

[美] Conn & Stumpf 著



生物化学纲要

刘骊生等译

人民教育出版社

DE 19 / 17

生物化学纲要

[美] Conn & Stumpf 著

刘骊生 林卓坤 刘汝箴 杨大卫 合译
王诚一 尚克进 李建民 张丰德

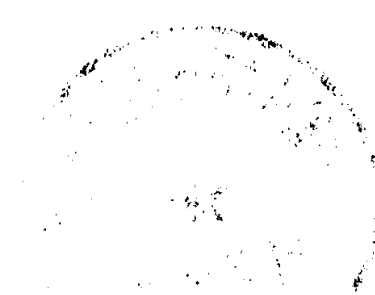


人民教育出版社

内 容 提 要

本书系根据 Eric E. Conn 和 P. K. Stumpf 合著的 *Outlines of Biochemistry* 一书第四版译出。它系统地介绍了生物化学的基础理论和学科发展的最新成就。全书分三部分共二十章。第一部分(一~八章)阐述碳水化合物、脂类、氨基酸、蛋白质、核酸、酶、维生素辅酶等生物化合物的化学及生物化学力能学;第二部分(九~十七章)介绍产能化合物的代谢,包括糖、脂代谢、能量转移、光合作用、氮、硫循环等;第三部分(十八~二十章)为信息分子的代谢与调控等。书末有附录 1、2 供参考。

本书对从事生物化学、生物学、农学、医学等科研工作者及有关这方面大专院校师生都有参考价值。



生物化学纲要

[美] Conn & Stumpf 著

刘骊生 林卓坤 刘汝箴 杨大卫 合译
王诚一 尚克进 李建民 张丰德

*

人民卫生出版社出版

新华书店北京发行所发行

江苏六合印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 29.75 插页 1 字数 680,000

1982年8月第1版 1983年10月第1次印刷

印数 00,001—10,500

书号 13012·0780 定价 3.80 元

前 言

一九七七年教育部在成都召开的综合性大学生物学科教材会议上，参加生物化学组的各校同志一致认为 Eric E. Conn 和 P. K. Stumpf 著的生物化学纲要 (Outlines of Biochemistry) 一书，基础理论阐述简明，内容新颖丰富，不仅有一般的生物化学内容，而且还包括光合作用和氮、硫循环及信息分子的代谢调控等方面的进展。结构严谨，编排有独到之处，是当前一本很好的生物化学教材。会议推荐南开大学生物系承担翻译的工作。我们在人民教育出版社的大力协助下，完成了这项工作。由于水平所限，难免有错误和不妥之处，希望广大读者批评指正——译者。

目 录

第一部分 生物化合物的化学	1
第一章 pH 和缓冲液.....	1
第二章 碳水化合物.....	19
第三章 脂类.....	45
第四章 氨基酸和蛋白质.....	49
第五章 核酸及其组分.....	90
第六章 生物化学力能学.....	109
第七章 酶.....	125
第八章 维生素和辅酶.....	153
第二部分 产能化合物的代谢作用	193
第九章 细胞——它的生物化学结构.....	193
第十章 糖的无氧代谢.....	218
第十一章 戊糖磷酸途径.....	248
第十二章 三羧循环.....	255
第十三章 脂类代谢.....	270
第十四章 电子传递体和氧化磷酸化作用.....	299
第十五章 光合作用.....	321
第十六章 氮和硫循环.....	344
第十七章 氮和含氮单体的代谢.....	357
第三部分 信息分子的代谢	392
第十八章 核酸的生物合成.....	392
第十九章 蛋白质的生物合成.....	409
第二十章 代谢的调节.....	432
附录 1 缓冲溶液和 pH 有关的问题	449
附录 2 生物化学实验法	454

第一部分 生物化合物的化学

第一章 pH和缓冲液

目的

为了对弱电解质的电离作用作一介绍,本章讨论水溶液的若干化学性质。接下来是阐明缓冲系统,并举出各种不同缓冲剂的实例。对书中将遇到的许多可电离的化合物以及 pH 对其结构的影响做了说明。

1.1 引言

在生活细胞里含有数量不同的碳水化合物、脂肪、氨基酸、蛋白质、核酸、核苷酸及有关的化合物。虽然这些化合物有几乎无数的化学结构,但仅用六种元素——碳(C)、氢(H)、氧(O)、氮(N)、磷(P)和硫(S)几乎就可完全说明这些化合物的本质。而且其中的两种元素,氢和氧,化合生成最丰富的细胞成分,即 H_2O , 它并不属于上面所列任何一种。血浆有 90% 以上是 H_2O ; 肌肉约含 80% H_2O ; H_2O 也构成大多数其他动植物组织的一半以上。

虽然水是最丰富的细胞成分,它也是生命不可缺少的化合物。细胞消耗的营养物质,细胞用于氧化这些营养物质的氧以及细胞产生的废物都靠水来运输。因此,值得注意的是这个熟知而重要的化合物具有许多不寻常的性质,从而使之特别适合于充当生物体的溶剂。

