

卫生部规划教材

全国医学高等专科学校规划教材配套教材

供临床医学专业用

医学化学 学习指导

主 编 谢吉民

副主编 张华杰

全
国
医
学
高
等
专
科
学
校
规
划
教
材
配
套
教
材



人民卫生出版社

全国医学高等专科学校规划教材配套教材
供临床医学专业用

医学化学学习指导

主 编 谢吉民

副主编 张华杰

编 者 (以编写章节先后为序)

谢吉民 (江苏大学)

张华杰 (温州医学院)

林 丽 (温州医学院)

张万明 (河北北方学院)

陈常兴 (山东省临沂医学专科学校)

顾少华 (河南科技大学)

龚考才 (泸州医学院)

嵇学林 (江苏大学)

人 民 卫 生 出 版 社

图书在版编目 (CIP) 数据

医学化学学习指导/谢吉民主编. —北京: 人民卫生出版社, 2006. 2

ISBN 7-117-07059-5

I. 医… II. 谢… III. 医用化学—医学院校—教学参考资料 IV. R313

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 107151 号

医学化学学习指导

主 编: 谢吉民

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 67616688)

地 址: (100078)北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

网 址: <http://www.pmph.com>

E-mail: pmph@pmph.com

邮购电话: 010-67605754

印 刷: 三河市宏达印刷有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 9.25

字 数: 214 千字

版 次: 2006 年 2 月第 1 版 2006 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

标准书号: ISBN 7-117-07059-5/R·7060

定 价: 14.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究
(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

前 言



《医学化学》是高等医学院校的一门重要公共基础课,它与生物学和医学关系密切、互相交融,其授课对象是大一新生,且内容多、时间短、速度快,怎样全面提高该课程教和学的质量,摆在了广大师生面前。要解决好这个问题,除了有好的教材和师生的共同努力外,有一本能与教材配套并引导学生对所学知识进行举一反三、触类旁通的参考书至关重要。为此,配合卫生部规划教材《医学化学》(第5版)的出版发行,我们编写了这本《医学化学学习指导》,旨在对大家的学习有所裨益。

《医学化学学习指导》正文共分三部分。第一部分为基础篇,依据《医学化学》教学大纲,提出对各章节的学习要求和内容提要,给出疑难解析、例题分析和自测题。第二部分为综合篇,精心编写了十套水平测试题,主要是为了方便学生复习考试。第三部分为参考答案,包括自测题、综合题以及《医学化学》(第5版)的习题共1000多道题的解答,供学生练习时参考。书的最后附有附录和参考文献。

《医学化学学习指导》第一部分各章节,均由《医学化学》(第5版)相应章节作者编写,第二部分由本书编委根据多年教学实践和积累精心选编。

本书作为高等医学专科学校临床医学、预防医学、口腔、儿科、影像、麻醉、护理等专业的《医学化学》配套教材,也可作为成人教育相关专业学生以及卫校、护校师生的参考用书或在职医疗卫生人员的自学用书。

衷心感谢人民卫生出版社、江苏大学和其他编委的院校领导对该书出版的热情关怀和大力支持!

我们的愿望是奉献给大家一本与教材配套又可独立使用的精品学习指导书,但因成书时间仓促,难免出现错误,敬请各位读者批评指正。

编 委

2004年5月

目 录



第一部分 基础篇	1
第一章 绪论	1
第二章 溶液	3
第三章 电解质溶液	8
第四章 胶体溶液	15
第五章 配位化合物	19
第六章 电极电势	25
第七章 有机化合物概述	30
第八章 醇、酚、醚	36
第九章 醛和酮	42
第十章 有机酸	46
第十一章 脂类	51
第十二章 糖类	55
第十三章 含氮有机化合物	58
第二部分 综合篇	61
医学化学(无机部分)水平测试题(一)	61
医学化学(无机部分)水平测试题(二)	63
医学化学(有机部分)水平测试题(一)	66
医学化学(有机部分)水平测试题(二)	69
医学化学综合水平测试题(一)	71
医学化学综合水平测试题(二)	74
医学化学综合水平测试题(三)	77
医学化学综合水平测试题(四)	81
医学化学综合水平测试题(五)	86
医学化学综合水平测试题(六)	91



