

目 录

第一章 生物大分子在水中的结构与功能	(1)
§ 1 分子间力	(1)
一、静电作用	(1)
二、范德华相互作用	(2)
三、氢键	(5)
§ 2 水溶液中分子相互作用	(6)
一、水的结构和性质	(6)
二、水溶液中分子的相互作用	(8)
§ 3 水溶液中蛋白质的结构与功能	(13)
一、蛋白质分子的结构等级和层次	(13)
二、稳定蛋白质构象的作用力	(13)
三、水溶液中蛋白质的结构与功能	(17)
四、蛋白质分子的变性	(21)
第二章 溶液中大分子的形态及热力学	(23)
§ 1 溶液中大分子链的柔性	(23)
一、分子的内旋转和链的柔性	(23)
二、影响大分子链柔性的因素	(24)
三、链段	(25)
§ 2 溶液中大分子的平均大小	(25)
一、平均末端距 $\overline{h_{av}}$	(25)
二、回转半径 R	(27)
三、线团密度及等效球体	(28)
§ 3 大分子溶液热力学	(29)
一、混合焓	(29)
二、混合热	(31)
三、混合自由能和化学位	(32)
§ 4 渗透压	(33)
一、大分子溶液渗透压	(33)
二、大分子电解质溶液的渗透压	(36)
第三章 溶液中大分子的动力性质	(38)
§ 1 扩散定律	(38)
一、Fick 第一定律	(38)
二、Fick 第二定律	(40)
§ 2 扩散系数的测定及影响因素	(40)

一、扩散系数的测定	(40)
二、影响扩散系数的因素	(42)
§ 3 布朗运动	(44)
§ 4 离心场中大分子的沉降	(45)
一、沉降速度	(46)
二、沉降系数	(46)
三、沉降平衡	(47)
第四章 大分子溶液的粘度	(50)
§ 1 粘度	(50)
§ 2 大分子溶液的粘度	(50)
§ 3 影响粘度的因素	(52)
一、不对称形态与溶剂化	(52)
二、电粘效应	(54)
§ 4 粘度的测定	(54)
第五章 溶液中大分子的光学性质	(58)
§ 1 Tyndall现象	(58)
§ 2 小质点的光散射	(59)
一、Rayleigh理论	(59)
二、涨落理论	(61)
§ 3 大质点的光散射	(65)
一、内干涉	(65)
二、散射函数	(65)
§ 4 光散射的测量及数据处理	(66)
一、光散射的测量	(66)
二、数据处理	(67)
第六章 溶液中大分子的电学性质	(70)
§ 1 电泳	(70)
§ 2 电泳技术	(71)
§ 3 在电场中分子的定向	(73)
一、介电常数	(73)
二、分子的极性	(74)
三、分子的极化	(74)
四、影响介电常数的因素	(76)
五、摩尔折射率	(76)
§ 4 分子偶极矩的测定	(77)
一、摩尔极化率与温度关系	(77)
二、比较摩尔极化率和摩尔折射率	(77)
第七章 液晶与生物结构	(80)
§ 1 液晶的分类	(80)

一、热致液晶.....	(81)
二、溶致液晶.....	(81)
三、高分子液晶.....	(85)
§ 2 液晶的特性.....	(86)
一、溶致液晶的相图.....	(86)
二、导电的各向异性.....	(88)
三、光学性质.....	(88)
§ 3 生物体的液晶结构和功能.....	(90)
一、生物体的液晶.....	(90)
二、液晶与生物功能.....	(91)
§ 4 脂质体——仿生物细胞的药物载体.....	(95)
一、脂质体载药.....	(95)
二、载药脂质体的稳定性.....	(95)
三、载药脂质体的靶向性.....	(98)
第八章 酶反应动力学的研究.....	(100)
§ 1 引言.....	(100)
§ 2 酶的特性.....	(100)
§ 3 酶的分类.....	(101)
一、氧化还原酶.....	(101)
二、转移酶.....	(101)
三、水解酶.....	(101)
四、裂解酶.....	(101)
五、异构酶.....	(101)
六、合成酶.....	(101)
§ 4 酶动力学的基本方程式.....	(101)
一、稳态动力学.....	(101)
二、实验基础.....	(102)
§ 5 酶反应机理的理论分析.....	(108)
一、简单双分子反应.....	(108)
二、简单的 $M-M$ 机理.....	(109)
§ 6 $M-M$ 方程的图解与表示.....	(111)
一、 $L-B$ 作图法.....	(111)
二、Eadie-Hofstee和Hanes图.....	(111)
三、Eisenthal和Cornish-Bowden图.....	(112)
四、可逆反应的Haldane关系式.....	(113)
五、King和Altman程序.....	(114)
第九章 前稳态动力学的研究及快速反应的测定方法.....	(118)
§ 1 前稳态动力学.....	(118)
§ 2 快速反应的研究方法.....	(120)

