

生物化学基础

上海科学技术出版社

生物化学基础

上海第一医学院化学教研组 編著
上海第二医学院化学教研组

上海科学技术出版社

內 容 提 要

《生物化学基础》是由过去医学院内的五門化学(无机化学、分析化学、有机化学、物理化学及胶体化学)加以綜合概括,并增加了部分原来生物化学的内容而成立的新学科。

本书共十二章。在內容方面,前三章系过渡性教材;后面九章均系环绕生物活性物质如碳水化合物、蛋白质、脂类等为中心,闡明它們的組成、結構、性质、功能及研究方法等。

本书可供医学院校学生学习以及医务工作者参考之用。

生 物 化 学 基 础

上海第一医学院化学教研組 編著
上海第二医学院化学教研組

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷六厂印刷

*

开本 787×1092 1/18 印張 13 12/18 字數 289,000

1960年12月第1版 1960年12月第1次印刷

印數 1—10,000

統一書号: 14119·976

定 价: (十) 1.30 元

序

随着工农业生产的大跃进，医学教育革命也进入了一个新的高潮。作为医学院里基础课程的化学，也必须跟上形势，加以改革。

过去医学院里的化学一共有五门（无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、胶体化学），各门化学都各自强调了本身的系统与特点，很少联系医学实际，在内容上还存在着许多陈旧、落后、与中学重复、脱节等现象。这显然不能符合多快好省培养干部的精神，因此医学院里的化学有建立新学科体系的必要。

生物化学基础这一本教科书是根据目前科学发展情况，将原有五门化学予以精简、加深、更新，并结合生物化学中有关部分综合编写而成的。它有以下几个特点：

1. 彻底打破了旧的学科界限，取消了以学科为中心的教学内容，建立起新的学科体系，这样就可更好地将各门化学之间，化学与医学之间予以整体的有机联系。对某些理论亦可有目的地环绕着某一中心内容来讲授。例如有关电化学、热力学、化学动力学等的基本理论则结合在 pH 的测定、生物氧化还原与酶等内容中讲授。

2. 整个课程是以现代的化学理论与方法为基础，以生物活性物质为中心，阐明这些物质的组成、结构、性质、功能以及它们之间的相互关系，以达到化学为医学服务的目的。

3. 精简了原来教材内容中陈旧、繁琐和重复的部分，而对于与医学有密切联系的材料则予以加深、更新。这样不仅充实了许多新的内容（如蛋白质的结构及其与生理机能的关系、核酸、生物氧化还原中的电化学和热力学等），而且还缩减了学时，充实了理论，提高了质量。

4. 由于考虑到目前大学与中学之间在衔接上的过渡阶段，对某些理应下放到中学的内容（第一、二、三章的大部分）仍然适当地在本书中予以保留。至于有关生物化学的现代分析原理及技术（如光电比色、电泳、层析等）则编入实验教材中。

这本教科书是以毛泽东思想为指导，在党的领导下，组织了一医、二医两个医学院化学教研组的教师，采取师生相结合，大搞群众运动的办法在短期内写成的。

由于时间短促，水平所限，难免有粗糙与错误之处，希望读者提出批评与指正。

上海第一医学院
上海第二医学院 化学教研组

1960年8月

目 录

第一章	pH 值及缓冲溶液	1
第二章	络合物	22
第三章	有机化合物的结构与性质	29
第四章	碳水化合物	61
第五章	界面现象	88
第六章	胶体	98
第七章	蛋白质的化学	127
第八章	核酸	155
第九章	酶	163
第十章	脂类	181
第十一章	维生素和激素	196
第十二章	生物氧化的热力学和电化学	216
附录	中、俄、英名词对照表	232

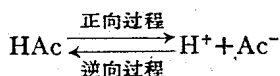
第一章 pH值及緩冲溶液

电解质溶液

溶于水中能使溶液导电的物质称为电解质。根据电解质在水中不同的导电能力，又可分为强电解质和弱电解质两类。这两类不同的电解质在水中电离的情况和活动的規律也不相同。在討論由电解质所組成的緩冲溶液和各种电解质溶液的pH值問題之前，必須熟悉这两类电解质在溶液中的基本活动規律。

弱电解质溶液 根据阿累尼烏斯(Arrhenius, 1887)的电离学說，溶于水中的电解质分子只有一部分能电离成为离子。这是因为在分子电离的同时还发生着电离的逆向过程，也就是說，已經电离的离子在相互碰撞时重新結合成为分子，所以电离不能进行到底。