第三部分 参考答案	95
一、自测题参考答案	95
二、综合题参考答案	108
三、《医学化学》(第 5 版)习题参考答案	120
附录一 部分弱电解质在水中的解离常数	137
附录二 部分电对的标准电极电势(298K)	138
参考文献	139

第一部分



基础篇

第一章 绪 论

一、学习要求

了解：医学化学的基本内容及其与医学的关系以及学习方法。

二、内容提要

化学是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的自然科学。医学化学的任务是使学生获得学习医学和从事生物医学研究所必需的化学基本理论、基本知识和基本技能,为学习后续课程打下基础,同时培养学生提出问题、分析问题和解决问题的能力,并使學生逐步树立辩证唯物主义观点和养成科学的思维方法。

三、疑难解析

(一) 医学及医学相关专业学习化学无用吗

化学作为 21 世纪的基础学科和中心学科的地位越来越重要,历来是医学、药学和生物学的重要支柱。化学对医学和药学的发展和影响怎么高度评价和形容都不过分。21 世纪的医学,应属于分子医学,假若你不

懂化学,能很好地解决 21 世纪所面临的医学问题吗?能成为一个在国家乃至在世界有影响的医学人才吗?一定要消除学习化学对医学无用的思想,不然的话,对本门课及后继课的损失是很重的,对今后发展的负面影响是很大的,千万不能掉以轻心。

(二) 怎样学好医学化学

“兴趣是最好的老师”。要学好一门课,就必须对它产生浓厚的兴趣,它是求知的源泉、学习的动力、疲劳的减缓剂和成绩的催化剂。要制订详尽的学习计划,并不断加以调整。处理好预习、听课、复习和总复习的关系。注意端正学习态度,改进学习方法。注意能力锻炼、发展和提高。总之,要拿出一定时间,付出一定劳动,进行分类、归纳,反复对知识进行由表及里地强化,做到“既见树木,又见森林”,这样,对理解概念、掌握知识和参加考试均大有裨益。

(谢吉民)

第二章 溶 液

一、学习要求

1. 掌握: 物质的量浓度、质量浓度、渗透压力和渗透浓度的概念及其计算。
2. 熟悉: 质量分数和体积分数及渗透压力在医学上的意义。
3. 了解: 晶体渗透压力和胶体渗透压力。

二、内容提要

(一) 溶液组成量度的表示方法

溶液的组成量度是指一定量的溶剂或溶液中所含溶质的量。可用物质的量浓度、质量浓度、质量分数和体积分数等表示。

物质的量浓度(c_B)定义为溶质 B 的物质的量 n_B 除以溶液的体积 V , 即:

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

医学上常用的单位符号是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等。

在使用物质的量浓度时, 必须指明物质的基本单元, 如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 等。B 的物质的量 n_B 与 B 的质量 m_B 、摩尔质量 M_B 之间的关系可用下式表示:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

质量浓度(ρ_B)定义为溶质 B 的质量 m_B 除以溶液的体积 V , 即:

$$\rho_B = \frac{m_B}{V_B}$$

常用的单位符号是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

物质 B 的质量浓度 ρ_B 与物质的量浓度 c_B 和摩尔质量 M_B 之间的关系为:

$$\rho_B = c_B \cdot M_B$$

质量分数(ω_B)定义为溶质 B 的质量 m_B 与溶液的总质量的 m 之比, 即:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m}$$

质量分数无单位, 可以用小数或百分数表示。

体积分数(φ_B)定义为在相同温度和压力时溶质 B 的体积 V_B 与溶液的体积 V 之比, 即:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V}$$

