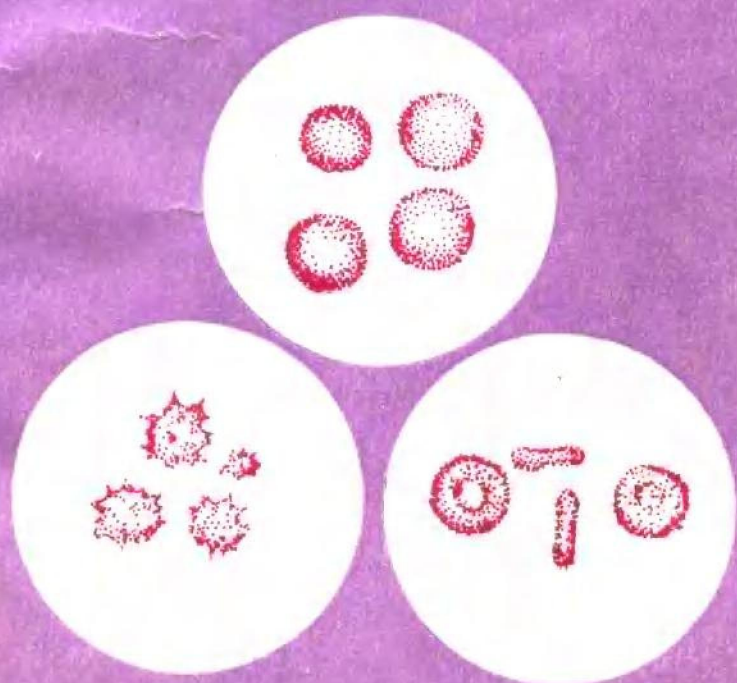


高等医学专科学校教材

医用化学

(基础化学)

主编：徐春祥 马利民



黑龙江科学技术出版社

(黑)新登字第 2 号

医 用 化 学

(基础化学)

主编：徐春祥 马利民

黑龙江科学技术出版社出版

(哈尔滨市南岗区建设街 35 号)

黑龙江省教委印刷厂印刷

黑龙江省新华书店发行

850×1168 毫米 32 开本 8.5 印张 250 千字

1992 年 8 月第 1 版·1992 年 8 月第 1 次印刷

印数：0001—5 000 册

ISBN 7-5388-1976-2/R·255

定价：3.50 元

编 者 的 话

根据医学教育改革的要求,为了解决高等医学院校专科层次医用化学教学的需要,遵照1989年全国医学专科教材工作会议精神,由哈尔滨医科大学、白求恩医科大学、中国医科大学、大连医学院、齐齐哈尔医学院、牡丹江医学院、黑龙江中医学院、哈尔滨职工医学院、黑龙江卫生管理干部学院、鞍钢职工医学专科学校和阜新煤炭职工医学专科学校联合编写了这本《医用化学》。本书可作为医学专科学校和成人高等医学院校医用化学课程的教材,参考教学时数为108学时(包括理论课和实验课)。

遵循“准、新、实用”的编写原则,在总结各参编学校多年教学经验的基础上,并注意到国内、外医学院校化学教材的特点,结合我国医学化学的实际情况,力求选材新颖,做到简明实用。

本书分为基础化学和有机化学两大部分。基础化学部分包括1~10章和18个化学实验,有机化学部分包括1~14章和3套综合试题。各校可根据具体情况进行适当调整,斟酌取舍。遵照国务院1984年2月27日发布的《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》和“七·五期间要在所有新编教材中普遍使用法定计量单位”的规定,本书统一使用以国际单位制(SI)为基础的我国法定计量单位。