1.2 水的若干重要性质

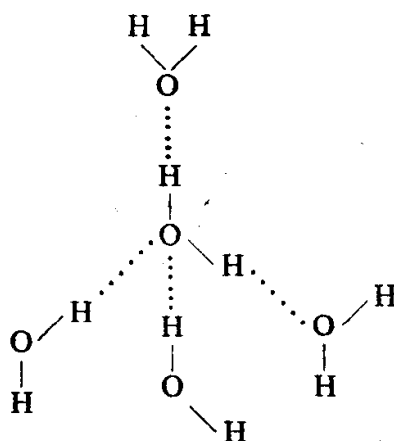
水的许多物理性质极为独特。现以表 1-1 所列出的化合物为例加以讨论。这些化合物或者由于它们有良好的溶剂性质,或因它们有同样数量的电子[等电子的(isoelectronic)]而可以和 H_2O 进行比较。正如所见到的,在所有这些化合物中 H_2O 具有最高的沸点,最高的比汽化热,以及远为最高的熔点。Pauling 曾从另外的角度通过与周期表中第 VI 族内其他元素的氢化物—— H_2S , H_2Se 和 H_2Te 进行比较来表示 H_2O 的这种异常行为。经过比较我们可以预言 H_2O 的沸点应为一 $100^{\circ}C$, 而不是它所具有的 $+100^{\circ}C$ 。

由于电负性的氧原子趋向于从氢原子上吸引电子,剩下一个净正电荷围绕着的质子,所以水分子是强度极化的。由于这种极化作用,水分子宛如偶极子,因为它们无论对着正离子和负离子都能定向。这种性质反过来又说明水作为一种溶剂的特殊能力。偶极的水分子可以靠近晶格内的正离子或负离子,从而使之成为溶液。一俟成为溶液,带正电荷的和带负电荷的离子都要被水分子的保护层所包围,随即减弱了带相反电荷的离子之间进一步的相互作用。

表 1-1 水和其他化合物的一些物理性质

物 质	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	汽化热 (卡/克)	热容量 (卡/克)	熔化热 (卡/克)
H ₂ O	0	100	540	1.000	80
乙醇	-114	78	204	0.581	24.9
甲醇	-98	65	263	0.600	22
丙酮	-95	56	125	0.528	23
乙酸乙酯	-84	77	102	0.459	—
氯仿	-63	61	59	0.226	—
NH ₃	-78	-33	327	1.120	84
H ₂ S	-83	-60	132	—	16.7
HF	-92	19	360	—	54.7

H₂O 的高沸点和熔点以及它的高汽化热是由于相邻水分子之间的一种称为氢键的相互作用所致。简单地说, 氢键这个词指以共价结合到一个电负性原子上的氢原子同第二个电负性原子的相互作用。就氢原子来说, 有一个借助共用第二个电负性原子的不成键电子对而同该原子缔合的趋向, 即可以存在着一个约为 4.5 千卡/摩尔的弱键(在生物材料中经常涉及氢键的两种原子是氮和氧)。在液态水中由于这种相互作用将会出现由水分子构成的小的瞬时链(transient chains)。



打断氢键(4—10千卡/摩尔)所需要的能量要比破坏一个 O—H 共价键所需能量小得多, 而在溶液内氢键容易破坏也易于形成。水形成氢键的加成作用是解释 H₂O 许多异常性质的主要因素。因此, 使水沸腾和熔化冰所需要的额外能量, 则多半是由于广泛地形成氢键。

水的其他异常性质使之成为生活有机体的一个理想介质。即如 H₂O 的比热——1 克水从 15° 升温至 16°C 所需的卡数为 1.0, 也是刚才所谈到的几个溶剂中特别高的(乙醇, 0.58; 甲醇, 0.6; 丙酮, 0.53; 氯仿, 0.23; 乙酸乙酯, 0.46)。只有液态氨高于水达到 1.12。一种物质的比热越高, 则在该物质吸收了一定热量以后所引起的温度变化越小。对保持生命有机体温度相对恒定来说, 水是令人满意的物质。正是水的这个性质也使得地球上的海洋成了生命起源和原始类型进化的理想环境。

已经提到了 H₂O 的汽化热特别高。以比汽化热(specific heat of vaporization)(蒸发每克水所吸收的卡数)来表示, 则水在沸点时的这个值为 540 卡, 在温度愈低时就愈高。这样高的

数值非常有助于生活有机体保持其温度恒定,因为水的蒸发可以驱散大量的热。

H_2O 的高熔化热(80卡/克,对照乙醇为 25, 甲醇为 22, H_2S 为 17, 丙酮为 23)对于稳定生物环境也是重要的。而高等生物的细胞水分很少冻结,冻结时 H_2O 释放出来的热是减少冬季水域中温度实际下降的主要因素。因为,1 克 H_2O 在 0°C 冻结时势必要丢失它在刚刚冻结之前从 1° 降至 0°C 时放出热量的八十倍。

