

[美] I. H. 西格

生物化学计算

科学出版社

内 容 简 介

本书主要阐述: 水溶液和酸-碱化学、生物分子的化学、生物化学能学、酶、分光光度法及其它光学方法和生物化学中的同位素等涉及计算方面的理论及例题, 并附有练习题和答案。可供生物化学和有关的科技工作者、大专院校师生参考。

Irwin H. Segel

BIOCHEMICAL CALCULATIONS

2ND EDITION 1976

John Wiley & Sons, Inc.

生 物 化 学 计 算

怎样解决普通生物化学中的数学问题

〔美〕I. H. 西格尔 著

吴经才 张光兴 静天玉 等 译

责任编辑 赵甘泉

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983 年 2 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

1983 年 2 月第一次印刷 印张: 20 1/4

印数: 0001—7,850 字数: 481,000

统一书号: 13031·2142

本社书号: 2930·13-10

定 价: 3.10 元

译 者 的 话

I. H. Segel 的《生物化学计算》一书原是美国加利福尼亚大学的生物化学补充教材, 后来, 被美国许多大学所采用。该书于 1968 年出版, 并先后译为日文和西班牙文。中译本是根据 1976 年的英文再版本(由 John Wiley & Sons 公司出版)译出的。

关于出版这本书的目的和该书的特点, 作者在第一版和再版序言中都作了说明, 这里不再重述。译者认为, 这是一本很好的、系统阐述生物化学计算的书, 这类参考书目前国内尚属缺乏。该书内容新颖, 深入浅出; 计算详尽, 表达简捷; 文字简练, 图文并茂。每章都有习题, 书末附有答案, 不仅为大学生们的自学提供了丰富的资料, 而且也是生化教师一本很好的教学参考书; 同时, 也适于从事生化基础研究工作或其它生化工作者参考。

由于译者的水平所限, 经验不足, 再加上全书由数人分章译出, 文风定有不一致的地方, 不妥或错误之处在所难免, 希望读者和生化同行批评指正。

译 者

1982 年 6 月

序 言

《生物化学计算》自第一版出版以来，六年中已被美国许多高等院校作为补充教科书使用，并译成了日文和西班牙文。承蒙讲师和学生们的建议以及我本人的愿望：给定量生物化学以更广泛而均衡的描述，由此便产生了这个新的版本。我的目的仍在于：向学生们介绍生物化学所发现的事实的数学基础并证明现代生物化学并不仅仅是结构和途径的记录。

本版与第一版在几个方面有所不同。首先，描述性题材(以前在附录中)已归入教科书的正文，从而例题紧接在相应理论之后出现。本书的主要重点仍放在数学题解方面，而很少重复标准生物化学教科书中的描述性题材。其次，编入了种类更为繁多的例题。例如，显著地减少了水溶液和酸-碱化学题材的数量，但其范围扩充了，包含了一些新的题目，例如血液缓冲剂。新增加了“生物分子的化学”一章。关于生化能学的题材，新版包含有熵和焓的变化、活化能以及膜运转的和光合作用的能学。解这些例题并不需要预先学习物理化学。第四章“酶”包括有关平衡结合研究、抑制剂、酶的单位和分析，pH 和温度的效应以及别构酶动力学的新题材。介绍双底物酶动力学机制时未涉及复杂的数学。第五章“分光光度法及其它光学方法”，包括有关于蛋白质测定、荧光测定法和旋光性的一些新例题。关于生物半衰期、前体-产物关系、双标记闪烁计数和计数误差的新例题加在第六章“生物化学中的同位素”中。虽然本版的篇幅扩大了，但论题及例题仍维持在和现代的概论性的普通生物化学课程相适应的水平上。

欧文 H. 西格尔

加利福尼亚, 戴维斯

1975 年 9 月

第 一 版 序 言

生物化学是一门定量的科学。然而，此学科往往以纯描述方式加以讲授。这种情况是可以理解的，因为许多学生物科学的学生仅以一门普通化学和一门初等有机化学做为进而学习普通生物化学的必修课程。《生物化学计算》的编写是为了向学生们介绍基础课程中要讨论的生物化学方面的某些数学概貌。讨论到的例题中所需数学知识并未超出普通化学所要求的范围。极少数例题，在应用了初等微积分时，还同时给出了代数近似计算。为了使本书尽可能对学生有用，几乎每道例题均详加求解。例题中没有“重整项和对 α 求解”的陈述。本书是为了用以配合普通生物化学标准教科书使用的。尽管如此，附录里还是提供了相当数量的说明性背景材料(包括数学推导)。

《生物化学计算》的油印本曾于 1966—1967 年在戴维斯校园里为 800 多名学生使用，其中多数是我们普通生物化学课程的学生。其余许多人是为了取得硕士和博士学位而学习的研究生。正是这些学生的反响，激励着我将此书提交出版和普遍发行。