一、连续流动法	(121)
二、弛豫法	(123)
三、闪光法	(130)
四、核磁共振	(132)
第十章 影响酶催化反应速率的各种因素	(134)
§ 1 酶的抑制作用	(134)
§ 2 可逆抑制作用	(135)
一、竞争抑制作用	(135)
二、非竞争抑制作用	(139)
三、反竞争抑制作用	(142)
四、混合型抑制作用	(144)
五、部分抑制作用	(147)
六、底物抑制作用	(149)
七、别构抑制作用	(151)
§ 3 不可逆抑制作用	(153)
§ 4 酶的激活作用	(154)
一、金属离子对酶的激活作用	(154)
二、有机化合物对酶的激活作用	(156)
§ 5 化学振荡与生物钟	(157)
§ 6 温度对酶催化反应速率的影响	(160)
§ 7 pH对酶催化反应速率的影响	(161)
第十一章 多底物酶催化反应的动力学	(170)
§ 1 引言	(170)
§ 2 双底物反应的类型	(170)
一、乒乓机理	(171)
二、随机顺序机理	(171)
三、强迫顺序机理	(171)
§ 3 稳态动力学方程	(172)

一、蛋白折叠的动力学研究	(184)
二、信息基团	(187)
三、复原过程的双项动力学研究	(188)
四、NMR 的研究	(189)
§ 2 核酸相互作用的动力学	(191)
一、单个碱基堆积的相互作用	(191)
二、单个碱基配对的相互作用	(193)
三、寡聚核苷酸二聚体的形成	(194)
四、寡核苷酸碱基配对动力学的分析	(195)

第一章 生物大分子在水中的结构与功能

§1 分子间力

一切生物大分子和超分子结构都是在水介质中发挥其功能,若用物理化学的术语来描述生物活性,则生物大分子和水环境的相互作用是决定因素,换句话说,讨论生物大分子的结构与功能必须包括周围水介质与大分子的相互作用。分子间相互作用包括离子间力、氢键、范德华力及疏水作用力等。目前,我们对分子间相互作用的认识远非完全,只是对一些简单模型才能得出定量结果,因此,分子间相互作用还只是一定性或半定量的水平,但即使这样一个基础,大分子间相互作用的研究具有重要理论和实际意义。

一、静电作用

两个相距为 r 的质点,它们之间的相互作用力 F 与相互作用势能 u 的关系为:

$$F = - \frac{du}{dr} \quad (1.1)$$

若人为地确定 $r = \infty$ 处静电势能为零,则势能的数值等于两质点自 r 分离至 ∞ 处所作的功

$$u = \int_r^{\infty} F dr \quad (1.2)$$

对于离子、极性分子等带电粒子,它们的分子间力主要是静电作用力,可以用库仑定律加以描述。

1. 离子——离子相互作用能:

依库仑定律,两个分别带有电荷为 q_1 和 q_2 的点电荷,在真空中的静电作用力,可用下列公式表示

$$F = \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (1.3)$$

若将带有电荷为 q_1 和 q_2 的两个离子近似地看作点电荷,则在真空中的静电作用势能可表示为

$$u = \int_r^{\infty} \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} dr = - \frac{q_1 \cdot q_2}{r} \quad (1.4)$$

如果处于介电常数为 ϵ 的介质中,上式为

$$u = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon r} \quad (1.5)$$

由式(3)可见,离子间静电力与距离平方成反比,它是一种长程力,盐类晶体中离子就是靠这种作用力牢固地结合在一起,但在水中,由于水的介电常数很大,静电力大为减弱,在水中使离子易于分散形成溶液。

2. 离子——偶极分子间相互作用:

当分子中正电中心与负电中心不重合时,称为极性分子(*polar molecule*),两中心相重合的分子称为非极性分子*non-polar molecule*。分子极性的大小用偶极矩 μ (*dipole moment*)表示,某些分子的偶极矩列在表(1-1)中

表1-1 某些分子的偶极矩(D)

分 子	μ	分 子	μ	分 子	μ
A	0	HBr	0.80	C ₂ H ₅ OH	1.70
H ₂	0	CHCl ₃	1.05	H ₂ O	1.84
N ₂	0	(C ₂ H ₅) ₂ O	1.18	HF	1.91
CO ₂	0	NH ₃	1.47	C ₂ H ₅ F	1.92
CH ₄	0	C ₆ H ₅ NH ₂	1.48	(CH ₃) ₂ CO	2.87
CCl ₄	0	C ₆ H ₅ Cl	1.55	C ₆ H ₅ COCH ₃	3.00
CO	0.10	C ₂ H ₅ SH	1.56	C ₂ H ₅ NO ₂	3.70
C ₂ H ₂	0.35	SO ₂	1.61	CH ₃ CN	3.94
C ₆ H ₅ CH ₃	0.37	CH ₃ I	1.64	CO(NH ₂) ₂	4.60
PH ₃	0.55	CH ₃ COOCH ₃	1.67	KBr	9.07

偶极矩的定向在计算离子与偶极间的相互作用中是应该考虑的,图(1-1)。当离子 q_1 与偶极分子 μ_2 相距为 r ,中心线与极轴的夹角为 θ 时,离子与偶极分子的相互作用能

$$u = - \frac{q_1 \mu_2 \cos \theta}{r^2} \quad (1.6)$$

可见相互作用能不仅决定于距离,还与空间取向有关。

二、范德华相互作用

当分子非常靠近时,产生分子间的吸引力称范德华力,其吸引能与距离六次方成反比,随距离增大很快衰减。范德华相互作用分为三类:

1. 偶极——偶极相互作用

是发生在具有永久偶极的分子之间,偶极之间定向力被热产生的紊乱作用相抵消,使偶极间的相互作用能对温度和距离都是敏感的,一对偶极矩间相互作用势能的平均值为

$$u = - \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3kT r^6} \quad (1.7)$$