可以举出最后一个水的有生物意义性质的例子。这就是在 4°C 时 H_2O 历经它的最大密度。那就是说, H_2O 在固化时膨胀,而冰的密度较小。这种现象并不常见,然而早经认识到了它对生物学的重要性。如果冰比液态 H_2O 更重的话,结冰时它就将沉在容器的底部。这就意味着海洋、湖泊和溪流要从底部向上冻结,而一经冻结就很难熔化。这种情况显然同那些作为许多生物栖息环境的水域的情况是矛盾的,本来,任何湖泊都是比较温暖的液态 H_2O 沉在底部,冰则浮在上面,来自外界的热可以到达这里使冰熔化。

还有一些水的性质,诸如高的表面张力和高的介电常数具有生物学意义。不过我们介绍学生参看 L. J. Henderson 的经典著作,即《适宜的环境》(The Fitness of the Environment),书中详细讨论了这个问题,但没有论及在水溶液里支配氢离子(H^+)浓度的机理。为此,我们回顾一下质量作用定律和水的离子积。

1.3 质量作用定律



对反应 1-1 来说,其中两个反应物 A 和 B 相互作用生成两种产物 C 和 D,我们可以写成下式

$$K_{eq} = \frac{C_C \cdot C_D}{C_A \cdot C_B} \quad (1-2)$$

这是一个质量作用定律的公式,应用于反应 1-1,它说明在达到平衡时,一个化学反应里所生成的物质浓度的乘积除以该反应中反应物浓度的乘积是一个常数,叫做平衡常数 K_{eq} 。对任一给定温度来说这个常数是固定的。倘若反应中任何一个成分的浓度变了,则至少另一成分的浓度也随之改变,以满足 K_{eq} 所规定的平衡条件。

为了精确起见,我们应当区别这个反应里反应物和产物的浓度以及这些反应物的活度或有效浓度。早已认识到物质的浓度并不总是准确地说明它在化学反应中的反应性。况且,当反应物浓度大时这些化学行为的差别是值得重视的。在这种情况下反应物的个别粒子可能彼此互相吸引或同发生反应的溶剂相互作用。反之,在稀溶液或低浓度中相互作用即使不能忽略也大大减少了。为了校正浓度和有效浓度之间的差数,引用了活度系数 γ 。即

$$a_A = C_A \times \gamma \quad (1-3)$$

这里 a_A 是指活度, C 是物质的浓度。活度系数不是一个固定的量,而是根据上述情况变化的数值。当浓度非常稀时,活度系数接近于 1,因为即使有溶质——溶质的相互作用也很小。在极稀的条件下活度与浓度相等。在本书内,我们常常不去区分活度和浓度,当然,我们使用后一个名词。这样作距离精确并没有很大偏差,因为在许多生物化学反应里反应物的浓度很低。另外,

大多生物组织内 H^+ 浓度接近于 10^{-7} 摩尔/升, 在这个浓度条件下活度系数应为 1。

1.4 水的解离及其离子积 K_w

水是一个弱电解质, 仅稍有解离生成 H^+ 和 OH^- 离子:



已经准确地测量过该解离反应的平衡常数, 在 $25^\circ C$ 时它的值是 1.8×10^{-16} 摩尔/升。即

$$K_{eq} = \frac{C_{H^+} C_{OH^-}}{C_{H_2O}} = 1.8 \times 10^{-16}$$

可以计算出纯水中 H_2O 的浓度 (C_{H_2O}) 为 $\frac{1000}{18}$ 即 55.5 摩尔/升。因为在稀的水溶液里 H_2O 的浓度同纯水时基本上没有变化, 可以把这个数值看作是常数。实际上, 通常把它并入水的解离公式中去, $25^\circ C$ 时得出

$$\begin{aligned} C_{H^+} C_{OH^-} &= 1.8 \times 10^{-16} \times 55.5 = 1.01 \times 10^{-14} \\ &= K_w = 1.01 \times 10^{-14} \end{aligned} \quad (1-5)$$

这个新的常数 K_w 称为水的离子积, 表示在水溶液里 H^+ 和 OH^- 浓度之间的关系; 例如, 这个关系可以用来计算纯水中的 H^+ 浓度。为此, 设 x 等于 H^+ 浓度。因为在纯水里水分子解离时每形成一个 H^+ , 就产生一个 OH^- , x 必然也等于 OH^- 的浓度。代入公式 1-5, 我们得到

$$\begin{aligned} x \cdot x &= 1.01 \times 10^{-14} \\ x^2 &= 1.01 \times 10^{-14} \\ x = C_{H^+} = C_{OH^-} &= 1.01 \times 10^{-7} \text{ 摩尔/升} \end{aligned}$$

