

生物学工作者的 物理化学



〔英〕J. G. 莫里斯 著

科学出版社

生物学工作者的物理化学

〔英〕J. G. 莫里斯 著

王 徽 等 译

科 学 出 版 社

1 9 8 1

内 容 简 介

物理化学已开始成为生物学教学计划中一门必修基础课程,本书即为适应于此需要的教科书。内容包括有关气体、溶液、酸、碱、盐、pH、热力学、化学平衡、化学反应动力学、氧化还原等的最基本原理,其论述紧密结合生物学实际。此外还有几章专门讨论与生物化学反应有关的pH问题、热力学在生物化学中的应用以及酶的动力学。可供从事与生物学有关的所有学科的教学、科研、生产的科学工作者参考;由于书中有很多生物化学内容,故亦可作为有兴趣探讨生命现象的化学、物理学、数学工作者的读物。

J. Gareth Morris

A BIOLOGIST'S PHYSICAL CHEMISTRY

Edward Arnold

生物学工作者的物理化学

[英] J. G. 莫里斯 著

王 嶽 等 译

责任编辑 王爱琳

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

*

1981年12月第一版 开本: 787×1092 1/32

1981年12月第一次印刷 印张: 14

印数: 0001—5,800

字数: 318,000

统一书号: 13031·1709

本社书号: 2333·13—10

定价: 2.15 元

译 者 的 话

生物学研究已向分子生物学领域发展,所以生物学工作者更需要有坚实的化学基础,“生物学工作者的物理化学”就是为此目的而写的,其特点有以下几方面:

1. 原书为照顾生物学工作者的数学基础,尽量少用数学演导方式,而用叙述方法概括地阐明物理化学的定律。习题计算力求简易,不用或少用较深的数学,最多在讨论动力学时用微积分。第一章即为读者提供阅读本书所需的数学知识。

2. 原书采用 SI 单位。SI 单位已为国外期刊及科技书籍逐步广泛采用。因此,第二章对 SI 单位及其使用作了简单介绍。

3. 原书深入浅出而系统全面地讨论物理化学基础知识,同时紧密结合生物学,特别是生物化学的实际。如:(1)用物理化学的理论来解释生物化学中许多原理,进而阐明生物体内化学反应完全服从于所有非生命界的化学定律,而生物体本身并不存在特殊的另外一套的化学定律;(2)比较详尽地说明如何应用物理化学的原理发展与建立生物化学的研究方法,并简要地介绍这些方法;(3)在讨论每一原理时,尽量用例题阐明并演算示范,以加深读者对原理的理解和应用;(4)习题内容完全结合生物体中常见的化学反应,在习题开端先介绍与该习题有关的生化原理,使读者通过演算习题而能融会贯通书中基本概念;而且能理解物理化学与生物化学之间的紧密联系,以及如何应用物理化学知识来解决生物化学中的问题,书末附有习题答案。

4. 原书各章内容有其完整系统,读者可按需要选读;但章与章之间又有联系,又可参照,贯穿阅读。因它是为生物学工作者而写,又结合生物学实际,读者对有关问题感到兴趣或想深入探讨时,可参阅原书所引的参考资料及专业用的物理化学与生物化学教材。

原书个别例题中数字有谬误,译时已予改正,必要处加了注明。

因考虑到原书前言与序言多结合英国教育情况说明出版该书的目的;第二版序言中谈采用 SI 单位及修改内容的情况;原书附录的有关 pH 计及极谱法可参考其他教科书,为了节省篇幅,这些均省略未译。

翻译过程也是译者学习与提高的过程,由于译者业务水平有限,译校工作会有很多缺点与错误,希读者批评指正。

译者

常 数

本书采用下面常数值

$$1 \text{ 大气压} = 101325 \text{ Pa} = 101325 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\text{阿伏伽德罗常数} = 6.023 \times 10^{23}$$

$$\text{法拉第常数} = 96487 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\text{气体恒量} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{理想气体于 s. t. p 的克分子体积} = 22.414 \text{ dm}^3$$

$$\text{水的克分子 f. p 降低常数} = 1.86 \text{ K}$$

$$0^\circ\text{C} \approx 273 \text{ K}$$

目 录

第一章 数学复习.....	1
分数、倍数和幂	1
对数	4
用标绘图表示变量 x 与 y 之间的函数关系	10
第二章 SI 单位制和它的用法.....	15
单位的选择	16
SI 的换算	21
数量的报告	24
SI 参考资料	27
第三章 气体的行为.....	28
气体分子运动学说	28
理想气体定律	29
气体在液体中的溶解度	41
真实气体	44
生物系统中气体的吸收与呼出的测量	52
习题	61
第四章 水溶液的性质.....	64
蒸气压力	65
非电解质溶液	67
渗透	76
电解质溶液	87
盐的溶解度	97
习题	105
第五章 水溶液中酸、碱和缓冲剂	108
酸和碱	111