式中 μ_1 、 μ_2 分别表示两种不同类分子的永久偶极矩, r 表示偶极矩间距离, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。对于同类分子, $\mu_1 = \mu_2 = \mu$,所以

$$u = - \frac{2\mu^4}{3kT r^6} \quad (1.8)$$

上式指出,当温度升高,偶极子的取向更趋混乱,相互作用能数值减小。

2. 偶极——诱导偶极相互作用

非极性分子的正负电荷中心是重合的，但在外电场作用下，正负电荷中心向相反方向移动，分子被诱导产生偶极，称为诱导作用，如将外电场移去，诱导偶极矩自行消失，诱导偶极矩 μ' 与电场强度 E 成正比

$$\mu' = \alpha E \quad (1.9)$$

α 是比例常数，称作极化率，它是电子云在外电场作用下变形能力的度量，其单位是 cm^3 或 m^3 ，表(1-2)给出一些分子的平均极化率。不饱和键如 $\text{C}=\text{C}$ ， $\text{C}=\text{N}$ ， $-\text{NO}_2$ ，苯基，DNA中的碱基等都是高度可极化基，通常分子中的电子云越大越扩散，其极化率也越大。

表1-2 一些分子的平均极化率 ($\text{cm}^3 \times 10^{-24}$)

分 子	α	分 子	α	分 子	α
H_2	7.9	HCl	26.3	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	63.3
H_2O	15.9	CO_2	26.5	CHCl_3	82.3
Ar	16.3	CH_3OH	32.3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	87.3
N_2	17.6	C_2H_2	33.3	CCl_4	105
CO	19.5	HBr	36.1	cyclo- C_6H_6	109
NH_3	22.6	SO_2	37.2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_3$	123
HF	24.6	Cl_2	46.1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	129
CH_4	26	HI	54.4	$n\text{C}_7\text{H}_{16}$	136

诱导作用可发生在极性分子与非极性分子之间，也发生在极性分子之间，极性分子相互极化，同样能产生诱导作用。分子间诱导相互作用能为

$$u = \frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{r^6} \quad (1.10)$$

式中 α_1 、 α_2 表示分子(1)、(2)的极化率， μ_1 、 μ_2 表示分子(1)、(2)的永久偶极矩。对于同类分子，上式化为

$$u = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \quad (1.11)$$

注意上式与式(9)不同，它与温度无关，这是因为诱导偶极矩在瞬间发生，对分子热运动的影响不敏感。

3. 诱导偶极——诱导偶极相互作用

前述的各种相互作用中至少有一种是带电离子或永久偶极，非极性氮、氢能被凝结，存在于它们之间的吸引力是哪种类型？通常说氮电子云的电荷密度是球形对称，意思指在一段时间内的平均值，但在某一瞬间，由于原子的碰撞，使电子云不同程度的偏离球形对称，由此，瞬间引起的暂时偶极仍能对其相邻原子产生诱导偶极，这样就产生了相互吸引力，称为色散

力。色散力不仅发生在非极性分子之间，也发生在极性分子之间以及极性分子与非极性分子之间，它是普遍存在的。色散力是弱的分子间引力，氮的沸点为4K，说明在液态氮中使原子联系在一起的力量是很弱的，然而对于具有高度极化率的分子，这种相互作用有时甚至大于偶极——偶极，偶极——诱导偶极相互作用。不同分子间的色散相互作用能为

$$u = -\frac{3}{2} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \right) \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \quad (1.12)$$

式中 α_1 、 α_2 分别表示分子(1)、(2)的极化率， I_1 、 I_2 表示它们的电离能， r 表示两个分子间的距离。对同类分子，上式为

$$u = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6} \quad (1.13)$$

对于具有偶极矩 μ 和极化率 α 的同类分子，三种相互吸引能之和为

$$u_{\text{吸引}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}\alpha^2 I \right] \quad (1.14)$$

常简化为

$$U_{\text{吸引}} = -\frac{A}{r^6}$$

表(1-3)和(1-4)分别列出相同分子对与不同分子对的三种相互作用所占的比例。由表可见偶极矩小于1D时，静电作用的贡献可以不计，诱导作用的贡献一般都很小，而色散作用即使对强极性物质如 NH_3 、 H_2O 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 也不可忽略。

表1-3 相同分子对的A值

分 子	偶 极 矩 (D)	A(erg·cm ⁶ ×10 ¹⁰)		
		偶极静电作用	诱导作用	色散作用
CCl_4	0	0	0	1460
cyclo- C_6H_{12}	0	0	0	1560
CO	0.10	0.0018	0.0380	64.3
HI	0.42	0.550	1.92	380
HBr	0.80	7.24	4.62	188
HCl	1.08	24.1	6.14	107
NH_3	1.47	82.6	9.77	70.5
H_2O	1.84	203	10.8	38.1
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2.87	1200	104	486