1.5 pH

1909 年 Sørensen 提出了 pH 一词, 利用对数函数作为表示 H^+ 浓度的简便方法; 可以给 pH 下一个定义为

$$pH = \log \frac{1}{a_{H^+}} = -\log a_{H^+} \quad (1-6)$$

这里 a_{H^+} 为 H^+ 活度。本书对于活度和浓度未加区分, 这样

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = -\log [H^+] \quad (1-7)$$

而且要指出我们论述的是浓度, 我们用方括号 $[]$ 来表示浓度。因此, 把 H^+ 的浓度 (C_{H^+}) 表示为 $[H^+]$ 。我们可以用下面的实例指出活度同浓度的差别。在用 pH 计测量时 0.1M HCl 的 pH 是 1.09。可以把这个值代入公式 1-6, 因为 pH 计测量的是活度而不是浓度(参看附录 2):

$$\begin{aligned} 1.09 &= \log \frac{1}{a_{H^+}} \\ a_{H^+} &= 10^{-1.09} \\ a_{H^+} &= \text{antilog } \bar{2}.91 \\ a_{H^+} &= 8.1 \times 10^{-2} \text{ 摩尔/升} \end{aligned}$$

因为 $0.1M$ HCl 的 H^+ 浓度是 0.1 摩尔/升, 可以计算出它的活度系数 γ :

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{a_{H^+}}{[H^+]} \\ &= \frac{0.081}{0.1} \\ &= 0.81\end{aligned}$$

强调 pH 是一个对数函数很重要, 这样, 当一个溶液的 pH 从 5 到 4 降低一个单位时, H^+ 浓度就已经从 $10^{-5}M$ 到 $10^{-4}M$ 增加了 10 倍。当 pH 从 6 到 6.3 增加 $3/10$ 单位时, H^+ 就从 $10^{-6}M$ 降至 $5 \times 10^{-7}M$ 。

倘若 pH 这个词用之于纯水的离子积公式, 则我们得出另外一个有用的公式:

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

取这个等式的对数:

$$\begin{aligned}\log[H^+] + \log[OH^-] &= \log[1.0 \times 10^{-14}] \\ &= -14\end{aligned}$$

乘以 -1 得

$$-\log[H^+] - \log[OH^-] = 14$$

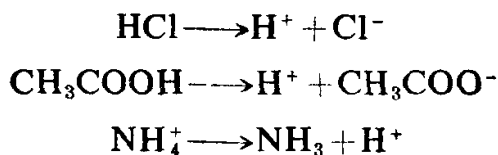
倘若我们给 $-\log[OH^-]$ 下的定义为 pOH, 即一个与 pH 相同的定义, 我们就得到任何一个水溶液的 pH 和 pOH 的公式

$$pH + pOH = 14 \quad (1-8)$$

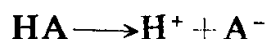
1.6 Brönsted 酸

在生物化学里最有用的酸和碱的定义是由 Brönsted 提出的。他规定一个酸是任何一种能供给一个质子的物质, 而一个碱是一种能接受一个质子的物质。虽然其他关于酸的定义也许更为普遍, 其中 G. N. Lewis 所提出的就是著名的一个, 但从事生物化学的学生应当彻底弄懂 Brönsted 的概念。

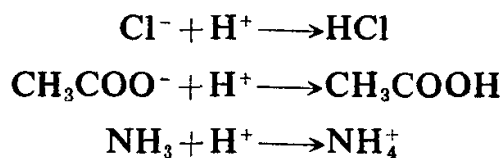
下面左边表示的物质就是 Brönsted 酸的例子:



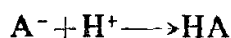
其通式为



下面把同质子进行反应的对应碱(corresponding bases)表示出来:



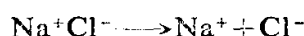
通式化弱酸 HA 的对应碱为



习惯上认为酸-碱对是这样的：HA 为 Brönsted 酸，因为它可以供给一个质子；阴离子 A^- 叫做共轭碱，因为它可以接受质子而生成酸 HA。

1.7 强电解质的解离作用

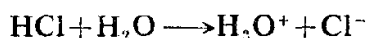
强电解质是在水溶液里几乎完全解离成荷电粒子称为离子的物质。氯化钠，哪怕是它的固体，在结晶状态中也成 Na^+ 离子和 Cl^- 离子。我们可以把 NaCl 表示为完全解离状态：



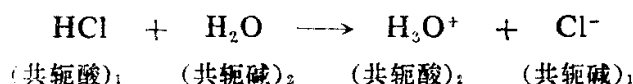
强酸和强碱是在水溶液里几乎完全解离成为其对应离子的电解质。因此盐酸(HCl)，一种常见的无机酸，在 H_2O 里完全解离：



然而，我们应当把 HCl 溶在水里的反应更准确地表示成如下的电离作用：



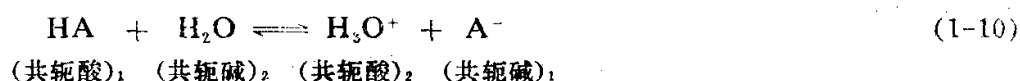
在这里电中性的 HCl 已同 H_2O 反应生成 Cl^- 阴离子和水合的质子或水合氢离子 H_3O^+ 。按照 Brönsted 的命名法，Brönsted 酸 HCl，电离时拿出了一个质子给共轭碱 H_2O ，生成一个新的 Brönsted 酸(H_3O^+)和 HCl 的共轭碱，即氯离子 Cl^- ：



