

医用化学基础

主 编

李云芳 王光斗



北京医科大学出版社

医 用 化 学 基 础

主 编 李云芳 王光斗
副主编 贺中庆 康莲薇 张秀丽

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/李云芳, 王光斗主编. —北京: 北京医科大学出版社, 1999.8

ISBN 7-81034-976-7

I. 医… II. ①李…②王… 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 (1999) 第 14833 号

北京医科大学出版社出版发行

(100083 北京学院路 38 号 北京医科大学院内)

责任编辑: 安 林

责任校对: 张 卫

责任印制: 郭桂兰

山东省莱芜市印刷厂印刷 新华书店经销

* * *

开本: 787×1092 1/16 印张: 5.75 字数: 139 千字

1999 年 7 月第 1 版 1999 年 7 月山东第 1 次印刷 印数: 1-5000 册

定价: 9.00 元

编写说明

为适应当前医学专科学校教育改革形势需要，根据专科教育培养目标及教学大纲，在医用化学教学学时数较少的实际情况下，我们组织编写本书，供医学专科学校医学、高护、妇幼等专业学生使用。

本书为医学专科院校基础课教材，主要介绍了溶液、电极电位、羧酸、糖、脂、蛋白质等有关基本概念和理论知识。本书在编写过程中，遵循以下原则：

1. 按照专科实用性人才培养目标要求，根据实际教学情况，本书难度下降很多，删去了杂化、共轭等较难内容，将立体化学内容分散，对有关化合物性质选择介绍。

2. 为提高学生的学习兴趣，体现“启发性、思想性、适用性”。注意做到多联系临床，并介绍本学科的新进展，还适当地增加了少量的化学史知识。

3. 完全采用法定计量单位

本书按 30 学时编写，使用本教材时，可根据本专业大纲要求，对内容适当取舍。

本书在编写过程中，得到了单位领导和兄弟院校的支持，在此一并致谢。

由于水平有限，恳请批评指正。

编者

1999 年 4 月

目 录

绪论	(1)
第一章 溶液	(2)
一、溶液的浓度	(2)
二、溶液的渗透压	(2)
三、缓冲溶液	(4)
第二章 电极电位	(6)
一、原电池	(6)
二、电极电位	(6)
三、标准电极电位	(7)
四、能斯特方程式	(8)
第三章 有机化合物概述	(11)
一、有机化合物定义	(11)
二、有机化合物的特点	(11)
三、有机化合物的结构特点	(12)
四、分类	(13)
五、烃的简介	(14)
第四章 醇、酚、醚	(18)
第一节 醇	(18)
一、醇的分类和命名	(18)
二、醇的物理性质	(19)
三、醇的化学性质	(19)
四、重要的醇	(20)
五、硫醇	(21)
第二节 酚	(21)
一、酚的分类和命名	(21)
二、酚的化学性质	(22)
三、重要的酚	(23)
第三节 醚	(23)
一、醚的命名	(23)
二、乙醚	(24)
第五章 醛、酮和醌	(25)
第一节 醛、酮	(25)
一、醛、酮的定义、分类和命名	(25)
二、醛、酮的化学性质	(26)
三、重要的醛、酮	(31)

第二节 醌	(32)
一、醌的结构	(32)
二、醌的命名	(32)
三、重要的醌	(33)
第六章 羧酸、羟基酸和酮酸	(35)
第一节 羧酸	(35)
一、分类和命名	(35)
二、羧酸的性质	(36)
三、重要的羧酸	(37)
第二节 羟基酸和酮酸	(38)
一、羟基酸	(38)
二、酮酸	(40)
第三节 旋光异构	(41)
一、偏振光、旋光性	(41)
二、旋光异构现象	(42)
第七章 酯和脂类	(45)
第一节 酯	(45)
一、酯的结构和命名	(45)
二、酯的性质	(46)
第二节 脂类	(46)
一、油脂	(46)
二、类脂	(48)
第八章 糖	(52)
第一节 概述	(52)
第二节 单糖	(52)
一、单糖的结构	(52)
二、单糖的性质	(55)
三、重要的单糖	(56)
第二节 二糖	(57)
一、二糖的结构和分类	(58)
二、重要的二糖	(58)
第三节 多糖	(59)
一、淀粉	(59)
二、糖元	(61)
三、纤维素	(61)
第九章 含氮有机化合物	(62)
第一节 胺	(62)
一、胺的分类和命名	(62)
二、化学性质	(63)
三、重要的胺	(65)