体积分数无单位, 用小数或百分数表示。

(二) 溶液的渗透压力

渗透是溶剂分子通过半透膜,由纯溶剂进入溶液(或由稀溶液进入浓溶液)的自发过程。产生渗透现象必须具备两个条件:一是要有半透膜;二是膜两侧要存在溶液的浓度差。

渗透压力是欲使膜两侧液面的高度相等并保持不变而在溶液液面上所需施加的压力。渗透压力(Π),单位为 Pa 或 kPa,计算公式(范特荷甫定律)为

$$\Pi = cRT$$

式中: R 为气体常数即 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为绝对温度, c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Π 的单位为 kPa。

范特荷甫定律指出:在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的渗透压力只与单位体积溶液内的溶质颗粒数成正比,而与溶质的性质(如种类、质量、分子或离子大小等)无关。若溶液是电解质溶液,则在计算渗透压力的公式中要引进一个校正系数 i ,即:

$$\Pi = icRT$$

i 是溶质的一个分子在溶液中离解产生的离子数。如在极稀溶液中, NaCl 的 $i=2$, CaCl_2 的 $i=3$ 。

溶液中能产生渗透效应的溶质粒子(分子或离子)称为渗透活性物质,渗透浓度是渗透活性物质的总的物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$),医学上的单位是渗量 $\cdot \text{升}^{-1}$ ($\text{Osmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 或毫渗量 $\cdot \text{升}^{-1}$ ($\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

医学上判断溶液渗透压力的高低,常以血浆的渗透浓度作为比较标准。正常人血浆的渗透浓度约为 $280 \sim 300 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$,故临床上规定凡渗透浓度在 $280 \sim 320 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内的溶液称为等渗溶液,凡低于 $280 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为低渗溶液,而高于 $320 \text{ mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为高渗溶液。 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$, $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖、 $19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠、 $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 等溶液都是常用的等渗溶液。细胞膜属于半透膜,红细胞在等渗溶液中保持正常形态,在低渗溶液会使红细胞逐渐肿胀最后破裂出现溶血现象,在高渗溶液会使红细胞逐渐皱缩,医学上称为胞浆分离现象。

由低分子晶体物质(NaCl 、 NaHCO_3 、葡萄糖、氨基酸等)所产生的渗透压力称为晶体渗透压力;由高分子胶体物质(蛋白质、核酸等)所产生的渗透压力称为胶体渗透压力。

三、例题分析

【例 2-1】 正常人每 100ml 血浆中含 HCO_3^- 164.7 mg 、 Ca^{2+} 10 mg ,它们的物质的量浓度(单位 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)各为多少?

分析: 根据

$$c_B = \frac{n_B}{V}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

得

$$c_B = \frac{m_B/M_B}{V}$$

解:

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{164.7 \text{ mg} / (61.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{0.10 \text{ L}} = 27.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{10\text{mg}/(40.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{0.10\text{L}} = 2.5\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

【例 2-2】 若将 $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液和 $9.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液等体积混合,通过计算说明此混合液是等渗、低渗还是高渗溶液? 37°C 时,其渗透压力为多少?

分析:根据 $\rho_B = c_B \cdot M_B$ 求出两种溶液的 c_B ,最后求出混合液的渗透浓度。

解:
$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)}{M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)} = \frac{50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}}{180\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.278\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NaCl}) = \frac{\rho(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{9.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}}{58.5\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.154\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

等体积混合后 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.139\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NaCl}) = 0.077\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

混合液中,葡萄糖以分子形式存在,而 NaCl 则解离为 Na^+ 、 Cl^- ,则混合液的渗透浓度为

$$0.139 \times 1000 + 0.077 \times 2 \times 1000 = 293(\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1})$$

