

# 生物学工作者 的物理化学



J.G. 莫里斯 著

科学出版社



58.17  
463

# 生物学工作者的物理化学

〔英〕J. G. 莫里斯 著

王 焱 等 译



科 学 出 版 社

1 9 8 1

中科院植物所图书馆



S0011834

228590

## 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

# 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
$\Delta G$ , 非标准条件下的自由能变化 .....	226
$\Delta G$ 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数值 .....	248
在缓冲液中进行与质子有关的反应 .....	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

## 常 数

本书采用下面常数值

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

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

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

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

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

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

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





## 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

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  $1.67 \times 10^{-4}$  和  $3.32 \times 10^{-4}$ , 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<sup>1)</sup>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

$$\begin{array}{c} 0.\underline{3010} \\ | \\ \text{首数 尾数} \end{array}$$

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)<sup>对数</sup>。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

$$a \times b = \text{反对数}(\log a + \log b)$$

同样两数相除,其商等于它们对数差的反对数,即

$$a \div b = \text{反对数}(\log a - \log b)$$

(记住: 用被除数的对数减去除数的对数)

幂和方根同样可以由它们对数的相乘或相除求得。

所以要记住:

$$\log ab = \log a + \log b$$

$$\log \frac{a}{b} = \log a - \log b$$

$$\log \frac{1}{a} = -\log a$$

$$\log a^n = n \log a$$

$$\log \sqrt[n]{a} = \frac{\log a}{n}$$

例题:

(i)  $6.35 \times 10^{-4}$  的对数是什么?

$$\log ab = \log a + \log b$$

$$\therefore \log 6.35 \times 10^{-4} = (\log 6.35 + \log 10^{-4})$$

$$= 0.8028 + (-4) = \bar{4}.8028$$

(ii) 用对数计算  $\frac{17.53 \times 13.76 \times 0.356}{5.41 \times 0.022}$

(a) 将各分子的对数相加: (b) 将各分母的对数相加:

$$\log 17.53 \quad 1.2437$$

$$\log 13.76 \quad 1.1386$$

$$\log 0.356 \quad \bar{1}.5514$$

$$\text{总和} \quad \underline{1.9337}$$

$$\log 5.41 \quad 0.7332$$

$$\log 0.022 \quad \bar{2}.3424$$

$$\text{总和} \quad \underline{\bar{1}.0756}$$

(c) 相减: (分子对数和) - (分母对数和)



1.9337

1.0756

差 2.8581

从反对数表中查出尾数  $8581 = 7213$ , 因为首数是 +2

反对数  $2.8581 = 721.3 =$  答案。

### 等差数列, 等比数列和对数数列

观察以下数列:

0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70……

这些数构成一个等差级数或数列, 其中连续两数的差是个常数。在此例中, 增加量是 10, 不论在数列的什么位置, 一个数减去前一个数都等于 10 (一系列数里, 只要连续两数之差是个常数, 便是等差数列)。

再观察以下数列:

1, 10, 100, 1000, 10000, 100000, ……

这些数构成一个等比级数或数列, 其中连续两数的比是个常数。在此例中, 一个数总比前一个数大 10 倍。注意, 连续两数的差, 取决于它们在数列中的位置: 即由 10 到 100 增加 90, 而由 10000 到 100000 却增加了 90000。

等比级数中的各数呈“指数地”增加, 如将一个等比数列用指数形式改写, 就很清楚了。例如:

1, 10, 100, 1000, 10000, 100000……可改写为

$10^0, 10^1, 10^2, 10^3, 10^4, 10^5, ……$

用这列数的常用对数, 可将等比数列变换为以下的等差级数:

它们的对数是 0, 1, 2, 3, 4, 5……, 即便选择另外的数为底, 等比数列中各数的对数仍是一个等差数列。例如以 2 为底:

等比数列: 1, 10, 100, 1000, 10000, 100000……

对数值: 0, 3.322, 6.644, 9.966, 13.288, 16.610……

这个  $\log_2$  数列是等差数列。 $\log_2$  的值依次递增 3.322, 代表它们相应的反对数依次 10 倍的递增。即

$$\log_2 10 = 3.322$$

这只是对数数列的经典性意义。其实质是: “一个等差数列中, 各数的反对数是一个等比数列”。

按等差数列划分的标度, 用于标绘呈算术增长的参数值如时间按等比级数划分的标度, 对标绘呈指数增长的参数值却非常有用。

通常当  $y$  量随  $x$  量变化而变化时,  $y$  的变化率总是与  $y$  值成比例的, 这叫做一种指数方式的变化。在方程  $y = Zc^{kx}$  中,  $Z$  和  $k$  是常数,  $e$  是“自然底数”。它所确定的变化方式与“连续生长律”相符合, 例如细菌在培养基中呈指数增长的情况; 另一方面与它相似的负指数函数  $y = Zc^{-kx}$  所表明的变化方式与“衰变律”相符合, 例如放射性  $^{32}\text{P}$  在标记的 DNA 中减少的情况。

## 用标绘图表示变量 $x$ 与 $y$ 之间的函数关系

本书中的标绘图采用直角坐标系, 由两条互相垂直的轴组成。习惯上把水平的轴叫横轴 (或  $x$  轴), 垂直的轴叫纵轴 (或  $y$  轴), 两条轴的交点作为原点。

在图 1.1(a) 中,  $x$  和  $y$  的正值或负值都可以在坐标轴上标出来; 但如果只研究  $x$  和  $y$  的正值, 就只要取右上方的正值象限即可, 如图 1.1(b)。

平面图上任何一点的位置, 取决于这个点到横轴与纵轴的距离。这两个距离就是这个点的坐标, 由坐标轴上的刻度

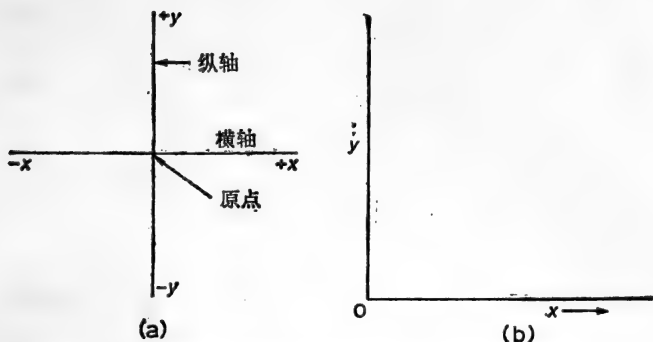


图 1.1 直角坐标轴用以画出与  $x$  值相应的  $y$  值的标绘图。

单位来测定。 $x$  值与  $y$  值的任何关系，都能用一条线段来表示。线段弯曲的形状取决于  $x$  和  $y$  之间的关系。图象也可用方程表示。只要有些经验，就可以从方程中  $x$  与  $y$  的关系来推测与  $x$  值相应的  $y$  值的标绘图。

## 直线的方程

如果  $x$  和  $y$  之间的关系可用以下形式表示

$$y = ax + b$$

其中  $a$  和  $b$  是常数，那么与  $x$  值相应的  $y$  值的图象一定是一条直线。它的斜率是  $a$ ，在  $y$  轴上的截距是  $b$ （当  $x = 0$  时， $y$  的值等于  $b$ ）。

例如在十一章出现的 Lineweaver-Burk 方程，它表明酶促反应初始速度 ( $V_0$ ) 和底物浓度  $[S]$  的关系，其方程如下：

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (\text{式中 } K_m \text{ 和 } V_{\max} \text{ 均为常数})$$

此方程具有  $y = ax + b$  的形式（式中  $y = 1/v_0$ ， $x = \frac{1}{[S]}$ ，

$a = K_m/V_{\max}$  和  $b = 1/V_{\max}$ ）它意味着求出与  $\frac{1}{[S]}$  相应的

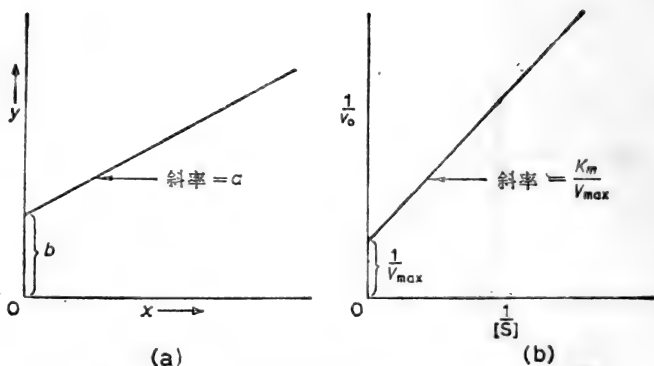


图 1.2 “直线”方程的标绘图。(a)  $y = ax + b$ ;

$$(b) \frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

$1/v_0$  值,画出的是一条直线。斜率是  $K_m/V_{\max}$ ,在纵轴  $1/v_0$  上的截矩等于  $1/V_{\max}$  (见图 1.2b)。

### 标准指数函数的曲线方程

当  $y = e^x$  时,如果  $x$  取正值,画出与  $x$  相应的  $y$  值,便可得到图 1.3(a) 所示的标准指数函数的曲线。

这条由方程  $y = e^x$  表示的自然指数函数曲线和纵轴交于  $y = 1(x = 0)$  处,当  $x$  值增加时,曲线上升的陡度也急剧地增加。

如果画出与  $x$  值相应的  $y$  值的对数值[如图 1.3(b)所示,以  $e$  为底,以 10 为底或以其他数为底],它将是一条直线。因此由  $y = e^x$  而得的方程  $\ln y = x$  是斜率为 1、从原点( $x = 0, \ln y = 0$ ) 开始的一条直线。如果用其他的数 ( $n$ ) 为底,那么  $y$  值的对数可用下式求出:

$$\log_n y = \frac{x}{\text{常数}}$$

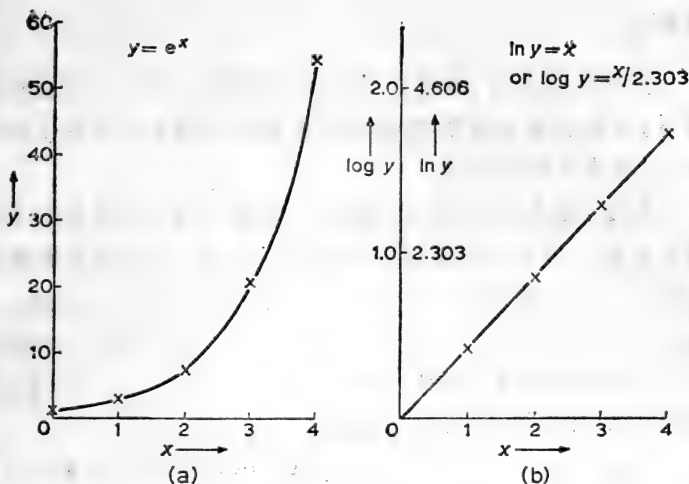


图 1.3 指数函数曲线。(a) 方程  $y = e^x$  中与  $x$  值相应的  $y$  值的图象可变换为 (b) 与  $x$  值相应的  $\ln y$  或  $\log y$  值的直线图形[注意: 指数函数曲线(a)与纵轴相交于  $y = 1$ ]。

它同样是一条通过原点的直线,但斜率是  $1/\text{常数}$ 。

略加分析就知道采用“半对数”标绘法,将指数函数曲线变为直线的原因是:一个等比的(指数性的)数列中各数的对数是一个等差数列(见第 9 页)。

通常不是将  $\log y$  的值画在  $x$  轴和  $y$  轴都按算术值划分的“常用”图纸上,而是将  $\log y$  的值画在“半对数”图纸上。这种图纸的  $x$  轴按算术值划分,而  $y$  轴按对数值划分。仔细观察“半对数”图纸上的图形,可看出任何对数尺度有一个重要的特征,就是使原来呈曲线的指数函数,变形为直线的对数函数。当  $x$  在数值小的范围内变化时,  $\log y$  值却不似  $y$  值那样急剧增加,好像受到“压缩”而显出渐增的趋势。

象双曲线、抛物线等图象规则的曲线,在基础的解析几何课本中都能见到,就不在此一一列举了。

## 微积分

前面已经说过,本书尽可能少用微积分,但在讨论反应速率时,不能不涉及微分学;同样在计算规定速率下的变化情况时,也需要用到积分学。

总之,值得再强调一下的是:各章的习题中没有困难的数学运算。当遇到定量计算的问题时,不要忙乱,应冷静地按照以下三个步骤来考虑:

- (i) 已知的条件是什么?
- (ii) 真正需要求解的是什么?
- (iii) 在(i)和(ii)之间有什么联系?

[尹道明译;王 焜校]

## 第二章 SI 单位制和它的用法

任何物理量的大小只能用与这物理量所规定的有关特殊单位大小来表示其量度。这就是说量度的单位与它数值量度必须同时表示出来,不然的话,数值量度就失去意义。在下面章节中,对数只写数目而不确定单位。物理量的比例是用相同单位进行测量的。

在计算中如涉及到几个测定的物理量,有必要用相互一致单位表示所有量度:即根据某种基本单位制的单位。过去化学和生物学工作中普遍用厘米-克-秒(C. G. S.)制表示物理量的量度,最近国际科技书逐渐改用国际单位制(简称 SI 单位制)。SI 单位制用米-公斤-秒(m. k. s)为量度,它定出七个物理量度的单位为基本单位,另外定出平面角和球面角为补充单位(表 2.1)。

表 2.1

物理量数	SI 单位制名称	符 号
基本单位		
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安培	A
热力学)温度	开尔文	K
发光强度	烛光	cd
物质数量	摩尔	mol
补充单位		
平面角	弧度	rad
立体角	球面度	sr

每一基本单位的大小据国际公认的标准确定，并据以规定其他导出单位，常用的与生物学有关的导出 SI 单位列于表 2.2。

表 2.2 SI 单位制导出单位的名称和符号

物理量数	SI 单位制名称	SI 单位符号	SI 单位定义	SI 单位相当量
能	焦耳	J	$m^2kg s^{-2}$	Nm
力	牛顿	N	$mkg s^{-2}$	$Jm^{-1}$
压力	帕斯卡	Pa	$m^{-1}kg s^{-2}$	$Nm^{-2}$
功率	瓦(特)	W	$m^2kg s^{-3}$	$J s^{-1}$
电荷	库仑	C	As	$Jv^{-1}$
电势差(电位差)	伏(特)	V	$m^2kg s^{-3}A^{-1}$	$Jc^{-1}$
电阻	欧(姆)	$\Omega$	$m^2kg s^{-3}A^{-2}$	$VA^{-1}$
电导	西(门子)	S	$m^{-2}kg^{-1} s^3A^2$	$\Omega^{-1}$
电容	法拉	F	$m^{-2}kg^{-1} s^4A^2$	$CV^{-1}$
光通量	流明	lm	cd sr	
照(明)度	勒(克司)	lx	$m^{-2}cd sr$	$lm m^{-2}$
频率	赫(兹)	Hz	$s^{-1}$	

## 单位的选择

为了某种需要，这些基本和导出单位有时太大，有时太小，使用时会感到不方便，因而又规定了从属的修订单位。任何从属的单位的大小可定为基本或导出单位的倍数。为了要从一个基本或导出单位变成一个范围比较适当的从属单位，即将它们乘上 10 的幂数。这种从属单位的大小可以在基本或导出单位的前面加上修饰词冠，这些词冠(表 2.3)指出基本或导出单位的 10 的幂次。



表 2.3 SI 单位制所用的词冠

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	$\mu$
$10^9$	千兆(京)	G	$10^{-9}$	毫微	n
$10^{12}$	兆兆(垓)	T	$10^{-12}$	微微	p
			$10^{-15}$	毫微微(尘)	f
			$10^{-18}$	微微微(渺)	a

## SI 和它们符号的用法

现在举例说明 SI 单位和它的符号用法

有的单位是用人的名字, 故这些符号的字母要大写, 如 50 牛顿的力, 则写 50 N (N 是大写)。

符号只能写它们的单数形式, 如

2.4 mol, 不是 2.4 mols

符号后面不要加句号, 如 6 毫克氯化钠, 写为 6mg NaCl, 不能写成 6mg. NaCl。 (但该符号适为句的最后一字时可加句号)。

如有一个导出单位用两个以上符号表示时, 这两个符号之间要隔一空间, 如  $1\text{ C} = 1\text{ As}$

词冠与符号联写时 (表示 10 的幂数), 就不必隔一空间, 这应当特别注意, 不然易引起误解, 如 m 代表“毫”同时也代表“米”, 故

1 毫秒 应写为 1 ms

而每秒钟 1 米 应写为  $1\text{ ms}^{-1}$

不能用复合相乘词冠, 只能用一个相乘数目的词冠, 如  $10^{-9}\text{m}$ , 应写为 1 nm, 不能写为  $1\text{ m}\mu\text{m}$ 。

一个单位由一符号与词冠结合时，这符号与词冠就是一个整体。这样，当一个修订的单位乘上 10 的幂数时，符号与词冠都同时乘上，如

$$1 \text{ 升的 } 1\text{dm}^3 = 1(\text{dm})^3 = 10^{-3}\text{m}^3, \text{ 不是 } 10^{-1}\text{m}^3$$

$$1 \text{ cm}^3 = 1(\text{cm})^3 = 10^{-6}\text{m}^3, \quad \text{不是 } 10^{-2}\text{m}^3$$

$$\therefore 1\text{cm}^3 = 10^{-3}\text{dm}^3$$

当写倒数单位的符号时，最好用负指数，不用横线，例：

最好写  $\text{N m}^{-2}$ ，不要写  $\text{N/m}^2$

在任何情况下，横线在任何单位中不能用多次，例：

$$\text{分子气体常数 } R = 8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1},$$

不要写成  $8.314 \text{ J/K/mol}$

事实上，横线应用以 (a) 一种物理量除另一种物理量，如  $\text{PV/RT}$ ，或 (b) 一种物理量被其单位所除，如  $R/\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8.314$ 。

建议在 SI 单位中(开尔文)记载温度时不用度的标志，例：

水的冰点 =  $273.15 \text{ K}$ ，不写  $273.15^\circ\text{K}$

某些常用的非 SI 单位仍予保留通用，但在准确的科学文献中再不要引用，如分 (min)，时 (hr)，卡 (cal)，居里 (ci)，大气压 (atm) 等。

### 采用 SI 单位的一些含意

体积：体积的 SI 单位为立方米  $\text{m}^3$ 。1964 年起已不用升(等于  $1.000028 \text{ dm}^3$ ) 的旧定义，升的新定义是准确地等于立方分米。虽然升平常在文献中仍在用，但在精密的科研工作中“l”(升)与“ml”(毫升)已放弃不用，它们相对应的体积是用立方米的相对应的分数来表示。例如

$$1 \text{ 升(符号 l)} = 1\text{dm}^3 = 10^{-3}\text{m}^3$$

$$1 \text{ 毫升(符号 ml)} = 1\text{cm}^3 = 10^{-6}\text{m}^3$$

**质量：**质量的 SI 基本单位是公斤 (kg)。这个符号刚好像是由词冠 k 与克的符号 g (克) 相结合, 为了这个巧合, SI 单位也采用 g 为克的符号。所以  $10^{-6}\text{kg}$  不能写  $1\mu\text{kg}$ , 而写  $1\text{mg}$  更为适当。

**物质的数量：**SI 基本单位是克分子或摩尔, 符号为 mol。这个“克分子”的定义是：“一个系统中所含的物质数量相当于 0.012 kg 的碳(其原子量为 12)所含的原子数那样多的基本质量”。基本单位必须注明, 这单位可以是一个原子、一个分子、一个离子、一个电子、一个光子等, 或是这些单位的特定基团。

由于原子量为 12 的碳 0.012 kg 含有阿伏伽德罗数 ( $6.02252 \times 10^{23}$ ) 碳原子, 这就是一克分子中所含的基本质量的数量。至于那些名词如克当量、克分子、克离子等则统统废而不用, 而只选用摩尔或克分子 (mol)。

例如:

摩尔 (mol) 的电子的质量为

$5.4860 \times 10^{-7}\text{kg}$ , 并带有负电荷等于 96487C

**浓度<sup>1)</sup>：**过去用重量克分子浓度 (符号 m) 表示在 1000 克溶剂中所含的溶质的克分子数。这很容易结合到 SI 单位中去, 所谓一重量克分子溶液即  $1\text{mol kg}^{-1}$  浓度。因为重量克分子浓度的符号 m 会与米的符号 m 相混淆, 所以英文中 molal (重量克分子) 和用以表示重量克分子浓度的符号 m 都作废, 而采用  $\text{mol kg}^{-1}$ 。

在确定适当的 SI 单位以表示单位体积中克分子浓度时遇到困难。过去, 体积克分子浓度 (符号 M) 用以说明溶质的量 (克分子) 溶解在一升溶液中。所以所谓 1M 溶液的浓度即为  $10^3\text{mol m}^{-3} = 1\text{k mol m}^{-3} = 1\text{mol dm}^{-3}$ 。

---

1) 化学式圈以方形括弧表示一个物质的浓度, 这种做法仍被沿用, 本书也采用这种做法。

由于符号  $M$  在 SI 单位制中已用以代表词冠兆(百万),所以英文中体积克分子浓度 (molarity) 和它的符号  $M$  也已作废,而采用  $\text{kmolm}^3$  或  $\text{moldm}^{-3}$ 。

为了便于将旧的(体积)克分子浓度直译成其相当的 SI 单位,最好是用摩尔每立方米 ( $\text{moldm}^{-3}$ ) 这一命名法。在过渡时期,建议许多生物学文献中有关代谢浓度时继续用微摩尔/毫升 ( $\mu\text{mol/ml}$ ), 有关试剂浓度等用  $M$ ,

$$\text{即 } 1 \text{ 微摩尔/毫升 } (1\mu\text{mol/ml}) = 1\mu\text{molcm}^{-3},$$

$$1M = 1\text{moldm}^{-3} = 1\text{moll}^{-1}$$

力: 力的 SI 导出单位为牛顿 (N) (表 2.2) 而达因 ( $=10^{-5}\text{N}$ ) 已不采用。

压力: 压力的 SI 导出单位为“帕斯卡”, [(Pa) 表 2.2]。所以压力当以 Pa 或以  $\text{Nm}^{-2}$  (因  $1\text{Pa} = 1\text{Nm}^{-2}$ ) 来表示。其他压力单位都已废除不予采用,

$$\text{即 } \quad \text{每平方英寸上 1 磅} = 6894.76 \text{ Pa}$$

$$\quad \text{每 1 毫米汞柱} = 133.322 \text{ Pa}$$

$$\quad \text{1 大气压} = 101325 \text{ Pa}$$

$$\quad \text{1 毫巴} = 100 \text{ Pa}$$

能: 能的 SI 导出单位为焦耳(J) (表 2.2)。其他能的单位如尔格、1 升 大气压和卡都不采用,

$$\text{即 } \quad \text{1 尔格} = 10^{-7}\text{J}$$

$$\quad \text{1 升-大气压} = 101.328\text{J}$$

$$\quad \text{1 卡}_{(\text{热化学})} = 4.184\text{J}$$

放射性: 居里这个单位 (Curic, 符号 Ci) 已是累赘,

$$1\text{Ci} = 3.7 \times 10^{10}\text{s}^{-1}$$

频率: 频率的 SI 导出单位是赫(兹), 符号为 Hz (表 2.2)。

例: 一 n. m. r. 机器用 60 兆周/秒, 现在当读为 60MHz,

即 60 兆赫。

温度：温度的 SI 单位是开尔文，符号为 K。1K = 水三态点热力学温度的 1/273.16。可以设想，虽然摄氏温度标度仍在日常家用中保留，但对精确科学工作而说，它将停止使用。

例：0°C = 273.15 K，所以  $T/K = (t/°C + 273.15)$

发光强度：其 SI 基本单位为坎德拉，符号 cd (表 2.1)。

光通量：其 SI 导出单位为流明，符号 lm (表 2.2)。

照(明)度：其 SI 导出单位是勒克司，符号 lx (表 2.2)。其他单位当予摒弃。

即 1 英尺-烛光 = 10.7693 lx

目前采用 SI 的过渡时期，在科技期刊和教科书中仍继续沿用非 SI 单位，所以就有必要将这些非 SI 单位换算为它们相应的 SI 单位。表 2.4 列了生物化学教科书常用的 SI 单位与 C. G. S. 单位之间的相互换算，而表 2.5 列出常用物理常数 (SI 单位)。更详细的单位见本章末所列的单行本中。

## SI 的 换 算

表 2.4 “C. G. S.” 制单位与 SI 单位换算表

单 位	SI 相当量
安培(A)	1A
埃(Å)	100pm = 10 <sup>-10</sup> m
大气压,标准(atm)	101325Pa
巴(b)	10 <sup>5</sup> Pa
卡(国际表)(cal)	4.1868J
卡 15°C (cal <sub>15</sub> )	4.1855J
卡,热化学	4.184J
坎德拉(cd)	1cd

单 位	SI 相当量
厘米 (cm)	$10^{-2}\text{m}$
库伦 (C)	1c
立方厘米 ( $\text{cm}^3$ )	$1\text{cm}^3 = 10^{-6}\text{m}^3$
立方分米 ( $\text{dm}^3$ )	$1\text{dm}^3 = 10^{-3}\text{m}^3 = 1$ 升
立方英尺 ( $\text{ft}^3$ )	$0.0283168\text{m}^3$
立方英寸 ( $\text{in}^3$ )	$16.3871\text{cm}^3$
立方米 ( $\text{m}^3$ )	$1\text{m}^3$
居里 (Ci)	$3.7 \times 10^{10}\text{S}^{-1}$
周/秒 (c/s)	1Hz
度(角) $^\circ$	$\pi/180$ rad
摄氏温度( $^\circ\text{C}$ )	$(t/^\circ\text{C} + 273.15)\text{K}$
华氏温度 ( $^\circ\text{F}$ )	$(t/^\circ\text{F} + 459.67)\text{K}$
英镑 (英国药衡制)	$3.88793\text{g}$
液量打兰	$3551.63\text{mm}^3$
打兰 (常衡)	$1.77185\text{g}$
达因 (dyn)	$10^{-5}\text{N}$
电子伏(特) (eV)	$1.6021 \times 10^{-19}\text{J}$
尔格	$10^{-7}\text{J}$
法(拉)	1F
英尺 (ft)	$0.3048\text{m}$
英尺-烛光 ( $\text{lm}/\text{ft}^2$ )	$10.7639\text{lx}$
英尺-朗伯	$3.42626\text{cd}/\text{m}^{-2}$
水英尺(压力)	$2989.07\text{Pa}$
流体-盎司 (floz)	$28.4131\text{cm}^3$
英尺磅-力 (ft lbf)	$135582\text{J}$
加伦 (gal)	$4.54609\text{dm}^3$
克 (g)	$10^{-3}\text{kg}$
亨利 (H)	1H
赫(兹) (Hz)	1Hz
时 (h)	$3600\text{s}$
英寸 (in)	$25.4\text{mm}$
水寸(压力)	$249.089\text{Pa}$
焦耳 (J)	1J

单 位	SI 相当量
千瓦 (kW)	1kW
千瓦时 (kWh)	3.6MJ
升 (l)	1dm <sup>3</sup> = 10 <sup>-3</sup> m <sup>3</sup> = 1l
升大气压	101.328J
流明 (lm)	1 lm
流明/平方英尺 (lm/ft <sup>2</sup> )	10.7639lx
流明/平方米 (lm/m <sup>2</sup> )	1lx
勒克司 (lx)	1lx
微米 (μ)	1μm
毫巴	100Pa
毫升	1cm <sup>3</sup> = 10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> = 1ml
毫米汞柱(mmHg)	133.322Pa
毫米水柱	9.80665Pa
量滴	59.1939mm <sup>3</sup>
(重量)克分子(浓度)或(重模)(m)	1molkg <sup>-1</sup>
(体积)克分子(浓度)或(容模)(M)	1moldm <sup>-3</sup> = 1moll <sup>-1</sup>
克分子或摩尔	1mol
牛顿(N)	1N
欧(姆)	1Ω
盎司(英国药衡制)	31.1035g
盎司(oz)	28.3495g
盎司流体	28.4131cm <sup>3</sup>
帕斯卡 (Pa)	1Pa = 1Nm <sup>-2</sup>
品脱(pt)	0.568261dm <sup>3</sup>
泊 (P)	0.1kgm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
泊肃时 (Pl)	1Nsm <sup>-2</sup> = 1Pl
磅 (lb)	0.45359237kg
磅-力 (lbf)	4.44822N
磅-力/平方英寸 (lbf/in <sup>2</sup> )	6894.76Pa
磅/平方英寸 (lb/in <sup>2</sup> )	703.070kgm <sup>-2</sup>
拉德(100 erg/g)	0.01Jkg <sup>-1</sup>
弧度	1rad
西门子 (S)	1S

单 位	SI 相当量
平方英尺 (ft <sup>2</sup> )	0.092903m <sup>2</sup>
平方英寸 (in <sup>2</sup> )	645.16mm <sup>2</sup>
斯托克斯 (St)	10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
克卡	105.506MJ
冷冻吨	3516.85W
伏(特)(V)	1V
托	133.322Pa
瓦(特)(W)	1W

## 数量的报告

表 2.5 几个常用物理常数的 SI 值

物理常数	符 号	数 值
阿伏伽德罗常数	L (或 N <sub>A</sub> )	6.02252 × 10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>
玻耳兹曼常数	k	1.38054 × 10 <sup>-23</sup> JK <sup>-1</sup>
气体常数(恒量)	R = Lk	8.3143 JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
电子电荷	e	1.60210 × 10 <sup>-19</sup> C
法拉第常数	F = Le	9.6487 × 10 <sup>4</sup> C mol
普朗克常数	h	6.6256 × 10 <sup>-34</sup> Js
克分子理想气体体积 于 273.15K 和 101325 Pa		22.4136 dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

### 标绘图中轴的标明和表格中每行物理量的标度的惯例

为了避免反复使用确定的单位,所有物理量、常数等都以纯数字列于表的每一行上。这就是说每一行的标度本身必需是纯数字,即测定的物理量和标明这量度单位的符号的商。

例如:温度所在行标度将写为  $T(K)$ , 压力将载以  $P(N m^{-2})$



或  $P(\text{Pa})$ ; 吉布斯 (Gibbs) 自由能的变化列在表中时将在标度写  $\Delta G(\text{J mol}^{-1})$ 。

同样原则适用于标明标绘图中的轴(看图 3.2)。

在未习惯于这些惯例之前,显得这些惯例很混乱,但只要记住,量度单位往往把它的符号放在横线后面,这横线是在表格或标绘图中所列的物理量符号的后面。

为了避免一些项目包含太多数字而感到不方便,列入表中或绘入图中的实际数字可以是这测定的值乘上适当(常数) 10 的幂数。在这情况下,写入标度(紧跟在物理量符号前面)的 10 的幂数,就是测定的物理量乘以 10 的幂数所得的较为适当的数而列入表中或绘入图中。这当然并不排除目前用表 2.3 所列词冠以修订 SI 单位所得出的最适宜单位的大小,例如:

(i) 在标题  $10^2k$  下写 3.6 说明  $k$  值是 0.036, 在标度为  $10^{-2}k$  下写(3.6)说明  $k$  值为 360。

(ii) 底物浓度为  $0.00012\text{mol dm}^{-3}$  可在标度  $10^4[S]/\text{mol dm}^{-3}$  下写 1.2 或在标度  $[S]/\text{mmol dm}^{-3}$  下写 0.12。

(iii) 文献中  $1/[S]$  值为  $300\text{ mM}^{-1}$  时, 在 Lineweaver-Burk 图表横轴上以  $\text{dm}^3\text{ mol}^{-1}$  标明  $10/[S]$  或以  $\text{dm}^3\text{ m mol}^{-1}$  标明  $10^{-2}/[S]$  时,可按 3 进行绘图。

(iv) 为了说明这种惯例的应用,看 303 页计算中所用数量的表格,即

$t(^{\circ}\text{C})$	$T(\text{K})$	$10^4k (\text{s}^{-1})$	$10^3/T$ 以 $\text{K}^{-1}$ 表明	$\log k$
15	288	2.51	3.472	4.3997
20	293	4.57	3.412	4.6599
25	298	8.22	3.356	4.9149

第一行(橫)可按下面读出,于  $15^{\circ}\text{C}$  (即  $\approx 288\text{ K}$ ) 速度常数  $k$  值为  $2.51 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ 。288 K 的倒数等于  $3.472 \times 10^{-3}\text{K}^{-1}$  而  $\log k$  等于  $\bar{4}.3997$ 。

### 计算中物理量的处理

下面规则必须遵守:

(1) 每个测定的物理量必须由一个数乘上一种单位来表示,虽然可用相乘记号写,但这可省略。

(2) 只有相同大小的物理量才可相加或相减。例如两项能量可以相加,但把能项和压力项相加即无意义。

(3) 单位必须一致,不管如何,物理量必须以相同单位进行量度。在最大限度上,按 SI 规则,这就可得到保证,例如,能项都用焦耳表示,就不会引起混乱,若在计算中使用不一致的能项如尔格和卡,就可能引起混乱。

在乘除物理量时,处理它们单位要按处理与单位所连系的数一样,单位的积和商必须从属于答案的最终数。

单位的乘除的方法可用导出摩尔气体常数  $R$  的单位来说明, $R$  值是由下面理想气体而确定的(见 34 页)。

$$R = \frac{PV}{RT} \text{ 其中 } \begin{cases} R = \text{摩尔气体常数} \\ P = \text{气体压力, } \text{N m}^{-2} \\ V = \text{气体体积 } \text{m}^3 \\ n = \text{气体的量 } \text{mol} \\ T = \text{温度 } \text{K} \end{cases}$$

$$\text{即 } R = \left(\frac{PV}{T}\right) \text{mol}^{-1}, \text{和 } R \text{ 的单位} = \frac{\text{N m}^{-2} \times \text{m}^3}{\text{K}} \text{mol}^{-1} \\ = \text{N m K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

但是  $1\text{ N} = 1\text{Jm}^{-1}$ , 而  $1\text{ N m} = 1\text{ J}$

$\therefore R$  按  $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  测定的

总之,在计算时必须勤于乘和除,若在计算过程中忽视单位。待算到答案数时再凑上单位以确定其值,那是极其不保证。

[王 焱译]

## SI 参 考 资 料

有关 SI 的其他资料,它的单位和它们的用法可自下面资料得到。因为这是正常复习的课题,必须参阅它们的最新版本。

- [1] Quantities, Units and Symbols. The Symbols Committee of the Royal Society, The Royal Society, 6 Carlton House Terrace, London SW1Y,AG (1971)
- [2] The International System (SI) Units. (BS 3763, 1970), British Standards Institution, 2 Park Street, London W1A 2BS.
- [3] Physicochemical quantities and units (the grammar and spelling of physical chemistry) (2nd ed. 1971) by M. L. McGlashan. Royal Institute of Chemistry Monographs for Teachers, The Royal Institute of Chemistry, 30 Russell Square, London W. C. 1.

## 第三章 气体的行为

### 气体分子运动学说

新陈代谢中一些最重要的底物与产物是气体,例如氧、二氧化碳、氮和氢,所以了解它们的特有的性质有其重要意义。同时,由于许多新陈代谢反应是发生在水溶液中,亦应当探讨气体在溶液中的行为。

在物质的三种聚集状态(气体、液体、固体)中最简单的是气体。气体与该物质在液体或固体状态的主要区别是气体不具有内在的体积,也就是说(最少理论上是这样)它可以充满任何形状的容器。与气体状态有关的这种性质以及其它性质可用气体分子运动学说来解释。首先应当指出,所谓气体,一般是指“理想气体”,这种假想的“理想气体”的行为可能准确地由不同气体定律所预示。真实气体,不管是元素气体如氢或氦,还是化合物气体如二氧化碳或氨,在某种程度上与“理想气体”有区别,但解释“理想气体”的性质并注意到真实气体与理想气体的偏差比逐一地探讨每一种已知气体的行为方便得多,因为这些气体好象没有共同的性质。

按分子运动学说,理想气体是由极小的颗粒(它的分子)所组成。这种分子不断地,不规则地自由而独立运动着。在它们不规则的运动中气体的分子不停地与容器的壁碰撞,就是这种对器壁的不断冲击所产生的器壁单位面积上的力,叫做气体的压力。组成“理想气体”的微小颗粒具有百分之百的弹性,这些颗粒冲击到器壁时所含有的能量等于它们由器壁

弹回时所含的能量。这种情况是可以理解的，若情况不是这样，气体的压力在任何恒容容器中和在恒温下将随着时间逐渐减低。此外，理想气体的分子必须不占有任何体积（这证实了所谓理想气体是一种有用的虚构的这种认识）。

由于分子不规则地自由而独立运动着，当某一密度的气体在同样温度下从原来的容器放入更大的容器中时，气体分子将重新散布，使每个气体分子都有充分的运动自由，这样，气体完全占有了这个新的容器，同时相应地降低了它的密度。气体具有从密度较高的区域扩散到密度较低的区域并达到平衡均匀的密度的趋势，这种趋势，可用扩散的力来表示，从而推论，要使气体密度增加，就必需增加压力——压缩的力。

温度的变化对气体的影响也可用分子运动学说来解释，加热可以增加分子的动能，促使分子向各方运动，使分子之间的距离拉长，结果引起气体在恒压下自行膨胀，温度降低，气体运动减慢，结果是在恒压下，气体自行收缩。所以，在某种意义上，增加压力和降低温度可以得到同样目的，即气体的体积减小。

由以上讨论，可以说理想气体的状态受到三种互相联系的可变数的影响。这三种可变数是(1)体积；(2)压力；(3)温度。考察压力或温度的变化对一定质量的气体的体积的影响，可以得出这三种可变数(因素)之间固有的内在关系，这种关系可用理想气体定律来表示。

## 理想气体定律

### 压力变化的影响

若使温度恒定不变，按波义尔定律：“一定质量气体的体

积与作用于它的压力成反比”。这就是说等温地增加压力将成比例地使一定量气体的体积缩小,反之亦然。

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{其中} \begin{cases} V = \text{体积} \\ P = \text{压力} \end{cases}$$

或  $PV = \text{常数}$

例题:

一个气球在水平面装满  $1 \text{ dm}^3$  轻的理想气体。这气球的弹性是百分之百的,但当其体积到达  $1.68 \text{ dm}^3$ , 这气球即爆炸。计算这气球上升到什么大气压时才开始爆炸?

假设温度不变,水平面大气压为  $101 \text{ kPa}$ 。

$$P_1 = \text{水平面压力} = 1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} (= 1 \text{ 大气压})$$

$$V_1 = 1.0 \text{ dm}^3$$

$$P_2 = ? \quad V_2 = 1.68 \text{ dm}^3$$

按波义尔定律,  $PV = \text{常数}$  (对温度恒定时一定质量的气体而言)

$$\therefore P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\text{因而 } 1 \times 1.01 \times 10^5 = 1.68 \times P_2$$

$$\text{或 } \frac{1.01 \times 10^5}{1.68} = P_2$$

$$\text{从而 } P_2 = 6.01 \times 10^4 \text{ Nm}^{-2}$$

答: 当外面压力达到  $60.1 \text{ kPa}$  时, 气球即将爆炸。

### 温度变化的影响

假设压力恒定不变, 按盖-吕萨克定律 (有时称查理定律): 温度每升摄氏  $1^\circ\text{C}$ , 一定质量气体所增加的体积约为它在  $0^\circ\text{C}$  时体积的  $1/273$ 。

$$V_t = V_0 + t \left( \frac{V_0}{273} \right) \quad \text{其中} \begin{cases} V_t = \text{在 } t^\circ\text{C} \text{ 时的体积} \\ V_0 = \text{在 } 0^\circ\text{C} \text{ 时的体积} \end{cases}$$

$$\text{或 } V_t = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right)$$

开尔文 (Kelvin) 提出新的温度标度(称为开氏温标),其零度为理想气体不具有体积时的温度。如将理想气体的体积与温度(在恒压下)的关系绘成图并外推到  $V = 0$  的点时,温度是  $-273^\circ\text{C}$ , 所以开氏温标的零度相当于  $-273^\circ\text{C}$ , 而盖-吕萨克定律中每升摄氏  $1^\circ\text{C}$  温度, 气体所增加的体积的准确数是为其在  $0^\circ\text{C}$  时体积的  $1/273.15$ 。开氏温度计的标度与摄氏的标度相等, 所以

$$t^\circ\text{C} = (t + 273.15)\text{K}$$

一般计算(除精密准确计算外), 可假设  $t^\circ\text{C}$  等于  $(t+273)\text{K}$ 。

用开氏温标, 盖-吕萨克定律可用另一方式表示。以  $V_1$  和  $V_2$  表示同样质量的气体在温度  $t_1^\circ\text{C}$  和  $t_2^\circ\text{C}$  时分别所占的体积,

$$\text{于是 } V_1 = V_0 \left( 1 + \frac{t_1}{273} \right) \text{ 和 } V_2 = V_0 \left( 1 + \frac{t_2}{273} \right)$$

$$\text{从此 } \frac{V_1}{V_2} = \frac{273 + t_1}{273 + t_2}$$

以  $K$  表示温度,  $T_1$  和  $T_2$  为气体的  $K$  温度

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ 和 } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

概括地说, 在恒压下, 一定质量的气体, 其  $V/T = \text{常数}$ 。

例题:

细菌发酵生长所产生的气体, 在实验室温度  $17^\circ\text{C}$  时, 其体积为  $580 \text{ cm}^3$ , 若使其生长温度为  $37^\circ\text{C}$ , 计算气体的体积(假设气体的体积是在恒压下测量的)。

$$t_1 = 17^\circ\text{C}, \quad \therefore T_1 = (17 + 273) = 290\text{K}$$

$$t_2 = 37^\circ\text{C}, \quad \therefore T_2 = (37 + 273) = 310\text{K}$$

$$V_1 = 580 \text{ cm}^3$$

$$V_2 = ?$$

按盖-吕萨克定律,  $V/T = \text{常数}$

$$\therefore \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \text{ 和 } \frac{580}{290} = \frac{V_2}{310}$$

$$\text{或 } V_2 = \frac{580 \times 310}{290} \\ = 620 \text{ cm}^3$$

$\therefore$  发酵所产生的气体的体积在  $37^\circ\text{C}$  为  $620 \text{ cm}^3$ 。

### 温度与压力变化的影响

波义尔定律与盖-吕萨克定律可以结合成另一方程式,以预测一定质量的理想气体由于温度和压力的变化而引起的体积的变化,即  $PV/T = \text{常数}$ 。这方程式称为物态方程式,它全部按照理想气体的压力、体积和温度来说明它的数量。

例题:

在一固定体积反应容器中的气体压力必需降到  $1 \text{ kPa}$ 。实验室中所用的真空泵在室温  $17^\circ\text{C}$  下只能把压力降到  $1.5 \text{ kPa}$  大气压。若将反应容器放在冰-盐混合物中冷却到  $-25^\circ\text{C}$ , 压力能否降到所需要的真空度?

