

项目一

溶 液

学习目标

- 掌握溶液的组成及浓度表示方法。
- 了解分散系的分类,掌握胶体在光学、运动学和电学方面的性质。
- 掌握渗透压的概念及原理,并了解渗透压在医学上的重要意义。
- 掌握酸碱质子理论的要点,理解酸碱反应的实质,掌握缓冲溶液的作用原理。

在我们的生产和生活中,溶液占有极其重要的地位,多数化学反应只有在溶液中才能充分反应。例如,我们人体中的血液、淋巴液、组织间液以及各种腺体的分泌液等体液都是溶液,人体中的各种化学反应、物质交换以及新陈代谢等生命活动只有在这些溶液中才能进行;很多药物和试剂必须配成一定浓度的溶液才能使用,临床上给病人大量补液时要特别注意药物的浓度,如补液的浓度不当,不管过高或过低都将产生不良后果,甚至导致病人死亡。因此,对于广大医务工作者来讲,掌握溶液的基本知识并熟练地进行有关溶液浓度的计算和溶液的配制具有十分重要的意义。

任务一 溶液的浓度

一、溶液浓度的概念

溶液的浓度是指在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量。溶液浓度的表示方法有多种,同一种溶液根据不同的需要可选择不同的浓度表示方法,下面介绍一些医学上常用的浓度的表示方法和相关计算。

二、溶液浓度的表示方法和溶液制备

(一) 溶液浓度的表示方法

1. 物质的量浓度

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

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (1-1)$$

式中 c_B 的国际计量单位(SI)为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$,但立方米单位太大,不太实用,医学上常用的单位符号是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 等,使用物质的量浓度必须指明物质的基本单元,如 $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 等。

物质的量浓度是最常用的溶液组成的表示方法,在学习和实验中,经常进行物质的量浓度的计算。



【例 1-1】 100 mL 正常人血浆中含 HCO_3^- 164.7 mg, Ca^{2+} 10 mg, 那么它们的物质的量浓度各是多少? (单位: $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

解 根据式(1-1) $c_B = \frac{n_B}{V}$ $n_B = \frac{m_B}{M_B}$

得: $c_B = \frac{m_B/M_B}{V}$

则: $c_{\text{HCO}_3^-} = \frac{m_{\text{HCO}_3^-}/M_{\text{HCO}_3^-}}{V} = \frac{164.7 \text{ mg}/(61.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{0.10 \text{ L}} = 27.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{m_{\text{Ca}^{2+}}}{V} = \frac{10 \text{ mg}/(40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{0.10 \text{ L}} = 2.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. 质量浓度

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

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-2)$$

质量浓度的国际计量单位(SI)为 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 常用的单位符号是 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

在这里需要注意溶液的质量浓度 ρ_B 与溶液的密度的 ρ 的区别。密度是溶液的质量与溶液的体积之比, 即 $\rho = m/V$ 。

【例 1-2】 正常人每 100 mL 血浆中含血浆蛋白 7 g, 那么血浆蛋白在血浆中的质量浓度是多少?

解 根据式(1-2) $\rho_B = \frac{m_B}{V}$,

则: $\rho_{\text{血浆蛋白}} = \frac{m_{\text{血浆蛋白}}}{V} = \frac{7 \text{ g}}{0.10 \text{ L}} = 70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

3. 质量分数

溶质 B 的质量分数用 ω_B 来表示, 定义为溶质 B 的质量(m_B)除以溶液的质量(m), 即:

$$\omega_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-3)$$

注意: 在使用质量分数时, 溶质与溶液的质量单位要相同, 质量分数的值可以是小数或百分数, 无单位。

【例 1-3】 在 500 mL 的浓盐酸溶液($\rho = 1.18 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$)中含有 212.4 g 的 HCl, 那么该盐酸溶液的质量分数是多少?

解 根据式(1-3) $\omega_B = \frac{m_B}{m}$

那么 $\omega_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{m} = \frac{m_{\text{HCl}}}{\rho V} = \frac{212.4 \text{ g}}{1.18 \times 1000 \text{ g/L} \times \frac{500}{1000} \text{ L}} = 0.36$

4. 体积分数

溶质 B 的体积分数用 φ_B 来表示, 定义为溶质 B 的体积(V_B)除以溶液的体积(V), 即:

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-4)$$

同样, 在使用体积分数时, 溶质与溶液的体积单位要相同, 体积分数的值可以是小数或百分



数,无单位。

【例 1-4】要配制体积分数 φ_B 为 0.75 的乙醇溶液 1 000 mL,需要体积分数 φ_B 为 0.95 的乙醇溶液多少毫升?

解 根据式(1-4) $\varphi_B = \frac{V_B}{V}$,需 φ_B 为 0.95 的乙醇溶液的体积为

$$V_2 = \frac{\varphi_B V_1}{\varphi_B} = \frac{0.75 \times 1\,000\text{ mL}}{0.95} = 789\text{ mL}$$

5. 质量摩尔浓度

溶质 B 的质量分数用 b_B 来表示,定义为溶质 B 的物质的量(n_B)除以溶剂的质量(m_A),即:

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-5)$$

式中的 n_B 单位为 mol, m_A 的单位为 kg,质量摩尔浓度的单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

【例 1-5】某 100 g 硫酸溶液中含硫酸 9.8 g,则该溶液的质量摩尔浓度是多少?

解 根据式(1-5) $b_B = \frac{n_B}{m_A}$

$$\text{则: } b_B = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\frac{9.8\text{ g}}{98\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{(100 - 9.8) \times 10^{-3}\text{ kg}} = 1.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

溶液的浓度一般用物质的量浓度和质量浓度来表示的居多。在使用质量分数和体积分数时,人们习惯于溶质是固体或气体,而溶剂是液体时,用质量分数来表示;而当溶质和溶液均为液体时,用体积分数来表示。

(二) 溶液的制备

在制备一定组成的溶液时,可用纯物质直接配制,也可通过溶液的稀释或混合来完成。

1. 直接配制

一般非标准溶液的配制使用准确度不是太高的测量仪器,比如托盘天平、量筒或量杯等即可,而标准溶液的配制则需要使用准确度较高的测量仪器,比如分析天平、容量瓶和移液管等。

【例 1-6】如何配制 250 mL 的 $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液?

解 首先计算出该溶液所需溶质的质量:

$$n_{\text{NaOH}} = c_{\text{NaOH}} \times V = 0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 250 \times 10^{-3}\text{ L} = 0.05\text{ mol}$$

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} = 0.05\text{ mol} \times 40\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 2\text{ g}$$

称量:用托盘天平称取 2 g 的 NaOH。

溶液:将称量好的 NaOH 放入小烧杯中,加适量蒸馏水并用玻璃棒搅动使其溶解。

移液:将上述溶液小心倒入 250 mL 的容量瓶,用蒸馏水反复洗涤小烧杯几次,并将洗涤液也倒入容量瓶。

定容:向容量瓶小心注入蒸馏水,在液面接近刻度线 2~3 cm 处,改用胶头滴管逐滴往里面加水,直至溶液凹液面的最低处与刻度线正好相切。

2. 溶液的稀释

向溶液中加入一定量的溶剂使其浓度变小的操作称为溶液的稀释。溶液稀释的特点是稀释前后溶质的质量保持不变,可根据这个等量关系进行计算。设原溶液浓度和体积分别为 c_1 和 V_1 ,稀释后的浓度和体积分别为 c_2 和 V_2 ,则有:



$$c_1V_1=c_2V_2$$

【例 1-7】欲配制 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液 500 mL,需取 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液多少毫升?

解 根据公式,可得:

$$1 \cdot V_1=0.2 \times 500$$

$$V_1=100 \text{ mL}$$

即,需 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液 100 mL。

3. 溶液的混合

溶质相同而浓度不同的两种溶液混合在一起,称为溶液的混合。溶液的混合的特点是在混合前后溶质的总质量不变,而体积会有微小变化。设原来的两种溶液浓度和体积分别为 c_1 和 c_2 、 V_1 和 V_2 ,混合后的浓度和体积为 c 和 V ,如果可以忽略溶液体积变化则有:

$$c_1V_1+c_2V_2=cV$$

【例 1-8】某患者急需 $0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液 1 000 mL,现有 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 两种浓度的葡萄糖溶液,则需要取这两种溶液各多少毫升?

解 可设需要 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液体积为 V_1 ,则需要 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液体积为 $1\,000-V_1$,根据式 $c_1V_1+c_2V_2=cV$,则有:

$$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_1 + 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1\,000 - V_1) = 0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1\,000 \text{ mL}$$

解得 $V_1=550 \text{ mL}$,即需要 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液体积为 550 mL。那么需要 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液体积为 $1\,000-V_1=450 \text{ mL}$ 。

任务二 溶液的渗透压

一、渗透现象和渗透压

在一杯纯水中滴入一滴黑色墨水,过一会整杯水都变成均匀的黑色;向一杯纯水中放入少量蔗糖,过一会整杯水都有甜味,形成浓度均一的溶液,这种物质由高浓度向低浓度运动的现象叫做扩散。扩散现象是溶质和溶剂分子双向运动的结果,只要有浓度不同的溶液相互接触,就会产生扩散现象,直至浓度均一。

有一种性质特殊的膜,叫半透膜。它可以只允许小分子通过,而不能让较大的分子通过。每一种半透膜的通透性不同,有的只允许水分子通过而不允许其他任何分子通过,而有的除允许水分子通过外,还允许其他的小分子及电解质离子通过,而不允许大分子化合物通过。生物体内的毛细血管壁、细胞膜、膀胱壁等都是半透膜。

现在用人造亚铁氰化钢处理过的玻璃纸(半透膜,只允许水分子通过)将蔗糖和纯水隔开,并使两端液面处于同一水平面上,如图 1-1(a)。这时可以看到左侧蔗糖的液面在升高,右侧水面在下降,直至达到一定高度差后不再变化,如图 1-1(b)。蔗糖液面上升,是因为右侧纯水分子通过半透膜进入左侧蔗糖溶液。如果用半透膜将两种不同浓度的蔗糖溶液隔开,也会出现类似现象。像这种溶剂分子通过半透膜进入溶液的现象称为渗透现象,简称渗透。由此可见,产生渗透