可见,此溶液为等渗溶液。 37°C 时,其渗透压力为

$$\Pi = cRT$$

$$\Pi = 0.293 \times 8.31 \times (273 + 37) = 754.8(\text{kPa})$$

四、自 测 题

(一) 判断题

1. 从 100ml 浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中取出 10ml 溶液,则取出的 10ml HCl 溶液的浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 ()
2. 若两种溶液的渗透压力相等,其物质的量浓度也相等。 ()
3. $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液和 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液的渗透浓度相同。 ()
4. 两个等渗溶液只有以相同的体积混合时,才能得到等渗溶液。 ()
5. 将浓度不同的两种非电解质溶液用半透膜隔开时,水分子从渗透压力小的一侧向渗透压力大的渗透。 ()
6. 将相同质量蔗糖和葡萄糖溶于 100g 水中, 25°C 它们的渗透压力相等。 ()
7. 只要有半透膜存在,渗透现象就可发生。 ()
8. 在一定温度下,难挥发性非电解质稀溶液的渗透压力只与单位体积溶液内的溶质颗粒数成正比,而与溶质的性质无关。 ()
9. 渗透压力是指欲使膜两侧液面的高度相等并保持不变而在溶液液面上所施加的压力。 ()
10. 红细胞在 $5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中将会发生皱缩现象。 ()

(二) 选择题

1. 人体血液中平均每 100ml 中含 19mg K^+ 离子,则血液中 K^+ 的浓度为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (K 的原子量为 39) ()
A. 49 B. 2.5 C. 25 D. 4.9
2. 500ml 水中含有 25g 葡萄糖,该葡萄糖溶液的质量浓度为 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ()

- A. 25 B. 50 C. 0.05 D. 0.025

3. Ca^{2+} 离子的质量浓度为 $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 换算为物质的量浓度为多少 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Ca 的原子量为 40) ()

- A. 40 B. 2.5 C. 25 D. 5

4. 将 $50\text{ml } 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液和 $50\text{ml } 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AlCl}_3$ 溶液混合后, Cl^- 离子的浓度为多少 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ()

- A. 0.5 B. 0.4 C. 0.3 D. 0.2

5. $100\text{ml } 0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的渗透浓度为多少 $\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ()

- A. 20 B. 40 C. 60 D. 10

6. 欲使两种稀溶液间不发生渗透, 应使两溶液 ()

- A. 质量浓度相同 B. 物质的量浓度相同
C. 质量分数相同 D. 渗透浓度相同

7. 中间用半透膜隔开的下列各对溶液, 有较多水分子自左向右渗透的是 ()

- A. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液 ; $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液
B. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液 ; $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液
C. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液 ; $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液
D. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液 ; $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液

8. 下列各溶液中, 能使红细胞发生皱缩现象的溶液是 ()

- A. $9\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液 B. $25\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液
C. $19\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) 溶液 D. $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液

9. 下列各溶液中, 会使红细胞发生溶血现象的溶液是 ()

- A. $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液 B. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$
C. $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) 溶液 D. $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液

10. 下列哪种溶液不是等渗溶液 ()

- A. $0.3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液
B. $12.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液
C. $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$) 溶液
D. $9\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液和 $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液等体积混合后的溶液

(三) 填空题

- 产生渗透现象的条件是_____和_____。
- 某患者需补 0.45g Na^+ , 需生理盐水(质量浓度为 $9.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$) _____ ml 。
- 今要配制 250ml 体积分数为 0.30 的甘油溶液, 需纯甘油 _____ ml 。
- 某 200ml 氯化钙溶液中含 CaCl_2 11.1g , 则该溶液的质量浓度为 _____ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-)$ 为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 质量浓度为 $4.0\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 其物质的量浓度为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。
- 在一定温度下, 难挥发性非电解质稀溶液的渗透压力只与 _____ 成正比, 而与 _____ 无关。
- 正常人血浆的渗透浓度约为 _____ $\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

8. 临床上常用的等渗溶液有 NaCl 溶液、葡萄糖溶液、乳酸钠溶液和 NaHCO_3 溶液, 它们的质量浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)依次为_____, _____, _____和_____。

9. 将红细胞置于低渗溶液中, 会发生_____现象, 在高渗溶液中红细胞会发生_____现象。

10. 临床上需用 $1/6 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$)溶液 360ml, 如用 $112 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸钠针剂(20ml/支)配制, 需_____支乳酸钠。

(四) 计算题

1. 临床上用来治疗碱中毒的针剂 NH_4Cl , 其规格为 20ml 一支, 每支含 0.16g NH_4Cl , 计算该针剂的物质的量浓度及每支针剂中含 NH_4Cl 的物质的量。(NH_4Cl 的摩尔质量为 53.5)

2. 治疗脱水、电解质失调与中毒的林格氏(Ringer)静脉滴注液的处方是在 1L 注射液中溶有 8.5g NaCl、0.30g KCl、0.33g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 此林格液的渗透浓度是多少? 它与人体血浆是等渗溶液吗?