以弱电解质醋酸为例，分子在水中部分电离，离子也重新結合成为分子。



当正向和逆向两个过程的速度相等时，分子和离子間达到了动态平衡（也称电离平衡）。根据质量作用定律，正逆两向的反应速度和作用物濃度之間有如下的关系：

$$V_{\text{正}} = K_{\text{正}}[\text{HAc}]$$

$$V_{\text{逆}} = K_{\text{逆}}[\text{H}^+][\text{Ac}^-]$$

两式相除后移項即得：

$$\frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{K_{\text{正}}}{K_{\text{逆}}} = K_i$$

式中 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{Ac}^-]$ 分別代表溶液中氫离子和醋酸根离子的濃度， $[\text{HAc}]$ 代表溶液中未电离的醋酸分子濃度。离子濃度以每升中所含的克离子数来表示，而未电离分子的濃度則以每升中含有的克分子数来表示。 K_i 是电离平衡中的平衡常数，称为电离常数。在应用时常以 K_a 代表一般弱酸的电离常数，而以 K_b 代表一般弱碱的电离常数。

各种电解质都有一定的电离常数,与溶液的浓度无关(仅与温度有关)。从 K_i 值可以相对地看出电解质的电离程度。 K_i 值较大,表示在平衡时存在于溶液中的离子浓度较大。

表 1-1 某些弱酸和弱碱在 25°C 时的电离常数

名 称	K_i	名 称	K_i
蟻 酸	2.0×10^{-4}	碳 酸(K_2)	5.0×10^{-11}
砷 酸	5.0×10^{-3}	醋 酸	1.8×10^{-5}
亚砷酸	6.0×10^{-10}	氢氧化铵	1.8×10^{-5}
氢硫酸(K_1)	9.1×10^{-9}	苯 胺	4.6×10^{-10}
氢硫酸(K_2)	1.1×10^{-15}	酚	1.0×10^{-10}
碳 酸(K_1)	3.5×10^{-7}	氢 氰 酸	4.8×10^{-10}

弱电解质可以按照电离常数分为 $K_i = 10^{-2} \sim 10^{-4}$ 的中弱电解质, $K_i = 10^{-5} \sim 10^{-9}$ 的弱电解质,以及 $K_i = 10^{-10}$ 或更小的极弱电解质。在表内的电解质;碳酸、蟻酸属于中弱电解质。醋酸和氢氧化铵是弱电解质的例子。亚砷酸、酚等是极弱电解质的例子。

当电离达到平衡时,溶液中已电离的溶质分子数与溶质分子总数的比,称为这电解质在这溶液中的电离度。电离度用 α 代表。

$$\alpha = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{溶质分子的总数}}$$

各种电解质在水溶液中的电离度不同,同一电解质在溶液中的电离度也因条件的变更而改变,电解质电离度的大小决定于下列因素。

一、电解质的本性: 电离度的大小主要决定于电解质分子的性质,例如浓度为 0.2M 醋酸的电离度为 0.9%,而 0.2M 蟻酸的电离度为 3.2%,蟻酸分子的电离度大于醋酸。

二、溶剂的介电性: 介电常数愈大的溶剂,电解质愈易电离。

三、溶液的浓度: 弱电解质的电离度随着溶液的稀释而增加,这是因为当溶液稀释时,不同离子间的碰撞机会减少,结合成为分子的速度就降低,所以溶液愈稀,电离度愈大。因此在叙述电解质电离度时,必须同时指出浓度。

四、其他电解质的影响: 在弱电解质的溶液中加入另一种强电解质,而这强电解质又有某一种离子与弱电解质的一种离子相同,这时就将显著降低弱电解质的电离度。这种现象称为同离子效应,将在缓冲溶液这一节中加以讨论。

强电解质溶液 在研究盐类晶体时发现,氯化钠等许多强电解质盐类在结晶状态中全由单独的离子依一定的方式排列而成,在晶体中没有分子存在。熔盐的导电亦证明,盐类在熔化后亦以离子形式存在,因此当盐溶解于水中后应当全部电

离。但是通过某些实验方法的测定,强电解质的电离度并不是 100%, 这两种现象似乎相互矛盾。例如 0.1M 的各种强电解质溶液的电离度如下:

HNO ₃	92%	HCl	92%	H ₂ SO ₄	58%
NaOH	84%	NaCl	84%	Na ₂ SO ₄	69%

为了阐明强电解质在溶液中的活动状况, 第拜-尤格尔(Debye-Hückel, 1921) 提出了离子互吸学说, 主要论点如下:

- 一、强电解质在溶液中全部电离成为离子, 并无分子存在。
- 二、每一个离子被一群带有相反电荷的离子所形成的离子云包围着。由于周围异性电荷离子吸引的影响, 每一离子的活动能力就大大地减弱(图 1-1)。

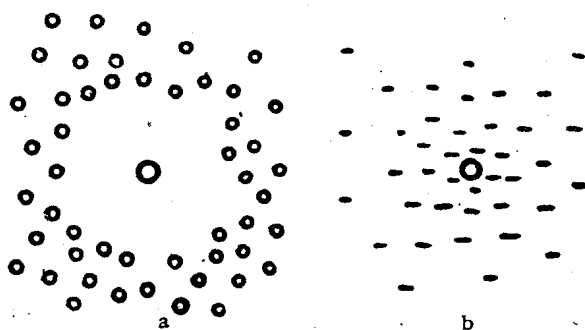


图 1-1 离子的分布

a-带与该离子相同电荷的离子; b-带与该离子相反电荷的离子。

根据这个学说的论点, 就可以完全理解为什么强电解质的电离度不是 100%, 而是降低了。事实上, 用这些实验方法所测得强电解质的电离度, 并不是真正的电离度, 而是一种“外表电离度”, 因为, 可以认为在任何浓度下强电解质都是完全电离的, 只是在离子互吸的影响下, 每个离子的活动受到限制, 使离子所表现的“外表浓度”比离子真实浓度小, 或者说, 好象真实浓度打了一个折扣。这种表现离子活动能力的“外表浓度”称为有效浓度或活度, 所打折扣称为活度系数(f)。活度(a)与真实浓度(c)之间有如下关系:

$$a = f \times c$$

溶液极稀时, 溶液中离子相距很远, 所产生的互吸引力极小, 可以忽略不计, 这时离子的活度系数 f 等于 1。对一般浓度的溶液来说, f 小于 1。随着电解质溶液浓度的增加, f 的数值就逐渐减小。下面列举几种电解质在各种不同浓度时的平均活度系数($f_{\pm}$), 以示电解质的活度与浓度之间的偏差情况(表 1-2)。每一种电解质所含正负两种离子的活度系数并不相等, 但是由于每种个别离子的活度系数尚无法求出, 所以计算时就取它们的平均数值。例如 0.01 M HCl 的平均活度系数为 0.906, 意思是指在这种浓度的 HCl 溶液中 $f_{H^+} = f_{Cl^-} = 0.906$ 。

表 1-2 几种强电解质的平均活度系数(25°C)

溶液浓度 (M)	电 解 质				
	HCl	NaCl	KCl	NaOH	CaCl ₂
0.001	0.965	0.966	0.965	—	0.888
0.005	0.930	0.928	0.927	—	0.789
0.01	0.906	0.903	0.902	0.899	0.732
0.05	0.833	0.821	0.817	0.860	0.669
0.10	0.798	0.778	0.770	0.759	0.524
0.50	0.769	0.680	0.652	0.681	0.510
1.00	0.811	0.656	0.607	0.667	0.725

离子活度不仅决定于电解质的分子浓度,而且还与电解质的离子浓度和离子价数有关。因为中心离子周围带相反电荷的离子云对中心离子的静电引力决定于离子浓度和每个离子所带的电荷数(离子价数)。为了表达这种中心离子周围离子云所形成的静电场,就提出了离子强度的概念。所谓某电解质溶液中的离子强度,就是指这溶液中各种离子浓度乘以各种离子价数平方所得总和的二分之一。

$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

例如,有一每升含有 0.01 克分子 NaCl 和 0.1 克分子 Na₂HPO₄ 的混合溶液,其离子强度为

$$\mu = \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2 + 2 \times 0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.31$$

离子强度是决定溶液中离子活度系数的重要因素,离子强度和离子活度系数之间有如下关系:

$$\log f_{\pm} = -A_{Z_+Z_-} \sqrt{\mu}$$

式中 A 为常数,常数值决定于电解质的性质和温度。 Z_+ 和 Z_- 分别为电解质正负两种离子的价数。上式表示离子的活度系数,是随离子强度的增加而降低的(表 1-3)。只有在溶液浓度接近于零时,离子才完全自由。

