

• 生 化 工 作 者 用 •

物理化学原理和习题

〔英〕 尼古拉斯 C·普赖斯 著
雷蒙特 A·德威克

全国农林物理化学教
沈阳农学院化学教

原 序

有一种广为流传的信念，这种信念我们也赞成它，那就是通过学生解答习题的方法能最好地完成物理化学的教学工作。然而经常遇到的是所选的例子，对于学习化学专业的学生是理想的，但对于学习生化的学生就没有多少关系。致使生化学生在考虑应用这些例子于他的专业时常感到困难。我们试用一些习题，这些习题我们认为应当在一年级（或二年级）学生的力所能及的范围内，并且这些习题说明某些较重要的现代概念与方法。重点是放在原理上，而不是放在任何单纯的数学演算上，（遗憾的是这种情况在许多物理化学课本中太普遍了）。据此，我们采用了在教材正文中，在各章结束时着重提出习题的本源。而且这些实例构成了帮助正文来阐明某些新观点的一个完整的和重要的部分。本书所强调处理者是放在平衡和速率上，因为我们相信了解了这些现象就能为发展更深入的课题提供牢固的基础（诸如大分子的物理化学）。

在书的第一部分里，我们试图侧重于热力学方程和平衡体系的一般应用，不仅叙述溶液、酸和碱以及氧化还原过程的反应，而且也叙述它们的性质。书的第二部分涉及了反应速度，这里指出有多少化学动力学的基本原理可应用于酶催化反应动力学。为了完整性我们用两个短章来叙述分光光度法以及同位

素的应用，因为它们在生物化学中颇为重要。涉及习题解答的叙述部分，不仅有数字答案而且还有详细解释和习作，足以使每个学生去检查是否涉及在何处可能有差错，或者对某些原理造成误解。这就能使学生在很大程度上依靠自己力量来完成作业。在适当场合，我们尝试提出了结果的重要性。有几种包括有资料的附录，在初读时可省略而不会对理解课文造成困难。

最后，应该指出一般说来生物体系比化学工作者所涉及的要复杂得多。因此常常需要作果断的简化去完成由基本原理而来的任何计算，至少在本书的范围内是如此。

尼古拉斯 C·普赖斯

雷蒙特 A·德威克

1973年11月 于牛津

致谢：

在写这本书时，我们取得系里同事们的慷慨帮助和指教，特别我们应向基恩·达尔齐尔博士、戴维·布鲁克斯、约翰·格里菲斯和瑟蒙·冯·海宁金表示感谢。H·克弗伦德教授对原稿给予某些有益的批评。

我们也对雪利·格林斯莱德女士仔细耐心的打字原稿表示感谢。

目 录

单位注释

1. 热力学第一定律

什么是热力学？基本定义。体系与环境的相互作用。热力学第一定律的叙述。热力学第一定律的应用。实例。热化学。键能。实例。习题。

2. 热力学第二定律

引言。熵的意义。第二定律的叙述。可逆和不可逆过程。自由能的概念。标准状态。实例。‘生化’标准状态。习题。

3. 化学平衡

引言。 ΔG° 和平衡常数的关系。应用于溶液。实例。 ΔG 和 ΔG° 的区别。平衡常数随温度的变化。实例。反应热力学函数的测定。习题。

4. 配位体对大分子的键合

引言。键合方程式——对键合数据的处理。实例。多键合部位的平衡。实例。大分子上非等价键合部位。获得键合数据的实验方法。习题。

5. 溶液的热力学

引言。相平衡。拉乌尔定律——理想溶液。理想溶

液的另一种定义。理想溶液的性质。实例。‘反常的’
分子量。非理想溶液——活度的概念。实例。电解质溶
液。实例。难溶盐。实例。大分子溶液。实例。
杜南效应。实例。大分子的分子量测定。数均分子量。
重均分子量。化学势的概念。习题。

6. 酸和碱

引言。pH 的概念。酸和碱。实例。缓冲溶液。
实例。多元酸的解离。实例。离子强度对酸—碱平衡的
影响。习题。

7. 电化学电池：氧化还原过程

氧化还原过程。可逆电池的热力学。实例。半电池
的型式。半电池电极电位。电化学电池。实例。电化
学电池符号的惯例。实例。热力学参数的计算。能斯特
公式。实例。生化标准状态。能斯特公式与化学平衡。
非理想化效应。耦合的氧化——还原过程。习题。

8. 化学动力学

反应历程。反应级数和反应分子数。速度过程的类型。
实例。反应级数的测定。实例。单位注释。几种其
它类型过程的动力学。温度对反应速度的影响。实例。阿
累尼乌斯公式中参数的物理意义。过渡状态理论。pH 对
反应速度的影响。离子强度对反应速度的影响。同位素置

换对反应速度的影响。 习题。

9. 酶催化反应动力学

引言。 稳定状态动力学。 动力学数据的处理。 酶抑制作用。 实例。 pH 对酶反应的影响。 实例。 温度对酶反应的影响。 摘要。 习题。

10. 分光光度法

电磁光谱。 实例。 比耳—朗伯定律。 实例。 适合的浓度范围。 实例。 两种吸收化合物。 实例。 等消光点。 习题。

11. 生物化学中的同位素

同位素的应用。 习题。

附录1. 压力以及温度对焓与熵的关系

附录2. 多键合部位方程式

附录3. 反应级数的半衰期法

附录4. 酶对底物和抑制剂的相互作用

习题答案

一些有用的常数

建议一些深入读物

索引

单位注释：

现在生化工作者对国际单位制用得不太广泛。由于这原因我们还是沿用旧的厘米·克·秒制。本课程如果每处都用这两个单位制就要表现出混乱。但习题和答案两套单位均应用，主要是使学生能够在两套单位间进行数量互换。在这课程里，通过能量用热量来表示，即卡 (cal) 和千卡 (Kcal)；而没有用功的单位，即焦耳 (J) 和千焦耳 (KJ)。

$$1 \text{ 卡} = 4.18 \text{ 焦耳}$$

例如：

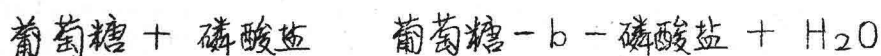
由碳产生二氧化碳的燃烧热是 $-94 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ (即放出的热量) 等于 $(-94 \times 4.18) \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ ，即 $-393 \text{ 千焦耳} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 。

不同系统的单位全面讨论，可在皇家化学学会教材专题论文 No. 15 (1968) M. L. McGlashan “物理-化学的数量和单位” 中找到。

1. 热力学第一定律

什么是热力学？

热力学与物质的宏观行为有关。惯常是从几个经验定律导出一些公式，随后可用这些公式计算过程的最后结果。它不涉及过程的速率；速率问题是动力学的主题。对生物化学家来说，热力学的重要性在于它能够预示一个体系的平衡位置。例如，下列两个反应中包含的能量变化是可以知道的：

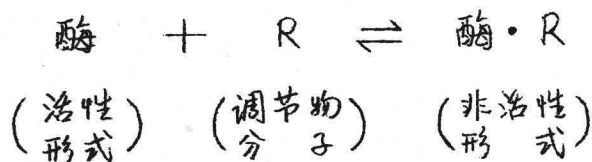


然后，我们可以用这些测定结果和热力学公式预测这些反应的平衡位置，并且不必再做任何测量就能预测偶合反应

(Coupled reaction)

$\text{ATP} + \text{葡萄糖} \rightarrow \text{ADP} + \text{葡萄糖-b-磷酸盐}$ 的平衡位置。

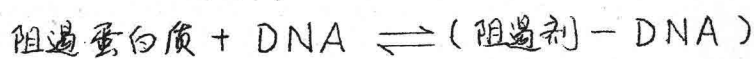
在一个生物化学体系中，平衡位置常常是极端重要的。例如，许多酶与小分子结合后就影响到它的活性：



知道了反应中所涉及的热力学量就可以预示任何特定条件下

(浓度、温度等)的平衡位置,由此可以计算在这些条件下处于活性形式的酶的量。

蛋白质的生物合成提供了第二个例子。一种特殊的蛋白质分子(称为阻遏剂 repressor)与基因(DNA)的一部分结合起来,由于阻止了DNA的复制作用而中断蛋白质的合成。



能合成蛋白质

不能合成蛋白质

平衡位置常与某些代谢物的水平很有关系,因此这些代谢物就能对体系中蛋白质的合成速率起到细调节的作用!再则,使用热力学我们可以预测在给定条件下的平衡位置,因而推测蛋白质的合成量。

基本定义

能进行变化的物质组成体系。完整的定义应包括所含的物质、压力、体积和温度。与体系相接触并影响其状态的任何事物为环境。体系中发生的任何变化是过程。

体系与环境的相互作用

体系可以通过传递热、功或物质而与环境相互作用。象细胞这样的体系它经由传递物质与环境相互作用的称为敞开体系。但一开始我们只考虑仅能发生热和功的变化的封闭体系。如果两个体系,或体系与环境处于相同的温度,它们是处于热平衡

中。

在叙述热力学定律之前，需要对两个符号 δ 和 Δ 下定义。

如果看图 1.1

所示，在活塞
前放进一些气
体，若气体的
体积改变了，
就作了功。假
设体积的变化
很小，则用 δV

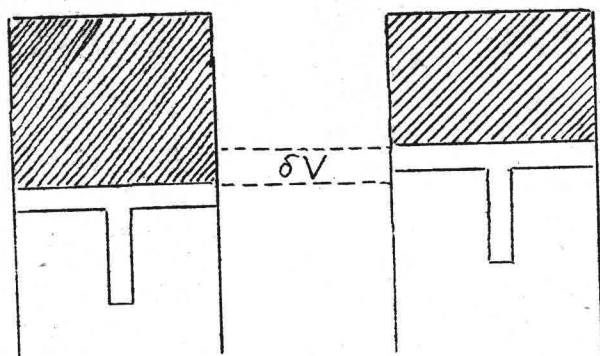


图 1.1

表示。如果 δV

足够小，则当体积改变时压力 P 几乎不变，所作的功将为 $P\delta V$ （力 $\times$ 距离）或 δw 。当 δV 是如此的小，以致在变化中压力保持不变就写为 dV 。假定发生了大的，可以测量的体积变化就写作 ΔV 。

$$\Delta V = V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$$

这样的变化通常压力是要变的，要求出所作的功 Δw ，就要把体积变化 ΔV 分成许多非常小的 dV 变化， Δw 是所有 PdV 之和。于是

$$\Delta w = \int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} P dV$$

Δw 要能积分出来，必须知道压力与体积的函数关系。

热力学第一定律的叙述

第一定律就是能量守恒定律，并定义了一个物理量称为内能。如果是孤立体系（即不与环境相互作用），第一定律说不管发生了什么过程体系的能量将保持不变。然而如果体系与环境发生相互作用，第一定律告诉我们内能的变化 ΔU 为

$$\Delta U = \Delta q - \Delta w$$

Δq 为相互作用中体系吸收的热， Δw 是体系对环境作出的功。任何剩余的热能都成为体系的内能，这样能量就既不生，也不灭。我们要注意，内能的变化是与始态到终态的途径无关的[†]。

$$\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$$

如果不是如此，就可以有产生能量或消灭能量的循环过程存在，就可能有永动作。

热力学第一定律的应用

在生物化学体系中存在着几种形式的功。例如肌肉所作的机械功，使神经膜充电的电动，在合成大分子中的化学功或产生发光蠕虫所发射出的光。但是一开始我们将只考虑化学反应进行时反抗压力所作的功。假如这样的反应其体积改变了 dV ，则所作的功 δw 为

$$\delta w = p dv$$

根据第一定律 $du = \delta q - p dv$

δU 和 δq 是所发生的内能和热的微小变化。对于宏观量的变化。

$$\Delta U = \Delta q - \int p dv$$

为了简化上述的积分，常常是在定容或定压条件下研究化学反应。定容时 dV 为零，于是 $\Delta U = \Delta q_v$ ，当定压时

$$\int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} p dv = p(V_{\text{终}} - V_{\text{始}}) = p\Delta V$$

所以
$$\Delta U = \Delta q_p - p\Delta V$$

很清楚，测定了在定容条件下吸收的热（例如在氧弹卡计中），就直接给出了反应的 ΔU 。但从上面的公式可见，定压下吸收的热 Δq_p 等于 $\Delta U + p\Delta V$ 。为了方便起见，我们这样来定义一个能量函数 H （称为焓）

$$H = U + pV$$

于是对任何反应，在定压条件下

$$(H_{\text{终}} - H_{\text{始}}) = (U_{\text{终}} - U_{\text{始}}) + p(V_{\text{终}} - V_{\text{始}})$$

或

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

+只决定于始态和终态的体系的性质称为状态函数。我们将遇到的例子包括有内能、焓、熵和吉氏自由能。

所以 ΔH (化学反应中焓的变化) 等于 Δq_p 。由于几乎所有的化学反应都是在定压条件下进行研究的, 所以经常引用的是焓的变化值 (ΔH) 而不是内能的变化值 (ΔU)。对理想气体 ΔH 与 ΔU 之间存在一个简单的关系, 因为 $pV = nRT$, 于是当等温等压时, 一个化学反应其中气态物质的摩尔数变化为 Δn

$$p\Delta V = \Delta n(RT)$$

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n(RT)$$

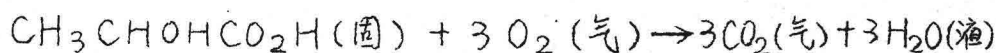
对于溶液中的反应, 由于体积的改变通常是可以忽略的, 所以

$$\Delta H = \Delta U$$

实例

(1) 18°C 在氧弹卡计中进行固体乳酸的氧化, 放出的热为 $327 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$; 求过程的 ΔH 。

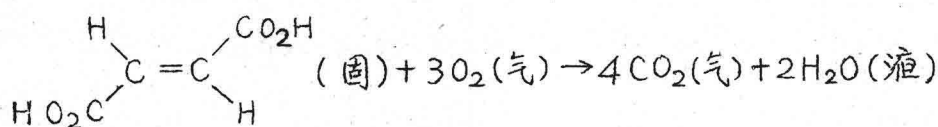
解 Δq_v 是定容下吸收的热, 所以 $\Delta U = \Delta q_v = -327 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$



Δn 是气态组分摩尔数的变化, 在这里 Δn 等于零, 所以这个反应的 ΔH 也等于 $-327 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 。

(2) 延胡索酸在氧弹卡计中燃烧放出热 $318.1 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$, 计算此过程的 ΔH ($T = 18^\circ\text{C}$), $R = 2 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \text{ 开}^{-1}$

解



$\Delta n = +1$, 所以

$$\begin{aligned} \Delta H &= -318.1 + \frac{1(2)291}{1000} \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \\ &= -317.5 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1} \end{aligned}$$

这些例子表明, 有机化合物的完全氧化(燃烧)放出大量的能[†]。例如在细胞中, 大部分用于代谢的能量是通过三羧酸循环中丙酮酸盐离子氧化成二氧化碳而得来的。在这种情况下, 放出的能量用于一系列的步骤中, 致使每氧化一摩尔的丙酮酸盐可使 15 摩尔的 ADP 转化成 ATP。

热化学

热化学是第一定律应用于化学反应, 为了方便起见定义了几种不同的反应热。

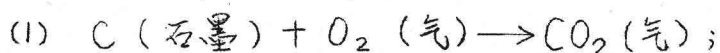
在等压下反应所吸收的热定义为反应焓, 所以对放热反应 ΔH 总是负值(就是放出热的反应)。

在等压下一摩尔物质转化成它的燃烧产物如 CO_2 、 H_2O 、 SO_2 时吸收的热称为燃烧焓。

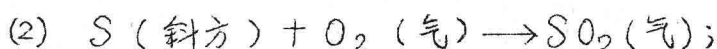
一个重要的量是化合物的生成焓 ΔH_f 。这是在等压条件下, 从处于最稳定形式的元素形成一摩尔化合物时所吸收的热。