按波义尔定律与盖-吕萨克定律,  $PV/T = \text{常数}$

$$\text{从 } \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

初始时  $P_1 = 1.5 \text{ kPa}$

$V_1 =$  反应容器的体积

$$T_1 = (17 + 273) \text{ K} = 290 \text{ K}$$

冷却后  $P_2 = ?$

$V_2 = V_1 =$  反应容器的体积

$$T_2 = (-25 + 273) = 248 \text{ K}$$



将这些数值代入上面方程式:

$$\frac{1.5 \times V_1}{290} = \frac{P_2 \times V_1}{248}$$

从此  $\frac{1.5 \times 248}{290} = P_2 = 1.28 \text{ kPa}$

结果说明将反应容器冷却到  $-25^\circ\text{C}$ , 尚不能将压力降到所需要的真空度。

### 标准温度与压力 (s. t. p)

一定量气体所占有的体积大小, 与其周围的温度与压力有关。因此, 若要用气体体积来说明它的质量, 就必须确定气体的温度与压力。要做到这一点, 就应当有标准的温度与压力 (s. t. p) 来确定气体的体积。这个标准状态相对应地是  $273.15 \text{ K}$  和标准大气压 ( $101325 \text{ Pa}$ )。但是, 气体的体积不一定要在  $273.15 \text{ K}$  和  $101325 \text{ Pa}$  情况下进行测量, 只要在测量气体体积时记录下当时气体的温度及压力, 即可应用  $PV/T = \text{常数}$  这个方程式计算气体在标准状态下所占的体积。

### 阿伏伽德罗定律

克分子 (符号为 mol) 是用以表示任何数量化合物的质量 (它等于这化合物的克分子量)。这个单位在应用上是很方便的。1 克分子的任何化合物含有  $6.023 \times 10^{23}$  个分子 (阿伏伽德罗常数), 1 克分子的任何气体在标准状态下占有的体积为  $22.414 \text{ dm}^3$ , 这就是说在标准状态下  $22.414 \text{ dm}^3$  的气体含有  $6.023 \times 10^{23}$  个分子。由于对任何一定质量的理想气体来说  $PV/T$  都是常数, 所以在同温同压下, 相同体积的所有理想气体含有相同数目的分子, 这就是阿伏伽德罗定律。

## 理想气体定律

对一定质量的任何理想气体来说,  $PV/T$  是个常数, 而当这气体的“一定质量”等于 1 克分子时, 这个常数值只有一个, 由于 1 克分子的任何一种气体与 1 克分子的另一种气体所含的分子数目完全一样, 这个  $PV/T$  的常数值是相同的, 而与气体性质无关, 这常数成为通用 1 克分子气体常数。若这 1 克分子气体常数用  $R$  表示, 那末对于  $n$  克分子理想气体,  $PV/T = nR$  或

$$PV = nRT$$

这个方程式是理想气体方程式。

由于真实气体的行为不一定能精确地符合理想气体方程式所预示的情况, 所以为了使理想气体状态方程式能适用于真实气体, 有许多修正的理想气体状态方程式(特别如范德华方程式), 但在低压情况下, 许多真实气体与理想气体的偏差很小, 理想气体方程式可以不加修正地予以应用。

## 克分子气体常数 $R$ 的单位和数值

$R$  等于  $PV/T$ , 指的是 1 克分子理想气体在标准温度与压力下, 占有  $22.414 \text{ dm}^3$ 。

$$\therefore \frac{PV}{T} = R$$

$$\text{其中} \begin{cases} P = 101.325 \text{ kPa} = 101325 \text{ Nm}^{-2} \\ V = 22.414 \text{ dm}^3 = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \\ T = 273.15 \text{ K} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \therefore R &= \frac{101325 \times (22.414 \times 10^{-3})}{273.15} \text{ NmK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= 8.3143 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{因为 } 1 \text{ Nm} = 1 \text{ J}) \end{aligned}$$

所测量的  $R$  单位是每 1 克分子每 1 度温度的能的单位，所以在旧教科书中用非 SI 单位，有以下几种单位表示  $R$ ，即  $R = 1.987$  卡度<sup>-1</sup>克分子<sup>-1</sup>，或  $R = 0.082$  升-大气压度<sup>-1</sup>克分子<sup>-1</sup>。

例题：

5 dm<sup>3</sup> 的弹式量热器要在压力下充上足够的氧气，将 36 克葡萄糖完全氧化。用氧气钢瓶于室温下充满，压力只能达到  $7.1 \times 10^5$  Pa。问所充氧气的量是否够使葡萄糖完全氧化（室温 17°C，葡萄糖 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>）？

$$P = 7.1 \times 10^5 \text{ N m}^{-2}$$

$$V = 5 \text{ dm}^3 = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 290 \text{ K}$$

$$n = ? \text{ mol}$$

$$PV = nRT$$

$$\begin{aligned} \therefore n &= \frac{PV}{RT} = \frac{(7.1 \times 10^5) \times (5 \times 10^{-3})}{8.314 \times 290} \\ &= \frac{3550}{2411} \text{ mol} = 1.47 \text{ mol} \end{aligned}$$

葡萄糖完全氧化成为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O



要完全氧化 1 克分子葡萄糖，需 6 克分子氧。36 克葡萄糖等于  $\frac{36}{180} = 0.2$  克分子。所以 1.2 克分子氧始可将 0.2 克分子葡萄糖完全氧化。而在  $7.1 \times 10^5$  Pa 下，5 dm<sup>3</sup> 的氧等于 1.47 克分子氧是足够完全氧化 36 克葡萄糖的。

## 分压力

气体混合物的特点是各种气体组份在混合物中的行为不

受其他组份所影响。因此气体混合物总压等于各个气体分压的总和。所谓分压,就是各个气体在恒温下单独占据混合物所占的全部体积所具有的压力。这就是道尔顿分压定律,从这个定律与理想气体定律,可得出这样的结论:任何气体在混合物中的分压与气体混合物总压之比等于该气体的克分子数与混合气体所有气体克分子数的总和之比。

$$\text{即: } \frac{P_a}{P_t} = \frac{n_a}{n_t} \text{ 其中 } \begin{cases} P_a = \text{气体(A)的分压} \\ P_t = \text{混合气体的总压} \\ n_a = \text{气体(A)的克分子数} \\ n_t = \text{混合气体所有气体} \\ \quad \text{克分子数的总和} \end{cases}$$

例题:

临床上有关气体混合物的研究,经常用体积百分比(体积%)表示每一气体组份的含量,亦即该气体在标准状态与无水(干燥)情况下占有的体积与混合物气体在同样情况下所占的总体积之比。这样,肺泡空气中含有 80.5 氮、14.0 氧和 5.5 二氧化碳(体积百分数)。若使肺部压力为  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 而水蒸气压为  $6.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ , 计算各主要气体组份的分压。

$$\begin{aligned} \text{干燥气体的真实压力} &= \text{总压} - \text{水蒸气压力} \\ &= (1.01 \times 10^5) - (6.25 \times 10^3) \text{ Pa} \\ &= 94.75 \text{ kPa} \end{aligned}$$

按阿伏伽德罗假设: 气体的克分子与气体在标准状态下所占有的体积成比例, 同时从道尔顿定律与理想气体定律,

$$\frac{P_a}{P_t} = \frac{V_a}{V_t}$$

$$\text{所以 } \frac{P_a}{P_t} = \frac{V_a}{V_t}$$

$$\text{其中 } \begin{cases} V_a = \text{气体(A)在标准状态下的体积} \\ V_t = \text{混合气体在标准状态下的总体积} \end{cases}$$

这样:

$N_2$  的分压

$$P_{N_2} = \frac{V_{N_2} \times P_t}{V_t} = \frac{80.5 \times (94.75 \times 10^3)}{100} \\ = 76.27 \times 10^3 Pa$$

$O_2$  的分压

$$P_{O_2} = \frac{V_{O_2} \times P_t}{V_t} = \frac{14.0 \times (94.75 \times 10^3)}{100} \\ = 13.27 \times 10^3 Pa$$

$CO_2$  的分压

$$P_{CO_2} = \frac{V_{CO_2} \times P_t}{V_t} = \frac{5.5 \times (94.75 \times 10^3)}{100} \\ = 5.211 \times 10^3 Pa$$

## 气体密度

气体密度 (与任何物质状态一样) 是它的质量用它的体积<sup>1)</sup>除所得的商,

$$\therefore d = \frac{10^{-3}w}{V} \quad \text{其中} \begin{cases} d = \text{密度 (kg m}^{-3}\text{)} \\ w = \text{质量 (g)} \\ V = \text{体积 (m}^3\text{)} \end{cases}$$

由于一定质量的气体所占的体积大小受到压力与温度的影响,所以密度也同样受到影响,但是成反比例。在理想气体方程式中,  $PV = nRT$ , 其中  $n$  代表气体克分子数。

$$\text{由于 } n = \frac{w}{M} \quad \text{其中} \begin{cases} w = \text{气体质量 (g)} \\ M = \text{气体分子量} \end{cases}$$

$$\text{或 } w = nM$$

1) 按 SI 单位,密度以  $kg m^{-3}$  或  $gc m^{-3}$  表示。

将上面密度方程式中的  $\omega$  取代

$$\text{则得 } d = \frac{10^{-3} nM}{V}$$

一定量的气体在一定温度与压力下,其  $n$  与  $V$  是恒定的,所以在同样情况下气体的密度与其分子量成正比。

气体的可变密度不可与它的蒸气密度混为一谈。后者是常数,并按定义等于  $\frac{\text{一定体积气体的质量}}{\text{同样体积氢气的质量}}$ ,这两种质量都在同一压力和温度下测定的。

$$\begin{aligned}\text{这样,气体的蒸气密度} &= \frac{n \text{ mol 气体的质量}}{n \text{ mol H}_2 \text{ 的质量}} \\ &= \frac{1 \text{ mol 气体的质量}}{1 \text{ mol H}_2 \text{ 的质量}}\end{aligned}$$

但  $\text{H}_2$  的分子量 = 2,

$$\therefore \text{蒸气密度} = 1/2 \text{ 气体的分子量}$$

例题:

装有氫的  $250 \text{ cm}^3$  容器在  $273 \text{ K}$  和  $101.3 \text{ kPa}$  下称重  $48.30 \text{ g}$ 。同样这个容器装有由藻类光合作用时所产生的气体,在  $303 \text{ K}$  和  $105.9 \text{ kPa}$  下,称重  $48.19 \text{ g}$ 。设这未知气体是干燥的纯气体,试鉴定这个气体(氫的密度在标准状态下为  $1.78 \text{ kg m}^{-3}$ ,克分子气体常数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。

$$\begin{aligned}\text{装有氫的容器在 } 273 \text{ K 和 } 101.3 \text{ kPa (即标准状态)} \\ = 48.30 \text{ g}\end{aligned}$$

氫的密度(在标准状态)为  $1.78 \text{ kg m}^{-3} = 1.78 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$

$\therefore 250 \text{ cm}^3$  氫在标准状态下的重量

$$\begin{aligned}&= 250 \times (1.78 \times 10^{-3}) \text{ g} \\ &= 0.445 \text{ g}\end{aligned}$$

因而,空的容器的重量 =  $(48.30 - 0.445) \text{ g} = 47.855 \text{ g}$

∴ 250 cm<sup>3</sup> 未知气体在 303 K 和 105.9 kPa 下的重量 = (48.19 - 47.855)g = 0.335 g

从理想气体方程式

$$PV = nRT = \frac{w}{M} RT; M = \frac{wRT}{PV}$$

其中

$$\left\{ \begin{array}{l} P = 105.9 \text{ kPa} = 1.059 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} \\ V = 250 \text{ cm}^3 = 2.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \\ w = 0.335 \text{ g} \\ T = 303 \text{ K} \\ R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ N m K}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ M = \text{分子量 } \text{g mol}^{-1} \end{array} \right.$$

将上面数值代入上面方程式

$$M = \frac{0.335 \times 8.314 \times 303}{(1.059 \times 10^5) \times (2.5 \times 10^{-4})} \text{ gmol}^{-1} \\ = 31.87 \text{ g mol}^{-1}$$

由于只有氧的分子量为 32, 未知气体的分子量与氧极为相近, 所以可以认为藻类光合作用所产生的气体为氧。

## 气体的扩散

前已提及气体膨胀充满一个空间是由于扩散的结果, 在扩散过程中气体由高密度的区域向低密度的区域移动, 直到均匀为止。格雷厄姆扩散定律指出: “一种气体的扩散速度与它的密度的平方根成反比。”

$$D \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \quad \text{其中} \begin{cases} D = \text{扩散速度} \\ d = \text{密度} \end{cases}$$

但是气体密度在恒温与恒压下是与它的分子量成正比, 所以扩散速度与分子量的平方根也成反比。在同样温度与压力下, 两种不同气体的扩散速度为

$$D_1 \propto \frac{1}{\sqrt{M_1}} \quad \text{和} \quad D_2 \propto \frac{1}{\sqrt{M_2}}$$

$$\therefore \frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{其中} \quad \begin{cases} D_1 = \text{气体 1 的扩散速度} \\ M_1 = \text{气体 1 的分子量} \\ D_2 = \text{气体 2 的扩散速度} \\ M_2 = \text{气体 2 的分子量} \end{cases}$$

泻流(或隙透)的过程(意即气体从容器的小孔中喷出)也如简单扩散一样遵循同样定律。这两种方法都可用以测定一种气体的分子量,并从一种已知其分子量的气体作为对比。实际上一般测定一定量的气体通过容器小孔喷流所需的时间( $t$ )。这与扩散速度 $D$ 成反比。

$$t \propto \frac{1}{D}, \quad \text{从} \quad \frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\therefore \frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

例题: 在同样情况下, 气体 1 和气体 2 的扩散速度之比是 1:2。

藻类在光合作用中所产生的气体从小孔中流出, 需时 231 s (秒)。在同样情况下, 相同体积的氫需 258 s。计算 (a) 这未知气体的分子量; (b) 这未知气体的蒸气密度(氫分子量 = 40)。

$$\text{从格雷厄姆定律} \quad \frac{t_1}{t_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

未知气体: 氫

$$t_1 = 231 \text{ s}, \quad t_2 = 258 \text{ s}$$

$$M_1 = ? \quad M_2 = 40$$

$$\frac{231}{258} = \sqrt{\frac{M_1}{40}}, \quad \left(\frac{231}{258}\right)^2 = \frac{M_1}{40}$$



$$\therefore M_1 = \left(\frac{231}{258}\right)^2 \times 40 = 0.802 \times 40 = 32.08$$

(a) 未知气体的分子量为 32;

(b) 这未知气体的蒸气密度 =  $1/2$  分子量 = 16。

## 蒸气压

液体和固体在封闭空间是与它们的蒸气平衡的。蒸气的分压(即蒸气压或更准确些,叫做饱和蒸气压)与温度有关,对液体来说,这关系更为显著。这种现象将在第四章详细讨论。当考虑液体面上气体的组成时,必须记住所测到的气体总压力中有液体的蒸气压。

## 气体在液体中的溶解度

任何气体多少都会溶解于液体中。溶解的速度决定于几个因素:温度、压力和气体-液体界面的表面面积。但是当液体饱和着气体的时候,一定量的液体和多余的气体才能达到平衡状态。在这状况下,溶液中气体的量除决定于当时的温度和压力外,也决定于气体在这液体中的溶解度。气体于一定的温度与压力下在液体中的溶解度可以用 Bunsen 吸收系数来表示。其定义是“在分压为 1 大气压(即 101325Pa)与所报告的温度下,这气体在 1 dm<sup>3</sup> 液体中成饱和状态的体积(在标准状态)”。由于 1 克分子气体在标准状态下占有 22.414 dm<sup>3</sup>, 在 1 大气压和当时温度下, 1 克分子气体溶解度等于  $1/22.414$  与当时温度的班森吸收系数相乘的积。

## 气体的分压与溶解度

按亨利定律: “一定体积的液体中溶解的气体质量与该

气体的压力成正比(但温度恒定)。”在这一点上,混合气体各组份相互之间无任何干扰。每一气体组份在一定温度下溶解于一定体积的溶液中的质量与它的吸收系数和它在混合气体中的分压成正比。由于在标准状态下气体的体积比气体的质量更易测定,所以亨利定律可用下面方程式表示:

$$S = K\alpha P, \text{ 其中 } \begin{cases} S = \text{在单位体积液体中于当时温度} \\ \quad \text{下气体的溶解度(以在标准状态} \\ \quad \text{下的气体体积来表示)} \\ K = \text{常数} \\ \alpha = \text{在当时温度下的气体吸收系数} \\ P = \text{气体的分压} \end{cases}$$

亨利定律又是与理想气体有关的一个例子,它适用于在低压下的气体,也适用于许多真实气体的稀溶液。假使一般情况下低压气体与亨利定律有很大偏差时,说明气体与液体之间发生化学反应或气体在溶液中聚合或分解。

例题:

于 311 K (即 38°C) 和 102.7 kPa 下向血浆中通空气,计算 100 cm<sup>3</sup> 血浆能溶解多少克氮 (N<sub>2</sub> 于 311 K 在血浆中的吸收系数为 0.012, 空气中按体积分含 78% 氮)。

“在 311 K 时氮在血浆中的吸收系数为 0.012”, 说明 1 cm<sup>3</sup> 血浆在 311 K 和 1 大气压 (即 101.325 kPa) 时溶解 0.012 cm<sup>3</sup> 的氮(在标准状态下)。

∴ 100 cm<sup>3</sup> 血浆在 311 K 和 101.325 kPa 下溶解 1.2 cm<sup>3</sup> (标准状态)的 N<sub>2</sub>。

空气中氮的分压在 102.7 kPa 下为

$$\frac{78}{100} \times 102.7 \text{ kPa}$$

由亨利定律,  $S = K\alpha P$  或  $\frac{S_1}{S_2} = \frac{P_1}{P_2}$

在 101.325 kPa 时

在 102.7 kPa 时

纯  $N_2$  的溶液

来自空气  $N_2$  的溶液

$$P_1 = 101.325 \text{ kPa}$$

$$P_2 = \frac{78 \times 102.7}{100} \text{ kPa}$$

$$S_1 = 1.2 \text{ cm}^3 N_2 / 100 \text{ cm}^3 \text{ 血浆} \quad S_2 = ? \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 \text{ 血浆}$$

$$\therefore \frac{1.2}{S_2} = \frac{101.325 \times 100}{102.7 \times 78}$$

$$S_2 = \frac{1.2 \times 78 \times 102.7}{100 \times 101.325} = 0.949 \text{ N}_2 \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 \text{ 血浆}$$

但  $22.414 \text{ dm}^3$  (标准状态)的氮的重量为 28 g

$\therefore 0.949 \text{ cm}^3$  (标准状态)的氮的重量为

$$\frac{0.949}{22.414 \times 10^3} \times 28 \text{ g} = 1.186 \times 10^{-3} \text{ g} (= 1.186 \text{ mg})$$

按上面所说的条件下通空气,  $100 \text{ cm}^3$  血浆将溶解 1.186 mg  $N_2$ 。

## 温度与气体的溶解度

当气体溶解于水时,一般产生热。由于许多气体皆有正的溶解热,所以(249)在不发生化学反应的情况下,温度愈高,气体在水溶液中的溶解度愈低。要测定由于温度升高而引起溶解度的降低,可从1克分子气体加入一定容量的溶液中所产生的热来估计,而这溶液的容量很大,其浓度不会因所加入的气体而引起可觉察的变化,这种热叫做微分溶解热,而它的值可从试验求得。但生化计算,可用适当的吸收系数 $[\alpha]$ ,每种气体在很大温度范围内在水中的 $[\alpha]$ 可从手册中查到。

## 真实气体

一种气体在任何压力与温度情况下如要严格地遵循波义尔和盖-吕萨克定律的断定，它的分子必须没有体积，同时分子之间不存在相吸与相斥的力。所以无怪理想气体是一种假想的概念，它的作用是它能近似地说明在低压及常温下真实气体的实际性质，并易于说明在压力增加或温度降低情况下真实气体异常行为的原因。

按理想气体定律：

$$PV = nRT \text{ 或 } \frac{PV}{nRT} = 1$$

图 3.1 说明三种真实气体在实验上所观察的与以上结论的偏差。对 1 克分子理想气体而言，在 273.15 K 时，不管压力怎么变化， $PV/nRT$  总是等于 1，但我们看到不同真实气体与此结论有正与负的偏差。这种偏差的性质和程度可以从这些真实气体的分子性质来解释，这种性质是它们非理想性的根本原因。如氦，它的  $PV/nRT$  的值随着压力的增加，变成比 1.0 更大（图 3.1）。这气体的低沸点（27 K）指出它的分子之间的吸引力极为微弱，所以在  $PV/nRT$  关系中表现为正的偏差，可能完全是它分子的体积比理想气体所要求的“无体积”有很大距离而呈非理想性。对氧来说，其沸点（90 K）基本上略高一些。分子间的吸引力显然是较为重要。二氧化碳在 195 K 凝结成固体聚集状态，其分子间更大的吸引力可由其对  $PV/nRT$  的更显著的“负”偏差反映出来。

波义尔定律断言，在一定温度下，增加压力将使一定量理想气体的体积按比例缩小，那末理想气体在等温情况下的压力与体积的关系若绘制成图，可以预言将得到双曲线（图

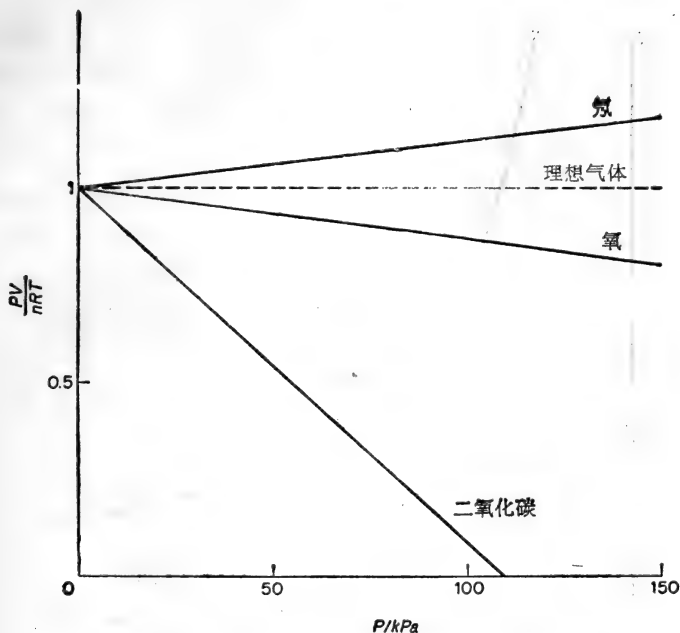


图 3.1 与理想气体定律呈现“正”和“负”的偏差。

3.2)。因为从数学上  $y$  与  $x$  成反比时，以  $y$  为坐标绘制  $x$  与  $y$  变化时的关系，所得的图是双曲线。在不同温度下，理想气体的  $P$  与  $V$  相对应值将绘成一系列的双曲线，每个双曲线叫做等温线（或等温的），因为它说明在一定温度下，气体的  $P$  与  $V$  相互变化关系。

相反的，图 3.3 表示 1 克分子二氧化碳在 273 K 和 323 K 之间六个不同温度时的实际等温线。在 323 K 下，所绘成的等温线极其类似理想的双曲线。在低温情况下，等温线明显变形，反映出分子间有效吸引力的存在，待温度达到相当低时，呈现液化现象。可看 273 K 的等温线，压力上升时（由 A），体积缩小；待到 B 时，等温线的形状即呈现明显的间断；

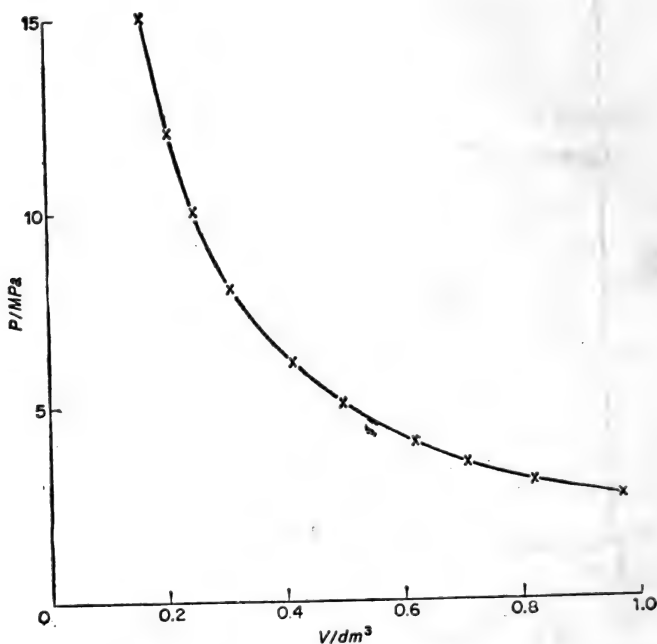


图 3.2 于 298 K 时理想气体的等温线。

由  $B$  到  $C$ , 压力的增加很小, 而体积却缩小很多; 但从  $C$  到  $D$ , 压力大量增加而体积并不明显缩小。在 273 K 下等温线的特殊形状可以作如下解释: 在  $B$  点压力达到这样程度, 气体开始液化, 这液化继续进行 ( $B$  到  $C$ ) 到  $C$  点时, 全部气体凝聚成液体聚集状态, 此后等温线陡峭上升 ( $C$  到  $D$ ), 反映了液体难被压缩, 说明为什么等温线中  $C$  点表现出急转的不连续性。在其他温度情况下的等温线也有同样的急转的不连续性, 这种不连续性是与液体和气体两相共存的情况相一致的 (即这些等温线的整个横的部分)。温度愈高, 等温线中横的这一段愈短, 这就是说, 当气体等温地凝聚成液体时, 在常压下, 体积

的变化愈小。以  $V_g$  代表在开始液化时气体的体积,  $V_l$  代表所生成的液体的体积,  $(V_g - V_l)$  将由于温度上升而逐渐递减, 一直到临界温度时, 即完全消失。因而可从绘制  $(V_g - V_l)$  对其相对应温度  $T$  的图, 然后把  $(V_g - V_l)$  推伸到 0, 所得的  $T$  即为临界温度。对二氧化碳而言, 如图 3.3 所示, 其临界温度出现在 304.2 K (即 31.1°C)。二氧化碳在 304 K 的等温线在温度逐渐上升时, 第一次出现难以觉察到的那一段横线。在临界温度时的等温线只有在一个点上其斜率为零。这个点为临界点, 在这临界点的压力为临界压力 ( $P_c$ ), 其克分子体积为临界体积 ( $V_c$ )。在临界温度以下, 对真实气体增加

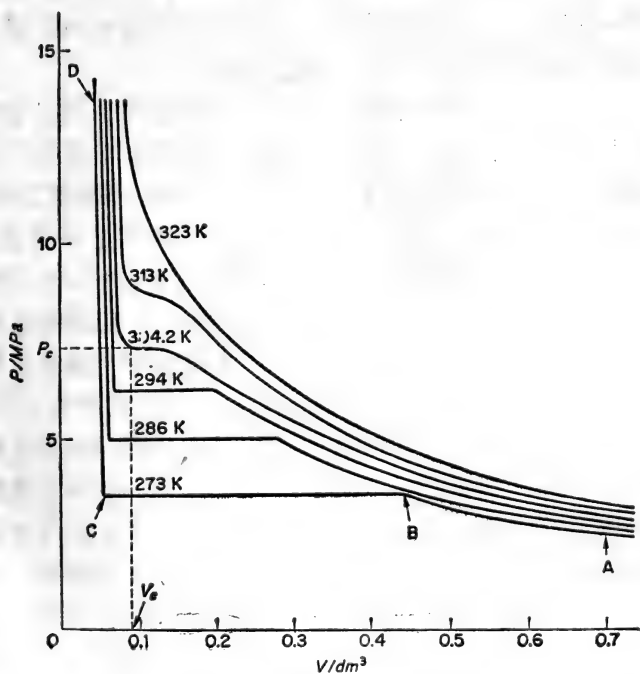


图 3.3  $\text{CO}_2$  的等温线 (1 mol)。

压力即引起体积缩小,同时其密度提高,一直到分子间内聚力促使一部分气体变成液体。这两个明显的物相(或状态)同时存在(在一定的压力和温度下,它们相互平衡)。这两个物相成为可觉察的界限叫做液面。若使温度升到临界温度,这液面即消失,因为气体的密度与液体密度完全相同,所以在临界温度以上(如在临界温度一样)就无需再谈什么液体或气体,只是一种均匀的超液体聚集状态。

可能会认为生物学家熟悉这些等温线和理解临界点和临界温度的概念没有什么必要,但这个课题正是适当的例子,说明一位有理论基础的生物学工作者也是一位比较训练有素的实践能手,因为对二氧化碳的临界性质的了解,使安德森提出所谓“临界点干燥操作技术”,这个方法使制备在电子显微镜下观察的生物标本能保持它的立体结构。

由于电子显微镜需要使标本维持在真空中,所以它需预先干燥。一般干燥标本的方法是将标本在不同浓度的乙醇溶液浸泡,浸泡过程是顺序地从低浓度的乙醇到高浓度乙醇,但是不管最后的溶剂是什么,标本中的溶剂最终必须蒸发掉。在正常情况,当溶剂蒸发时,液体/空气液面在标本中的收缩(物相界),会使标本的脆弱部分变形和变平。安德森在1951年提出经乙醇脱水的标本通过戊酸乙酯后转移到液体二氧化碳。液体二氧化碳可以变为超液体状态,并在这种情况下,当温度正好比临界温度 304 K (这温度不高,也容易达到)稍高一点时,可将二氧化碳蒸发掉。在实践中,可将标本从戊酸乙酯中取出,在室温下放到钢制耐压的容器中,然后从气体钢瓶通入液体二氧化碳。在容器未关闭前,可让一些液体二氧化碳连同气体二氧化碳和剩余戊酸乙酯蒸发,并将温度升到 45°C (即 318 K)。容器中的液体二氧化碳立即变为超液体状态(压力也随着有所增加),所以当容器的出口阀门开放时,二



氧化碳即在这种状态下蒸发掉，而得到不受由于与物相界限的接触而受损的完整的标本。这个技术的意义如图 3.4。



图 3.4 A. 巴氏固氮梭状芽孢杆菌(*Clostridium pasteurianum*)。孢子的铂影象显示这脆弱的外生孢子用平常制备标本方法变成扁平。B. 临界点-干燥孢子显出外生孢子真实形状 [Mackey & Morris, *J. gen. Microbiol.* 73, 325 (1972)]

## 范德瓦尔斯方程式

真实气体的行为若不符合理想气体,其原因是(1)它本身有一定的体积;(2)分子相互之间有引力。因此可于理想气体方程式中,引入校正项以抵销以上因素,这样把理想气体方程式改正成较为复杂的方程式,并能更准确地预测真实气体的行为。范德瓦尔斯于1873年提出改正的气体方程式,这方程式是这样引导出来的。他分析若将一定量气体所占的体积(这可以测量的)( $V_{\text{测出}}$ )减去气体分子本身的体积( $V_{\text{分子}}$ ),所得的数即为自由体积( $V_{\text{自由}}$ ),这个体积是气体可以自由进出并在其中进行运动的空间。严格地说在理想气体方程式 $PV = nRT$ 中,体积 $V$ 实际上是 $V_{\text{自由}}$ ,因为理想气体本身的体积等于零。但对真实气体而言,

$$V_{\text{自由}} = (V_{\text{测出}} - b), \text{ 而 } b \text{ 是对 } V_{\text{分子}} \text{ 的校正项}$$

$V_{\text{分子}}$ 无法测量和计算,因为分子不具有明显而不变的界限的实体,所以 $b$ 值必须从测量真实气体在高压和相当高温下与理想气体的行为所表现的偏差程度而推算出来,因为在这种情况下具有显著大的 $V_{\text{分子}}$ 是这反常行为的主要原因。

理想气体方程式中压力 $P$ 是气体分子所发生的理想运动压力。只有当理想气体之间无引力情况下,所测得的压力才是这个 $P$ 值。这样,由试验所测到的真实气体发生的压力将比理想运动压力小,其相差之数等于用以克服分子间实际的引力所损耗的压力,

$$\text{即} \quad P_{\text{运动}} = (P_{\text{测出}} + P_{\text{抗分子间引力}})$$

由于分子间引力与体积的平方成反比,所以体积增加时, $P_{\text{抗分子间引力}}$ 同样地相应降低。

$$\text{即} \quad P_{\text{抗分子间引力}} = a/V^2$$

$a$ 为一经验式常数,各种真实气体有其特定的 $a$ ,求 $a$ 值的

方法是测定在相对低温下真实气体与理想气体行为偏差的程度,因为在低温下分子间引力的影响起了主要作用。

所以一种真实气体的有效运动压力如下面方程式:

$$P_{\text{运动}} = \left( P_{\text{测定}} + \frac{a}{V^2} \right)$$

范德瓦尔斯的结论是在一定温度下对一定量的气体来说,运动压力乘自由体积的积是常数,所以对 1 克分子的真实气体,

$$P_{\text{运动}} \times V_{\text{自由}} = RT$$

这样,当所测得的压力为  $P$ ,所测得的体积为  $V$ ,

(i) 对理想气体(1 克分子)

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{运动}} = P \\ V_{\text{自由}} = V \end{array} \right\} \therefore PV = RT$$

对  $n$  克分子气体,  $PV = nRT$

(ii) 对真体气体(1 克分子)

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{运动}} = \left( P + \frac{a}{V^2} \right) \\ V_{\text{自由}} = (V - b) \end{array} \right\} \therefore \left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

对  $n$  克分子的真实气体,范德瓦尔斯方程式为:

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

许多气体的范德瓦尔斯常数  $a$  与  $b$  的值已测出,并可从参考资料(或手册)中查到。一般地说,具有比较大分子的气体,  $b$  值比较大。同理,大分子将有大面积,所以可以预料对它的邻近分子的引力也更强,因而  $a$  值也会较大。但是情况可能比上面所讨论的更为复杂,例如分子的形状也决定它的表面面积,还有如氢键的其他引力都能提高  $a$  值。

范德瓦尔斯方程式仅近似的说明真实气体的行为,虽然

如此，在许多想把理想气体的关系应用于在高压和低温下的真实气体上的尝试中它是比较先进的。生物学工作者一般接触的气体多半是在低压和室温情况下，可以不计较真实气体与理想气体的偏差。

## 生物系统中气体的吸收与呼出的测量

生物学研究中经常测量在不同温度与压力下的气体体积，从体积换算它所代表的克分子量。有时所产生的气体的量相当多，例如微生物发酵生产时的气体产物。更经常的是用微量测压法来研究生物体所产生或所消耗的气体。这种方法乃是一种探讨生化反应的过程和程度最敏感的方法。一些并不产生气体的反应可以与能产生气体的反应偶联，这样也可以用测压法进行研究，如产酸的反应可以从  $\text{CO}_2$ /氢碳酸缓冲液中产生二氧化碳(参考文献 [35])。

有两种测压法：

(1) 恒压测压法：这是测定在恒压与恒温下一种气体体积的变化，Haldane-Barcroft 减压法就是根据这个原理，同样，Van Slyke “容量”气体分析仪器也属于这个类型。

(2) 恒容测压法：这是测定一种气体在恒容与恒温情况下压力的变化。瓦氏压力计是生化实验室中最经常使用的“微量呼吸计”，就是根据这个原理。用以分析气体的 Van Slyke 和 Neill 的测压仪器也是测定在恒容和恒温下按各种气体的分压来计算气体的量。

### 瓦氏恒容测压计

这个仪器(图 3.5)主要是一个U形毛细管，在其底部为储存测压计液体的容器。U管的左臂开放与空气通，而右臂有三

路活塞可以关闭。在右臂上半部有侧臂与活塞相通，其末端为磨口玻璃，可接上一个小的测压计杯，其容积约 20 毫升。刻有毫米刻度的标尺装在 U 管后面，以测定开放（左）臂液体液面的上升或下降。标尺的零点大约在 U 管的中部，在记录左臂液面的位置时，右臂的液体当调节到零点。这样使在测压计与杯中的气体体积维持恒定。 $V_g$  值是  $(V_0 - V_1)$  而  $V_0$  值是包括杯的容积加测压计侧臂的容积再加测压计右臂中从零点到活塞那部分容积的总体积， $V_1$  值为杯中所含液体的体

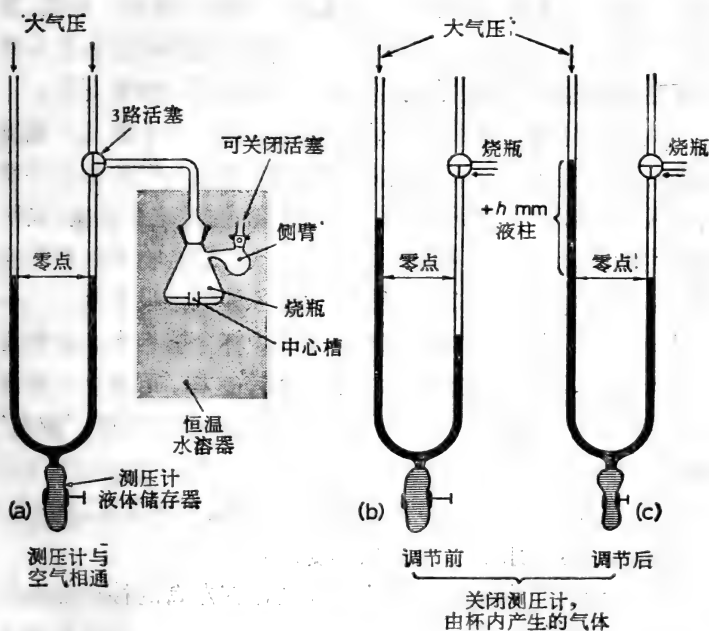


图 3.5 瓦氏测压计简图。(b) 由于杯中产生气体而压力上升，将右臂（关闭）测压计液体往下压，而左臂（开放）液面上升。(c) 测量于恒容下由于反应而产生的压力，方法是从底部液体储存器的液体挤入测压计，将右臂弯液面退回到初始零点后，以 +hmm 测压计液柱来表示压力。

积。

产生气体的反应或消耗气体的反应都在测压计杯内液体中进行。这液体与其所含的气体相平衡，所以所溶解的气体的利用反映出来的是降低气体压力。反之，产生气体即出现气体压力的上升。若使杯中反应时产生气体，测压计U管右臂液面下降而左臂液面上升，为了记录在恒容下实际上升的压力，右臂液面必需调到零点，这可以从液体储存器引入一些液体。测压计左臂液面的上升可以定量地与杯中所产生的气体的量相联系。这样，若在反应过程中间隔一定时间记下左臂液面上升的毫米数，即可得到气体产生过程的数据。相反，当杯中气体消耗，右臂液面即将上升，记录时也当将液体放入液体储存器，使液面调到零点，这样左臂液面成比例地下降。

测压计杯的形状按需要而定，以提供① 一个或几个侧支以盛不同反应物，这些反应物可在杯中物质与气体相成平衡后倾入杯中；② 一个可关闭的侧臂活塞，通过这个活塞（同时也通过侧压计的三路活塞）可将各种气体混合物冲到杯的空间；③ 杯中有一小隔间（小槽），可盛各种气体吸收剂——一般是 KOH，以吸收二氧化碳。测压计杯含着相当小量的反应混合物，并在恒温水浴中往复地振荡，这样，可建立大的液体-气体面积以促进迅速扩散并在严格的恒温下取得“游离”和溶解的气体的平衡。同时在试验过程中做一空白试验（一种“温差气压计”），即杯中仅含水或缓冲液，观察其压力变化，以抵销大气压和水浴温度的微小变动。

测压计的压力变化可由测压计液体在左臂的移动距离来表示，这个移动可或向上（正的）或向下（负的）。在空白测压计中液面的移动距离可从试验测压计的移动距离中减去，所得的距离（mm）可乘上一个常数（测压计常数）即能换算到在标准状态下气体体积（ $\text{mm}^3$ ）。常数必须在进行试验的同时

测定,当每次试验中一个因素改变时都要重测一次。这因素包括:

- (1) 气体的性质,它在测压计和杯中分压的变化;
- (2) 试验时的温度;
- (3) 杯中液体的体积 ( $V_f$ )。

### 测压计常数的测定

测压计常数 ( $K$ ) 与气体、测压计结构和温度有关,其常数可从下面方程式计算:

$$K = \frac{V_g \frac{273}{T} + V_f \cdot \alpha}{P_0}$$

其中:  $V_g$ : 有效气体空间的体积 ( $\text{mm}^3$ )