欧文 H. 西格尔

加利福尼亚, 戴维斯

1968 年 10 月

(静天玉译 张光兴校)

目 录

第一章 水溶液和酸-碱化学.....	1
A. 水溶液	1
B. 平衡常数	7
C. 酸和碱	8
D. 实验室缓冲剂	25
E. 氨基酸和肽	52
F. 血液缓冲剂	62
练习题	68
第二章 生物分子的化学.....	71
A. 氨基酸、肽和蛋白质.....	71
B. 碳水化合物	93
C. 脂类	97
D. 核苷酸与核酸	101
练习题	106
第三章 生物化学能学	109
A. 能量产生和能量需要的反应	109
B. 平衡浓度的计算	127
C. 氧化还原反应	129
D. 新陈代谢与 ATP 的产生	135
E. 光合磷酸化	140
F. 主动转运	145
G. 焓和熵	147
H. 活化能	151
练习题	153
第四章 酶	156
A. 酶作为生物催化剂	156
B. 酶动力学	160
C. 反应级数	168
D. 酶动力学数据的作图方法	174
E. 酶的抑制作用	183
F. pH 对酶稳定性和活力的影响	203
G. 温度对酶稳定性和活力的影响	206
H. 酶的测定方法	208
I. 多底物酶及其动力学机制	216
J. 多部位酶和别构酶	223
K. 酶的转换	233
练习题	234

第五章 分光光度法及其它光学方法	239
A. 分光光度法	239
B. 荧光法	255
C. 旋光——旋光测定法	257
练习题	259
第六章 生物化学中的同位素	261
A. 同位素和放射衰变	261
B. 放射性化合物的溶液	267
C. 使用放射性底物的测定法	269
D. 双重标记分析法	274
E. 生物的半衰期——转换	277
F. 放射性示踪物与稀释分析法	281
G. 计数中的误差	287
H. 稳定的同位素	289
练习题	289
附录	292
I 商用酸和碱浓溶液的性质	292
II 用固体硫酸铵分级	292
III 用饱和硫酸铵溶液分级	293
IV 用于制备缓冲剂的酸和碱的 pK_a 值	294
V 水溶液中离子的活性系数	296
VI 用于离子强度的 pK_a 校正因子	296
VII 常见氨基酸的电离常数, pK_a , pK_b 和 pI 数值	297
VIII $\Delta G'$ 值用于具有生物学重要意义的化合物的水解作用	298
IX 氧化还原电极反应的标准还原电位	299
X 具有生物化学重要意义的化合物的吸收最大值和吸收系数	300
XI 碳水化合物及其衍生物的比旋	301
XII 放射性同位素在生物学研究中的应用	301
练习题答案	303
对数表	314
元素的原子序数和原子量	316

第一章 水溶液和酸-碱化学

A. 水 溶 液

生物化学家所研究的大多数反应均发生在溶液中。因而，从复习溶液浓度的各种表示方法和换算方法开始进行我们的数学综述是适宜的。

基于体积的浓度

生化实验室中，最广泛使用的浓度是根据单位体积所溶溶质的量表示的。最常用的几种习惯表示法定义如下：

$$\text{摩尔浓度}(M) = \text{每升溶液所含溶质的摩尔数} \quad (1)$$

摩尔浓度通常用方括弧表示，例如， $[H^+] = H^+$ 离子的摩尔浓度。为了计算 M ，需知所溶溶质的重量及其分子量 MW 。

$$\frac{\text{重量(克)}}{MW} = \text{摩尔数} \quad (2)$$

稀溶液浓度往往用毫摩尔浓度、微摩尔浓度等等来表示。其中

- 1 毫摩尔 = 10^{-3} 摩尔
- 1 微摩尔 = 10^{-6} 摩尔
- 1 纤摩尔 = 1 毫微摩尔 = 10^{-9} 摩尔
- 1 沙摩尔 = 1 微微摩尔 = 10^{-12} 摩尔

所以

- 1 毫 $M = 10^{-3} M = 1$ 毫摩尔/升 = 1 微摩尔/毫升
- 1 微 $M = 10^{-6} M = 1$ 微摩尔/升 = 1 毫微摩尔/毫升
- 1 纤 $M = 10^{-9} M = 1$ 毫微摩尔/升 = 1 微微摩尔/毫升
- 1 M 溶液含有一阿伏加德罗 (Avogadro) 常数的分子

$$\begin{aligned} \text{阿伏加德罗常数} &= \text{每克分子的分子数} \\ &= \text{每克原子的原子数} \\ &= \text{每克离子的离子数} \\ &= 6.023 \times 10^{23} \end{aligned}$$