还应当记住，不仅 HCl 供出的质子经过水合生成水合氢离子(H_3O^+)，而且 Cl^- 也发生水合，在化学反应里照例都略去水合水并把像 HCl 这样的强酸的电离作用按照反应 1-9 表示为一简单的解离作用。

1.8 弱酸的电离作用

同强酸相反，一个弱酸在水溶液中只部分电离。认为广义的弱酸 HA 的电离作用是：



由 HA 给出的质子被水接受生成水合氢离子 H_3O^+ 。这个电离反应的平衡常数称为电离常数 K_{ion} 。

$$K_{eq} = K_{ion} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA][H_2O]} \quad (1-11)$$

因为，我们已经知道在水溶液里 H_2O 的浓度本身是一个常数，即 55.5 摩尔/升，我们可以把 K_{ion} 和 $[H_2O]$ 合并得出一新的常数 K_a ：

$$K_a = K_{ion}[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (1-12)$$

再者，由于 $[H_3O^+]$ 同氢离子浓度一样，可知 K_a 成为：

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (1-13)$$

倘若把 HA 看成一个弱酸, 即部分解离产生质子和 A^- 阴离子的话, 则此式又将和我们写出的平衡常数相等:



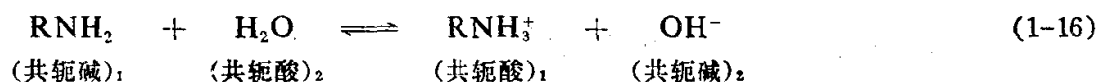
1.9 弱碱的电离作用

按化学意义来说弱碱的电离作用是在解离时供给 OH^- 离子的物质, 可以表示为



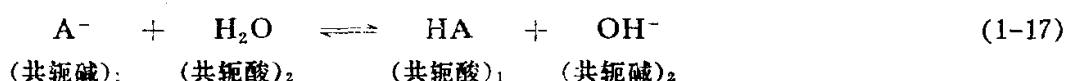
就氨水来说, 化学手册上列出了它的 K_b 值为 1.8×10^{-5} 。因此, 认识到氨水的解离程度同乙酸 (CH_3COOH ; $K = 1.8 \times 10^{-5}$) 的解离程度相同则很重要。当然, 重要的差别在于氨水解离生成氢氧离子 (OH^-) 而 CH_3COOH 解离产生质子 (H^+), 还在于这两种物质的 $0.1M$ 溶液的 pH 也绝不相同。

在生物化学里遇到的最常见的一种弱碱是有机胺基团(如氨基酸的氨基)。这类化合物用通式 $R-NH_2$ 表示时, 不含有像 1-15 反应中的那种可解离的羟基。另外, 这类化合物在水中可以电离产生羟基离子:



在这个反应里, 水作为一个酸把一个质子供给 RNH_2 碱。

利用 Brönsted 关于碱是接受质子的物质 (A^-) 的定义, 我们可以写出通式:



这个电离作用的平衡常数 K_{ion} 可按与 1-11 类似的方程式写成

$$K_{ion} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]} \quad (1-18)$$

同前所述把 K_{ion} 和 $[H_2O]$ 合并, 我们得到和 1-12 相似的公式

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \quad (1-19)$$

公式 1-19 可以用来计算一个弱碱溶液的 $[OH^-]$; 各种化学手册载有这类物质的 K_b 值。同时能够计算出 pOH, 据此可以得出 pH (公式 1-8), 但是, 在弱碱的 K_b 及其共轭酸的 K_a 之间有一个直接的关系, 这个关系有助于直接取得由弱碱及其盐所成混合物的 pH。

解公式 1-19 求 $[OH^-]$, 我们得出

$$[OH^-] = \frac{K_b[A^-]}{[HA]} \quad (1-20)$$

同理, 解公式 1-13 求 $[H^+]$, 得

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (1-21)$$

然后, 代入下式的 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 项内, 该式业已作过说明(公式1-5):

$$\begin{aligned} [\text{H}^+][\text{OH}^-] &= K_w \\ \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \cdot \frac{K_b[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} &= K_w \end{aligned} \quad (1-22)$$

把它化简成

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (1-23)$$

将 25°C 时的 K_w 值代入, 得到

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14} \quad (1-24)$$

取对数再乘以 -1 , 得出

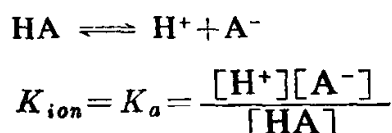
$$\begin{aligned} \log K_a + \log K_b &= \log K_w \\ -\log K_a - \log K_b &= -\log K_w \end{aligned} \quad (1-25)$$

那么, 就像已经把 pH 规定为 $-\log[\text{H}^+]$ 一样, 我们可以把 $\text{p}K_a$ 和 $\text{p}K_b$ 分别规定为 $-\log K_a$ 和 $-\log K_b$ 。则公式 1-25 就变成

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = -\log K_w = 14 \quad (1-26)$$

1.10 Henderson-Hasselbalch 公式

Henderson 和 Hasselbalch 曾把质量作用定律用于弱酸的电离作用时, 重新排列成一个适用的式子, 称为 Henderson-Hasselbalch 公式。如果我们把弱酸的通式 HA 的电离作用看作是:



移项得

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

取对数, 得:

$$\log[\text{H}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

再乘以 -1

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

若把 $-\log K_a$ 规定为 $\text{p}K_a$, 并以 $\log[\text{A}^-]/[\text{HA}]$ 取代 $-\log[\text{HA}]/[\text{A}^-]$ 即得出

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1-27)$$

Henderson-Hasselbalch 公式的这个形式可以更通用的式子写出来, 我们把其中的 $[\text{A}^-]$ 改换成“共轭碱”一词, 把 $[\text{HA}]$ 改换成“共轭酸”:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]} \quad (1-28)$$

则此式不仅可以用于弱酸，如乙酸，还可以用于铵离子以及氨基酸中取代氨基的电离作用。这时，铵离子或质子化的氨基 RNH_3^+ 就是共轭酸，它们分别解离生成质子和共轭碱 NH_3 及 RNH_2 。



将公式 1-28 用之于质子化的胺，则

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_3^+]} \quad (1-29)$$

生物化学手册上通常记载一般我们认为是碱类物质(如氨水, 氨基酸, 有机胺类)的共轭酸的 K_a (或 $\text{p}K_a$)。否则, 就一定要列出弱碱的电离常数 K_b (或 $\text{p}K_b$; 见公式 1-19), 而在使用通用的 Henderson-Hasselbalch 公式之前, 必须首先把 K_a (或 $\text{p}K_a$) 计算出来。虽然在这个公式里必须认真考虑正确地确定共轭的酸-碱对, 但用它可以直接导出弱碱和弱碱盐混合物的 pH。

1.11 若干有代表性的问题

我们来计算一下 1.0 M 醋酸(CH_3COOH)中的 H^+ 浓度, 然后再来确定该浓度醋酸溶液的电离度。在着手计算之前, 应当弄清醋酸是否象强无机酸 HCl 那样完全解离, 即 $[\text{H}^+]$ 将为 1.0 摩尔/升。然而, 由于醋酸是一个弱解离的酸, 必须用公式 1-13。倘若我们设 x 为由醋酸解离形成的 H^+ 浓度, 则 x 也应为 CH_3COO^- 的浓度, 因为醋酸解离时这两种离子是等量生成的。则电离作用平衡之后剩余 CH_3COOH 的量就应为 $1-x$ 。因此

原来的浓度(摩尔/升)	电离后处于平衡的浓度
$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1.00$	$[\text{CH}_3\text{COOH}] = (1.00 - x)$
$[\text{H}^+] = 0.00$	$[\text{H}^+] = x$
$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.00$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x$

将处于平衡状态下的数值代入醋酸电离作用的公式中得出

$$\frac{x^2}{1-x} = 1.8 \times 10^{-5} \quad (1-30)$$

这个二次方程式, 当解出 x (见附录 1) 时, 知道它等于 $0.0042M$ 。因此 $[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.0042M$ 。所以未解离的 CH_3COOH 浓度为 $1.00 - 0.0042$, 即 $0.9958M$ 。在 25°C 时, $1M$ 的醋酸溶液解离或电离只达 0.4%。该溶液有 $0.0042M$ 氢离子, 其 pH 可由公式 1-7 计算出来。

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 0.0042 = -\log(4.2 \times 10^{-3}) \\ &= -\log 4.2 - \log 10^{-3} \\ &= -0.62 + 3 \\ &= 2.38 \end{aligned}$$

解上述的 1-30 方程式可以简化。在考虑比较浓的弱电解质溶液之电离作用时, 倘若 x 很小, 分母 $(1-x)$ 可以省略而无需校正它解离出的酸(x)的总量。在方才的实例中, 解离的量可

以忽略不计(只有 0.4%)。若这种估计成立的话:

$$x^2 = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}}$$

$$x = 4.2 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.0042M$$

如果阴离子浓度同未电离的弱酸浓度相等时,通过计算 H^+ 浓度突出了另外一个重要的关系。用 0.1 摩尔乙酸钠(8.2克)同 0.1 摩尔乙酸(6克),使混溶于足够配成一升溶液的水内所制成的溶液就存在这样的关系。在这种条件下, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1M$, 把这些代入公式 1-13,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[\text{H}^+][0.1]}{[0.1]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\text{pH} = 5 - \log 1.8$$

$$\text{pH} = 4.74$$

因此,当酸的阴离子浓度与未解离酸的浓度相等时, $\text{H}^+ = K_a$ 。由于不同的弱酸有不同的 K_a , 等摩尔(equimolar)浓度的弱酸及其相应盐的混合物就会各有不同的 pH。

注意 Henderson-Hasselbalch 公式(公式1-28)不能用来计算只含有弱酸溶液的 $[\text{H}^+]$ 。但是,我们在算出含有 0.1 摩尔乙酸钠和 0.1 摩尔乙酸的混合物内的 $[\text{H}^+]$ 这样的问题里, Henderson-Hasselbalch 公式就特别有用。这时,公式 1-28 变为

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_{\text{HAc}}} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1-31)$$