$T$ : 试验时的温度 K

$V_f$ : 测压计杯中液体的体积 ( $\text{mm}^3$ )

$\alpha$ : 测压计杯所含的液体中在温度  $T$  时交换气体的吸收系数

$P_0$ : 正常大气压,用测压计液体的 mm 表示(这个液体一般可使  $P_0 =$  测压计液体 10000 mm)

注意:

(1) 考虑到温度影响交换气体的溶解度时,可用试验时相应温度的吸收系数值  $\alpha$ ;

(2) 交换气体的溶解度和压力完全不受其他气体的存在所影响,测压计常数也不受影响。例如用一个测压计研究呼吸组织对氧的利用时其测压计常数  $K_{O_2}$ , 不管测压计中的气体是纯氧、空气或氧和二氧化碳混合物,其值都不变。

例题:

瓦氏测压计杯(接到测压计时体积为  $23.0 \text{ cm}^3$ ) 含有  $3.0$

cm<sup>3</sup> 洗过的细菌悬浮液连同相适应的底物。这用以探讨：(1) 当这悬浮物在 37°C 培养时对空气中氧的吸收；(2) 在 30°C 时由硝酸盐产生氮的情况：

计算与这些试验相应的测压计常数

( $\alpha_{O_2}$  在 310 K = 0.024;  $\alpha_{N_2}$  在 303 K = 0.013)

(a) 在 310K (即 37°C) 氧的吸收

计算测压计常数  $K$  的方程式为

$$K = \frac{V_g \times \frac{273}{T} + V_l \cdot \alpha}{P_0}$$

其中：  $V_g = (23 - 3)\text{cm}^3 = 20 \times 10^3\text{mm}^3$

$T = 310\text{K}$

$V_l = 3\text{cm}^3 = 3 \times 10^3\text{mm}^3$

$\alpha = 0.024$

$P_0 = 10 \times 10^3\text{mm}$  (测压计液体)

$$\begin{aligned} \therefore K &= \frac{\left(20 \times 10^3 \times \frac{273}{310}\right) + (3 \times 10^3 \times 0.024)}{10 \times 10^3} \\ &= \frac{\left(\frac{20 \times 273}{310}\right) + (3 \times 0.024)}{10} \\ &= \frac{17.60 + 0.072}{10} = 1.767 \end{aligned}$$

∴ 在 310 K 对氧的吸收的测压计常数为 1.767

(b) 在 303 K (即 30°C) 下氮的产生：

有关项目的数值除  $\alpha = 0.013$  和  $T = 303\text{K}$  外，都与

(a) 相同



$$K = \frac{\left(\frac{20 \times 273}{303}\right) + (3 \times 0.013)}{10}$$

$$= \frac{18.02 + 0.039}{10} = 1.806$$

∴ 在 303K 对氮的产生的测压计常数为 1.806

### 瓦氏测压计的使用方法

瓦氏测压计杯中在一定时间间隔中气体产生或消耗，可按下面简单方程式计算：

$$V = h \times K \text{ 其中 } \begin{cases} V = \text{在标准状态下交换气体的} \\ \text{体积 (mm}^3\text{)} \\ h = \text{测压计左臂弯液面所移动} \\ \text{的距离 (mm}^3\text{)} \\ K = \text{有关的测压计常数} \end{cases}$$

若  $h$  是负数(即左臂的测压计液体液面下降)， $V$  也将是负数，等于在标准状态下，杯中所吸收(消耗)的气体体积 ( $\text{mm}^3$ )。若  $h$  是正值， $V$  也将是正值，等于在标准状态下测压计杯中所产生的气体体积 ( $\text{mm}^3$ )。

由于  $1 \mu\text{mol}$  的任何气体在标准状态下占有  $22.4 \text{ mm}^3$ ， $V/22.4$  等于测压计杯中所产生或消耗的气体  $\mu\text{mol}$ 。

例题：

以下数据读数是从三个测压计得到的，这三个测压计在  $30^\circ\text{C}$  保温，其杯中气体为空气，各含有：

- (1)  $3 \text{ cm}^3$  缓冲液(即温差气压计)；
- (2)  $2.8 \text{ cm}^3$  缓冲液中含有细菌悬浮液(细菌干重为  $20 \text{ mg}$ ) 和小槽中含有  $0.2 \text{ cm}^3$  的  $4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ ；
- (3) 如(2)，但在零时从侧臂加入  $0.1 \text{ cm}^3$  醋酸钠水溶液，而细菌悬浮液的量不变，只是缓冲液的体积调整到  $2.7 \text{ cm}^3$ 。

时间(分)	测压计		
	1	2	3
0	29	130	145
5	27	123	115
10	29	120	86
15	30	116	55
20	28	109	24
25	28	104	19
30	27	99	14

计算(a) 细菌悬浮液对醋酸盐的氧化作用的  $Q_{O_2}$ ; (b) 加入醋酸盐的量(假设完全氧化)。

[ $Q_{O_2} = 1\text{mg}$  细菌干重一小时所消耗的氧的量 ( $\text{mm}^3$ ), 相关的测压计常数( $K_{O_2}$ ) 在 303 K 为 ① 2.07; ② 1.98; ③ 2.23]

测压计读数可按下面进行说明(表 3.1):

(a) 计算每个温差气压计读数与它前一个读数的差;

(b) 计算其他两个测压计的间隔时间的读数之差 [如 (a)], 结果记在每个测压计下的(i)栏:

(c) 两个试验测压计中间隔时间读数变化减去空白测压计的相对应的间隔时间的变化(栏 ii)。

表 3.1

时间(分)	温差气压计(空白)		测压计 2 ( $K = 1.98$ )				
	读数	变化	读数	i	ii	iii	iv
0	29	—	130	—	—	—	—
5	27	-2	123	-7	-5	-10	-10
10	29	2	120	-3	-5	-10	-20
15	30	1	116	-4	-5	-10	-30
20	28	-2	109	-7	-5	-10	-40
25	28	0	104	-5	-5	-10	-50
30	27	-1	99	-5	-4	-8	-58

时间(分)	温差气压计(空白)		测压计 3 (K = 2.23)				
	读数	变化	读数	i	ii	iii	iv
0	29	—	145	—	—	—	—
5	27	-2	115	-30	-28	-63	-63
10	29	2	86	-29	-31	-69	-132
15	30	1	55	-31	-32	-71	-203
20	28	-2	24	-31	-29	-65	-268
25	28	0	19	-5	-5	-10	-278
30	27	-1	14	-5	-4	-8	-286

(d) 将(ii)的数据(测压计读数的真实间隔变化)乘以相应的测压计常数,得间隔时间的气体体积( $\text{mm}^3$ )的变化(在标准状态下)(栏 iii);

(e) 将间隔时间气体体积变化(栏 iii)相加,得在标准状态下气体体积的总变化(栏 iv);

(f) 用图表表示每个测压计的气体交换过程,如图 3.6,制成总气体体积变化( $\text{mm}^3$ ,标准状态)与时间(分)之关系。

图 3.6 中,在测压计 2,氧的消耗很小但是渐进的,这可能是由于细菌悬浮液的内生呼吸。在测压计 3,氧的吸收极为迅速,但在 20 分钟后即呈停止状态,可能在那个时候,醋酸已完全氧化,从此,氧消耗速度与测压计 2 的相似,假设内生呼吸在氧化醋酸时照常进行,因醋酸氧化而消耗的氧的实际数量等于在测压计 2 和 3 在头 20 分钟所消耗气体的差。这等于  $228 \text{ mm}^3$  (标准状态)(图 3.6)(注意:在测压计杯中所产生的  $\text{CO}_2$  被杯中小槽的  $\text{KOH}$  所吸收)。

由于醋酸完全氧化的过程如下:



1  $\mu\text{mol}$  醋酸的完全氧化需要 2  $\mu\text{mol}$  的氧。

(a) 细菌悬浮液氧化醋酸的  $Q_{\text{O}_2}$

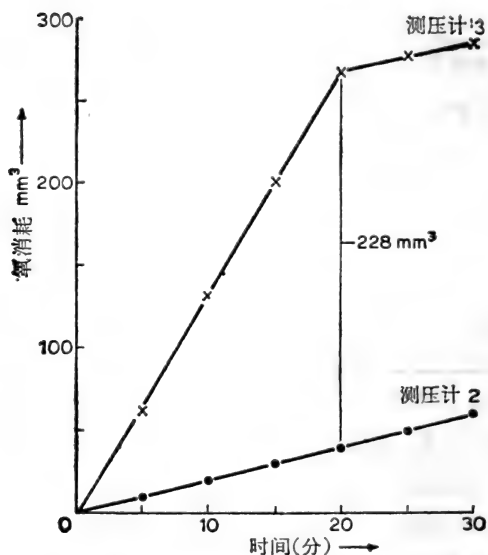


图 3.6 氧的吸收对时间的曲线。

●—● 未加底物, (×—×) 加入底物。

20 毫克的细菌干重氧化醋酸时在 20 分钟内消耗 228  $\text{mm}^3$  的  $\text{O}_2$ ,

$\therefore Q_{\text{O}_2}$  = 在标准状态下 1 mg 细菌干重于 1 小时内氧化醋酸所需的氧 ( $\text{mm}^3$ )

$$= 228 \times \frac{60}{20} \times \frac{1}{20} = 34.2$$

(b) 所加的醋酸盐的量

1  $\mu\text{mol}$  的  $\text{O}_2$  在标准状态下占有体积 22.4  $\text{mm}^3$ , 2  $\mu\text{mol}$  在标准状态下占有 44.8  $\text{mm}^3$  的体积。

1  $\mu\text{mol}$  醋酸盐完全氧化将消耗 2  $\mu\text{mol}$  氧 [44.8  $\text{mm}^3$  (标准状态)]。在本试验中, 假设醋酸完全氧化消耗了 228  $\text{mm}^3$  的氧(标准状态), 所以醋酸被氧化的量为:

$$\frac{228}{44.8} \mu\text{mol} = 5.09 \mu\text{mol}$$

所以在测压计 3 的杯中，加到细菌悬浮液的醋酸约为  $5 \mu\text{mol}$ 。

[王 焱译]

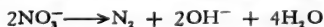
## 习 题

(必要时假定标准状况为 273 K 和 101.3 kPa, 气体常数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

- 某全弹性氢气球, 位于海平时直径 2m。问此球上升到海拔 3050 m 时的直径是多少? (设温度不变, 海平面大气压为 101.3 kPa; 海拔 3050 m 处大气压为 68.1 kPa, 球的体积为  $\frac{4}{3} \pi r_0^3$ )
- 将以下气体体积变为标准状况时的体积:
  - 303 K 和 102.7 kPa 时体积为  $450 \text{ cm}^3$ ;
  - 310 K 和  $12.156 \times 10^5 \text{ Pa}$  时体积为  $25 \text{ cm}^3$ ;
  - 256 K 和 72 kPa 时体积为  $25 \text{ cm}^3$ 。
- 在标准状况时体积为  $1 \text{ dm}^3$  的理想气体, 在以下温度和压力时, 体积是多少?
  - 303K 和 102 kPa?
  - 288K 和  $2.026 \times 10^6 \text{ Pa}$ ?
  - 258K 和  $2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$ ?
- 一个小圆筒中含有  $500 \text{ cm}^3$  气体, 温度为 291 K, 压力为  $1.52 \text{ MN m}^{-2}$ , 假如气体全部溶于  $10 \text{ dm}^3$  的水中, 求溶液的克分子浓度。
- 某细菌在  $30^\circ\text{C}$  和 750 mmHg 气压时发酵, 产生一种不溶性气体  $430 \text{ cm}^3$ 。试计算干燥气体在标准状况时的体积 (303 K 时的水蒸气分压为 4.266 kPa,  $1 \text{ mmHg} = 133.32 \text{ Pa}$ )。
- 褐球固氮菌 (*Azotobacter chroococcum*) 于有氧状况下, 在无氮培养基中生长时, 通过固定空中  $\text{N}_2$  取得它所需要的氮。在标准大气压和 303 K 时, 多少体积的空气能够供应  $1 \text{ dm}^3$  的细菌所需的氮

(该细菌每  $\text{cm}^3$  干重为  $0.84 \text{ mg}$ , 含氮  $7\%$ , 空气中  $\text{N}_2$  的体积百分比为  $78\%$ )?

7. 当空气的温度为  $303 \text{ K}$  时, 要多大的压力才能使体积为  $1 \text{ dm}^3$  容器中的  $1.5 \text{ g}$  乳酸完全氧化 (乳酸  $\text{CH}_3\text{COHHCOOH}$ , 分子量为  $90$ , 空气含  $\text{O}_2$  量的体积百分比为  $21\%$ )?
8. 拟制少量  $95\% \text{ N}_2$  和  $5\% \text{ CO}_2$  (体积百分比) 混合气体, 将已知重量的无水碳酸钠放入表面皿, 浮在真空干燥器底部浓硫酸的液面上, 不断地抽空干燥器, 并充入  $\text{N}_2$ , 使器中含有压力  $98.6 \text{ kPa}$ , 体积为  $2 \text{ dm}^3$  的  $\text{N}_2$ , 然后倾倒干燥器, 使无水碳酸钠与浓硫酸化合产生  $\text{CO}_2$ 。问需多少重量的碳酸盐才能制成上述比例的混合气体? (温度为  $290 \text{ K}$ , 无水碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的分子量 =  $106$ 。)
9. 工人在水下沉箱工作, 在比常压较高的环境中呼吸。如快速返回水面, 在较高气压时溶于血中的  $\text{N}_2$  将迅速释放, 因而引起气泡栓塞 (在血中产生气泡), 剧痛 (佝偻) 和一般不适感 (减压病)。如缓慢返回水面, 或用一个减压室即可使血中的  $\text{N}_2$  慢慢释放。计算某沉箱工人长时间在  $270 \text{ m}$  深的水中后, 返回水面时 (大气压为  $101.3 \text{ kPa}$ ) 血浆中释放出  $\text{N}_2$  的体积 (正常体温时  $\text{N}_2$  的吸收系数 =  $0.012$ , 成年男子平均的血浆体积 =  $3.2 \text{ dm}^3$ ,  $1 \text{ m}$  的水 =  $9.807 \text{ kPa}$ , 空气含氮  $78\%$ )。
10. 脱氮微球菌 (*Micrococcus denitrificans*) 悬浮液在厌氧和提供过量可氧化底物 (如丁二酸盐) 时, 能将硝酸盐定量地还原为氮气:



将  $200 \text{ cm}^3$  洗净的细菌悬浮液置于体积  $2 \text{ dm}^3$  的密闭瓶中, 于  $303 \text{ K}$  时, 瓶中开始含有充足的丁二酸盐、 $0.25 \text{ mol}$  硝酸盐和  $100 \text{ kPa}$  无氧  $\text{N}_2$ 。试问当硝酸盐完全还原后, 瓶中的气压是多少? ( $\text{N}_2$  在培养基中的溶解度可忽略不计。)

11. 在室温时, 蝶酰谷氨酸 (PtG) 经催化氢化制备四氢叶酸 ( $\text{PtH}_4\text{G}$ ), 即:



某纯度未知的蝶酰谷氨酸样品  $5 \text{ g}$ , 在  $290 \text{ K}$  和  $102.3 \text{ kPa}$  时吸收了  $507 \text{ cm}^3$  的  $\text{H}_2$ 。假定不纯部分不与  $\text{H}_2$  反应, 求样品百分比纯

度的近似值(蝶酰谷氨酸的分子量为 441)。

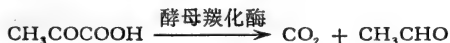
12. 污水中分离到的某种厌气细菌,在繁殖过程中产生易燃气体,该纯气体通过小孔的时间为 491 秒,而同温、同压、同体积的氮气通过小孔的时间为 650 秒。试计算此易燃气体的分子量,并推测它可能是什么物质?
13. 瓦氏测压计的杯中含有  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  铁氰化钾溶液  $0.4 \text{ cm}^3$ ;  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钠溶液  $0.4 \text{ cm}^3$ ; 水  $1.2 \text{ cm}^3$ 。测压计的侧臂中含有饱和硫酸肼溶液  $0.5 \text{ cm}^3$  和  $4 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钠溶液  $0.5 \text{ cm}^3$ 。在 303 K 达到初平衡,调整流体压力计,做好产生气体的准备后,将侧臂中的物质倾入瓶体,在数分钟内反应完成。此时气压计的读数增加了 103mm 同时温差气压计(空白)的读数减少了 2 mm。试计算:(a) 303K 时对氮气的测压计常数;(b) 298K 时对二氧化碳的测压计常数。

[铁氰化钾在碱液中氧化肼产生氮气:



303K 时  $\text{N}_2$  的吸收系数  $\alpha = 0.0134$ , 298K 时  $\text{CO}_2$  的吸收系数  $\alpha = 0.759$ , 标准大气压 = 10000 mm 压力计液体柱高。]

14. 将丙酮酸置于测压计中,在  $\text{pH} = 5$  时测出由酶促反应释出的  $\text{CO}_2$  含量算出丙酮酸含量:



现将未知浓度的丙酮酸盐溶液  $0.5 \text{ cm}^3$  导入测压计杯中,该测压计杯含有醋酸缓冲液,其中有酵母羧化酶,缓冲液的温度为 303K,  $\text{pH}$  为 5, 体积为  $2.5 \text{ cm}^3$ 。在充氮的情况下,培养产生了  $\text{CO}_2$ , 使测压计的读数增加了 110 mm, 同时温差测压计的读数减少了 7mm, 计算此丙酮酸盐溶液的浓度(压力瓶加支管的体积 =  $22.0 \text{ cm}^3$ , 在 303 K 时  $\text{CO}_2$  的吸收率 = 0.665)。

1) 有时用此反应测定瓦氏测压计的近似常数

## 第四章 水溶液的性质

广义地说，由两种或两种以上的物质所组成的均匀的单相的混合物称为溶液。溶液中决定溶液相的组分且其含量最多的称为溶剂，其它组分称为溶质，并认为它们是溶解在溶剂中。任何溶液的行为不但决定于溶剂和溶质的性质，也决定于它们在溶液中的比例。

溶液的定义虽然也包括气体的混合物和固体物质的溶液，但我们一般经常探讨以液体为溶剂的溶液性质，本章将讨论水溶液的一些性质，因为这对生物学工作者是有用的，而关于水作为酸碱盐的溶剂所表现的两性作用，将在第五章讨论。

### 水为液态

物质在 298 K 和标准大气压（即 101325 kPa）时所呈现的聚集状态叫做这物质的参考状态（或标准状态）。在这温度与压力下，水是液体状态，它的密度比任何气体都重，但没有固体形状。液体的流态性质说明它的分子比固体的分子具有更大的自由，但比起气体分子，则具有较小的平移运动，因为如将气体引进任何空间，它的分子立即扩散到整个空间。水的液体状态在许多方面是介乎其固体与气体状态之间，因为只要在大气压下改变温度即可引起水的三种聚集状态的相互变换，如在 0℃ 时，即成冰，在 100℃ 时即成蒸气。有充分理由使人认为在液体状态水的分子在结构上是缔合的，有证据说明其中一部分呈游离状态（第五章）。这些特性以及其他异常的特点可在水的物理性质，包括它的密度、粘度、高沸点、高



介电常数和导电反映出来。这些性质也影响它做为溶剂的性能。由于本章仅介绍基本知识,无须深入讨论这些液态水的特殊性质,但只考虑水与所有液体和固体共同的一种性质,即在密闭容器中,于一定温度下,水和其蒸气成平衡状态。

## 蒸 气 压 力

只当液体(或固体)与气相形成界面时,其分子中一部分将通过蒸发进入气相。当一定量液体引进一密闭的容器中,其分子从液体逸到气相的速度在开始时,快于从气相冷凝成液体的速度,从而,蒸气分子所产生的分压逐步增加,并促进它的重新冷凝。最终,达到这样一个分压,使蒸发的速度等于冷凝的速度。在这种平衡情况中,蒸气的分压是液体于一定温度和外面压力下的特征,称为蒸气压<sup>1)</sup>。

### 温度对液体蒸气压的影响

增加液体的温度引起其蒸气压的上升,待其压力等于外界压力时,液体沸腾。那么,液体的沸点依赖于当时的外界压力。因而液体正常沸点可以定为在外界压力为 101325 Pa 时液体沸腾的温度,但也可以定为液体蒸气压力达到 101325 Pa 时的温度。那么,当外界压力比标准大气压低时,液体沸腾的温度将比它的正常沸腾温度低。人们利用这个原理在减压下蒸馏不耐热的物质。相反地,当压力大于标准大气压,液体沸腾点比正常的高。例如水的正常沸点为 100°C (373K),在压力为 1226 Pa 时,其沸点为 283 K,压力为 203 kPa 时,其沸点为 394 K。这也说明在 283 K 时,水的蒸气压为 1226 Pa,在

1) 虽然液体的蒸气压对温度的变化极为敏感,但对外加压力的变化并不敏感,除非外加的压力与大气压差别很大,所以外界压力一般不予报告。

373 K 时,为 101325 Pa, 而在 394 K 时为 203 kPa。

假使我们考虑在固定压力下水的冰点,我们将发现在这冰点的温度(在标准大气压下约为 273 K)时,水的蒸气压正好等于冰的蒸气压。液体的正常冰点可定为在标准大气压下,当液体与固体状态达到平衡时的温度。增加外界压力,大部分液体的冰点提高,但水(和其他一些液体)较为特殊,在增加外界压力下,冰点降低。

当在标准大气压下将水的温度从它的正常冰点(0°C)提高到它的正常沸点(100°C),它的蒸气压也跟着按指数方式增加。事实上如将任何液体的蒸气压的对数与温度(K)的倒数标绘一图,可得一负数斜率的直线。Clapeyron-Clausius 提出这个斜率的大小与蒸发 1 克分子液体所需的热量成正比(斜率 =  $-L/2.303 R$ ,  $L$  = 液体蒸发的潜热。)这就是说:了解液体蒸气压随着温度而变化的情况,即可得到有关分子需要多少力才能保持其液体状态的资料。

### 溶质对水蒸气压的影响

水做为一种溶剂,在极稀溶液中,它的蒸气压降低的量与加入到每单位水溶液体积中的溶质颗粒的数量成正比,但与这些颗粒的特殊性质(如它们的大小、形状、化学组成、电荷)无关。溶液除表现蒸气压降低外,也表现其他性质的变化,这些性质的变化也是成比例的。所有这些性质,在相当稀的溶液中,仅决定于溶质颗粒的浓度,而与它们特性无关。这些性质叫做溶液的依数性,概括如下:

- (a) 溶剂蒸气压的降低;
- (b) 溶剂沸点的升高;
- (c) 溶剂冰点的降低;
- (d) 渗透压。

## 非电解质溶液

### 喇乌耳定律

假使在一定温度与压力下,纯粹溶剂的蒸气压为  $P^0$ , 由于加入了一定量的溶质<sup>1)</sup>, 其蒸气压降到  $P$ , 这样, 溶质是引起溶剂的蒸气压相对降低的因素, 这相对降低等于  $\frac{P^0 - P}{P^0}$ 。喇乌耳定律(Raoult's law)指出“溶剂蒸气压的相对降低等于溶液中溶质的克分子数。”这就是说若使任何一种溶质的  $n_2$  克分子在一定温度与压力下, 溶解在  $N_1$  克分子的溶剂中, 喇乌耳定律按经验认为:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_2 + N_1} = \text{溶质的克分子分数}$$

在同样溶液中, 溶剂克分子分数为  $\frac{N_1}{n_2 + N_1}$  (即为  $x_1$ ), 所以如

以  $x_2$  代表溶质的克分子分数, 则  $x_2 = (1 - x_1)$ , 因为在一个溶液中溶质的克分子分数与溶剂的克分子分数的和等于 1。若以  $(1 - x_1)$  代  $x_2$ , 喇乌耳定律方程式即为:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = 1 - x_1, \quad \frac{P^0}{P^0} - \frac{P}{P^0} = 1 - x_1$$

$$\therefore 1 - \frac{P}{P^0} = 1 - x_1, \quad P = P^0 x_1$$

这样, 喇乌耳定律指出溶液上面溶剂的蒸气压与这溶液中的溶剂克分子分数成正比, 这个比例常数在同样温度时等于纯粹溶剂的蒸气压。

正如理想气体才能精确地服从理想气体定律, 喇乌耳定

---

1) 若使溶质是挥发性的,  $P$  则是溶剂的分压。

律也只能适用于理想溶液。许多真实溶液多少与这定律有一定偏差,可是事实证明溶液愈稀就与溶剂愈近似,就愈接近于喇乌耳定律。比较喇乌耳定律与亨利定律关于理想性的概念将有一定意义,喇乌耳定律说明一种溶剂的理想行为,亨利定律说明一种气体溶质或其他溶质的理想行为。

### 喇乌耳定律与亨利定律的相互关系

假设  $n_2$  mol 的气体溶解在  $N_1$  mol 的液体溶剂中,喇乌耳定律预示:(1)在一定温度下,溶液上面的溶剂蒸气压与溶剂的克分子分数成正比,(2)这比例常数等于在同样温度下的纯溶剂的蒸气压,即:

$$P = P^0 x_1, \text{其中} \begin{cases} P = \text{溶液上面的溶剂蒸气压} \\ P^0 = \text{在相同温度与压力下,纯溶剂的蒸气压} \\ x_1 = \text{溶液中溶剂的克分子分数} \\ = \frac{N_1}{n_2 + N_1} \end{cases}$$

亨利定律(见 42 页)指出:“溶解在一定体积溶剂中气体的质量,当它和溶液平衡时,与这个气体的分压成正比”。所以,应用亨利定律到这一溶液中,即可得以下方程式:

$$\frac{n_2}{N_1} \propto P_2$$

$P_2$  是气体与溶液平衡时的分压(即作为溶质的气体的蒸气压)。

对于溶解度极低的气体,其所形成的溶液是相当稀的,这样,  $\frac{n_2}{N_1}$  将相近于  $\frac{n_2}{n_2 + N_1}$  (因  $n_2$  在这情况下与  $N_1$  相比,可忽略不计)。亨利定律对这样一种溶液的预示为

$$\frac{n_2}{n_2 + N_1} \propto P_2$$

而  $\frac{n_2}{n_2 + N_1} = x_2 =$  溶质的克分子分数。所以

$$P_2 = kx_2$$

原则上,亨利定律可应用于任何溶质,而喇乌耳定律是对理想溶剂的一种设想,认为溶剂的蒸气压与它的克分子分数成正比。亨利定律同样地认为理想溶质的蒸气压与它的克分子分数成正比。所以,在某种意义上,喇乌耳定律可以认为是亨利定律的特殊应用,其比例常数有其独特的值( $P^0$ ),等于定温定压下纯组分的蒸气压。在实践中,溶液中溶质能理想地服从亨利定律时,其溶剂也能理想地服从喇乌耳定律(但反之并不相同,溶剂对喇乌耳定律的理想性并不意味着其溶质必需服从亨利定律)。

喇乌耳定律和亨利定律都是极限定律,它们提出溶液中的组分的理想行为是它们在无限的稀溶液中所呈现的行为。因而做为一种真实溶液,当它达到无限稀释的极限时,其组分也将呈现理想的行为。喇乌耳定律所预示的溶剂的理想状态是该溶剂的克分子分数等于1时,亦即纯溶剂。由于溶质只能在无限稀释溶液中呈现理想性,它的理想状态较难确定。所以一般定出一种假设的参考性的溶液,在这溶液中溶质虽然是单位浓度,但它仍好象在无限稀释溶液中所呈现的行为。参考性溶液,既做为溶质的标准状态,其中所含的溶质也是单位活度,就可以  $\text{mol dm}^{-3}$  的浓度标尺把这参考性溶液定为“溶质的假设  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液,它的行为近似于它在无限稀释溶液中的那样”。

### 非电解质水溶液对喇乌耳定律的偏差

目前,先讨论那些溶质,当其溶解于水时,它做为溶质“颗粒”在溶液中仅是他本身完整不经改变的分子(即非电解质)。

然后将讨论另一类型溶质(电解质),它的分子一部分在水溶液中分解。

如前所述,喇乌耳定律预示在定温定压下,溶液上面的溶剂蒸气压由(a)在该温度下纯溶剂蒸气压( $P^0$ ),和(b)溶液中溶质的克分子分数( $x_2$ )所决定。所以:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = x_2 \text{ 或 } P = P^0 - P^0 x_2$$

由此,在定温定压下若以  $P$  值对相对应的  $x_2$  值绘图,而假设溶液在所有溶质的浓度下,都呈现理想行为,即可得一直线(图 4.1 中的虚线)。它在蒸气压轴上的截矩等于  $P^0$  (即当  $x_2 = 0$ )。

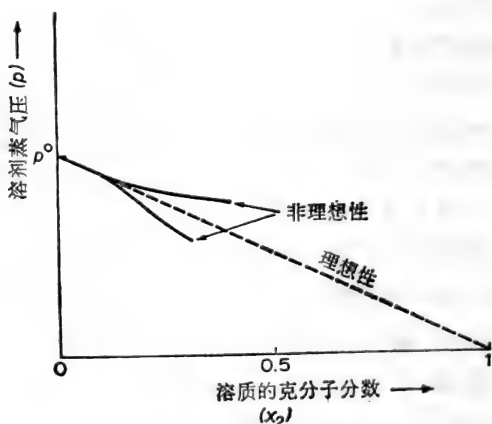


图 4.1 说明在一挥发性溶剂中一种非挥发性溶质的真实溶液怎样偏差于喇乌耳定律(注意:只有当溶质的克分子分数接近于零时,溶液才呈现理想行为)。

在实践中,虽然极其稀释的溶液呈现理想行为,当溶质浓度增加时,所测到的  $P$  的增加并不象喇乌耳定律所预示那样理想。如图 4.1 所示,其偏差可为“正值”,这是当溶质浓度的

增加所引起的蒸气压的降低小于喇乌耳定律所预示的值的条件下出现的。在另一情况下,当溶质的加入使溶剂蒸气压的降低大于喇乌耳定律所预示时,其偏差将为“负值”,这种非理想行为说明溶剂与溶质分子之间的相互作用。分子间相互吸引(或排斥)的存在可以解释为什么在溶液上面的溶剂蒸气压小于(或大于)“正常”。这样,溶剂与溶质相互作用的程度与溶液中非理想行为情况就可以从溶液上面的溶剂蒸气压推演出来。

### 溶液中溶剂的活度

在定温与定压下,理想性溶液中的溶剂克分子分数等于这溶液上的溶剂蒸气分压除去纯溶剂的蒸气压,即:

$$\text{溶剂的克分子分数} = \frac{P}{P^0}$$

对非理想溶液而说,这种蒸气压比并不等于溶液中所含有的已知溶剂的实际克分子分数,相反地,这种蒸气压比表示溶液中溶剂的有效克分子分数。所以,无论它的实际克分子分数是什么,溶剂在非理想性溶液中的行为相当于当其克分子分数为  $P/P^0$  时的理想溶剂。

如上所述,喇乌耳定律指出:“溶剂在其克分子分数为 1”(纯溶剂)时,这溶剂为理想状态。若将这理想性溶剂的活度定为 1,即可按这标准确定这个溶剂在其他溶液中的“行为的浓度”。在这“活度标度”上,任何溶液的溶剂活度可从所定的溶剂理想状态中活度值(等于 1)的比来测定。在实践中,这意味着溶液中的溶剂活度等于在该溶液中它的有效克分子分数,这有效克分子分数可由蒸气压  $P/P^0$  比来测量。

在溶液中溶剂的行为与喇乌耳定律所预示的理想行为偏差愈大,它的活度与它的实际克分子分数的差别也愈大。这

些项目的比,称为溶液中溶剂的有理活度系数(rational activity coefficient),以表示溶剂溶液中非理想性行为的程度:

$$\frac{\text{溶液中溶剂的活度}}{\text{溶液中溶剂实际克分子分数}} = \text{溶剂的有理活度系数。}$$

例题:

在 310K 甘油的蒸气压与水的蒸气压相比是微不足道的。若 56% 甘油水溶液上面的蒸气压在 310 K 为 4772 Pa, 计算溶液中水的活度(在 310 K 水的蒸气压为 6275 Pa)。

在 310 K, 甘油溶液上面的蒸气压主要是水的蒸气压。

溶液上水的蒸气压 =  $P = 4772 \text{ Pa}$ ,

纯水的蒸气压在同样的温度下为  $6275 \text{ Pa} = P^0$

$$\therefore \text{溶液中水的活度} = \frac{P}{P^0} = \frac{4772}{6275} = 0.76$$

## 溶质的活度

在假设的  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  的溶液中把溶质的活度定为 1 时, 溶质的行为是理想性的(好象它在无限稀释的溶液中), 这样在一种溶液中溶质的活度将相当于它的有效 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) 浓度。在一特定溶液中, 可以算出一种实用活度系数, 这系数代表溶质在该溶液中的行为与理想性(按亨利定律)有多大偏差, 即:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{溶液中溶质活度}}{\text{mol dm}^{-3} \text{ 溶液中溶质的实际浓度}} \\ & = \text{溶质的按浓度计算的活度系数} \\ & = y \end{aligned}$$

这样, 当溶液中溶质浓度接近于零时, 其活度系数接近于 1<sup>1)</sup> (注意: 若使在一重量克分子溶质的理想溶液中其活度为 1

1) 有可能从观察溶剂蒸气压于已知温度下怎样随着加入溶质的递增量而变化来测定溶液中溶剂和溶质的活度系数。



时，那末溶质的重量克分子活度系数  $\gamma$  等于它的活度除以它在溶液中实际的重量克分子浓度。只要是极稀的水溶液， $\text{mol dm}^{-3}$  浓度与重量克分子活度系数之间差异就极为微小。

当考察溶液中反应热力学时(第七章与第八章特别是244页)将详细讨论活度与活度系数。实际上“活度”是热力学概念，对活度的意义与在理想行为上的重要性的最好解释是建立在热力学原理上。同时，正如为了避免考虑“真实”气体的非理想性的行为，把注意力限制于低压的气体，同样也可以在同样范围内避免考虑活度与活度系数，把讨论限制于极稀溶液的行为。在这些稀溶液中，溶剂与溶质可以认为具有理想性的表现，而其活度系数为1。只有当考虑到相当浓的非电解质溶液 ( $>0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ), 或具有较强离子强度电解质溶液 (90页, 电解质浓度一般  $> 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ), 才用活度而不用浓度来表示它们的行为。

### 从稀溶液的依数性计算溶质的分子量

详细讨论依数性的理由之一是可应用它们进行试验性测定溶质的分子量。

若使  $n_2 \text{ mol}$  溶质溶解在  $N_1 \text{ mol}$  溶剂中成一很稀溶液，在此溶液中溶质的克分子分数近似于  $n_2/N_1$ 。假设这个溶液，由于很稀，其行为将表现为理想性，按喇乌耳定律：

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{N_1} \quad \text{或} \quad \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n_2}{N_1}$$

其中  $P^0$  为溶剂的蒸气压，在同样的温度下溶剂在溶液中的蒸气压为  $P$ ，与  $P^0$  相差为  $\Delta P$ 。若使制备溶液时，将分子量为  $M_2$  的溶质  $W_2$  克溶解在分子量为  $M_1$  的  $W_1$  克的溶剂中，那么：

$$n_2/N_1 = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} = \frac{\Delta P}{P^0}$$

所以可从一定重量溶质溶解在一定重量的溶剂（溶剂的分子量及其蒸气压是已知的）所观察到的蒸气压降低来计算这溶质的分子量。这种方法要求溶液行为必需按喇乌耳定律那么理想，因此这方法仅能应用于稀溶液。其次这意味着必须准确地测定这种很小的蒸气压的改变。虽然有极灵敏的方法测定蒸气压的差异，但更普遍地利用由于溶剂的蒸气压降低所反映出的溶液其他依数性。

固然可测定由溶质引起的溶剂沸点的升高，但这种方法不能应用于不耐热的溶质或相当挥发性的溶质。更普通的方法，是利用能够测量微小温度差的仪器，来测定一定量的溶质引起一定量溶剂的冰点降低程度。在稀溶液中，溶质降低溶剂的冰点的量与其相对的蒸气压降低成正比，即

$$\Delta T_f = \frac{k\Delta P}{P^0} = k \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1}$$

因而，溶剂冰点的降低：

$$\Delta T_f = k \frac{w_2 M_1}{w_1 M_2}$$

一种溶剂的重量克分子冰点降低常数 ( $K_f$ ) 是在一假设的  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  理想溶液中溶液的冰点降低值。（在这理想性溶液中，溶质的行为正如它在无限稀释溶液中那样。）对这种  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  理想溶液， $w_2/M_2 = 1$ ， $w_1 = 1000$ ，所以

$$K_f = \frac{kM_1}{1000}$$

重量克分子冰点降低常数值 ( $K_f$ ) 是溶剂的特征，可由已知分子量的溶质从试验中测定，或从溶剂的已知热力学性质计算（可以说明  $K_f = RT_f^2/1000 l_f$  其中  $R = 8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ， $T_f =$  冰点 K，和  $l_f = 1$  克溶剂的熔化热）。熔化热为在它冰

点与标准大气压下 1 克固体溶剂溶解时所需的热量（单位为焦耳）。

一旦知道溶剂的重量克分子冰点降低常数（普通溶剂的  $K_f$  值可从参考手册中查到），即可从溶质  $w_2$  克溶于溶剂  $w_1$  克所引起的溶剂冰点降低计算溶质的分子量，因为

$$\Delta T_f = K_f \frac{1000w_2}{w_1M_2}$$

或

$$\text{溶质的分子量} = M_2 = K_f \frac{1000w_2}{\Delta T_f w_1}$$

例题：

从人尿中取得一中性含氮化合物，并在乙醇中重结晶。将此纯化的化合物 90 mg 溶于 12 克蒸馏水中，其溶液的冰点比纯的蒸馏水低 0.223K。计算这化合物的分子量（水的重量克分子冰点降低常数 = 1.86 K）。

$$\text{溶质的分子量} = K_f \frac{1000w_2}{\Delta T_f w_1}$$

其中： $K_f$  = 水的重量克分子冰点降低常数 = 1.86 K

$w_2$  = 溶质重量 = 0.09 克

$\Delta T_f$  = 水的冰点降低 = 0.233 K

$w_1$  = 溶有  $w_2$  溶质的水的重量 = 12 克

$$\begin{aligned} \therefore \text{溶质的分子量} &= \frac{1.86 \times 1000 \times 0.09}{0.233 \times 12} \\ &= 59.8 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\therefore$  这个溶质的分子量大致为 60

有关用冰点降低方法测定溶质的分子量有两点必须注意：

(1) 这种方法只能应用于稀溶液。为了得到最大限度的冰点降低，选用较大的重量克分子冰点降低常数的溶剂，如水

的  $K_f = 1.86 \text{ K}$ , 而樟脑的  $K_f = 40.0 \text{ K}$ 。

(2) 这种方法只能应用于这样一种溶液, 即当它凝固时, 所分离出来的仅是纯的固态溶剂。若使凝固时出现含有溶质的“混合”固相(即一种固体溶液), 喇乌耳定律即不适用于在冰点时的溶剂的蒸气压。

在测定小分子量的某些代谢物的分子量中, 这种冰点降低方法虽很有用处(如后面所提及在预测溶液的渗透压亦有其用途), 但用以测定高分子如蛋白质的分子量就不适用。首先, 比较大的分子量的蛋白质溶解在  $1 \text{ dm}^3$  水中所引起的冰点降低是那么微小, 测到的数据是不可能准确的。例如, 分子量为 500000 的蛋白质 5 克溶解在 1000 克水中, 溶液的冰点比纯水的冰点仅低  $1.86 \times 10^{-5} \text{ K}$ 。其次更重要的是蛋白质中经常不可避免地带有小分子量的盐(如微量硫酸铵), 这种杂质盐所引起较大冰点降低将掩盖由蛋白质所引起的微小冰点降低。可是, 下面将提及, 这些物质的大分子量可用其他依数性(渗透压)来测定。

## 渗 透

渗透是一种过程, 在这过程中溶剂自发地从溶液中活度较高的区域向溶液中活度较低的区域移动。实际上, 渗透只能在半渗透膜把溶液隔开情况下才发生, 这种隔开或是将纯溶剂与溶液隔开, 或是将不同溶质浓度的溶液隔开。半渗透膜在理论上是完全半渗透的, 即溶剂能自由地渗透过去, 但所有溶质则不能通过。这种完全半渗透性膜是少有的。实践上用以示范水溶液之间渗透作用的膜只有选择性的半渗透膜, 这种膜一般让水和小分子量的溶质自由通过, 对大分子量的物质则不能渗透过去。渗透的存在用简单仪器(如图 4.2)极