在实际应用中，一阿伏加德罗数质点（即，1 克分子或 1 克原子或 1 克离子）常常称之为——“摩尔”，不管该物质本质上是离子、单原子还是分子。例如，35.5 克 Cl^- 离子可以叫做——“摩尔”而不称为——“克离子”。

$$\text{活度}(a) = \text{溶质的有效的或表现的摩尔浓度} \quad (3)$$

活度和实际摩尔浓度之间的关系如下：

$$a = \gamma [M] \quad (4)$$

式中， γ = 活度系数（即实际浓度的有效分数）。由于溶质分子间的相互作用阻碍了溶质分

子的充分表现(full expression), γ 通常小于 1. 例如, $0.1 M$ HCl 溶液是完全解离的, 然而此溶液表现出好象仅含有 $0.086 M H^+$, 于是 $\gamma = 0.86$.

$$\text{当量浓度}(N) = \text{每升溶液所含溶质的当量数} \quad (5)$$

为了计算 N , 需知溶质溶解的重量及其克当量 EW .

$$\frac{\text{重量(克)}}{EW} = \text{克当量数} \quad (6)$$

1 克当量(即 EW)的酸或碱是含有 1 克原子(1 摩尔)可取代氢或 1 克离子(1 摩尔)可取代羟基的酸或碱的重量. 参加氧化-还原反应的化合物, 其 EW 则是提供或接受 1 法拉第(1 摩尔)电子的该化合物的重量. 一般来说:

$$EW = \frac{MW}{n} \quad (7)$$

式中, n = 每分子(酸或碱)可取代的 H^+ 或 OH^- 数; 或 n = 每分子(氧化剂或还原剂)失去或得到的电子数.

摩尔浓度和当量浓度之间的关系如下:

$$N = nM \quad (8)$$

例如, $0.01 M H_2SO_4$ 溶液的当量浓度是 $0.02 N$.

$$\text{重量/体积百分浓度}(\% \text{ 重量/体积}) = \text{每 } 100 \text{ 毫升溶液所含溶质的克重} \quad (9)$$

例行实验室溶液常用重量/体积百分浓度表示, 因精确浓度是不太重要的.

$$\text{毫克百分浓度(毫克 \%)} = \text{每 } 100 \text{ 毫升溶液所含溶质的毫克重} \quad (10)$$

临床实验室中常常使用毫克百分浓度. 例如, 临床血糖值 225 是指每 100 毫升血清含葡萄糖 225 毫克.

$$\text{等渗摩尔浓度(Osmolarity)} = \text{溶液中质点的摩尔浓度} \quad (11)$$

不可解离溶质的 $1 M$ 溶液也是 1 等渗摩尔 (Osmolar) (该溶液每升含 6.023×10^{23} 个质点). $1 M$ 可解离的盐溶液是 n 等渗摩尔, 此处 n 为每分子盐所产生的离子数. 于是, $0.03 M$ KCl 溶液为 0.06 等渗摩尔. 生理学研究中时常要考虑到等渗摩尔浓度, 因为必须将组织或细胞浸在与该原生质等渗摩尔浓度相同的溶液中, 以防止吸收或逸出水分. 血浆为 0.308 等渗摩尔. 因此, 红血球悬浮在 0.308 等渗摩尔 $NaCl$ 溶液 ($0.154 M$) 中既不会收缩也不会膨胀. 对红血球来说, 该 $0.154 M$ $NaCl$ 溶液就叫做等渗溶液.

例题 1-1

(a) 配制 $0.04 M$ $NaOH$ 溶液 500 毫升需多少克固体 $NaOH$? (b) 将该溶液的浓度用 N 、克/升、% 重量/体积、毫克 % 和等渗摩尔浓度表示.

解:

(a) 体积(升) $\times M$ = 所需 $NaOH$ 的摩尔数

$$0.5 \times 0.04 = 0.02 \text{ 摩尔(所需 } NaOH)$$

$$\text{摩尔数} = \frac{\text{重量(克)}}{MW}$$

$$0.02 = \frac{\text{重量(克)}}{40}$$

$$\text{重量} = 0.8 \text{ 克}$$

∴ 称取 0.8 克, 溶于水中并稀释至 500 毫升

(b) 每分子 NaOH 含有一个 OH⁻.

∴ $M = N$, 且该溶液为 **0.04 N**

该溶液含 NaOH 为 0.8 克/500 毫升或 **1.6 克/升**. % (重量/体积) = 每 100 毫升的克数, 1.6 克/升 = 0.16 克/100 毫升 = **0.16%**. 毫克 % = 每 100 毫升的毫克数, 0.16 克/100 毫升 = 160 毫克/100 毫升 = **160 毫克%**.

每分子 NaOH 产生两个质点 (Na⁺ 和 OH⁻)

∴ 等渗摩尔浓度 = $2 \times M = \mathbf{0.08}$ 等渗摩尔

例题 1-2

配制 0.002 M 的 H₂SO₄ 溶液 1500 毫升需 5 M H₂SO₄ 多少毫升?

解:

稀溶液中硫酸的摩尔数与从浓溶液中所取硫酸的摩尔数相等.

体积(升) × M (稀溶液) = 体积(升) × M (浓溶液)

$$1.5 \times 0.002 = \text{体积(升)} \times 5$$

$$\frac{1.5 \times 0.002}{5} = \text{所需浓硫酸的体积(升)}$$

$$\frac{3 \times 10^{-3}}{5} = 0.6 \times 10^{-3} \text{ 升} = \mathbf{0.6 \text{ 毫升}}$$

∴ 取 0.6 毫升浓硫酸并稀释至 1.5 升

$$\text{离子强度} \left(\frac{I}{2} \right) = \frac{1}{2} \sum M_i Z_i^2 \quad (12)$$

式中, M_i = 离子的摩尔浓度;

Z_i = 离子的净电荷 (不考虑符号);

Σ = 表示“加合”的符号.

离子强度可以度量溶液中的电荷浓度. 当溶液的离子强度增大时, 离子的活度系数减小. 离子强度和可解离盐溶液的摩尔浓度之间的关系取决于生成的离子数及其净电荷, 兹归纳如下:

盐		离子强度
类 型	实 例	
1:1	KCl, NaBr	M
2:1	CaCl ₂ , Na ₂ HPO ₄	$3 \times M$
2:2	MgSO ₄	$4 \times M$
3:1	FeCl ₃ , Na ₃ PO ₄	$6 \times M$
2:3	Fe ₂ (SO ₄) ₃	$15 \times M$

“类型”系指离子的净电荷而言. 于是, 产生 Mg²⁺ 和 SO₄²⁻ 的 MgSO₄ 就叫做 2:2 类型的盐. 产生 HPO₄²⁻ 和 Na⁺ 离子的 Na₂HPO₄ 称作 2:1 类型的盐.

在计算离子强度时, 仅用离子的净电荷. 因此, 未解离的化合物 (如未解离醋酸) 或携带正、负电荷数相等的一类化合物 (如中性氨基酸) 并不增强溶液的离子强度.

例题 1-3

计算 $0.02 M \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的离子强度。

解:

$$\frac{I}{2} = \frac{1}{2} \sum M_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [M_{\text{Fe}^{3+}} Z_{\text{Fe}^{3+}}^2 + M_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2]$$

$0.02 M \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 产生 $0.04 M \text{Fe}^{3+}$ 和 $0.06 M \text{SO}_4^{2-}$

$$\begin{aligned} \frac{I}{2} &= \frac{(0.04)(3)^2 + (0.06)(-2)^2}{2} = \frac{(0.04)(9) + (0.06)(4)}{2} \\ &= \frac{(0.36) + (0.24)}{2} = \frac{0.60}{2} \\ \frac{I}{2} &= 0.30 \end{aligned}$$

或者, 根据预先计算好的 2:3 盐关系求出:

$$\frac{I}{2} = 15 \times M = (15)(0.02) = 0.30$$

基于重量的浓度

重量/重量百分浓度(% 重量/重量) = 每 100 克溶液所含溶质的克重 (13)

许多商用酸的浓度是用 % 重量/重量表示的。为了计算配制一定浓度的制剂所需该原储液的体积, 我们必须知道其密度或比重。这里,

ρ = 密度 = 单位体积的重量

SG = 比重 = 相对于水的密度。由于水的密度是 1 克/毫升,

从数字上看, 比重和密度相等。

例题 1-4

从浓 HCl 溶液(28% 重量/重量, SG=1.15)出发, 配制 $0.4 M \text{HCl}$ 2 升, 叙述其配制方法。

解:

体积(升) $\times M$ = 摩尔数 $2 \times 0.4 = 0.80$ 摩尔(所需 HCl)

重量(克) = 摩尔数 $\times MW$ 重量(克) = 0.80×36.5

重量(克) = 29.2 克(所需纯 HCl)

该原储液并非纯 HCl, 而仅是重量百分数为 28% 的 HCl。

$\therefore$ 所需原储液: $\frac{29.2}{0.28} = 104.3$ 克

我们可以计算所需原储液体积, 而不去称量 104.3 克的原储液。

所需原储液体积(毫升): $\frac{\text{重量(克)}}{\rho(\text{克/毫升})} = \frac{104.3}{1.15} = 90.7$ 毫升

$\therefore$ 量取 90.7 毫升原储液并用水稀释至 2 升。

上述全部关系(重量、密度和 % 重量/重量)可以合并成一个表达式:

$$wt_{\text{克}} = vol_{\text{毫升}} \times \rho_{\text{克/毫升}} \times \% (\text{写成小数})$$

式中, $wt_{\text{克}}$ = 所需纯物质重量(克);

$\text{vol}_{\text{毫升}} = \text{原稀储液体积(毫升)}$;

$\%$ = 纯物质重量占总重量的分数。

$$\therefore \text{vol} = \frac{\text{wt}_{\text{克}}}{\rho \times \%} = \frac{29.2}{1.15 \times 0.28} = 90.7 \text{ 毫升}$$

另外一个方法是, 可以计算该原储液的摩尔浓度。首先, 计算一升原储液中纯 HCl 的重量。

$$\text{wt} = \text{vol} \times \rho \times \%$$

$$\text{wt}_{\text{克}} = 1000 \text{ 毫升} \times 1.15 \text{ 克/毫升} \times 0.28$$

$$\text{wt} = 322 \text{ 克}$$

换句话说, 1000 毫升(1 升)原储液含有 322 克纯 HCl。

$$\text{摩尔数} = \frac{\text{wt}_{\text{克}}}{\text{MW}} = \frac{322}{36.5} = 8.82$$

$$\therefore \text{该浓原储液的摩尔浓度为 } 8.82 M$$

我们需要 0.80 摩尔。

$$\text{体积(升)} = \frac{\text{摩尔数}}{M} = \frac{0.80}{8.82} = 0.0907 \text{ 升}$$

$$\therefore \text{取 } 0.0907 \text{ 升(90.7 毫升)原储液并稀释至 } 2 \text{ 升}$$

$$\text{重量摩尔浓度}(m) = \frac{\text{1000 克溶剂所含溶质的摩尔数}}{\text{重量摩尔浓度用于某些物理化学计算(如, 计算沸点升高和冰点降低)。对于稀的水溶液, } m \text{ 和 } M \text{ 将非常接近。为了 } m \text{ 和 } M \text{ 的相互变换, 需知 } \% \text{ 重量/重量。}}$$

摩尔分数 = 有关化合物的摩尔数占总摩尔数的分数

$$\text{例如, 某溶液中含有 } n_1 \text{ 摩尔的化合物 1、} n_2 \text{ 摩尔的化合物 2 及 } n_3 \text{ 摩尔的化合物 3。那么, 化合物 2 的摩尔分数 MF}_2 \text{ 为}$$

$$\text{MF}_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}$$

在物理化学的某些计算中, 化合物的摩尔分数很重要, 但在生物化学中并不常用。

例题 1-5

计算(a)例题 1-4 所述 HCl 原储液的摩尔浓度; (b)该溶液中 HCl 的摩尔分数。

解:

(a)该溶液含 HCl 28% 重量/重量或每 100 克溶液含 HCl 28 克, 或每 $(100 - 28) = 72$ 克水含 HCl 28 克。

$$\frac{28 \text{ 克 HCl}}{72 \text{ 克 H}_2\text{O}} \times 1000 = 388.9 \text{ 克 HCl/1000 克 H}_2\text{O}$$

$$\frac{\text{wt}_{\text{克}}}{\text{MW}} = \text{摩尔数} \quad \frac{388.9}{36.5} = 10.65 \text{ 摩尔 HCl/1000 克 H}_2\text{O}$$

$$\therefore \text{该溶液为 } 10.65 m$$

(b)例如, 在 100 克溶液中, 有

$$\frac{28 \text{ 克 HCl}}{36.5 \text{ 克/摩尔}} = 0.767 \text{ 摩尔 HCl}$$

而

$$\frac{72 \text{ 克 } H_2O}{18 \text{ 克/摩尔}} = 4.0 \text{ 摩尔 } H_2O$$
$$MF_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{n_{HCl} + n_{H_2O}} = \frac{0.767}{4.767}$$
$$MF_{HCl} = 0.161$$

基于饱和度的浓度

蛋白质常用中性盐借助于分级沉淀法加以提纯。为了这一目的，虽然有时也用 NaCl，但硫酸铵是最常用的盐。用于“盐析”蛋白质的硫酸铵，其浓度几乎总是用“饱和百分率”表示的。

饱和百分率 = 以一定温度下可能达到的最大浓度百分数表示的溶液中的盐浓度 (16)

为了考虑到当大量盐加入水溶液中所引起的体积变化，我们需知该盐的比容。这里

$$\bar{v} = \text{比容} = 1 \text{ 克盐占有的体积(毫升/克)} = \text{密度的倒数}$$

例题 1-6

固体硫酸铵的比容为 0.565 毫升/克，0°C 时硫酸铵的溶解度是 706 克/1000 克水¹⁾。计算(a) 0°C 时饱和硫酸铵溶液的浓度，和(b)0°C 时使 500 毫升饱和度为 40% 的硫酸铵溶液变成饱和度为 60% 时必须加入的固体硫酸铵量。

解：

(a) 0°C 时饱和硫酸铵溶液是把 706 克硫酸铵(AS)加到 1000 克 H₂O 中配制而成，其所占体积为

$$1000 \text{ 毫升} + (706)(0.565) \text{ 毫升} = 1399 \text{ 毫升}$$

在此溶液中，AS 的浓度为

$$\frac{706}{1399} = 0.505 \text{ 克/毫升} = 505 \text{ 克/升}$$

AS 的 MW 为 132.14，故该溶液的摩尔浓度是

$$\frac{505}{132.14} = 3.82 M$$

(b) 我们可以导出一个简单公式，用以表示为使原始饱和度 S_1 变为另一不同饱和度 S_2 时对 1000 毫升该溶液所必须加入的固体 AS 量。

$$S_2 = \frac{(\text{原始 AS 的 } wt_x) + (\text{添加 AS 的 } wt_x)}{(\text{以毫升表示的最终溶液的体积})(0.505 \text{ 克/毫升})}$$
$$= \frac{(1000 \text{ 毫升})(0.505 \text{ 克/毫升})(S_1) + (wt_x)}{[1000 \text{ 毫升} + 0.565(wt_x)]0.505 \text{ 克/毫升}}$$
$$wt_x = \frac{505(S_2 - S_1)}{1 - 0.285 S_2} \quad (17)$$

式中， wt_x = 加入 1000 毫升溶液中的固体 AS 重量；

S_2 = 以小数表示的最终饱和度；

S_1 = 以小数表示的原始饱和度；

1) 不同出处，数值稍异。如 0°C 时，附录 II 所列数值为 697 克/升，附录 III 则为 706.8 克/升。

505 = 100% 饱和度时每 1000 毫升中的 AS 克数。

$$\begin{aligned}\therefore \text{wt}_g &= \frac{505(0.60-0.40)}{1-0.285(0.60)} = \frac{101}{0.829} \\ &= 121.8 \text{ 克/升 或 } 60.9 \text{ 克/500 毫升}\end{aligned}$$

例题 1-7

为了使 40 毫升饱和度为 20% 的硫酸铵溶液成为 70% 的饱和度, 必须加入多少毫升饱和硫酸铵溶液? 假设体积是可以加合的。

解:

$$(40 \text{ 毫升})(0.20) + (X \text{ 毫升})(1.00) = (40 + X \text{ 毫升})(0.70)$$

$$8 + X = 28 + 0.70 X$$

$$0.3 X = 20$$

$$X = 66.7 \text{ 毫升}$$

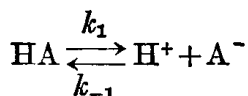
一般说来, 使 100 毫升饱和度为 S_1 (以小数表示) 的溶液变到饱和度为 S_2 时, 所需加入的饱和硫酸铵溶液的体积为

$$\text{vol}_{\text{饱和}} = \frac{100(S_2 - S_1)}{(1 - S_2)} \quad (18)$$

(用硫酸铵分级沉淀纯化酶时, 通常使用附录 II 和附录 III 中所列的表。)

B. 平衡常数

自然界中很多反应都是可逆的, 而且不能进行到底。即, 这些反应在 0 到 100% 反应之间的某点上明显地停留下来或平衡于该点。平衡时, 正反应的绝对速度恰好等于逆反应的绝对速度, 因而净反应速度为零。平衡状态可以借助于平衡常数 $K_{\text{平}}$ 方便地加以描述。例如, 考虑一个弱酸的解离(下面我们将对它进行详细地讨论)。



正向反应速度 v_f 与 HA 的浓度成正比

$$v_f \propto [\text{HA}] \text{ 或 } v_f = k_1[\text{HA}]$$

式中, k_1 是比例常数, 叫做速度常数(因为 v_f 与单一物质浓度的一次方成正比, 特称之为一级速度常数)。逆反应速度 v_r 与 H^+ 和 A^- 的浓度成正比, 所以它与 A^- 和 H^+ 浓度的乘积成正比。

$$v_r \propto [\text{H}^+] \text{ 和 } v_r \propto [\text{A}^-]$$

$$\therefore v_r \propto [\text{H}^+][\text{A}^-] \text{ 或 } v_r = k_{-1}[\text{H}^+][\text{A}^-]$$

式中, k_{-1} 为二级速度常数。于是, $[\text{H}^+]$ 加大一倍使 v_r 也加大一倍, $[\text{A}^-]$ 加大一倍也使 v_r 加大一倍; $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{A}^-]$ 都加大一倍则使 v_r 加大四倍。平衡时

$$v_f = v_r$$

$$\text{或 } k_1[\text{HA}] = k_{-1}[\text{H}^+][\text{A}^-] \text{ 或 } \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

此二常数比 k_1/k_{-1} 仍为一常数, 并定义为 $K_{\mp}$:

$$K_{\mp} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (19)$$

在此特殊情况下, $K_{\mp}$ 是一个酸的解离常数并常以 K_a 表示.