表1-4 不同分子对的A值

分 子		偶极矩 (D)		A(erg·cm ⁶ ×10 ³⁰)		
(1)	(2)	(1)	(2)	偶极静电作用	诱导作用	色散作用
CCl ₄	cyclo-C ₆ H ₁₂	0	0	0	0	1510
CCl ₄	NH ₃	0	1.47	0	22.7	320
(CH ₃) ₂ CO	cyclo-C ₆ H ₁₂	2.87	0	0	89.5	870
CO	HCl	0.10	1.08	0.206	2.30	82.7
H ₂ O	HCl	1.84	1.08	69.8	10.8	63.7
(CH ₃) ₂ CO	NH ₃	2.87	1.47	315	32.3	185
(CH ₃) ₂ CO	H ₂ O	2.87	1.84	493	34.5	135

原子或分子间的引力势能随 r 减小而愈来愈负,但这种关系并不适合于分子间非常近的情况,图(1-2)画出了一对分子实际势能 U 与分子间距离 r 的关系,由图可见,当分子间距为 ∞ 时,势能为零,当分子相互接近,势能将随 r 减小,降至最低点后,两分子再靠近,势能曲线陡直上升,这说明,当两分子相互接近,以至电子云要重叠时,排斥力显著增强,完整的分子间相互作用应考虑斥力的贡献。排斥力没有像吸引力那样清楚,理论分析提示它对势能的贡献与 r 呈指数函数关系,表示为 $U_{\text{斥力}} = \frac{B}{r^n}$,其中 n 在8-16之间,说明排斥力是一种超短程力。

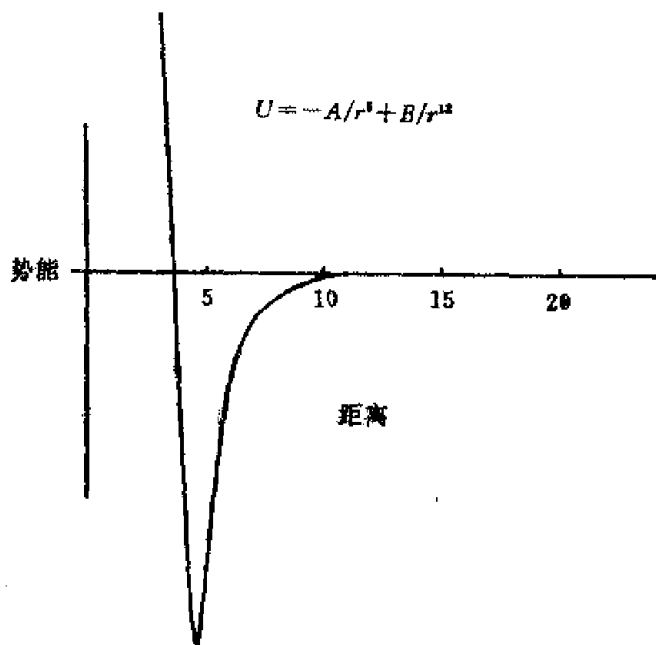


图1-2 势能与分子间距离关系

表(1-5)总结了各种类型的相互作用能及其大致数量级范围。

三、氢键

力表1-5 分子间作用

作用力的类型	与距离的关系	实 例	数量级 (千焦摩 ⁻¹)
共价键 ^a	无简单表示式	H—H	200—800
离子-离子	$\frac{e^2}{\epsilon r}$	Na ⁺ Cl ⁻	40—400
离子-偶极 ^b	$\frac{e\mu}{\epsilon r^2}$	Na ⁺ (H ₂ O) _n	4—40
偶极-偶极	$\frac{2\mu_1\mu_2}{3\epsilon r^3 kT}$	SO ₂ SO ₂	0.4—4
偶极-诱导偶极	$\frac{\alpha\mu^2}{\epsilon r^3}$	HCl C ₆ H ₆	0.4—4
色散力	$-\frac{3}{4} - \frac{I\alpha^2}{r^6}$	He He	4—40
氢 键	无简单表示式	H ₂ O...H ₂ O	4—40

当氢原子与电负性高的原子如氧、氮等共价结合,由于氧、氮的强电负性,使氢处于部分正电荷的状态,缺电子的氢将与另外的氧、氮的自由电子对结合,从而形成氢键,用A—H...B表示这种作用力,这里A和B是电负性高的原子,而虚线表示氢键。

氢键的键能在-20至-30kJ·mol⁻¹,是弱化学键,其强度随电负性增加而增加,随参与

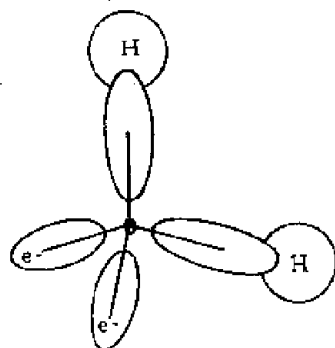


图1-3 水的分子轨道图示

原子体积加大而减弱。氢键可在氢化物、胺、卤化氢、氟化物、氨等存在,尤其是水中氢键起着重要作用。水中氧原子两个2s电子和四个2p电子通过杂化形成sp³杂化轨道,其中两个与氢形成共价键,另外两个各具有一个电子,这四个轨道分别指向正四面体的四个顶点,绕氧原子以约104°键角的空间分布,见图(1-3)

氢键具有两个重要特征:

(1) 具有方向性:形成氢键的原子A—H...B一般都处于非常接近一直线的空间位置上,换句话说,氢供体A—H与氢受体B之间的夹角接近180°,A—H与B的相互作用只有当A—H...B在同一直线上时最强。