易示范,所用半渗透膜可为赛璐玢(玻璃纸)、特制塑料膜和沉积在有空隙的瓷盘上的氰亚铁酸铜。

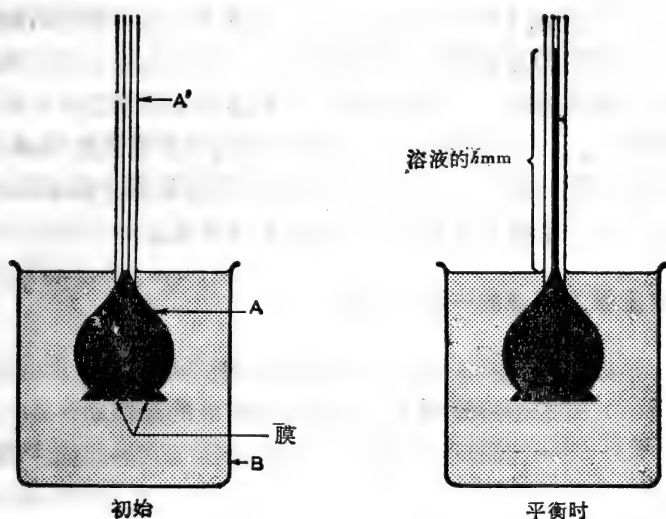


图 4.2 简单仪器示意渗透现象。

纯水或极稀溶液放在烧杯 B 中,含有不能渗透通过膜的溶质的较浓溶液放在 A 中。在 A 和 B 中溶液的体积在开始时已调整到相同的水平。在室温下,过一段时间,在 A 的液体体积增加,使液体液面在毛细管 A' 中上升。最后这液面达到的高度比“外面”较稀溶液的水平高。在这最终平衡下, A 中溶液施加到半渗透膜的压力比 B 中较稀溶液所施加的相反压力大。这个压力差可从在平衡时液柱的高度来测定(图 4.2 中的  $hmm$ ),这液柱在平衡时刚好制止溶剂从 B 到 A 的净移动。

溶液的渗透压,在一定温度,可定为当溶液和纯溶剂被一完全的半渗透膜隔开时,为了制止溶液与纯溶剂之间的净移

动所需施加于溶液的压力<sup>1)</sup>。这样用图 4.2 仪器测定溶液的渗透压时,必需用半渗透膜,溶质不能通过这膜,而只有纯溶剂能通过这膜。溶液放在杯 A 中,纯溶剂放在膜的另一边的 B 杯中。若使由于溶剂的注入而把溶液稀释,在平衡时所测出的多余的压力并不是它的真实渗透压,所以在杯 A 的毛细管的孔口愈小愈好,更好的是用一种仪器可于溶液上外加可测定的压力。用一灵敏方法来测溶剂通过半渗透膜的净移动,即可调节压力的大小,使其准确地制止溶剂向两方的净移动。这个压力等于在当时温度下的溶液的渗透压。

### 渗透压做为溶液的一种依数性

早期用以上所说的简单仪器进行的试验指出:

- (1) 渗透始终是溶剂从稀到浓的溶液的净移动;
- (2) 在一定温度下,稀溶液的渗透压与其溶质浓度成正比;
- (3) 在一定溶质浓度下,溶液的渗透压与它的温度成正比。

这些结论可用方程式来总结,

$$\pi \propto \frac{n_2}{V} T, \text{ 其中 } \begin{cases} \pi = \text{溶液渗透压(单位为 } \text{N m}^{-2} \text{ (即 Pa))} \\ n_2 = \text{在 } V \text{ 为 } \text{m}^3 \text{ 的溶液中,溶质的克分子数} \\ T = \text{温度(K)} \end{cases}$$

1) 虽然经常用“溶液的渗透压”,事实上这种提法是不合理的。首先,没有一种单纯的溶液能“含”有渗透压,因为渗透现象只有当纯溶剂和溶液中溶剂(或两种溶液但其溶剂的活度不同见 71 页)被一半渗透膜隔开时才能呈现出来。第二,渗透压是施加于溶液的压力,使溶液中溶剂于恒温下与纯溶剂维持平衡状态,见 81 页。所以把这种压力说为好像是由溶液表现出来(正如气体表现的压力一样),就会把概念弄乱。目前需要新的和统一的名辞来说明溶液的“渗透位”,同时,要与通常用辞一致,仍沿用“溶液的渗透压”,但望读者对这种不大满意的辞汇的真实意义有所理解。

因此： $\pi V \propto n_2 T$

这个方程式与理想气体方程式  $PV \propto nT$  极为相象，后者的比例常数为  $R$ ，等于  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。范托夫 (Van't Hoff) 于 1887 年指出其相似点。他推理认为在稀溶液中溶质的行为可能与理想气体一样，因为它的分子将广泛地分布于溶剂的大体积中。关于范托夫溶液的理论可总结如下：“稀溶液的渗透压与它的溶质所施加的压力相似，若使这溶质是理想气体，在相同的温度下占有的体积与溶液的体积相同。”据此，稀溶液渗透压 ( $\pi$ ) 可用以下方程式表示：

$$\pi V = n_2 RT$$

实践证明这个方程式确实说明理想的稀溶液的渗透压。但是，与其想象渗透压为溶质碰撞压力，还不如更为妥当地认为渗透压是在一定的温度下为了维持溶液与纯溶剂的平衡所施加于溶液的压力。所以渗透的溶剂转移很明显是另一个自发变化的例子，这个自发变化由建立热力学平衡的趋势所推动。

承认范托夫关于理想稀溶液方程式的有效性，即可从一化合物浓度为  $C \text{ g m}^{-3}$  的稀溶液中测定该稀溶液的渗透压。然后用这方程式计算化合物的分子量 ( $M_2$ )。在这溶液中， $n_2/V$  等于  $C/M_2$  取代到渗透方程式，即得：

$$\pi = \frac{CRT}{M_2} \quad \text{或} \quad M_2 = \frac{CRT}{\pi}$$

例题：

一稀水溶液含有  $5 \text{ g dm}^{-3}$  的可溶性多糖，其渗透压在 278K 为 3.24 kPa。假设为理想行为，计算这多糖的分子量 ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。

假设理想行为，可应用这方程式，

$$M_2 = \frac{CRT}{\pi}, \text{其中} \left\{ \begin{array}{l} \pi = \text{渗透压} = 3.24 \text{ kPa} \\ \quad \quad \quad = 3.24 \times 10^3 \text{ N m}^{-2} \\ C = \text{溶质浓度} = 5 \times 10^3 \text{ g m}^{-3} \\ R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \quad \quad \quad = 8314 \text{ N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = 278 \text{ K} \\ M_2 = \text{溶质的分子量 (g mol}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

$$\therefore M_2 = \frac{(5 \times 10^3) \times 8.314 \times 278}{3.24 \times 10^3} = 3567 \text{ g mol}^{-1}$$

这说明若使溶质是均匀的话，它的分子量是 3567。〔假使如经常所遇到的，大分子溶质不是均匀的（即一种多糖可能含有某些分子，其链比其他分子的短），那末，用这种方法所测到的分子量事实上是这多分散性溶质的平均分子量。〕<sup>1)</sup>

由于范托夫渗透方程式只应用于理想的（无限稀释）溶液，一般需要测定含有不同低浓度溶质的许多稀溶液的渗透压，并用这些数据取得在无限稀释时的渗透压。实践中，这方程式  $\pi = CRT/M_2$  可以重排成

$$\frac{\pi}{CRT} = \frac{1}{M_2}$$

于恒温下，从含有一种溶质但不同浓度的溶液测得其不同的  $\pi/CRT$  值，用这值与其相对应的  $C$  绘一曲线，并引伸这线到无限稀释度 ( $C = 0$ )，它截义于  $\pi/CRT$  纵标上的值等于  $1/M_2$  (图 4.3)。只有当溶液行为在所有  $C$  值都是理想的，即可得一平行于浓度 ( $C$ ) 坐标(轴)的直线 (图 4.3 的虚线)。

### 渗透的理论解释

要解说渗透现象，只要假设半渗透膜是完全有效的，就不

1) 实际上是数-平均 (number-average) 分子量 (不同于重量-平均)。



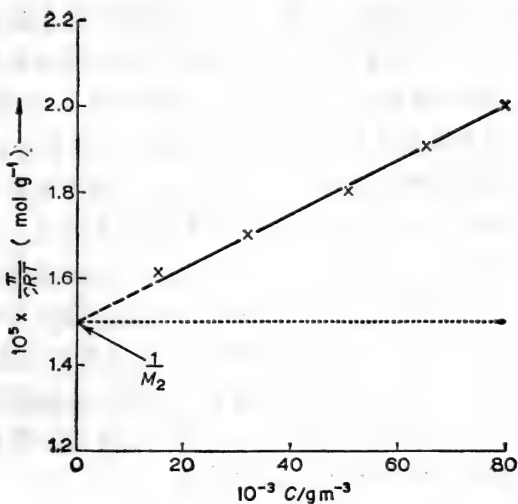


图 4.3 从蛋白质在水溶液中的渗透行为测定该蛋白质的分子量(采用 84 页例题中的数据)。

必去考虑半渗透膜识别溶质与溶剂的机制。一种对渗透简单而实验式的解释是根据以下事实：

- (i) 溶质降低溶剂的蒸气压；
- (ii) 加于溶剂的压力增多时将提高溶剂的蒸气压（虽然需要增加相当大的压力，蒸气压才能有一点明显的提高）；
- (iii) 在“渗透平衡”时，于半渗透膜两边的溶剂蒸气压相同。

开始时(图 4.2)，半渗透膜将蒸气压为  $P^0$  的纯溶剂与其溶液(蒸气压 =  $P$ ，比  $P^0$  小)隔开。所以溶剂趋向于蒸馏到溶液去。于膜的溶液那一边或外加或由于内部产生的压力，使溶液中溶剂蒸气压由  $P$  提高到  $P^0$ 。这样，到平衡时，膜的两侧的溶剂蒸气压等于  $P^0$ ，而溶剂的“净蒸馏”就不可能。由此推理，在一定温度下溶液的渗透压是必需加到溶液的压力，这压

力将使溶液中溶剂蒸气压等于相同温度下纯溶剂的蒸气压”。

对“为什么存在渗透”这一问题的最完满回答牵涉到热力学概念,这将在后面讨论(第七章,见213页)。简单地说,热力学的结论是溶质降低了溶剂的化学位(或化学势),而溶液的渗透压是必需加到溶液的一种压力,以提高溶液中溶剂的化学位,使其在相同温度时等于纯溶剂的化学位。通过对这种情况的定量热力学分析可能引导出并证实渗透方程式。

根据热力学观点,溶剂化学位的降低是“基本”依数性效应,它的数量可以从其他溶液的依数性质真实地反映出来。在实践上说明它即可由溶液中溶剂冰点降低的数量预测:

- (1) 在一定温度下溶液中溶剂蒸气压降低的数量;
- (2) 溶液中溶剂沸点升高的数量;
- (3) 在一定温度下溶液渗透压的数量。

例题:

蔗糖的水溶液在标准大气压下冰点比水低 0.093 K(水的重量克分子冰点降低常数为 1.86 K),计算在 303 K(即 30°C)时该溶液的渗透压。

由溶剂冰点降低计算溶质的分子量,用以下方程式:

$$M_2 = K_f \frac{1000 w_2}{\Delta T_f w_1}$$

其中  $1000 w_2/w_1 = C' =$  溶质 g/1000 g 溶剂。

在稀溶液中,  $C'$  近似于  $10^{-3} C$ , 而  $C$  为浓度以  $\text{g m}^{-3}$  表示,

$$\therefore M_2 = \frac{K_f C'}{\Delta T_f} = \frac{K_f (10^{-3} C)}{\Delta T_f}$$

根据范托夫渗透方程式,  $M_2 = CRT/\pi$

---

1) 根据这种解释,由于溶剂蒸气压对压力变化相对地不敏感,所以溶液的渗透压是表示  $P$  比  $P^0$  小多少的量的关系。

$$\therefore \frac{K_f(10^{-3}C)}{\Delta T_f} = \frac{CRT}{\pi}$$

而 
$$\pi = \frac{10^3 \Delta T_f RT}{K_f}$$

例题中已知:

$$\pi = \text{渗透压 } \text{N m}^{-2} = ?$$

$$\Delta T_f = 0.093 \text{ K}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.314 \text{ N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K_f = 1.86 \text{ K}$$

$$T = 303 \text{ K}$$

将以上数值代于上面方程式中:

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{10^3 \times 0.093 \times 8.314 \times 303}{1.86} \text{ N m}^{-2} \\ &= 1.26 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 126 \text{ kPa} \end{aligned}$$

### 用渗透压计测定蛋白质分子量

前曾提及(76页),从蛋白质稀水溶液的水蒸气压降低(或冰点)的数量来测定蛋白质的分子量是不切实际的。其主要缺点是蛋白质就是经过高度纯化也不免掺杂着无机盐,这盐对溶液的依数性性质有明显影响。测定蛋白质溶液的沸点升高也有同样的缺点,但更难保证的,是在加热过程中可能破坏蛋白质分子完整性(起变性作用)。虽然可以用其他方法测定蛋白质分子量,如离心、凝胶过滤和光散射技术,但也可用测定蛋白质水溶液的渗透压的方法,求得蛋白质分子量。在一定温度下能保持蛋白质的正常分子结构,采取一定措施,以抵销掺杂的盐对渗透的影响。

蛋白质在它的等电点下溶解在相当浓的盐溶液中(约每升  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ )。这溶液用半渗透膜与相同的盐溶液(不含蛋

白质)隔开。等电点情况下,蛋白质的行为相当于非电解质,而含有盐溶液的高度离子强度将使由吉布斯-道南 (Gibbs-Donnan) 效应所引起的误差减少到最低限度。这个系统需要相当长的时间才能达到平衡,在这过程中蛋白质可能由于变性或微生物污染而变质。所以测定由蛋白质引起的渗透压的方法,一般是当不同压力加到蛋白质水溶液时,测量水流入或流出该溶液的速度。当水流动速度与外加压力绘成曲线时,曲线在压力轴上的截距即是蛋白质引起的渗透压,因为水流动速度在这压力下等于零。

下面例题是用不同蛋白质浓度的溶液的渗透压计算蛋白质理想(无限稀释)溶液的渗透压。

例题:

下面渗透压数据是从一种蛋白质在其等电点和在 278K 时溶于  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  缓冲溶液中测得的。

蛋白质浓度( $\text{g dm}^{-3}$ )	15	32.5	50	65	80
渗透压 (kPa)	0.557	1.277	2.076	2.856	3.697

计算该蛋白质的分子量 ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

这些溶液的  $\pi/CRT$  值 ( $\text{mol g}^{-1}$ ) 计算如下:

$$\pi = \text{渗透压 (Pa, 即 } \text{N m}^{-2}\text{)}, C = \text{蛋白质浓度 (g m}^{-3}\text{)}$$

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.314 \text{ N m K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 278 \text{ K}$$

$10^{-3}C(\text{g m}^{-3})$	$10^{-3}CRT$ ( $\text{N m}^{-2} \text{g mol}^{-1}$ )	$\pi(\text{N m}^{-2})$	$10^3\pi / CRT(\text{mol g}^{-1})$
15	347	557	1.604
32.5	752	1277	1.698
50	1155	2076	1.798
65	1502	2856	1.901
80	1849	3697	1.998

以所计算的  $\pi/CRT$  值( $\text{mol g}^{-1}$ )对其相对应  $C$  值( $\text{gm}^{-2}$ )绘图得一直线,  $\pi/CRT$  纵轴的截距为  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$  (图 4.3, 81 页), 而其倒数即蛋白质的分子量。

$$\therefore \text{蛋白质的分子量} = 1/1.5 \times 10^{-5} = 66670 \text{ g mol}^{-1}$$

## 活细胞的渗透行为

非电解质理想溶液的渗透压与其所含的各种溶质的浓度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) 的总和成正比。这样,  $\text{mol dm}^{-3}$  浓度相同的溶液是等渗透压的(即: 渗透压相等)。这种“渗透势”在一定温度下只能当完全半渗透膜把溶液和纯溶剂隔开时才表现出来。若使这个膜是选择性的不渗透性, 只让溶剂和某些溶质通过而把其他溶质留下, 这种溶液只能呈现其总渗透压中的一部分, 也就是由不能从膜渗透过的溶质所引起的那一部分渗透压。溶液总渗透压的这一部分叫做溶液的渗透张性 (tonicity)。所以, 溶液的渗透张性显然不能从溶液的已知组份进行预测(如预测渗透压那样), 因为其中关联到隔开的膜的特性。例如, 假设一种膜把含有  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  蔗糖和  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  尿素的水溶液与含有  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  蔗糖水溶液隔开, 这膜能让水和尿素通过, 而把蔗糖阻住。这两种溶液是等渗透压, 但其紧张性却完全由蔗糖浓度所决定, 含有尿素和蔗糖的混合溶液的渗透张性较之仅有含有蔗糖水溶液的渗透张性小。由于混合溶液对  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  蔗糖溶液来说是低渗的, 混合溶液通过渗透作用将水流到纯蔗糖溶液中去。另外一个例子, 有这样情况(图 4.4 b), 上面所说的尿素与蔗糖混合溶液(其浓度均为  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 和含有  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  蔗糖溶液被同样的膜隔开。假设这两种溶液的溶剂具有理想性的行为, 水将不会由于渗透而有所移动, 起先尿素加蔗糖的混合溶液对  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  蔗糖溶液来说, 虽然是高渗透压的, 对它却是等渗的 (isotonic)。

对活细胞的内含物来说,有必要区别“渗透势”和渗张性,因为细胞并不是真正半渗透的,而对所含的溶质仅是选择地不予渗透。就是这样,细胞内含物的渗张性可以相当大,例如,革兰氏阳性细菌细胞内渗张性在室温下可以达到 0.8—1.2 MPa (8—12 大气压)。若使这样一个细胞仅有细胞膜,它在任何低渗培养基中将由于渗透作用吸收了水而迅速破裂,这解释了被渗透冲击而引起的原生质体的溶解作用,但是大多数植物细胞和许多微生物的细胞膜外面有一层具有强机械力的细胞壁,这细胞壁好象硬衬,使细胞能成其形状特征,并使细胞能经得起相当大的内部压力。细胞壁的合成一旦受阻(如经青霉素处理的敏感性细菌)或完整细胞壁一旦变脆弱(用溶解酶如溶菌酶或纤维素酶处理引起部分溶解),细胞将在低渗培养基中破裂。这可以说没有坚硬细胞壁的细胞(如红血球细胞)在等渗张性营养液中才能维持正常形状和大小。所以在动物界普遍存在控制渗透的机制以控制细胞外液体的渗张性或在低渗张性营养液中促使过剩水(和某些溶质)从细胞内流出。

任何植物学者皆知道,原生质的相对地高的渗张性对活细胞有直接好处,如它可使植物细胞饱满充实,且与植物根系吸收水及溶质有关,但不能认为可以按被一种“钝态”选择性的渗透性膜包围的理想溶液的渗透行为的推理来完满地解释活细胞中水与溶质的关系。细胞膜是高度复杂的结构,它能利用代谢所产生的能量(271 页)在原生质与细胞外营养液之间通过非渗透机制运转特殊物质,其结果可以不符合正常浓度梯度情况下把某种溶质浓缩在细胞内,把其他从原生质中排泄出去。

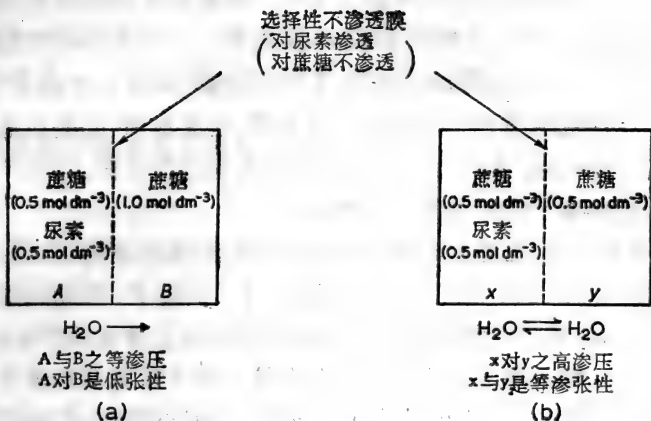


图 4.4

## 电解质溶液

### 电解质水溶液的异常依数性性质

以上所讨论的是那些溶质(非电解质),它们的分子溶解水中时仍保持不变。但不是所有物质都是这样,有一大部分包括酸、碱和盐的水溶液,其依数性性质是那样的大,提示了当它们溶解在水中时,它们的分子分解成亚分子颗粒。这些化合物在各溶液中的特点是能导电而引起溶质的电解。这些物质叫做电解质,而它们在水溶液的行为可用电离学说来解释。这个学说是根据 Arrhenius 所提出的,他的电离学说(1887)首先把电解质溶液的异常依数性性质与这溶液的导电性质和由导电引起电解质分解联系起来。

### 水溶液中电解质的电离

电离学说可总结如下:

(1) 一种电解质分子溶于水时，离解成一定数目的亚分子，这些亚分子是带电的颗粒，叫做离子。一个离子所带的电荷数目(正的或负的)叫做这离子的化合价(或原子价或价)。由于一种电解质分子的净电荷等于零，这在水中(或类似电离溶剂)离解时必然产生相等数目的正电荷和负电荷，而所产生的正和负离子的数目却不一定相等。

(2) 通过电解质溶液的直流电使电解质的正离子(阳离子)移动到阴极(负极)，同时其阴离子(负离子)移动到阳极(正极)，电解的产物是由于这些离子在电极上放电而产生的。

(3) 每一离子是溶质的一个颗粒，和未带电荷的分子一样，与溶液的依数性性质有关。若使电解质的每一个分子在水溶液中完全形成一个正离子和负离子，这溶液的依数性性质在理想上将一倍于这溶质克分子浓度所预示的数量。可是，除非在极其稀电解质溶液中，所有电解质溶液的行为由于其正负离子的相互吸引一般不是理想的。

电解质有两大类型，电价化合物和共价化合物。电价化合物的离子本来就存在于它的固态(晶体)中。这样化合物的“分子单位”含有一定数目由静电力相互连接着的阳离子和阴离子。例如，象氯化钠( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ )或硫酸钡( $\text{Ba}^{++}\text{SO}_4^-$ )这样的盐都是电价化合物，它们的结晶由电荷相加等于零的阳离子和阴离子所组成，这些阴阳离子相互连接形成一定的格子结构，当这些物质溶于水，它们的离子即水化，而离子之间电荷的静电引力即减弱，离子随而分开。与电价化合物的行为相反，共价电解质只有当它们与水分子(或其他适当溶剂的分子)进行化学反应时才产生离子。酸和碱在水溶液中的离解即是共价电解质行为的例子，将在第五章讨论。

因此电价和共价电解质可由它们离子来源予以区别。电解质的分子在水溶液中离解(电离)的程度，叫做该物质在溶



液中的离解度或电离度，它有实践意义。在稀溶液中那些能完全地或近乎完全的离解的物质叫做强电解质，而在稀溶液中仅是一小部分离解的物质叫做弱电解质。

### 强电解质稀溶液的依数性性质

电价盐、强酸和强碱都是强电解质，因为理想上它们在水中完全离解，它们水溶液中任何一种依数性性质的数量将能指出它们分子中能产生多少离子。

任何电解质溶液所测出的依数性性质数值将比按  $\text{mol dm}^{-3}$  溶液浓度所预示的数值大。测出的数值与按  $\text{mol dm}^{-3}$  浓度计算的数值的比叫做溶液的范托夫因素，一般用  $i$  来表示。如电解质水溶液的水冰点降低的测量数值，

$$\frac{\Delta T_f \text{ 的测量数值}}{\text{按 } \text{mol dm}^{-3} \text{ 浓度计算出的 } \Delta T_f \text{ 值}} = i$$
$$= \text{该溶液的范托夫因素}$$

非电解质的理想溶液，其范托夫因素等于 1。强电解质的理想溶液(它的分子在水中完全离解形成离子的整数)的范托夫因素是 1 的简单倍数，只有强电解质的极稀溶液中才能得到这  $i$  值。例如氯化钠溶液的范托夫因素由于该溶液逐渐稀释而接近于 2 的极限 ( $\text{Na}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$  在  $< 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  时基本达到完全离解)；同样氯化钡溶液的  $i$  只有在极其稀释时接近于 3 ( $\text{Ba}^{++} + \text{Cl}_2^- \longrightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ，低于  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  时才完全离解)。在相当浓的溶液中，强电解质的表现由于离子间效应是非理想性的，而这些浓度的  $i$  值比极限值小，但当这些溶液逐渐稀释后才能接近于极限值。

相当浓的电解质溶液的非理想性行为说明其溶质离子的表现，似乎它们以有效浓度(活度)存在于溶液中，这有效浓度显然不同于它们在溶液中的实际浓度，一种离子在已知浓度

的溶液中所表现的非理想性的程度可用活度系数来表示:

$$y = \text{离子活度系数} = \frac{\text{活度}}{\text{实际浓度}(\text{mol dm}^{-3})}$$

离子的活度是溶液中测出的活度与在理想溶液中(即在  $1\text{mol dm}^{-3}$  溶液中其离子似乎是在无限稀释溶液中的行为)所展示的单位活度的比。

一种离子的活度系数不可能用试验方法测出, 仅能得到一种电解质平均离子活度系数 (mean ion activity coefficient) 值。如二元电解质每分子单位离解成  $\nu_+$  正离子和  $\nu_-$  负离子, 它的平均离子活度系数  $y_{\pm}$  可用方程式来表示:

$$y_{\pm} = (y_+^{\nu_+} \times y_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$$

$y_+$  是正离子的活度系数,  $y_-$  是负离子的活度系数。例如: 一定浓度和一定温度的硫酸钠的水溶液的平均离子活度系数  $y_{\pm}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  等于  $(y_{\text{Na}^+}^2 \times y_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{3}}$ 。

在一定浓度和固定温度下, 电解质水溶液的  $y_{\pm}$  值可从依数性性质求得, 但也可以从溶解度或 c. m. f. 测定推导出来。读者当参考物理化学教科书了解这些方法。

### 电解质溶液的离子强度怎样影响平均离子活度系数值

溶液中任何一种离子的行为受到其周围其他离子电荷的影响, 不管这离子来自何方。Debye-Hückel 对电解质在各种溶剂的溶液中离子间引力进行理论上评价。在 1923 年演导出方程式把在极稀溶液中电解质的平均离子活度系数与溶剂的性质、温度和它的原子价以及在这溶液中所有其他离子浓度联系起来, 对在 298 K 的稀水溶液, 他们预示:

$$\log y_{\pm} = -0.51 z_+ z_- \sqrt{\mu}$$

$$\text{其中} \begin{cases} \gamma_{\pm} = \text{电解质的平均离子活度系数} \\ z_{+} = \text{电解质阳离子的化学价} \\ z_{-} = \text{电解质阴离子的化学价} \\ \mu = \text{溶液的离子强度} \end{cases}$$

或者,理论上说对在 298 K 的水溶液中单一离子

$$\log \gamma = -0.51 z^2 \sqrt{\mu}$$

离子强度 ( $\mu$ ) 的定义是等于离子浓度 (一般以重量克分子来表示) 乘它的原子价平方所得的积的总和的一半, 即:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m z^2$$

$$\text{其中} \begin{cases} \Sigma \text{是下面所指的各项的和} \\ m = \text{重量克分子} = \text{离子克分子} / 1000 \text{ g 溶剂} \\ z = \text{原子价} \end{cases}$$

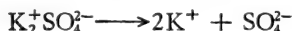
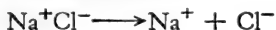
以上所提的 Debye-Hückel 方程式仅能适用于离子强度约小于 0.01 的水溶液。这些溶液是这样稀, 应用 Debye-Hückel 方程式计算溶液中离子强度时, 可用离子浓度  $\text{mol dm}^{-3}$  代替  $m^D$ 。

由于  $\mu$  等于溶液中总的离子强度 (包括所有离子), 即可得出结论: 不管电解质本身在溶液中的浓度, 所有同等离子强度水溶液在一定温度下其平均活度系数是相同的。

例题:

计算在含有  $0.005 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钠和  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸钾水溶液中钠离子和硫酸根离子的活度, 温度为 298 K。

这些盐在溶液中完全离解, 如:



1) Debye-Hückel 关系是“有限关系” (limiting relationship), 随着  $\mu$  值接近于 0, 它也将更加准确。

溶液的离子强度按方程式:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m z^2$$

计算溶液中每种离子的  $m z^2$  值:

$$\text{Na}^+ = 0.005 \times 1^2 = 0.005$$

$$\text{Cl}^- = 0.005 \times 1^2 = 0.005$$

$$\text{K}^+ = 2 \times 0.001 \times 1^2 = 0.002$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 0.001 \times 2^2 = \frac{0.004}{0.016} = \sum m z^2$$

$$\therefore \mu = \frac{1}{2} \sum m z^2 = \frac{1}{2} (0.016) = 0.008$$

(a)  $\text{Na}^+$  离子活度

溶液中这些离子活度系数为  $y_{\text{Na}^+}$ , 而

$$\log y_{\text{Na}^+} = -K z^2 \sqrt{\mu} \text{ 和 } K = 0.51 (298 \text{ K})$$

$$z = 1 (\text{Na}^+)$$

$$\mu = \text{离子强度} = 0.008$$

$$\begin{aligned} \therefore \log y_{\text{Na}^+} &= -0.51 \times 1^2 \times \sqrt{0.008} \\ &= -0.51 \times 1 \times 0.0894 \\ &= -0.0456 = \bar{1}.9544 \end{aligned}$$

这样  $\log y_{\text{Na}^+} = \bar{1}.9544$  和  $y_{\text{Na}^+} =$  反对数  $\bar{1}.9544 = 0.9$

但是  $a_{\text{Na}^+} = y_{\text{Na}^+} \times [\text{Na}^+] = 0.9 \times 0.005 = 0.0045$

$\therefore$  溶液中  $\text{Na}^+$  活度  $= 4.5 \times 10^{-3}$

(b) 硫酸根离子活度:

$$\text{在 } 298 \text{ K 时, } \log \text{SO}_4^{2-} = -0.51 \times z^2 \sqrt{\mu}$$

$$\text{而 } z = 2 \text{ 和 } \mu = 0.008$$

$$= -0.51 \times 4 \times 0.0894$$

$$= -0.1824$$

$$= \bar{1}.8176$$

$$\therefore \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{反对数 } \bar{1}.8176 = 0.657$$

$$\begin{aligned} \text{但 } a_{\text{SO}_4^{2-}} &= \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} \times [\text{SO}_4^{2-}] = 0.657 \times 0.001 \\ &= 0.000657 \end{aligned}$$

$$\therefore \text{溶液中 } \text{SO}_4^{2-} \text{ 离子活度为 } 6.57 \times 10^{-4}$$

(注意在相当稀溶液中这二价离子的活度和浓度差别是相对的大。)

### 强电解质溶液依数性性质的总结

强电解质在所有水溶液中全部离解，但只有在无限稀溶液（离子强度为零）中其离子才表现理想性，在这样溶液中范托夫因素（ $i$ ）具有它的最大的整数，其平均活度系数为 1。较浓水溶液（ $>10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ）不表现理想性，其范托夫因素比它的最大值小，而平均活度系数也不是 1。这种非理想性行为并不是由于强电解质在较浓溶液中不完全离解，而是由于离子间力的存在，这力的大小在任何温度下受到溶液中离子强度的影响。

### 弱电解质水溶液的依数性性质

弱电解质的特点是它即使在极稀水溶液中也并不完全离解。这就是说，在任何温度下，当已知浓度的弱电解质溶解在水中时，其所成的溶液中将含有未离解的溶质和它的离子。

设想一种弱电解质，其分子式为  $\text{XY}$ ，在水中部分离解成离子  $\text{X}^+$  和  $\text{Y}^-$ 。这种离解在化学上是可逆反应，因为在适当条件下，离子  $\text{X}^+$  和  $\text{Y}^-$  可以重新聚合成  $\text{XY}$ 。所以这个反应的化学数量方程式可写为  $\text{XY} \rightleftharpoons \text{X}^+ + \text{Y}^-$ 。在第八章（238页）将讨论这种化学可逆反应，这里只是指出这些反应的特点。它们达到平衡状态时，两方的反应速度相等。在这种平衡状态下所同时存在的反应物和生成物的活度比可从质量

作用定律 (239 页) 所测示。这定律指出, 在一定温度下, 一种化学反应速度与反应物的有效质量 (active masses) 成正比, 也就是说, 溶质之间所进行的反应速度与它们的活度成正比。例如在一定温度下, 溶液中  $XY \rightleftharpoons X^+ + Y^-$  这个反应,  $a_{XY}$  为在平衡时未离解弱电解质的活度,  $a_{X^+}$  和  $a_{Y^-}$  为离子的活度, 它们同时存在于平衡混合物中, 那末, 在平衡时:  $XY$  离解的速度  $\propto a_{XY}$ , 它离子相反的聚合速度  $\propto (a_{X^+} \times a_{Y^-})$  因为平衡时, 它们的速度相等,

$$\frac{a_{X^+} \times a_{Y^-}}{a_{XY}} = \text{常数} = K$$

$K$  为平衡常数 (在这个情况下也叫做电离常数), 在一定温度下, 它的数值是弱电解质  $XY$  电离的特征。

但活度 = (活度系数  $\times$  浓度) =  $\gamma[XY]$  等, 所以电离常数

$$K = \frac{\gamma_{X^+} \times \gamma_{Y^-}}{\gamma_{XY}} \times \frac{[X^+][Y^-]}{[XY]}$$

在很稀水溶液中其离子强度极低时, 未离解弱电解质和它的离子的活度系数都等于 (近似) 1, 并且,

$$\text{电离常数} = \frac{[X^+][Y^-]}{[XY]}$$

若使一分子的弱电解质形成的一种离子, 其数量多于 1, 那么计算  $K$  值的方程式中将这个离子的浓度提到  $n$  幂 (乘),  $n$  即从单个分子所产生的这些离子的数目。

例如, 若  $X_2Y \rightleftharpoons 2X^+ + Y^{2-}$

$$\text{那么} \quad K = \frac{[X^+]^2[Y^{2-}]}{[X_2Y]}$$

那么, 一种弱电解质在水溶液中, 在一定温度下, 电离的程度可从在该温度下其电离常数来表示。

换一种讲法：电离常数也可提供在一定温度下弱电解质在所规定浓度稀溶液中的电离度。电离度( $\alpha$ )的定义是弱电解质在溶液中已电离成离子的分子数对总分子数的比值。这比值与浓度有关，溶液无限稀时，电离度趋于1，即全部电离成离子(参看117页)。

### 弱电解质电离度的计算

实践中，弱电解质在稀水溶液的电离度经常从溶液的导电测定的，但是电离度( $\alpha$ )的近似值可从溶液中范托夫因素( $i$ )测定，由于它的离子强度相当小，可以假设未离解溶质和它的离子的活度系数都等于1。

假设1克分子弱电解质溶解在 $V \text{ dm}^3$ 水中，在一定温度下，成一稀溶液，这溶液冰点比纯水冰点下降 $\Delta T_K$ 。若使 $\alpha$ 为溶质的电离度，溶液于 $V \text{ dm}^3$ 中将含有 $(1 - \alpha)$ 克分子未电离溶质。而且，若使溶质的每一分子电离产生 $n$ 离子，这溶液的同样体积中将含有 $n\alpha$ 离子。前已提及在理想溶液中溶剂冰点降低是和存在于溶液单位体积中的溶质“粒子”数成正比，假设没有离子间聚合作用， $\Delta T_f$ 是和 $\frac{(1 - \alpha) + n\alpha}{V}$ （等于 $\frac{1 + \alpha(n - 1)}{V}$ ）成正比。

要是溶质全未电离，其溶液的冰点降低较小，等于 $\Delta T_f$ ，而 $\Delta T_f$ 和 $1/V$ 成正比，这比例常数与 $\Delta T_f$ 和溶质分子以及离子的浓度相联系的比例常数一样。

电解质溶液(部分电离)的范托夫因素( $i$ )等于 $\frac{\Delta T_f}{\Delta t_f}$ ，所以：

$$i = \frac{\Delta T_f}{\Delta t_f} = \frac{1 + \alpha(n - 1)}{V} \div \frac{1}{V}$$

$$= 1 + \alpha(n - 1)$$

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

测定了已知浓度的稀溶液中弱电解质的  $\alpha$  值，其相应的电离常数可应用 Ostwald 稀释定律(117-118 页)进行计算。这定律预示：在一定温度下，浓度为  $C \text{ mol dm}^{-3}$  的稀水溶液中，每分子弱电解质产生  $n$  离子。 $\alpha$  为其电离度，则其电离常数  $K_i$  值，如下面方程式：

$$K_i = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)}$$

例题：

在标准大气压下  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  丙酸水溶液的冰点降低为  $-0.0193 \text{ K}$ ，计算丙酸在这溶液中于约  $273 \text{ K}$  下的电离常数近似值。

丙酸溶液的范托夫因素如下面方程式所示，

$$i = \frac{\Delta T_f}{\Delta t_f}$$

$$\text{其中} \begin{cases} \Delta T_f = \text{观察到的冰点降低} \\ \Delta t_f = \text{假设溶质未电离时计算的冰点降低} \end{cases}$$

由于水的重量克分子冰点降低常数为  $1.86 \text{ K}$ ， $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  理想的未电离溶质的水溶液的冰点将比纯水的冰点低  $0.0186 \text{ K}$ 。

$$\therefore \frac{\Delta T_f}{\Delta t_f} = \frac{0.0198}{0.0186} = 1.037 = i$$

$$\text{电离度 } \alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

$$\text{其中} \begin{cases} i = 1.037 \\ n = 1 \text{ 分子所产生的离子数} = 2 \end{cases}$$

$$\therefore \alpha = \frac{1.037 - 1}{2 - 1} = 0.037$$



丙酸是弱电解质，1分子丙酸电离成2个离子，所以根据 Ostwald 稀释定律，在稀溶液中(于一定温度下)它的电离常数由以下方程式与它的电离度联系起来：

$$K_i = \frac{\alpha^2 C}{(1 - \alpha)}, \text{ 其中 } \begin{cases} \alpha = \text{电离度} \\ C = \text{浓度 (mol dm}^{-3}\text{)} \\ K_i = \text{在这温度下电离常数} \end{cases}$$

在这已知温度下， $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  的丙酸  $\alpha$  为 0.037

$$K_i = \frac{(0.037)^2 \times 0.01}{1 - 0.037} = 1.42 \times 10^{-5}.$$

所以在这已知温度下，丙酸的电离常数等于  $1.42 \times 10^{-5}$ 。

### 弱电解质溶液依数性性质的总结

弱电解质即使在极稀水溶液中也不完全电离，这些溶液的范托夫因素不是整数。由弱电解质的稀水溶液的实际范托夫因素值，可计算电离度，从而计算它的电离常数。电离常数值虽与弱电解质在稀溶液浓度无关，但随温度的改变而变。在较浓溶液中，未电离溶质活度降低，而离子活度和它们浓度的差数由溶液中总离子强度所决定。

## 盐的溶解度

### 热力学和表现的溶度积

前已提及，溶液中电解质的平均离子活度系数在很大程度上决定于溶液中总离子强度。探讨固态盐在它的饱和水溶液中和它的离子所成的平衡可以说明离子强度的影响是何等重要。

例如：设想在一定温度下，氯化钠和硫酸钡的水饱和溶液。氯化钠饱和溶液含有其晶体盐和与这晶体盐成平衡状态

的它的溶质离子，



那么在 298 K, ° 氯化钠在水中的溶解程度决定于在 298 K 时平衡常数, 而

$$K = \frac{a_{\text{Na}^+} \times a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{Na}^+\text{Cl}^-}}$$

公式中活度是这饱和溶液各组份在 298 K 时的活度。按定义, 固态氯化钠的活度为 1 (这是它的标准状态, 215 页), 所以这平衡表示方式变为:

$$K_{\text{SP}} = a_{\text{Na}^+} \times a_{\text{Cl}^-}$$

这里平衡常数用  $K_{\text{SP}}$  来表示, 并叫做在 298 K 氯化钠在水中的热力学的溶度积。

同样, 由于硫酸钡饱和水溶液中存在着下面的平衡:

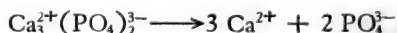


在一定温度下, 水中硫酸钡的热力学溶度积为

$$K_{\text{SP}} = a_{\text{Ba}^{2+}} \times a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

其中活度指在一定温度下, 硫酸钡饱和水溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的活度。

若使盐的一个“分子单位”生成比一个离子更多的同样离子, 计算它的热力学溶度积时, 这个离子的平衡活度应当提到幂的数要等于这个盐的一分子单位所生成的离子数, 如磷酸三钙电离如下:



其水溶液热力学的溶度积为  $(a_{\text{Ca}^{2+}})^3 \times (a_{\text{PO}_4^{3-}})^2$ 。

若使一种盐在水中的溶解度极小, 它的饱和溶液的离子强度很低, 而这种溶液的平均离子活度系数将近似于 1。这意味着, 它的热力学溶度积的值与它的表观溶度积的值相差极小, 后者是从这盐的饱和溶液中所产生的离子浓度计算的。

例如,硫酸钡在 298 K 极难溶于水:

$$\text{表观 } K_{SP} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\begin{aligned} \text{热力学 } K_{SP} &= a_{\text{Ba}^{2+}} \times a_{\text{SO}_4^{2-}} \\ &= \gamma_{\text{Ba}^{2+}}[\text{Ba}^{2+}] \times \gamma_{\text{SO}_4^{2-}}[\text{SO}_4^{2-}] \end{aligned}$$

$$\text{由于 } \gamma_{\pm\text{BaSO}_4} = (\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \times \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{热力学 } K_{SP} = \gamma_{\pm\text{BaSO}_4}^2 \times [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\begin{aligned} \text{或热力学 } K_{SP} &= (\text{平均离子活度系数})^2 \\ &\quad \times \text{表观的 } K_{SP} \end{aligned}$$

因为硫酸钡的溶解度很小,它的饱和溶液的离子强度很低,而

$$\gamma_{\pm\text{BaSO}_4} \approx 1$$

$$\therefore \text{BaSO}_4 \text{ 的热力学 } K_{SP} \approx \text{表观 } K_{SP}$$

至于较易溶于水的盐如氯化钠,其饱和溶液的离子强度高,其平均离子活度系数与 1 相差较大,表观的和热力学的溶度积值有显著的差异。图 4.5 为一些盐的平均离子活度系数