酸和碱的相互作用	123
缓冲混合液和它的缓冲能力	136
多元弱酸的离解作用	140
pH 指示剂	146
盐的稀水溶液的 pH	148
习题	155
第六章 生物化学有关的 pH	158
氨基酸的 pH-依赖电离作用	159
蛋白质的 pH-依赖电离作用	180
pH 变化对非蛋白原生质组份的影响	197
pH 和与质子有关的代谢反应	198
习题	199
第七章 热力学背景	202
能量守恒	203
焓	205
熵	208
自由能	210
自发反应	213
热力学的标准状态和标准函数	215
$\Delta G^\ominus$, 标准条件下的自由能变化	217
ΔG , 非标准条件下的自由能变化	226
ΔG 值能告诉我们什么?	231
水溶液中反应的热力学	231
习题	235
第八章 化学平衡和反应的偶联	238
化学平衡的性质	238
化学平衡常数和标准自由能变化的关系	241
温度怎样影响平衡常数	248
在缓冲液中进行的与质子有关的反应	251
反应的偶联	255

习题	261
第九章 热力学在生物化学中的应用	265
开放系统热力学	266
热力学函数的实验测定	267
与经典热力学有关的生物化学	269
高能化合物	272
第十章 化学反应的动力学	278
反应物浓度对反应速度的影响	278
温度如何影响一个反应的速度	296
一种反应活化能的测定	300
催化作用	303
习题	309
第十一章 酶促反应的动力学	311
怎样测定酶的催化活力	312
酶促反应的动力学研究	315
酶促反应的抑制作用	330
变构效应	341
易可逆反应的酶的催化	343
有关两种底物的酶促反应	345
温度对酶促反应的影响	348
pH 对酶促反应速度的影响	354
习题	356
第十二章 氧化与还原	360
电极电位	362
电极电位的测量	365
氧化还原电位	375
pH 怎样影响氧化还原电偶的氧化还原电位	383
电位滴定	390
氧化还原指示剂	393
惰性氧化还原电偶	396

标准氧化还原电位表的使用法	399
电子传递和呼吸链	402
习题	404
附录.....	407
习题答案	407
参考文献和阅读材料	414
对数表	417
索引.....	421

第一章 数学复习

每个生物专业的学生都知道定量计算的重要性和有必要找出许多实验数据之间精确的相关性，否则生物学只能限于定性的观察和对生物体的构造和习性作主观的判断。尽管人们认识到在生物学的研究上需要具备数学知识，但每一生物学教师都会遇到在他的学生中有的对最简单的数学方程有畏难情绪，对最易理解的图表感到生疏。

本书采用三种办法来消除学生对基础的数学知识所具有的不必要的畏难情绪。

(1) 在例题中，尽量不简化数学计算的步骤。对一切图表及其含意，不用数学术语来叙述，并尽量少用数学方程。

(2) 所用的数学概念有意识地压缩到最低限度。本书实际上没有用到微积分（只在第八章和第十章中简要地涉及到一些）。这样在推导某些数据的相互关系时，虽然会有些不便之处，但总比用一些使学生望而生畏的 dx/dy 或 $\int$ 等符号更为可取。

(3) 本章有助于对一些简单的数学关系和数学计算的复习。读者在学习本书各章前，不必先读本章，只是在学后面各章（特别是第五章中有关指数和对数的部分），遇到纯数学方面的困难时，才不妨参阅本章。

分数、倍数和幂

普通分数

普通分数用 (分子)/(分母) 的形式来表示是大家所熟知

• 1 •

的。普通分数的运算,应注意以下几点:

(1) 分数的加法: 分母相同, 分子可以相加减; 分母不同, 必须先取各分母的最小公倍数作公分母, 进行通分, 再在分子之间加减。

(2) 分数的乘法: 分母与分母, 分子与分子分别相乘, 再约分化为最简分数。

(3) 分数的除法: 将除数的分子和分母调换位置, 再和被除数相乘。

(4) 当 $x \neq 0$ 时, $\frac{0}{x} = 0$, 零不能做除数。象 $\frac{x}{0}$ 是没有意义的。

(5) 分数的分母和分子都乘(或除)以同一个不等于零的数, 分数的值不变,

$$\text{即 } \frac{a}{b} = \frac{Ka}{Kb} \quad \left(\text{但不等于 } K \frac{a}{b} \right)$$