表 1-3 单价离子的平均活度系数随离子强度的变化

离子强度 (μ)	0.1	0.05	0.02	0.01	0.001
平均活度系数 ($f_{\pm}$)	0.80	0.84	0.89	0.92	0.98

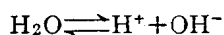
离子强度和离子活度系数的概念在许多生物化学的研究过程中有重要的实用意义。例如配制一定 pH 值的缓冲溶液,就需要考虑溶液中离子强度和离子活度系数变化的因素。

第拜-尤格尔的学说,仅适用于较稀的由单价离子组成的强电解质溶液,离子

强度較大时还有偏差,因此关于电解质溶液的理论,尚在发展中。

溶液的 pH 值

水的离子积 通常认为水是不能导电的非电解质,但是利用精密的实验,仍可测出純水有很微弱的导电性。这说明水能微弱电离,純水中有离子存在。水的电离平衡表示如下式:



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

或

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_i[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

式中 K_i 为水的电离平衡常数。水的电离度极小,無論在純水或稀溶液中,都可以将未电离的水濃度 $[\text{H}_2\text{O}]$ 看作常数,因此 K_i 与 $[\text{H}_2\text{O}]$ 的乘积仍为一不变常数,可用 K_w 表示。 K_w 称为水的离子积。 K_w 值在溫度上升时显著增加(表 1-4)。

表 1-4 不同溫度水的离子积 (K_w)

溫 度	0°C	10°C	22°C	25°C	40°C	50°C	100°C
K_w	0.11×10^{-14}	0.29×10^{-14}	1.00×10^{-14}	1.01×10^{-14}	2.97×10^{-14}	5.47×10^{-14}	51×10^{-14}

在一定溫度下, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ 的关系不仅适用于純水,即使在酸性或碱性溶液中亦同样适用。在純水和不含酸碱的中性溶液中, $[\text{H}^+]$ 等于 $[\text{OH}^-]$ 。在酸性溶液中, $[\text{H}^+]$ 大于 $[\text{OH}^-]$,而在碱性溶液中則相反, $[\text{OH}^-]$ 大于 $[\text{H}^+]$ 。22°C 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 有如下的关系:

$$\text{中性溶液 } [\text{H}^+] = 10^{-7} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{酸性溶液 } [\text{H}^+] > 10^{-7} > [\text{OH}^-]$$

$$\text{碱性溶液 } [\text{H}^+] < 10^{-7} < [\text{OH}^-]$$

这是因为不論溶液是中性、酸性或碱性,在一定溫度下, $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的乘积都是不变常数。

氫离子濃度和 pH 值 如上所述,溶液的酸碱度可用氫离子濃度来表示。溶液的 $[\text{H}^+]$ 大于 10^{-7} 时为酸性,小于 10^{-7} 时为碱性。但是溶液的 $[\text{H}^+]$ 往往是一很小数值,而且带有負指数,計算不便,因此常用氫离子濃度的負对数来表示,称为 pH 值。溶液 pH 值的定律可用下式表示:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

或

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

設已知溶液的 $[\text{H}^+]$,便可推算其 pH 值。例如:

$$[H^+] = 10^{-3} \quad pH = -\log 10^{-3} = 3$$

$$[H^+] = 10^{-7} \quad pH = -\log 10^{-7} = 7$$

$$[H^+] = 10^{-9} \quad pH = -\log 10^{-9} = 9$$

$$[H^+] = 9.39 \times 10^{-10} \quad pH = -\log [9.39 \times 10^{-10}] = -[0.97 + (-10)] = 9.03$$

由此可见,溶液 $[H^+]$ 愈大,酸性愈强时, pH 就愈小;反之, pH 值愈大, $[H^+]$ 愈小,溶液的碱性就愈强。所以溶液的酸碱度与 pH 值有如下的关系:

中性溶液 $pH=7$

酸性溶液 $pH<7$

碱性溶液 $pH>7$

表 1-5 列出溶液的酸碱度与 pH 值。

表 1-5 溶液酸碱度与 pH 值的关系

$[H^+]$	10^0	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}	10^{-11}	10^{-13}	10^{-14}
pH	0	1	3	5	7	9	11	13	14

←———酸性 中性 碱性———→

反之,设已知溶液的 pH 值,亦很容易推算溶液的 $[H^+]$ 。例如:

$$pH=4.6 \quad \log[H^+] = -4.6 = 5.4 \quad [H^+] = 2.5 \times 10^{-5} \text{克离子/升}$$

$$pH=10.8 \quad \log[H^+] = -10.8 = 11.2 \quad [H^+] = 1.6 \times 10^{-11} \text{克离子/升}$$

酸碱性质对于生物体有很重大的意义。例如植物的生长要求土壤有一定的酸碱性质,各种微生物的培养需要有一定 pH 值的培养液,酶的催化活性只能在一定的 pH 幅度内表现出来。又如有机体内的各个部分都要求其体液具有一定的 pH 值,否则就严重影响到组织的正常活动。健康人血液的 pH 值约在 7.4 左右,平时也只能有微不足道的改变。注射针药时要注意到药物的酸碱性质,否则将危害病人。这都说明溶液的 pH 值或氢离子浓度不仅在化学中很重要,而对微生物、生物化学、药理学等其他学科来说也有同样重要的意义。

测定溶液 pH 值的方法很多,通常用的电位测定法和用指示剂显示不同色泽的比色法,将在溶液 pH 值测定法节中加以讨论。

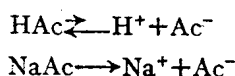
缓冲溶液

纯水和普通溶液往往不易保持一定的 pH 值,这是由于玻璃容器所含微量碱性物质溶入溶液后的缘故,使溶液 pH 值增高,或溶液吸收大气中二氧化碳后使 pH 降低。但是有时也常因为偶然有一小滴酸性或碱性物质加入而使 pH 发生显著的

变化。另一类溶液在遇到以上情况时, pH 值却能保持不变, 这样的溶液称为缓冲溶液。

缓冲溶液的作用机构 缓冲溶液通常是一种弱酸与其盐, 或一种弱碱与其盐所构成的体系。现在以醋酸与醋酸钠缓冲系为例来说明缓冲溶液所以能维持 pH 值不易变化的原因。

在弱电解质醋酸溶液中 HAc 分子与 H^+ 及 Ac^- 离子间存在着平衡状态。加入含有同离子的盐强电解质醋酸钠, 由于在水中能全部电离, 以 Na^+ 和 Ac^- 离子状态存在, 所以等于加入大量 Ac^- 离子, 增加溶液中的 Ac^- 离子浓度, 从而有利于逆向反应, 增加醋酸分子浓度和减小氢离子浓度, 结果减低了醋酸电离度。



这种在弱电解质溶液中加入含有同离子的盐而减低弱电解质电离度的现象, 称为同离子效应。

同离子效应使溶液具有这样的特点, 即溶液的氢离子浓度不大, 但是氢离子的实际储存量(酸分子)却很大, 所以当加入碱时, 虽然中和了一部分氢离子, 但是 HAc 的电离平衡立即往右移动, 补充失去的氢离子, 因此溶液中的氢离子浓度几乎不变。当加入酸时, 溶液中的大量醋酸根离子(主要来自 NaAc)立即与之结合成电离度很小的 HAc 分子后储藏起来, 因此氢离子浓度还是几乎保持不变。这缓冲系中的醋酸分子称为抗碱成分, Ac^- 或 NaAc 称为抗酸成分。这便是缓冲溶液起缓冲作用的机构。弱碱与其盐(例如 NH_4OH 与 NH_4Cl) 所组成缓冲溶液的作用, 在原理上是相同的。

缓冲溶液的 pH 值 根据醋酸的电离平衡, 可以列出醋酸电离常数的计算式如下:

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

或

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

两边取负对数后,

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

$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

式中 $[HAc]$ 是指未电离的 HAc 分子浓度。HAc 的电离度很小, 由于同离子效应而更小, 可以看作与原来的 HAc 浓度相等, 所以 $[HAc]$ 即等于 $[酸]$ 。式中 $[Ac^-]$ 是指溶液中 Ac^- 离子的总浓度。 Ac^- 离子主要从 NaAc 电离而来, 而 NaAc 是全部电离的, 所以 $[Ac^-] = [NaAc] = [盐]$ 。