现象要具备两个条件：一是要有半透膜存在，二是半透膜两侧液体要存在浓度差。

在渗透过程中，水分子实际上是从半透膜两侧分别穿过半透膜，但由于两侧液体浓度不同，同体积的纯水中的水分子要比同体积的蔗糖溶液中的水分子多得多，因此在单位时间内，纯水的水分子进入蔗糖溶液的要比蔗糖溶液中的水分子进入纯水的要多得多，从而造成从表面上看是只有纯水的水分子进入蔗糖溶液，蔗糖溶液的液面在升高，而纯水的液面在降低，出现两个液面的高度差。当半透膜两侧的水分子相互渗透速率相同时，即达到渗透平衡状态，两个液面的高度差将不再变化。

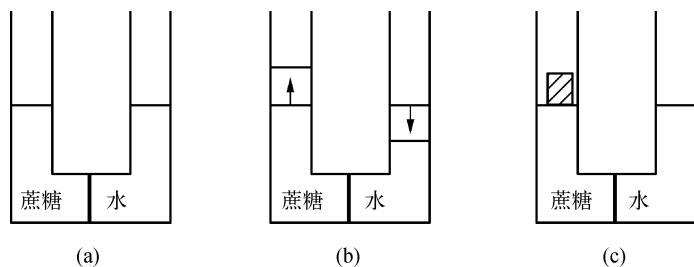


图 1-1 渗透与渗透压力示意

如果想阻止渗透现象的发生，必须在半透膜左侧的蔗糖溶液上方施加一个额外的压力[图 1-1(c)]。这种恰好能阻止渗透现象发生而需要施加的额外压力称为溶液的渗透压，用符号 Π 表示，单位为帕(Pa)或千帕(kPa)，医学上常用千帕(kPa)来表示。

在日常生活中，我们经常遇到渗透现象，如干旱发蔫的农作物浇水后又生机勃勃，人在长时间游泳时睁开眼睛会感觉涩痛，海水鱼和淡水鱼不能调换生存环境，对人体静脉输液或注射时必须使用与人体体液渗透压相同的等渗溶液等等。

二、渗透压与温度及浓度的关系

大量事实证明：当温度一定时，溶液的渗透压与溶液的浓度成正比；而当溶液的浓度一定时，溶液的渗透压与热力学温度成正比。

1886 年，荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff)通过进一步研究后得出结论，提出范特霍夫定律(渗透压定律)：难挥发非电解质稀溶液的渗透压与浓度、温度的关系，与理想气体状态方程式相似，即：

$$\Pi = c_B RT \quad (1-6)$$

式中 Π 为溶液的渗透压(kPa)， c_B 为溶液的物质的量浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， R 为摩尔气体常数 [$R = 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$]， T 为热力学温度($T = 273.15 + t \text{ K}$)。

这个公式的重要意义在于，在一定温度下难挥发非电解质稀溶液的渗透压只与单位体积内的溶质的粒子数成正比，而与溶剂的种类及溶质的本性无关。只要温度相同，溶液的物质的量浓度相同，任何非电解质溶液的渗透压必然相同。

对于难挥发非电解质的稀溶液来讲，物质的量浓度近似等于其质量摩尔浓度，因此可将公式表达为：

$$\Pi \approx b_B RT \quad (1-7)$$

需要特别指出的是，范特霍夫公式仅适用于难挥发非电解质的稀溶液，对于非电解质的浓溶



液由于粒子间相互作用增强,会造成数据发生偏差;对于电解质稀溶液,特别是强电解质稀溶液,必须在范特霍夫公式中引入校正系数 i ,其理论值才会与实际相符。 i 为一个电解质“分子”在稀溶液中电离出的粒子数。例如, KBr 溶液的 i 值近似为 2, AlCl₃ 溶液的 i 值近似为 3。强电解质稀溶液的渗透压计算公式为:

$$\Pi = i c_B RT \quad (1-8)$$

【例 1-9】 向 100 mL 水中溶解 4 g 葡萄糖(C₆H₁₂O₆)配成溶液,求该溶液在 37 °C 时的渗透压。

解 葡萄糖(C₆H₁₂O₆)的摩尔质量 $M_{C_6H_{12}O_6} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$$\text{则: } c_{C_6H_{12}O_6} = \frac{n_{C_6H_{12}O_6}}{V} = \frac{\frac{m_{C_6H_{12}O_6}}{M_{C_6H_{12}O_6}}}{V} = \frac{4 \text{ g}}{180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.1 \text{ L}} = 0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Pi = c_B RT = 0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 37) \text{ K} = 572.74 \text{ kPa}$$

三、渗透压在医学上的意义

1. 渗透浓度 c_{os}

人的体液如血浆、淋巴液等溶有蛋白质、有机小分子和各种离子等也是溶液,也具有渗透压,并且产生的渗透效应是相同的。根据范特霍夫定律可知,渗透压仅与这些溶质的粒子数有关,而与溶质的本性无关。人们把溶液中能产生渗透效应的溶质粒子(分子或离子)统称为渗透活性物质。因此可以这样说,在一定温度下,对于任何稀溶液,其渗透压的大小与渗透活性物质的物质的量浓度成正比。在医学上,常用溶液渗透浓度的大小来比较溶液渗透压的大小。渗透活性物质的物质的量除以溶液的体积,即溶液中能产生渗透效应的溶质粒子的总浓度称为渗透浓度,用符号 c_{os} 来表示,常用单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。正常人各种渗透活性物质的渗透浓度见表 1-1。

表 1-1 正常人各种渗透活性物质的渗透浓度(单位: $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)

渗透活性物质	血浆中	组织间液中	细胞内液中
Na ⁺	144	37	10
K ⁺	5	4.7	141
Ca ²⁺	2.5	2.4	—
Mg ²⁺	1.5	1.4	31
Cl ⁻	107	112.7	4
HCO ₃ ⁻	27	28.3	10
HPO ₄ ²⁻ 、H ₂ PO ₄ ⁻	2	2	11
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5	1
磷酸肌酸	—	—	45
肌肽	—	—	14
氨基酸	2	2	8
肌酸	0.2	0.2	9
乳酸盐	1.2	1.2	1.5



续 表

渗透活性物质	血浆中	组织间液中	细胞内液中
三磷酸腺苷	—	—	5
一磷酸己糖	—	—	3.7
葡萄糖	5.6	5.6	—
SO_4^{2-}	0.5	0.5	1
蛋白质	1.2	0.2	4
尿素	4	4	4
C_{os}	303.7	302.2	302.2

【例 1-10】 $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液和 $9.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的生理盐水的渗透浓度各是多少？

解 由于葡萄糖为非电解质，其摩尔质量 $M_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

$$\text{故：} c_{\text{osC}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = \frac{50.0 \times 1000}{180} = 278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

氯化钠的摩尔质量 $M_{\text{NaCl}} = 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，又因氯化钠为强电解质，该溶液渗透活性物质为 Na^+ 和 Cl^- ，所以该溶液的渗透浓度为：

$$c_{\text{osNaCl}} = \frac{9.00 \times 1000}{58.5} \times 2 = 308 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 等渗、低渗和高渗溶液

溶液渗透压的高低是相对而言的。在相同温度下，渗透压相同的溶液互称为等渗溶液，渗透压较低的溶液称为低渗溶液，渗透压较高的溶液称为高渗溶液。在医学上，溶液的等渗、低渗和高渗是以正常人体血浆的渗透浓度为标准的。从表 1-1 中可以看到正常人体血浆的渗透浓度为 $303.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，临床上规定凡渗透浓度在 $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为等渗溶液，渗透浓度小于 $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为低渗溶液，渗透浓度大于 $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为高渗溶液。

3. 渗透压在医学上的意义

红细胞内液与血浆是等渗的。将红细胞放到生理盐水中，红细胞内的渗透压等于红细胞外的渗透压，在显微镜下看到它维持原状[图 1-2(a)]；当把红细胞放到纯水或其他低渗溶液中时，红细胞内液的渗透压大于红细胞外的渗透压，水分子向红细胞内渗透，在显微镜下可看到红细胞逐渐膨胀，甚至最后破裂，释放出来的红细胞内的血红蛋白把溶液染成红色，医学上称这种现象为溶血[图 1-2(b)]；当把红细胞放到高渗溶液中，红细胞内液的渗透压小于红细胞外的渗透压，水分子向红细胞外渗透，在显微镜下可看到红细胞逐渐萎缩，萎缩的红细胞会团聚成块，甚至形成血栓，堵塞血管，医学上称这种现象为胞浆分离[图 1-2(c)]。

因此，渗透压在医学上具有重要意义。临床上给病人输液时必须遵循一个基本原则，即等渗输入，否则会导致机体内水分调节失衡和细胞的变形甚至死亡。在临床其他方面，等渗溶液也有重要意义，例如外科医生给病人换药冲洗伤口时，一般用与组织液等渗的生理盐水，若用高渗透浓度的盐水或纯水易引起疼痛。不过有时在某些治疗上输入少量高渗溶液也是被允许的，因为少量高渗溶液被缓慢输入人体时，会被人体内大量的体液稀释成等渗溶液。但是用高渗溶液作静脉注射时用量不可过大，注射速度也不可过快，否则易造成人体局部高渗引起红细胞萎缩。