第二节 酰胺	(66)
一、酰胺的结构和命名	(66)
二、酰胺的化学性质	(67)
三、重要的酰胺	(67)
第三节 含氮杂环化合物	(69)
一、杂环化合物的分类和命名	(69)
二、吡咯和吡啶的结构	(71)
三、重要的含氮杂环化合物及其衍生物	(71)
第十章 氨基酸、蛋白质	(73)
第一节 氨基酸	(73)
一、氨基酸的结构、分类和命名	(73)
二、氨基酸的物理性质	(75)
三、氨基酸的化学性质	(75)
第二节 蛋白质	(76)
一、蛋白质的分类	(77)
二、蛋白质的结构	(77)
三、蛋白质的性质	(77)

绪 论

化学是在分子和原子水平，主要是在分子水平上研究物质的组成、结构、性质及其相互转化规律的一门自然科学。

化学同其它自然学科一样，是人类认识自然、改造自然的有力武器，在人类的生活、国民经济发挥着越来越大的作用，推动社会进步。

中华民族曾经创造了光辉灿烂的古代科学文化，对人类做出过重大贡献。我国很早就掌握了炼铁、炼钢技术，在染色、酿酒、造纸、火药的使用、制药等方面在当时都处于领先领域。我国在东汉就制成了蔗糖，相当于现在的红砂糖；在唐代已开始生产比较纯的白砂糖和冰糖。贾思勰的《齐民要术》、沈括的《梦溪笔谈》、李时珍的《本草纲目》等都包含了大量的、丰富的化学知识。

但是，化学真正被确定为一门科学，则是在资产阶级产业革命以后。由于大大地解放了社会生产力，纺织、冶金、机械、采矿、印染、煤焦油的利用等这些生产的需要极大地推动了化学的发展，化学的一些基础理论和定律大都在这一时期建立，从此化学逐渐发展成为一门独立的科学。

化学与医学的联系十分密切。医学研究的对象主要是人体，人体各个组织是由蛋白质、糖、脂肪、水和无机盐等物质组成，人体的生命过程都是化学变化。影响人类健康因素的环境问题，也离不开化学。食品分析、中草药的提取、血液检验、同位素的广泛应用等都需要大量的化学知识。当前化学学科发展迅速，日新月异。现代化学与其它学科结合，特别是与医学有关内容结合，形成了许多边缘学科。例如分子生物学、分子生理学、分子遗传学、膜模拟化学、生物电化学、药物无机化学、量子药理学等，这些边缘学科发展很快，密切了化学与医学的联系，这些学科的不断发展，为人类解决更多的医学问题及机理开辟了广阔的前景。

化学是医学院校的重要基础学科，只有学好这门学科，才能为以后深入学习医学内容打下坚实的基础，成为一名合格的医学人才。

第一章 溶 液

许多化学反应是在溶液中进行的，体内血浆、淋巴液、组织液等都是溶液，人体内的许多生理现象都与这些溶液有关；许多药物只有制成溶液才利于吸收。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。

一、溶液的浓度

溶液是由溶质和溶剂组成的，溶液浓度是指一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量。根据实际情况溶液浓度有许多种表示方法，在医学化学中常用的浓度表示方法有以下几种。

1. 物质的量浓度

定义为：溶质物质的量除以溶液的体积，符号为 C_B 。即 $C_B = n_B/V = m_B/M_B \cdot V$

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。 C_B 的国际制单位为 mol/m^3 ，在化学和医学中常用的单位为 mol/L 和 mmol/L 。在法定计量单位制中，物质的“浓度”就是“物质的量浓度”的简称，因此，这种浓度是化学和医学中最重要的表示浓度的方法。