一个分数的值将改变, 若

(i) 于分母和分子同加一个数,

$$\frac{a}{b} \neq \frac{a+K}{b+K}$$

(ii) 将分母和分子进行相同次数的乘方或开方

$$\frac{a}{b} \neq \frac{a^2}{b^2} \quad \frac{a}{b} \neq \frac{\sqrt{a}}{\sqrt{b}}$$

小数(十进分数)

小数在加减运算时, 只要小数点对齐, 计数是不困难的。小数的乘除运算, 最好利用计算尺或对数(见后)。

用一个数 x 的倍数来表示另一个数 y

如果 $y = ax$, a 是常数, x 为已知数, 那么按这方程, y

即可定为 x 的函数。

将一系列数值很大的数，用数值大的公分母 x 的倍数形式来表示(或将一系列数值很小的数，用数值小的公分母 x 的倍数形式来表示)，这样便可用系数 x 来“降低”或“升高”这些数，它们之间的比值不变，但便于运算。

用一个数 x 的幂来表示另一个数 y

假若 $y = x^i$ ，这是一种速写，说明 x 自乘 i 次后，其积等于 y 。 x^i (x 的 i 次幂) 含有底数 x 和它的指数 (或幂) i 。因为指数不一定是整数，不管 y 的值是什么，也不管底数 x 的值是什么，只要 x 提高到 i 次幂 (i 可以是负数或分数) 能与 y 的相等即可。

将相乘或相除的两个数，化为同底数的幂，计算将大大简便，因为

(i) 同底数的幂相乘，底数不变，指数相加：

$$x^a \times x^b = x^{(a+b)}$$

(ii) 同底数的幂相除，底数不变，指数相减：

$$x^a \div x^b = x^{(a-b)}$$

负指数的加减法则相同：

$$x^a \times x^{-b} = x^{(a-b)}$$

注意以下关系：

$$x^{-a} = \frac{1}{x^a}, \quad x^0 = 1,$$

$$x^{1/a} = \sqrt[a]{x}, \quad x^{a/b} = \sqrt[b]{x^a}$$

将一个数用两个数的积来表示，其中一个数是 10 的整数次幂

当数值很大或很小 (有许多连续的零紧接在小数点之前或小数点之后) 时，常用这种方法来表示。例如：

$$3670000000 = 3.67 \times 10^9,$$

$$0.0000443 = 4.43 \times 10^{-5}$$

以 10 为底数的适当指数,决定于原数中小数点向左移动的位数(是正指数);或小数点向右移动的位数(是负指数)。

很大或很小的数,用这种形式进行乘除运算都很简便,例如:

$$\begin{aligned} (3.67 \times 10^9) \times (4.43 \times 10^{-5}) \\ = (3.67 \times 4.43) \times 10^{(9-5)} \\ = 16.26 \times 10^4 = 1.626 \times 10^5, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{3.67 \times 10^9}{4.43 \times 10^{-5}} &= \frac{3.67}{4.43} \times 10^{(9+5)} \\ &= 0.848 \times 10^{14} \\ &= 8.48 \times 10^{13} \end{aligned}$$

一般列表时,采用这种数字的表示法。本书以下各章表格和图象中的数字,也用此法来表示。将共同的乘数 10^n 写在标题(或尺度)上,将另一个和 10^n 相乘的数列入表内,例如下表:

表 1.1

$10^4 K_{eq}$	10^{-4} 质量(g)
1.67	2.2
3.32	3.6

它必须理解为所报告的平衡常数为 1.67×10^{-4} 和 3.32×10^{-4} , 而其质量为 22000 和 36000g。

对 数

假如 $y = x^i$, 只要 x 是定值, y 可用指数 i 来表示,这也

正是用 y 的对数¹⁾来表示。对数是指数项中另一指数名称。在方程 $y = x^i$ 中, y 和 x 的关系可作如下说明: “ i 是以 x 为底的 y 的对数”, 简写成:

$$i = \log_x y$$

对数的写法, 往往使人们不了解它和指数是相等的。例如 0.02 等于 $10^{-1.7}$; 但 $\log_{10} 0.02 = \bar{2}.3$ 。

对数是用小数的形式表示的, 它由两部分组成:

(i) 首数: 在小数点前面。可以是正数、零或负数。当首数是负数时, 把“-”号写在这个整数上面, 例如 $\bar{2}$ 。

(ii) 尾数: 在小数点后面, 它总是正数。

所以, 以 10 为底、2 的对数是

$$\begin{array}{c} 0.3010 \\ | \quad \underbrace{\hspace{1cm}} \\ \text{首数} \quad \text{尾数} \end{array}$$