[†]与大多数的生化反应相比, 这个能量是大的。(参阅第三章)

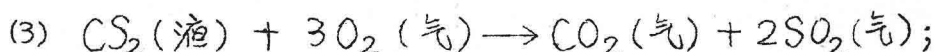
25°C 和 1 大气压条件下的 ΔH_f° 值称为标准生成焓 (用 ΔH_f° 表示)。这个量常不易直接测得, 但是可以用盖斯 (Hess) 热总和不变定律求得。这是第一定律的一种复述, 任何化学反应的 ΔH 与反应途径无关 (就是说焓是状态函数只决定于起始与终止态)。举个例子, 假如需要 CS_2 (液) 的 ΔH_f° 值可以考虑下列反应:



$$\Delta H_1^\circ = -94 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$



$$\Delta H_2^\circ = -70 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$



$$\Delta H_3^\circ = -265 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

我们需要的是反应 $C(\text{石墨}) + 2S(\text{斜方}) \rightarrow CS_2(\text{液})$

(ΔH_f°), 从盖斯定律 $\Delta H_f^\circ = \Delta H_1^\circ + 2\Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ =$

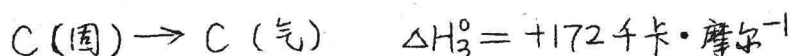
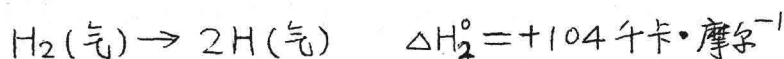
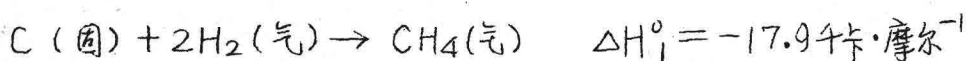
31 千卡·摩尔⁻¹。所以 CS_2 是吸热化合物⁺ (也就是 ΔH_f° 是正值)。放热化合物, 如上述 CO_2 的 ΔH_f° 是负值。

键能

化合价理论认为共价分子是由电子对键联结在一起的。对

⁺ ΔH_f° 是生成物的焓减去反应物的焓, 因此 ΔH_f° 为正值表示体系从环境获得焓。反之亦然。在本书中都采用这样的符号用法。

许多有机化合物，只要成键的原子轨道杂化态保持不变，假设键能与邻近键的性质无关是合理的。例如在 H_2O 、 CH_3OH 和 NH_2OH 中， $\text{O}-\text{H}$ 键能几乎是一样的。对于 CH_4 分子，可认为四个 $\text{C}-\text{H}$ 键是等同的，因此假如 CH_4 解离成四个 H 和一个 C 原子（都是气态）， $\text{C}-\text{H}$ 键的键能可定义为反应 $\text{CH}_4(\text{气}) \rightarrow \text{C}(\text{气}) + 4\text{H}(\text{气})$ 的 ΔH 值的 $\frac{1}{4}$ 。这个 ΔH 值不易直接测定，可以从盖斯定律求得。考虑下列过程，可以测得 ΔH 值：



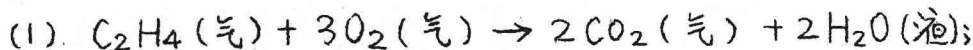
很清楚，反应 $\text{CH}_4(\text{气}) \rightarrow \text{C}(\text{气}) + 4\text{H}(\text{气})$ 的 ΔH 为

$$\Delta H = \Delta H_3^\circ + 2\Delta H_2^\circ - \Delta H_1^\circ = +398 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

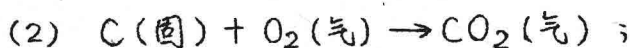
所以 $\text{C}-\text{H}$ 键能为 $100 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 。

实例

1. $\text{C}-\text{H}$ 键能为 $100 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ ，如欲知乙烯中 $\text{C}=\text{C}$ 键能 ($E_{\text{C}=\text{C}}$) 可以从乙烯的燃烧热求出其生成热：



$$\Delta H_1^\circ = -337 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$



$$\Delta H_2^\circ = -94 \text{ 千卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$