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 ，即 $\rho_B = m_B/V$

质量浓度的单位为 kg/m^3 ，化学上常用的有 g/L 和 mg/L ，

世界卫生组织建议：凡是已知相对分子质量的物质在溶液内的含量均应使用物质的量浓度；对于未知相对分子质量的物质，则可用质量浓度表示。

3. 质量分数

定义为：溶质的质量除以溶液的质量，符号为 W_B ，即 $W_B = m_B/m$

质量分数没有单位，但溶质和溶液的质量单位必须一致。市售的工业产品硫酸、盐酸、硝酸和氨水等都用此方法表示其浓度。如市售浓硫酸 $W_B = 0.96$ 。

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 ，即 $\phi_B = V_B/V$

体积分数也没有单位，但要求溶质和溶液的体积单位必须一致。当溶质为液体时，常用此方法表示其浓度。例如药典规定药用酒精的 $\phi_B = 0.95$ 。

二、溶液的渗透压

1. 渗透现象和渗透压

往一杯水中加入一些糖或浓糖水，过一会整杯水都变甜了。往一杯水中滴入一滴蓝墨水，过一会整杯水都变蓝了，这些现象称为扩散，这是分子不断运动的结果。

如果用半透膜将水和糖水隔开，如图所示。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、体内的细胞膜、毛细血管壁、膀胱膜等都是半透膜。

由于糖分子较大不能通过半透膜，而水分子较小可以通过半透膜，这样小分子和糖分子

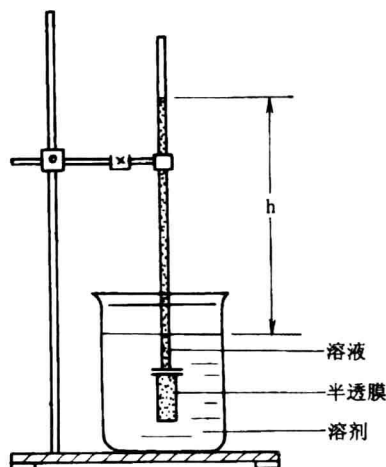


图 1-1 溶液的渗透压

在该体系中行为就有所不同。单位体积纯溶剂水分子数目较溶液中水分子多，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水分子多，因此溶液的液面上升了，这种现象称渗透现象，可见产生渗透现象必需两个条件：①有半透膜存在。②膜两侧溶液的浓度不等。随着时间的推移，溶液中水分子越来越多，膜两侧水分子相差越来越少，液面上升越来越慢，最终液面停止上升，水分子在半透膜两侧速度相等，数目一样多，渗透现象不再发生，达到了渗透平衡，渗透平衡是一种动态平衡，此时液面产生的压力称为渗透压。渗透压的单位是 Pa 或 kPa。

2. 渗透压公式及应用

1886 年荷兰物理化学家范特荷甫提出了渗透压公式 $P_{\text{渗}} = cRT$

$P_{\text{渗}}$ 表示溶液渗透压； R 表示气体常数，数值为 8.314； c 表示溶液物质的量浓度； T 表示绝对温度。

范特荷甫由于在渗透压及化学动力学等领域的杰出贡献于 1901 年获得了诺贝尔化学奖，也是人类获此殊荣第一人。

该公式表明，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，在一定温度下溶液的渗透压只与单位体积溶液溶质的微粒数有关，而与溶质的本性（大小、轻重等）无关。例如 1mol/L 葡萄糖溶液与 1mol/L 蔗糖溶液尽管溶质本性不同，但两溶液的渗透压却相同。

该公式只适用于难挥发性非电解质溶液，这是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有电离，因此微粒数较同浓度的非电解质为多。例如 1mol/L NaCl 溶液由于氯化钠完全电离，1mol 氯化钠约电离出 1mol 氯离子和 1mol 钠离子，微粒总数为 2mol，所以 1mol/L 氯化钠的渗透压比 1mol/L 葡萄糖溶液渗透压大近一倍。

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

临床上，正常人血浆渗透压在 37℃ 时一般为 720 ~ 820kPa，相当于溶液中各种溶质微粒（分子、离子等）总浓度为 280 ~ 320 mmol/L。溶液的浓度低于这个范围为低渗溶液，高于这个范围则为高渗溶液。临床上常用的生理盐水（9g/L 氯化钠溶液）、葡萄糖补液（50g/L）都在这个范围，都与血浆等渗。

细胞内液与血浆呈等渗，给病人输液必须使用等渗溶液。若将红细胞置于低渗溶液，这时就会发生渗透现象，水渗入红细胞内，红细胞逐渐肿胀，最后破裂，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。

血液中含有许多种类无机盐和蛋白质，由无机盐类离子所产生的渗透压称为晶体渗透压，由大分子蛋白质所产生的渗透压称为胶体渗透压，由于无机盐类数目多，故晶体渗透压占绝大多数。由于细胞膜只能让水等小分子通过，所以决定细胞内外液体转移的主要因素是晶体渗透压。而毛细血管壁通透性较大，除蛋白质外，许多物质均可自由通过，这时影响水交换的主要因素是血浆中胶体渗透压部分了。

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，而海水中游泳就没有这种不适感觉。海水鱼和淡水鱼不能交换生存环境，向农作物施肥和浇水等无不与渗透现象有关。

三、缓冲溶液

许多化学反应与溶液的 pH 值即酸碱性有关。例如在强酸条件下高锰酸钾的氧化能力最强，还原产物为 Mn^{2+} ；在中性条件下，还原产物为 MnO_2 ；在强碱条件下氧化能力最弱，还原产物为 MnO_4^{2-} 。pH 值也影响着酶的催化活性，每种酶都有一个最适 pH，高于或低于最适 pH 酶的活性就下降，偏离最适 pH 越远，酶活性降低越明显。如肝精氨酸酶最适 pH 为 9.8，在测定酶活性时，如何保持酶活性相对稳定与所选用溶液十分重要。

凡能抵抗外加少量强酸、强碱而本身 pH 值基本不变的溶液称为缓冲溶液，缓冲溶液的这种作用称为缓冲作用。

一般的溶液不具备缓冲作用，缓冲溶液的组成常见有以下三种情况：

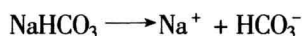
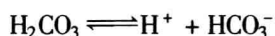
(1) 弱酸及其盐，例如 $\text{HAc} - \text{NaAc}$ $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$

(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次级盐 例如 $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$

现以 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 缓冲对为例来说明缓冲溶液为什么具有缓冲作用即缓冲溶液作用原理。

在 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 缓冲溶液中， NaHCO_3 是强电解质，在溶液中完全电离。而 H_2CO_3 是弱电解质，在溶液中只有一小部分电离，绝大多数是以分子形式存在。



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 ， 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 H^+ 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 H_2CO_3 是弱电解质，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^- 存在的结果，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，体系中的 H^+ 就会与外加 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，即有一部分 H_2CO_3 分

子电离出 H^+ 和 HCO_3^- 。由于 H_2CO_3 很多，外加的 OH^- 很少， H_2CO_3 略有下降， HCO_3^- 略有增加，这一部分 H_2CO_3 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 存在的结果，所以称 H_2CO_3 是该缓冲系的抗碱成分。

应当指出，缓冲溶液的缓冲能力是有限的，当加入大量强酸或强碱时，缓冲系就不再有缓冲能力了。

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。农作物生长必须在适宜 pH 值土壤中。人体中酶活性、受体蛋白等对 pH 值的改变很敏感，体液 pH 值变化若超过一定范围，则将引起物质代谢失调，从而影响机体的各种生理生化功能。正常情况下，人体内血浆的 pH 值范围为 7.35 ~ 7.45，低于 7.35 为酸中毒，高于 7.45 为碱中毒。机体对酸碱平衡的维持是在神经、激素系统统一调节下，通过血液的缓冲系、呼吸与排泄等协同作用实现的。血液中有多种缓冲系，在血浆中以 $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{CO}_3$ 缓冲系最为重要。

习 题

1. 名词解释 渗透压 缓冲溶液
2. 临床上为什么给病人输入的补液与体液呈等渗溶液？
3. 以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲对为例说明缓冲溶液作用原理。

4. 下列公式是计算缓冲溶液的，又称亨德森哈塞巴赫公式。
$$\text{pH} = \text{pKa} + \lg \frac{[\text{NaHCO}_3]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

现在实验测得三人血浆中 HCO_3^- 和 CO_2 浓度如下：

甲： $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 24.00\text{mmol/L}$ ， $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.20\text{mmol/L}$

乙： $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 21.6\text{mmol/L}$ ， $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.35\text{mmol/L}$

丙： $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 56.0\text{mmol/L}$ ， $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.40\text{mmol/L}$

已知 $\text{pKa} = 6.1$

根据公式计算三人血浆的 pH 值，判断何人为正常人、何人为酸中毒或碱中毒病人。

(李云芳)

