

生物化学中的 物理化学原理和问题

[英] N. C. 普赖斯 著
R. A. 德韦克

科学出版社



200355935

19770

生物化学中的 物理化学原理和问题

〔英〕N. C. 普赖斯 R. A. 德韦克 著

陈竹生 陈竹铭 译

5947/110



00310031

五叶单

科学出版社

1985

内 容 简 介

本书是以应用实例的形式概括了生物物理化学的基本原理和问题, 阐明了物理化学对生物化学和生物学的重要意义。内容包括: 热力学第一、二定律, 化学平衡, 配位体结合到大分子, 溶液热力学, 大分子溶液, 酸和碱, 化学电池, 化学动力学, 酶促反应动力学, 分光光度法, 同位素在生物化学中的应用等。各章均列有联系生物化学方面的习题, 书末并附有答案。本书可供高等院校教师和学生以及从事与生物学有关的科研工作者参考。

N. C. Price and R. A. Dwek
PRINCIPLES AND PROBLEMS IN PHYSICAL
CHEMISTRY FOR BIOCHEMISTS

Clarendon Press, Oxford, 1979

生物化学中的
物理化学原理和问题

[英] N. C. 普赖斯 R. A. 德韦克 著

陈竹生 陈竹铭 译

责任编辑 林 娜

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

*

1985年1月第一版 开本: 787×1092 1/32

1985年1月第一次印刷 印张: 10 1/2

印数: 0001—6,150

字数: 201,000

统一书号: 13031·2786

本社书号: 3815·13—4

定价: ~~4.55~~ 元

2.45

第二版序言

我们在编写本书的第二版时，吸取了在使用第一版时的经验。感谢对本书所提出的一切有益的建议。在新版的各章中，我们增选了很多新的习题，各章内容也有所变动。主要变化的章节有结合位的研究(讨论了共操纵性质)，化学电池(增加了氧化磷酸化的内容)，化学动力学(在这部分着重强调了过渡态理论)，和酶动力学(这一章扩展到讨论两个底物的反应)。增加了大分子溶液新的一章，它包括了第一版的某些章节，但增添了超速离心机的内容。

在新版中我们尽可能使用 SI 单位制，我们知道有些教师可能不太熟悉 SI 单位制，但我们认为应该采纳生物化学学会使用 SI 单位制的建议。新版中包括了对 SI 单位制的说明。

N. C. 普赖斯 (Price)

R. A. 德韦克 (Dwek)

1978 年 8 月于斯特林和牛津

第一版序言

目前教授物理生物化学最有成效的方法，是让学生多做习题，我们也同意这种带有普遍性的看法。但是，在选择例题时，往往对化学系的学生是理想的，而对生物化学系的学生则关系不大，他们很难看出在他们学科中的应用。因此我们试图选辑了一些我们认为一年级(或二年级)学生所能胜任的习题，通过这些习题说明比较重要的现代概念和方法。着重点是在于原理方面，而不在于使人感到繁琐的数学运算(遗憾的是，在很多物理化学教科书上是很普遍)。根据这种见解，我们选用的教材，是专为每章末的习题提供背景的；再通过例题的解答，构成了本书的重要组成部分，以及阐明一些新的观点。本书的重点放在化学平衡和反应速度，因为我们相信，对这些现象的理解可为后面比较高深的题材(如大分子物理化学)提供牢固的基础。

本书的第一部分，我们强调了热力学方程和平衡体系的普遍适用性，说明不仅可以处理化学反应，而且也可以处理溶液、酸、碱和氧化-还原过程的特性。第二部分讨论了反应速度，在这里不但说明了很多化学动力学的基本原理，同时引导到酶促反应动力学中去。为了使叙述完整，我们也概括了关于分光光度计的测定法和同位素的应用两个短章，因为这些

内容在生物化学方面也是非常重要的。在题解部分不仅包括数字的答案,也包括足够的说明和解题的方法,以便使学生了解是否做错了,或误解了某些原理。但主要还是使学生在很大程度上靠自己去解题。在适当的地方,我们还指出了所得结果的重要性。书末附录中的资料在初学时可以省略,但丝毫不会增加理解书中内容上的困难。

最后必须注意到,生物体系一般说来要比化学家所处理的体系更为复杂。因此从基本原理出发来进行任何计算时,都必须经常做极大的简化,限于本书的水平也只能是这样。

N. C. 普赖斯

R. A. 德韦克

1973年11月于牛津

使用单位的要点

在这一版中，我们尽可能使用 SI 单位制。SI 单位制用米-千克-秒(m. k. s.)为量度。基本单位的 10 的幂次如下：

倍 数	词 冠	符 号	倍 数	词 冠	符 号
10	十	da	10^{-1}	分	d
10^2	百	h	10^{-2}	厘	c
10^3	千	k	10^{-3}	毫	m
10^6	兆	M	10^{-6}	微	μ
10^9	吉	G	10^{-9}	纳(毫微)	n
10^{12}	太	T	10^{-12}	皮(微微)	p

我们不能使用复合相乘词冠，因此， 10^{-9} 米(m) = 1 纳米(nm)，不能写为 $1 \text{ m } \mu\text{m}$ 。

在这一版中，所提到的各种物理量的 SI 单位列表如下：

量	SI 单 位
时间	秒(s)
长度	米(m)(为方便起见，保留了分米和厘米)
质量	千克(kg)。注意幂次是按 1 克(g)计，即毫克，微克，而不是微千克，毫微千克(参看上面复合词冠规则)
体积(长度单位的立方)	立方米(m^3)。为方便起见，保留了升(1 升 = 1 分米 ³)和毫升(1 毫升 = 1 厘米 ³)
物质的数量	摩尔(mol)。这个量包含有 1 个阿佛加德罗数的基本单位(如电子，原子或分子)

续 表

量	SI 单位
浓度	用摩尔·分米 ⁻³ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 代替体积克分子浓度 (M) 用摩尔·千克 ⁻¹ ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 代替重量克分子浓度 (m)
温度	开尔文度 (K) 注意 $0^{\circ}\text{C} = 273.15\text{K}$
力	牛顿 (N) ($1\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$)
压力	帕斯卡 (Pa) (1Nm^{-2}). 然而, 在这本书中我们保留了大气压单位 (atm), 因为标准态的定义在 1 大气压下比用 101.325 千帕斯卡更方便些. ($1\text{大气压} = 760\text{毫米汞柱} = 101.325\text{千帕斯卡}$)
能	焦耳 (J) ($1\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$) 1 卡 = 4.18 焦耳 气体常数, $R = 8.31\text{焦耳} \cdot \text{度}^{-1} \cdot \text{摩尔}^{-1}$.
电荷	库仑 (C) (1 安培·秒) 法拉第常数 = 96,500 库仑·摩尔 ⁻¹ 1 电子伏 = 96.5 千焦耳·摩尔 ⁻¹
频率	赫兹 (Hz) (1s^{-1})
粘度	单位是千克·米 ⁻¹ ·秒 ⁻¹ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (注意: 1 厘泊 = $10^{-3}\text{千克} \cdot \text{米}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$)

本书所讨论课题的有关单位如下:

- (i) 温度用开尔文度 (或绝对温标). 因此, 25°C 就是 298.15K (实际用 298K)
- (ii) 焓、内能、自由能的变化用焦耳·摩尔⁻¹.
- (iii) 熵用焦耳·度⁻¹·摩尔⁻¹.
- (iv) 体积克分子浓度不用 M, 而用摩尔·分米⁻³.
- (v) 酶的活性以酶单位来表示 (每秒钟能催化 1 摩尔底

物的转化量)。比活性用酶单位·千克⁻¹。

(vi) 居里(Ci)作为放射性单位已是多余; 1 居里 = 3.7×10^{10} 秒⁻¹。(但在本书中我们仍保留了这个单位。)

关于 SI 单位的进一步讨论可参考下面的书籍:

Quantities, units, and symbols (2nd edn). The Royal Society, London (1975).
Physicochemical quantities and units (2nd edn). M. L. McGlashan, Royal
Institute of Chemistry, London (1971).

目 录

第二版序言	vii
第一版序言	viii
使用单位的要点	x
第一章 热力学第一定律	1
什么是热力学?	1
基本定义	2
热力学第一定律的陈述	3
热力学第一定律的应用	4
热化学	7
第二章 热力学第二定律	11
导言	11
熵的意义	11
热力学第二定律的陈述	12
可逆和不可逆过程	12
自由能的概念	13
标准态	17
“生物化学”的标准态	19
第三章 化学平衡	22
导言	22
平衡态和非平衡态的反应	23
ΔG° 和平衡常数之间的关系	23
平衡常数在溶液中的应用	26

ΔG 和 ΔG° 的区别	31
平衡常数随温度的变化	32
反应热力学函数的测定	37
第四章 配位体结合到大分子上	42
导言	42
结合方程——结合数据的处理	42
多结合位的平衡	49
在大分子上不同配位体的位置	52
取得结合数据的实验方法	55
第五章 溶液热力学	59
导言	59
相平衡	59
拉乌尔定律——理想溶液	61
另一种理想溶液的定义	62
理想溶液的特性	64
反常的分子量	71
非理想溶液——活度的概念	72
电解质溶液	74
难溶盐	76
化学势	79
第六章 大分子溶液	82
导言	82
道南效应	86
大分子的分子量	90
数均分子量 $\bar{M}_n$	91
重均分子量 $\bar{M}_w$	92
Z 均分子量	92
分子量的测定	93

计算分子量的半经验方法.....	93
分析型超速离心机.....	96
沉降速度.....	96
沉降平衡.....	105
接近平衡.....	115
第七章 酸和碱.....	121
导言.....	121
pH 的概念	122
酸和碱.....	123
缓冲溶液.....	126
多元酸的离解.....	131
离子强度对酸-碱平衡的影响	135
第八章 化学电池: 氧化-还原过程	140
氧化-还原过程	140
可逆电池的热力学.....	143
半电池的类型.....	145
半电池的电极电位.....	148
化学电池.....	149
化学电池的符号规定.....	151
热力学参数的计算.....	152
能斯脱方程.....	153
生物化学标准态.....	157
能斯脱方程和化学平衡.....	159
非理想性的影响.....	160
偶联氧化-还原过程	161
线粒体中的氧化磷酸化作用.....	162
第九章 化学动力学.....	173
反应的途径.....	173

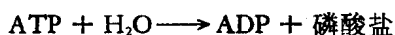
反应的级数和分子数.....	175
速度过程的类型.....	176
反应级数的测定.....	187
关于单位的说明.....	192
一些其它类型的动力学.....	192
温度对反应速度的影响.....	199
阿仑尼乌斯方程中参数的意义.....	201
过渡态理论.....	202
pH 对反应速度的影响	206
离子强度对反应速度的影响.....	212
同位素的变化对反应速度的影响.....	213
第十章 酶促反应动力学	218
导言.....	218
稳态动力学.....	219
动力学数据的处理.....	224
选用哪个图.....	226
关于单位的说明.....	227
某些方面的实际问题.....	228
基本方程的复杂情况.....	231
酶的抑制作用.....	233
两个底物的动力学.....	239
反应机理的类型.....	240
两个底物反应的动力学方程.....	241
动力学方程中参数的意义.....	242
从实验数据推导动力学参数.....	243
不同机理之间的区别.....	249
前稳态动力学.....	250
酶机理的补充研究.....	252
pH 对酶促反应的影响	253

温度对酶促反应的影响.....	257
总结.....	259
第十一章 分光光度测定法.....	264
电磁光谱.....	264
适当的浓度范围.....	268
两个吸收化合物.....	270
等消光点.....	271
第十二章 生物化学中的同位素.....	276
同位素的用途.....	276
附录.....	280
1. 焓和熵与压力和温度的关系.....	280
2. 多结合位方程.....	284
3. 反应级数的半衰期测定法.....	287
4. 酶与底物和抑制剂的相互作用.....	289
习题解答.....	291
一些有用的常数和转换因子.....	321
建议进一步阅读的参考书目.....	322

第一章 热力学第一定律

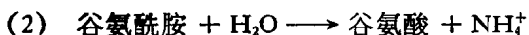
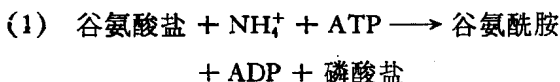
什么是热力学?

热力学是涉及物质的宏观行为的科学。用某些经验定律推导出一些方程,然后可以用这些方程去计算过程的最终结果。热力学不涉及这些过程的速度;速度的问题应在动力学课题中解决。对于生物化学家来说,热力学的重要性在于它能预示一个体系在平衡时的位置。例如,我们希望研究下述反应的平衡位置和能量变化:

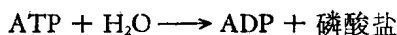


像我们在后面将要看到的,当反应体系达到平衡时,可以测定参加反应的各种反应物的浓度,以测定能量的变化。然而,在这个体系中,对于精确的测定,ATP 的平衡浓度是太少了。

但是,我们可以测定下述反应中反应物的平衡浓度:

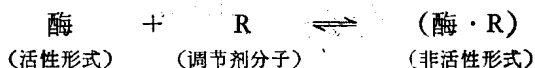


利用热力学,我们就可以预示平衡的位置,和计算所研究的反应的能量变化,即



[这个反应就是上述反应(1)和(2)的加和]。

在一个生物化学体系中,平衡的位置经常是十分重要的。一个分子结合到另一分子上,控制了很多过程。例如,很多酶的催化活性是受小分子结合的影响:



例如,丙酮酸脱氢酶可以作为这种体系的一个例子,由于乙酰辅酶A(其实它是该反应的产物)结合到酶上,丙酮酸脱氢酶的活性受到抑制。

从反应中有关热力学的数据,我们就可以预示在任何指定条件下(反应物浓度,温度等)平衡的位置,因此,可以计算在这些条件下,活性形式酶的数量。

基 本 定 义

一个体系是由能够进行变化的物质所组成。一个完整的定义应包括所含的物质和压力、体积、温度。

环境是与体系的各个部分接触的,能够影响体系的状态。

一个过程是指在体系中发生的任何变化。

体系能够经由热、功、物质的流动和环境相互作用。例如,像细胞这种体系,就经由物质的流动和环境相互作用,这种体系称为敞开体系。但首先我们将考虑关闭体系,在关闭体系中仅发生热和功的变化。假若两个体系,或一个体系和

它的环境是处在同样的温度,那么就说它们是处于热平衡。

热力学第一定律的陈述

第一定律就是能量守恒定律,并定义了一个称为内能的量。对孤立体系而言(孤立体系对它的环境不发生相互作用),第一定律被描述为不论发生何种过程,孤立体系的能量将保持不变。然而,假定体系和它的环境发生相互作用,则第一定律即表示为内能的变化 ΔU

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

Δq 是在相互作用中,体系所吸收的热量, Δw 是体系对环境所做的功。任何过剩的热能都可导致内能增加,因而没有能量的消失或产生。我们要注意到内能的变化和初态到终态的途径无关^①:

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

如果不是这样,那么经过一个循环过程就能够产生和消失能量,永动机即将成为可能。

上方程中的符号 Δ 表示 U, q, w , 是大的可测量的变化量。当然,我们也可以用无限小的变化量来表示热力学第一定律:

$$\delta U = \delta q - \delta w$$

① 仅和体系的始态和终态有关的体系性质称为状态函数。我们将会遇到包括内能、焓、熵和吉布斯自由能这些例子。