因为对数的尾数总是正数, 所以当用以 10 为底的对数来表示 $10^{-1.7}$ 时, 不能简单地将指数 -1.7 当作对数; 也就是说 $\log 0.02$ 不能写成 -1.7 。因为这样写, 表示对数的尾数是 -0.7 , 但尾数不能是负数。可是 -1.7 比 -2.0 多正值 0.3 (即 $-1.7 = -2 + 0.3 = \bar{2}.3$)。于是 $\log_{10} 0.02 = \bar{2}.3$ ²⁾。

对数的底数

任何一个数都可以作一列对数的底数。常用的底数有以下三种:

(a) 10——以 10 为底的对数用得最多, 称为常用对数 (有时在对数前冠以发明者的名字称为 Briggsian 对数)。在本书中用 $\log$ 表示这种对数。

1) “对数”一词源于希腊文, 有“比较”“计数”的意思。

2) 由于尾数总是正数 (对于负数则用首数上加一横线方式 (Superscript-bar system), 所以一种对数表对大于 1 的数, 或小于 1 的数都适用。

例如 $\log 2 = 0.3010$;

(b) 2——以 2 为底的对数 ($\log_2$) 特别适用于某些成倍增长的过程(例如细菌繁殖的二分裂殖);

(c) e (自然底数)——以 e 为底 ($\log_e$ 或 $\ln$), 也称为自然对数。用来表示一些自然规律的增减过程。底数 e 来自以下的无穷数列:

$$1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{1 \times 2} + \frac{1}{2 \times 3} + \frac{1}{2 \times 3 \times 4} + \dots$$

有五位小数的 e 值是 2.71828, 而

$$\ln x = 2.303 \log x$$

常用对数表的运用

以 10 为底的对数表(见附录), 只列尾数。一个数的常用对数的首数由该数来决定。

不管小数点在什么位置, 一个数的对数的前四位数字可从对数表中查出(读数的顺序是自左至右)。在此数的左端加一个小数点, 小数点前面的首数由以下简单的规则决定:

(a) 比 1 大的数, 其对数的首数为正数, 数值比小数点前的位数少 1;

(b) 比 1 小的正纯小数, 其对数的首数为负数, 绝对值比紧接在小数点后面连续的零的位数多 1。

如果正的纯小数写成一个介于 1 和 10 之间的数和一个 10 的负整数次幂乘积的形式, 那末 10 的负整数指数, 就是这个数的对数的首数。例如: 从对数表中查得 2000 的对数尾数是 3010。所以

$$\log 200 = 2.3010, \log 0.2 = \bar{1}.3010,$$

$$\log 2 = 0.3010, \log 2 \times 10^{-5} = \bar{5}.3010$$

底数的对数次幂称为反对数, 即反对数 = (底数)^{对数}。因此

“0.3010 的反对数”的意思就是“该数的对数是 0.3010”；即 2.0。

决定一个常用对数的反对数，先要根据对数的尾数查“反对数表”（见附录），确定反对数的四位有效数字，再根据对数首数的值，来确定小数点的位置。显然确定小数点的方法可将确定对数首数的规则反过来应用，即：

- (a) 如果首数是正数、反对数整数部份的位数比首数大 1；
- (b) 如果首数是负数，在小数点和反对数表中查出的数字之间，插入零的个数比首数的绝对值少 1。

例题：

决定 (i) 2.5529 和 (ii) $\bar{3}.5529$ 的反对数。

首先从反对数表中读出与尾数 5529 相对应的数字是 3572。

(i) 如果对数是 2.5529，首数 2 是正数，反对数的整数部分位数应该是 $(2 + 1) = 3$ ，

$$\therefore 2.5529 \text{ 的反对数} = 357.2$$

(ii) 如果对数是 $\bar{3}.5529$ ，首数是一 3，反对数在小数点后面应紧接 $(3 - 1) = 2$ 个零，

$$\therefore \bar{3}.5529 \text{ 的反对数} = 0.003572 = 3.572 \times 10^{-3}$$

如果运用以上“规律”没有把握，可先将对数化为指数形式。例如 $\log x = \bar{3}.5529$

$$x = 10^{0.5529} \times 10^{-3}$$

$$\text{从而 } x = (0.5529 \text{ 的反对数}) \times 10^{-3} = 3.572 \times 10^{-3}$$

用对数进行乘除运算

因为对数就是幂指数，底数相同，对数和指数的运算规则也相同（见第 3 页），即两数的乘积等于它们对数之和的反对数，即