第二章 电极电位

氧化还原反应是一类非常重要的化学反应。煤、石油的燃烧，腐蚀和电镀，营养物质在人体内的消化和吸收从而成为人体能量的主要来源也是氧化还原反应，有关氧化还原反应的理论是化学的重要理论，制取新物质很多亦属于此类反应，电极电位也叫氧化还原电位，对于医学专业学生而言，学习氧化还原电位对于认识体内代谢过程和机理都是必不可少的基础知识。

一、原电池

有电子转移的反应是氧化还原反应。例： $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$

一般情况下，类似的反应并没有电流产生，这是因为电子的运动是无序的，我们可以设计一定的装置，使电子定向移动，从而产生电流。

在一个烧杯中放入硫酸铜并插入铜片，在另一个烧杯中放入硫酸锌并插入锌片，用导线联结锌片和铜片，用盐桥联结两溶液。如图所示：

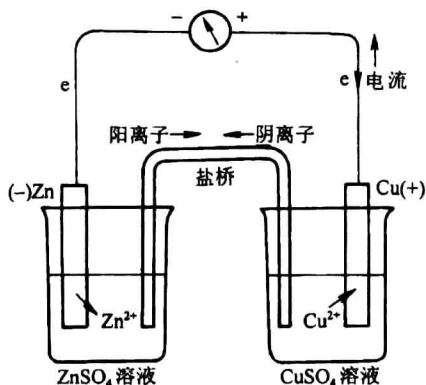


图 2-1 Cu、Zn 原电池

检流计指针偏转证明有电流产生。像这样通过氧化还原反应将化学能转变为电能的装置称作原电池。

反应发生后，在锌半电池中，锌失去电子变成 Zn^{2+} ，正电荷相对过剩；在铜半电池中， Cu^{2+} 得到电子变成 Cu，正电荷减小，负电荷相对过剩，这样就会阻碍反应的进行。盐桥是由饱和 KCl 和琼脂装入 U 形管而制成，放入盐桥后，盐桥中氯离子向锌半电池运动，钾离子向铜半池运动，从而使溶液保持电中性，反应得以继续进行。

二、电极电位

Cu-Zn 原电池有电流产生，说明铜电极的电位与锌电极的电位不同。电流方向由铜电极到 Zn 电极，说明铜电极的电位高于锌电极的电位。那么电极电位是如何产生的呢？下面我们以金属电极为例说明之。

将金属置于其盐溶液中，金属表面的正离子有受到水分子的吸引进入溶液溶解生成水合

离子的趋势；另一方面，溶液中的金属离子有从金属表面获得电子沉积到金属上的趋势，最终这两种趋势达到动态平衡。



此时，在金属表面上有一定数量的自由电子，在金属附近的溶液中维持着一定数量的正离子，这样在金属和溶液之间就产生了电位差，称为电极电位，符号为 E ，单位 V （伏）。

影响电极电位的因素很多，与外界条件如温度、介质、浓度、压力等有关；还与电极的本性有关。

对于金属电极而言，金属越活跃，溶解的趋势越大，沉积的趋势越小，金属表面的负电荷越多，电极电位越低；反之，金属越不活泼，电极电位越高。 $Cu-Zn$ 原电池中， Zn 较 Cu 活泼， Zn 电极电位较低， Cu 电极电位较高，电子由 Zn 流向 Cu ，电流则由 Cu 流向 Zn ，因此， Zn 为负极， Cu 为正极。

三、标准电极电位

如何测定电极的电位高低呢？电极电位的绝对值无法测量，正如我们比较山的高低以海平面为零一样，人为选择标准氢电极的电位作为标准，定为零。将待测电极和标准氢电极组成原电池后，通过测定原电池的电动势，就可知道该电极的电极电位。

将化学性质很不活泼又能导电的铂片表面镀上一层多孔的铂黑，将其插入氢离子活度为 1 的酸溶液中，通入分压为 $101.3kPa$ 的高纯氢气流，使铂黑电极上吸附的氢气达到饱和，这就是标准氢电极（如图 2-2）。国际上规定 $E_{H^+/H}^0 = 0$ 。