将 $[酸]$ 与 $[盐]$ 代入上式, 即得缓冲溶液公式如下:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]}$$

pK_a 是常数, 所以 pH 值决定于 $\frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]}$ 的比值, 当 $[\text{盐}] = [\text{酸}]$ 时,

$$\text{pH} = \text{pK}_a$$

当加水稀释时, 盐和酸的浓度以相同倍数减少, $\frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]}$ 的比值仍保持不变, pH 亦不变, 因此稀释不影响缓冲溶液的 pH 值。

根据上述公式, 可以从酸量及盐量来计算所配成缓冲溶液的 pH 值。

例如在 25°C 时取等体积 0.08M HAc 溶液与 0.2M NaAc 溶液混合。已知 HAc 的 $\text{K}_a = 1.86 \times 10^{-5}$ 。混合后溶液中 HAc 的浓度 $= 0.04\text{M}$, NaAc 的浓度 $= 0.1\text{M}$, 代入公式后即得:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log 1.86 \times 10^{-5} + \log \frac{0.1}{0.04} \\ &= 4.73 + 0.4 = 5.13 \end{aligned}$$

根据公式调节 $[\text{盐}]/[\text{酸}]$ 的比值, 就可以配制不同 pH 值的缓冲溶液。实际上为了方便起见, 常配制等浓度的酸及盐的溶液, 以不同的体积比例混合。不同 pH 值的缓冲溶液计算原则如下:

设 V = 缓冲溶液的总体积(毫升)

V_a = 酸溶液的体积(毫升)

V_s = 盐溶液的体积(毫升)

N_a = 酸溶液的当量浓度

N_s = 盐溶液的当量浓度

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} = \text{pK}_a + \log \frac{\frac{\text{盐的毫克当量数}}{V}}{\frac{\text{酸的毫克当量数}}{V}} \\ &= \text{pK}_a + \log \frac{\text{盐的毫克当量数}}{\text{酸的毫克当量数}} = \text{pK}_a + \log \frac{N_s V_s}{N_a V_a} \end{aligned}$$

因

$$N_a = N_s$$

所以

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{V_s}{V_a}$$

改变所用酸液及盐液的体积, 就可以制成不同 pH 值的缓冲溶液。

缓冲容量 使 pH 值改变一个单位所需在 1 毫升缓冲溶液中加入强酸或强碱的毫克当量数, 称为该缓冲溶液的缓冲容量, 平常用 β 表示。在一种缓冲溶液中加入一定量强酸或强碱时, 这个缓冲溶液的 pH 值变化愈小, 缓冲容量就愈大。

显而易见, 溶液的总浓度(盐和酸浓度之和)愈大, 抗酸抗碱成分愈多, 缓冲容

量就愈大。

在另一方面，当缓冲溶液中酸的浓度与盐的浓度相等，亦就是 $\frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} = 1$ 时，缓冲容量最大。

例如某一缓冲溶液由 0.5 克分子弱酸及 0.5 克分子盐所组成，pH 值可以根据公式计算如下：

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} \\ &= \text{pK}_a + \log \frac{0.5}{0.5} = \text{pK}_a \end{aligned}$$

在这一缓冲溶液中加入 0.1 克分子强酸，则 $[\text{盐}] = 0.4$ 克分子， $[\text{酸}] = 0.6$ 克分子，

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a + \log \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} = \text{pK}_a + \log \frac{0.4}{0.6} \\ &= \text{pK}_a - 0.17 \end{aligned}$$

也就是说 pH 减小 0.17 单位。

另有某一缓冲溶液由 0.8 克分子弱酸及 0.2 克分子盐所组成（弱酸及盐与上述相同）。

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{0.2}{0.8} = \text{pK}_a - 0.60$$

在这一缓冲溶液中同样加入 0.1 克分子强酸，则 $[\text{盐}] = 0.1$ 克分子， $[\text{酸}] = 0.9$ 克分子，

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{0.1}{0.9} = \text{pK}_a - 0.96$$

也就是说 pH 减小 0.36 单位。

上述两种缓冲溶液中的盐、酸总浓度相同，但是在加入等量强酸或强碱后，前一种缓冲溶液的 pH 改变 0.17 单位，而后一种则改变 0.36 单位，也就是说，在一定总浓度的缓冲溶液中，当 $[\text{盐}] = [\text{酸}]$ 时，缓冲容量最大，这时溶液 $\text{pH} = \text{pK}_a$ ，反之，溶液中盐、酸浓度相差愈大，缓冲容量也就愈小，这时溶液 pH 值偏离 pK_a 愈远。当盐、酸浓度比值超过 10 与 1 或 1 与 10 之比时，缓冲容量就减小至不能有效地稳定 pH 值，这时溶液 pH 值在 $\text{pK}_a + 1$ 与 $\text{pK}_a - 1$ 之外。因此，一定的弱酸或弱碱组成的缓冲溶液，只能在 $\text{pK}_a \pm 1$ 范围内有效地作用。图 1-2 表示几种常用缓冲溶液的缓冲容量和缓冲范围。

因此，为了制备一定 pH 值的缓冲溶液，首先需要选择一种 pK_a (或 pK_b) 尽量接近所需 pH 值的弱酸 (或弱碱)，才能得到缓冲容量较大的缓冲溶液。例如要配制一个 pH 7.0 的缓冲溶液时，在手册上找到 25°C 时磷酸二氢钠的 pK_a 为 7.21 后，

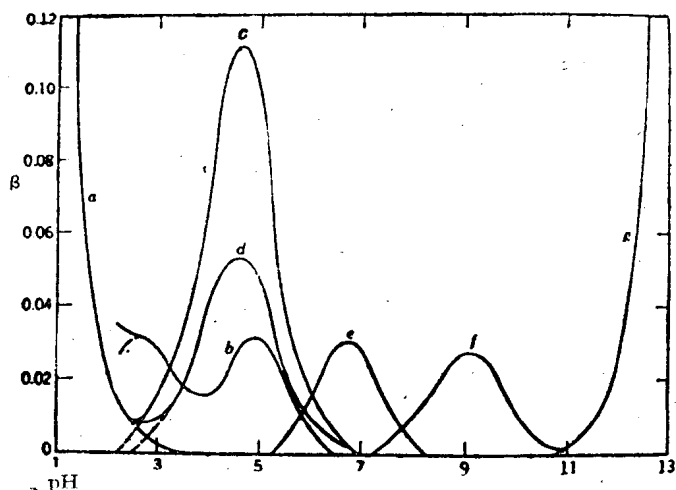


图 1-2 几种常用缓冲溶液的缓冲容量和缓冲范围

a—0.1M HCl b—0.1M KH_2PO_4 —NaOH c—0.2M HAc —NaOH d—0.1M HAc —NaOH
e—0.1M KH_2PO_4 — Na_2HPO_4 f—0.1M NaHCO_3 —NaOH g—0.1M NaOH

就可以选择 NaH_2PO_4 及 Na_2HPO_4 的缓冲系。通过下列计算：

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} \quad 7.0 = 7.21 + \log \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]}$$

$$\frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]} = \frac{[\text{Na}_2\text{HPO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]} = 0.62$$

可以配制一含有 0.62 克分子 NaH_2PO_4 及 1.00 克分子 Na_2HPO_4 比例的混合溶液，pH 值约为 7.0，同时具有较大的缓冲作用。但是，事实上由于溶液中离子活度的关系，根据上述公式计算的结果和实际所得的数值之间往往有显著的偏离，不甚准确。在须要比较准确 pH 值的缓冲溶液时，可以按照前人研究拟定的标准缓冲溶液方法配制。下面介绍两种常用的方法。一种是克氏 (Clark-Lubs) 方法。先配制六种基本溶液，用时根据附表所示选取两种适当的基本溶液按一定体积比例混和。这六种基本溶液如下：

(1) 0.2M KCl (2) 0.2M KH_2PO_4 (3) 0.2M $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$

(磷-苯二甲酸氢钾)

(4) 0.2M H_3BO_3 + 0.2M KCl (5) 0.2M NaOH (6) 0.2M HCl

配制时按照所需要的 pH 值在表 1-6 中找出应当使用的两种溶液，将这两种溶液按表中所示的体积准确量取，混和后稀释至 200 ml 就得到所需 pH 值的缓冲溶液。例如要配制 pH 7.0 的缓冲溶液，在表中查得应准确量取的溶液 (3) (磷-苯二甲酸氢钾溶液) 为 50.00 ml 及溶液 (5) (NaOH 溶液) 为 29.54 ml，混和这两溶液后，稀释至 200 ml，就得到 pH 7.0 的缓冲溶液。