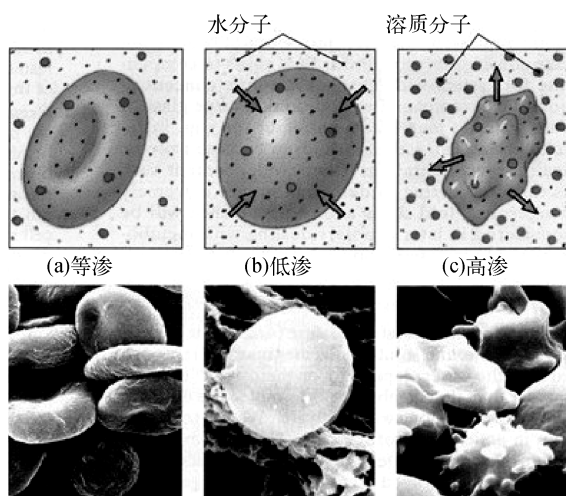


图 1-2 红细胞在等渗、低渗和高渗溶液中形态变化示意图

知识链接

劣质奶粉和“大头娃娃”现象

按照国家卫生标准,婴儿奶粉的蛋白质含量应不低于 18%,二、三级奶粉含量为 12%~18%,而某些不法分子制售的劣质奶粉中蛋白质含量最低的只有 0.37%,多数只有 2%~3%,其他微量元素的含量也普遍不合格。

由于这些劣质奶粉中蛋白质含量过低,如果婴幼儿长期以这种没有营养的劣质奶粉作为主食,就会造成他们营养不良,血浆中蛋白质含量较低,血浆胶体渗透压偏低,血浆中的水分大量通过毛细血管壁进入组织间液,造成血容量降低而组织间液增多,从而形成水肿。最明显的特征就是婴儿的头变大,这就是“大头娃娃”的来历。

4. 晶体渗透压和胶体渗透压

人体血浆中既含有小分子和小离子如葡萄糖分子、尿素分子、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- 等,又有高分子如蛋白质、脂类和糖类等。医学上把小分子和小离子所产生的渗透压称为晶体渗透压,简称晶渗压;把高分子所产生的渗透压称为胶体渗透压,简称高渗压。由于人体小分子和离子的质点数远多于高分子的质点数,因此晶体渗透压远大于胶体渗透压,血浆的渗透压主要来自于晶体渗透压。在 37℃时,正常人体血浆的渗透压约为 770 kPa,其中晶体渗透压约为 766 kPa,胶体渗透压约为 4 kPa。

人体内有很多生物半透膜,其通透性也差别较大,对不同粒径的溶质分子和离子通透性不同,从而维持和调节人体不同部位水分的相对平衡。

细胞膜处在细胞内液和细胞外液之间,只允许水分子通过而不允许其他分子和离子通过。由于晶体渗透压远大于胶体渗透压,水的渗透方向主要取决于晶体渗透压。当体内缺水造成细胞外液晶体渗透压大于细胞内液晶体渗透压时,晶体渗透压迫使细胞内液的水分子向细胞外液渗透,造成细胞缺水而引起口渴。因此,血浆晶体渗透压在调节细胞膜内外水平衡、维持细胞的



正常形态和功能方面起着重要作用。

毛细血管壁也是一种半透膜,处于血液和组织间液之间,它不仅可使水分子通过,还可以使小分子和离子如葡萄糖、尿素和无机盐等通过,但不允许高分子如蛋白质等通过。由于小分子和离子能通过毛细管壁,因此血浆晶体渗透压虽大,但对水分子进出毛细血管壁不起任何调节作用。胶体渗透压虽小,但在调节毛细血管内外盐水平衡、维持血容量方面起着重要作用。如果人体因病造成血浆中蛋白质减少,血浆的胶体渗透压就会降低,血浆中的水和其他小分子、离子就会通过毛细血管壁渗透到组织间液,从而使血容量降低而组织液增多,这是形成水肿的原因之一。



能力测试

1. 什么是溶液的渗透压和渗透现象?产生渗透压的条件是什么?
2. 渗透压在医学上有哪些重要意义?
3. 某水溶液 100 mL 中含有白蛋白 2.00 g,已知在 25 ℃时该溶液的渗透压为 0.717 kPa,试计算该白蛋白的相对分子质量。

任务三 胶体溶液

一、分散系的概念及分类

一种物质或多种物质分散到另一种物质中所形成的体系称为分散系。被分散的物质称为分散质或分散相,容纳分散质的物质称为分散剂或分散介质。比如,在溶液中,溶质是分散质,溶剂是分散剂。分散系的形式很多,比如,泥土分散在水中形成泥浆,油分散在水中形成乳浊液,碳分散在铁中形成钢等等。

分散系的性质往往随分散质粒子的大小而变化,因此人们按分散质粒子的不同大小将分散系分为三类:分子或离子分散系、胶体分散系和粗分散系。

1. 分子或离子分散系

分散质粒子的直径小于 1 nm 的分散系称为分子或离子分散系。在这类分散系中分散质粒子很小,分散质和分散剂之间不存在界面,大多数光线可以直接通过,所以溶液是均匀、透明和稳定的。这类分散系的分散质粒子还可以通过滤纸和半透膜,因此又被称为真溶液,简称溶液。

2. 胶体分散系

分散质粒子的直径在 1~100 nm 的分散系称为胶体分散系(或胶体溶液)。在这类分散系中分散质粒子是许多分子或离子聚集而成的,由于粒子较大,可以通过滤纸但不可以通过半透膜,并且在分散质和分散剂之间存在界面,属于不均匀体系,但仍能让部分光线通过。因此,胶体分散系是外观透明、不均匀、相对稳定的体系。许多淀粉、蛋白质、糖原溶液以及淋巴液、血液等都属于胶体溶液。

3. 粗分散系

分散质粒子的直径大于 100 nm 的分散系称为粗分散系。这类分散系的分散质粒子是大量分子的聚集体,该粒子比胶体粒子更大,不能通过滤纸和半透膜,也易受重力作用而沉降,且在分散质和分散剂之间存在界面,因此能阻挡光线通过。悬浊液和乳浊液是其两个主要类型,其中悬



浊液是不溶性的固体分散质分散到液体分散剂中,比如泥浆水等;而乳浊液是分散质以小液滴的形式分散到液体分散剂中,比如牛奶等。所以粗分散系是不均匀、不稳定、浑浊而不透明的。

二、胶体溶液

胶体溶液的种类很多,按照分散剂的形态不同可分为气溶胶、固溶胶和液溶胶。分散剂是气体的胶体溶液称为气溶胶,比如烟、雾等;分散剂是固体的胶体溶液称为固溶胶,比如有色玻璃等;分散剂是液体的胶体溶液称为液溶胶,简称溶胶,比如氢氧化铁溶胶等。在这里我们着重介绍不溶性的固体溶于水中所形成的溶胶。

(一) 溶胶的性质

溶胶的胶粒直径在 $1\sim 100\text{ nm}$ 范围内,具有另两类分散系所不具备的特殊性质。

1. 溶胶的光学性质——丁达尔效应

1869年,英国物理学家丁达尔(Tyndall)发现,在暗室中用一束聚焦的光束照射溶胶,在与光束垂直的方向观察,胶体里出现一条明亮的光路,这种现象后来被称做丁达尔现象,也叫丁达尔效应(图1-3)。而在同样条件下,真溶液中不会出现上述情况。

丁达尔效应的产生是由胶体粒子对光的散射造成的。由于胶体粒子的直径在 $1\sim 100\text{ nm}$ 之间,略小于可见光的波长($400\sim 760\text{ nm}$),光波会环绕着溶胶粒子向各个方向散射,于是胶体粒子似乎成了发光点,在溶胶中形成了光柱。这种散射出来的光称为散射光或乳光,所以丁达尔效应又称为乳光现象。

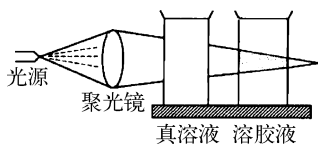


图 1-3 丁达尔效应

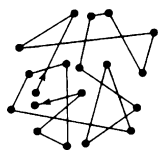


图 1-4 布朗运动



图 1-5 胶粒受介质粒子撞击示意图

真溶液中的粒子直径小于 1 nm ,对光的散射作用极弱,大部分光线可以直接透射过去,以至于看不到很微弱的散射光,因此真溶液无丁达尔效应。粗分散体系中的粒子直径较大,光线照射到上面会产生反射现象,使粗分散体系浑浊不透明,故粗分散体系也无丁达尔效应。因此,可用丁达尔效应来区分这三大体系。

2. 溶胶的动力学特性——布朗运动

1827年英国植物学家布朗在显微镜下观察悬浮在水中的花粉及其他微小颗粒时,发现它们在不停地做无规则运动,人们把悬浮微粒的这种运动叫做布朗运动。后来人们在超显微镜下观察溶胶时发现溶胶粒子也在做布朗运动(图1-4)。

胶体粒子做布朗运动是由于分散剂的分子或离子无规则地从四面八方对其进行撞击,并且每一瞬间受到的撞击力的大小和方向均不同,因此胶粒处于连续不定向的、无规则的曲折运动状态(图1-5)。胶粒越小,运动速度就越快。运动着的胶粒可使其本身不沉降,因此布朗运动是溶胶相对稳定的一个因素。不过运动中的胶粒由于相互碰撞和难溶性而聚集在一起致使颗粒变大,在重力作用下最终会沉降下来。

由于布朗运动,胶粒从浓度大的区域向浓度小的区域运动,这种现象称为胶粒的扩散。浓度差越大,扩散的速度越大。利用这种性质和胶粒不能透过半透膜的特点,可以除去溶胶中混有的



电解质的小分子、离子等杂质,使溶胶净化。这种方法称为透析法或渗析法。

3. 溶胶的电学性质——电泳现象

把红棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶置于 U 形管中,在两个管口插入两个电极(图 1-6),通电一段后会发现阴极附近红棕色逐渐加深,这表明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒带正电并且在向阴极移动。像这样在外电场作用下,胶粒在分散剂中定向移动的现象称为电泳。

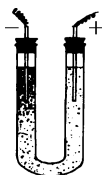


图 1-6 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的电泳现象

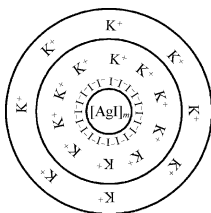


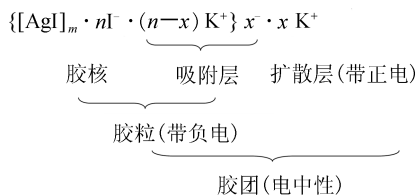
图 1-7 AgI 胶团结构示意图

从胶粒电泳的方向可以判断其所带的电荷。生物化学上常用电泳法来分离氨基酸、蛋白质和核酸等。在临床检验中,常用电泳法来分离血清中的各种蛋白质,为疾病的诊断提供重要依据。