在这个混合物里乙酸的浓度 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ 将为 0.1M 减去少量解离的 CH_3COOH , α , 乙酸离子浓度 $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ 将为 0.1M 加上少量刚才所说的由解离所产生的乙酸离子 α 。因此公式 1-31 就成为:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_{\text{HAc}}} + \log \frac{[0.1 + \alpha]}{[0.1 - \alpha]} \quad (1-32)$$

虽然 α 可以计算,其数量常可忽略不计。这个近似值,连同前面介绍的用浓度代替活度得到的近似值(公式1-3),可以利用校正过的平衡常数 K'_a 并入到平衡常数公式中去。当然这个常数将随反应物的浓度而改变,还必须指明使用该常数的条件,通常用离子强度来表示。

乙酸的 K_a 为 1.8×10^{-5} 摩尔/升;所以 $\text{p}K_a$ 等于 $-\log(1.8 \times 10^{-5})$ 或等于 4.74。略去 α , 代入此值,我们得知公式(1-32)就成为

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 4.74 + \log \frac{0.1}{0.1} \\ &= 4.74 \end{aligned}$$

大学生应当完全熟悉 Henderson-Hasselbalch 公式的计算。附录 1 中有些问题说明这个公式的

应用。

1.12 滴定曲线

在图 1-1 中可以看到 100 ml 0.1NCH₃COOH 经过 0.1NNaOH 滴定后所得到的滴定曲线。在实验室里藉加入不同份额 0.1NNaOH 之前和加入之后来测量 0.1NCH₃COOH 的 pH, 就能从实验上求得这个曲线。用 Henderson-Hasselbalch 公式也可以把曲线上除第一点以外的各个点计算出来, 第一点未加 NaOH, 而最后一点加入了按化学计量(100ml)的 0.1NNaOH。很清楚, Henderson-Hasselbalch 公式不能用来确定滴定极限处的 pH, 那里盐对酸的比例不是零就是无限大。

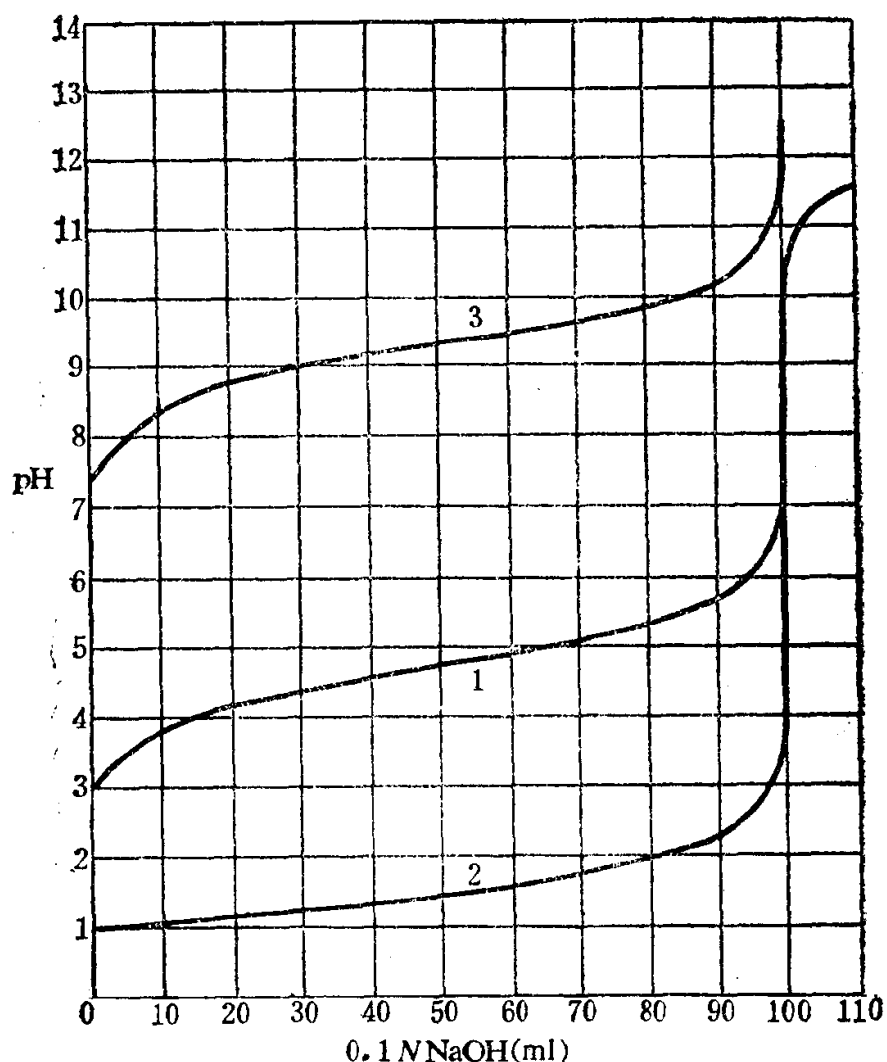


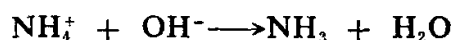
图 1-1 用 0.1N NaOH 滴定的 100ml 0.1N CH₃COOH 的滴定曲线(1), 100 ml 0.1N HCl 的滴定曲线(2) 和 100 ml 0.1N NH₄Cl 的滴定曲线(3)。