3. 人体正常温度为 37°C , 实验测得人的泪水的渗透压力为 721kPa, 泪水的渗透浓度($\text{mOsmol} \cdot \text{L}^{-1}$)为多少?

(林 丽)

第三章 电解质溶液

一、学习要求

1. 掌握:弱电解质的解离平衡和解离常数;同离子效应和盐效应;酸碱质子理论;水的离子积;共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 的关系;一元弱酸、弱碱溶液的 pH 计算;缓冲溶液的 pH 计算。
2. 熟悉:缓冲溶液的组成及缓冲作用;缓冲容量的概念;缓冲溶液的配制。
3. 了解:缓冲溶液在医学中的意义。

二、内容提要

(一) 弱电解质在溶液中的解离

弱电解质在水溶液中只有少部分解离成阳、阴离子,大部分以分子状态存在。解离度 (α) 是在一定温度下当解离达到平衡时已解离的弱电解质分子数与解离前分子总数的比率。在水溶液中,一方面弱电解质的少数分子在水分子的作用下解离成离子,另一方面一部分离子又能互相碰撞、吸引而重新结合成弱电解质分子,在一定温度下,当两方面的速度相等时,解离过程达到动态平衡,称为解离平衡。此时,未解离的分子的浓度和已解离的离子的浓度不再改变,已解离的各离子浓度幂的乘积与未解离分子的浓度之比是一常数,称为解离常数 (K_i)。 K_i 与弱电解质的本性及温度有关,而与浓度无关。 K_i 值的大小,反映了弱电解质解离为离子的趋势, K_i 值愈大,表示弱电解质解离程度越大。根据不同弱电解质的 K_i 值,可以比较它们的解离能力的相对强弱。弱酸的解离常数通常用 K_a 表示,弱碱的解离常数通常用 K_b 表示。

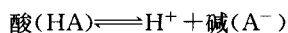
在弱电解质溶液中,加入与该弱电解质具有相同离子的易溶强电解质,导致弱电解质的解离度明显降低,这种效应称为同离子效应。在弱电解质溶液中,加入不含共同离子的强电解质,引起弱电解质的解离度增大的效应称为盐效应。

在同离子效应发生的同时,必然伴随着盐效应,两种效应对弱电解质解离度的影响结果是相反的,但同离子效应的影响程度远远超过盐效应,所以,在通常情况下,在讨论同离子效应时,忽略其伴随的盐效应。

(二) 酸碱质子理论

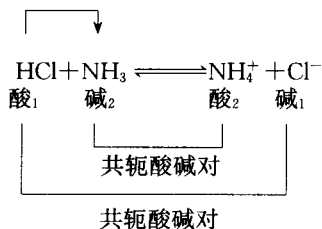
酸碱质子理论认为:凡能给出质子 (H^+) 的物质都是酸,如 HAc 、 NH_4^+ 、 HCl 等;凡能接受质子的物质都是碱,如 NH_3 、 PO_4^{3-} 、 Ac^- 、 Cl^- 等;有些物质既能给出质子,也能够接受质子,这些物质称为两性物质,如 H_2O 、 HCO_3^- 和 HPO_4^{2-} 等。酸和碱可以是中性分子、阴离子或阳离子。

酸和碱不是孤立的而是相互关联的。酸(HA)失去一个质子变成相应的碱(A⁻),碱(A⁻)得到一个质子变成相应的酸(HA),这种对应关系称为酸碱的共轭关系。可表示为:



右边的碱是左边酸的共轭碱,左边的酸是右边碱的共轭酸,共轭酸比共轭碱只多一个质子,两者组成一个共轭酸碱对。

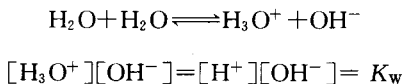
根据酸碱质子理论,酸碱反应是两对共轭酸碱对间的质子传递反应。如



反应总是由较强的碱与较强的酸作用,向着生成较弱的酸和较弱的碱的方向进行。酸碱质子理论不仅适用于水溶液,也适用于非水溶液和无溶剂体系。

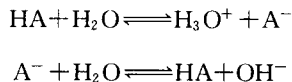
(三) 水溶液的酸碱性及 pH 计算

水是两性物质,它的自身分子之间存在着质子的传递,这种发生在同种分子之间的质子传递作用称为质子自递反应。水的质子自递反应及平衡常数为:



K_w 称为水的质子自递常数,又称水的离子积。说明在一定温度下,水中的 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 的乘积为一定值。实验测得,在 295K 时 K_w 为 1.0×10^{-14} 。 K_w 不仅适用于纯水,也适用于稀的水溶液。

在水溶液中,共轭酸碱对 HA-A⁻ 分别存在如下的质子转移反应:



反应的平衡常数分别为:

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \\ K_b &= \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \end{aligned}$$

两式相乘可得共轭酸碱对的 K_a 与 K_b 之间存在关系: $K_a \cdot K_b = K_w$ 。因此,只要知道 K_a 、 K_b 其中一个,就可求出另一个。

酸和碱的解离常数具体反映了酸碱的强度。酸的 K_a 值越大,表示酸给出质子的能力越强,酸就越强;碱的 K_b 越大,表示碱接受质子的能力越强,碱就越强。在共轭酸碱对

中,酸越强其共轭碱就越弱;反之亦然。

通常所说的酸度是指溶液中的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (即 $[\text{H}^+]$),常用 pH 来表示,

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

也可用 pOH 来表示溶液的酸碱性,

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$$

在常温下,因 $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$,故 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ 。

强酸、强碱在水中的质子转移十分完全,对于总浓度大于 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的强酸或强碱溶液,可忽略 H_2O 的质子自递作用,其中的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 即为 $c_{\text{强酸}}$ 和 $c_{\text{强碱}}$,可直接求算 pH。

一元弱酸溶液,当 $cK_a \geq 20K_w$,可忽略溶液中的 H_2O 的质子自递平衡产生的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$,当 $c/K_a \geq 500$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 的计算可用最简公式:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

同理,当 $cK_b \geq 20K_w$, $c/K_b \geq 500$,一元弱碱溶液中 $[\text{OH}^-]$ 的计算可用最简公式:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

则

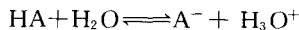
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

(四) 缓冲溶液

溶液具有抵抗外加的少量强酸、强碱或稀释的影响,保持其 pH 几乎不变的作用,称为缓冲作用。具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

缓冲溶液中通常含有两种成分,一种是能与酸作用的碱性物质,称为抗酸成分;另一种是能与碱作用的酸性物质,称为抗碱成分。抗酸成分和抗碱成分合称为缓冲系或缓冲对。缓冲对通常由弱酸及其对应的盐、弱碱及其对应的盐以及酸式盐及其对应的次级盐所组成。按照酸碱质子理论,缓冲对本质上是一对共轭酸碱对,抗酸成分为共轭碱,抗碱成分为共轭酸。

缓冲溶液是一个共轭酸碱体系($\text{HA}-\text{A}^-$),而且溶液中有足够浓度的共轭酸 HA 和共轭碱 A^- 。弱酸 HA 的解离度很小,又因共轭碱 A^- 引起的同离子效应,HA 绝大多数以分子状态存在。在溶液中,共轭酸碱对间存在如下的质子转移平衡:



往体系中加入少量强酸时,溶液中足够浓度的 A^- 与少量强酸提供的 H_3O^+ 发生反应,消耗了少量的 A^- ,生成了少量的 HA 和 H_2O ,质子转移平衡向左移动,当达到新的平衡时,混合体系中 A^- 和 HA 的相对含量变化不大,溶液的 pH 没有显著地下降。共轭碱(A^-)在此起了抗酸作用。