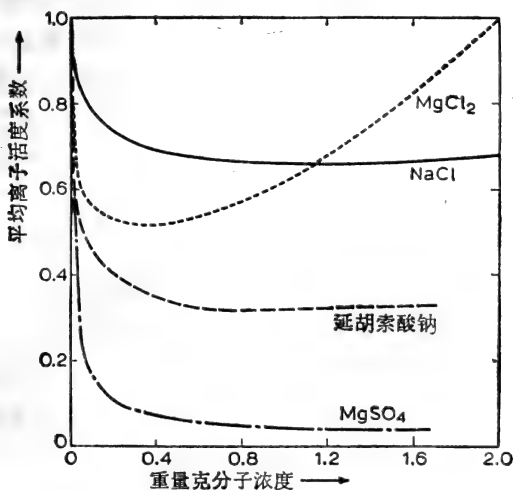


图 4.5 一些盐的平均离子活度系数( $\gamma_{\pm}$ )如何随它们溶液的重量克分子而变化(298K)。

对它们在水溶液中于 298 K (即 25°C) 时相对应的重量克分子浓度绘制的图。

图 4.5 不但说明这些系数可能与 1 的偏差的程度, 它也指出, 随着盐溶液中重量克分子浓度的增加, 这些系数值怎样地首先下降, 并通过最低值 (于约  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ), 然后于更高浓度时再上升; 其上升程度最终也许超过 1。该图也强调了盐的离子的原子价决定它溶液的离子强度的重要性。这说明:

(a) 为什么所测出的“热力学”(以活度为基数)的常数(这常数说明在水溶液中离子平衡)和与其相对应的“表观”常数值(以浓度为基数)之间的差异。

(b) 为什么在相当稀而浓度相等的盐溶液中这种差异对多价离子来说比单价离子大。

当第五章讨论酸与碱离解常数时, 将再接触到在水溶液中关于离子平衡的“表观”和“热力学”的常数之间的差异。所以应记住热力学的常数(以活度为基数)是真实常数, 但表观的常数的大小随溶液中离子强度而改变。这将由盐在水中的溶解度怎样受到加入另外一种电解质的影响加以说明。

### 盐(或电解质)效应

在一定温度下, 设想氯化银水饱和溶液:



$$\text{表观 } K_{\text{SP}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] (\text{在平衡时})$$

$$\text{热力学 } K_{\text{SP}} = \gamma_{\pm\text{Ag}^+\text{Cl}^-} \times [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

因为氯化银极难溶于水, 其饱和溶液的离子强度很低, 而  $\gamma_{\pm\text{Ag}^+\text{Cl}^-}$  近似于 1。这就是说在氯化银“纯”的水饱和溶液中, 表观  $K_{\text{SP}}$  等于氯化银的热力学溶度积。

假设, 于氯化银饱和溶液中加入一定量的硝酸钠, 硝酸钠易溶于水, 它将提高溶液的离子强度, 结果可能降低  $\gamma_{\pm\text{Ag}^+\text{Cl}^-}$

值,但是热力学的溶度积值仍维持不变,等于 ( $\gamma_{\pm\text{Ag}^+\text{Cl}^-} \times$  表观  $K_{\text{SP}}$ ),这说明当  $\gamma_{\pm\text{Ag}^+\text{Cl}^-}$  下降时,表观的溶度积就必然要增大,最后结果是使更多的固体氯化银溶入水中以提高  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子强度。一种饱和盐溶液由于外加另一种电解质而引起的离子强度的增高的现象统统叫做盐或电解质效应。

## 同离子效应

氯化银在水中的热力学溶度积在 298 K 为  $1.7 \times 10^{-10}$ 。由于这饱和溶液的离子强度可忽略不计,其表观溶度积值也等于  $1.7 \times 10^{-10}$ 。由此推论: 在 298 K, 只有水中仍含有未溶解的氯化银,上层清液的  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子一定分别是  $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

$$\text{表观 } K_{\text{SP}} = 1.7 \times 10^{-10} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

在平衡时,每个离子等于  $\sqrt{1.7 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。假设于氯化银饱和溶液中加入氯化钾 ( $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), 溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度几乎增加了 100 倍,氯化银的热力学溶度积若要保持恒量,只有相对应地降低  $\text{Ag}^+$  离子平衡浓度,总的结果是前已溶解的氯化银中的相当一部分沉淀下来<sup>1)</sup>。

于一种盐的饱和溶液中加入一定量的与该盐有一共同离子的另一种溶解性盐时,引起该盐的沉淀,这种现象叫做同离子效应。这经常应用于分析和制备难溶解性盐的沉淀。

例题:

临床生物化学家对草酸钙很重视,因为它难溶于水(在室温下,  $7 \text{ mg dm}^{-3}$ ) 并以肾石沉积下来。

1) 因为络离子的形成,氯化银浓度实际上不至降低到  $1.7 \times 10^{-7}$ 。

计算室温下下面各项的值:

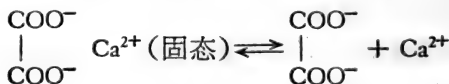
(a) 在饱和草酸钙水溶液中草酸离子的浓度;

(b) 草酸钙在水中的“热力学”和“表观”的溶度积常数;

(c) 在含有  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钙的草酸钙饱和水溶液中的草酸离子浓度。

(草酸钙的分子量 = 128)

下面为草酸钙饱和溶液所形成的平衡:



(a) 在这饱和水溶液中,每升含草酸钙 7 毫克,其浓度为  $7 \times 10^{-3} / 128 = 5.47 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

由于溶解的草酸钙完全电离,溶液中草酸离子浓度为  $5.47 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

(b) 草酸钙的饱和水溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ox}^{2-}$  离子的浓度各为  $5.47 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

∴ 表观的(以浓度为基数)溶度积

$$= [\text{Ca}^{2+}][\text{Ox}^{2-}] = (5.47 \times 10^{-5})^2 = 2.99 \times 10^{-9}$$

热力学的(以活度为基数)溶度积

$$= a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{Ox}^{2-}}$$

$$\text{并由于 } y_{\pm} = (y_{\text{Ca}^{2+}} \times y_{\text{Ox}^{2-}})^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{热力学的 } K_{\text{SP}} = y_{\pm}^2 \times [\text{Ca}^{2+}][\text{Ox}^{2-}]$$

平均活度系数 ( $y_{\pm}$ ) 值按 Debye-Hückel 方程式:

$$\log y_{\pm} = -K z_+ z_- \sqrt{\mu}$$

溶液的离子强度  $\mu = \frac{1}{2} \sum m z^2$ , 而在这稀溶液中,  $m =$  重量

克分子  $\text{mol dm}^{-3}$  (相似地)  $= 5.47 \times 10^{-5}$ ,  $z =$  离子的原子价  $= 2$ ,

$$\therefore \mu = \frac{1}{2} [(5.47 \times 10^{-5} \times 2^2) + (5.47 \times 10^{-5} \times 2^2)] = 2.134 \times 10^{-4}$$

因为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Ox}^{2-}$  的原子价都是 2,

$$\log y_{\pm} = -K \times 2 \times 2 \sqrt{2.134 \times 10^{-4}}$$

假设  $K = 0.51$  (于 298 K, 对水溶液而言, 见 91 页),

$$\begin{aligned} \log y_{\pm} &= -0.51 \times 4 \times 1.46 \times 10^{-2} \\ &= -0.0298 = \bar{1}.9702 \end{aligned}$$

$$\therefore y_{\pm} = \text{反对数 } \bar{1}.9702 = 0.934$$

将此值代到草酸钙热力学的溶度积常数方程式中的平均离子活度系数值, 即得:

$$\begin{aligned} \text{热力学的溶度积} &= y_{\pm}^2 \times [\text{Ca}^{2+}][\text{Ox}^{2-}] \\ &= (0.934)^2 \times [\text{Ca}^{2+}][\text{Ox}^{2-}] \end{aligned}$$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{Ox}^{2-}] = \text{表观的溶度积} = 2.99 \times 10^{-9}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{热力学的溶度积} &= (0.934)^2 \times 2.99 \times 10^{-9} \\ &= 2.61 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

这结果说明, 草酸钙虽然难溶于水, 由于它是二价盐, 其饱和溶液的离子强度相当高, 使其表现为非理想性 (表观的  $K_{\text{SP}}$  显著地比热力学的  $K_{\text{SP}}$  大)。

(c) 即使溶液中含有  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  的氯化钙, 草酸钙的真实溶度积等于  $2.61 \times 10^{-9} = a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{Ox}^{2-}}$

但

(i) 草酸离子的浓度在这种饱和溶液中比在纯水草酸钙饱和溶液中低, 因为氯化钙提供了高浓度的钙离子 (同离子效应);

(ii) 在含有氯化钙 ( $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ) 的饱和溶液中, 钙离子和草酸离子的活度系数比在水中的饱和溶液小, 因为前者的离子强度较大 (盐效应)。

含有氯化钙的溶液中，离子强度实际上完全来自所含的氯化钙(特别由于同离子效应，溶液中草酸钙的溶解度降低)。

在  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钙溶液中，氯化钙完全离解，即  $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}^{-2} \longrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^{-}$ ，同时  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  而  $[\text{Cl}^{-}] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ，

$$\begin{aligned} \therefore \text{离子强度} = \mu &= \frac{1}{2} \sum m z^2 \\ &= \frac{1}{2} [(0.001 \times 2^2) + (0.002 \times 1^2)] \\ &= \frac{1}{2} (0.004 + 0.002) = 0.003 \end{aligned}$$

所以，在这溶液中，根据 Debye-Hückel 方程式

$$\begin{aligned} y_{\text{Ca}^{2+}} &\doteq y_{\text{Ox}^{2-}}; \text{ 而 } \log y = -0.51 \times 2^2 \times \sqrt{0.003} \\ &= -0.1118 = \bar{1}.8882 \end{aligned}$$

$$\therefore y_{\text{Ca}^{2+}} = y_{\text{Ox}^{2-}} = \text{反对数} \bar{1}.8882 = 0.773$$

(注意：只要加入  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$ ，即可把草酸钙饱和溶液中  $y_{\pm}$  值由 0.934 降到 0.773。)

由于  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ，

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 0.773 \times 0.001 = 7.73 \times 10^{-4}$$

但  $a_{\text{Ca}^{2+}} \times a_{\text{Ox}^{2-}} = 2.61 \times 10^{-9}$  (草酸钙的热力学溶度积)

$$\therefore a_{\text{Ox}^{2-}} = \frac{2.61 \times 10^{-9}}{7.73 \times 10^{-4}}$$

但  $a_{\text{Ox}^{2-}} = y_{\text{Ox}^{2-}} \times [\text{Ox}^{2-}] = 0.773[\text{Ox}^{2-}]$

$$\begin{aligned} \therefore [\text{Ox}^{2-}] &= \frac{2.61 \times 10^{-9}}{0.773 \times 7.73 \times 10^{-4}} \\ &= 4.37 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

这样，在含有  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钙的草酸钙饱和溶液，假设没有络离子的形成，草酸离子的浓度为  $4.37 \times 10^{-6} \text{ mol}$



$\text{dm}^{-3}$  (与不含有氯化钙时草酸离子为  $5.47 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  相比较)。

总之,只要是非电解质的稀溶液 ( $<10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ), 在许多情况下即可假设它的行为是理想的。为了能假设一种电解质的离子的活度系数等于 1, 这电解质在溶液中的浓度就要更稀(特别是多价电解质)。例如于 298 K 在  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  的盐纯水溶液中, 它们的  $\gamma_{\pm}$  为:  $\text{NaCl}$ , 0.966;  $\text{CaCl}_2$ , 0.89;  $\text{CaSO}_4$ , 0.74。

[王 焜译]

## 习 题

(假设水的重量克分子冰点降低常数  $K_f = 1.86\text{K}$ , 气体常数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。)

1. 两个烧杯 A 和 B 中盛有蔗糖水溶液, 同置于钟罩下, 温度为 293 K。A 杯含 0.1 molal 蔗糖溶液 250 克; B 杯含 0.5 molal 蔗糖溶液 250 克。试问达到平衡后两烧杯所含蔗糖溶液的重量各约是多少?
2. 某些豆科植物的种子里含有水苏糖 (stachyose)。它是一种多糖类, 水解时生成半乳糖、葡萄糖和果糖。在 285 K (即 12°C) 时 100 毫克水苏糖溶于  $10 \text{ cm}^3$  水中, 溶液的渗透压为 35.55 kPa, 求水苏糖的分子量, 它是三糖、四糖或五糖?
3. 注入人体血液中的溶液, 必须和血浆等渗。一般认为如果水溶液的冰点和血清相同, 溶液和血清也是等渗的。若血清在  $-0.56^\circ\text{C}$  结冰, 试求  $37^\circ\text{C}$  时和血清等渗的食盐水的浓度 ( $\text{g}/100\text{cm}^3$ )。 ( $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  的分子量为 58.5, 设氯化钠等渗溶液的平均活度系数为 0.75)。
4. 设某种非电解质水溶液, 水的克分子分数为 0.95, 当温度为 298°K 时, 溶液上水蒸气压为 2.56 kPa (纯水的蒸气压为 3.167 kPa)。计算此溶液中水的活度系数。
5. 甘油水溶液在 278 K (即 5°C) 时的渗透压为 1215.6 kPa。试问此

溶液的冰点是多少?

6. 某蛋白质在它的等电点 pH 和 278 K 时溶于  $0.18 \text{ mol dm}^{-3}$  缓冲溶液中, 得到下列渗透压的数据:

蛋白质浓度 ( $\text{g dm}^{-3}$ )	7.3	18.4	27.6	42.1	57.4
蛋白质的渗透压 (kPa)	0.211	0.533	0.804	1.236	1.701

计算蛋白质的分子量。

7. 在 298 K 时, 计算下列水溶液的离子强度:
- (i)  $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ ;
  - (ii)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgSO}_4$ ;
  - (iii)  $0.5 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $0.5 \text{ mol dm}^{-3}$  尿素的混合物。
8. 将以下溶液按离子强度递增的顺序排列:
- $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ ;  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$ ;  
 $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  乙醇;  $0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ MgSO}_4$ ;  
 $0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$ 。
9. 计算 298 K 时  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  氯化镁水溶液的平均离子活度系数 (设 Debye-Hückel 方程中的常数值为 0.51)。
10. 298 K 时  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钾水溶液的平均离子活度系数为 0.77, 计算此溶液的渗透压。
11. 水溶液中含氯化钾、硫酸镁、硝酸钠各  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 。计算溶液中  $\text{K}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子的活度。
12. 将下列水溶液按照在 298 K 时渗透压大致上递增的顺序排列:
- (i) 12.5 克蛋白质溶于 100 克水中 (蛋白质分子量 = 60000);
  - (ii)  $0.10 \text{ mol dm}^{-3}$  蔗糖溶液;
  - (iii)  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钠溶液 (平均离子活度系数 = 0.823);
  - (iv)  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钙 (平均离子活度系数 = 0.570)。
13. 磷酸是一种弱电解质, 在水溶液中电离反应如下:



根据导电测定: 在 298 K 时,  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  磷酸水溶液的电离度为 0.93。计算以下两项近似值:

- (i) 298 K 时表观(一级)电离常数;

(ii) 温度为 298 K, 浓度为  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  时溶液的范托夫因素和渗透压。

14. 测定  $^{14}\text{CO}_2$  的放射性的方法, 通常是先用氢氧化钠溶液将它吸收, 加入过量氯化钡, 生成  $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$  沉淀, 再测定沉淀的放射性。如果在 298 K 时, 将  $5 \text{ cm}^3$  的  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钡溶液加入  $5 \text{ cm}^3$   $2 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$   $[^{14}\text{C}]$  碳酸钠溶液。试问未析出的碳占放射性碳总数的百分之几(设 298 K 时最终溶液中  $\text{BaCO}_3$  的表观溶度积为  $8 \times 10^{-9}$ )?
15. 计算在: (i) 水; (ii)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钠溶液; (iii)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  硫酸铜溶液中的硫酸钡饱和溶液, 在 298 K 时的 (a)  $\text{Ba}^{2+}$  离子的活度和 (b)  $\text{Ba}^{2+}$  离子的浓度。(298 K 时硫酸钡在水中的热力学溶度积为  $1.08 \times 10^{-10}$ , 其他电解质的平均活度系数在 298K 时是:  $\text{NaCl}$  在  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  水溶液中为 0.78。  $\text{CuSO}_4$  在  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  水溶液中为 0.16)

## 第五章 水溶液中酸、碱和缓冲剂

本章将讨论水溶液中氢离子浓度并按常例用 pH 值来表示。本章也将探讨酸和碱的性质和缓冲剂的组成，这缓冲剂做为酸和碱的“储备库”以稳定水溶液中的氢离子浓度，至于这些问题与生物的关系将在第六章讨论。

### 水的离子积

所有水溶液都含有带正荷的氢离子(或质子  $H^+$ )，和带有负荷的羟离子 ( $OH^-$ )。在纯水中，这些离子完全来自水分子的电离。



这个过程也叫做水的离解作用(形成组成它的离子)或叫做质子迁移作用 (protolysis) (强调  $H^+$  离子的产生)。事实上，说  $H^+$  离子在水溶液中释放出来的这种提法并不确切，因为  $H^+$  离子在水中往往是水化而大部成水合氢离子  $H_3O^+$ 。因此水的质子迁移作用最好用下面方程式表示：



可是，除非在另一种质子迁移反应中必需强调水的作用外，可以忽视  $H^+$  在水溶液中以  $H_3O^+$  形式存在的实际情况，即使这样也不影响关于这些质子的来源与最终结局的讨论。所以仍然可以想象水离解成  $H^+$  和  $OH^-$  离子。

若使  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ，那末在平衡时  $(H^+)(OH^-)/(H_2O) = K_a$ 。这里的  $K_a$  是温度-依赖的水的酸离解常数，括弧中的符号代表  $H^+$ ， $OH^-$  和水的平衡活度。在 298.15 K(即

25°C) 水的  $K_a = 1.8 \times 10^{-16}$ , 同时由于水的离解是那样小, 可以假设上面方程式的分母中 ( $H_2O$ ) (即  $H_2O$  的活度) 与纯水在 298 K 下总活度相差极为微小且不显著, ( $H_2O$ ) 是与水的  $K_a$  值有关的, 但可认为是一常数, 那末:

$$(H^+)(OH^-) = K_a(H_2O) = K_w$$

$K_w$  是水的离子积(或离子积常数)。

本章所要讨论的是在纯水中和在稀水溶液中  $H^+$  和  $OH^-$  活度可假设等于它的浓度。所以  $K_w = [H^+][OH^-]$ , 而  $[H^+]$  和  $[OH^-]$  是这些离子在任何水溶液中的平衡浓度( $\text{mol dm}^{-3}$ )。于 298 K, 纯水中  $K_w = 10^{-14}$ ,  $[H^+]$  等于  $[OH^-]$ , 所以各等于  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  (温度每升 K 1 度,  $K_w$  值约提高 8%, 在 310 K 时,  $K_w = 2.4 \times 10^{-14}$ )。

上面给  $K_w$  所下定义的方程式说明在水溶液中于一定温度下氢离子和羟离子浓度的积是一常数, 氢离子浓度的任何变动将使羟离子的浓度向相反的方向变动。那末, 于 298 K, 在任何水溶液中, 若使氢离子浓度为  $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , 羟离子浓度一定是  $10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ 。由于这种 10 的负方的数字在写作时很不方便, 在计算时也很麻烦, 故 Sørensen 建议稀溶液中氢离子浓度最好用 pH 值来表示。

## pH 的意义

pH 值与它所代表的氢离子浓度  $\text{mol dm}^{-3}$  的关系可用以下不同方式来阐明, 即:

(i) 溶液中 pH 是它的氢离子浓度负对数 (以 10 为底数),

$$\text{pH} = -\log [H^+]$$

(ii) 溶液的 pH 等于氢离子的倒数的对数 (以 10 为底数),

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

(iii) 若使  $[\text{H}^+]$  以 10 的方来表示, 其相对应的 pH 则为幂的指数, 但除去负的弧号,

即  $[\text{H}^+] = 10^{-3.72} \text{ mol dm}^{-3}$  相当于 pH 值为 3.72 (为了确认这些定义确是互相通用的, 可参考第一章, 在那里讨论了指数量和对数。)

计算 pH 值最有用的方程式是 (i) 的定义, 即  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ 。

例题:

计算 (a) 氢离子浓度为  $2.3 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$  的溶液中的 pH; (b) pH 为 4.31 的溶液中的氢离子浓度。

(a) 由于  $[\text{H}^+] = 2.3 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$

$$\text{和 } \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{pH} = -\log (2.3 \times 10^{-9})$$

$$= -(\bar{9}.36) = -(-9 + 0.36)$$

$$= -(-8.64)$$

$$\text{pH} = 8.64$$

(b) 由于  $\text{pH} = 4.31$  和  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

$$\text{那末 } \log [\text{H}^+] = -4.31 = \bar{5}.69$$

$$\log [\text{H}^+] = \bar{5}.69 \text{ 和 } [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = \text{反对数 } \bar{5}.69 = 4.9 \times 10^{-5}$$

$\therefore$  pH4.31 的溶液中, 其  $[\text{H}^+] = 4.9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$

[注意可按下面方法把对数值为  $-4.31$  换算为具有正尾数的惯例形式(见第 5 页)]:

$$-4.31 = |-5 + (1 - 0.31)| = (-5 + 0.69) = \bar{5}.69$$

以 pH 值表达氢离子浓度是用一种方便的简短的指数标度方法代表这些范围很广的浓度(用数学标度来测量)。虽然

pH 值比 0 小(负值)和比 14 大在理论上是可能的,但 pH 值在 0 到 14 这个范围内已概括了在稀水溶液(和生物营养液)中所有氢离子浓度<sup>1)</sup>。在纯水中于 298 K,  $[H^+] = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , 而其 pH 为 7 (常称为“中性 pH”)。

正如氢离子浓度换算为 pH 值一样,羟离子浓度也可以用 pOH 来表示,这里  $\text{pOH} = -\log [OH^-]$ 。那末,在水溶液中  $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$  时,  $\log [H^+] + \log [OH^-] = \log 10^{-14} = -14$ 。把所有符号倒换一下,

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = 14,$$

所以  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$

## 酸 和 碱

酸在水溶液中使氢离子浓度高于  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , 而相对应的降低 pH。碱在水溶液中使羟离子浓度高于  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ , 而相应地降低氢离子浓度(即 pH 上升)。这种行为说明酸和碱可认为能在水中分别离解成  $H^+$  和  $OH^-$  离子的化合物:



有的化合物离解时能生成  $H^+$  和  $OH^-$ , 所以它既是酸也是碱,这种化合物叫做两性物质(或两性电解质)。

这个离解学说看来很简单,但当评论碱时却发现有很多例外,根据这个学说,氢氧化钠的  $OH^-$  在水溶液中离解出来,所以它肯定是碱。可是氨 ( $NH_3$ ), 从它的本身结构来说不可能产生  $OH^-$  离子,但它在水溶液中呈现强碱性。这个

1) 用 pH 标志时当记住,(a) 溶液中氢离子增多,其 pH 值即下降,反之亦然,(b)  $[H^+]$  变化 10 倍, pH 的差异等于 1。

离解学说的解释是：它假设氨在水中水化成为可离解的碱，即氢氧化铵 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 并提出氨是“无水-碱”。事实上关于  $\text{NH}_4\text{OH}$  这样分子的存在并没有足够的证据(见 120 页)。

另外一种对酸与碱和它们之间的反应的看法是由 Brönsted 和 Lowry 于 1923 年提出的。他们认为酸的特点是它有趋向放出  $\text{H}^+$ ，而碱的特点是它有趋向与  $\text{H}^+$  相结合。换言之，酸具有给予质子的潜力，而碱具有接受质子的潜力。按这学说，两性化合物可以叫做两性质子化合物，它们可以成为质子的供体，也可以成为质子的受体。

这样，水是两性质子化合物，因为它能 (a) 在质子迁移作用时  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，表现为酸；(b) 与质子结合成水合氢离子， $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$  时，表现为碱。这意味着做为酸的一分子的水，将一质子送给另一分子水，而这分子水表现为碱， $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ 。氨在水溶液中的行为用这学说易于解释，即氨做为碱能从水接受质子。



因此，按 Brönsted 和 Lowry 对酸和碱的定义，一种酸离解后除  $\text{H}^+$  以外的其他生成物一定是碱。例如，当酸 HA 离解， $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ ，其阴离子表现为碱，因为在逆反应中它是质子的受体。碱  $\text{A}^-$  和其亲本的酸 HA 的特殊关系叫做酸的共轭碱，因而酸 HA 和碱  $\text{A}^-$  组成一对共轭偶。这就是说，例如氰离子  $\text{CN}^-$  是氰酸 HCN 的共轭碱，醋酸根离子  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  是醋酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的共轭碱。

同样，碱及其质子化衍生物形成共轭偶，所以，若  $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$ ，那末  $\text{BH}^+$  是碱 B 的共轭酸。

从此，醋酸是醋酸盐离子的共轭酸，铵离子、 $\text{NH}_4^+$ ，是氨  $\text{NH}_3$  的共轭酸。



## 酸和碱的强度

不可将酸和碱水溶液的“浓度”与“强度”两个概念混淆起来。因为这两个概念不是同义的，也不是互通的。所谓浓度，是指酸和碱溶解在一定体积的水中的数量，用  $\text{mol dm}^{-3}$  表示。所谓酸和碱的“强度”系表示化合物与其他同性质的化合物相对比时，所表现出的酸或碱性质的程度，所以，一种化合物的酸和碱的强度是测定这个化合物表现出一种酸或碱的有效性。

## 酸的强度

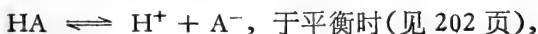
酸的强度是由它做为质子的供体的效能所决定。酸溶解在介质中就要受到介质接受质子和供给质子的性质的影响，这里只联系到水溶液并根据这些化合物于一定浓度及于标准温度下溶于水时氢离子浓度增加的程度进行评价。这可从下面任何一个方法来阐明：

(1) 于一定浓度下稀溶液中以氢离子浓度(或 pH)来阐明；

(2) 以酸的离解度来阐明，即在平衡时，酸分子离解的百分率%；

(3) 以酸的离解常数  $K_a$  来阐明。

这三者中最后一个方法无疑是最方便的。按离解学说，HA 在水中按下面方式离解：



$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$$

$K_a$  既是平衡时浓度的比，且这溶液中酸的强度已测定，因而在任何水溶液中与酸总浓度无关(只要是稀溶液，其离子强

度是低的,见 244 页)。

$K_a$  虽是离解常数,但即使按 Brønsted 和 Lowry 学说,它做为测定一个物质的酸强度还是有效的数值。Brønsted 和 Lowry 的观点:一种化合物之所以是酸,由于它在水溶液中能将其质子供给水(水做为一种碱),那末:



$$\text{在平衡时 } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]} = K_{\text{eq}}$$

但是水(做为溶剂)是过量的,它的浓度影响反应的发生不显著,所以  $[\text{H}_2\text{O}]$  是常数,在平衡时,  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}] = K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = \text{常数}$ ,由于在水溶液中水合氢离子浓度等于它的“ $\text{H}^+$  离子浓度”,

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

而

$$K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}] = K_a$$

这样,  $K_{\text{eq}}[\text{H}_2\text{O}]$  常数按 Brønsted 和 Lowry 观点测定水溶液中酸的强度,是与酸离解常数  $K_a$  相同。因此,纵然一定要坚持水的作用是接受一种物质所供给的质子,这物质的酸强度仍可正确地用其离解常数  $K_a$  值表示。所以一般按离解学说假设酸在水中离解成  $\text{H}^+$  离子,因为这样做较为简便。这样,酸愈强,它在水中离解的愈多,而且它的酸离解常数值也愈大。

### 强酸水溶液的 pH

强酸看来在稀溶液中是几乎完全离解。因此它们的  $K_a$  值近似于无限,它们的强度基本上相同,这种酸的稀水溶液的 pH 很容易计算,如下面例题:

例题:

计算一种理想的一元酸的 0.025 M 溶液的 pH (温度

298 K)。

[这  $M$  符号曾用以代替  $\text{mol dm}^{-3}$ , 但现在它除用以粗略估计水溶液中的浓度外, 已不大用。]

$1 \text{ mol dm}^{-3}$  的一种理想一元强酸溶液将含有  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}^+$  (见 19 页)。

$\therefore 0.025 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液含有  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{H}^+$ 。

由于  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ ,  $0.025 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液的  $\text{pH}$  为  $-\log 2.5 \times 10^{-2}$ ,

$\therefore \text{pH} = -(2.4) = -(-1.6) = 1.6$

### 弱酸水溶液的 $\text{pH}$

弱酸强度各不相同, 因而在一定温度下它们  $K_a$  值的范围很广。所有这些  $K_a$  值象  $\text{H}^+$  离子浓度一样都是 10 的负方, 所以它们常以  $\text{p}K_a$  值来表示, 即  $\text{p}K_a = -\log K_a$ 。比如说: 一氯醋酸 ( $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$ ) 比醋酸 ( $K_a = 1.82 \times 10^{-5}$ ) 强, 另一提法, 是“一氯醋酸 ( $\text{p}K_a = 2.86$ ) 比醋酸 ( $\text{p}K_a = 4.74$ ) 强”。酸愈强, 它的  $K_a$  值愈大, 而它的  $\text{p}K_a$  值愈小(如未提及温度, 即一般认为是在 298 K, 即  $25^\circ\text{C}$ )。

在极弱酸的特殊情况下, 它的稀溶液  $\text{pH}$  可从它的  $K_a$  值和浓度  $c(\text{mol dm}^{-3})$  进行计算。这计算方法是假设其离解程度是那样小, 在平衡时未离解的酸的浓度与酸的总浓度的相差是微乎其微。如果极弱酸  $\text{HX}$  在水溶液中的总浓度为  $c \text{ mol dm}^{-3}$ , 其离解为



在平衡时,  $\frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = K_a$  或  $[\text{H}^+][\text{X}^-] = K_a[\text{HX}]$ 。但在平

衡时  $[\text{H}^+]$  等于  $[\text{X}^-]$ , 若假设  $[\text{HX}]$  近似于  $c$ , 则  $[\text{H}^+][\text{X}^-] = K_a[\text{HX}]$  变成  $[\text{H}^+]^2 = K_a c$  或  $\text{H}^+ = \sqrt{K_a c}$ 。将最后的

公式变成对数,即得

$$\log H^+ = \frac{\log K_a}{2} + \frac{\log c}{2}$$

或  $-\log H^+ = -\frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log c$

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c$$

例题:

计算极弱酸 HY 的  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液的 pH (HY 的  $K_a = 3.2 \times 10^{-7}$ )。

假设 [HY] 平衡时与在溶液中 HY 的总浓度 ( $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 之差可忽略不计,那末这溶液的近似 pH 值可按下面方程式计算:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c$$

$$\text{其中} \begin{cases} \text{p}K_a = -\log 3.2 \times 10^{-7} \\ c = 0.01 \text{ mol dm}^{-3} \end{cases}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2} (-\log 3.2 \times 10^{-7}) - \frac{1}{2} \log 0.01$$

$$= \frac{1}{2} (-7.505) - \frac{1}{2} 2.0$$

$$= \frac{1}{2} (+6.495) - \frac{1}{2} (-2)$$

$$= 3.247 + 1$$

$$\therefore \text{pH} = 4.25$$

离解较大的弱酸稀水溶液的 pH 也同样只要从它的在水溶液中一定浓度  $c \text{ mol dm}^{-3}$  离解度 ( $\alpha$ ) 进行计算。

例题:

计算下面溶液的 pH: (a)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸溶液, 它在

298 K 时 83% 离解; (b)  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  醋酸溶液, 在同样温度时 1.35% 离解。

若使以上的酸完全离解, 在  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  水溶液中, 其  $[\text{H}^+]$  将为  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 。

(a) 由于 HCl 是 83% 离解, 在  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液中其  $[\text{H}^+] = 83/100 \times 0.1 = 8.3 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,

$$\therefore \text{由于 } \text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

$$\text{它的 } \text{pH} = -\log (8.3 \times 10^{-2})$$

$$\text{pH} = -(2.92) = -(-2 + 0.92)$$

$$= -(-1.08)$$

$$= 1.08$$

(注意: 若假设 HCl 是理想的强酸, 在它的  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液中是 100% 离解, 那末, 其 pH 即可设想等于 1.0, 这个数值与实际的 1.08 相差不大。)

(b) 由于醋酸是 1.35% 离解, 在它的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液中  $[\text{H}^+] = 1.35/100 \times 0.1 = 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ,

$$\therefore \text{它的 } \text{pH} = -\log (1.35 \times 10^{-3})$$

$$= -(3.13) = -(-3 + 0.13)$$

$$= -(-2.87)$$

$$= 2.87$$

显然在水溶液中酸在  $c \text{ mol dm}^{-3}$  浓度下的离解度 ( $\alpha$ ) 是与它的离解常数 ( $K_a$ ) 相关的。

例如, 如果  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , 在平衡时  $[\text{HA}] = (1 - \alpha)c$ ,

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c$$

$$\text{而 } K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{(\alpha c)^2}{(1 - \alpha)c} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

这个把  $\alpha$  与  $K_a$  联系起来的简单方程式叫做 Ostwald

稀释定律(见 96 页)。

### 碱的强度

根据离解学说, 碱的强度决定于它在水溶液中离解成羟离子的程度, 若碱 B 如下面离解:



平衡时,  $[B^+][OH^-]/B = K_b$ , 碱离解常数  $K_b$  表示离解程度, 也就是 B 的碱强度。

按 Brönsted 和 Lowry 观点, 这同样的碱 B, 其碱强度决定于它接受质子的效能。在水溶液中, 水供给质子(因而是酸), 所以



其平衡常数值可从下面方程式表示:

$$K_{eq} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]}$$

如上面所说, 水的浓度是那么大, 可以把它假设为常数, 所以

$$\frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = K_{eq} \times [H_2O] = \text{常数}$$

由于方程式中的  $[BH^+]$  与按离解学说所导出的平衡中  $[B^+]$  相同, Brönsted-Lowry 所演导的  $K_{eq} \times [H_2O]$  常数与碱离解常数  $K_b$  也相同, 这说明了 Brönsted-Lowry 理论固可较为满意地解释碱的真实性, 而碱在水溶液中的强度仍可由  $K_b$  值来确定(纵然在溶液中所出现的羟离子不一定从分子本身产生)。

前已提过碱与质子结合所形成的产物叫做它的共轭酸,



如 B 是强碱, 与质子的亲合力甚大,  $BH^+$  将表现为不易离解,

也就是说，它是弱酸。反之，如 B 是弱碱，它将形成强的共轭酸，这种碱的强度与它的共轭酸强度的相反关系有可能并有效的用它的共轭酸的  $K_a$  来说明碱的强度。

因此有两种方法来表示水溶液中碱的强度：

(i) 用碱的离解常数  $K_b$  (或  $pK_b$ ) 来表示：

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

(ii) 用它的共轭酸的酸离解常数  $K_a$  (或  $pK_a$ ) 来表示：

$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

这两种离解常数可用简单方式联系起来，因为  $K_a$  与  $K_b$  成反比，而其比例常数为水的离子积  $K_w$ ，即：

$$\begin{aligned} K_a \times K_b &= \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]} \times \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \\ &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \end{aligned}$$

$$\therefore K_a \times K_b = K_w$$

$$\text{或 } pK_a + pK_b = pK_w$$

碱愈强，它  $K_b$  愈大，而它的共轭酸  $K_a$  愈小。换言之，碱愈强， $pK_a$  愈小，而它的共轭酸  $pK_a$  值愈大<sup>1)</sup>。

## 强碱水溶液的 pH

强碱可以认为它能形成一种无限弱的共轭酸，或认为做为一种碱，它的  $K_a$  接近于无限值。由于  $K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$ ，这说明了强碱溶于水时实际上促进了等当量浓度的羟离子的形成。

1) 弱酸的  $K_a$  和弱碱的  $K_b$  是平衡常数，它们的值与温度有关 (参看 248 页)。因此，本章所提的  $K_a$  和  $K_b$  值虽然都是指在 298 K (即 25°C)，在实践中，这些常数的值就必需按溶液中实际温度来定。

这就提出一个问题,即氢氧化钠应认为是一种碱(如离解学说所说),或认为真正碱  $\text{OH}^-$  的“储库”。这些碱金属的氢氧化物(如钠、钾)极易溶于水,并在固态和在水中完全离解。它们的金属阳离子既不具有碱或酸强度(即  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ )。在某种意义上是“中性”,所有这些氢氧化物的碱度可合理地认为完全由于它所含的  $\text{OH}^-$ , 这  $\text{OH}^-$  的存在与水的存在无关。由于它们氢氧化物的水溶液所含羟离子的浓度等于它们的克分子浓度,就是稀溶液,其 pH 也是极为碱性,承认这些事实,再加上它们一些特殊特性,这些氢氧化物被认为是碱。采用这个名词,就可以避免必需把  $\text{Na}^+\text{OH}^-$  分子叫做碱,这样也就满足了那些认为它是含有“中性”阳离子和强碱  $\text{OH}^-$  阴离子的盐的看法。

若已知碱的稀水溶液的当量浓度或克分子浓度,即可计算其 pH。

例题:

计算  $0.56 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钾水溶液的 pH (假设这碱的理想行为)。

$0.56 \text{ mol dm}^{-3} \text{K}^+\text{OH}^-$  溶液含有  $0.56 \text{ mol dm}^{-3} \text{OH}^-$ ,

$$\therefore [\text{OH}^-] = 5.6 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\text{由于 } \text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (5.6 \times 10^{-1})$$

$$= -(\bar{1}.75) = -(-1 + 0.75)$$

$$= -(-0.25) = 0.25$$

在任何水溶液中,于 298 K 时  $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ ,

$$\therefore \text{pH} = 13.75$$

氨水溶液的组成

讨论碱后,就可以说明为什么说“氢氧化铵溶液”是错误的,实际上应说是氨的水溶液。氨 ( $\text{NH}_3$ ) 是极易溶于水的弱碱,它能接受质子形成它的共轭酸 ( $\text{NH}_4^+$ )。当溶于水时,水



供给了质子(水为一弱酸),即



氨溶于水所以能形成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$ , 因为氨是一种碱。它形成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  的程度取决于氨的  $K_b$ , 而  $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$ 。

将这溶液叫成“氢氧化铵溶液”将引起误会, 因为这种叫法将错误地认为其组份只有  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$  离子(这样忽略了  $\text{NH}_3$  的存在), 并且错误地认为有这氢氧化铵化合物的存在(当  $\text{NH}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}$  不存在时)。所以把这种溶液叫做“氨的水溶液”更为恰当, 这样就突出了实际上存在的弱碱组份, 这个组份决定它们离子成份。

### 弱碱水溶液的 pH

弱碱的特征是它和质子的亲合力很小, 这可从它在水溶液中  $K_b$  值很小来说明。假使  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$ , 在水溶液中于平衡时  $\frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = K_b$ 。假设这溶液 B 的

总浓度为  $c \text{ mol dm}^{-3}$ , 那末, 由于它接受质子和变成它的强的共轭酸  $\text{BH}^+$  的程度是相对地很小,  $[\text{B}]$  在平衡时与  $c$  相差极不显著, 所形成的  $\text{BH}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子的浓度是相等的, 所以在平衡时, 碱 B 的稀水溶液中,  $[\text{B}] = c, [\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$ , 所以,

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c}$$

但在任何水溶液中  $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ , 将这项代替上面方程式的  $[\text{OH}^-]$ , 得下面的方程式:

$$K_b = \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2 c}, \text{ 而 } [\text{H}^+]^2 = \frac{K_w^2}{K_b c} \text{ 或 } [\text{H}^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c}}$$

用对数:

$$\log [H^+] = \log K_w - \frac{1}{2} \log K_b - \frac{1}{2} \log c$$

改变加减符号:

$$-\log [H^+] = -\log K_w + \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log c$$

所以

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log c$$

例题:

氨与三甲胺的  $pK_b$  值在 298 K 相应为 4.74 和 4.21。

计算:

(1)  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  氨和三甲胺水溶液的 pH;

(2) 氨离子与三甲胺离子的酸了解常数。

(1) 氨是弱碱, 在水溶液中成它的共轭酸  $NH_4^+$ , 其方程式为  $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ , 在  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液中, “氨”的总浓度与它的  $K_b$  值相比是相当大的, 因为在平衡时  $[NH_3]$  可假设与  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  相差极小, 可忽略不计。

这溶液的 pH 的近似值可按以下方程式计算:

$$pH = pK_w - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \log c$$

其中  $pK_w = 14$ ,  $pK_b = 4.74$ ,  $c = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$

$$\therefore pH = 14 - \frac{1}{2} (4.74) + \frac{1}{2} \log 0.05$$

$$= 14 - 2.37 + \frac{1}{2} (2.7)$$

$$= 14 - 2.37 + \frac{1}{2} (-1.3)$$

$$= 14 - 2.37 - 0.65 = 14 - 3.02 = 10.98$$

同理,  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  三甲胺溶液的 pH 亦可按这方程式计算:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \frac{1}{2}(4.21) + \frac{1}{2} \log 0.05 \\ &= 14 - 2.11 - 0.65 \\ &= 11.24 \end{aligned}$$

(2) 碱的共轭酸的  $\text{p}K_a$  可按  $\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b$  的方程式与它的  $\text{p}K_b$  联系起来。

$$\begin{aligned} \therefore \text{NH}_4^+ \text{ 的 } \text{p}K_a &= 14 - \text{NH}_3 \text{ 的 } \text{p}K_b \\ &= 14 - 4.74 = 9.26 \end{aligned}$$

$$\therefore -\log K_a = 9.26 \quad \log K_a = -9.26 = \overline{10.74}$$

$$\therefore \text{NH}_4^+ \text{ 的 } K_a = \text{反对数 } \overline{10.74} = 5.5 \times 10^{-10}$$

同样,  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$  的  $\text{p}K_a = 14 - 4.21 = 9.79$

$$\therefore \log K_a = -9.79 = \overline{10.21}$$

$$\therefore (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ \text{ 的 } K_a = \text{反对数 } \overline{10.21} = 1.62 \times 10^{-10}$$

注意: 氨与三甲胺比为弱碱, 而  $\text{NH}_4^+$  与  $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$  比为强酸。

## 酸和碱的相互作用

按离解学说对酸和碱的定义, 任何一种酸和碱的相互作用可以认为是由酸所离解的  $\text{H}^+$  与碱所离解的  $\text{OH}^-$  结合形成  $\text{H}_2\text{O}$ ,



由酸和碱相互作用而形成的离子 ( $B^+$ 、 $A^-$ ) 是 BA 盐的离子。在初级教科书中, 仍然认为盐是酸和碱相互作用所形成的一种生成物, 另一种生成物是水。同样, “中和”作用这一名词一般说明酸和碱相互作用形成盐。

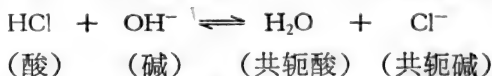
Brönsted 和 Lowry 关于酸和碱互相作用的对中和作用过程提出更广泛的概念。根据这个概念, 中和作用是酸将质子转移给碱的过程, 这里并不牵连到水, 也并没有什么盐的形成。



所以, 即使局限于在水溶液中的酸与碱的相互作用, 在任何中和作用中也还是着眼于实际的反应物酸与碱 (因此生成物是共轭酸和碱), 比试图把着眼点放在生成物中的盐好得多。

### 强酸和强碱的中和作用

当强酸 (HCl) 水溶液用强碱 (NaOH) 滴定时, pH 变化的方式说明中和作用过程的性质。前已提过 NaOH 可假设为相当于  $OH^-$  离子当量浓度。所以, 按中和作用的质子转移观点, HCl 和 NaOH 的相互作用可用下面方程式来表示:

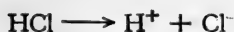


中和作用的生成物是极弱的酸  $H_2O$  和无限弱的碱  $Cl^-$ 。因而中和作用将是完全的, 因为其逆反应不显著, 其中和作用方程式可写为:



这说明:

(1) 当所加的 NaOH 比当量少, 氢离子浓度将与尚未被中和的 HCl 浓度相等, 因为 HCl 在水中可以假设完全离解,



(2) 于当量点时,混合物的 pH 为 7,因它除水外,只含有  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子,这些离子酸性和碱性可忽略不计。(所以 pH7 是氯化钠水溶液的 pH<sub>0</sub>)

(3) 当所加的 NaOH 比当量多,其残留氢离子浓度和所存在的过剩 NaOH 浓度成反比(因这是测定过剩  $[\text{OH}^-]$ )。

所加 NaOH 与 pH 的关系如图 5.1 所示,这种图一般叫做“滴定曲线”。

曲线的形状可以 pH 标度的对数性质来阐明。这就是说,与 pH 从 1 提高到 2 所需的碱量相比较,pH 从 2 提高到 3 只需要 pH 从 1 到 2 所需碱量的十分之一;一百分之一,可使 pH 从 3 提高到 4;pH 从 6 到 7 就只要十万分之一;使 pH 提高到 7 所需的总碱量的 95% 是用来把 pH 从 1 提高到 3。这个区域,要加相当多的碱而引起较小的 pH 变化,叫做酸缓冲区域。混合物中所含的 HCl 和 NaOH 的当量浓度几乎相当时,只要于这混合物中加极小量的碱即可使 pH 很显著的提高。pH 3 到 11 的各种混合物与含有过剩的强酸 (pH < 3) 或含有过剩的碱 (pH > 11) 的混合物相比,前者缓冲性能极差,后者被认为具有“缓冲能力”,因为加入小量的酸和碱不易引起后者 pH 明显的改变。

图 5.1 的滴定曲线所表示的 HCl 和 NaOH 混合液中的 pH 可从下面例题中进行计算。

例题:

于  $10 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸溶液中加入  $9.6 \text{ cm}^3$   $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH 溶液,计算这最终溶液的 pH。

$9.6 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH 将中和与其相当量的强酸 HCl。



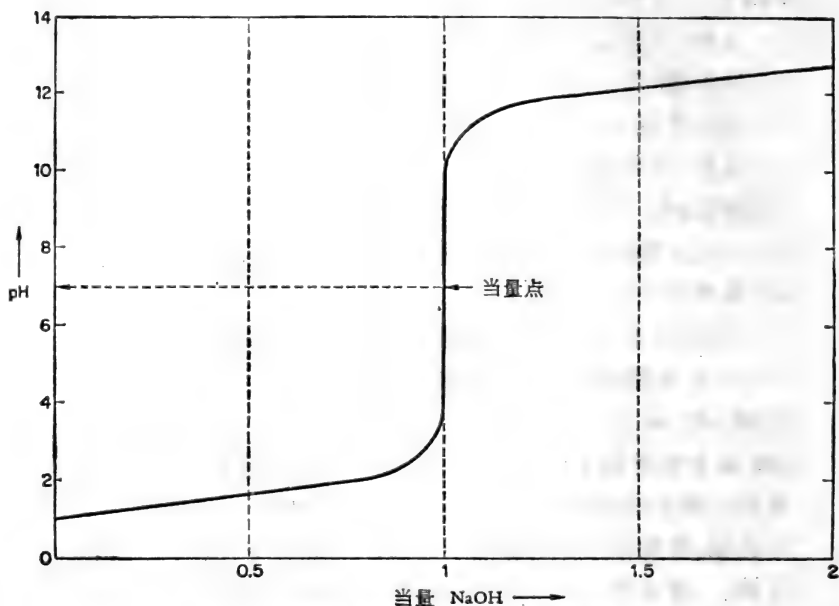


图 5.1 用强碱对强酸的滴定, 如用氢氧化钠于 298 K 滴定  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸的滴定曲线所示。

因此, 原先的  $10 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl, 在最终溶液中未被中和而剩下  $0.4 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl, 这最终溶液的总体积是  $19.6 \text{ cm}^3$ 。

$$\begin{aligned} \therefore \text{未被中和而剩下的 HCl 的浓度} \\ &= 0.4/19.6 \times 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \\ &= 2.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+] \text{ 在 } 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$$

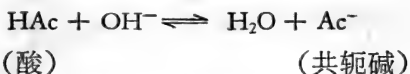
$$\begin{aligned} \therefore [\text{H}^+] \text{ 在 } 2.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl} \\ &= 2.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{pH} &= -\log [\text{H}^+] = -\log (2.04 \times 10^{-3}) \\ &= -(3.31) = -(3 + 0.31) \end{aligned}$$

$$= -(-2.69) = 2.69$$

### 弱酸与强碱的中和作用

当醋酸水溶液用氢氧化钠滴定时，其中和作用过程可写如下：



中和作用的生成物，除水外是醋酸根离子  $\text{Ac}^-$ ，它是弱酸  $\text{HAc}$  的相当碱性共轭碱，即



这意味着，于醋酸溶液中加入  $\text{NaOH}$  不及当量的量时，醋酸溶液的  $\text{pH}$  不但与未被中和而剩下的醋酸有关，也决定于它的离解程度，亦即决定于溶液中  $[\text{Ac}^-]$ 。因而滴定时  $\text{pH}$  变化的过程将反映：

(1) 由于中和作用，醋酸的消耗将同时产生  $\text{Ac}^-$ ；

(2) 随着(1)中  $[\text{Ac}^-]$  的继续增大，剩余醋酸的离解作用不断受到更大的抑制。

中和作用过程中，这些引起  $\text{pH}$  变动的影晌，在定量上可用确定弱酸  $\text{HA}$  酸离解常数的方程式来计算；即：

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

因而

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

同时

$$\log [\text{H}^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

或

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HA]}{[A^-]}$$

但

$$-\log \frac{[HA]}{[A^-]} = +\log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (\text{见第 8 页})$$

$$\therefore -\log [H^+] = -\log K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

即

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

这说明在任何水溶液中同时含有显著浓度的弱酸 HA 与它的共轭碱 A<sup>-</sup>，这溶液中 pH 将由以下所决定：① 这酸的

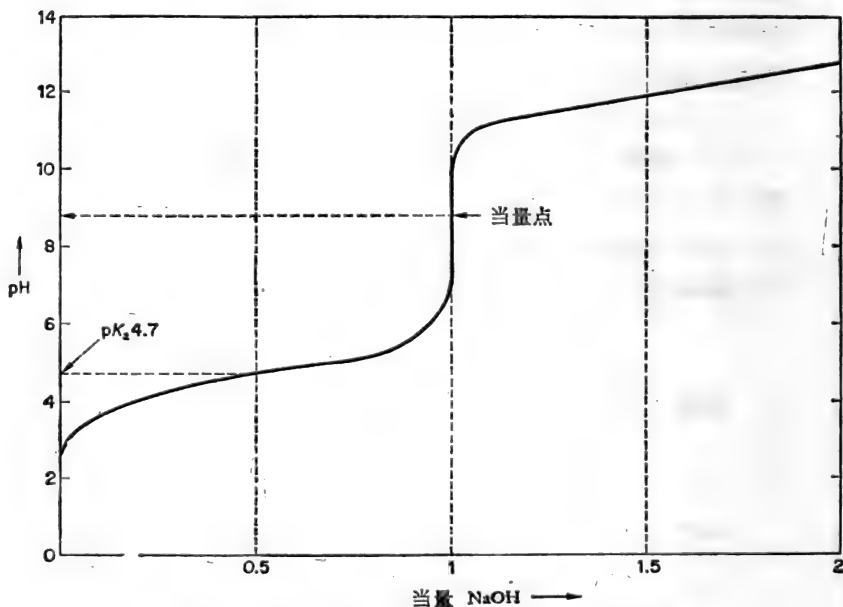


图 5.2 用强碱滴定弱酸, 如用氢氧化钠于 298 K 滴定 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 醋酸的滴定曲线所示。



$pK_a$  值;② 溶液中所含的酸与它的共轭碱浓度比,如下面方程式所示:

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$$

这个极其重要的关系叫做韩德逊-哈苏巴初(Henderson-Hasselbalch)方程式。在实践中,这方程式说明弱酸-强碱滴定曲线将如图 5.2 所示的醋酸与 NaOH 滴定曲线那样特征的形状。

从滴定曲线可以看出于当量点时 pH 大于 7。首先这是由于醋酸根离子的碱性,而溶液于当量点时的 pH 很易计算(见149页)。其次于当量点时 pH 迅速变化的区域范围不如在强酸用 NaOH 滴定时那么广大(图 5.1)。但是,这个滴定曲线最突出特征是于当量点偏酸那一边呈现典型 S 的形状,这形状在半当量时有一“突跃”(转折)点,在这点上,原来酸的一半变成它的共轭碱,一半尚未被中和,这样,在这半当量点,  $[\text{共轭碱}] = [\text{酸}]$ , 而其 pH 等于  $(pK_a + \log 1) = pK_a$  (因  $\log 1 = 0$ )。所以,当弱酸为强碱所滴定时,测定在半当量点的 pH,即可得到酸的  $pK_a$  的试验(表观)值<sup>1)</sup>。图 5.2 指出在这滴定混合物中,醋酸的表观  $pK_a$  约为 4.7。

- 1) 热力学的酸离解常数  $K_a$  在一定温度下有其真实常数值, 这值可从离解反应于其平衡时组份的活度进行计算。如本章所说, 于平衡时由其组份的浓度所测的表观值  $K_a$ , 将受到溶液中离子强度的影响(由于溶液中离子活度系数受到溶液中总离子强度的影响, 见90页); 因此, 对  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$  的离解作用, 热力学的  $K_a = \frac{y_{H^+} \times y_{A^-}}{y_{HA}} \times$  表观的  $K_a$ 。当溶液中离子强度逐渐下降时, 活度系数的比例将趋于 1, 而表观的  $K_a$  值也将近似于热力学的(真实的)  $K_a$  值。虽然在理论上说, 真实  $K_a$  是在离子强度为零时的  $K_a$  值, 而在实践上, 对低离子强度的稀水溶液中, 可以忽略真实的和表观的  $K_a$  值的差别。可是, 在具有相当大离子强度的水溶液中(即缓冲混合物), 其差别太大, 不容忽视。

这滴定曲线,进一步说明在半当量点两边的相当范围内,加入碱(或强酸),pH 变化缓慢,但在初始时和当接近当量点时,pH 变化却很快。换言之,混合物在前-当量曲线的中段具有相当的缓冲能力,而在两个极端则缺少这种缓冲能力。这滴定曲线的 S 形状是韩德逊-哈苏巴初方程式许多因素的体现。由于加入一定量的碱而引起的 pH 变化完全依赖于碱的加入而引起的  $\log \frac{\text{共轭碱}}{[\text{酸}]}$  这个值的变化,因为  $pK_a$  在任何滴定中都是常数。在半当量点时,  $\frac{\text{共轭碱}}{[\text{酸}]} = 1$ , 如于这混合液中加入一点碱(如加碱当量的十分之一),所引起的  $\frac{\text{共轭碱}}{[\text{酸}]}$  比例的变化很小,其结果是 pH 仅增加一点(其比例将为 1.5,  $\log 1.5 = 0.176$ )。另一方面,混合液中的  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  的比例原来已是 10 或 1/10, 于这混合液中加同量的碱,即引起这比例的很大变化,pH 的变动也随着很明显。事实上,一定量的碱(或强酸)所引起的 pH 变动,在半当量点时最小,而随着  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  比例与 1 的差距愈大,pH 变动也愈大,这就是为什么滴定曲线呈现 S 形状。因而,也可总结如下:

(a) 一种混合液的  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  比例等于 1, 而其 pH 等于其酸组份的  $pK_a$ , 则此混合液是最有效的缓冲液。

(b) 混合液的 pH 与其酸组份的  $pK_a$  差距愈大,其缓冲能力也随着减弱。

在实践中,一种由弱酸和它的共轭碱所组成的混合液,其 pH 从  $(pK_a - 1)$  到  $(pK_a + 1)$  范围内,这混合液即被认为是满意的缓冲液。详察滴定曲线(图 5.2)即可相当准确地预计出含有相等总浓度的弱酸和它的共轭碱的混合物的相对

缓冲能力,即:

(1) 混合液的 pH 等于  $pK_a$ , 而其  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  比例为 1 时, 为最好的缓冲液, 无论于此混合液中加小量的碱或强酸, 均可把 pH 变化控制到最低限度。

(2) 混合液 pH 等于  $(pK_a - 1)$  时, 其  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  比例为 0.1, 这混合液对碱是有效的缓冲液, 但对强酸的缓冲能力较差。

(3) 混合液在缓冲范围的另一端, 它的 pH 等于  $(pK_a + 1)$  而  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  比例为 10, 对强酸的缓冲力较强, 但对碱的缓冲力较差。

但是, 溶液的实际缓冲能量并不完全决定于  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  的初期比例, 也取决于它们浓度的实际数量(见 137 页)。若使醋酸钠溶液(当量点混合液)用强酸滴定, 其 pH 虽然如图 5.2 顺着曲线下降, 但应予以注意的是所得的滴定曲线如图 5.2 的“当量点前”滴定曲线一样。

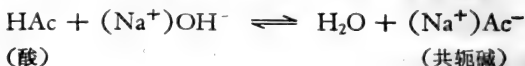
现在可以计算弱酸经碱部分中和后混合液的 pH, 不过, 必须指出用韩德逊-哈苏巴初方程式所计算的数值常是近似值, 且若  $\frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$  比例极大或极小时或若酸组份的强度太大或太小时, 计算所得的数值极不可靠。在实践中, 这说明确了对 pH 小于 4 或大于 10 的水溶液, 应用韩德逊-哈苏巴初方程式是不适当的。

例题:

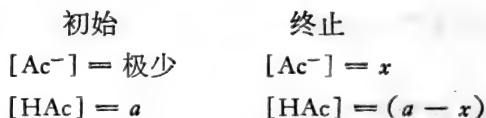
于  $35 \text{ cm}^3$  的  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  醋酸中加  $10 \text{ cm}^3$  的  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钠, 所形成的溶液的 pH 是多少(醋酸的  $pK_a =$

4.74)?

醋酸 (HAc) 用氢氧化钠中和可表示如下:



这样,一定量 NaOH 将中和相当量的 HAc 而形成  $\text{Ac}^-$ 。初始  $[\text{HAc}] = a \text{ mol dm}^{-3}$ , 而加入  $[\text{NaOH}] = x \text{ mol dm}^{-3}$ , 体积不变, 那末:



按韩德逊-哈苏巴初方程式, 终止溶液中 pH 为

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]} \\ &= 4.74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4.74 + \log \frac{x}{(a - x)} \end{aligned}$$

本例题所提出的问题比较复杂, 因为在加入碱时, 溶液的体积起了变化。可用以下两种方法进行计算:

(a) 计算共轭碱和酸的终止实际浓度。

(b) 由于在韩德逊-哈苏巴初方程式中是共轭碱和酸的浓度比例, 不管其体积, 都等于终止溶液中它们含量的比例。

用以上两种方法来解答本例题, 并比较它们的优缺点。

方法 (a)

初始: 体积 =  $35 \text{ cm}^3$

$[\text{Ac}^-] = \text{微不足道}$

$[\text{HAc}] = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$

终止: 体积 =  $45 \text{ cm}^3$

$$\begin{aligned} [\text{Ac}^-] &= [\text{NaOH}] = \frac{10}{45} \times 0.05 \\ &= 1.11 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{HAc}] &= [\text{HAc 若其初期溶液稀释到} \\
 &\quad 45\text{cm}^3] - [\text{Ac}^-] \\
 &= \left(\frac{35}{45} \times 0.02\right) - (1.11 \times 10^{-2}) \text{mol dm}^{-3} \\
 &= (1.55 \times 10^{-2} - 1.11 \times 10^{-2}) \text{mol dm}^{-3} \\
 &= 0.44 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

按方程式, 终止溶液中 pH 为

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= 4.74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} \\
 &= 4.74 + \log \frac{1.11 \times 10^{-2}}{0.44 \times 10^{-2}} \\
 &= 4.74 + \log 2.52 = 4.74 + 0.4 \\
 &= 5.14
 \end{aligned}$$

方法 (b)

将所有数值统一以  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液的  $\text{cm}^3$  来表示:

初始	终止
Ac = 微不足计,	Ac <sup>-</sup> = 所加入的 NaOH = $10\text{cm}^3$ 的 $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ = $25 \text{ cm}^3$ 的 $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ = 25
HAc = 35	HAc = 初始 HAc - Ac <sup>-</sup> (所产生的) = $35 - 25 = 10$

这样在终止溶液中:

$$\begin{aligned}
 [\text{Ac}^-] &= \text{稀释到 } 45\text{cm}^3 \text{ 后相当于 } 25 \text{ cm}^3 \text{ 的 } 0.02 \text{ mol dm}^{-3}, \\
 [\text{HAc}] &= \text{稀释到 } 45 \text{ cm}^3 \text{ 后相当于 } 10 \text{ cm}^3 \text{ 的 } 0.02 \text{ mol} \\
 &\quad \text{dm}^{-3},
 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{25}{10} = 2.5$$

$$\text{由于在终止溶液中, } \text{pH} = 4.74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

$$\text{pH} = 4.74 + \log 2.5$$

$$= 5.14$$

方法 (b) 如用得当比方法 (a) 简单, 最少在应用于初级问题上简单。

### 用强酸中和弱碱的中和作用

图 5.3 是氨水溶液用 HCl 滴定所形成的滴定曲线。现在, 在当量点时的 pH 比 7 小得多, 而整个曲线几乎是图 5.2 的弱酸-碱滴定曲线的镜像。

滴定过程中中和反应可以通过方程式表示:



(碱)                      (共轭酸)

(在这种情况下, B 是  $\text{NH}_3$ )。B 经中和所形成的共轭酸  $\text{BH}^+$  是中等强的酸, 有一部分会离解重新形成 B。在滴定的任何阶段由 B 和  $\text{BH}^+$  在这阶段中的浓度所建立的平衡, 必须符合这方程式  $\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a}$ ,  $K_a$  是  $\text{BH}^+$  酸离解常数, 这样, 只要 B 和  $\text{BH}^+$  的浓度很大, 溶液中  $[\text{H}^+]$  可以这方程式来表示;

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

$$\text{即} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

(参看同样方程式的演导, 见 128 页。)

这意味着韩德逊-哈苏巴初方程式也可应用于含有弱碱和它的共轭酸的溶液。为了强调这混合液中所最突出的弱碱, 这方程式可以下面形式表示:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{碱}]}{[\text{共轭酸}]}$$

应予注意的是，弱碱用强酸滴定到半当量点时，其混合液的 pH 等于这弱碱的共轭酸的表观  $\text{p}K_a$  值。这样，图 5.3  $\text{NH}_3$  的  $\text{p}K_a$  值近似于 9.3。

这种由弱碱和它的共轭酸所形成的混合液也是有效的 pH 缓冲剂，其有效性和由弱酸用碱滴定所形成的弱酸-共轭碱混合液一样(见 127 页)。同样道理，其真实的缓冲能力仅局限于这混合液的酸组份  $\text{p}K_a$  约 1 单位上下的 pH。由于弱碱的共轭酸的  $\text{p}K_a$  值都大于 7，这说明这些弱碱-共轭酸混合液在碱性 pH 时是很好的缓冲剂。

### 弱酸和弱碱的中和作用

用弱碱在水溶液中滴定弱酸时，其当量点的 pH 可能是酸、碱或中性，这将由所滴定的酸和碱相对强度来决定(见 152 页)。而且，这种滴定类型有一特点，即很难测定其当量点，因为 pH 变化的速度不如用强酸或强碱滴定那么明显。

弱酸和弱碱的混合液可以在酸性也可以在碱性 pH 起缓冲作用，但主要决定于是那一种组份过量。以醋酸和氨在水中的混合液为例。当醋酸是那樣的过剩，使其 pH 在 3.7 到 5.7 之间时，这混合液由于它的组份醋酸-醋酸盐共轭偶的含量有适当比例而具有缓冲能力，即

$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

(混合液中  $[\text{Ac}^-]$  来源于  $\text{HAc}$  与  $\text{NH}_3$  的中和作用:



在当量的  $\text{HAc}$  与  $\text{NH}_3$  在水中混合时，所生成的醋酸铵溶液的 pH 为 7 (见 153 页)。如于该溶液中加入过量的氨，

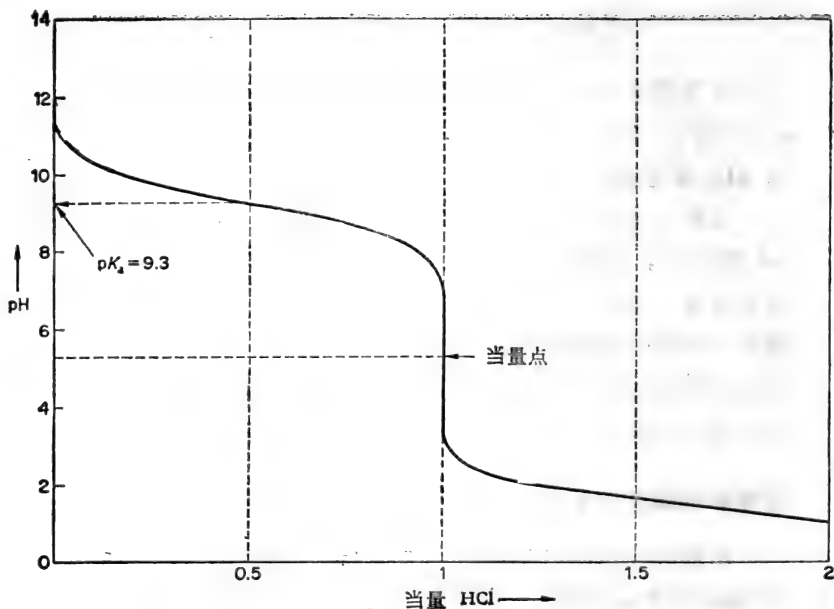


图 5.3 用强酸滴定弱碱，如  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  氨用盐酸在水溶液中于 298 K 滴定的曲线。

以提高这混合液 pH 到 8.3—10.3 (大约数值)，使这溶液含有适当比例的  $\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$  共轭偶的组份，这种溶液具有一定的缓冲能力(因为  $\text{pH} = 9.26 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ )。

这说明醋酸铵溶液本身虽然不是很好的缓冲剂，但它可变为两种相当不同的缓冲混合液：(a) 加入极小量的强酸或相当大量的 HAc，(b) 加入极小量的碱或相当大量的  $\text{NH}_3$ 。

### 缓冲混合液和它的缓冲能力

从各种滴定曲线的表现，可认为各种类型的水溶液都具



有缓冲能力。就是强酸或强碱溶液在它们各自正常 pH 范围的极端即  $< 3$  和  $> 11$  也表现这种行为。可是在 pH 4 至 10 范围内呈现其最好的缓冲能力的溶液是含有弱酸和它的共轭碱或含有弱碱和它的共轭酸。上面所提到的关于这些溶液的性质中, 以下几点值得特别注意(记住: 这里的“酸”和“碱”是指在混合液中共轭偶的组份, 无论它们是弱酸-共轭碱或是弱碱-共轭酸):

(a) 混合液中[碱]/[酸]比例等于 1 时, 它对强酸和强碱是最好的缓冲剂, 而它的 pH 等于酸组份的  $pK_a$ 。

(b) 混合液中[碱]/[酸]比例在 0.1 和 10 之间, 它是比较好的缓冲剂, 它的 pH 在它酸组份  $pK_a \pm 1$  单位上下。

(c) 这种类型任何混合液的 pH 可应用韩德逊-哈苏巴初方程式  $pH = pK_a + \log \frac{[\text{碱}]}{[\text{酸}]}$  来计算,  $pK_a$  是酸组分的  $pK_a$  值。

溶液的缓冲能力是指它对向溶液中加入的一标准量的强酸或强碱后使 pH 的变化减到最低限度的效能。对这种缓冲能力的定量可用 Van Slyke 所引用的缓冲值来表示。若使于  $1 \text{ dm}^3$  溶液中加入  $1 \text{ mol}$  单元酸的强碱(即  $\text{OH}^-$ ), 使该溶液 pH 增大 1 pH 单位, 那末就认为这溶液具有 1 单位的缓冲值, 所以缓冲值  $= \beta = db/dpH$ ,  $db$  是于  $1 \text{ dm}^3$  缓冲液中加入单元酸的强碱的量, 而  $dpH$  是由此而引起的 pH 的增大, 实际上, 一定量的单元碱的强酸相当于加同样量但是负数的单元酸的强碱即  $-db$ , 而结果是 pH 的下降即  $-dpH$ 。所以, 无论其缓冲能力是用强酸或强碱来测定, 其缓冲值在数值上虽然不同, 却都是正值。

为了稳定一个反应混合物的 pH 不变, 要选择一种缓冲剂, 这缓冲剂的组份必须实际上于任何方面都不能干扰反应。

于不会引起干扰反应的许多缓冲剂中,最好选择一种缓冲剂,它的酸组份在应用的温度时的  $pK_a$  值极近于所需要稳定的  $pH$ 。这所需要的缓冲剂的实际组成可用韩德逊-哈苏巴初方程式计算其近似值,这样所选择的组份的浓度即具有相当大的缓冲能力的混合液,在实验过程中其  $pH$  值将维持稳定。

要制备这种类型的缓冲剂,不是用碱中和一部分的弱酸,而经常用更方便的方法,即将一定量的弱酸的溶液与一定量的这弱酸的盐相混合。这盐的阴离子是它的共轭碱,而它的阳离子是“中性”。例如醋酸-醋酸盐缓冲剂的制备可将醋酸和醋酸钠溶液混合而成。同样,一个弱碱可与它的盐混合,这盐的阳离子是它的共轭酸而它的阴离子呈“中性”。这样,按所计算的比例将氨和氯化铵溶液混合即成氨-铵离子缓冲剂。用以制备这些缓冲混合液的盐,如弱酸和碱所成的盐(如醋酸钠)或弱碱和强酸所成的盐(如氯化铵),可认为是“共轭酸”或“共轭碱”等克分子浓度的来源。由于这样的缓冲混合物的广泛应用和由于盐是“共轭酸”或“共轭碱”的来源,韩德逊-哈苏巴初方程式可按下面形式表示:

(a) 当应用于弱酸和它的碱金属盐的混合液时,如醋酸-醋酸钠,

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{盐}]}{[\text{酸}]}$$

(b) 当应用于弱碱和它与强酸所成的盐的混合液时,如氨-氯化铵

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{碱}]}{[\text{盐}]}$$

韩德逊 虽然于 1908 年演导这样的方程式,但由于 Brönsted-lowry 学说于 1923 年引起对决定混合液  $pH$  因素的

重视并建议方程式可改写为  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{Brönsted 酸}]}$

方程式,其中用“盐”这名词已是多余且会导致混乱。

例题:

计算当 1.025 g 无水醋酸钠溶解于  $100 \text{ cm}^3$  的  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  醋酸时 pH 的变化(无水醋酸钠分子量 = 82; 假设醋酸的表观  $\text{p}K_a$  为 4.74)。

醋酸的初始浓度  $= c = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$ 。由于醋酸是相当的弱酸,其水溶液的 pH 可从  $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c$  方程式(近似的)计算(见 116 页)。

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2} (4.74) - \frac{1}{2} \log 0.25$$

现在  $\log 0.25 = \bar{1}.4 = (-1 + 0.4^*) = -0.6$

$$\begin{aligned} \therefore \text{pH} &= \frac{1}{2} (4.74) - \frac{1}{2} (-0.6) = 2.37 + 0.3 \\ &= 2.67 \end{aligned}$$

醋酸钠是完全离解的,1.025 g 醋酸钠溶于  $100 \text{ cm}^3$ , 其在溶液中的醋酸根离子浓度为  $\frac{1.025}{82} \times \frac{1000^{**}}{100} \text{ mol dm}^{-3} = 0.125 \text{ mol dm}^{-3}$ ,

$\therefore$  在终止溶液中

$$[\text{Ac}^-] = 0.125 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$[\text{HAc}] = [\text{初始 HAc}] = 0.25 \text{ mol dm}^{-3}$$

根据 韩德逊-哈苏巴初 方程式

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$$

\* 原书为 0.6, 当改为 0.4;

\*\* 原书为 100/1000, 当改为 1000/100。——译者

$$\begin{aligned}
 &= 4.74 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 4.74 + \log \frac{0.125}{0.25} \\
 &= 4.74 + \log 0.5
 \end{aligned}$$

现在  $\log 0.5 = \bar{1}.7$  (近似)  $= (-1 + 0.7) = -0.3$

$\therefore \text{pH} = 4.74 - 0.3 = 4.44$

$\therefore$  由于加入盐使 pH 增加  $= (4.44 - 2.67) = 1.77$

韩德逊-哈苏巴初方程式虽然在制备缓冲混合液时很有用处,但是最好还是对最后混合液的 pH 进行测定。测定是在当时的温度下进行。这 pH 的最后调节可加小量强酸或碱<sup>1)</sup>。

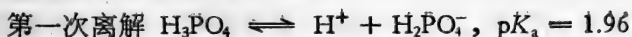
## 多元弱酸的离解作用

直到现在所讨论的只是单元弱酸,其分子只“含”一个足以中和一个强碱的质子,在生物学培养液中所常遇到的是多元弱酸(即碳酸、磷酸、柠檬酸),它们的完全中和需要加入二或更多当量的氢氧化钠。图 5.4 是当三元弱酸磷酸用碱滴定时的滴定曲线。

可观察到明显的三“步”,每一“步”均由加入一当量的碱而取得,并在“半当量”点上显示一个缓冲区。磷酸的第一次离解 ( $\text{p}K_a$  约为 2),必定生成一个两性共轭碱,而它再做为一个酸 ( $\text{p}K_a$  约为 6.8) 依次离解生成另一个两性共轭碱,这共轭碱再依次离解 ( $\text{p}K_a$  约为 12) 生成它的共轭碱。按这三“步”离解的公式和表观  $\text{p}K_a$  值<sup>2)</sup>,可得如下的磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )的

- 1) 在生化工作中最好于使用时的温度下制备缓冲混合液。许多人忘记在室温下制备的缓冲混合液的 pH 在冷室或于  $30^\circ\text{C}$  或  $37^\circ\text{C}$  时会有变化(其理由见 119 页的脚注和第八章 248 页)。
- 2) 对在相当稀的磷酸盐缓冲混合液中的磷酸来说,表观的和热力学的(真实的)  $K_a$  值的差别特别显著(因为这些溶液中所含的多价阴离子使其离子强度相对地高,见 99 页)。例如在  $298\text{ K}$  (即  $25^\circ\text{C}$ ) 磷酸的  $\text{p}K_a$  的真实值(在零离子强度)分别为 2.16, 7.21 和  $\sim 12.4$ 。

离解顺序:



所以,当谈及磷酸的第二次离解(或它的第二酸离解常数),是特殊地指  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的离解生成它的共轭碱  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。多元弱酸的多次离解可看做一连串的单元酸离解,其生成物的酸强度逐渐递减。这些反应的组份可分类如下:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  是一多元(多碱价)酸,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$  是两性,而  $\text{PO}_4^{3-}$  是多酸价碱(多元碱)。

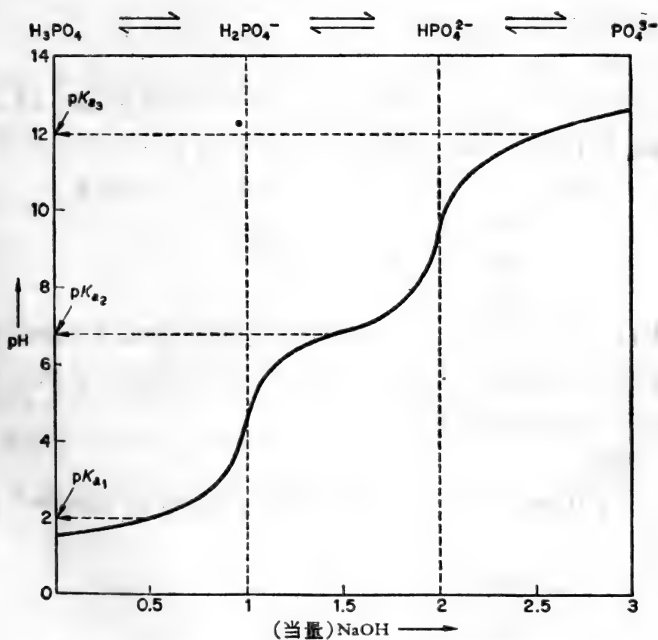
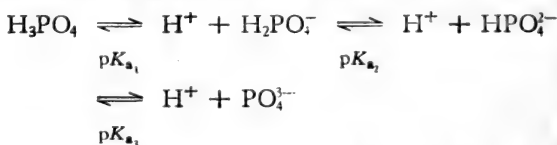


图 5.4  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  磷酸于 298 K 用氢氧化钠滴定的滴定曲线。

滴定曲线(图 5.4)说明多元弱酸另一种重要特征,即若使它的表观  $pK_a$  值之间差别很大,那末任何一种中间的酸的离解完毕后,它的两性共轭碱才开始其实质性的离解 [不然的话,曲线中每一阶段(“步”)将互相重叠在一起]。所以,在任何一个  $pH$ , 只存在着那单一的具有显著浓度的共轭偶的组份。图 5.4 所示的每一当量点,一种中间产物比其他产物都占优势。第一当量点,只有两性  $H_2PO_4^-$  存在,其  $pH$  在于初始的“半当量”点与后面的“半当量”点中间;这  $pH$  等于  $\frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{1.96 + 6.80}{2} = 4.38$  (参看 152 页)。同样,第二当量点,溶液中仅含有  $HPO_4^{2-}$ , 它的  $pH$  将是  $\frac{pK_{a_2} + pK_{a_3}}{2} = \frac{6.8 + 12}{2} = 9.4$

在溶液中,其  $pH$  等于其中一种中间弱酸的  $pK_a$  时,这个弱酸和它的共轭碱的浓度相等,所以,由于



溶液的  $pH$  等于  $pK_{a_1}$  时,这溶液所含的  $H_3PO_4$  和  $HPO_4^{2-}$  的浓度相等;溶液的  $pH$  等于  $pK_{a_2}$  时,这溶液中的  $H_2PO_4^-$  和  $HPO_4^{2-}$  浓度相等,等等。

例题:

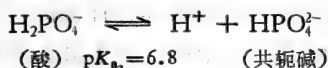
于  $100 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  磷酸盐缓冲剂 ( $pH = 7.1$ ) 中加入:

- (a)  $1 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$ ,
- (b)  $5 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$ ,
- (c)  $5 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HCl}$ .

计算每种情况的新 pH (磷酸表观  $pK_a$  值为 1.96、6.8 和 12)。

[注意: 有关多元弱酸的任何计算, 最好画出酸与碱的大致的滴定曲线, 定出滴定的“步”(即阶段) 与关于其表观  $pK_a$  值的当量点 (这  $pK_a$  值将是缓冲区中间点的 pH 值), 这样做一般是有帮助的。要指出在“当量点”占优势的离子种类 (如图 5.4 所示)。这种图表可帮助人们决定什么中间产物在任何已知的 pH 时占优势, 也帮助人们识别用什么  $pK_a$  来计算所加入的强酸或碱或盐对 pH 的影响。]

磷酸盐缓冲剂, 其 pH 为 7.1 时, 占优势的共轭偶将是  $H_2PO_4^-$  和  $HPO_4^{2-}$  (核对图 5.4), 因为



按韩德逊-哈苏巴初方程式, 溶液 pH 与  $pK_{a_2}$  的关系可用这方程式,  $pH = pK_{a_2} + \log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$ , 所以, 由于  $pH = 7.1$  和  $pK_{a_2} = 6.8$ ,

$$\log \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 0.3$$

而  $\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \text{反对数 } 0.3 = 2.0$

这样, 初始  $100 \text{ cm}^3$   $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  pH 7.1 的磷酸盐缓冲剂实际上是  $66.7 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $HPO_4^{2-}$  与  $33.3 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $H_2PO_4^-$  的混合液 (由  $x + y = 100$  和  $\frac{x}{y} = 2.0$ )。

现在,

(1) 强酸 (HCl) 将按下面方程式中和这共轭碱  $HPO_4^{2-}$ :



要完全中和  $66.7 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $HPO_4^{2-}$ , 将消耗 6.67

$\text{cm}^3 1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{HCl}_0$

(2) 碱 ( $\text{NaOH}$ ) 将按下面方程式中和这缓冲混合液中酸组份 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ):



要完全中和  $33.3 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{H}_2\text{PO}_4^-$  溶液将消耗  $3.33 \text{ cm}^3$  的  $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$ 。

(a) 加入  $1 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$

用含有  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $\text{cm}^3$  溶液来表示所有数量。

$\therefore$  加入的  $\text{NaOH} \equiv 10 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$ , 它将把相当的量的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  变成  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。

初始 终末

体积 =  $100 \text{ cm}^3$ , 体积 =  $101 \text{ cm}^3$

$\text{HPO}_4^{2-} = 66.7$ ,  $\text{HPO}_4^{2-} \equiv (66.7 + 10) = 76.7$

$\text{H}_2\text{PO}_4^- = 33.3$   $\text{H}_2\text{PO}_4^- \equiv (33.3 - 10) = 23.3$

最后溶液中 pH 如下面方程式:

$$\text{pH} = 6.8 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

其中  $[\text{HPO}_4^{2-}] \equiv 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $76.7 \text{ cm}^3$  溶液加水成  $101 \text{ cm}^3$ ,

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \equiv 1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $23.3 \text{ cm}^3$  溶液加水成  $101 \text{ cm}^3$ 。

$$\therefore \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \log \frac{76.7}{23.3} = \log 3.3 = 0.52$$

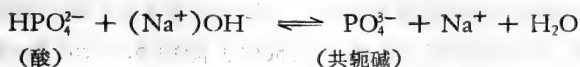
$$\therefore \text{pH} = 6.8 + 0.52 = 7.32$$

(b) 加入  $5 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$

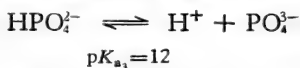
如上所示, 于缓冲混合液中加  $3.33 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$  已足够把这  $100 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的溶液中的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  全部变成  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。那末, 加  $5.0 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{NaOH}$ , 所剩下  $1.67$



$\text{cm}^3$  的  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  将被以酸形式出现的  $\text{HPO}_4^{2-}$  所中和 (核对图 5.4), 当



所以溶液中最终 pH 将取决于磷酸第三离解常数,



也取决于溶液中所含的共轭偶  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ ,

$$\text{pH} = 12.0 + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

用含有  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $\text{cm}^3$  溶液来表示所有数量, 那末, 加入的  $\text{NaOH} = 50$ , 其中 33.3 消耗于将原先所有  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  变成  $\text{HPO}_4^{2-}$ 。剩下 16.7 的  $\text{NaOH}$  将用以把相当量的  $\text{HPO}_4^{2-}$  变成  $\text{PO}_4^{3-}$ 。

初始	加入 33.3 NaOH 后	再加入 16.7 NaOH 后
$\text{PO}_4^{3-} =$ 可忽略不计	$\text{PO}_4^{3-} =$ 可忽略不计	$\text{PO}_4^{3-} = 16.7$
$\text{HPO}_4^{2-} = 66.7$	$\text{HPO}_4^{2-} = 100$	$\text{HPO}_4^{2-} = (100 - 16.7) = 83.3$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- = 33.3$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- =$ 可忽略不计	$\text{H}_2\text{PO}_4^- =$ 可忽略不计

$\therefore$  加入  $5 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  后的最终溶液中,

$[\text{PO}_4^{3-}] =$  于  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $16.7 \text{ cm}^3$  溶液中加水到总体积为  $105 \text{ cm}^3$

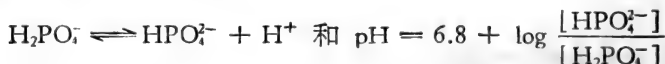
$[\text{HPO}_4^{2-}] =$  于  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $83.3 \text{ cm}^3$  溶液中加水到总体积为  $105 \text{ cm}^3$

$$\therefore \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \log \frac{16.7}{83.3} = \log 0.2 = \bar{1}.3 = -0.7$$

∴ 在该溶液中,  $\text{pH} = 12.0 + (-0.7) = 11.3$

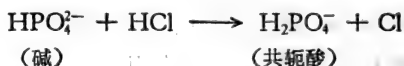
(c) 加入  $5 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$

如上面所说, 要完全中和  $100 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ pH } 7.1$  的磷酸盐缓冲剂中的  $\text{HPO}_4^{2-}$  (共轭碱) 需要  $6.67 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ 。只加  $5 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ , 所生成的溶液, 其共轭偶仍是  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,



用含有  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $\text{cm}^3$  溶液来表示所有数量。

加入的  $\text{HCl} = 50$ , 它将完全用以把相当量的  $\text{HPO}_4^{2-}$  变成  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 如下面方程式:



初始

终末

$$\text{HPO}_4^{2-} = 66.7 \quad \text{HPO}_4^{2-} = (66.7 - 50) = 16.7$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- = 33.3 \quad \text{H}_2\text{PO}_4^- = (33.3 + 50) = 83.3$$

∴ 加入  $5 \text{ cm}^3 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  后所形成的终末溶液中,  $[\text{HPO}_4^{2-}] =$  于  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $16.7 \text{ cm}^3$  溶液中加水到  $105 \text{ cm}^3$

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] =$  于  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的  $83.3 \text{ cm}^3$  溶液中加水到  $105 \text{ cm}^3$

$$\therefore \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \log \frac{16.7}{83.3} = -0.7 \quad (\text{参看上面})$$

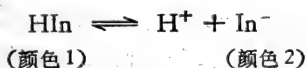
$$\therefore \text{在这溶液中} \quad \text{pH} = 6.8 + (-0.7) = 6.1$$

## pH 指示剂

许多物质, 叫做“酸-碱指示剂”或“pH 指示剂”, 以它特有

pH 为界,比这 pH 更酸性的溶液中,它们呈现的颜色与在比这 pH 更碱性的溶液中所呈现的颜色显然不同。最方便的是这种颜色变化并不突然而是在一定 pH 范围内逐渐变动(一般每 2 pH 单位),这种在一定范围内颜色的变化叫做指示剂的“颜色变化间隔”(color change interval)。指示剂在一定 pH 范围内的颜色变化是指示剂特征,显然是由它的化学组成所决定。

指示剂一般是极弱的有机酸或碱,它们的行为的解释是指示剂的 Brönsted 酸型在颜色上与它共轭碱的极不同,即



韩德逊-哈苏巴初 方程式可应用于它们水溶液,若使它们按需要用强酸或强碱滴定,在半当量点的 pH 将是这指示剂的  $pK_a$  (常叫做  $pK_{In}$ ),在这半当量点(对一指示剂来说叫做“转变点”)(change over point),指示剂弱酸和它的共轭碱的浓度相等,或指示剂弱碱和它的共轭酸的浓度相等。这些颜色是那样深,因而所用的 pH 指示剂的浓度可以极低,这样它加到溶液中并不显著地影响溶液的缓冲能力,这溶液的 pH 在这指示剂的颜色变化间隔之内时,可以用分光光度计测定这溶液中 HIn 和  $\text{In}^-$  的浓度,其 pH 即可用下面方程式进行计算:

$$\text{pH} = pK_{a(In)} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

pH 指示剂更经常地用以目测溶液的近似 pH。

以上讨论应用于单元弱酸和单元弱碱的指示剂。事实上,更多的指示剂是多元的,具有二个以上  $pK_a$  值,有的指示剂是具有不同颜色的互变体,还有其他的指示剂,它们在溶液中颜色的变化一部分与溶液的离子强度有关。这些复杂情况在这里就不讨论。

指示剂常用于容量分析法(或滴定分析法),即用标准浓度的碱溶液通过滴定方法测定酸溶液中酸的浓度(或相反)。为了在滴定中得准确的终点,所采用的指示剂,它的  $pK_a$  要与在当量点时的  $pH$  几乎相等。当愈近当量点其  $pH$  变化愈明显时,目测的指示剂颜色变化就愈灵敏。而且滴定中接近终点时  $pH$  能适度变化,那末指示剂的选择就可能有更大的范围,例如,在强酸和强碱的滴定中(图 5.1),理论上其  $pK_a$  为 7 的指示剂是最合适的,但也可用  $pK_a$  在 5 到 9 这个范围内的其他指示剂。在弱酸—强碱的滴定中,图 5.2 于当量点时  $pH$  变化的宽度并不那么大,所能供选择的指示剂仅局限于那些  $pK_a$  值在较小的范围内——或只能是在真正终点时  $pH$  上下一单位。酸-碱滴定到终点时的预期  $pH$  可如下面所讨论的进行计算。

## 盐的稀水溶液的 $pH$

许多盐形成酸性或碱性水溶液。离解学说对这现象的解释是:由于盐的水解作用,与水的这个或那个中离子起作用,这样做成  $H^+$  和  $OH^-$  离子残留浓度的不平衡。水解作用的程度可用水解常数来表示,水解常数值与形成这盐的原始酸和碱的强度有关。

Brönsted 和 Lowry 概念对此有更明确的解释。这概念认为盐对其水溶液  $pH$  的影响是由于盐的离子组份的相对的酸性和碱性强度。这种观点很易被接受,因为这样可以避免用“水解”这一名词来说明它实际上是中和作用的过程以引起不必要混乱。

(1) 盐,它的两种离子都是“中性”,如氯化钠

这种类型的盐是由强酸与强碱(一般是  $OH^-$  代替碱)相

相互作用的产物。它们的离子具有极微的酸性和碱性，所成的水溶液是中性 pH (7.0)。

(2) 盐, 其中一个离子是碱性, 另一个是“中性”, 如醋酸钠

这种类型的盐是由弱酸经强碱(或碱)中和作用而生成的。其中一种离子必是原先弱酸的相当强的共轭碱, 另一离子将是微不足道的酸性或碱性。由于碱性离子从水分子接受质子, 其水溶液的 pH 是碱性, 如醋酸钠水溶液。



这样, 这种类型的盐的稀水溶液的 pH, 可以适用于任何弱碱溶液的方程式进行计算(见 122 页), 即

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c$$

其中  $K_b$  是盐的碱性离子的碱离解常数,  $c$  是盐的  $\text{mol dm}^{-3}$  浓度,  $K_w$  是水的离子积常数。

例题:

0.02  $\text{mol dm}^{-3}$  的丙酸钠水溶液于 298 K 时的 pH (近似值) 是多少? (丙酸的  $\text{p}K_a = 4.85$ )

丙酸钠离子组份中,  $\text{Na}^+$  是“中性”, 丙酸根作为相当弱的丙酸的共轭碱, 其碱性很大。因而丙酸钠水溶液的 pH 可按下面方程式:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c$$

$K_b$  为  $c \text{ mol dm}^{-3}$  的丙酸根的离解常数。

丙酸根  $\text{p}K_b$  与其共轭酸(丙酸)的  $\text{p}K_a$  的关系如下面方程式:

$$\text{p}K_b = \text{p}K_w - \text{p}K_a \quad (\text{参看 119 页}),$$

$$\therefore \text{p}K_b (\text{丙酸根阴离子}) = (14 - 4.85) = 9.15$$

由于 1 克分子丙酸钠溶解于 1 dm<sup>3</sup> 水中所形成的溶液含有 1 mol dm<sup>-3</sup> 丙酸根阴离子, 在 0.02 mol dm<sup>-3</sup> 丙酸钠溶液中的丙酸根阴离子的浓度 = 0.02 mol dm<sup>-3</sup> =  $c$ 。

∴ 0.02 mol dm<sup>-3</sup> 丙酸钠于 298 K 的

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} (9.15) + \frac{1}{2} \log 0.02$$

现在,  $\log 0.02 = \bar{2}.3$  (近似值) =  $(-2 + 0.3) = -1.7$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (9.15) + \frac{1}{2} (-1.7)$$

$$= 14 - 4.58 - 0.85$$

$$= 8.57$$

(3) 盐, 其中一个离子是酸性, 另一个是“中性”, 如氯化铵

这种类型的盐是由弱碱与强酸相互作用而形成的。其中一个离子必是原先弱碱的相当强的共轭酸, 另一个离子必是原先强酸的相当弱的共轭碱。这种盐的水溶液是酸性, 实际 pH 依赖于盐的浓度, 也与其酸离子  $\text{p}K_a$  有关, 即

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c$$

其中  $\text{p}K_a$  即酸离子的  $\text{p}K_a$ , 而  $c$  是它的浓度 mol dm<sup>-3</sup> (参看 116 页)。

例题:

计算 0.05 mol dm<sup>-3</sup> “tris” 盐酸盐 (tris'hydrochloride) 溶液于 298 K 的 pH。 $[\text{“tris”}]$  是一弱碱, 即三(羟甲基)氨基甲烷  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{C}\cdot\text{NH}_2$ ,  $\text{p}K_b = 5.92$  (298 K)]

这“tris”盐酸盐有两个离子,  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{C}\cdot\text{NH}_3^+$  和  $\text{Cl}^-$ 。前者为弱碱“tris”的相当强的共轭酸, 后者为强酸 HCl 的相当弱的共轭碱, 所以是“中性”。这样,  $c$  mol dm<sup>-3</sup> 的“tris”盐

酸盐水溶液的 pH 可用如下方程式计算:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c$$

$K_a$  为酸阳离子  $(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{C}\cdot\text{NH}_3^+$  的离解常数。

“tris” 的  $\text{p}K_b$  和其它的共轭酸阳离子的  $\text{p}K_a$  的关系如按这方程式,  $\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b$ 。所以酸阳离子的  $\text{p}K_a = (14 - 5.92) = 8.08$ 。在  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  “tris” 盐酸盐溶液中, 其[阳离子] =  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$ 。

$$\begin{aligned} \therefore \frac{1}{2} \log c &= \frac{1}{2} \log 0.05 = \frac{1}{2} (2.7) \\ &= \frac{1}{2} (-1.3) = -0.65 \end{aligned}$$

$\therefore 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  “tris” 盐酸盐溶液的

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} (8.08) - (-0.65) = 4.04 + 0.65 \\ &= 4.69 \end{aligned}$$

(4) 盐, 其中一个离子为酸性, 另一个为碱性, 如醋酸铵。

这种类型的盐是由弱酸和弱碱相互作用而成的。它的水溶液的 pH 可能是酸性、碱性或中性, 这要看形成它们的酸性离子和碱性离子的相对强度而定。在所提及的例子中, 即醋酸铵,  $\text{NH}_4^+$  离子的强度 ( $\text{p}K_a = 9.26$ ) 刚好与醋酸根离子强度 ( $\text{p}K_a = 9.26$ ) 相等, 这两种离子相互之间中和作用, 不管它们实际浓度是什么? 醋酸铵的稀水溶液的 pH 将是 7 (参看 135 页)。

(5) 盐, 其中一离子为两性, 另一离子为“中性”, 如碳酸氢钠, 磷酸二氢钠, 或二胺一盐酸盐 (diamine monohydrochloride)。

这种类型的盐是由弱的二元酸的一“酸基团”被盐中和而

成的,或由二元碱的一个“碱基团”被强酸中和而成的。它们水溶液中 pH 将依赖于它们两性离子的相对的酸性和碱性强度,可说明如下:

碱性强度: 共轭酸的酸离解常数 =  $K_{a_1}$ , 而这共轭酸是由作为碱的两性离子所形成的。

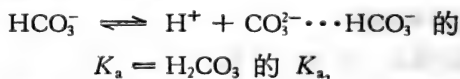
酸性强度: 两性离子的酸离解常数 =  $K_{a_2}$ , 可以指出, 当  $K_{a_1}$  和  $K_{a_2}$  值与两性离子的浓度相比是很小时, 它们的稀水溶液的 pH 等于

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2} \quad (\text{参看 161 页})$$

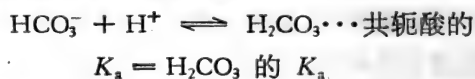
例题:

计算  $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$  碳酸氢钠溶液于 298 K 时的 pH (碳酸的  $\text{p}K_{a_1}$  和  $\text{p}K_{a_2}$  为 6.37 与 10.25)。

碳酸氢钠溶液含有“中性” $\text{Na}^+$  和两性  $\text{HCO}_3^-$  离子,  $\text{HCO}_3^-$  作为酸, 按下面离解:



$\text{HCO}_3^-$  作为碱, 按下面与质子结合:



由于碳酸的  $\text{p}K_{a_1} = 6.37$ ,  $K_{a_1}$  一定在  $10^{-6}$  与  $10^{-7}$  之间, 所以与溶液中  $\text{HCO}_3^-$  浓度 ( $0.03 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 相比是微不足道的小, 因而碳酸氢钠溶液的 pH 可按下面方程式求其近似值:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{6.37 + 10.25}{2} = \frac{16.62}{2} = 8.31$$

当在第六章讨论氨基酸与蛋白质的酸性和碱性性质时,



将详细考虑“多离解”(multidissociabili)化合物和它们两性离子。

现在可以讨论酸碱滴定到当量点时, pH 的计算及选择指示剂使其指出准确的终点。

例题:

提供以下 pH 指示剂: 甲基橙 ( $pK_a = 3.7$ ), 甲基红 ( $pK_a = 5.1$ ), 溴百里酸蓝 ( $pK_a = 7.0$ ) 和  $\alpha$ -萘酚 ( $pK_a = 8.4$ )。在下面滴定中(试剂的浓度为  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ ), 应选择哪一个指示剂以指示终点?

- (a) 盐酸与氢氧化钠
- (b) 甲酸与氢氧化钠
- (c) 吡啶与盐酸

(假设甲酸的  $pK_a = 3.75$ ; 吡啶的  $pK_b = 8.85$ )

- (a) HCl 和 NaOH

在滴定终点时, 溶液中含有“中性”离子  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 中和作用是完全的,



在当量点时如在氯化钠溶液中一样 pH 等于 7, (见 149 页), 所列的指示剂中, 当选溴百里酚蓝 ( $pK_a = 7$ ) [但是, 由于在接近当量点时, pH 变化极大(图 5.1), 也可以选用甲基红 ( $pK_a = 5.1$ ) 或  $\alpha$ -萘酚 ( $pK_a = 8.4$ )]。

- (b) 甲酸 ( $\text{HCOOH}$ ) 和 NaOH

在滴定终点时, 溶液中含有“中性”离子  $\text{Na}^+$  和相当碱性的离子  $\text{HCOO}^-$  (即弱酸  $\text{HCOOH}$  的共轭碱), 因为



这样, 于终点时溶液的 pH 与  $\text{HCOO}^-$  离子的  $pK_b$  和它的浓度有关, 即

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c$$

现在

$$\begin{aligned} \text{HCOO}^- \text{ 的 } \text{p}K_b &= \text{p}K_w - \text{HCOOH 的 } \text{p}K_a \\ &= 14 - 3.75 = 10.25 \end{aligned}$$

当  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  甲酸和同体积的  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH (达到当量点所需的量) 混合后所形成的最终溶液中,  $[\text{HCOO}^-] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} =$  原先体积稀释一倍后的  $[\text{HCOOH}]$ 。

$$\therefore \text{pH} = 14 - \frac{1}{2} (10.25) + \frac{1}{2} \log 0.1$$

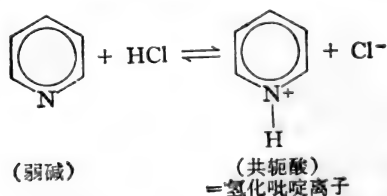
$$\frac{1}{2} \log 0.1 = \frac{1}{2} (-1) = -0.5$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 5.13 - 0.5 = 8.35$$

所以  $\alpha$  萘酚 ( $\text{p}K_a = 8.4$ ) 将能准确地指示其终点。

(c) 吡啶和 HCl

其中和作用的过程可写如下:



滴定终点后的溶液将含有“中性”  $\text{Cl}^-$  离子和相当强酸的氢化吡啶离子。

氢化吡啶离子的  $\text{p}K_a = \text{p}K_w - \text{p}K_b$  (即它的共轭碱吡啶的  $\text{p}K_b$ )。这样, 终点时溶液中的 pH 与氢化吡啶的  $\text{p}K_a$  和它的浓度有关; 即

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c$$

而  $pK_a = 14 - 8.85 = 5.15$ ,  $c = [\text{氢化吡啶}^+] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   
(参看上述  $[\text{HCOO}^-]$ ),

$$\begin{aligned}\therefore \text{pH} &= \frac{1}{2}(5.15) - \frac{1}{2} \log 0.1 = 2.58 - (-0.5) \\ &= 2.58 + 0.5 = 3.08\end{aligned}$$

上面所列指示剂中, 甲基红 ( $pK_a = 3.7$ ) 能最准确地指出滴定终点的。

将盐溶液的 pH 与它的组成离子的  $pK_a$  和  $pK_b$  以及它们的浓度用方程式来表示其相互关系, 其目的仅供参考。正如上面例题所指的, 这些方程式可以用来计算稀盐溶液的相似 pH, 或计算酸-碱滴定于终点时出现的 pH。可是在实践中玻璃电极 pH 计已普遍应用来测定实验中溶液的 pH, 且所测得的数据更为准确。所以读者不必背记这些方程式, 而更重要的是应理解为什么某种盐会成酸或碱溶液, 和为什么它们的 pH 是依赖于温度和也许依赖于浓度。

[王 焱译]

## 习 题

(设所有溶液的温度都是在 298 K, 离解常数都是在 298 K 时的数据。)

1. (a) 将以下氢离子浓度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ ) 转化为 pH 值:  $10^{-3}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $3.1 \times 10^{-6}$ ,  $1.1 \times 10^{-10}$ 。

(b) 将以下 pH 值转化为氢离子浓度:

3.2; 7.7; 10.6; 13.5。

2. 计算  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  丁酸  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}]$  溶液的 pH 值(设丁酸的  $K_a = 1.5 \times 10^{-5}$ )。

3. 苯胺 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ )  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液的 pH 值是多少(设苯胺的  $K_b = 4 \times 10^{-10}$ )?

4. 问在  $100 \text{ cm}^3$   $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  甲酸中需加入多少体积的  $0.05 \text{ mol}$

$\text{dm}^{-3}$  氢氧化钠溶液才能配成 pH 4.23 的缓冲溶液(设甲酸的  $K_a = 1.77 \times 10^{-4}$ )?

- 在  $100 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  醋酸中,分别加入(a)  $10 \text{ cm}^3$ ; (b)  $25 \text{ cm}^3$ ; (c)  $50 \text{ cm}^3$ ; (d)  $75 \text{ cm}^3$ ; (e)  $90 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  醋酸钠溶液。试求各种混合溶液的 pH 值(设醋酸的  $K_a = 1.82 \times 10^{-5}$ )。
- 将  $100 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  醋酸钠溶液分别与(a)  $100 \text{ cm}^3 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸; (b)  $100 \text{ cm}^3 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  醋酸混合, 试问在最终溶液中 (i) pH 值各是多少? (ii)  $\text{OH}^-$  离子浓度各是多少(设醋酸的  $K_a = 1.82 \times 10^{-5}$ )?
- 将不同体积的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸滴入  $100 \text{ cm}^3 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  一价碱中得到下列的数据:

$0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ HCl 加入量( $\text{cm}^3$ )	0	10	25	50	90	99	99.8
pH 值	11.1	10.2	9.8	9.3	8.3	7.3	6.6

试解释此结果,并求出碱的表观碱离解常数 ( $K_b$ )。

- 某细菌悬浮液在 pH 7.1  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的磷酸盐缓冲液中,经过发酵,将其中所含 0.3% 的葡萄糖全部转化为乳酸,试问这悬浮液的最初 pH 值是多少(1 葡萄糖  $\xrightarrow{\text{发酵}}$  2 乳酸,葡萄糖的分子量为 180,缓冲液在这样离子强度下,磷酸的表观  $\text{p}K_{a_1} = 6.8$ )?
- 按以下比例混合得到三种溶液:
  - $30 \text{ cm}^3$  的  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸和  $90 \text{ cm}^3$  的  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  三甲胺;
  - $30 \text{ cm}^3$  的  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸和  $20 \text{ cm}^3$  的  $0.04 \text{ mol dm}^{-3}$  三甲胺;
  - $100 \text{ cm}^3$  的  $0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $150 \text{ cm}^3$  的  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸。

求这三种溶液的 pH 值(设酸离解常数:三甲胺离子  $K_a = 1.74 \times 10^{-10}$ ; 磷酸  $K_{a_1} = 1.1 \times 10^{-2}$ ;  $K_{a_2} = 1.6 \times 10^{-7}$ ;  $K_{a_3} = 10^{-12}$ )。

- 问当氢离子在什么范围时,氯化铵缓冲液能显出有效的缓冲能力(设氨的  $\text{p}K_b = 4.74$ )?

11. 怎样用  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  吡啶溶液和  $2.0 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸来制备  $1 \text{ dm}^{-3}$  pH 为 5.0, 浓度为  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  的吡啶溶液 (设吡啶的  $\text{p}K_b = 8.64$ )?
12. 怎样用  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (分子量 = 178) 和  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (分子量 = 138) 配制  $500 \text{ cm}^3$ , pH 为 7.1, 浓度为  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  的磷酸钠缓冲液?
13. 假如将  $5.2 \text{ cm}^3$   $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸加入  $100 \text{ cm}^3$  含二乙基巴比土酸钠 820 mg 的溶液中, 得到 pH 8.4 的缓冲液。求二乙基巴比土酸的分子量 (设二乙基巴比土酸的  $\text{p}K_a = 7.95$ )。
14. 计算  $0.02 \text{ mol dm}^{-3}$  的 (a) 氰化钾溶液和 (b) “tris” 盐酸化物的 pH 值 (设氰酸的  $K_a = 7.24 \times 10^{-10}$ , “tris” 盐酸的  $K_a = 8.32 \times 10^{-9}$ )。
15. 用  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸滴定浓度约为  $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  的三乙醇胺, 应该采用以下哪种指示剂?  
 (a) 溴甲酚绿 ( $\text{p}K_{In} = 4.7$ ); (b) 甲基橙 ( $\text{p}K_{In} = 3.7$ ); (c) 甲基红 ( $\text{p}K_{In} = 5.1$ ); (d) 酚红 ( $\text{p}K_{In} = 7.9$ ) (设三乙醇胺的  $\text{p}K_a = 7.76$ )。

## 第六章 生物化学有关的 pH

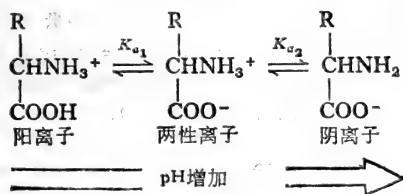
生物学工作者坚信不疑地认为活细胞原生质 pH 在实际上必须维持恒定，它的值近于 pH 7。他们的论点是：组织培养和许多微生物在酸性或碱性培养液中死亡；高等动物循环系统和外细胞液中存在着维持中性 pH 的精密 pH-缓冲机制；和细胞抽提液在不适宜的缓冲剂或错误缓冲剂中损失其代谢能力。有人提出这样一个问题：活细胞是那么小，其结构又是那么不均匀，因而用“细胞内 pH”这一名词是否有任何易于理解的意义来说明这样小的体积，只要产生几个游离  $H^+$  离子即可引起氢离子浓度的剧变。但是，无可辩驳的，是活细胞中许多重要组份是酸性，或碱性，或两性，它们环境 pH 的任何变动将深刻地影响它的离解，从而改变它的分子结构和生物活性。

本章将不讨论那些似乎对 pH 敏感的生化化合物，也不考虑那些以质子为其反应物或生成物的代谢过程。但将集中探讨一种类型的化合物即蛋白质。蛋白质应该是原生质组成中最能表示其特性的物质，它具有结构和催化的功能并对细胞内容物的 pH 缓冲能力起作用。由于蛋白质的酸性和碱性性质可以归因于它的组成氨基酸。故在未考虑 pH 的变化对蛋白质本身的结构和性质会产生什么影响之前，先讨论氨基酸。讨论的内容虽集中于氨基酸和蛋白质，但必须记住，凡谈到它们的 pH-依赖性和在分析上的用途时，就是谈论原生质其它多离解性的组成。关于后者，将在本章后部略予提及。

## 氨基酸的 pH-依赖电离作用

所有氨基酸都是两性化合物，在蛋白质水解物中的绝大部分氨基酸与通用化学式  $R \cdot CH \cdot (NH_2)COOH$  相一致。氨基酸为弱碱性，与质子结合成带正荷的离子，其  $pK_a$  在脂肪族胺中约 10.6 ( $R-NH_2 + H^+ \rightleftharpoons R-NH_3^+$ )。另一方面，其羧基为弱酸性，在脂肪酸长链的末端  $pK_a$  约为 4.5，它将离解成带负荷离子 ( $R-COOH \rightleftharpoons H^+ + RCOO^-$ )。在氨基酸中，连接到其同一 ( $\alpha$ ) 碳原子上的氨基和羧基将提高它们的酸度， $\alpha$ -羧基的  $pK_a$  变为 1.7 到 2.4， $\alpha$ - $NH_3^+$  基的  $pK_a$  为 9 到 10.5。这样所有氨基酸在水溶液中将电离，其电离方式决定于当时占优势的 pH。

氨基酸的侧链不带能离解的基因 (R)，这些氨基酸可表现下面三种形式：



在低 pH 时，氨基酸存在的形式为阳离子，只有  $\alpha$ -氨基电离。当溶液逐渐碱化时，羧基也开始离解成电离状态，其生成物为氨基酸的两极形式，不带静电荷，这种形式的氨基酸为两性离子（即杂化离子）。溶液 pH 继续提高，促使  $\alpha$ - $NH_3^+$  基离解，因而损失它的电荷，那末在极为碱化 pH 情况下，占优势的生成物将是阴离子，只有  $\alpha$ -羧基电离。在 pH 等于羧基  $pK_a$  值时（氨基酸的  $pK_a$ ），阳离子与两性离子以相等浓度共

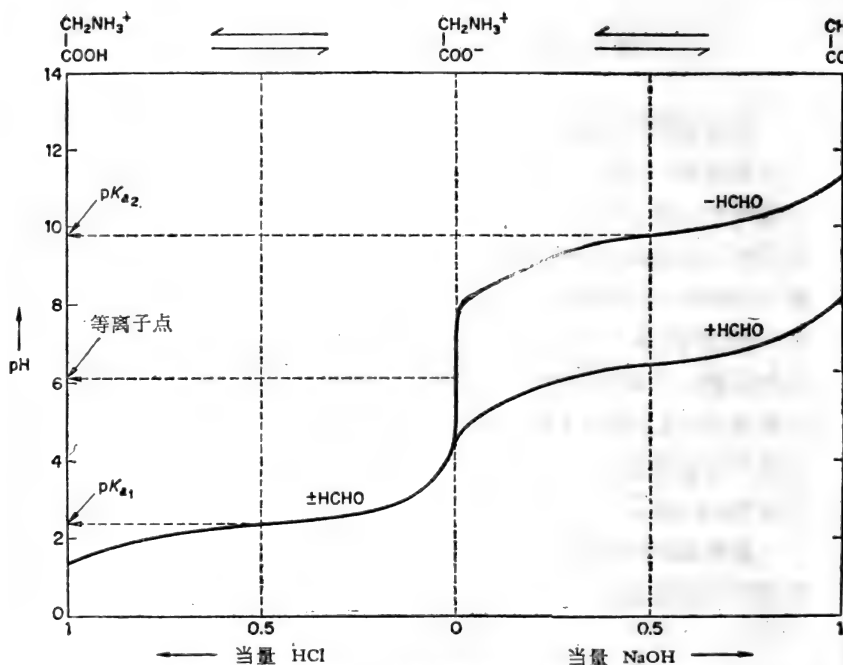


图 6.1  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  甘氨酸与盐酸滴定的滴定曲线, 和与氢氧化钠滴定及在 15% 甲醛溶液中与氢氧化钠滴定的滴定曲线(温度为 298 K)。

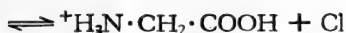
同存在。同样, 当 pH 等于  $-\text{NH}_3^+$  基的  $\text{p}K_{a1}$  值时 (氨基酸  $\text{p}K_{a1}$ ), 两性离子和阴离子以相等浓度共同存在。在它的结晶状态, 或在纯水的水溶液中, 氨基酸绝大部分以两性离子形式存在着。

以最简单的氨基酸, 甘氨酸 ( $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ ) 为例。在纯水的水溶液中, 它以两性离子形式存在,  $^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$ , 当和盐酸滴定时, 表现为碱。

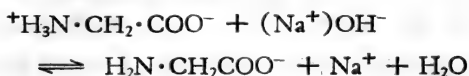
其中和作用过程的方程式表示如下:







其滴定曲线为弱碱的滴定曲线，半当量的 pH 是羧基的表观  $pK_a$  值。当与氢氧化钠滴定时(图 6.1),甘氨酸两性离子表现为弱酸,其中和作用方程式为:

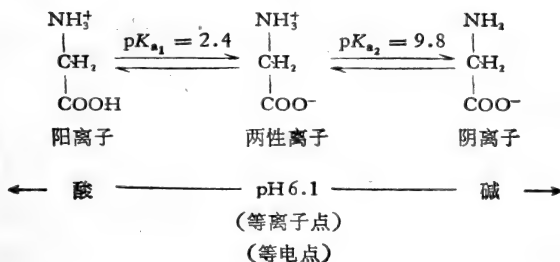


其半当量的 pH 等于  $\alpha\text{-NH}_3^+$  基的表观  $pK_a$  值。这样,两性离子的甘氨酸的酸基是它的  $\alpha\text{-NH}_3^+$  基,而其碱基为它的  $\alpha\text{-COO}^-$  基。这种两性离子的稀水溶液的 pH,如其他两性物质(见 152 页)一样,系决定于它的碱性和酸性强度,它可用方程式

$$\text{pH} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}$$

表示,其中  $K_{a_1}$  和  $K_{a_2}$  是相对应的碱基和酸基的离解常数。对甘氨酸来说,  $pK_{a_1}$  为 2.4,  $pK_{a_2}$  为 9.8, 所以甘氨酸稀水溶液的 pH 为  $(2.4 + 9.8)/2 = 6.1$ 。在这溶液中,两性离子占优势, pH 6.1 为甘氨酸的等离子点即分子上由质子迁移作用所产生的负电荷的数目等于分子所得到的质子正电荷数目。它也是甘氨酸的等电点,因为在 pH 6.1, 它的分子没有静电荷,而且在电泳中不移动(参看 172 页)。

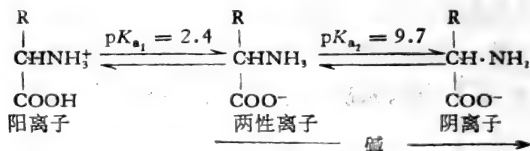
甘氨酸的电离作用可总结如下:



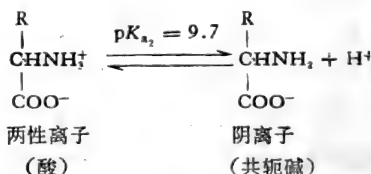
例题:

1.068 克的一种结晶  $\alpha$ -氨基酸,其  $pK_{a_1}$  与  $pK_{a_2}$  值分别为 2.4 和 9.7, 溶解于  $100 \text{ cm}^3$  的  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钠溶液时,其 pH 为 10.4。计算该氨基酸的分子量,并提出其可能的分子式(原子量:  $\text{C} = 12, \text{N} = 14, \text{O} = 16$  和  $\text{H} = 1$ )。

设该氨基酸的分子式为  $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ , 在水溶液中将离解如下:



这结晶氨基酸将是两性离子, 当加到碱溶液中时将表现为弱酸, 按下面方程式离解:



碱的量显然不足完全中和这两性离子, 因为最终溶液的 pH 与离解作用时  $pK_a$  值相差仅在 1 单位之内。所以最终溶液的 pH 规定了它的组份, 因按韩德逊-哈苏巴初方程式:

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$$

所以

$$10.4 = 9.7 + \log \frac{[\text{阴离子}]}{[\text{两性离子}]}$$

因而

$$\log \frac{[\text{阴离子}]}{[\text{两性离子}]} = 0.7$$

和

$$\frac{[\text{阴离子}]}{[\text{两性离子}]} = \text{反对数 } 0.7 = 5$$

由于两性离子<sup>±</sup> + (Na<sup>+</sup>)OH<sup>-</sup> → 阴离子<sup>-</sup> + Na<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O 在最终溶液中 [阴离子] = 所消耗的 [Na<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>] = 0.1 mol dm<sup>-3</sup>。

$$\therefore [\text{阴离子}] = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore [\text{两性离子}] \text{ 等于 } 1/5 [\text{阴离子}] = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore [\text{总氨基酸}] = [\text{阴离子}] + [\text{两性离子}] = 0.12 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$\therefore [\text{总氨基酸}] = 0.12 \text{ mol dm}^{-3}$$

因此, 100 cm<sup>3</sup> 的 0.12 mol dm<sup>-3</sup> 氨基酸溶液含有 1.068 g 氨基酸,

$$\therefore 1 \text{ dm}^3 \text{ 的 } 1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ 溶液含有}$$

$$\left( 1.068 \times \frac{1000}{100} \times \frac{1}{0.12} \right) \text{g} = 89 \text{g}$$

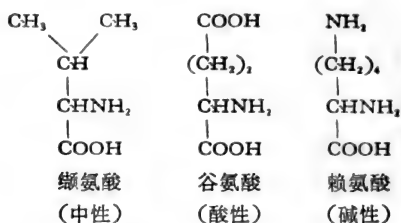
$$\therefore \text{氨基酸的分子量} = 89$$

假使氨基酸 R·CH(NH<sub>2</sub>)COOH 的分子量为 89, 那末-CH·(NH<sub>2</sub>)·COOH 的化学式量为 74, 其侧链 R 必为 15 单位, 将是-CH<sub>3</sub>。

所以这氨基酸最可能是丙氨酸, 它的化学式为 CH<sub>3</sub>·CH·(NH<sub>2</sub>)·COOH。

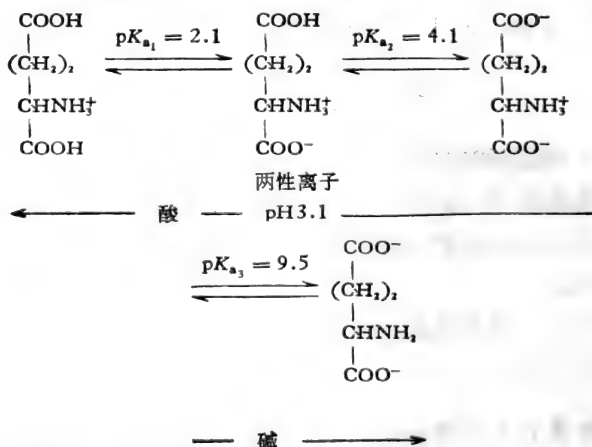
### 附带有其它可离解基团的氨基酸的电离作用

天然氨基酸各有它的特殊侧链 (R—), 有的侧链多带一些碱性或酸性基团, 使分子成为碱性或酸性, 如:



这种附带有可离解的基团使氨基酸的电离行为更为复杂。这可从谷氨酸用 (a) HCl 和 (b) NaOH 滴定所得的滴定曲线来说明(图 6.2)。

谷氨酸水溶液也含有氨基酸的两性离子型，但它的 pH 是 3.1, 比“中性”氨基酸，甘氨酸是相当酸性的。比较谷氨酸和甘氨酸的滴定曲线说明中和谷氨酸需要两个当量的碱。谷氨酸与 NaOH 的滴定曲线所呈现的新离解步骤指出：集中于 pH 为 4.1 的半当量点，存在着一缓冲区。这是  $\gamma$  羧基的表观  $pK_a$ ，所以谷氨酸按下面顺序电离：



当结晶谷氨酸溶于水时，它的两性离子一部份将离解，由于它的  $\gamma$  羧基的电离作用，pH 将下降。当 pH 下降到 3.1,

即达到平衡状态,那时大部份谷氨酸仍是两性离子型。当谷氨酸溶于 pH 2.2 到 4.0 的缓冲液中,它的两性离子型仍占优势,而在 pH 7 的缓冲液中,谷氨酸几乎全部以带静负电荷型  $^{-}\text{OOC}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_3^+)\cdot\text{COO}^{-}$  存在。

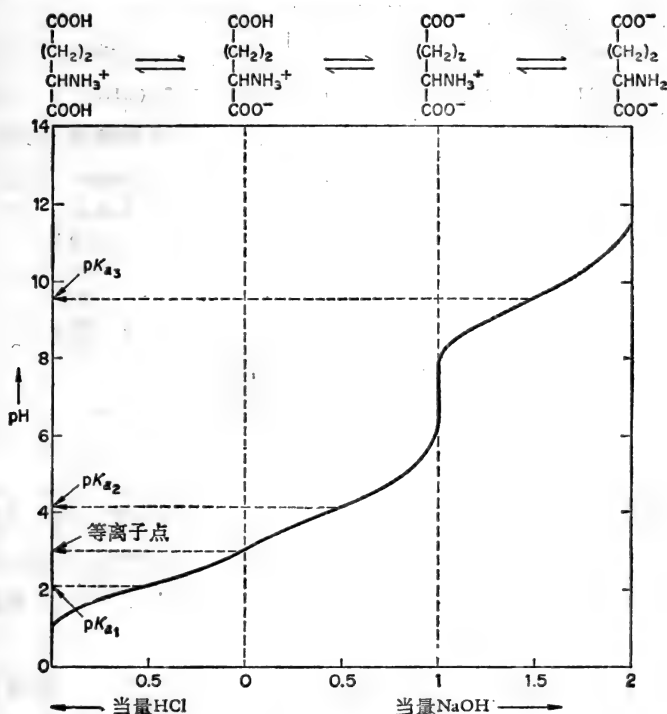
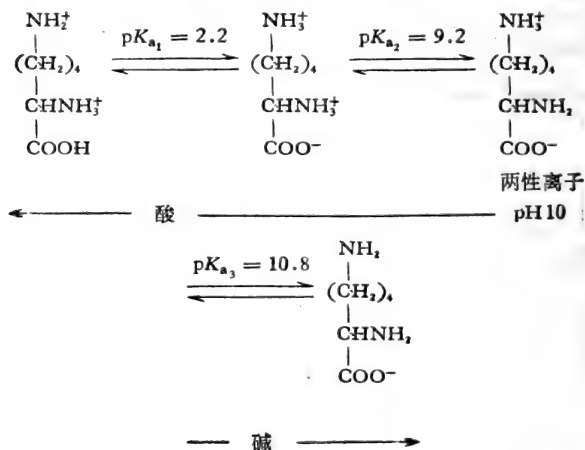


图 6.2 0.1 mol dm<sup>3</sup> 谷氨酸用盐酸和用氢氧化钠滴定 (298 K) 的滴定曲线。

‘碱’性氨基酸、赖氨酸用 HCl 和 NaOH 滴定时所表现的就完全不一样(图 6.3)。

赖氨酸为二氨基单羧基酸,在纯水中成碱性溶液(等离子点为 pH 10)。从这等离子点开始,滴定赖氨酸,需消耗两当量的 HCl,这滴定所提供的 pK<sub>a</sub> (表观的)值 (9.2 和 2.2) 系

相对应的来自它的  $\alpha$ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 和  $\alpha$  羧基,另一方面,从它等离子点开始滴定赖氨酸只需一当量 NaOH,在半当量时,其 pH 为 10.8,说明赖氨酸的表观 pK<sub>a</sub>,必是 10.8,是它的  $\epsilon$ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 的特征。这进一步说明,赖氨酸两性离子中的  $\epsilon$ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 基进行电离,因为赖氨酸按下面的图解进行离解:



缓冲液 pH 为 7 时,甘氨酸在这 pH 不带静电荷,谷氨酸全部为负电荷,而这‘碱性’氨基酸、赖氨酸,带净正电荷,因为在这溶液中占优势的是  $^+\text{H}_3\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_4 \text{CH}(\text{NH}_3^+) \text{COO}^-$  阳离子。

应予注意的是等离子点经常决定于 pK<sub>a</sub> 值,pK<sub>a</sub> 值规定两性离子的碱性和酸性强度。所以谷氨酸的等离子点为  $\frac{\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}}{2}$ ,而赖氨酸的等离子点是  $\frac{\text{p}K_{a_2} + \text{p}K_{a_3}}{2}$ 。但是,等离子点虽然可以按这方法计算。事实上,当所参预的 pK<sub>a</sub> 值之间差异很大时,将有相当幅度的中间 pH 值,在这幅度内分子实际上完全以两性离子型存在。

例题:

计算下面氨基酸的等离子点:

- (a) 天冬氨酸 ( $pK_{a_1} = 1.99; pK_{a_2} = 3.90; pK_{a_3} = 9.90$ ),  
 (b) 精氨酸 ( $pK_{a_1} = 1.82; pK_{a_2} = 8.99; pK_{a_3} = 12.48$ ),  
 (c) 组氨酸 ( $pK_{a_1} = 1.80; pK_{a_2} = 6.04; pK_{a_3} = 9.33$ ),  
 (d) 酪氨酸 ( $pK_{a_1} = 2.20; pK_{a_2} = 9.11; pK_{a_3} = 10.13$ )。