(二) 溶胶胶团的结构

溶胶胶团的结构可以用 AgI 溶胶为例来说明。

AgI 是难溶性电解质,将 AgNO_3 溶液缓慢滴入 KI 溶液中(KI 过量),制得 AgI 溶胶。形成的 AgI 溶胶是由大量 AgI 分子(大约在 1 000 个,用 m 表示)聚集在一起构成直径 $1\sim 100\text{ nm}$ 的胶体粒子的核心,即胶核。胶核很容易吸附溶液中与其组成相似、浓度较大的离子。当 I^- 过量时,胶核便优先吸附 I^- 离子(设为 n 个, $n < m$),被吸附的 I^- 离子又能够吸引部分电荷相反的 K^+ 离子(设为 $n-x$ 个),称为反离子,这样就构成了吸附层。胶核和吸附层共同组成了胶粒(图 1-7)。由于较外层的 x 个反离子受到静电作用较弱,在扩散作用下游离到距胶粒较远处,形成扩散层。胶粒和扩散层构成胶团,胶团的结构可用下面结构简式表示:



(三) 溶胶的稳定性和聚沉

1. 溶胶的稳定性

溶胶之所以在一定时间内能够保持相对稳定,主要原因有以下三个:一是胶粒带电。同一溶胶的胶粒都带有同种电荷,相互排斥,从而不易聚沉。并且电荷越多,排斥力就越大,溶胶就越稳定。二是胶粒表面有一层溶剂化膜。被吸附在胶粒表面上的离子对分散剂分子有吸引力,能将分散剂分子吸附到其表面,形成一层溶剂化膜。如果是在水溶液中,离子的水化作用很强,离子都是水合离子,形成的溶剂化膜即为水化膜。溶剂化膜可阻止胶粒相互碰撞变大,从而使溶胶有相对的稳定性。三是胶粒的布朗运动。溶胶粒子不断受到来自四面八方的分散剂分子或离子的碰撞而做无规则运动,从而在一定程度上抵抗了胶粒因受重力作用而下沉的趋势。但是持续的布朗运动,也会造成胶粒相互碰撞而聚集成较大颗粒,因此布朗运动不是溶胶能够保持相对稳定



的最主要原因。

2. 溶胶的聚沉

溶胶的稳定性是相对的,聚沉是绝对的。当溶胶的稳定性因素减弱或受到破坏,溶胶就会聚沉下来。常见的促进溶胶聚沉的方法有以下三种:一是向溶胶中加入少量电解质。溶胶对电解质十分敏感,很快就会聚沉。这是因为电解质的离子带有与胶粒相反的电荷,从而使胶粒间的排斥力减弱或消失,溶剂化膜遭到破坏,胶粒间相互碰撞加剧导致迅速聚集成较大粒子而聚沉。比如,向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶中加入少量硫酸铵,就会立即发生聚沉。二是向溶胶中加入带相反电荷的溶胶。两种带相反电荷的溶胶相遇后,彼此吸引而聚集在一起发生聚沉。比如明矾净水的原理,就是明矾水解后形成带正电荷 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶与天然水中含有负电荷的 SiO_2 溶胶相互吸引而发生聚沉以达到净水的目的。但是,只有当两种胶粒所带电荷量彼此恰好相等时,才会发生完全聚沉,否则只会发生部分聚沉。三是对溶胶进行加热。加热可以加快溶胶粒子的运动速度,增加其相互碰撞的机会,降低了胶粒的溶剂化程度,使溶胶的稳定性下降从而发生聚沉。比如,将 As_2S_3 溶胶加热煮沸,会有 As_2S_3 黄色沉淀析出。

三、高分子化合物溶液

由成千上万个原子组成的相对分子质量在1万以上的化合物称为高分子化合物,简称高分子。高分子有天然和合成两大类,常见的天然高分子化合物有蛋白质、核酸、多糖、淀粉等,人工合成的有橡胶、塑料和纤维等高聚物。

高分子溶液是指高分子溶解在适当的溶剂中所形成的溶液。按照分散质粒子大小,高分子溶液属于胶体分散系,但是由于其分散质粒子是单个的高分子,这些高分子与分散剂之间没有界面,因而高分子溶液除具有胶体溶液的某些性质外,还有其特殊的性质。

1. 高分子溶液的特性

(1) 稳定性强。在无菌及溶液不蒸发的情况下,高分子溶液可长期放置而不析出沉淀,这一点与真溶液相似。这是因为高分子化合物含有许多亲水基团,在每个高分子周围形成一层牢固的溶剂化膜,这层溶剂化膜比溶胶粒子的溶剂化膜更紧密,厚度也更大,因而比胶体更稳定。

如果要使高分子从溶液中析出,需要加入大量的电解质,而溶胶只需要加入少量即可。用大量电解质使高分子从溶液中聚沉的过程称为盐析。在发生盐析的过程时,电解质的离子从高分子周围夺取了溶剂分子,破坏了它的溶剂化膜,致使高分子相互碰撞聚集,最后从溶液中析出。在生活中我们也会遇到盐析的现象,如在制豆腐时,在豆浆中加入适量的食盐,蛋白质就会析出,就是利用了这个原理。

(2) 黏度大。高分子溶液的黏度比真溶液和溶胶的要大得多,这主要是因为高分子化合物具有线状或分支状结构,在溶液中受到溶质的牵制致使运动困难,再加上高分子的高度溶剂化,使能够自由流动的溶剂减少,因此黏度较大。

2. 高分子化合物对溶胶的保护作用

在溶胶中加入一定量的高分子溶液能很好地提高溶胶的稳定性,这种现象称为高分子化合物对溶胶的保护作用。对于这种作用,一般认为高分子化合物被吸附在溶胶粒子表面,将整个胶粒包裹起来形成一层保护层,再加上高分子化合物的溶剂化能力很强,厚厚的溶剂化膜阻止了溶胶粒子的聚集,从而提高了溶胶的稳定性。比如,在氯化钠溶液中加入适量的明胶溶液,边振荡边滴加硝酸银溶液,则生成的氯化银不发生沉淀,而是形成胶体溶液。

高分子溶液对溶胶的保护作用在医学上具有重要意义。人体血液中的微溶性无机盐(如碳



酸钙、磷酸钙等)均以溶胶的形式存在,并且在血液中的含量大约是其在水中溶解度的5倍,正是由于高分子的蛋白质对它们起了保护作用才使其能稳定存在而不聚沉。但是如果因某些疾病致使血液中的蛋白质浓度降低,就会减弱对微溶性无机盐的保护作用,致使微溶性无机盐沉积在肝、肾等器官中,这是形成各种结石的原因之一。医药上用的防腐剂胶体银(如蛋白质)就是利用蛋白质的保护作用而制得的银溶胶制剂,使银可以稳定地分散于水中,并且这些被保护的溶胶可以蒸干保存,在需要时加入水即恢复成原来的溶胶状态。

任务四 电解质溶液

一、弱电解质的电离平衡

(一) 强电解质和弱电解质

在水溶液中或熔融状态下能导电的化合物称为电解质,而在水溶液中或熔融状态下都不能导电的化合物称为非电解质。根据电离程度不同,电解质可分为强电解质和弱电解质。强电解质在水溶液中完全电离,比如 NaCl、CuSO₄ 等,而弱电解质在水溶液中只有部分电离,存在电离平衡,比如 HAc、NH₃·H₂O 等。



演示实验

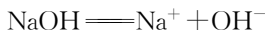
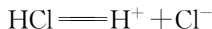
把等体积的且浓度皆为 0.5 mol·L⁻¹ 的盐酸、氢氧化钠、氯化钠、醋酸、氨水和蔗糖溶液同时进行导电性实验,观察灯泡发光的明亮程度。

实验结果表明:盐酸、氢氧化钠、氯化钠溶液的灯泡最亮,醋酸、氨水溶液的灯泡较暗,而蔗糖溶液的灯泡不亮。这说明不同物种的导电能力是不同的。

电解质溶液之所以能够导电,是因为电解质在溶液中电离出可以自由移动的离子,在外电场作用下发生定向移动。相同体积且相同浓度的溶液导电强弱不同,是因为这些溶液中电离出来的离子数目不同。单位体积内离子数目越多,则溶液的导电能力就越强。盐酸、氢氧化钠、氯化钠是强电解质,全部电离,故导电性就强;而醋酸、氨水是弱电解质,只有一小部分发生了电离,故导电性就弱;蔗糖溶液灯泡不亮,是因为其为非电解质,在水溶液中就没有电离出可自由移动的离子。

1. 强电解质

在水溶液中能够全部电离为阴阳离子的电解质称为强电解质。强酸、强碱和大多数的盐都是强电解质。强电解质在水溶液中全部以离子形式存在,其电离是不可逆的。电解质的电离方程式用“ \rightleftharpoons ”来表示,例如:

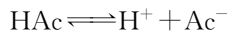


2. 弱电解质

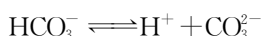
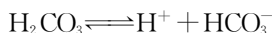
在水溶液中只有部分分子可以电离出阴阳离子的电解质称为弱电解质。弱酸、弱碱都是弱电解质,比如 HAc、NH₃·H₂O 和 H₂CO₃ 等。在弱电解质溶液中,弱电解质分子电离出的离子可以与未电离的弱电解质分子相互转化。弱电解质分子电离出离子的同时,离子又重新结合成电



解质分子,因此电离过程是可逆的。弱电解质的电离方程式可用“ \rightleftharpoons ”来表示。例如:



如果弱电解质为多元弱酸,其电离过程是分步进行的。比如碳酸的电离:



在多元弱酸的电离过程中,其第一步电离程度是最大的,第二步电离程度减小,并依次递减。

(二) 弱电解质的电离平衡

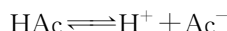
1. 电离平衡

弱电解质的电离过程与可逆反应类似。现以乙酸的电离过程为例简单介绍。在开始电离时,主要是乙酸分子的电离,正反应速率较快,随着反应的进行,乙酸浓度逐渐变小,正反应速率逐渐减小,而离子浓度在增大,离子结合成乙酸分子的逆反应的速率逐渐增大。当乙酸电离成离子的速率与离子重新结合成分子的速率相等时,溶液中乙酸分子、氢离子和乙酸根离子浓度不再改变,体系处于平衡状态。

在一定条件下,弱电解质分子电离成离子的速率与离子重新结合成弱电解质分子的速率相等时的状态称为弱电解质的电离平衡状态。与化学平衡一样,电离平衡也是一种动态平衡。达到电离平衡时,正、逆反应方向速率相等,溶液中各种分子、离子浓度保持不变。但当外界条件改变时,电离平衡会被打破而重新建立新的平衡。

2. 电离平衡常数

在一定条件下,当弱电解质达到电离平衡时,溶液中各组成成分的浓度都不再发生变化,此时各组分的浓度之间存在一定的关系。比如,对于一元弱酸或一元弱碱来说,在溶液中电离出来的各种离子浓度的乘积,与溶液中尚未电离的分子的浓度之比是一个常数。这个常数称为电离平衡常数,简称电离常数,用符号 K 来表示。通常弱酸的平衡常数用 K_a 来表示,弱碱的平衡常数用 K_b 来表示。比如,乙酸的电离过程和电离平衡常数可表示如下:



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

氨水的电离过程和电离平衡常数表示如下:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}$$

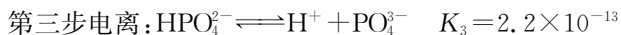
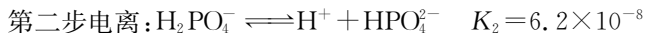
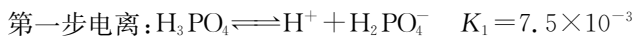
式中的“ $[\]$ ”表示各组分在平衡状态的浓度。

从以上可以看出, K 值越大,溶液中离子的浓度也越大,表示该电解质电离程度越大,在该条件下越易电离。因此,可根据 K_a 和 K_b 的大小来判断弱酸或弱碱的相对强弱。另外,电离平衡常数与温度有关,而与各组分的浓度无关。常见弱酸和弱碱的电离平衡常数见表 1-2。

多元弱酸的电离是分步进行的,每一步各有一个电离平衡常数,分别用 K_1 、 K_2 、 K_3 等来表



示。现以 H_3PO_4 为例:



多元弱酸各步电离常数的大小顺序为 $K_1 > K_2 > K_3$, 比如上面 H_3PO_4 的 K_1 比 K_2 约大 10^5 倍, K_2 比 K_3 约大 10^5 倍, 其第二步和第三步电离越来越困难。所以, 多元弱酸溶液的酸性主要由其第一步电离决定。在做近似计算时, H^+ 的浓度只考虑第一步电离出的数值。

表 1-2 常见弱酸和弱碱的电离平衡常数

弱酸	K_a	$\text{p}K_a$	弱碱	K_b	$\text{p}K_b$
HIO_3	1.96×10^{-1}	0.71	IO_3^-	5.1×10^{-14}	13.29
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	5.90×10^{-2}	1.23	HC_2O_4^-	1.69×10^{-13}	12.77
H_2SO_3	1.54×10^{-2}	1.81	HSO_3^-	6.49×10^{-13}	12.19
HSO_4^-	1.20×10^{-2}	1.92	SO_4^{2-}	8.33×10^{-13}	12.08
H_3PO_4	7.52×10^{-3}	2.12	H_2PO_4^-	1.33×10^{-12}	11.88
HNO_2	4.6×10^{-4}	3.34	NO_2^-	2.17×10^{-11}	10.66
HF	3.53×10^{-4}	3.45	F^-	2.83×10^{-11}	10.55
HC_2O_4^-	6.40×10^{-5}	4.19	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1.56×10^{-10}	9.81
HAc	1.76×10^{-5}	4.76	Ac^-	5.68×10^{-10}	9.25
NH_4^+	5.64×10^{-10}	9.25	NH_3	1.774×10^{-5}	4.751
H_2S	5.7×10^{-8}	7.24	HS^-	1.75×10^{-7}	6.76

3. 电离度

弱电解质电离程度的大小, 可用电离度来表示。当弱电解质达到电离平衡时, 溶液中已电离的弱电解质分子数占弱电解质总分子数(包括已电离的和未电离的)的百分比, 称为电离度(或解离度), 通常用 α 来表示:

$$\alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质分子数}}{\text{弱电解质分子总数}} \times 100\%$$

【例 1-11】 在某温度时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙酸溶液中, 每 1000 个乙酸分子中有 72 个分子电离, 求该温度时乙酸的电离度。

$$\text{解 } \alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质分子数}}{\text{弱电解质分子总数}} \times 100\% = \frac{72}{1000} \times 100\% = 7.2\%$$

在相同条件下, 不同弱电解质的电离度不同, 电解质越弱, 其电离度也越小, 因此可以通过电离度的大小来判断电解质的强弱。弱电解质的电离度与其自身和溶剂的极性强弱有关, 同时还受温度及浓度影响。通常所说的弱电解质的电离度, 都是指在一定温度和一定浓度时的电离度。

4. 电离平衡移动

在氨水中存在以下电离平衡:





在达到平衡时,该溶液中各种成分的浓度都保持不变,如果此时改变其中任意一种物质的浓度,电离平衡就会发生移动。

比如,向该溶液中加入少量盐酸,则盐酸中的 H^+ 与该溶液中的 OH^- 发生中和, OH^- 浓度减小,致使平衡向右移动;当向该溶液中加入少量 NaOH 溶液, OH^- 浓度变大,致使平衡向左移动;当向该溶液中加入少量氨水,由于氨水浓度变大,平衡向右移动。

由此可见,在弱电解质达到平衡状态时,改变任意一种电解质分子或离子的浓度都可打破原来的平衡状态,并重新建立新的平衡。像这样,由于条件(如浓度)的改变,弱电解质由原来的平衡状态达到另一种平衡状态的过程,叫做电离平衡移动。

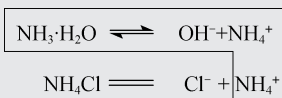
5. 同离子效应



演示实验

向两支试管中各加入 10 mL 氨水,再各滴加 1 滴酚酞试液,摇匀后向其中一支试管中加入少量氯化铵晶体,振摇使之溶解,两支试管进行对比,观察发生了哪些变化。

实验表明,在氨水中滴加酚酞后溶液显红色。其中一支试管加入氯化铵后,溶液的红色逐渐变浅,这说明该试管中的溶液碱性减弱。这是因为把氯化铵加到氨水中后,溶液中 NH_4^+ 的浓度增大,破坏了氨水原来的电离平衡,使平衡向左移动,因此也降低了氨水的电离度, OH^- 浓度减小,故溶液红色变浅。这一过程可表示如下:



在弱电解质溶液中,加入与弱电解质具有相同离子的强电解质,使弱电解质的电离度减小的现象称为同离子效应。



知识链接

电解质饮料

电解质饮料,又称矿物质饮料,此饮料可补充人体新陈代谢的消耗。其电解质成分有钠离子、钾离子、镁离子、氯离子、硫酸根离子、磷酸根离子、柠檬酸盐、蔗糖、葡萄糖、维生素 C 及维生素 B_6 等。为了改进口感,可往饮料中加入风味剂、甜味剂和防腐剂等。往饮料中添加磷酸盐和柠檬酸盐的另一种作用,可起到缓冲剂的作用,使饮料的 pH 值保持在可允许的范围内,最好是 6.8~7.4。添加蔗糖、葡萄糖和柠檬酸盐的目的是给饮料提供热量的,使每克饮料成分可提供 3.4 kcal 的热能。每克饮料成分应含维生素 C 10 mg,含维生素 B_6 2.5 mg。电解质饮料主要起到以下作用:① 不可口的口感可因各种电解质的合理比例而抵消。② 由于电解质饮料的配方比例合理,可提高人体充分吸收饮料中的糖分,提高人体肌肉的活动能力。③ 电解质饮料所含糖分易于被人体吸收,可迅速转化为糖原贮藏于肝脏或肌肉中,减少新陈代谢的负荷。蔗糖 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 葡萄糖 $\xrightarrow{\text{转化}}$ 肝糖原 / 肌糖原 \rightarrow 三羧酸循环 \rightarrow ATP ④ 口服钾离子可解除疲劳,可促进糖的吸收。⑤ 维生素 B_6 可减轻肝脏和肾脏的负荷,可促进其新陈代谢。⑥ 缓冲剂可提高糖原的利用率。

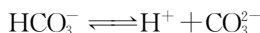
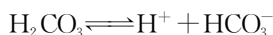
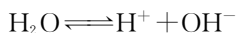
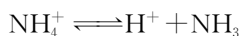
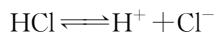
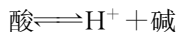


二、酸碱质子理论

经典的酸碱电离理论认为:在水溶液中电离时所产生的阳离子全部为 H^+ 的物质称为酸,而在水溶液中电离时所产生的阴离子全部是 OH^- 的称为碱。这个理论曾经对化学的进步作出了巨大贡献,但是却把酸和碱的概念牢牢限制在水溶液中,把酸碱限定为能电离出 H^+ 或 OH^- 的物质。这一理论无法解释许多化学事实,比如 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的结构中不含有 OH^- , 其水溶液却有碱性; HCl 和 NH_3 在气相中并不电离却能相互反应生成 NH_4Cl 。为了解决这个理论的局限性,1923年,丹麦的布朗斯特(Bronsted)和英国的劳瑞(Lowry)提出了一种更加全面的酸碱理论,把酸碱的范围扩展到非水溶液和无溶剂体系,酸碱不再局限于分子,还可以是离子,即酸碱质子理论。

1. 酸碱的定义

酸碱质子理论认为:凡能给出质子(H^+)的物质(包括分子和离子)都是酸,凡能接受质子(H^+)的物质(包括分子和离子)都是碱。表示如下:



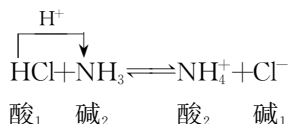
在上述式中, HCl 是酸,因为它给出质子(H^+),给出质子后变成 Cl^- ; Cl^- 是碱,因为它可以接受质子(H^+),接受质子后变为 HCl 。 HCO_3^- 既可以给出质子,又可以接受质子,因此属于两性物质。

酸和碱不是孤立存在的,酸失去质子后变成碱或称质子碱,碱得到质子后变成酸或称质子酸。这种仅差一个质子的对应酸和碱称为共轭酸碱对,酸和碱之间这种对应关系称为酸碱共轭关系。酸给出质子后,剩余部分称为该酸的共轭碱;碱接受质子后的产物称为该碱的共轭酸。比如, HCl 和 Cl^- 就是一对共轭酸碱对, HCl 是 Cl^- 的共轭酸, Cl^- 是 HCl 的共轭碱。

共轭酸和共轭碱必定同时存在,共轭酸给出质子的能力越强,其共轭碱接受质子的能力就越弱,即共轭酸的酸性越强,其共轭碱的碱性就越弱。同样,共轭碱的碱性越强,其共轭酸的酸性就越弱。

2. 酸碱反应的实质

根据酸碱质子理论,酸碱反应的实质是共轭酸碱对之间的质子迁移过程。比如氯化氢气体和氨气反应时:



在这个过程中,不管是在水溶液中、液氨溶液中还是苯溶液或气相中, NH_3 与 HCl 的反应实



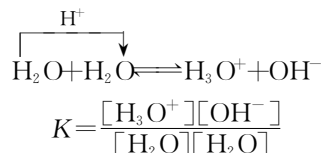
质都是一样的。也就是说, HCl 是酸, 给出质子变成它的共轭碱 Cl^- , NH_3 接受质子后, 变成它的共轭酸 NH_4^+ 。上述反应过程是从左向右进行, 质子传递方向是 HCl 把质子传递给 NH_3 。由于 HCl 给出质子的能力比 NH_4^+ 强(酸₁强于酸₂), NH_3 接受质子的能力比 Cl^- 强(碱₂强于碱₁), 因此酸碱中和反应中较强的酸与较强的碱反应生成较弱的酸与较弱的碱。

酸碱质子理论不仅扩大了酸与碱的范围, 还把电离理论中的电离作用、中和作用、水解作用等, 都包括在酸碱反应的范围之中, 都可以看成是质子传递的酸碱反应。

三、溶液的酸碱平衡与 pH 值

1. 水的质子自递反应

纯水很难电离, 但是用精密仪器仍能测出纯水有微弱的导电性, 这说明水是极弱的电解质。事实上纯水是一种两性物质, 在水分子之间存在着质子的传递, 像这种发生在同种分子之间的质子传递反应称为质子自递反应。水的质子自递反应和平衡常数表示如下:



整理可得: $K[\text{H}_2\text{O}]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$

由于水的电离度很小, $[\text{H}_2\text{O}]$ 的数值可以看成是一个常数, 因此常用 K_w 来代替 $K[\text{H}_2\text{O}]^2$, 故有:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

为方便起见, 常用 $[\text{H}^+]$ 来代替 $[\text{H}_3\text{O}^+]$, 所以上式可简写为:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (1-8)$$

K_w 称为水的离子积, 经实验测定, 在 298 K 时, $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

K_w 随温度的升高而增大, 一般认为在室温下 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。水的离子积不仅适用于纯水, 也适用于任何稀的水溶液。因此, 若知道水溶液中的 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$, 就可以算出溶液中的 $[\text{OH}^-]$ 或 $[\text{H}^+]$ 。

【例 1-12】 已知在室温下某水溶液中 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则该溶液中 OH^- 浓度是多少?

解 根据式 1-8, $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$

$$\text{则: } [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-4}} = 1.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 溶液的酸碱性和 pH 值

如果向纯水中加酸, 则 H^+ 离子浓度增大, 水的电离平衡被破坏, 使平衡向左移动。在达到新的平衡时, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, 溶液呈酸性; 如果向纯水中加碱, 则 OH^- 离子浓度增大, 水的电离平衡也被破坏, 平衡也向左移动, 在达到新的平衡时, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, 溶液呈碱性。

可总结如下, 在室温时:



中性溶液: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

酸性溶液: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

碱性溶液: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由此可见,由于水的电离平衡的存在,任何酸性、碱性和中性溶液中都同时存在 H^+ 和 OH^- ,只不过浓度相对大小不同而已。 H^+ 离子浓度越大,酸性就越强; OH^- 离子浓度越大,碱性就越强。因此,可用 $[\text{H}^+]$ 来表示溶液的酸碱性。但是在用 $[\text{H}^+]$ 表示溶液的酸碱度时,其数值非常小,计算和使用都不方便,因此常用 pH 值来表示稀溶液的酸碱度。表示如下:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad (1-9)$$

如果某溶液 $[\text{H}^+] = m \times 10^{-n} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg m \times 10^{-n} = n - \lg m$$

【例 1-13】 已知某水溶液中 $[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-5}$, 计算该溶液的 pH 值。

解 由式 1-9, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, 则

$$\text{pH} = -\lg 1.0 \times 10^{-5} = 5$$

在常温下,溶液的酸碱性与 pH 值的关系是:

中性溶液: $\text{pH} = 7$

酸性溶液: $\text{pH} < 7$

碱性溶液: $\text{pH} > 7$

pH 值越小,溶液的酸性就越强;pH 值越大,溶液的碱性就越强。

3. 共轭酸碱对 K_a 和 K_b 的关系

共轭酸碱对的 K_a 和 K_b 之间存在着一定的定量关系,现以共轭酸碱对 HB-B 为例,其在溶液中存在以下质子转移反应:



由于 $[\text{H}_2\text{O}]$ 在稀水溶液中视为常数, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 可用 $[\text{H}^+]$ 来代替,则在达到平衡时,有:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$

$$K_b = \frac{[\text{HB}][\text{OH}^-]}{[\text{B}^-]}$$

将以上两式相乘得:

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (1-10)$$

由于 K_w 是个常数,上式表明共轭酸的酸性越强, K_a 值就越大,它的共轭碱就越弱, K_b 值就越小。反之,共轭酸的酸性越弱, K_a 值就越小,它的共轭碱就越强, K_b 值就越大。



【例 1-14】 在 25 °C 时, HAc 的 $K_a=1.76 \times 10^{-5}$, 试求 Ac^- 的 K_b 值。

解 由于 HAc 与 Ac^- 是共轭酸碱对, 则:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.68 \times 10^{-10}$$

四、盐类的水解



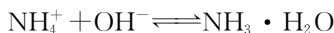
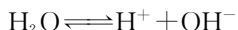
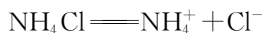
演示实验

用 pH 试纸分别测量相同浓度的 NaCl 溶液、NaAc 溶液和 NH_4Cl 溶液, 将结果与标准比色卡对照。实验结果表明: NaCl 溶液的 $pH=7$, NaAc 溶液的 $pH>7$, NH_4Cl 溶液的 $pH<7$ 。为什么会出这样的现象呢? 这是因为 NaCl 在水中全部电离, 其溶液是中性的, 而 NaAc 和 NH_4Cl 这样的盐在水溶液中发生了水解, 即 NaAc 中的 Ac^- 与水电离出来的 H^+ 结合生成 HAc, NH_4Cl 与水电离出来的 OH^- 结合生成 $NH_3 \cdot H_2O$, 破坏了水的电离平衡, 改变了溶液中 H^+ 的浓度和 OH^- 浓度, 致使溶液显示酸性或碱性。

在盐溶液中盐的离子与水电离出来的 H^+ 或 OH^- 作用生成弱电解质的反应称为盐的水解。盐水解的主要类型有:

1. 强酸弱碱盐的水解

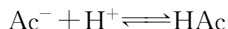
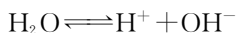
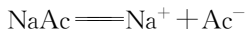
由强酸(比如盐酸或硫酸)与弱碱(比如氨水)反应生成的盐称为强酸弱碱盐。现以 NH_4Cl 溶液为例: NH_4Cl 为强电解质, 在水溶液中可全部电离为 NH_4^+ 和 Cl^- , 此时溶液中还有水电离出来的少量 H^+ 和 OH^- 。 NH_4^+ 遇到 OH^- 立即生成 $NH_3 \cdot H_2O$, 破坏了水的电离平衡, 并促使水继续电离, 致使溶液中 OH^- 不断减少而 H^+ 不断增多, 结果造成 $[H^+] > [OH^-]$, 溶液显酸性。



因此, 强酸弱碱盐的水溶液显酸性。其他的盐比如 $(NH_4)_2SO_4$ 、 $FeCl_3$ 的水溶液显酸性, 也是这个道理。

2. 强碱弱酸盐的水解

由强碱(比如 NaOH)与弱酸(比如 HAc)反应生成的盐称为强碱弱酸盐。现以 NaAc 溶液为例: NaAc 为强电解质, 在水溶液中可全部电离为 Na^+ 和 Ac^- , 此时溶液中也有水电离出来的少量 H^+ 和 OH^- 。 Ac^- 遇到 H^+ 立即生成 HAc, 破坏了水的电离平衡, 并促使水继续电离, 致使溶液中 H^+ 不断减少而 OH^- 不断增多, 结果造成 $[OH^-] > [H^+]$, 溶液显碱性。



因此, 强碱弱酸盐的溶液显碱性。其他的盐比如 Na_2CO_3 溶液、 $NaHCO_3$ 溶液, NaH_2PO_4 溶液



等也显碱性,也是这个道理。

强酸强碱盐(比如 NaCl 、 K_2SO_4)不发生水解,因为其电离出来的离子与水电离出来的 H^+ 和 OH^- 不作用,水的电离平衡不受影响,因此其溶液是中性的。

弱酸弱碱盐(比如 NH_4Ac)其水解的情况比较复杂,在此不作讨论。

盐的水解在医学和生活上都具有重要意义。临床上用 NaHCO_3 治疗酸中毒和纠正胃酸过多,就是利用 NaHCO_3 水解后溶液显碱性的原理;用 NH_4Cl 治疗碱中毒是利用其水解后溶液显酸性的原理。在生活中人们使用明矾 $[\text{AlK}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 净水,就是因为其水解后生成氢氧化铝胶体能吸附水中的杂质。

五、缓冲溶液

溶液的 pH 值在医学和生物学上具有重要意义。比如,生物体中的一些生物化学反应只能在一定的 pH 范围内才能正常进行,各种生物催化剂——酶也只有在一一定的 pH 值时才有活性,否则其活性将降低或失去。正常人体血液中的 pH 维持在 7.35~7.45 之间,临床上把人体血液的 $\text{pH} < 7.35$ 时称为酸中毒, $\text{pH} > 7.45$ 时称为碱中毒。不管是酸中毒还是碱中毒,都会引起严重后果。每天正常人组织细胞代谢过程中都会不断产生酸性物质,但是血液的 pH 值却仍能保持在一定范围内,这说明血液具有调节 pH 的功能。因此,学习缓冲溶液的基本原理在医药学上具有重要意义。

1. 缓冲溶液的概念和组成

演示实验

取 6 支试管并编号,向 1、2 号试管中分别加入蒸馏水 5 mL,3、4 号试管中分别加入氯化钠溶液 5 mL,5、6 号试管中分别加入各 2.5 mL 的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 溶液和 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 溶液。然后向 1、3、5 号试管中分别加入 1 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液,向 2、4、6 号试管中分别加入 1 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,最后用 pH 试纸测定溶液的 pH 值。

实验结果表明:纯水和氯化钠溶液中加入盐酸后 pH 值明显减小,加入 NaOH 溶液后 pH 值明显变大,而 HAc 和 NaAc 的混合溶液中无论加酸或加碱后 pH 值都几乎不变,若对 HAc 和 NaAc 的混合溶液加少量水稀释,其 pH 值也几乎不变。这说明纯水和氯化钠溶液没有抗酸和抗碱的能力,而 HAc 和 NaAc 的混合溶液却具有抗酸、抗碱以及抗稀释的能力。

像这种能够抵抗少量外加强酸、强碱或稀释而保持 pH 值基本不变的溶液称为缓冲溶液。缓冲溶液对强酸、强碱或稀释所起的抵抗作用称为缓冲作用。

缓冲溶液一般是由足够浓度的一对共轭酸碱组成的,其之所以具有缓冲作用,原因在于缓冲溶液中含有抗酸、抗碱两种成分,且两种成分之间存在着化学平衡,抗酸部分和抗碱部分合称缓冲系或缓冲对。比如在 NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4 、 HAc - NaAc 、 NH_3 - NH_4Cl 组成的缓冲溶液中, H_2PO_4^- 、 HAc 和 NH_3 是共轭酸,为抗碱部分; HPO_4^{2-} 、 Ac^- 和 NH_4^+ 是共轭碱,为抗酸部分。

根据缓冲对的组成不同,可将其分为三种类型,见表 1-3。



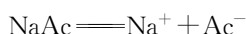
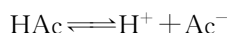
表 1-3 常见的缓冲对

类型	缓冲对	(共轭酸)抗碱部分	(共轭碱)抗酸部分	$pK_a(25\text{ }^\circ\text{C})$
弱酸及其对应盐	HAc-NaAc	HAc	Ac^-	4.76
	$\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$	H_2CO_3	HCO_3^-	6.35
	$\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$	H_3PO_4	H_2PO_4^-	2.16
	$\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$	$\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$	2.92
弱碱及其对应盐	$\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$	NH_4^+	NH_3	9.25
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	10.7
多元弱酸酸式盐及其对应的次级盐	$\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$	HCO_3^-	CO_3^{2-}	10.25
	$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	7.21

2. 缓冲溶液的作用原理

现以 HAc-NaAc 缓冲对所组成的缓冲溶液为例来说明缓冲溶液的缓冲作用机制。

在该体系中,存在以下两个电离过程:



由于 HAc 是弱电解质,在水溶液中只有一小部分电离,而 NaAc 是强电解质,在水溶液中全部电离出来的 Ac^- 产生同离子效应,并促使 HAc 的电离平衡向左移动,HAc 几乎全部以分子形式存在。因此,在溶液中存在大量的 HAc 和 Ac^- ,而 H^+ 浓度较低。

当向该溶液中加入少量强酸,比如盐酸时,溶液中大量存在的 Ac^- 立即与外来的 H^+ 结合成 HAc 分子,使外来的 H^+ 大部分被消耗掉,溶液中的 H^+ 浓度几乎不变,所以溶液的 pH 值基本上没有变化。在这个过程中 Ac^- 起到抗酸的作用。

同样,如果向该溶液中加入少量强碱,比如 NaOH 溶液时,溶液中 HAc 解离出来的 H^+ 立即与外来的 OH^- 反应生成水和 Ac^- ,随着 H^+ 的被消耗掉,HAc 的电离平衡向右移动,源源不断地释入出 H^+ ,使外来的 OH^- 大部分被消耗掉,溶液中的 H^+ 浓度几乎不变,所以溶液的 pH 值基本上没有变化。在这个过程中 HAc 起到抗碱的作用。

由此可以知道,在缓冲溶液中由于缓冲对同时存在着抗酸和抗碱成分,它们通过弱酸的质子转移平衡的移动来达到消耗掉外来的少量强酸、强碱以及稀释作用,从而保持了溶液 pH 值的基本稳定,因此缓冲溶液具有缓冲作用。

3. 缓冲溶液 pH 值的计算

缓冲溶液 pH 值的大小取决于组成它的缓冲对的性质和浓度,可根据缓冲对的质子转移平衡进行 pH 值的计算。现以 HB-B^- 组成的缓冲溶液为例进行讨论。其在水溶液中存在以下质子转移平衡:



平衡时,则有:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]}$$



$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HB}]}{[\text{B}^-]}$$

两边同时取负对数,则有:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (1-11)$$

该式称为亨德森-哈塞尔巴赫方程式,简称亨-哈方程式,又称缓冲公式。其中 $[\text{B}^-]/[\text{HB}]$ 的比值称为缓冲比。该式表明缓冲溶液的 pH 值的大小取决于弱酸的 K_a 值和缓冲比。不同的缓冲对,其 $\text{p}K_a$ 值不同。对于同一缓冲对,其 $\text{p}K_a$ 为一定值,缓冲溶液的 pH 值只取决于缓冲比。而在加水稀释时,共轭酸与共轭碱以相同的比例稀释,缓冲比不变,故缓冲溶液的 pH 值几乎不变。当缓冲比为 1 时, $\text{pH} = \text{p}K_a$, 此时缓冲能力最强。一般缓冲比应控制在 0.1~10 之间,否则缓冲溶液的缓冲能力太小而起不到缓冲作用。因此,缓冲溶液的缓冲范围是:

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$$

在缓冲溶液中,由于弱酸(HB)的电离度很小,再加上其共轭碱(B^-)产生的同离子效应,弱酸的电离度就更小,因此可近似认为在达到平衡时 $[\text{HB}]$ 和 $[\text{B}^-]$ 几乎等于配制缓冲溶液时各自最起始的浓度 c_{HB} 和 c_{B^-} , 即 $[\text{HB}] \approx c_{\text{HB}}$, $[\text{B}^-] \approx c_{\text{B}^-}$, 因此式 1-11 又可写为:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} \quad (1-12)$$

在体积一定的缓冲溶液中,也可以根据 HB 和 B^- 的物质的量进行试算,则上式也可写成:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{B}^-}}{n_{\text{HB}}} \quad (1-13)$$

【例 1-15】 某缓冲溶液中含有 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaAc 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc, 计算该缓冲溶液的 pH 值。 ($K_a = 1.76 \times 10^{-5}$)

解 由题意可知,该缓冲溶液的缓冲对为 HAc-NaAc, 其中 $c_{\text{NaAc}} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{HAc}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$, 则由式 1-12 可得:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} = -\lg 1.76 \times 10^{-5} + \lg \frac{0.2}{0.1} = 5.05$$

【例 1-16】 已知某缓冲溶液中含有 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl , 求该缓冲溶液的 pH 值。 ($K_b = 1.76 \times 10^{-5}$)

解 由题意可知,该缓冲溶液的缓冲对为 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$, 其中 $c_{\text{NH}_3} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_b = 1.76 \times 10^{-5}$, 由式 1-10 可得:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4^+}} = -\lg 5.7 \times 10^{-10} + \lg \frac{0.2}{0.1} = 9.55$$

4. 缓冲溶液的配制

在实际工作和生活中,经常要配制不同 pH 值的缓冲溶液,为了使配制的缓冲溶液符合实际需要,应按以下步骤进行:



(1) 选择适当的缓冲对。选择缓冲对时,应使缓冲对中共轭酸的 pK_a 值与所要配制的溶液的 pH 值尽量相等或相近,这样才能确保配制的缓冲溶液的 pH 值在缓冲范围内。比如要配制 pH=4.7 的缓冲溶液,可用 $pK_a=4.75$ 的 HAc-NaAc 缓冲对。需要注意的是,所选的缓冲对不能与溶液中的主要物质发生化学反应。

(2) 选择适当的总浓度。如果缓冲对的总浓度太小,则缓冲容量较小,不能满足需求;总浓度过大,又会造成浪费。一般总浓度控制在 $0.05\sim 0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。

(3) 利用缓冲溶液 pH 值计算公式,计算出所需共轭酸与共轭碱的量。

当缓冲对的总浓度确定之后,可用亨-哈方程式计算出所需共轭酸与共轭碱的量,在实际操作中常用相同浓度的共轭酸和共轭碱混合。

在 $\text{HB}-\text{B}^-$ 组成的缓冲溶液中,当 $c_{\text{HB}}=c_{\text{B}^-}$ 时,亨-哈方程式可用下式来表示:

$$\text{pH}=\text{p}K_a+\lg\frac{V_{\text{B}^-}}{V_{\text{HB}}} \quad (1-14)$$

利用该式和所需缓冲溶液的 pH 值,可计算出共轭酸和共轭碱的体积比,再根据总体积 $V=V_{\text{B}^-}+V_{\text{HB}}$,可分别计算出共轭酸与共轭碱的体积。

【例 1-17】 如何配制 1 000 mL 且 pH=5.00 的缓冲溶液?

解 首选选择缓冲对,由于 HAc-NaAc 缓冲对的 $pK_a=4.75$,很接近所要求的 pH 值;其次确定总浓度,一般要求具备中等缓冲能力,可选用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaAc 溶液。

设应取 NaAc 溶液 $V\text{ mL}$,则取 HAc 的体积为 $(1\ 000-V)\text{ mL}$,代入式 1-14,可得:

$$5.00=4.75+\lg\frac{V}{1\ 000-V}$$

解得: $V=640\text{ mL}$,则 $1\ 000-V=360\text{ mL}$ 。

即,需要 NaAc 溶液 640 mL 和 HAc 溶液 360 mL 混合均匀得到该缓冲溶液。

5. 缓冲溶液在医学上的意义

缓冲溶液在医学上应用非常广泛,比如微生物的培养、酶活性的测定、组织染色和细胞的冷藏等都需要在一定 pH 值的缓冲溶液中进行。人体内的各种体液也都有一定的 pH 范围,比如胃液的 pH 在 1.0~3.0 之间,尿液的 pH 在 4.7~8.4 之间,血液的 pH 在 7.35~7.45 之间。正常人体血液的 pH 能维持在 7.35~7.45 之间,这是血液中含有多种缓冲对作用的结果。血液中存在缓冲对主要有:

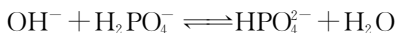
血浆内: $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 、H-血浆蛋白质-Na-血浆蛋白质。

红细胞内: $\text{H}_2\text{b}-\text{KHb}$ 、 $\text{H}_2\text{bO}_2-\text{KHbO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{KHCO}_3$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{K}_2\text{HPO}_4$ 等(H_2b 代表血红蛋白, H_2bO_2 代表氧合血红蛋白)。

在这些缓冲对中, $\text{H}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$ 是血浆中最主要的缓冲对。当某些酸或代谢产生的酸进入血液时,与 HCO_3^- 酸电离出来的 H^+ 结合成 H_2CO_3 ,并立即分解放出 CO_2 和水, CO_2 则由肺排出体外。这个过程可表示为:



当碱性物质进入血液时,所产生的 OH^- 与 H_2PO_4^- 结合生成 HPO_4^{2-} 与水, HPO_4^{2-} 由尿液排出体外。这个过程可表示为:



总之,在血液中各缓冲对的缓冲作用以及肺、肾的生理调节作用下,正常人血液的 pH 值能保持在 7.35~7.45 之间。

实训项目一 生理盐水的配制及乙醇溶液的稀释

一、实训目的

掌握溶液配制和稀释的原理及方法。

二、实训原理

在配制溶液时,首先要知道所要配制溶液的体积、浓度单位、溶质的纯度和溶质的摩尔质量。然后计算出所需溶质的量,用称取或量取的办法转移到容器中,加入蒸馏水,用玻璃棒搅拌促其快速溶解,摇匀即得到所要配制的溶液。

向溶液中加入一定量的溶剂使其浓度变小的操作称为溶液的稀释。溶液稀释的特点是稀释前后溶质的质量保持不变,可根据这个等量关系进行计算。设原溶液浓度和体积分别为 c_1 和 V_1 ,稀释后的浓度和体积分别为 c_2 和 V_2 ,则有:

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

三、药品与仪器

1. 药品 NaCl(s)、蒸馏水、95%乙醇溶液。
2. 仪器 玻璃棒、托盘天平、量筒。

四、操作步骤

1. 配制 100 mL 的生理盐水

(1) 计算:计算出要配制的 0.9%(W/V)生理盐水 100 mL 需要氯化钠的质量。

(2) 称量:用托盘天平称取所计算出的氯化钠的量。

(3) 溶解:将称量的氯化钠固体倒入干净的小烧杯中,加入少量蒸馏水并用玻璃棒搅拌促其完全溶解,然后小心倒入 100 mL 的量筒中。再将小烧杯用纯净水洗涤 2~3 次,把洗涤液也倒入量筒中。然后加蒸馏水直至液面达到 100 mL 的刻度线,摇匀即可。

(4) 保存:将上述溶液小心转移至试剂瓶保存。

2. 由 95% 的乙醇溶液配制 75% 乙醇溶液 100 mL(溶液的稀释)

(1) 计算:首先计算出所需 95% 乙醇的体积。

(2) 量取:用 100 mL 量筒量取上述计算出的乙醇的量。

(3) 配制:向量筒中加入蒸馏水直至液面达到 100 mL 的刻度线,摇匀即可。

(4) 保存:将上述溶液小心转移至试剂瓶保存。

五、思考题

溶液稀释的原理是什么?



目标检测

一、选择题

- 0.2 mmol · L⁻¹ 的 CaCl₂ 溶液中 Ca²⁺ 的质量浓度是 ()
A. 0.18 mg · L⁻¹ B. 8 mg · L⁻¹ C. 22 mg · L⁻¹ D. 80 mg · L⁻¹
- 下列关于分散系概念的描述, 正确的是 ()
A. 分散系只能是液态体系 B. 分散系为均一、稳定的体系
C. 分散系相微粒都是单个分子或离子 D. 分散系中被分散的物质称为分散相
- 下列哪种体系的分散质粒子能透过滤纸而不能透过半透膜 ()
A. 粗分散系 B. 胶体分散系 C. 分子或离子分散系 D. 以上都不是
- 胶体分散系中分散质粒子的直径范围是 ()
A. 大于 100 nm B. 1~100 nm C. 小于 1 nm D. 小于 100 nm
- 溶剂透过半透膜进入溶液的现象称为 ()
A. 扩散 B. 渗透 C. 混合 D. 层析
- 泥浆水属于 ()
A. 真溶液 B. 溶胶 C. 悬浊液 D. 乳浊液
- 能促进硅酸溶胶聚沉的操作是 ()
A. 加硫酸镁 B. 加明胶溶液 C. 加硫化砷溶胶 D. 加水
- 下列物质是强电解质的是 ()
A. HCl B. HAc C. H₂CO₃ D. NH₃ · H₂O
- 人体血浆中最主要的缓冲对中抗酸成分是 ()
A. HCO₃⁻ B. CO₂ C. CO₃²⁻ D. H₂PO₄⁻
- 下列溶液中酸性最强的是 ()
A. pH=5 B. pH=2
C. [H⁺]=0.1 mol · L⁻¹ D. [OH⁻]=1.0 × 10⁻² mol · L⁻¹
- 根据酸碱质子理论, 下列微粒中既是酸又是碱的是 ()
A. H⁺ B. H₃PO₄ C. H₂PO₄⁻ D. PO₄³⁻
- 已知 NH₃ 的 K_b=2 × 10⁻⁵, 则 NH₄⁺ 的 K_a 为 ()
A. 2 × 10⁻⁵ B. 5 × 10⁻⁵ C. 5 × 10⁻¹⁰ D. 2 × 10⁻¹⁰

二、填空题

- 产生渗透现象的必备条件是_____和_____。
- 水分子通过半透膜的方向是由_____溶液向_____溶液。
- 范特霍夫定律的数学表达式为_____, 其重要意义在于在一定温度下, 稀溶液的渗透压只与一定溶液中的溶质的_____成正比, 而与溶液的_____无关。
- 临床上大量输液的基本原则是_____。
- 根据分散质粒子的大小, 可将分散系分为_____, _____和_____三类。
- 使胶体聚沉的方法有_____, _____和_____。
- 在外电场作用下, 胶粒在分散剂中定向移动的现象称为_____。
- 胶体溶液区别于其他分散系的简单方法是_____。
- 根据酸碱质子理论, 凡能给出质子(H⁺)的物质(包括分子和离子)都是_____, 凡能接受质子(H⁺)的物质(包括分子和离子)都是_____, 酸碱反应的实质是_____。
- 常温下水的离子积是_____。



11. 能够抵抗少量外加强酸、强碱或稀释而保持 pH 值基本不变的溶液称为_____。

12. 在 HAc-NaAc 缓冲对中,抗酸部分是_____。

三、名词解释

1. 乳化作用 2. 盐析 3. 渗透压 4. 同离子效应

四、简答题

1. 什么是渗透现象,产生渗透现象的原因是什么?

2. 溶胶和高分子溶液都具有稳定性,其产生的原因分别是什么?用什么方法可破坏其稳定性?

3. 根据酸碱质子理论,判断下列分子或离子在水溶液中哪些是酸,哪些是碱,哪些是两性物质。

H_2PO_4^- , PO_4^{3-} , H_2O , H_2SO_4 , NH_3 , NH_4^+ , HAc , Ac^- , H_2S , HS^-

4. 下列哪组可以构成共轭酸碱对?

(1) H_3PO_4 - PO_4^{3-} ; (2) H_2CO_3 - H_2PO_4^- ; (3) HAc - Ac^- ; (4) H_2PO_4^- - PO_4^{3-} 。

五、计算题

1. 将 8 g 的 NaOH 溶于纯水中配成 1 L 溶液,计算该溶液的质量分数、质量浓度、物质的量浓度和质量摩尔浓度。

2. 要配制 pH=9 的缓冲溶液 1 L,需要浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水和 NH_4Cl 溶液各多少毫升?
($K_b=1.76 \times 10^{-5}$)