(2) 具有饱和性:一般地说,A—H只能和一个B原子相结合,因为H原子非常小,而A、B都相当大,若另一氢受体B'来接近,则B'受到A和B的排斥要比受到H的吸引大,所以A—H很难和两个氢受体结合。

§2 水溶液中分子相互作用

一、水的结构和性质

1. 冰的结构:

对液态水的真实结构仍是物理化学家争论的问题,但对结晶水——冰,已知有九种晶形,其中大部分只在高压下才是稳定的,在1大气压、273K下的冰是最常见的形式,见图(1-4)。如前所述,氢键结合的H₂O具有四面体的排布,其横截面构成六角形,见图(1-5),类似于六

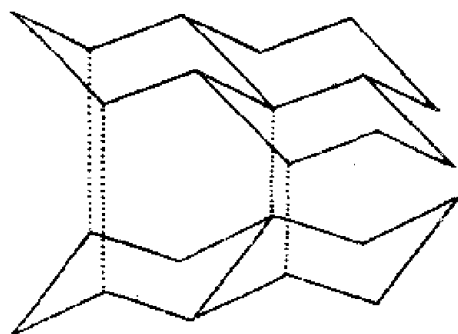


图1-4 在273K和1大气压下冰的结构

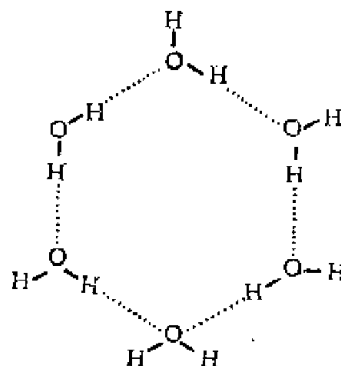


图1-5 氢键结合的水横截面成六角形结构

碳环烃的椅式构型， H_2O 分子六角形排布具有大量的空腔，其中可以填充小分子，例如单个 H_2O 分子，图(1-6)。

2. 水的结构

由于水的重要性，对水的结构提出了许多模型，虽然现有理论尚不能满意地解释所有观察到的水的性质，但已取得了良好的进展。

1933年伯纳尔(Bernal)和福勒(Fowler)提出在冰中发现的氢键也存在于水中，虽然不再有像冰那样有规则的三维网状结构。某些氢键断裂形成自由的单体水分子，这种单体 H_2O 占据冰状晶格中的空穴，这可说明为何水的密度较冰大，当温度上升时更多氢键断裂，同时分子动能增加，每个 H_2O 分子要占较大体积，使密度下降，结果在273.15K时密度最大。1950年波普尔(Pople)指出，当冰融化时实际上氢键很少断裂，只是水中氢键有了弯曲。

1952年波林(Pouling)指出，水的结构与某些烃与水的复合物相似，例 $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，和 $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，其中 CH_4 ， Cl_2 陷入冰状结构的内部空穴，这些复合物称为笼形物，只是在水的模型中， H_2O 分子代替外来分子。

1973年弗兰克(Frank)和温(Wen)提出类似不定簇状模型，他们假定笼形物不断地分裂和重新形成，其平均寿命约为 10^{-10} 秒数量级，见图(1-7)，这里每一个 H_2O 分子能与一至四

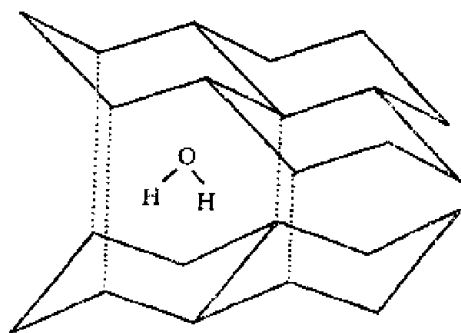


图1-6 小分子可插入到六角形排布的内部空腔中

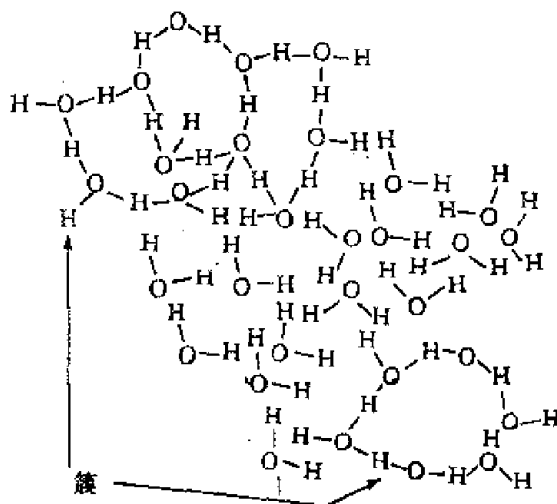


图1-7 液态水的分子模型，由氢键形成的簇

个 H_2O 形成氢键，有的分子甚至不成氢键，氢键的形成方式是协同的，即一个氢键的存在促进另一些氢键的形成，当一氢键断裂时，整个结构趋向解体。

3. 水的物理性质

由于 H_2O 分子的结构和相互之间的氢键，使水成为具有独特性质的液体，表现如下

(1) 在常用溶剂中水的介电常数最高，见表(1-6)，因此水是极性最强的溶剂，由于库仑力变弱，在水中相反电荷粒子间容易发生解离。

表1-6 一些纯液体在298.15K的介电常数

液 体	介电常数(ϵ) ^a
H_2SO_4	101
H_2O	78.5
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ (二甲基亚砷)	49
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (丙三醇)	42.5
CH_3NO_2 (硝基甲烷)	38.6
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (乙二醇)	37.7
CH_3CN (乙腈)	36.2
CH_3OH	32.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	24.3
CH_3COCH_3	20.7
CH_3COOH	6.2
C_6H_6	4.6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	4.3
CS_2	2.6

^a介电常数是无量纲的数值。

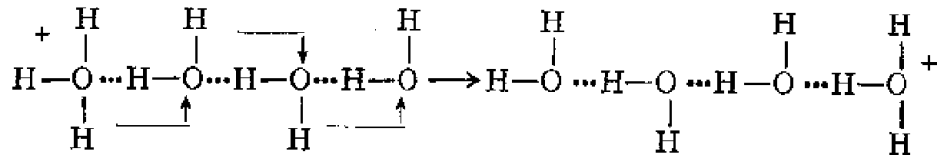
(2) 水有很高的热容：上升一度所需的热量高，这对生物体是有利的，细胞代谢活性要求合适的温度，不希望生物体温度有大的变化，若水的热容不高，海水不能有效载热，水生生物将受到深远的影响。

(3) 冰的蒸发热高：与有氢键的液体如乙醇、醋酸相似，水的蒸发热高，见表(1-7)，反之，无氢键的液体，如己烷蒸发热较低，正因此，出汗是降低体温的有效方法。

(4) 在标准状态，水的密度较冰高，这意味着冰在水中浮起，若不是这样，冬季湖水没有冰保护层，湖中的生物不能维持生命。

(5) 水的表面张力高：生物组织需要些表面活性剂来调节表面张力，例如表面活性剂的存在显著降低了肺泡张开呼吸得以进行所需要的功，缺少这种表面活性剂将导致若干呼吸疾病和死亡。

(6) 水有较高的电导：虽然冰的解离常数较水低1000倍，但冰像水一样电导也是高的，这并不是质子从溶液一端迁向另一端，而是由于水中分子间氢键形成有序结构，使质子可在水分子间迅速转移，电荷运载以“编队”的机制传递，如图式



二、水溶液中分子的相互作用

表1-7 某些物质的蒸发热

物 质	蒸发热(kJ·mol ⁻¹)
水	40.7 于373K
醇 醚	41.7 于391K
乙 醇	40.5 于351K
己 烷	31.9 于341K

1. 小离子的水溶液

离子的加入干扰了水的有序结构,离子及其周围电场导入水中所引起的改变是不简单的,这里有若干种力作用于这一体系,水分子与离子的关系将取决于这些力之间的平衡。离子与水偶极之间静电相互作用力,迫使水分子在小离子周围定向,形成与离子一起运动的第一溶剂化层,在这层中,水分子间通常不存在氢键,这与自由水分子不同,有序性升高,见图(1-8)中点线内所示。与离子距离稍远处,静电定向力可以忽略,偶极水分子氢键占主导,即为自由水的结构。处于上述二区之间者,水合离子外面,其电场变弱,不足以结合水分子形成紧密的水层,称第二溶剂化层,图中用断线内所示,但其弱静电力可与使水分子结构化的偶极间作用力相竞争,结果,使体系的无序性增加,当离子与紧密相连的第一溶剂化层一起运动时,第二溶剂化层的水分子将不随之运动。因此,水与小离子的相互作用可以考虑为三层,第一层是紧密水合层,随离子本身一起运动,第二溶剂化层其中水分子受部分离子及水结构的影响,第三层是自由水本身,基本上与离子没有相互作用。

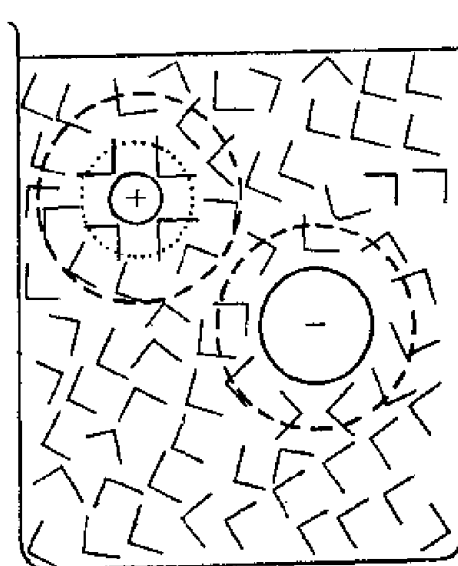
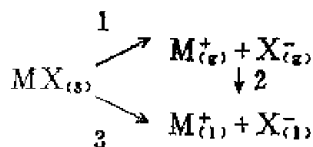


图1-8 离子对水结构的影响

离子水合过程中热力学函数的变化,这包括对焓、熵、体积等的影响。离解过程可以表示如下:



过程1的焓变,相当于把离子从晶格中分散到无限远的距离所需能量,此能量称晶格能 U ;过程3的焓变是溶解热 $\Delta H_{\text{溶解}}$,即固体MX溶解于水时的焓变;过程2是水化热, $\Delta H_{\text{水化}}$,由盖斯定律给出 $\Delta H_{\text{水化}} = \Delta H_{\text{溶解}} - U$, $\Delta H_{\text{溶解}}$ 可以实验测得, U 可从已知晶格的结构估计或直接测定,如NaCl依计算, $U = 765 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,实验测定 $U = 778 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,另外, $\Delta H_{\text{溶解}} =$

$3.8\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以, $\Delta H_{\text{水化}} = 3.8 - 778 = -774.2\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 由此可见 Na^+ 和 Cl^- 水化时放出大量的热。

上式的水化热是从两个离子得来的, 经常需要知道个别离子的数值, 这可测定如下, 下列过程的水化能 $\text{H}^+_{\text{aq}} \rightarrow \text{H}^+_{\text{H}_2\text{O}}$ 已准确地估计为 $1089\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 从这个值出发, 可计算个别阴离子, 如 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 和 I^- (从 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 的数据)的 $\Delta H_{\text{水化}}$ 值, 因而也就能得到 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和其它阳离子的 $\Delta H_{\text{水化}}$ 值。见表(1-8), 从表中可以看到离子的水合焓总是负值($\Delta H < 0$), 多价离子较一价离子负的更多, 这归因于第一和第二水合层的相互作用, 以及自由水结构被离子干扰后氢键能的损失。

表1-8 气态离子水化的热力学数据, 在 298.15K

离 子	$-\Delta H^{\circ}_{\text{水化}}$ (千焦摩 $^{-1}$)	$-\Delta S^{\circ}_{\text{水化}}$ (焦摩 $^{-1}$ 开 $^{-1}$)	离子半径 (埃)
H^+	1089	109	—
Li^+	506	119	0.60
Na^+	398	87	0.95
K^+	314	52	1.33
Ag^+	468	92	1.26
Mg^{2+}	1908	268	0.65
Ca^{2+}	1577	209	0.99
Ba^{2+}	1288	159	1.35
Mn^{2+}	1832	243	0.80
Fe^{2+}	1908	272	0.76
Cu^{2+}	2092	259	0.72
Fe^{3+}	4355	460	0.64
F^-	506	151	1.36
Cl^-	377	98	1.81
Br^-	343	83	1.95
I^-	297	69	2.16

有趣的是水化熵 $\Delta S^{\circ}_{\text{水化}}$, 从统计热力学分析, 自由水中由于形成的氢键都是等同的, 因此简并度大, 相同能量所可能的微观状态数高, 自由水分子的熵值高。当水分子从自由水结合到水化层中, 水分子绕离子定向有序排列, 因此水化过程中熵大大降低。水化过程中焓变和熵变, 不仅取决于离子的电荷, 也和离子的性质有关, 因不同离子结合水分子数目不同, 称之为离子的水化数, 这水化数与离子所带电荷成正比, 与离子大小成反比。

因靠近小离子的水不存在氢键, 具有较大空间的六角形水结构就破坏, 这导致无机盐 水溶液的摩尔体积较纯水的摩尔体积小, 即 $\Delta V < 0$ 。

2. 非极性或中等极性分子的水溶液

由于水是体积小、极性强的分子, 通过氢键彼此间有很强的相互作用, 使水表现出强的内聚能, 因而有相当高的表面张力。

非极性溶质溶于水中, 见图(1-9), 首先形成适合溶质分子的空穴, 这一步将具有强相互作用的溶剂分子分开, 需要能量, 一旦空穴形成, 溶质分子放入其中, 溶剂分子将进一步变化, 以降低体系的自由能, 因非极性溶质和水分子不可能形成氢键, 绕溶质的水分子彼此定

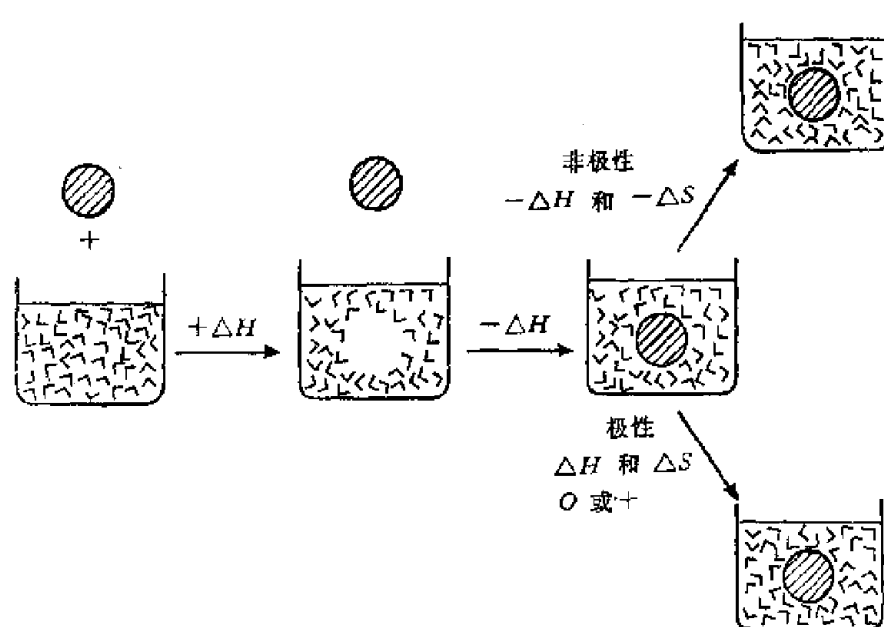


图1-9 非极性或极性分子在水中的溶解

向，以重新形成尽可能多的氢键，这时水分子将非极性溶质包围在内，水分子相互结合而形成一种笼形结构，致使绕溶质分子形成一个区域，水分子在此区内被限制在能量较低的定向上，即水变得较“固态”化，增加了体系的结构，造成了熵减。这种由于非极性溶质加入水中，使相邻水分子空间定向，运动自由度降低的作用称为疏水性水合作用 (hydrophobic hydration)。

关于疏水性水合作用，可以碳氧化合物在非极性和极性溶剂中的热力学数据为基础，从热力学角度进行分析。烃是非极性溶质的代表，表(1-9)给出1mol各种简单脂肪烃和芳香烃

表1-9 烃从有机溶剂转到水过程中，热力学函数变化 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

过 程	温度 (K)	$\Delta \mu^\circ$	ΔH°	$T \Delta S_\circ$
甲烷从苯转入水	298	10.88	-11.72	-22.44
甲烷从乙醚转入水	298	13.81	-10.04	-23.69
甲烷从 CCl_4 转入水	298	12.13	-10.46	-22.44
甲烷从环己烷转入水	298	7.61	-9.95	-17.56
甲烷从二恶烷转入水	298	6.05	-11.89	-17.94
甲烷从甲醇转入水	298	6.68	-7.97	-14.65
甲烷从乙醇转入水	298	6.72	-8.18	-14.90
乙烷从苯转入水	298	15.90	-9.21	-24.94
乙烷从 CCl_4 转入水	298	15.487	-7.11	-22.44
乙烷从乙醇转入水	298	10.20		
乙烯从苯转入水	298	12.22	-6.74	-18.70
乙炔从苯转入水	298	7.62	-0.80	-8.73
丙烷(液)溶于水	298	21.13	-7.53	-23.68
正丁烷(液)溶于水	298	24.48	-4.13	-23.68
苯溶于水	291	17.03	0	-17.04
甲苯溶于水	291	19.46	0	-19.48
乙苯溶于水	291	23.01	0	-23.13
间或对二甲苯溶于水	291	24.27	0	-24.35

从有机溶剂转移到水中，相应的热力学函数变化。依前分析，非极性溶质溶于水，形成空穴，破坏水的氢键，水在溶质周围定向，重新形成氢键，达到平衡时，氢键的数量变化不大，甚至氢键数更多一些，形成新氢键中焓的降低与在空穴形成中焓的增加基本可相互补偿，从表(1-9)看，对脂肪烃 ΔH° 是负值，对芳烃 ΔH° 几乎为零，而这些过程都伴随有熵的剧减，致使此过程的化学位 $\Delta\mu^\circ$ 为正值，这就是烃不易溶于水的原因，这不是由于焓因素，而是由于相当大的熵减造成的。这种熵减不仅限于烃，对含有非极性基团的其余溶质也都可以看到。

表(1-10)列出烃从非极性溶剂转移到水中体积的变化为负值，说明当溶质加入水中净体积收缩了，这是由于 H_2O 的四配位结构中存在许多空间，非极性溶质加入后，水分子有一定重排，使体积收缩。热力学数据还显示芳烃在碳原子数相同时较脂肪烃疏水作用小，可能是由于芳环上 π 电子和水分子有较强相互作用所致。

表1-10 25°C 烃从非极性溶剂转移到水中体积变化

过 程	$\Delta V^\circ (\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1})$
甲烷从己烷转移到水中	-22.7
乙烷从己烷转移到水中	-18.1
纯液态丙烷在10atm下转移到水中	-21.0
纯液态苯转移到水中	-6.2

中等极性溶质分子导入空穴，见图(1-9)，溶剂水的重新排布和非极性溶质不同，中等极性溶质周围形成弱电场，使周围水分子偶极间相互定向作用受到此弱电场的干扰，结果溶质周围水的结构性降低，即中等极性分子周围的弱电场对相邻水分子产生结构破坏效应，其熵变不可能为负，中等极性溶质与水相互作用的能量降低不足以补偿在空穴形成中所需的能量， $\Delta H > 0$ ，则 $\Delta G > 0$ ，只不过在程度上较非极性溶质小，成为这种溶质在水中溶解度小的原因。在这种情况下，自由能的不利变化，不是由于熵因素，而是由于焓因素造成的。

由于非极性分子(或非极性基团)引入水中形成溶液，伴随有熵减变化，溶液中非极性溶质必有彼此互相靠近以减少与水接触的趋势，这种趋势称作疏水相互作用(hydrophobic interaction)，也称疏水键(hydrophobic bond)，正如水中的油滴趋于聚集一样，结果将非极性分子周围排列整齐的结合水排斥到自由水中，见图(1-10)，疏水键的形成将伴有体系的熵增，若体系的氢键数有净减时，将伴有焓增。对于两亲性表面活性剂分子，疏水相互作用是胶束形成的重要因素。

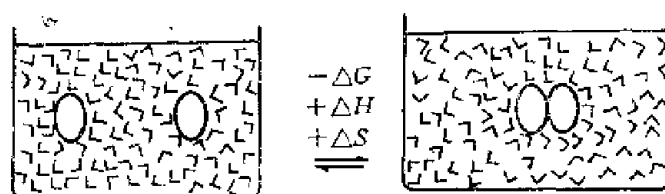


图1-10 水中非极性溶质间的疏水相互作用