往体系中加入少量强碱时,溶液中有足够浓度的 HA 与少量强碱提供的 OH^- 结合,消耗了少量的 HA,生成了少量的 A^- ,质子转移平衡向右移动,当达到新的平衡时,溶液中 HA 和 A^- 的相对含量变化不大,溶液的 pH 没有显著上升。弱酸(HA)在此起了抗碱作用。

总之,由于缓冲溶液中含有足够量的弱酸和共轭碱,并存在质子转移平衡,故能抵抗外加的少量强酸或强碱,使溶液的 pH 基本保持不变。

每一种缓冲溶液都有一定的 pH,由弱酸的质子转移平衡常数可推导出计算缓冲溶液 pH 的亨德森-哈赛尔巴赫(Henderson-Hasselbalch)方程,亦称缓冲公式:

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_b}{c_a}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_A}{n_{\text{HA}}}$$

每一种缓冲溶液只具有一定的缓冲能力,为了定量地表示缓冲能力的大小,常用缓冲容量 β 衡量。 β 在数值上等于使 1L 缓冲溶液 pH 值改变 1 个单位时,所需加入一元强酸或一元强碱的物质的量。所需酸或碱的量越大,即 β 越大,则缓冲容量越大,缓冲能力越强。

缓冲容量的大小取决于缓冲溶液的总浓度和缓冲比 $[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ 。

总浓度是缓冲溶液中弱酸与共轭碱浓度之和,即 $c_{\text{总}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \approx c_a + c_b$ 。当缓冲比一定时,总浓度愈大,抗酸抗碱成分愈多,缓冲容量也愈大;反之总浓度愈小,缓冲容量愈小。当缓冲溶液在一定范围内稀释时,由于总浓度减小,缓冲容量也会减小。

当缓冲溶液的总浓度一定时,若缓冲比 $[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 1$,即 $\text{pH} = \text{p}K_a$ 时,缓冲容量最大。若 $[\text{A}^-]$ 与 $[\text{HA}]$ 相差越大,缓冲容量越小。缓冲比在 1/10 和 10/1 之间时,即溶液的 pH 在 $\text{p}K_a - 1$ 和 $\text{p}K_a + 1$ 之间时,溶液具有较大的缓冲能力,当缓冲比或 pH 在上述范围之外时,溶液的缓冲能力已经很小或者说已失去缓冲作用了。化学上把缓冲溶液能有效地发挥其缓冲作用的 pH 范围,即 $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$ 称为缓冲溶液的缓冲范围。

缓冲溶液是根据实际需要而配制的,配制原则和步骤如下:

(1)选用适当的缓冲对,使缓冲对中弱酸的 $\text{p}K_a$ 值尽可能接近实际要求的 pH,从而使缓冲溶液的缓冲比接近 1:1,使所配溶液具有较大的缓冲容量。

(2)要有适当的总浓度,保证缓冲溶液中有足够的抗酸成分和抗碱成分。总浓度越小, β 值越小,但总浓度也不宜过大,一般控制在 $0.05 \sim 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, β 值约在 $0.01 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}$ 。

为了方便,常用相同浓度的弱酸、共轭碱溶液按一定体积比来混合。

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HA}) + \lg \frac{V_{\text{A}^-}}{V_{\text{HA}}}$$

改变体积比 $V_{\text{A}^-}/V_{\text{HA}}$ 就可配制得实际所需的缓冲溶液。

在实际工作中,准确而又方便地配制具有一定 pH 的缓冲溶液,可以查阅手册,按标准配方配制。最后用 pH 计来校正和测定其准确 pH。

人体血液的 pH 之所以能维持在一定的范围内,是由于血液中存在多种缓冲对。其中,碳酸-碳酸氢盐缓冲对对维持血液正常 pH 的作用最重要。

三、例题分析

【例 3-1】在烧杯中盛放 20.00 ml , $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 的水溶液,逐步加入