从乙酸滴定曲线总的情况考虑, 我们可以看出加入每单位碱后在开始时和滴定终点处 pH 的变化最大, 在半完全滴定时, 则加入每单位碱后的 pH 变化最小。换言之, 乙酸钠和乙酸的等摩尔浓度的混合物, 当加入酸或碱时比起主要含有乙酸或主要含有乙酸钠的溶液最初 pH 不怎么变化。我们把一个溶液抵抗 pH 变化的能力称为它的缓冲作用, 这可以证明在半完全滴定时, 或者当 pH 等于 pK_a 时(公式 1-31)一个缓冲剂显出它最大的作用。图 1-1 中最大缓冲作用的点在 pH 4.74 处。

若乙酸和乙酸钠混合物的 pH 是处于 pK_a 点时,表示当时条件的另一方法就是要说明在这个 pH 条件下酸是一半电离的。即“全部乙酸”(total acetate)的一半以未解离的 CH_3COOH 形式存在,而另一半是以 CH_3COO^- 形式存在。因为任何弱酸在其 pK_a 条件下都是一半电离的,这是区别各个弱酸的最有效的方法之一。由于电离常数是弱酸固有性质的作用, pK_a 也是每个酸的特征性质。

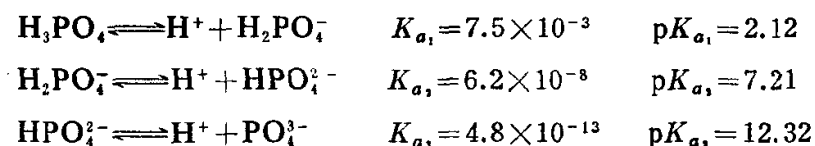
图 1-1 也表示出 0.1N HCl 的滴定曲线。在计算 0.1N HCl 的滴定曲线时 Henderson-Hasselbalch 公式没有用处,因为它只适用于弱电解质。不过, HCl 曲线上任何一点的 pH 值都可以通过测定剩余 HCl 的毫克当量和校正体积计算出来。因此,当加入 30ml 0.1N NaOH 后,在 130 ml 体积内剩余 7.0 meq 的 HCl。所以 H^+ 浓度为 7.0/130,即 0.054M。如果不计活度系数,可从公式 1-7 算出 pH 为 1.27。

图 1-1 内的曲线 3 是当 100ml 0.1N NH_4Cl 用 0.1N NaOH 滴定时所得到的滴定曲线。这项滴定里由 NH_4^+ 供给的质子被 NaOH 供给的 OH^- 离子中和:

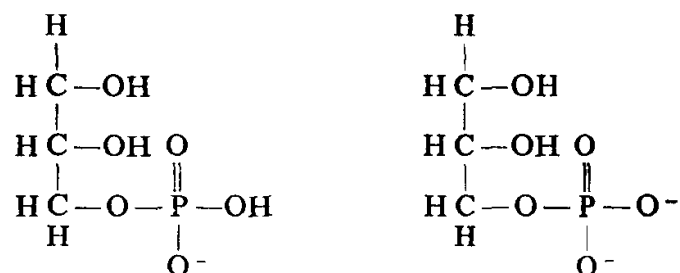


此外,在加入不论多少 NaOH 之前,计算 NH_4Cl 溶液的 pH 时 Henderson-Hasselbalch 公式是没有意义的。该溶液的 pH 可以利用公式 1-19 加以计算,首先得出 $[OH^-]$ 。然后 $[H^+]$ 或 pH 可以从公式 1-5 或公式 1-8 算出。但是当已有若干 NH_4Cl 被中和后可以用 Henderson-Hasselbalch 公式来确定曲线上的任何一点。

至此,我们只讨论了一元酸,即乙酸。生物化学中经常遇到的多元酸是每分子电离能产生一个以上质子的酸。在每一情况下,各个质子离解的程度可以用一个 K_{ion} 或 K_a 来表达。如磷酸 (H_3PO_4) 完全解离时一摩尔磷酸可以供给三个质子:



这就是说在 pH 2.12 时 H_3PO_4 的第一次电离是半完全电离;可是在第三次电离之前 pH 必须是 12.32,而且 H_3PO_4 最后的电离是完全电离的 50%。在 pH 7.0 时,这在细胞里是经常遇到的,磷酸的第二个质子 ($pK_{a_2} = 7.21$) 将有大约一半解离,在这个 pH 条件下,无论磷酸的一价和二价阴离子或磷酸脂类都有大约相等的浓度。对磷酸来说,两种占优势的离子是 $H_2PO_4^-$ 和 HPO_4^{2-} 。若是 α -磷酸甘油则在 pH 7.0 时,下列两种离子将以大约相等的浓度存在:



在中间代谢里遇到的许多普通有机酸都是多元酸;例如琥珀酸按下列程序电离: