

# 生理化學

(大學適用教科書)

萬 昕 著

第一版

一九五二年八月出版

# 主理人

王國維

卷之三

王國維

# 生理化學

(大學適用教科書)

萬昕著

第一版

一九五二年八月出版

# 生 理 化 學

<u>章 次</u>	<u>目 錄</u>	<u>頁 數</u>
1.	總論	1—20
2.	醣之化學	21—36
3.	脂肪之化學	37—50
4.	蛋白質之化學	51—72
5.	酶	73—82
6.	消化與吸收	83—94
7.	水之新陳代謝	95—98
8.	生理氧化	99—144
9.	醣之代謝	115—128
10.	脂肪之代謝	129—140
11.	蛋白質之代謝	141—162
12.	血液	163—204
13.	組織之化學	205—208
14.	排泄——尿	209—218
15.	內分泌	219—240
16.	營養	241—300
17.	生物對抗物質	301—309
	參考書籍	310—312
	外文索引	313—326
	中文索引	327—338

# 第一章 總論

I 生理化學概念.....	1
II 原漿成分.....	1
(一) 水.....	1
(二) 無機化合物.....	4
(三) 有機化合物.....	5
III 物質分類.....	6
(一) 晶體物與膠性物.....	6
1. 乳膠與懸膠.....	6
2. 凝膠與溶膠.....	7
IV 有關生理化學幾種理化特性.....	7
(一) 電荷(酸鹼兩性作用, 等電點).....	7
(二) 酸度(真正酸性與 pH, 總酸量或可滴定之酸量).....	9
(三) 緩衝劑.....	14
1. 氧游子指數與鹽酸比例之關係(韓哈二氏公式之應用).....	14
2. 緩衝劑之效率.....	15
(四) 朴朗氏運動.....	15
(五) 丁達耳氏現象.....	16
(六) 擴散作用, 滲透壓力與透析作用.....	16
(七) 表面張力與吸附作用.....	17
(八) 杜蘭氏平衡.....	18
(九) 真正溶液與膠性液之比較.....	19

## I 生理化學概觀

生理化學①係一種科學，用以研究生物之組成及其一切反應；此種反應，在正常時，循規就矩，川流不息，在異常時，可能發生變化，但自生理化學觀點論之，凡此反應只係物理及化學變化耳。

## II 原漿②之成分

何為生物？凡有生命者，即有新陳代謝③（簡稱代謝），此種代謝，包括生理上一切理化之反應及其活動，其個別的或綜合的發展，逐漸演變，而成為生長，保健及生殖等各種現象。

生物一切之生理活動，皆集中於原漿，其成分可分為水，無機物及有機物。

### (一) 水

水係生物體中最重要之物質（第 1—1 表），動物及植物之各種代謝，無論係理化的抑係化學的，皆需水為間質④，方能不斷的發生反應，水又係細胞內氧化作用後，最重要之產物，生理化學上，有一種常見之反應，名為水解⑤而水本身即能發揮此水解作用。

① Physiological chemistry

② Protoplasm

③ Metabolism

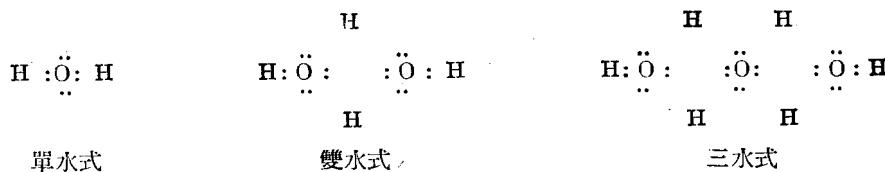
④ Medium

⑤ Hydrolysis

第 1-1 表 成人體內水之分佈

器 官	水佔組織重量之百分比	水在組織中之重量(克)	組織中之水佔全身水量之百分比
肌肉	75	20.02	48.60
骨骼	46	4.46	10.80
血液	82	4.06	9.90
脂肪組織	30	3.51	8.50
皮膚	70	3.50	8.50
肝	74	1.18	2.80
腦	76	1.03	2.50
腸	75	0.90	2.20
肺	78	0.66	1.60
心	79	0.24	0.58
腎	81	0.24	0.58
胃	75	0.11	0.27
脾	77	0.12	0.29
胰	73	0.08	0.19
其他組織		1.07	2.60
全身	63	41.20	100.00

水之成分，並不單純，實係一種分子不同之混合物。血液中之水在體溫時，包括三種不同之分子：即單水式①雙水式②與三水式③。三式多寡之比例約為 29 : 50 : 21。



普通之水及體液中之水，又含有少量之「重水④」，（亦名氧化氘⑤， $\text{D}_2\text{O}$ ）。而此重水又有單水式，雙水式及三水式。因此水之分子，亦形複雜。重水與普通水，不但其分子不同，其性質亦異，此可於第 1-2 表見之。

① Monohydrol

② Dihydrol

③ Trihydrol

④ Heavy Water

⑤ Deuterium oxide

第 1—2 表 普通水與『重水』性質之比較

性質	普通水 (H <sub>2</sub> O)	重水 (D <sub>2</sub> O)
分子量	18.00	20.00
比重 (25°C)	1.0000	1.0056
冰點, °C	1.00°	3.80
沸點, °C	100.00	101.40
最大密度之溫度, °C	4.00	11.60
食鹽之溶度, %	35.90	67.80
表面張力, (在 20°C 時) 達因/厘米	72.70	30.50

一般說來，健康之動物，其體內之水，自出生至老邁，即不斷減少，由此推想，動物自卵受精以趨老死，亦即如此，據墨氏①之報告，人類六週之胚胎，含水 97.5%，初生嬰兒者，約為 70%，青年者則降為 60%。體內之水雖隨年齡降低，但在整個生命過程中，人身體之重量，仍有一半以上是水（第 1—3 表）。

生物體內，水之分佈，並不均勻，每視組織而有差別；例如汗及腦脊髓液，皆含水約 99%，而脂肪性組織，所含之水，每不及 10%。水有分佈於細胞內者有分佈於細胞外者，細胞外水，多為細胞間液，淋巴液及血漿，均屬此類。細胞內水②及細胞外水③之比例，每隨年齡而異；年青者，細胞外水多於細胞內水，年老者反之。細胞內水隨年齡而增加，但細胞外水則隨年齡而降低（第 1—4 表）。

第 1—3 表 新生嬰兒與成人體內各種組織中水分之比較

組織	新生嬰兒 (%)	成人 (%)
腦	89.30	75.00—82.00
血液	85.00	77.00—83.00
腎	85.70	77.00—83.70
肺	82.60	78.00—79.00
肌肉	91.80	73.00—75.00
肝	80.50	68.30—79.80
骨	32.30	22.00—34.00

① McQuarrie ② Intracellular water

③ Extracellular or intercellular water

第 1—4 表

人體內水之分佈與年齡之關係

年 齡	水之分佈 (%)	
	細胞內水 (%)	細胞外水 (%)
24 週胎兒	27.5	58.0
32 週胎兒	29.0	51.0
初生嬰兒	31.0	43.0
成人	41.0	20.0

施氏①等曾報告，謂婦女體內之水，約為體重 45%，而男子者，約為 53%。第 1—5 表係施氏研究之結果，列舉男子體內固體及液體之分佈。

第 1—5 表

男子身體之成分

成 分	佔體重之百分比
體重 (63.3 公斤)	100.00
脂 肪	23.50
固 質	20.60
水：	55.90
細胞外水	15.20
細胞內水	40.70

體內之水，大部分並未與任何物質化合，可稱為游離水②，小部分與體內有機物或無機物化合，結成嗜水性之膠性物，稱為結合水③；游離水，可因膳食之不同，及生理作用之變化而改變；但結合水在每種組織中，其多寡每有定量，在正常情形下，頗少變更。

人體內之細胞內水，係鉀鹽液體與膠性物質；細胞外水，係氯化鈉液體，只含少量之膠性物質；兩種水之間隔以透膜，致使多數金屬離子不能透過。人體內血漿與血球之配合，即係此類組合最明著之例證。

## (二) 無機化合物

人體內所含之無機物，通常稱為灰分或稱無機鹽，約佔體重 1%，其中元素見第 1—6 表。

① Steele

② Free water

③ Combined water

# 第一章 總論

第 1—6 表 人體內各種元素之成分

體重 70 公斤

元 素	佔體重之百分比 (%)	重 量 (克)
氧	65.00	45,500
碳	18.00	12,600
氫	10.00	7,000
氮	3.00	2,100
鈣	1.50	1,050
磷	1.00	700
鉀	0.34	245
硫	0.25	175
鈉	0.15	105
氯	0.15	105
鎂	0.05	35
鐵	0.004	3
錳	0.0003	0.20
銅	0.0002	0.10
碘	0.00004	0.03
鋅	微量	
氟	〃	
矽	〃	

人體內之元素，多混合為無機鹽類，含陽離子者有鈉、鉀、鎂、錳、鈣、鋅、銅、鐵及氮等，含陰離子者，有氟、氯、溴、氧化硫、氧化鋅及氧化碳等；以上各元素又有與有機物化合者，但除少量氣體外，體內大部分之元素，多為有機物質。

## (三) 有機化合物

人體內不同之組織，所含之有機物，不但其性質不同，其成分亦異，為方便起見，通常將之分為醣、脂肪、蛋白質與氨基酸、酶、激素與維生素等；此類有機物，當於下列各章中，詳加討論。

生物體內一切化學變化，無時或息，設若停止，即致死亡。節制生物體內化學變化之原理，與體外者，大致相同，但有若干變化，在普通化學上，有不常見者，或不加研究者，但在生物界，不但常見，而其作用，又非常重要者，茲特別提出如下：1.電荷，2.酸度，3.緩衝劑①，4.朴朗氏運動②，5.丁達耳現象③，6.擴散作用④，7.滲透壓力⑤，8.透析⑥，9.表面張力⑦，10.吸附作用⑧，11.杜蘭氏平衡⑨。

① Buffer solution

② Brownian movement

③ Tyndall's effect

④ Diffusion

⑤ Osmotic pressure

⑥ Dialysis

⑦ Surface tension

⑧ Adsorption

⑨ Donnan's equilibrium

### 3. 物質分類

#### (一) 晶體物與膠性物

生命所呈現之理化反應，是一種水溶液與膠性液二者間變化之關係，此類關係，即能確定各組織之組成及其功能，郭氏<sup>①</sup>稱：真正溶液為晶體，膠性物為膠體或膠體系統。晶體與膠體之區別，不在其化學特性，而在其溶質分子之大小；設溶質之分子小，例如糖、尿素，或鹽，即能作成晶體或真正溶液，真正溶液之溶質及溶劑，其分子之大小，差別極微，故能組成極微而均勻之化合物，飽和時，其成分之改變限度極小，此種化合物有一特性，即其構成之分子，不能用機械方法或過濾法，將之分離。真正溶液，係單相的，其每一分子，均呈現共同物理現象，故名單相溶液<sup>②</sup>，若溶質之粒子比溶劑之粒子大，即造成複雜混合物，果此混合物或系統，經久不能分離，即稱為膠性溶液<sup>③</sup>，膠性溶液與真正溶液有一相同之點，亦係一均勻混合物，但不同者，其溶質常呈『表面』特性<sup>④</sup>，並可用特別方法如超級離心器<sup>⑤</sup>，或極微過濾法<sup>⑥</sup>將之分開，因此膠性溶液又稱為多相溶液<sup>⑦</sup>，為加強溶質與溶劑之區別，膠性溶液中之溶質，稱為分散相或內相<sup>⑧</sup>；溶劑稱為連續相或外相<sup>⑨</sup>，但二相在特殊情形下，可互相交換，『油在水中<sup>⑩</sup>』與『水在油中<sup>⑪</sup>』即一例也。

在真正溶液中，溶質分子之直徑，常小於一百萬分之一毫米或1微毫米<sup>⑫</sup>，膠性溶液者，可由1到200微毫米，若大於200微毫米，則名為懸膠，放置過久，內相與外相即行分開。

**1. 乳膠<sup>⑬</sup>與懸膠<sup>⑭</sup>** 膠體因其吸水性質，大體可分為二類：(a)嗜水膠體<sup>⑮</sup>與(b)拒水膠體<sup>⑯</sup>，前者吸水力強，後者吸水力弱，嗜水膠體如澱粉，蛋清白蛋白，血蛋白，肥皂及白明膠等，在生理作用上非常重要。拒水膠體，多係金屬製成之金膠體；銀膠體、鎳膠體及白金膠體即其例也。嗜水膠體若兩相均為液體，則名為乳膠，牛乳係屬此類。拒水膠體，若有一相為固體，則名為懸膠，金屬膠體，係屬此類。

懸膠之表面張力及粘度<sup>⑰</sup>，類似其溶劑者，其粒子常帶電荷，若加鹽類，中和其電荷，即行沉澱，懸膠之穩定性，每因電荷而異；同性電荷使之互相抗拒，不至凝集沉澱，故比較穩固，反之，異性電荷使之中和，因而沉澱，一經沉澱，往往不能恢復其原有狀態。

乳膠比較穩定，亦不易為鹽類所沉澱，即經沉澱，亦容易使之恢復原狀。乳膠之表面張力，比其溶劑者較低，其粘度則較高。乳膠亦帶電荷，但對其穩定性無關重要，且同一分子同時可帶陰陽兩電荷，酸度改變時，其電荷亦常因之改變。

生物細胞中之膠體，多為乳膠，其最要特性，即嗜水力特強。乳膠遇脫水作用<sup>⑲</sup>，或除去電荷即能變為懸膠，此種作用係一可逆反應，因原來物質有嗜水力，故能再變為乳膠；然而其分子如何復得其

① Graham

② Monophase solution

③ Colloid

④ Surface properties

⑤ Ultracentrifuge

⑥ Ultrafiltration

⑦ Polyphase solution

⑧ Disperse or internal phase

⑨ Continuous or external phase

⑩ Oil in water

⑪ Water in oil

⑫ Micro-mu

⑬ Emulsoid

⑭ Suspensoid

⑮ Lyophilic or hydrophilic colloid

⑯ Lyophobic or hydrophobic colloid

⑰ Viscosity

⑲ Dehydration

電荷，再度溶解之理，則不甚了解。例如蛋白質固可電解，但澱粉類之物質則不能電解而獲得電荷也。

2. 凝膠①與溶膠② 嗜水與拒水膠體，均可作成液體之溶膠，許多嗜水膠體，亦可作成類似固體之凝膠，白明膠③即一例也。白明膠之濃度稀時，為溶膠，但濃度高時，經相當時間，即變成凝膠或膠凍。凝膠加熱，變成溶膠，溶膠遇冷，又變成凝膠；故凝膠與乳膠，常可互相交變。但亦有例外者，討論蛋白質變性④及凝固⑤作用時，當詳加解釋。

真正溶液，膠體溶液及懸膠體，基本上之區別，是其溶質分子之大小及其分散之情形不同。敖氏⑥認為膠體是物質之一種形態，並非一類之物質也。膠體之溶質具有較大之體積，故能呈現某種特點及性質，因而在生物原漿之結構上，形成重要，何以如此，因原漿實係一種複雜之結合物，包括多種之晶體與膠體也。

目前吾人之學識，尚無法說明原漿之複雜性質及其構造，若能就許多類似生物系統之膠性系統，加以研究，則對於原漿之解釋，及生命之探討，必大有裨益。

#### 4. 有關生理化學幾種理化特性

##### (一) 電荷

在水溶液中，能電解之物質，經游離作用⑦，而產生等數之陰陽游子；但不能電解之物質（如蔗糖等）既不能電解，故不帶任何電荷。膠體係能帶電荷之物質，有帶陽電荷者，有帶陰電荷者，如測定膠體究竟何種電荷，可將電流通過此膠體溶液，屬陽電荷者，趨向陰極，反之，屬陰電荷者，則趨向陽極，恰似普通之游子，此種作用，稱電泳法⑧。膠體所帶電荷之來源，尚不能詳悉，可能之解釋，係膠體分子或膠體叢集物⑨，經普通電解作用後，而產生電荷也，如蛋白質及某種顏料等皆是也。但亦有因游子之吸附而帶有電荷者，如金膠體，銀膠體等是也。電荷中和作用，常使膠體凝固或沉澱，但對乳膠之影響比較小；若在一膠體液中，另加不同電荷之電解物，即產生中和作用。就沉澱言，三價元素比二價元素效力大，二價元素較一價元素效力大，所以  $\text{Al}^{+++} > \text{Ca}^{++} > \text{K}^+$ 。但同價之元素，其效力亦有不同，例如  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ 。

電解物與膠體混合，固能產生電性中和作用，但兩種懸膠若帶不同之電荷，互相混合後，亦能產生此中和作用。

許多物質電解時，可產生酸性亦可產生鹼性，此等物質，名為兩性電解物⑩。在酸液中，此物質似鹼性，分解出  $\text{OH}^-$  級子，在鹼液中，此物質似酸性，分解出  $\text{H}_3\text{O}^+$  游子，若此酸鹼兩性之電解相同，其電荷亦相等，則分子所帶之電荷，呈中和現象，此點名等電點⑪，有等物質在等電點，分出  $\text{H}_3\text{O}^+$  與  $\text{OH}^-$  游子，有等物質，經過內在之安排，帶有同數之陰陽兩電荷，故在反應上，類似中性游子。若游子在等電點時，帶有陰陽二電荷，呈內在之中和現象，即稱為雙性游子⑫。

第 1—7 表列舉許多化合物之等電點

① Gel	② Sol	③ Gelatin	④ Denaturation
⑤ Coagulation	⑥ Ostwald	⑦ Ionization	⑧ Electrophoresis
⑨ Aggregate	⑩ Amphoteric substance		⑪ Isoelectric point
⑫ Zwitterion			

第 1-7 表 各種生物物質之等電點

名 稱	pH	名 稱	pH
<u>1. 氨基酸</u>			
丙氨酸 (Alanine)	6.0	白氨酸 (Leucine)	6.0
乙位丙氨酸 ( $\beta$ -Alanine)	6.9	溶氨酸 (Lysine)	9.7
精氨酸 (Arginine)	10.8	甲硫氨酸 (Methionine)	5.7
半胱氨酸 (Cysteine)	5.1	正白氮基酸 (Norleucine)	6.1
胱氨酸 (Cystine)	5.0	鳥氮基酸 (Ornithine)	9.7
3,5雙碘酪氨酸 (3,5-Diiodotyrosine)	4.3	噠啉 (Proline)	6.3
膠氨基硫 (Glutathione)	2.8	絲氨酸 (Serine)	6.0
甘氮基酸 (Glycine)	6.1	羥酪氨基酸 (Threonine)	5.6
組氨酸 (Histidine)	7.6	色氨基酸 (Tryptophane)	5.9
乙位羥膠氨基酸 ( $\beta$ -Hydroxyglutamie acid)	3.3	纈氮基酸 (Valine)	6.0
羥噠啉 (Hydroxyproline)	5.8	酪氨基酸 (Tyrosine)	5.7
		苯丙氮基酸 (Phenylalanine)	5.5
<u>2. 純蛋白</u>			
麻仁蛋白 (Edestin)	5.7	乳白蛋白 (Lactalbumin)	4.70
彈性蛋白 (Elastin)	6.9	定氧血色蛋白 (Methemoglobin)	7.90
優球蛋白，血清 (Euglobulin, serum)	5.7	卵白蛋白 (Egg albumin)	4.85
纖維蛋白 (Fibrin)	6.6	氧血色蛋白 (Oxyhemoglobin)	6.65
纖維蛋白元 (Fibrinogen)	5.4	甲式球蛋白(血清) (Serum globulin- $\alpha$ )	5.05
麥膠蛋白 (Gliadin)	6.5	乙式球蛋白(血清) (Serum globulin- $\beta$ )	5.10
血球蛋白，人 (Globin, human)	7.5	丙式球蛋白(血清) (Serum globulin- $\gamma$ )	6.00
血藍蛋白 (Hemocyanins)	4.7-6.3	絲纖維蛋白 (Silk fibrin)	2.0-2.40
血色蛋白 (Hemoglobin)	6.8	玉蜀黍蛋白 (Zein)	6.70
<u>3. 激 素</u>			
促腎上腺素 (Corticotropin)	4.7	黃體生成素，猪 (Luteinizing hormones, pig)	7.45
濾泡刺激素 (Follicle stimulating hormone)	4.8		
促性激素，胎，小便中 (Gonadotropin, Pregnancy urine)	3.3	催生素 (Pitocin)	8.50
		加血壓素 (Pitressin)	10.80
生長激素 (Growth hormone)	6.85	腦垂體後葉素(製品) (Pituitrin)	4.80
胰島素 (Insulin)	5.35	激乳素 (Prolactin)	5.70
		腸激素 (Secretin)	7.50

名稱	pH	名稱	pH
<b>4. 維生素</b>			
生素 (Biotin)	3.25	硫胺 (Thiamine)	9.50
<b>5. 酶</b>			
精氨酸酶 (Argininase)	6.60	胃蛋白酶元 (Pepsinogen)	3.80
碳酸酐酶 (Carbonic anhydrase)	5.3	凝乳酶 (Rennin)	4.60
觸酶 (Catalase)	5.4	正核酸酶 (Ribonuclease)	8.00
輔酶 I (Coenzyme I)	3.1	胰蛋白酶 (Trypsin)	7.50
番瓜蛋白酶 (Papain)	9.0	尿素酶 (Urease)	5.00
胃蛋白酶 (Pepsin)	2.8	黃酶 (Yellow enzyme)	5.20
<b>6. 非晶體蛋白質</b>			
酪蛋白 (Casein)	4.6	肌蛋白元 (Myogen)	6.70
膠元 (Collagen)	7.7	肌蛋白 (Myosin)	5.50
白明膠 (Gelatin)	4.8	魚精蛋白 (Protamines)	9.7-12.20
豆球蛋白 (Glycinine)	5.0	鮭精蛋白 (Salmin)	12.00
<b>7. 細菌過濾素等</b>			
白喉抗毒素 (Diphtheria antitoxin)	7.0	配尼西林B (Penicillin B)	4.40
白喉毒素 (Diphtheria toxin)	4.1	煙草斑葉過濾素 (Tobacco mosaic virus)	3.20
流行性感冒過濾素PR8 (Influenza virus PR8)	5.3	結核菌素，牛 (Tuberculin, bovine)	4.30

蛋白質係酸鹼兩性電解物，加酸或加鹼，均能使其電荷改變。在等電點時，蛋白質與酸鹼之結合能力，以及其他各種物理性質之變化，均達最低限度；例如粘度，吸水膨脹力，滲透壓力，甚至最關重要之乳膠穩定性，無不受其影響。在等電點時，蛋白質之凝固性及沉澱力最大，反言之，即其溶解力最小也，此作用甚關重要，因研究蛋白質時，可以利用此點，測定或提分蛋白質也。

## (二) 酸度

按質量定律之解釋，一可逆反應，在溫度一定時，稀液反應達到平衡時，其反應之速度與反應物質濃度之乘積成正比，若將稀液之濃度每一公升之克分子數用括符式代表之，則可列式如下：



$$k_1 [A] \times [B] = k_2 [C] \times [D]$$

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{[A] \times [B]}{[C] \times [D]} = K \quad (K \text{ 係平衡常數①})$$

組織或組織液之反應，非酸性即鹼性，對酸鹼性之反應，非常敏感，雖最小之改變，在生理上，

①Equilibrium Constant

往往發生重大之變化，故每一生物之生理變化，實際上，係酸鹼性之變化，而產生另一平衡耳。純水之游離，可按照質量定律，得下式：

$$\text{HOH} + \text{HOH} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$$

$$K_1 \times [\text{HOH}]^2 = K_2 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-]}{[\text{HOH}]^2} = \frac{K_1}{K_2}$$

$K_1$  與  $K_2$  係二遊離常數，

純水之電解度雖小，但實際上，確有同數之  $\text{H}_3\text{O}^+$  游子及  $\text{OH}^-$  游子存在，因純水通過電流時，即有極小而可測定之導電性，在上列公式中，未電解之水極多，而電解之  $\text{H}_3\text{O}^+$  與  $\text{OH}^-$  游子又極少，二者比較，水量幾同定數，所以上列公式，可寫作：

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]^2 \times \frac{K_1}{K_2} = K_w (\text{水之游離常數})$$

根據實驗之結果，在  $25^\circ\text{C}$  時，水之電解度甚小，故常數亦小：

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = K_w = 1/10^{14} = 1 \times 10^{-14}$$

但純水電解時， $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = [\text{OH}^-]^2 = 1 \times 10^{-14}$$

$$\therefore [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7}$$

此表示每公升之純水，在  $25^\circ\text{C}$  時，含有  $1 \times 10^{-7}$  克分子量游子之  $\text{H}_3\text{O}^+$ （即  $19 \times 10^{-7}$  克之  $\text{H}_3\text{O}^+$ ）。舊時認為水分子游離後，生成  $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  游子，故上述數值稱為『氫游子濃度』。據近年所得之知識，知所生之游子實為  $\text{H}_3\text{O}^+$  而非單純之  $\text{H}^+$ 。今習慣上雖仍沿用『氫游子濃度』之名稱，但其意義乃指  $\text{H}_3\text{O}^+$  而言。氫游子濃度之數值甚小，書寫及計算，均感不便，沙氏①主張，將  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  濃度，以 10 為底之對數之負值作為單位，名為氫游子指數（pH）：

$$\text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

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

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

純水在 pH 7 時， $[\text{H}_3\text{O}^+]$  游子等於  $[\text{OH}^-]$  游子，故呈中性；大於 7 時， $[\text{OH}^-]$  游子多於  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  游子，呈鹼性，小於 7 時， $[\text{H}_3\text{O}^+]$  游子多於  $[\text{OH}^-]$  游子，則呈酸性，用 pH 方便處，是指數可以表示酸性，亦可以表示鹼性，惟須注意者，即指數降低，酸性增加； pH 之數字加 1 時，氫游子之濃度，即減十倍，pH 之數字減 1 時，氫游子之濃度，即加十倍也，第 1—8 表說明氫游子濃度，pH，pOH 等之相互關係。第 1—9 表詳列各酸鹼物氫游子之濃度。

① Sorenson

第 1-8 表 氢游子與 pH 及 pOH 之關係

氫游子之濃度(克分子/公升①)	pH	pOH	性質
1	0	14	酸 性
0.1	1	13	
0.01	2	12	
0.001	3	11	
0.0001	4	10	
0.00001	5	9	
0.000001	6	8	
0.0000001	7	7	中 和
0.0 <sub>7</sub> 1	8	6	鹼 性
0.0 <sub>8</sub> 1	9	5	
0.0 <sub>9</sub> 1	10	4	
0.0 <sub>10</sub> 1	11	3	
0.0 <sub>11</sub> 1	12	2	
0.0 <sub>12</sub> 1	13	1	
0.0 <sub>13</sub> 1	14	0	

氫游子濃度或真正酸度②，必需與總酸量③或可滴定之酸量④，分別清楚；前者關係酸之性質及其份量，後者只關係酸之份量，所謂 pH 之值，係測定氫游子之多寡，而總酸量，係測定酸之分子有多少，並不同其游離與否。所以同當量及同體積之鹽酸與醋酸，有同等之中和力，但鹽酸係強酸，而醋酸係弱酸也。在生物體內，總酸量當然緊要，但真正酸度猶關重要也。

第 1-9 表 各種酸鹼之 pH 值

十分之一克當量(0.1N)之酸鹼			
酸	pH	鹼	pH
鹽酸	1.0	碳酸氫鈉	8.4
硫酸	1.2	硼砂	9.2
磷酸	1.5	氨	11.1
亞硫酸	1.5	碳酸鈉	11.6
醋酸	2.9	磷酸三鈉	12.0
明礬	3.2	偏矽酸鈉	12.0
礦酸	3.8	石灰(飽和)	12.3
硼酸	5.2	氫氧化鈉	13.0

①Mole per liter ②True acidity ③Total acidity ④Titratable acidity

氯離子之測定，有用電測法，有用指示劑比色法，其結果每以氯游離子濃度或 pH 代表之，第 1—10 表列舉各種指示劑之 pH。總酸量之測定，每用一標準鹼液，滴定一定量之酸液，若知其全中和時，所需要之鹼量，則可算出其酸量。

第 1—10 表 各種指示劑 pH 之限度

指 示 劑	pH 限度	酸色	鹼色	滴定終點之 pH
酸性甲酚紅 (Acid cresol red)	0.2—1.8	紅	黃	—
麝香草酚藍——酸性範圍 (Thymol blue — acid range)	1.2—2.8	紅	黃	2.6
金蓮花精 OO (Tropeolin OO)	1.3—3.2	紅	黃	2.8
甲基黃 (Methyl yellow)	2.9—4.0	紅	黃	4.0
溴酚藍 (Bromphenol blue)	3.0—4.6	紅	紫	4.0
剛果紅 (Congo red)	3.0—5.0	藍	紅	—
甲基橙 (Methyl orange)	3.1—4.4	橘紅	黃	4.0
茜素鈉硫酸鹽 (Sodium alizarin sulphonate)	3.7—5.2	黃	藍	4.3
溴酚綠 (Bromoresol green)	3.8—5.6	黃	藍	4.4
甲基紅 (Methyl red)	4.2—6.3	紅	黃	5.0
石蕊 (Litmus)	4.5—8.3	紅	藍	—
氯酚紅 (Chlorophenol red)	4.8—64	黃	紅	5.7
茜素紅 (Alizarin red)	5.0—6.8	黃	紅	—
溴酚紫 (Bromoresol purple)	5.0—7.0	黃	紫	6.0
溴麝香草酚藍 (Bromthymol blue)	6.0—7.0	黃	藍	6.8
酚紅 (Phenol red)	6.6—8.2	黃	紅	7.5
中性紅 (Neutral red)	6.8—8.0	紅	黃	7.0
樹脂質酸 (Rosolic acid)	6.9—8.0	褐	紅	7.4
甲酚紅 (Cresol red)	7.2—8.8	黃	紅	—
甲酚紫 (Cresol purple)	7.4—9.0	黃	紫	8.0

指 示 劑	pH 限度	酸色	鹼色	滴定終點之 pH
麝香草酚藍—鹼性範圍 (Thymolblue- alkaline range)	8.2—9.8	黃	藍	8.8
酚酞 (Phenolphthalein)	8.3—10.0	無色	紅	9.0
茜素黃 (Alizarin yellow)	10.0—12.0	無色	黃	10.7
金蓮花精 O (Tropeolin O)	11.1—12.7	黃	橘紅	—
酞藍 (Acyl blue)	12.0—13.6	紅	藍	—

金屬游子濃度，可用電極測定；設有金屬一片，浸入水中時，即發生微量之溶解，溶解之金屬帶陽電，金屬片即帶陰電，但陰電又吸引陽電，故當水中之金屬游子累積漸多時，可阻止金屬之繼續溶解，此兩反應不久即達平衡；雖溶解之金屬不多，但溶液與金屬之間，已產生小量之電位，反應平衡時，金屬溶解的電解壓 (P) 等於溶液之滲透壓 (p)。樂氏①依據熱力學②，謂金屬與其鹽基溶液之電位差，可用下列公式計算之：

$$E = \frac{RT}{nF} \log e \frac{P}{p}$$

E=電位差，R=氣體定數=8.316 焦耳③/度，T=絕對溫度，n=金屬之原子價，F=1 法拉第④=96,500 庫侖⑤。

公式中之 RT/F 在某一溫度時係一定數，故電位差 E 之大小，以及其符號之正負，均依 P 與 p 而決定，P 隨金屬之性質而定，與溶液之濃度無關，而 p 則關係溶液中金屬游子之濃度也。

設用同一金屬之電極二枚，浸入兩種不同濃度之溶液，其中含有與電極金屬相同之離子，則兩電極均產生電位，設將二電極連接，即有電動勢發生，此電極電位即等於二電極電位 (E<sub>1</sub> 與 E<sub>2</sub>) 之差：

$$\begin{aligned} E = E_1 - E_2 &= \frac{RT}{nF} \log e \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{nF} \log e \frac{P_2}{p_2} \\ &= \frac{RT}{nF} (\log e P_1 - \log e p_1 - \log e P_2 + \log e p_2) \\ &= \frac{RT}{nF} \log e \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{因二電極相同，} P_1 = P_2 \text{也}) \end{aligned}$$

但滲透壓 p<sub>1</sub> 及 p<sub>2</sub> 與離子濃度 (C<sub>1</sub> 與 C<sub>2</sub>) 成正比，所以上式變為：

$$E = \frac{RT}{nF} \log e \frac{C_2}{C_1}$$

上列測定方法，稱為濃差電池法⑥，若電池中一溶液游子之濃度已知悉，接連至一未知溶液，則兩電池間即產生電動勢⑦，可利用此公式計算未知液中金屬游子之濃度。

① Nernst

② Thermodynamics

③ Joules

④ Faraday

⑤ Coulombs

⑥ Concentration cells

⑦ Electromotive force