如果所提及的反应是 $\text{A} + \text{B} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{C}$, 那么

$$v_f = k_1[\text{A}][\text{B}] \quad \text{和} \quad v_r = k_{-1}[\text{C}][\text{C}] = k_{-1}[\text{C}]^2$$

$$\therefore K_{\mp} = \frac{[\text{C}]^2}{[\text{A}][\text{B}]}$$

$K_{\mp}$ 的量纲取决于体系中组分的数目.

严格说来, 所考虑的并非反应组分的浓度, 而是它们的活度或者说是有效浓度或表观浓度. 对于后面各章的大多数计算, 我们将假定 $\gamma=1$, 即活度等于摩尔浓度. 这一假定适用于生化研究所用的一价和二价离子的稀水溶液. 附录 V 列出了一些活度系数.

例题 1-8

考虑反应 $\text{E} + \text{S} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ES}$. 下列各系数的单位是什么? (a) k_1 , (b) k_{-1} 和 (c) $K_{\mp}$.

解:

$$(a) \quad v_f = k_1 [\text{E}][\text{S}]$$

令, v_f = 每分钟每升所形成的 ES 摩尔数

$$v_f = \text{摩尔数} \times \text{升}^{-1} \times \text{分}^{-1} = M \times \text{分}^{-1}$$

而

$$[\text{E}] \text{ 和 } [\text{S}] = \text{摩尔数} \times \text{升}^{-1} = M$$

$$\therefore k_1 = \frac{v_f}{[\text{E}][\text{S}]} = \frac{M \times \text{分}^{-1}}{(M)^2} = \frac{\text{分}^{-1}}{M}$$

或

$$k_1 = \text{分}^{-1} \times M^{-1}$$

(b)

$$v_r = k_{-1}[\text{ES}]$$

$$k_{-1} = \frac{v_r}{[\text{ES}]} = \frac{M \times \text{分}^{-1}}{M} \quad \therefore k_{-1} = \text{分}^{-1}$$

(c)

$$K_{\mp} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\text{分}^{-1} \times M^{-1}}{\text{分}^{-1}} \quad \therefore K_{\mp} = M^{-1}$$

或

$$K_{\mp} = \frac{[\text{ES}]}{[\text{E}][\text{S}]} = \frac{M}{(M)^2} = M^{-1}$$

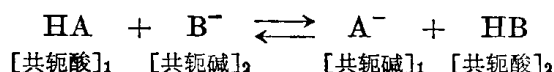
有关化学平衡的其它一些例题可在第三章找到.

C. 酸 和 碱

要想知道生物分子的特性, 必须了解酸-碱化学. 活细胞的许多低分子量代谢物和大分子组分都是酸和碱, 因而具有解离性. 这些分子所携带的电荷是决定下列诸方面的重要因素: 酶促反应速率、蛋白质稳定性和构象、大分子间及其与小离子的相互作用以及实验室中所用的分析和纯化技术.

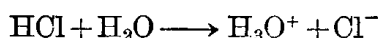
共轭酸-碱对的布朗斯特概念

普通生物化学中讨论酸和碱的最有效方法是把“酸”定义为供给质子(氢离子)的物质,并且把“碱”定义为接受质子的物质。这个概念一般叫做酸和碱的布朗斯特概念。当一个布朗斯特酸失去一个质子时,就有一个布朗斯特碱产生。原始的酸同生成的碱称为共轭酸-碱对。接受质子的物质是另一种布朗斯特碱;接受了这个质子以后就产生了另外一种布朗斯特酸。这样,酸或碱的每个解离作用都包含着两种共轭酸-碱对。

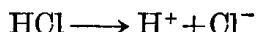


强酸和强碱的电离

“强”酸物质在水溶液中几乎 100% 地电离。例如,溶液中的 HCl 基本上 100% 地电离成 H_3O^+ 和 Cl^- :

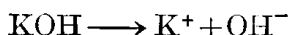


H_3O^+ (水合氢离子或水的共轭酸)是氢离子(质子)在溶液中的实际存在形式。HCl 的电离恰好可以简便地表示成一简单的解离作用:



因此,实际上 H_3O^+ 和 H^+ 指的是同一件事。视方便而定,我们将轮换地使用这两种“氢离子”的习惯表示法。

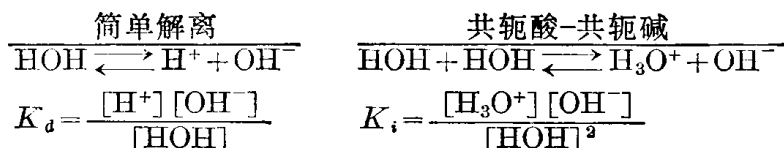
“强”碱物质在溶液中彻底电离成 OH^- 离子。氢氧化钠和氢氧化钾是无机强碱的两个例子。