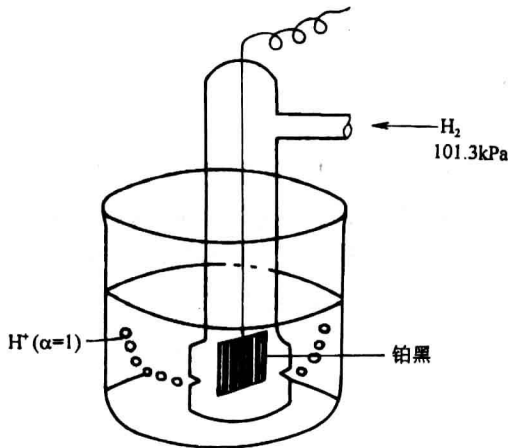


图 2-2 标准氢电极

规定 $298.15K$ 时，当有关离子的浓度为 $1mol/L$ ，所有气体的分压为 $101.3kPa$ ，称此状态下的电极为标准状态。标准状态下的某电极与标准氢电极之间的电位差，称该电极的标准电极电位，用符号 E^0 表示。如将标准锌电极与标准氢电极组成原电池，测定其原电池电动势为 $0.763V$ 。由于 Zn 较 H_2 更易失去电子，所以 Zn 电位低，为负极。又因氢电极为零，故标准锌电极电位 $E^0 Zn^{2+}/Zn = -0.763V$ 。同理，铜电极与氢电极组成原电池，铜为正极，测其电动势为 $0.337V$ 。则知铜标准电极电势 $E^0 Cu^{2+}/Cu = 0.337V$ 。许多电极电位都可用这种方法测得。下面是一些常见的标准电极电位数值。

表 2-1 常见的标准电极电位数值

氧化型		还原型	标准电极电位 (V)
Li^+	$+ e \rightleftharpoons$	Li	-3.045
K^+	$+ e \rightleftharpoons$	K	-2.923
Ca^{2+}	$+ 2e \rightleftharpoons$	Ca	-2.76
Na^+	$+ e \rightleftharpoons$	Na	-2.711
Fe^{2+}	$+ e \rightleftharpoons$	Fe	-0.409
I_2	$+ 2e \rightleftharpoons$	2I^-	0.535
Fe^{3+}	$+ e \rightleftharpoons$	Fe^{2+}	0.770
$\text{Br}_2 (\text{液})$	$+ 2e \rightleftharpoons$	2Br^-	1.065
Cl_2	$+ 2e \rightleftharpoons$	2Cl^-	1.358
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+ 4e \rightleftharpoons$	4OH^-	0.401
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	$+ 5e \rightleftharpoons$	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.491

表中没有列出的可查阅有关化学手册。

E^0 越大, 其氧化态越易得到电子, 氧化能力越强; E^0 越小, 其还原态越易失去电子, 还原能力越强。例如 O_2 、 Cl_2 、 MnO_4^- 等是强氧化剂, 而 K 、 Na 、 Cu 等是强还原剂。在化学反应中: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$ Zn 是较强的还原剂, 较 Cu 强; Cu^{2+} 是较强的氧化剂, 较 Zn^{2+} 强。因此, 可以根据标准电极电位判断氧化剂、还原剂的相对强弱。

四、能斯特方程式

氧化还原反应是电子得失反应。负极失去电子, 发生氧化反应; 正极得到电子, 发生还原反应。电子是由负极流向正极, 由低电位到高电位。因此, 我们可以根据电极电位, 来判断氧化剂和还原剂的强弱, 也可以判断氧化还原反应进行的方向。但是, 许多化学反应是在非标准态下进行的, 1889 年, 德国杰出的化学家能斯特在他 25 岁时提出了著名的能斯特公式, 该公式指出了电极电位与浓度之间的关系。在 25℃ 时, 该公式可写成:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$$

式中: n 为电极反应中电子转移数

$\frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]}$ 表示参予电极反应所有氧化型物质浓度的乘积与还原型物质浓度乘积之比;

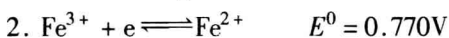
浓度的方次等于它们在电极反应中的系数。

纯液体、纯固体的浓度为常数, 认为是 1。

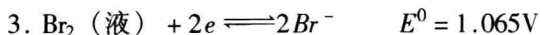
请看某些电极反应的能斯特方程的具体写法:



$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}] = -0.763 + \frac{0.059}{2} \lg [\text{Zn}^{2+}]$$



$$E = 0.770 + 0.059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



$$E = 1.065 + \frac{0.059}{2} \lg \frac{1}{[\text{Br}^-]^2}$$



$$E = 1.491 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

由此可以看出：影响电极电位的因素除 E^0 外，还有离子浓度，其中 E^0 影响是主要的，而 E^0 决定于电极的本性。当有关离子浓度为 1 时，则有 $E = E^0$ ，此时即为标准状态时的电极电位。当 E^0 不变时，改变离子的浓度，也可以改变其电极电位，从而改变其氧化还原的能力。例如降低 Zn^{2+} 浓度，则 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$ 值下降，Zn 的还原能力就较标准状态时强；对于高锰酸钾在酸性时的电位而言，则 E 值与 MnO_4^- 和 Mn^{2+} 浓度有关外，还与溶液的酸性大小有关，酸性愈强， E 值愈大，高锰酸根氧化能力愈强。反之，酸性愈弱， E 值愈小，高锰酸根氧化能力愈弱。

使用电极电位时应注意：氧化还原反应必须在水溶液中进行，因为 E^0 是在水溶液中测得的。非水溶液、固相、高温等情况下不能使用，否则会得出错误的结论。

五、电极电位在医学中的应用

体内营养物质氧化供能都是在线粒体中进行的，线粒体内膜上排列着许多酶和辅酶组成的递氢体和电子传递体，这些都与细胞利用氧有密切联系，称为呼吸链。呼吸链中递氢体和递电子体的排列顺序主要依据其氧化还原电位的高低。氧化还原电位越低，给出电子能力越强，越靠近代谢体一端；氧化还原电位越高，接受电子能力越强，氧在呼吸链中电位最高，因此成为呼吸链的终端。

生物体的每一个细胞都被厚度约为 $60 \sim 100 \times 10^{-10}\text{m}$ 的细胞膜所包围。膜在生物体的细胞代谢和信息传递中起着十分重要的作用，在神经细胞中，细胞膜能传递神经脉冲。由于膜两边 K^+ 离子浓度不等而引起的电位差称膜电势，神经细胞的膜电势约为 -70mV 。当一个刺激沿神经细胞传递时，或当肌肉细胞收缩时，细胞膜电势暂时变为正值。通过神经细胞膜电势的这种变化而传递刺激。肌肉细胞膜电势的改变会引起肌肉收缩。人的思维、视觉、听觉和触觉等都和膜电势的变化有密切关系。心电图、脑电图也是利用了电位的变化来检查病情等。化学传感器可以测出含量极少的物质，离子选择性电极可专门用于测量某种离子的浓度等，这些都应用了电极电位的有关知识，有着极为广泛的实用价值。

习 题

1. 配制 FeSO_4 溶液时， Fe^{2+} 易被空气中 O_2 氧化成 Fe^{3+} ，为防止 Fe^{2+} 的氧化，常在溶液中加入铁钉或铁屑，为什么？

2. 为什么含有 Fe^{3+} 的溶液能溶解铜板？这一点与 Fe 能溶于含有 Cu^{2+} 的溶液有无矛盾，为什么？

3. Cu 和 Hg 都是金属，其中 Hg 是液态。Cu 溶于 1mol/L 盐酸溶液中形成 Cu^{2+} 和气体氢，而 Hg 则不溶，需用更强的氧化剂才能形成 Hg^{2+} 。根据以上事实，判断电对 $E^0\text{H}^+/\text{H}_2$ 、 $E^0\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$ 、 $E^0\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 相对大小顺序。

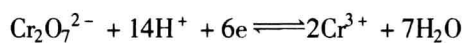
4. 求下列电极在 25°C 时的电极电位 E

①金属锌放在 0.5mol/L Zn^{2+} 溶液中

②非金属 I_2 在 0.1mol/L KI 溶液中

③ 0.1mol/L Fe^{3+} 和 0.01mol/L Fe^{2+} 溶液

5. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (重铬酸钾) 是一种强氧化剂, $E^0\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+} = 1.33\text{V}$ 。电极反应为:



写出该电极的能斯特方程, 指出影响 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化能力有哪些因素?

(李云芳)