶液中 H_2CO_3 主要以分子形式存在, HCO_3^- 的浓度很低。碳酸氢钠是强电解质, 在溶液中全部离解成 Na^+ 和 HCO_3^- , 由于同离子效应, 加入 NaHCO_3 后使 H_2CO_3 离解平衡向左移动, H_2CO_3 的离解

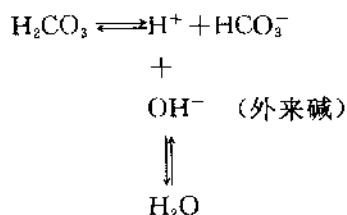
度减小, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 增大。所以, 在 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 混合溶液中, 存在着大量的 H_2CO_3 和 HCO_3^- 。其中 H_2CO_3 主要来自共轭酸 H_2CO_3 , HCO_3^- 主要来自 NaHCO_3 。这个溶液中有一定的 $[\text{H}^+]$, 即有一定的 pH 值。



在缓冲溶液中加入少量强酸(如 HCl), 则增加了溶液的 $[\text{H}^+]$ 。假设不发生其他反应, 溶液的 pH 值应该减小。但是由于 $[\text{H}^+]$ 增加, 抗酸成分即共轭碱(盐) HCO_3^- 与增加的 H^+ 结合成 H_2CO_3 , 破坏了 H_2CO_3 原有的离解平衡, 使平衡左移即向生成共轭酸 H_2CO_3 分子的方向移动, 直至建立新的平衡。因为加入 H^+ 较少, 溶液中 HCO_3^- 浓度较大, 所以加入的 H^+ 绝大部分转变成弱酸 H_2CO_3 , 因此溶液的 pH 值不发生明显的降低。

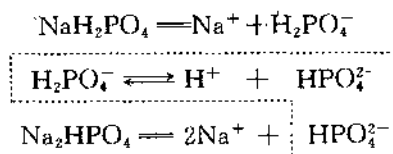


在缓冲溶液中加入少量强碱(如 NaOH), 则增加了溶液中 OH^- 的浓度。假设不发生其他反应, 溶液的 pH 值应该增大。但由于溶液中的 H^+ 立即与加入的 OH^- 结合成更难离解的 H_2O , 这就破坏了 H_2CO_3 原有的离解平衡, 促使 H_2CO_3 的离解平衡向右移动, 即不断向生成 H^+ 和 HCO_3^- 的方向移动, 直至加入的 OH^- 绝大部分转变成 H_2O , 建立新的平衡为止。因为加入的 OH^- 少, 溶液中抗碱成分即共轭酸(酸) H_2CO_3 的浓度较大, 因此溶液的 pH 值不发生明显升高。

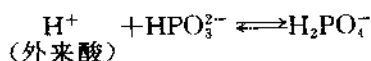


综上所述, $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$ 缓冲体系中, 抗碱成分即共轭酸(酸) H_2CO_3 , 抗酸成分即共轭碱(盐) NaHCO_3 (HCO_3^-)。

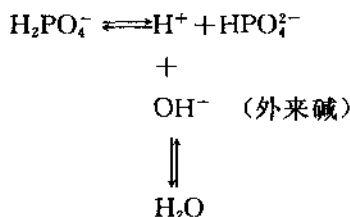
多元酸的酸式盐及其对应的次级盐的作用原理与前面讨论的相似。例如, 在 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液中存在着离解平衡:



当向此溶液中加入少量酸时, 溶液中的 HPO_4^{2-} (主要来自 Na_2HPO_4) 就和加入的 H^+ 结合成电离度较小的 H_2PO_4^- , 结果使该溶液的 pH 值保持几乎不变。因此, Na_2HPO_4 或 HPO_4^{2-} 具有抗酸能力。



当向此溶液中加入少量碱时,加入的 OH^- 即与 H_2PO_4^- 电离出来的 H^+ 结合成水。 H_2PO_4^- 则进一步电离,补充与溶液中被消耗的 H^+ ,结果使该溶液的 pH 值保持几乎不变。因此, NaH_2PO_4 或 H_2PO_4^- 具有抗碱能力。

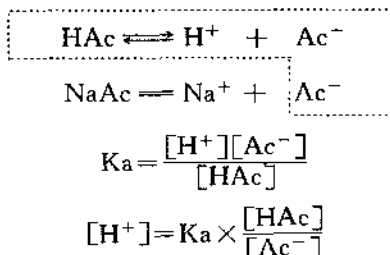


HPO_4^{2-} 是抗酸成分,通过平衡左移能对抗外加酸的影响。 H_2PO_4^- 是抗碱成分,通过平衡右移能对抗外加碱的影响。

二、缓冲溶液 pH 值的计算

(一) 韩-哈氏方程式

在缓冲溶液例如 HAc-NaAc 溶液中,有以下的离解平衡:



等式两边各取负对数,则

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_a - \lg \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$

即

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

HAc 的离解度比较小,由于溶液中大量的 Ac^- 对 HAc 所产生的同离子效应,使 HAc 的离解度变得更小。因此上式中的 $[\text{HAc}]$ 可以看作等于 HAc 的总浓度[共轭酸](即缓冲溶液中酸的浓度)。同时,在溶液中 NaAc 全部离解,可以认为溶液中 $[\text{Ac}^-]$ 等于 NaAc 的总浓度[共轭碱](即配制的缓冲溶液中盐的浓度)。将[酸]和[盐]代入上式,则得

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} \quad (1-3)$$

上式称为韩-哈氏方程式(Henderson-Hasselbalch equation)。它表明缓冲溶液的 pH 值取决于酸的离解常数 K_a 和组成缓冲溶液的盐与酸浓度的比值。对于一定的酸, $\text{p}K_a$ 为定值,所以缓冲溶液的 pH 值就取决于两者浓度的比值即缓冲比。当缓冲溶液加水稀释时,由于盐与酸的浓度受到同等程度的稀释,缓冲比是不变的;在一定的稀释度范围内,缓冲溶液的 pH 值实际上也几乎不变。

式(1-3)中的浓度项指的是混合溶液中酸与盐的浓度,而不是混合前的浓度。若混合前酸的量浓度是 $C_{\text{酸}}$,体积是 $V_{\text{酸}}$,盐的量浓度是 $C_{\text{盐}}$,体积是 $V_{\text{盐}}$,则式(1-3)可改写成:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{盐}} V_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}} V_{\text{酸}}} \quad (1-4)$$

若两种溶液的量浓度相等,则

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{V_{\text{盐}}}{V_{\text{酸}}} \quad (1-5)$$

若是等体积的两溶液相混合,则

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}} \quad (1-6)$$

以上几种形式都称为韩-哈方程式,可用以计算各种组成类型缓冲溶液的pH近似值。当用于弱酸及其对应的盐组成的缓冲溶液的pH值时, pK_a 即弱酸的离解常数负对数。当用于多元弱酸的酸式盐及其对应的次级盐组成缓冲溶液的pH值时,必须注意选用相应的分级电离常数。例如在 H_2CO_3 - NaHCO_3 缓冲体系中, H_2CO_3 是弱酸,计算时应取 H_2CO_3 的一级电离常数 K_{a1} ;在 NaHCO_3 - Na_2CO_3 缓冲溶液中, HCO_3^- 可看作弱酸,应取 HCO_3^- 的电离常数,即 H_2CO_3 的二级电离常数 K_{a2} ;在 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 缓冲体系中, H_2PO_4^- 作为弱酸,应取 H_2PO_4^- 的电离常数,即 H_3PO_4 的二级电离常数 K_{a2} 。

弱碱及其盐组成的缓冲溶液的pH值的计算公式,类似韩-哈方程式的推导,并根据 $\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$ 得:

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pK}_b - \lg \frac{[\text{盐}]}{[\text{碱}]}$$

式中; $K_w = 10^{-14}$, K_b 为某弱碱的电离常数。由于 K_w 受温度的改变较大,所以,一般多用弱酸及其盐配制缓冲溶液。

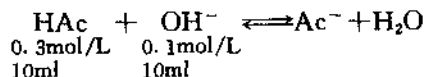
(二) 缓冲溶液pH值计算举例

例5 0.1mol/L的HAc 500ml与0.2mol/L的NaAc 250ml配成缓冲溶液,计算溶液的pH值。

解 把所给条件代入韩-哈氏方程,由表查得HAc的 $\text{pK}_a = 4.75$,则得:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg \frac{0.2 \times 250}{0.1 \times 500} = 4.75 + \lg 1 = 4.75 + 0 = 4.75$$

例6 将0.3mol/L HAc溶液10ml与0.1mol/L NaOH溶液10ml混合后制成缓冲溶液,试计算这个溶液的pH值(25℃时,HAc的 $\text{pK}_a = 4.75$)。



从反应看出HAc有1/3被 OH^- 中和,生成 Ac^- 和 H_2O ,溶液的总体积为20ml。

$$\begin{aligned} [\text{HAc}] &= 0.1\text{mol/L} & [\text{Ac}^-] &= 0.05\text{mol/L} \\ \text{pH} &= \text{pK}_a + \lg \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4.75 + \lg \frac{0.05}{0.1} = 4.75 - 0.30 = 4.45 \end{aligned}$$