水的电离

水本身的电离可以从两个方面考虑:(1)产生 H^+ 和 OH^- 离子的简单解离,和(2)通过布朗斯特酸-碱对电离。无论哪种情况,水显然是两性的:它既产生 H^+ 离子也产生 OH^- 离子;它既可以供给质子也可以接受质子。

水的电离可用水的“解离常数” K_d 、“电离常数” K_i 和水的特殊常数 K_w 描述,如下所示:



注意,水产生两种共轭酸-碱对: HOH/OH^- 和 $\text{H}_3\text{O}^+/\text{HOH}$ 。

对于每一摩尔 H^+ (或 H_3O^+),就有 1 摩尔 OH^- 产生。纯水的 $[\text{H}^+] = 10^{-7} M$, $\therefore [\text{OH}^-] = 10^{-7} M$ 。HOH 的摩尔浓度可计算如下:

$$M = \frac{\text{H}_2\text{O 的摩尔数}}{\text{升}} \quad \text{摩尔数} = \frac{\text{wt}_w}{\text{MW}}$$

一升水重 1000 克,水的 MW 为 18。

$$\therefore M = \frac{1000 \text{ 克}/18 \text{ 克}}{1 \text{ 升}} = 55.6$$

水的摩尔浓度实际上是 55.6 M (原始浓度)减去 $10^{-7} M$ (电离水量)。但这个量非常接

近 55.6, 因而可以略去 $10^{-7} M$. 现在, 我们可以把上面的数值代入 K_a 和 K_i 表达式中.

$$K_a = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{55.6} = \frac{10^{-14}}{55.6} \quad K_i = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{(55.6)^2} = \frac{10^{-14}}{3.09 \times 10^3}$$

$$K_a = 1.8 \times 10^{-16} \quad K_i = 3.24 \times 10^{-18}$$

为多数生化问题所考虑的稀溶液中, 水的摩尔浓度基本为一常数. 所以, 我们可以把这两个常数结合起来(K_a 和 $[H_2O]$ 或 K_i 和 $[H_2O]^2$) 定义一个新的水的解离(或电离)常数 K_w .

$$K_w = K_a \times [H_2O] \quad K_w = K_i \times [H_2O]^2$$

$$K_w = (1.8 \times 10^{-16})(55.6) \quad K_w = (3.24 \times 10^{-18})(55.6)^2$$

$$K_w = 1 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-] \quad K_w = 1 \times 10^{-14} = [H_3O^+][OH^-] \quad (20)$$

pH 和 pOH

pH 是表示溶液中氢离子活度的简写. 根据定义, pH 是氢离子活度的负对数. 同样, pOH 是氢氧离子活度的负对数.

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log a_{H^+} \\ &= \log \frac{1}{a_{H^+}} \\ &= -\log \gamma_{H^+} [H^+] \\ &= \log \frac{1}{\gamma_{H^+} [H^+]} \end{aligned} \quad \begin{aligned} \text{pOH} &= -\log a_{OH^-} \\ &= \log \frac{1}{a_{OH^-}} \\ &= -\log \gamma_{OH^-} [OH^-] \\ &= \log \frac{1}{\gamma_{OH^-} [OH^-]} \end{aligned}$$

在酸和碱的稀溶液中和在纯水中, H^+ 和 OH^- 的活度可以认为与它们的浓度相同.

$$\text{pH} = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]} \quad \text{pOH} = -\log [OH^-] = \log \frac{1}{[OH^-]} \quad (21)$$

在一切水溶液中, 水的电离平衡必然得到满足, 即, $[H^+][OH^-] = K_w = 10^{-14}$. 因此, 若已知 $[H^+]$, 我们可以很容易算出 $[OH^-]$. 而且, 我们可以导出 pH 和 pOH 之间的下列关系:

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

取对数,

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

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

$$-\log [H^+] = \text{pH} \quad -\log [OH^-] = \text{pOH} \quad -\log K_w = \text{p}K_w$$

$$\therefore \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

$$K_w = 10^{-14} \quad \text{p}K_w = -\log 10^{-14} = +14$$

$$\therefore \text{pH} + \text{pOH} = 14 \quad (22)$$

于是, 如果 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 、pH 或 pOH 中任一数为已知, 其余三个数值则可很容易地计算出来. 当 H^+ 和 OH^- 的浓度大于 $0.1 M$ 时, 必须考虑活度系数.

例题 1-9

0.001 M HCl 溶液的下列数值是多少? (a) H^+ 离子浓度, (b) pH, (c) OH^- 离子浓度, 和 (d) pOH.

解:

(a) HCl 是无机“强”酸, 即它在稀溶液中基本上 100% 电离. 所以, 当把 0.001 摩尔 HCl 加