表 1-6 配制缓冲溶液的体积比值表*

溶 液 (ml)		pH	溶 液 (ml)		pH
(1)	(6)		(3)	(5)	
0.0	119.0	1.0	50.00	17.74	6.6
24.90	75.10	1.2	50.00	23.60	6.8
52.60	47.40	1.4	50.00	29.54	7.0
70.06	29.90	1.6	50.00	34.90	7.2
81.14	18.86	1.8	50.00	39.34	7.4
88.10	11.90	2.0	50.00	42.74	7.6
92.48	7.52	2.2	50.00	45.17	7.8
			50.00	46.85	8.0
(3)	(6)		(4)	(5)	
50.00	46.70	2.2	50.00	2.65	7.8
50.00	39.60	2.4	50.00	4.00	8.0
50.00	33.00	2.6	50.00	5.90	8.2
50.00	26.50	2.8	50.00	8.55	8.4
50.00	20.40	3.0	50.00	12.00	8.6
50.00	14.80	3.2	50.00	16.40	8.8
50.00	9.95	3.4	50.00	21.40	9.0
50.00	6.00	3.6	50.00	26.70	9.2
50.00	2.65	3.8	50.00	32.00	9.4
(3)	(5)		50.00	36.85	9.6
50.00	3.66	5.8	50.00	40.80	9.8
50.00	5.64	6.0	50.00	43.90	10.0
50.00	8.55	6.2			
50.00	12.60	6.4			

* 按所需 pH 将指定两种溶液混和后稀释至 200 ml。

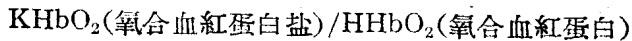
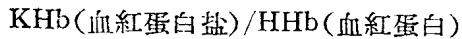
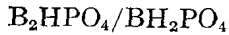
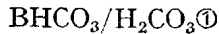
在生物化学的实际应用中最常用的有巴比妥钠盐和盐酸所组成的缓冲系，其配制如下：

表 1-7 x ml 0.1M 巴比妥钠盐 + y ml 0.1M HCl 25°C
pH 范围 6.8~9.6

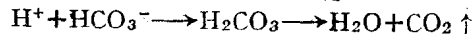
pH	巴比妥钠 x (ml)	HCl y (ml)	pH	巴比妥钠 x (ml)	HCl y (ml)
6.80	5.22	4.78	8.40	8.23	1.77
7.00	5.36	4.64	8.60	8.71	1.29
7.20	5.54	4.46	8.80	9.08	0.92
7.40	5.81	4.19	9.00	9.36	0.64
7.60	6.15	3.85	9.20	9.52	0.48
7.80	6.62	3.38	9.40	9.74	0.26
8.00	7.16	2.84	9.60	9.85	0.15
8.20	7.69	2.31			

缓冲溶液在生物学和医学上的意义 在生物学和医学中常遇到一些缓冲溶液的问题,例如用来培养细菌或研究酶的作用,许多药物也常需在一定 pH 值的介质中才能稳定,例如生物碱应保持在微酸性溶液中。

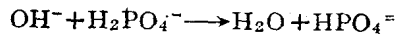
缓冲系在生理上也有极重要的意义。例如人体血液便是一个 pH 值异常稳定的缓冲系。血液中主要有列的缓冲对。



当某种酸或由代谢产生的酸进入血液时,碳酸氢盐就与酸结合成 H_2CO_3 , 后者立刻分解成水与二氧化碳,二氧化碳经肺排出肺外。



其他缓冲对当然也有类似的调节作用。碱性物质进入血液时就可以引起如下的调节反应。

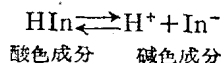


反应中生成的 HPO_4^{2-} 由尿排出体外,因此血液 pH 值仍能维持稳定。

溶液 pH 值测定法

缓冲比色法测定 pH 值

一、指示剂理论:指示剂是指在不同性质的溶液中能显示不同颜色的物质。用于指示溶液酸碱度的指示剂是复杂的弱电解质,多数是有机弱酸,也有弱碱。这种指示剂的分子、离子或其互变异构体具有不同的颜色,当溶液中酸碱度不同时,其电离度亦不同,因而显示不同的颜色。例如以 HIn 代表有机弱酸指示剂,在水溶液中就有下列电离平衡:



其中 HIn 分子与 In^- 离子显示不同颜色。设以 K_{In} 表示其电离常数,

$$\frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = K_{\text{In}}$$

如果在溶液中加入酸,平衡就向左移动, $[\text{HIn}]$ 增加, $[\text{In}^-]$ 减少,因此,在酸性

① 式中 B 代表钠或钾。