本书由白求恩医科大学徐景达教授和魏俊杰教授主审。他们提出了不少极为宝贵的意见,谨此致谢。书中插图是由哈尔滨医科大学刘炜同志参考有关资料绘制的。

由于水平有限,加之时间仓促,本书会有不少缺点甚至错误的地方,我们诚恳地希望使用本书的师生提出批评和修改意见。

1992年5月

序

由于分子生物学的出现和医学的不断发展,使医学由原来研究器官、组织、细胞的程度,已进入研究分子的水平阶段。于是出现生物无机化学、生物有机化学、细胞化学、免疫化学以及神经化学等新的边缘学科。可见,化学与医学的关系越来越密切,已成为相互结合、相互渗透的关系。因此,在医学领域中,化学占有了相当重要的地位。

有鉴于此,编者将多年医用化学的教学经验进行总结和提炼,并参阅大量资料,撰写了《医用化学》一书,并出版问世与读者见了面。为此余深感欣喜,并希望从事医学教育的广大师生和有关人士予以大力支持。

该书内容上突出了医用化学的基础理论和基本知识,如物质结构、化学反应机理以及人体的四大基础物质(糖类、脂类、蛋白质和核酸)等。该书内容层次清晰,资料新颖,文笔流畅,可作为医学大专院校的教科书,也可作为医务工作者的参考书。

在拜读文稿之际,谨以此为序。

徐景达

时年七十有五

1992年2月于白求恩医科大学

目 录

第一章 溶液	1
第一节 分散系	1
第二节 溶液的浓度	2
一、物质的量浓度	2
二、质量浓度	4
第三节 溶液的渗透压	5
一、渗透现象和渗透压	5
二、渗透压与浓度、温度的关系	6
三、渗透压在医学上的意义	8
习题	10
第二章 胶体分散系	12
第一节 溶胶的制备与净化	12
一、溶胶的制备	12
二、溶胶的净化	13
第二节 溶胶的性质	14
一、溶胶的光学性质	14
二、溶胶的动力学性质	15
三、溶胶的电学性质	16
第三节 溶胶的稳定性与溶胶的聚沉	19
一、溶胶的稳定性	19
二、溶胶的聚沉	20
第四节 高分子化合物溶液	21
一、高分子化合物溶液的特征	21
二、高分子化合物的盐析	21
三、高分子化合物的敏化作用和保护作用	22
习题	23
第三章 化学热力学基础	24
第一节 热力学第一定律	24

一、几个基本概念	24
二、热力学第一定律	26
三、焓	26
第二节 热化学	27
一、化学反应的热效应	27
二、热化学方程式	27
三、盖斯定律	28
四、标准生成热	29
第三节 化学反应的方向	31
一、反应热与反应方向	31
二、熵变与反应方向	32
三、吉布斯自由能变与反应方向	33
习题	36
第四章 化学反应速度和化学平衡	38
第一节 化学反应速度	38
第二节 反应速度理论简介	40
第三节 影响化学反应速度的因素	41
一、浓度对化学反应速度的影响	41
二、温度对化学反应速度的影响	44
三、催化剂对化学反应速度的影响	45
第四节 化学平衡	46
一、可逆反应与化学平衡	46
二、标准平衡常数	47
三、可逆反应进行的方向	49
第五节 化学平衡的移动	51
一、浓度对化学平衡的影响	51
二、压强对化学平衡的影响	52
三、温度对化学平衡的影响	54
四、催化剂与化学平衡的关系	54
习题	55
第五章 电解质溶液	58
第一节 强电解质和弱电解质	58
一、电解质的分类	58

二、离解度	59
三、强电解质溶液	59
第二节 酸碱理论	61
一、酸碱的电离理论	61
二、酸碱的质子理论	61
第三节 酸碱溶液 pH 值的计算	63
一、水的离解和溶液的 pH 值	63
二、一元弱酸弱碱溶液 pH 值的计算	65
三、多元弱酸弱碱溶液 pH 值的计算	69
第四节 缓冲溶液	71
一、缓冲溶液及其组成	72
二、缓冲作用原理	72
三、缓冲溶液 pH 值的计算	73
四、缓冲容量和缓冲范围	74
五、缓冲溶液的选择和配制	76
六、缓冲溶液在医学上的意义	77
习题	79
第六章 原子结构和分子结构	81
第一节 氢原子结构	81
一、氢原子光谱	81
二、玻尔理论	82
三、电子的波粒二象性	83
四、波函数和四个量子数	85
五、几率密度和电子云	87
六、波函数和几率密度的角度分布图	89
第二节 多电子原子结构	91
一、近似能级图	91
二、原子核外电子的排布	91
三、原子结构与元素性质的关系	93
第三节 化学键	99
一、离子键	99
二、共价键	100
第四节 分子间力和氢键	108

一、极性分子与非极性分子	108
二、分子间作用力	109
三、氢键	110
习题	112
第七章 氧化-还原反应与电化学	114
第一节 氧化-还原反应的基本概念	114
一、氧化数	114
二、氧化剂和还原剂	115
第二节 原电池与电极电位	116
一、原电池	116
二、电极电位	118
三、影响电极电位的因素	121
第三节 电极电位的应用	124
一、比较氧化剂和还原剂的相对强弱	124
二、计算原电池的电动势	125
三、判断氧化-还原反应进行的方向	126
第四节 电位法测定溶液的 pH 值	127
一、参比电极	128
二、指示电极	128
三、pH 值的电位测定	129
习题	130
第八章 配位化合物	133
第一节 配位化合物的基本概念	133
一、配位化合物的定义	133
二、配位化合物的组成	133
三、配位化合物的命名	134
第二节 配位化合物的价键理论	135
一、价键理论的基本要点	135
二、外轨型配合物和内轨型配合物	136
三、配合物的空间构型	138
第三节 配位化合物的稳定性	138
一、配合物的不稳定常数和稳定常数	138
二、配离子稳定常数的应用	140

三、配位平衡的移动	142
第四节 螯合物	143
第五节 配位化合物在医学上的应用	144
习题	145
第九章 滴定分析法	148
第一节 滴定分析法概述	148
一、滴定分析的过程与特点	148
二、滴定分析法的分类与滴定反应的条件	148
三、基准物质与标准溶液	150
四、误差和偏差的表示方法	150
五、有效数字及其运算规则	152
第二节 酸碱滴定法	154
一、酸碱指示剂	154
二、酸碱滴定曲线与指示剂的选择	155
三、酸碱标准溶液的配制和标定	160
四、酸碱滴定法的应用示例	161
第三节 氧化-还原滴定法	162
一、氧化-还原滴定法概述	162
二、高锰酸钾法简介	163
三、 KMnO_4 标准溶液的配制和标定	164
四、高锰酸钾法的应用示例	165
第四节 配位滴定法	166
一、配位滴定法概述	166
二、EDTA 标准溶液的配制和标定	167
三、配位滴定法应用示例	168
习题	169
第十章 比色分析法和分光光度法	171
第一节 概述	171
第二节 比色分析法和分光光度法的基本原理	171
一、物质对光的选择性吸收	171
二、朗白-比耳定律	173
第三节 比色分析和分光光度分析方法	175
一、目视比色法	175

二、光电比色法	176
三、分光光度法	179
习题	180
医用化学实验	182
实验室规则	182
实验室安全守则	183
医用化学实验基本操作和仪器使用	184
实验一 溶胶的制备和性质	200
实验二 化学反应速度与化学平衡	204
实验三 缓冲溶液及溶液 pH 值的比色测定	207
实验四 氧化-还原反应与电化学	210
实验五 分析天平称量练习	215
实验六 酸碱标准溶液的配制和比较	217
实验七 醋酸离解常数的测定	219
实验八 天然水的硬度的测定	222
实验九 邻二氮菲分光光度法测定铁	225
实验十 常压蒸馏及沸点的测定	227
实验十一 熔点的测定	230
实验十二 醇、酚、醛和酮的性质	233
实验十三 羧酸的性质	238
实验十四 模型作业	240
实验十五 薄层层析法分离、鉴定氨基酸	243
实验十六 纸上电泳分离、鉴定氨基酸	246
实验十七 旋光度和折光率的测定	248
实验十八 阿斯匹林的制备	255
附录一 四位有效数字原子量表	257
附录二 一些物质的热力学数据(298K)	259
附录三 标准电极电位表(298K)	262

第一章 溶 液

第一节 分散系

一种或几种物质分散在另一种物质之中所形成的体系称为分散系。分散系中被分散的物质称为分散相；另一种起分散作用的物质，也就是分散相周围的介质称为分散剂。如蔗糖水溶液和氯化钠水溶液都是分散系，其中的蔗糖和氯化钠是分散相，水是分散剂。

按照分散系中分散相粒子的大小来分类，可把分散系分为粗分散系、胶体分散系和分子(或离子)分散系三种类型，如表 1-1 所示。

表 1-1 分散系按分散相粒子大小的分类

粒 子 大 小	分 散 系	实 例
>100nm	粗分散系	泥浆、牛奶
1~100nm	胶体分散系	Fe(OH) ₃ 溶胶
<1nm	分子分散系	NaCl 水溶液

粗分散系包括悬浊液和乳浊液。悬浊液是分散相以微小颗粒分散在液体中所形成的分散系，混浊的河水、泥浆等都是悬浊液。乳浊液是分散相以微小的液滴分散在另一种液体中所形成的分散系，牛奶、从油井喷出来的原油等都是乳浊液。

胶体分散系中的分散相粒子的大小在 1~100nm 范围内，比单个分子要大得多，每一个分散相粒子均是由许多分子或离子组成的集合体。Fe(OH)₃ 溶胶、硅酸溶胶等都属于胶体分散系。

溶液是分散相粒子以单个分子或离子的形式均匀地分散在另

一种物质中所形成的分散系，属于分子分散系。习惯上把组成溶液的分散相称为溶质，把组成溶液的分散剂称为溶剂。溶液是均匀透明的，其中任何部分的组成都是相同的。

第二节 溶液的浓度

一定量溶液或溶剂中所含溶质的量称为溶液的浓度。溶液浓度的表示方法很多，医学上常用的主要有两种——物质的量浓度和质量浓度。

一、物质的量浓度

1. 物质的量及其单位——摩尔

物质的量(n)是国际单位制中的七个基本物理量之一。同质量、长度等其它物理量一样，物质的量也有计量单位。1971年第十四届国际计量大会决定把摩尔(mol)作为一个基本单位列入国际单位制之中，用以表示物质的量。其定义为：

(1) 摩尔是一系统的物质的量，该系统中所包含的基本单元与 0.012kg 碳-12 的原子数目相等。

(2) 在使用摩尔时，基本单元应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合。

根据摩尔定义中的第一条，0.012kg 碳-12 所含的原子数目就是 1mol。实验测定 0.012kg 碳-12 约含 6.022×10^{23} 个碳原子，这个数字就是阿佛加德罗常数（注意，阿佛加德罗常数只是一个近似值）。可以把摩尔的定义理解为“当系统的基本单元数目约为 6.022×10^{23} 个时，其物质的量为 1mol”。因此，1mol 任何物质所包含的基本单元数目均相同，都约为 6.022×10^{23} 个。

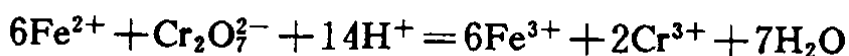
摩尔定义中的第二条，规定在使用摩尔时必须指明基本单元。例如，可以说“1mol 氢分子”、“1mol 氢原子”，而不可说“1mol 氢”，以免造成费解或误解。在表达式中，基本单元的符号一般在物质的量符号 n 后的括弧中给出，如 $n(\text{H}_2) = 1\text{mol}$ 。定义还指明，基本单元除原子、分子、离子、电子外，还可以是它们的特定组合。

粒子的特定组合是很灵活的，既可以是由原子、分子、离子等微粒构成的实际存在于物质中的复杂结构单元，如配离子、大分子等；也可以是根据研究需要想象其存在的单元，例如在氯化钠晶体中并不存在 NaCl 的结构单元，但可以选择能反映该晶体化学组成的 NaCl 作为基本单元来计量氯化钠晶体所含的 NaCl 的物质的量。

物质的量是与组成物质的基本单元数目成正比的物理量，其 SI 单位是 mol，化学上也使用它的倍数单位 kmol 和分数单位 mmol。物质 B 的物质的量 $n(B)$ 与系统内所含基本单元 B 的数目 $N(B)$ 及阿佛加德罗常数 L 之间的关系为：

$$n(B) = \frac{N(B)}{L} \quad (1-1)$$

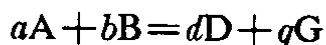
在化学反应中，反应物之间是按一定的计量关系相互作用的，例如对于反应：



1mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 能与 6mol Fe^{2+} 和 14mol H^+ 恰好完全作用，故反应消耗的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的物质的量是消耗的 Fe^{2+} 的物质的量的 1/6，是消耗的 H^+ 的物质的量的 1/14。即：

$$\frac{1}{6}n(\text{Fe}^{2+}) = n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{1}{14}n(\text{H}^+)$$

把上述结果推广到任一化学反应：



当完全反应时各物质的物质的量之间的关系为：

$$\frac{1}{a}n(A) = \frac{1}{b}n(B) = \frac{1}{d}n(D) = \frac{1}{g}n(G) \quad (1-2)$$

式(1-2)是医用基础化学计算中最基本的运算公式之一。

2. 摩尔质量

物质 B 的摩尔质量用符号 $M(B)$ 表示，其定义为物质 B 的质量 $m(B)$ 除以物质 B 的物质的量 $n(B)$ 。即：

$$M(B) = \frac{m(B)}{n(B)} \quad (1-3)$$

摩尔质量的单位等于质量的单位除以物质的量的单位。在 SI 单位中,质量的单位是 kg,物质的量的单位是 mol,则摩尔质量的单位是 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$,化学上常用的是它的分数单位 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在使用摩尔质量时,也必须指明基本单元。如 $M(\text{H}_2)=2.016\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。任何原子(离子)或分子的摩尔质量的单位为 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,其数值等于这种原子(离子)或分子的原子量或分子量。

3. 物质的量浓度

物质 B 的物质的量浓度用符号 $c(\text{B})$ 或 $[\text{B}]$ 表示,其定义为物质 B 的物质的量 $n(\text{B})$ 除以溶液的体积 V 。即:

$$c(\text{B})=\frac{n(\text{B})}{V} \tag{1-4}$$

物质的量浓度的 SI 单位是 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。医学上常用的单位是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 等,它们都是法定计量单位。

物质的量浓度可以简称为浓度,在应用时必须指明基本单元。自从执行法定计量单位后,物质的量浓度在医学上推广应用。世界卫生组织建议,在医学上表示体液中某物质的含量时,凡是相对分子量(或相对原子量)已知者,即分子式已确定者,均应使用物质的量浓度。

利用式(1-4)可以计算物质的量浓度。

例 1-1 100ml 正常人的血清中含 326mgNa^+ ,计算 Na^+ 的物质的量浓度。

解: Na^+ 的摩尔质量是 $23\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。 Na^+ 的物质的量为:

$$n(\text{Na}^+)=\frac{m(\text{Na}^+)}{M(\text{Na}^+)}=\frac{326/1000}{23}=0.014\text{mol}$$

Na^+ 的物质的量浓度为:

$$c(\text{Na}^+)=\frac{n(\text{Na}^+)}{V}=\frac{0.014}{100/1000}=0.14\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

二、质量浓度

质量浓度用符号 ρ 表示,物质 B 的质量浓度定义为物质 B 的质量除以溶液的体积,即:

$$\rho(\text{B})=\frac{m(\text{B})}{V} \tag{1-5}$$

质量浓度的法定计量单位是 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等。

质量浓度曾在医学上广泛使用，现已逐渐被物质的量浓度所取代，只有分子量未知或尚未准确测定的物质可以暂时用质量浓度表示其含量。物质 B 的质量浓度与物质的量浓度之间的关系为：

$$\rho(\text{B}) = c(\text{B}) \cdot M(\text{B}) \quad (1-6)$$

例 1-2 生理盐水的质量浓度是 $9\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算生理盐水的物质的量浓度。

解：NaCl 的摩尔质量是 $58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。此生理盐水的物质的量浓度为：

$$c(\text{NaCl}) = \frac{\rho(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{9}{58.5} = 0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

第三节 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

半透膜是一种只允许某些物质透过，而不允许另一些物质透过的多孔性薄膜，萝卜皮、动物的肠衣、膀胱膜、细胞膜、人工制成的羊皮纸、火棉胶膜等都是半透膜。

如果将蔗糖溶液装在一支上口用半透膜扎紧的倒置长颈漏斗中，然后把漏斗置于盛有蒸馏水的烧杯中（图 1-1），并使膜内液面与膜外水面高度相等。这种半透膜可以让水分子透过，但蔗糖分子不能透过，水分子可以从膜内和膜外两个方向通过半透膜。由于膜内、外单位体积内水分子的数目不同，单位体积的纯水中所含水分子的数目比蔗糖溶

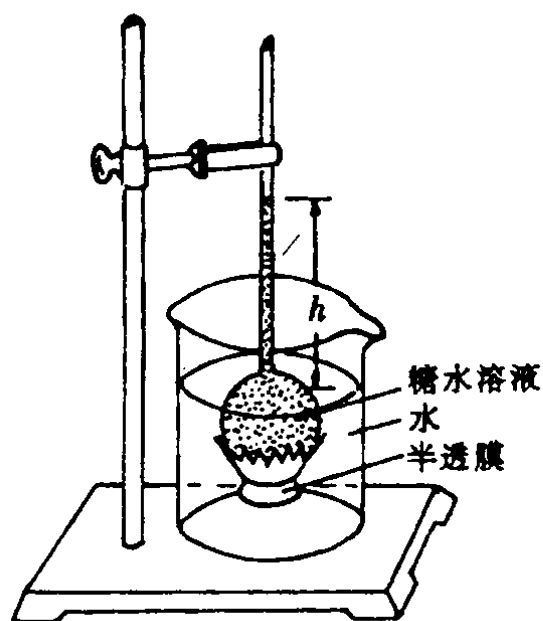


图 1-1 渗透装置

液多，因此在相同时间内，从纯水透过半透膜进入蔗糖溶液的水分子比从蔗糖溶液透过半透膜进入纯水的水分子多，结果长颈漏斗内的液面升高。从表面上看，只是水分子从纯水透过半透膜进

入蔗糖溶液,这种溶剂分子通过半透膜进入溶液的过程称为渗透。由于渗透作用,蔗糖溶液的液面逐渐上升,其静水压随之增加,使水分子从蔗糖溶液进入纯水的速度加快。当半透膜内外的液面高度差达到一定值时,水分子向两个方向渗透的速度相等,此时达到渗透平衡。

从上面的讨论可知,产生渗透现象必须具备两个条件:一是有半透膜,二是半透膜两侧单位体积的溶液或溶剂中溶剂分子数(即浓度)不相等。

将纯溶剂和溶液用半透膜隔开,渗透必然进行。为防止渗透现象发生,必须在溶液的液面上施加一额外压力(图 1-2),以增大溶剂分子从溶液透过半透膜进入溶剂的速度。这种恰好能阻止渗透进行而施加于溶液液面上的额外压力称为该溶液的渗透压。渗透压用符号 Π 表示,其法定单位是 Pa 或 kPa。若半透膜两侧是两种浓度不同的溶液,同样也能产生渗透现象,溶剂分子会从稀溶液向较浓溶液渗透。为防止渗透进行,也需在较浓的溶液液面上施加一额外压力,但是此压力只是两种溶液的渗透压之差,而并非浓溶液或稀溶液的渗透压。

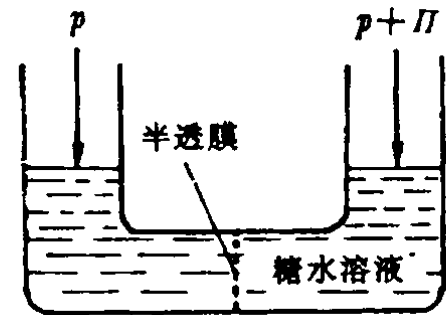


图 1-2 渗透压示意图

二、渗透压与浓度、温度的关系

1877 年德国植物学家菲弗尔(Pfeffer)用人工制成的亚铁氰化铜半透膜测定了蔗糖溶液的渗透压,并从实验数据中发现了下面两个关系:

- (1) 在同一温度下,溶液的渗透压与溶液的浓度成正比。
- (2) 浓度一定的溶液,其渗透压与绝对温度成正比。

1886 年荷兰物理学家范特荷甫(Van't Hoff)仔细地研究了菲弗尔的实验数据,进一步总结出稀溶液的渗透压与浓度及温度的关系为:

$$\Pi = cRT \quad (1-7)$$

式中 Π ——溶液的渗透压；

c ——溶液的物质的量浓度；

R ——气体常数；

T ——绝对温度。

式(1-7)称为范特荷甫方程式，应用此式时可采用 SI 单位，渗透压 Π 的单位为 Pa，物质的量浓度 c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，绝对温度的单位为 K， R 为 $8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对于以 SI 单位的倍数或分数单位来计量的数值，在代入公式进行运算时，最好先统一化为 SI 单位，以免由于单位不一致而造成运算错误。

通过测定溶液的渗透压，可以计算出溶质 B 的分子量。将式(1-3)和(1-4)代入式(1-7)中整理可得：

$$M(\text{B}) = \frac{m(\text{B})RT}{\Pi V} \quad (1-8)$$

由于分子量较小的溶质也能通过半透膜，故渗透压法不适宜测定小分子溶质的分子量。但对于高分子化合物分子量的测定，此法具有独到的优点，即使在溶液浓度较低的情况下，其渗透压的数值也比较大。

例 1-3 将 1.0g 血红蛋白溶于水中配制成 0.10L 溶液，20℃时测得其渗透压为 367Pa，计算该溶液的物质的量浓度及血红蛋白的相对分子量。

解： $T = 273 + 20 = 293\text{K}$ ， $V = 1.0 \times 10^{-4} \text{m}^3$ ， $m = 1.0 \times 10^{-3} \text{kg}$ 。

溶液的物质的量浓度为：

$$\begin{aligned} c &= \frac{\Pi}{RT} = \frac{367 \text{Pa}}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293 \text{K}} \\ &= 0.151 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1.51 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

血红蛋白的摩尔质量为：

$$\begin{aligned} M &= \frac{mRT}{\Pi V} = \frac{1.0 \times 10^{-3} \text{kg} \times 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293 \text{K}}{367 \text{Pa} \times 1.0 \times 10^{-4} \text{m}^3} \\ &= 66.4 \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 6.64 \times 10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

血红蛋白的相对分子量是 6.64×10^4 。

范特荷甫方程式只适用于非电解质的稀溶液。对于电解质稀