[注意:最好先写出化合物的化学式和它所进行的离解的顺序,应用有关其离解基团(见 171 页)的大致  $pK_a$  值的知识,按酸强度递减的次序把  $pK_a$  值放在准确的位置上。这样,两性离子和规定它的酸性和碱性强度的  $pK_a$  值就可一目了然。]

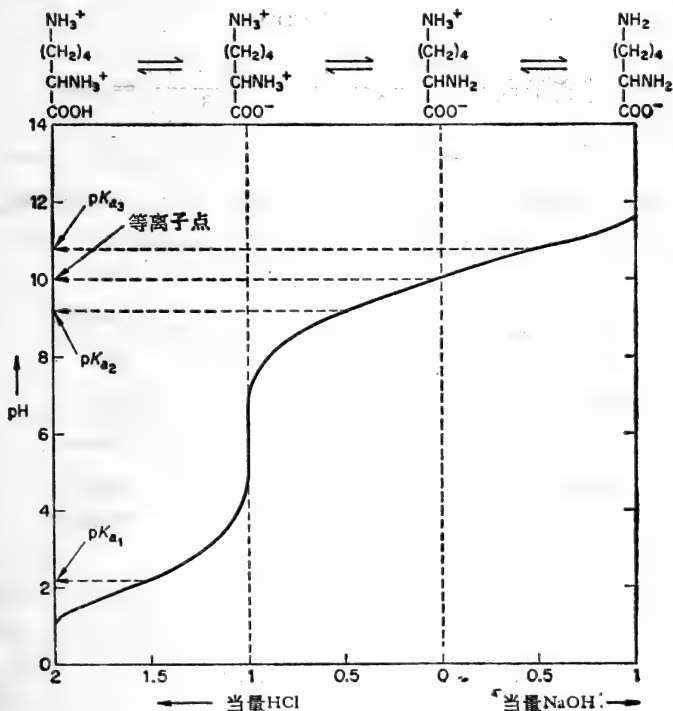
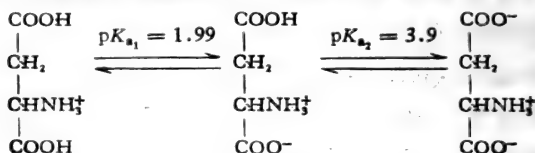


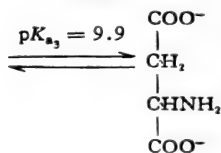
图 6.3 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 赖氨酸用盐酸和氢氧化钠于 298 K 滴定时的滴定曲线。

(a) 天冬氨酸, 化学式:  $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ 。

这二羧基单氨基酸将如下面进行分解:

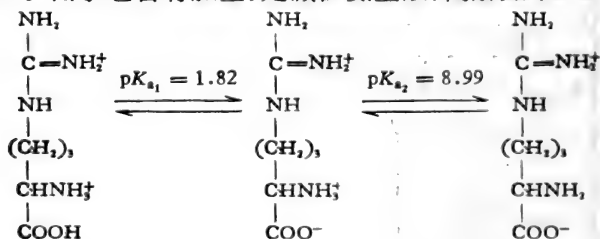


两性离子

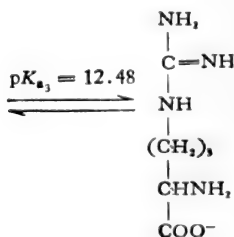


$$\therefore \text{等离子点} = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{1.99 + 3.9}{3} = 2.95$$

(b) 精氨酸, 化学式:  $\text{H}_2\text{N} \cdot \overset{\text{NH}}{\parallel} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$ 。由于它含有胍基, 是碱性氨基酸, 离解如下:

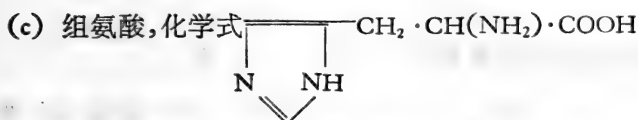


两性离子

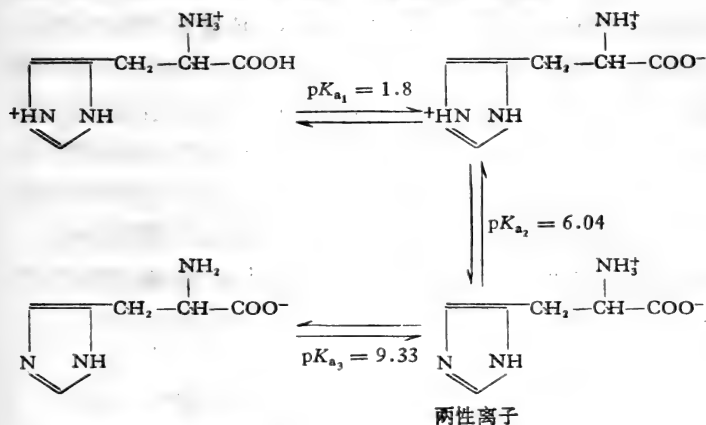




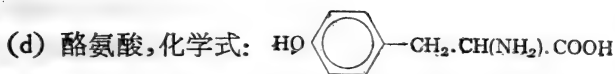
$$\therefore \text{等离子点} = \frac{pK_{a_2} + pK_{a_3}}{2} = \frac{8.99 + 12.48}{2} = 10.74$$



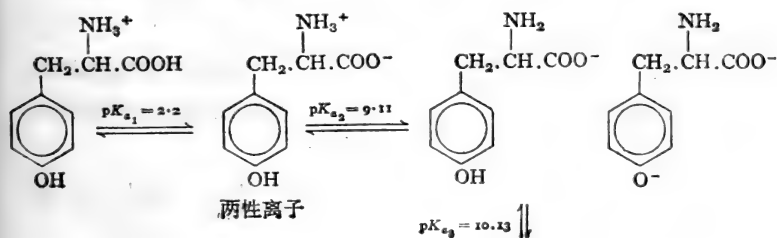
由于它含有咪唑环, 是‘碱性’氨基酸, 离解如下:



$$\therefore \text{等离子点} = \frac{pK_{a_2} + pK_{a_3}}{2} = \frac{6.04 + 9.33}{2} = 7.69$$



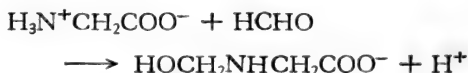
其苯酚的羧基使酪氨酸成为酸性, 离解如下:



$$\therefore \text{等离子点} \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2} = \frac{2.2 + 9.11}{2} = 5.66$$

### 确定氨基酸中可离解基团的表现 $pK_a$ 值

一般不难把氨基酸滴定曲线中所呈现的任何  $pK_a$  值与它分子中某一特殊基团的离解作用联系起来。任何一种氨基酸究竟只含少数可离解基团，它的  $pK_a$  值差别也比较大，所以这种联系很容易做到。无论如何，它也可以通过观察一种能特异地与那些可离解基团结合而改变其酸强度或碱强度的试剂引起滴定曲线形状的改变，而鉴定那一类型的可离解基团决定滴定的曲线。为了具体说明这个方法，可比较甘氨酸在 15% 甲醛溶液中和不含甲醛溶液中的滴定曲线(图 6.1)。甲醛与氨基反应后的生成物，其碱性强度减到相当的弱。



甘氨酸和 HCl 的滴定曲线(为它的羧基中和作用的特征)并不因甲醛的存在而受影响,可是,甘氨酸和 NaOH 的滴定曲线就有一定的变位,反映甲醛存在时,  $\alpha\text{-NH}_3^+$  基团的酸性更为加强。这样,  $\alpha\text{-NH}_3^+$  基团对滴定曲线的作用就容易鉴定。从谷氨酸和赖氨酸的化学式可预测, 甲醛也将引起同样的变位,谷氨酸的滴定曲线有一段的变位,赖氨酸的滴定曲线有二段变位。

用同样方法和不同原理为根据的技术(即微测热法、分光光度测定法、极谱法),已证明可以确定普通氨基酸中所有可离解基团的表现  $pK_a$  值。

(a) 未带电荷的基团, 离解时在分子上留下带电荷的碱性基团:

表观  $pK_a$  (298 K)

$\alpha$ 羧基	1.7—2.4
$\beta$ 羧基(天冬氨酸)	3.9
$\gamma$ 羧基(谷氨酸)	4.1
巯氢基(半胱氨酸)	8—9 (可能)
苯酚羟基(酪氨酸)	10.1

(b) 带正电荷基团, 离解时在分子上留下未带电荷碱性基团:

表观  $pK_a$  (298 K)

咪唑 $\equiv NH^+$ (组氨酸)	6
$\alpha-NH_3^+$	9—10.5
吡咯烷酮 $=NH_2^+$ (羟脯氨酸)	9.7
吡咯烷酮 $=NH_2^+$ (脯氨酸)	10.6
$\epsilon-NH_3^+$ (赖氨酸)	10.8
$\delta-NH_3^+$ (胍氨酸)	10.8
胍基 $=NH_2^+$ (精氨酸)	12.5

### 氨基酸的 pH-依赖性质

易因 pH 的变化而受到影响的氨基酸的性质是那些在不同程度上具有各种电解型的性质, 因为 pH 决定了那一种电解型的存在与它们之间的比例。

做为一个例子, 一种氨基酸的溶解度经常极明显地受到 pH 的影响, 这多少说明这两性离子是最难溶的类型<sup>1)</sup>。这对胱氨酸和酪氨酸更是如此, 因为这些氨基酸在它们两性离子占优势的 pH 时是最难溶的 (pH 4 到 9), 而在更

1) 注意, 由于氨基酸分子上的电荷可以与外来阳离子或阴离子静电地相结合而被中和, 溶液中离子强度也可以影响氨基酸的溶解度。

酸或更碱溶液中形成阳离子或阴离子时，它们溶解度显著增加。

其他由氨基酸的各种离子型而表现的不同程度的性质，包括旋光性，在一定波长下对紫外光的吸收，与金属螯形成化合物的能力，以及生物学活性，所有这些性质都有可能受到环境 pH 变化的影响。

氨基酸的离子状态受到 pH 的影响虽然引起其行为的复杂化，但可利用这种影响在实践中通过电泳和离子交换层析法以分离和鉴定氨基酸。

### 氨基酸的电泳

这种技术是利用电场中的离子移动。当直流电通过离子溶液中的两个电极时，负离子（阴离子）向正电极（阳极）移动，而正离子（阳离子）向负电极（阴极）移动，影响一种离子移动的因素中有这离子所携带的电荷的大小和所用的电流量。目前所用的技术是高电压纸电泳，即将混合液在一长条滤纸的中央点上一小滴或涂上一横带，然后把这滤纸用适当 pH 的缓冲液予以饱和。纸条的两端联接于电极接触地方，加上足够的电压（约 100 V/cm），使电流（约 40 毫安培）通过这缓冲的溶液。一种均匀的带电荷的化合物，在所用 pH 下，将以它特定速度向与其相反电荷的电极移动。当电流关闭时，它移动的路程与其他化合物相比，有其特有距离。这纸条（电泳谱）经干燥后，原始混合液的各种带电荷的成份在纸条上所占的位置可由分光光度法或染色技术显示出来。

纸电泳特别适用于分离像氨基酸那样相对小分子量的电离子化的化合物。这方法也可用以研究分子上净电荷如何随着溶液中 pH 而变化，这样也可以指出分子中可离解基团的数目和它们近似的  $pK_a$  值。一种化合物于已知的离子强度

下，其等电点很容易从它在什么 pH 时不从它初始的起点移动测定出来（相当经验式的），就是这个 pH，化合物在电泳上不会移动。但是，纸电泳最普通的应用是为了分析的目的进行分离混合物的一种方法。进行这种方法时，必需精细选择电泳溶液的 pH。例如为了用纸电泳分离甘氨酸，谷氨酸和赖氨酸，就必须用 pH 约在 6 的缓冲液，因为在这 pH：

- (a) 甘氨酸以两性离子型存在，不会移动；
- (b) 谷氨酸带有负电荷，将向正电极（阳极）移动；
- (c) 赖氨酸带有正电荷，将向负电极（阴极）移动。

这样就能够把这些带不同电荷的化合物很清晰地分开。可是也可以用这种技术对带有相似电荷的化合物进行分辨，因为离子在恒定电场中的移动速度不但决定于它的净电荷而且也决定于它的大小。在水溶液中一般是指水化离子的大小。正是如此，氨基酸混合物经常于 pH 1.8 到 2 用纸电泳把它们组份进行离析。在这 pH 内，所有氨基酸带有净正电荷，并向负电极移动。在这样低 pH 时，任何氨基酸的移动速度决定于它的水化阳离子的大小和它带电荷的程度（虽然全部氨基酸都在 1.7 到 2.4 范围内，但  $pK_a$  值不同）。

### 氨基酸的离子交换色层

这种方法应用离子交换材料。这材料为水不溶性的多聚基质，其表面带有一种酸性或碱性基团的类型。这些基团的离解作用受到 pH 的控制，因而这些基团的离解作用决定离子交换材料上的固定电荷的数目，这数目可吸住由溶液所提供的当量数目的带相反电荷的移动离子。

离子交换材料可按它们移动离子的电荷而分类：

- (a) 阳离子交换剂。

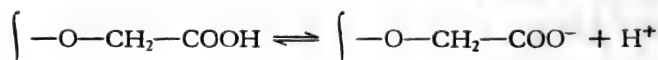
这些交换剂电离呈显固定的负电荷，这电荷与移动阳离子“结合”。它们也称为“酸性”离子交换材料，因为它们固定的负电荷是由酸性基团的质子迁移作用而产生的；它们实际上按这些酸性基团而分类。

① 强酸性阳离子交换剂。例如聚苯乙烯型的树脂晶格，带有磺酸基团 (Dowex 50):



这些强酸性基团除在极低 pH 外都会电离。

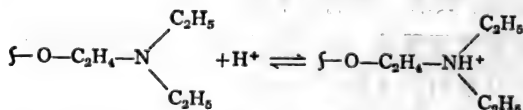
② “中间”和弱酸性阳离子交换剂。例如带有羧酸基团的多丙烯酸树脂晶格或带有羧甲基团 (CM-纤维素) 的多糖晶格:



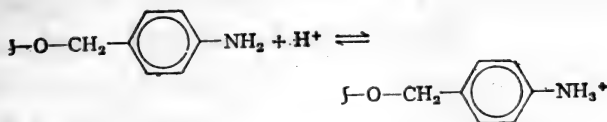
(b) 阴离子交换剂。

这些交换剂携带固定的能与阴离子结合的正电荷，也称为“碱性”离子交换材料，因为它们的固定的正电荷一般是由于  $\text{H}^+$  离子与固定的碱性基团结合的产物。

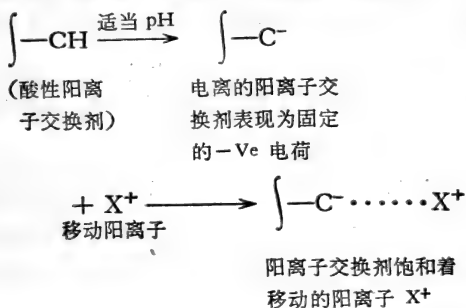
① 强碱性离子交换剂。例如多苯乙烯型的树脂晶格，携带着季铵基团 (Dowex 1)，这材料除在极碱 pH 外都会电离。一种“中间”强碱材料是多糖晶格带有二乙基氨基基团 (DEAE-纤维素):



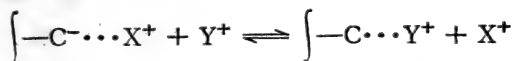
② 弱碱性阴离子交换剂。例如，多糖晶格带有 P-氨基苯基团:



这些材料的用途可以阳离子交换剂说明。这交换剂在某 pH 下完全电离, 并为—移动阳离子  $X^+$  所饱和, 即:



当离子交换材料和它所结合的阳离子加到含有另一种不同的阳离子  $Y^+$  的溶液中时, 发生了阳离子交换。这离子交换材料在这溶液的 pH 下完全电离, 当达到平衡时, 一些  $X^+$  将被  $Y^+$  所置换:



这平衡混合物的组成由几个因素所决定, 其中有温度,  $\int\text{-C}^- \cdots X^+$  与  $Y^+$  的原始浓度, 和  $X^+$  与  $Y^+$  对离子交换材料的相对结合力。因为离子之间的交换只走向平衡, 但交换不完全。所以对离子交换材料进行柱层析比分批处理 (batch treatment) 效果更好。若使不采用上面所说的分批处理, 可将  $Y^+$  溶液徐慢地从装有  $\int\text{-C}^- \cdots X^+$  的柱中渗透, 这样,  $Y^+$  将逐渐被吸附以保证紧接下面新鲜的  $\int\text{-C}^- \cdots X^+$  层去

吸附浓度已递减的  $Y^+$ ，一直到所有的  $Y^+$  从溶液中置换出来。通过离子交换材料和它的原始移动离子的选择以及对 pH，离子强度，温度和流速的操作条件的适当控制，可以将  $Y^+$  吸附在柱内材料成为一个相对窄的吸收带，若用低离子强度的缓冲剂或用与所加入的  $Y^+$  溶液相同的 pH 的缓冲剂冲洗， $Y^+$  仍能存留在柱上。为了回收  $Y^+$ ，可用适宜的缓冲溶液流过层析柱使其被置换而洗脱下来，这个洗脱缓冲剂当与先前所加入的缓冲剂有以下不同：

(a) 低 pH 相当低足以使其由于与  $H^+$  结合而引起其固定的负电荷的损失。

(b) 与先前加入的缓冲剂 pH 相同，但提高离子强度。

(c) 与所加入的缓冲剂 pH 与离子强度相同但含有一种阳离子，离子交换材料对该阳离子的结合力比对  $Y^+$  的结合力大。

当移动离子所携带的净电荷也是由 pH 决定的话，正如氨基酸那样，那末，操作时的 pH 就更有必要严格选择。事实上，氨基酸柱色层析最经常使用的离子交换材料是强的酸性阳离子交换树脂，它固定的电荷是磺酸基团(即 Dowex 50)。这种材料除在极酸性 pH 外都会完全电离，而一般所用的是它的  $Na^+$  型(即用  $Na^+$  移动阳离子所饱和)。由于所有氨基酸所带的电荷在缓冲溶液 pH 2 到 pH 3 中都是正的，当这种溶液装入 Dowex 50 ( $Na^+$ ) 柱时，所有混合的氨基酸阳离子将与  $Na^+$  交换而被吸附在树脂上，这混合氨基酸可用逐渐提高的 pH 缓冲溶液逐一洗脱下来。由于 pH 的提高，每一个氨基酸将相继失掉它净正电荷，其失掉速度由它们的特殊的酸性基团的强度所决定。当在它失掉它的净正电荷的时候，这氨基酸吸附在带负电荷树脂上也就不那么牢固，而从柱往下冲洗(最终从柱洗脱出来)。用这种方法，最先由这强度酸性树脂洗



脱出的氨基酸中将是最酸性的氨基酸，即天冬氨酸和谷氨酸（pH 可能在 3.5 到 4，决定于离子强度等）。碱性氨基酸在溶液 pH 很高时将带净正电荷，所以赖氨酸和精氨酸或许将在 pH 10 到 11 时最后洗脱出来。

虽然对一种离子交换材料和它的移动离子在不同 pH 和离子强度下的行为可以进行一般性预测，但将蛋白质水解液的所有组份在单一离子交换材料柱上完全分离，在很大程度上依赖于经验式的观察，即是否在洗脱某一阶段最好提高 pH，或增加离子强度，或者两者均当提高，或者两者都不必提高，而只要提高温度。但是，要熟练地应用离子交换方法，最主要的是要对有关的固定和移动电荷对 pH 依赖的理解。

例题：

提出如何用离子交换色层将下面各对的氨基酸组份分离：

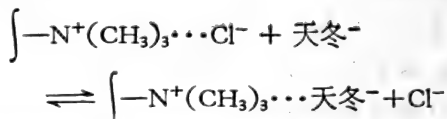
- (a) 天冬氨酸和甘氨酸，
- (b) 天冬氨酸和谷氨酸，
- (c) 赖氨酸和精氨酸。

(a) 天冬氨酸和甘氨酸

为了分离这两种氨基酸，可根据这个事实，即在缓冲剂 pH 6 时，甘氨酸不带净电荷 ( $^+N_3H-CH_2COO^-$ ) 而天冬氨酸带负电荷 ( $^-OOC\cdot CH_2CH(NH_3^+)COO^-$ )。可用一种在 pH 6 完全电离(固定的正电荷)的阴离子交换材料，如氯离子型的强碱性阴离子交换树脂 Dowex 1。

Dowex 1 ( $Cl^-$ ) 柱先用一种适当的低离子强度和 pH 6 的缓冲剂冲洗达到平衡，然后将溶于这缓冲液中的以上两种氨基酸溶液注入这柱中。天冬氨酸阴离子通过阴离子交换吸附

在 Dowex 1 上,即:



甘氨酸没有净电荷,不会被吸附,将出现在流出液中,并出现在用以冲洗柱的原先缓冲液中。被吸附的天冬氨酸可用离子强度较强的缓冲液洗脱,也可用更低 pH(当它的  $\beta$ -羧基的电离由于与  $\text{H}^+$  结合所抑制)洗脱。

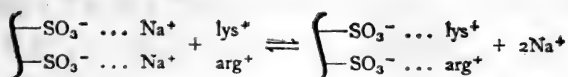
### (b) 天冬氨酸和谷氨酸

这两种氨基酸于 pH 6 都带负电荷,如 (a) 所说两者在这 pH 时将吸附于 Dowex 1 阴离子交换树脂。但谷氨酸的  $\gamma$ -羧基 ( $\text{pK}_a$  4.1) 比天冬氨酸  $\beta$ -羧基 ( $\text{pK}_a$  3.9) 的酸性稍为小些,如缓冲洗脱液的 pH 边冲洗边逐渐下降,谷氨酸将比天冬氨酸先失去它净电荷。再加上水化谷氨酸分子也比较大,这就意味着若用足够长的离子交换树脂柱,结合着减慢洗脱缓冲液的流速和细微梯度的 pH 下降,谷氨酸即可完全先于天冬氨酸从柱中洗脱下来。

### (c) 赖氨酸和精氨酸

为了分离这两种氨基酸,可根据这事实,即赖氨酸的  $\epsilon\text{-NH}_3^+$  ( $\text{pK}_a$  10.8) 的酸性比精氨酸的胍  $=\text{NH}_2^+$  基 ( $\text{pK}_a$  12.5) 的酸性强,所以赖氨酸的等离子点 (pH 10) 比精氨酸的 (pH 10.74) 低,在 pH 7 的缓冲液中,这两种氨基酸都带有正电荷,并将被完全电离 (-ve 固定电荷) 的阳离子交换剂所吸附,适合的交换剂将是  $\text{Na}^+$  型的强酸性阳离子交换树脂 Dowex 50。

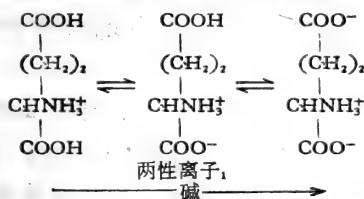
这样, Dowex 50 ( $\text{Na}^+$ ) 柱先用离子强度低的 pH 7 的缓冲液冲洗达到平衡后,把溶于同样缓冲液中的氨基酸混合液注入柱中,这两种氨基酸都被阳离子交换树脂所吸附:



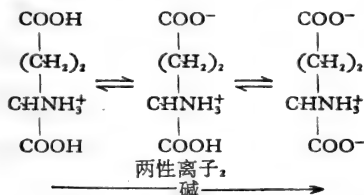
交换柱经原生缓冲液洗涤后,所用的洗脱缓冲液的 pH 和离子强度逐渐增加时,这两种氨基酸将分别洗脱下来。pH 逐渐增加时,赖氨酸将先于精氨酸损失它的净正电荷,加上严谨操作并用相当长的柱,即可保证赖氨酸在精氨酸出现在洗脱液之前完全洗脱出来。

### 离解的杂化作用

当考察谷氨酸滴定曲线时,将  $\alpha$ -和  $\gamma$ -羧基离解的表观  $pK_a$  值分别定为 2.1 和 4.1,结论是:随着 pH 的增大,谷氨酸阳离子按下面步骤离解, $\alpha$ -羧基先于  $\gamma$ -羧基电离:



但可设想,在这阳离子的一小部分, $\gamma$ -羧基比  $\alpha$ -羧基先电离形成另一种两性离子如下:



两性离子 1 和 2 的酸性与碱性强度不同,相反顺序的离解作用的  $pK_a$  值也不同于正常顺序中的相同基团离解作用的  $pK_a$  值。幸好,谷氨酸  $\alpha$ -羧基比  $\gamma$ -羧基的酸性强得那么多,相反

的离解将很罕见，而所形成的两性离子 2 的浓度小得可予以忽略不算。这种现象在含有两种基团而其  $pK_a$  值又相近似的化合物上甚为突出。几个基团同时以交替的顺序离解的现象叫做“离解的杂化作用”。在这种情况下，就不能从滴定曲线得到一种突出的离解顺序的明确描述，从这种曲线所得到的表观  $pK_a$  值就成为“杂化值”，它包含有各种离解过程，不能说明某种特殊基团的离解。

### 蛋白质的 pH-依赖电离作用

构成蛋白质分子的高分子量的多离解多肽链是通过肽键把许多氨基酸按一定独特顺序连结起来的。因为这些键是由一种氨基酸的  $\alpha$ -氨基和它邻近的另一种氨基酸的  $\alpha$ -羧基缩合而成，在整个多肽中这两个基团的绝大部分不再电离(图 6.4)。

在多肽链中只有其末端的一端的自由  $\alpha$ -氨基和另一端的  $\alpha$ -羧基仍保留着电离  $\alpha-NH_3^+$  和  $\alpha-COO^-$  基团的潜在来源，而这两个基团是氨基酸的特征，多肽所具有的可离解的基团实际上大多数是那些凸出侧链所携带的基团。

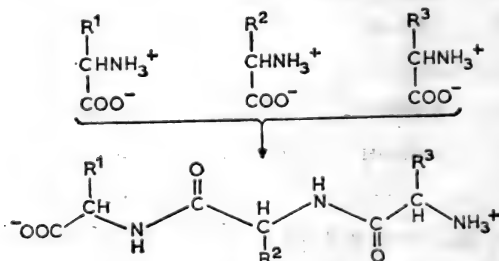


图 6.4  $\alpha-NH_3^+$  和  $\alpha-COO^-$  基团怎样在多肽形成中“损失”掉。

最终的立体的蛋白质分子是由它的多肽链的特定的叠折和聚合而成的,它可以很大,分子量可达到万至几百万。虽然其它类型的键参与来维持这最终结构的稳定性,但其中起最重要的作用的是相反电荷的电离基团之间的静电键。由于溶液中的 pH, 决定这些键的数量, pH 就有了能影响蛋白质的稳定性。而且,可以想象,在立体的蛋白质分子中,多肽链可以这样叠折,使具有极性侧链的氨基酸在分子一个部份显得突出,而那些非极性侧链的氨基酸聚集在另一部份。肌红蛋白就是这样,其分子中的可电离的或其他极性侧链的氨基酸(即谷氨酸、赖氨酸、丝氨酸)实际上全排除于分子中心之外。这说明由于具有非电解性非极性侧链氨基酸向分子中央聚集在分子中,形成了疏水微环境(如缬氨酸、色氨酸)。另一方面,这分子的表面则是亲水性的,因在那里存在着电解性极性的侧链。往后随着对蛋白质分子的立体结构和结构与特殊性质及功能的关系的理解愈多,就会更加强调极性和非极性侧链的集中形成亲水和疏水的区域的重要性。这也许确实是一个因素,决定多肽链的组份该怎样叠折才能成为稳定的具有生物功能的立体结构。

蛋白质的多离解特征可从它的滴定曲线得到反映。图 6.5 曲线说明蛋白质具有很大的 pH 缓冲能力,特别在 pH 3 到 5 和 9 到 12 这个范围。由于这样多的可离解基团造成这曲线的形状(图 6.5 中  $\beta$ -乳球蛋白的一分子含有约 110 可离解基团),就很难从曲线的任何片段挑出代表一种类型基团的离解作用的特征。另外,蛋白质分子中任何单独的基团的实际 pK<sub>a</sub> 值,很可能在某一程度上受到立体结构中与其相邻的可离解基团的影响或受到所存在的杂化作用的影响。由于以上事实使情况更加复杂,基于以上原因,就需要特殊办法来鉴别形成一种蛋白质滴定曲线的不同类型的可离解基团。例如

当一族基团的离解特异性地被抑制时(如羧基在醇中),或当其他基团的酸强度选择性地加强时(如 $-NH_3^+$ 基与甲醛的反应),人们就能观察滴定曲线形状的变化。这样,就有可能指出在中性 pH 周围,蛋白质所携带的在量上最重要的电荷来源,是下列这些基团,它们在所示的 pH 范围内电离:

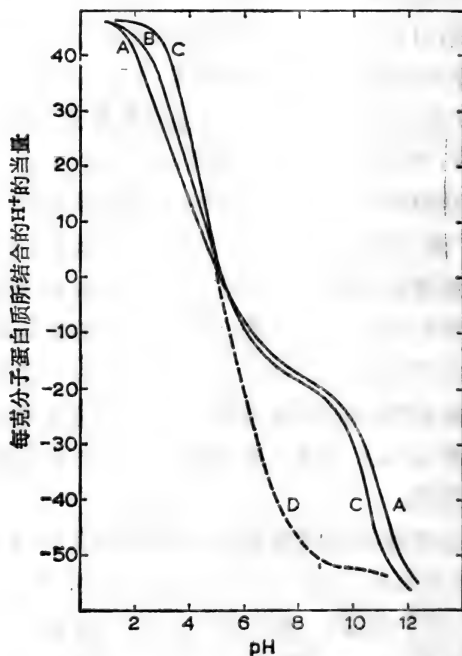


图 6.5  $\beta$ -乳球蛋白的离解作用曲线。曲线 A:  $0.019 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钾, 0.5% 蛋白质; 曲线 B:  $0.135 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钾, 0.5% 蛋白质; 曲线 C:  $0.67 \text{ mol dm}^{-3}$  氯化钾, 0.5% 蛋白质; 曲线 D:  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  甲醛, 2% 蛋白质 (自 R. Keit Cannan, *Chemical Reviews* 30 401, 1942)

(a) 酸性基团, 在蛋白质分子中它们离解形成负电荷部位:

天冬氨酸的  $\beta$ -羧基 }  
 谷氨酸的  $\gamma$ -羧基 } pH 4—4.8

(b) 碱性基团，在蛋白质分子中他们离解形成正电荷部位：

组氨酸的咪唑            pH 6.4—7.4

赖氨酸的  $\epsilon$ -氨基        pH 9.5—10.5

精氨酸的胍基            pH > 12

肽链末端的  $\alpha$ -羧基 (pH 3.3—3.8) 和  $\alpha$  氨基 (pH 7.5—8) 在量上仅居次要地位，谷酰胺和天冬酰胺的酰胺基，其碱性极弱，在正常 pH 不会电离，而半胱氨酸的弱酸性的巯基和酪氨酸的羟基(两者在 pH 9—10) 仅在相当碱性溶液中电离。

### 蛋白质的等离子点和等电点

蛋白质的等离子点是指一个 pH 值，在这 pH 值时蛋白质分子中所带的由它酸性基团离解所形成的负电荷等于由它碱性基团与质子结合形成的正电荷。换言之，在这 pH 时，蛋白质分子不携带净电荷，因为它的“固定”的正电荷与它本身的“固定”负电荷自行中和作用。

蛋白质的等电点也是指一个 pH，在这 pH 时蛋白质不带电荷，因为在这 pH 时蛋白质在电泳上不移动。那末，为什么同一个蛋白质的等离子点与其等电点一般不等同？其答案是根据以下事实：测定蛋白质的电泳移动性时，它是溶解于含有小分子量阳离子与阴离子的缓冲液中。这多电离的蛋白质大分子倾向与这些缓冲离子结合，正如离子-交换材料那样，而于等电点时分子上电荷的平衡(抵销)可能部份是由于在这 pH 时被结合的“移动”阴离子比阳离子多(或反之亦然)；这可以掩盖分子上固定电荷的实际不平衡，因而一种蛋白质的等电点是不恒定的，而似乎依赖于测定电泳移动性时

所用缓冲液中的离子的性质和浓度。推言之，这说明试验上要测定一种蛋白质的等电点仅能测量在无盐水的蛋白质溶液的 pH，这在实践上就需要蛋白质溶液在“脱离子”水中进行彻底的渗析，但即使在这种等电点，由于广泛的杂化作用，蛋白质溶液总是不均匀的。就相对地小分子胰岛素而言（51 个氨基酸组份，带有可电解性的侧链不及四分之一），曾计算过，在等电点时可能有 8000 无净电荷的结构同时存在。

### 蛋白质等电点的实用重要性

由于一般在缓冲液中处理蛋白质，所以通常注意它的等电点 (pI)。许多蛋白质在比较低离子强度溶液中等电点值已被测定，这测定值相当准确。大部分蛋白质 pI 值一般比 7 小，但其范围很广，从胃蛋白酶的 1.1 到鱼精蛋白 12。蛋白质 pI 值表示蛋白质净酸性或碱性的性质，这也可从它在 pH 7 所携带的净电荷反映出来。在 pH 7，正电荷是由精氨酸和赖氨酸的侧链所提供，此外组氨酸残基也提供约其本身一半的正电荷（因为蛋白质中组氨酸的咪唑的表观  $pK_a$  接近于 7）。同样，在 pH 7，负电荷是由天冬氨酸和谷氨酸羧基基团侧链所提供，至于链末端的  $\alpha$ -氨基和  $\alpha$ -羧基虽然也完全电离，但它们的电荷互相抵销。这样，一种“酸性”而 pI 低的蛋白质，在 pH 7 时，其电荷是负的；而一种“碱性”而 pI 高的蛋白质，在中性 pH 时，其电荷是正的。事实上，已知道蛋白质分子的氨基酸组份，即可比较有理性的猜测它的等电点值（虽然易用试验予以测定）。牛胸腺组蛋白在它分子中含有 11 个赖氨酸，15 个精氨酸和 2 个组氨酸残基，而只有 1 个天冬氨酸和 1 个谷氨酸残基。根据以上推理，在 pH 7，组蛋白带正电荷，其每一分子有 27 个正电荷和 2 个负电荷，这些电荷都是由电离侧链形成的，从此可预猜组蛋白是一“碱性”蛋白质，具有接

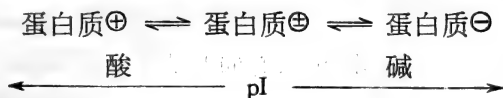


近于精氨酸  $pK_{a_3}$  的高  $pI$ , 即 10—12。

细胞核的碱性蛋白质与它的核酸 (DNA) 相互作用形成核蛋白络合物这一事实是众所周知的, 而这事实可能说明它在遮蔽高等生物 DNA 中某些部分因而控制它们遗传表现的重要性。但是关于  $pI$  值相差很大的蛋白质之间互相作用, 还未被广泛确认。例如胰岛素 ( $pI$  约为 5) 能与鱼精蛋白结合成鱼精蛋白胰岛素, 它在  $pH$  7 时所带的净电荷比其中任何一个所带的电荷少得多。鱼精蛋白的高  $pI$  在中性  $pH$  确是高分子量的酸性物质如核酸和具有低  $pH$  值的蛋白质的很有用的沉淀剂。

一般说来, 蛋白质等电点也是那个  $pH$ , 在这  $pH$  时蛋白质最难溶于水且极易沉淀下来, 这可能是由于相邻分子的相反电荷基团之间相互吸引的结果, 因为在等电点时, 相反电荷数目最多。除  $pH$  外, 还有影响蛋白质溶解度的其它因素如电离基团的亲水性能, 溶液的离子强度。纵是如此, 仍有可能经常把蛋白质沉淀并加以纯化。其方法是适当调节溶液的离子强度于一个  $pH$ , 这  $pH$  离等电点比较远, 然后逐渐改变这  $pH$ , 使其与  $pI$  相同, 这样, 使所要的蛋白质沉淀, 而具有不同  $pI$  的其他蛋白质不能沉淀。

蛋白质的离子行为可总结如下, 若使蛋白质溶解在比其等电点高的  $pH$  溶液中, 它将携带净负电荷, 在比  $pI$  值低的  $pH$  溶液中, 将携带净正电荷, 即:



蛋白质所携带的电荷可由改变溶液  $pH$  而引起变化的这种性能可被利用并通过电泳和离子交换色层法以纯化和鉴定蛋白质。

## 蛋白质的电泳

蛋白质电泳的有关原理和小分子的电泳分离一样。在小心调节电泳溶液的 pH、离子强度和温度情况下,已证明有可能将具有等电点相近和分子大小差别不大的蛋白质分离开。电泳可在固定介质进行,在这介质上缓冲溶液可用聚合物基质为支柱,如淀粉和聚丙烯酰胺凝胶,或醋酸纤维条。用这些介质,一般于电泳完成后即对所分开的带进行鉴别,其方法或为显色,或将此介质截成几段,用缓冲液冲洗每一段并测定每洗脱液中蛋白质含量或它特殊的生物学活性。但是也可能在没有支柱的缓冲溶液中利用蛋白质“带”的分界的折射性和它们紫外光吸收的本领,观察电泳过程中蛋白质“带”的移动。这种形式的电泳,一般在垂直器皿中操作,除电流的大小和分子上的净电荷影响移动的速度外,水化分子的大小和形状和溶液中的粘度等其他因素也会影响其移动速度。Tiselius(1937)用这“移动分界”方法说明如能假设一些理想的分子形状,即有可能从所观察的电泳移动演导蛋白质分子量值。但是在计算中存在着许多难以估计的因素,这种测定蛋白质分子量的方法已被其他更可靠的方法所取代(如从在超速离心时它们的下降速度)。

## 蛋白质的等电聚焦

在常规电泳中,蛋白质分子在它们通过恒定 pH 的溶液进程中保持着它们原来的电荷,而所谓等电聚焦技术,它们当沿着稳定 pH 梯度移动时,它们逐渐失去它们的电荷,最终在一 pH 区域它们已不带有电荷时即停止不动(和被集中)(即当 pH 等于它们的等电点)。实际上,这稳定的 pH 梯度是从适当低分子量两性电解质叫做两性电解质载体的水溶液电

解而产生和维持着，在电泳仪中 pH 从阳极向阴极逐渐增高。假设一种蛋白质加到比它 pI 低的 pH 中，它的分子将带净正电荷，在它向阴极移动时，它将经过 pH 逐渐增加的区域。结果分子上的正电荷将逐渐减少，直到最后(当 pH = pI)分子的净电荷等于零并停止移动。用这种方法，蛋白质混合物的组份可以达到分离的目的，因为每个蛋白质将在它本身等电点的那个 pH 累积起来。为了抵销由于反流把已分离的组份重新混淆起来，可以同时应用一合适的“密度梯度”(即甘油或聚糖苷)有助于固定已集中的蛋白质带的。这样，等电聚焦在分析和制备上是很有用的技术，这技术另外一种优点是准确地测出每种分离出来的蛋白质的 pI 值。

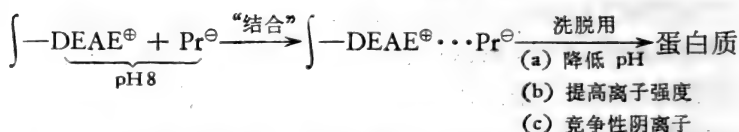
### 蛋白质离子交换色层析

做为蛋白质色层最好的离子交换物质已证明为弱阳离子和“中间强度”阴离子交换物，它们的固定电荷是附着于纤维素或葡聚糖的多糖晶格上。带有一定电荷的蛋白质相对地与这些物质结合得不很紧，只要用略为不同的 pH 缓冲液或增加离子强度即很容易把它洗脱下来，同时，这方法再无其他新的原理，但为了维持蛋白质的原来结构和生物活性不变，色层析一般在低温(0°—4°C)操作，并不用强酸或强碱缓冲液。这个技术可以阴离子交换剂 DEAE-纤维素(乙胺乙基纤维素)和弱阳离子交换剂 CM-纤维素(羧甲基纤维素)的应用来说明。

#### (a) DEAE-纤维素——一种中间强度阴离子交换剂

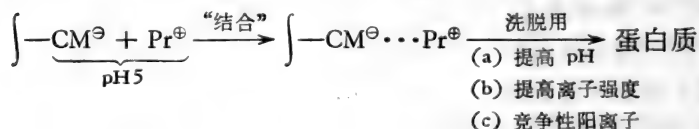
这种交换剂最适合于 pI 值小于 7 的蛋白质的色层析。DEAE-纤维素先用较低离子强度和 pH 约为 8 的缓冲剂饱和，而蛋白质也溶于同样的缓冲剂中，后加到色层柱。在这 pH，DEAE-纤维素大部分溶解且带有固定的正电荷，而蛋白

质是在其  $p_i$  的碱性那一边,带有净负电荷,将被阴离子交换所结合。 $pH$  下降时,蛋白质上净负电荷也要减少,它可用递减  $pH$  缓冲剂进行洗脱。洗脱的另一种方法,所用洗脱液其  $pH$  与原来一样,但提高其缓冲剂的离子强度,或者缓冲剂中含有一种竞争性的二阶或三阶的阴离子,即:



### (b) CM-纤维素——弱阳离子交换剂

这种交换剂一般最适合于  $p_i$  值大于 7 的蛋白质,CM-纤维素先用比较低离子强度和  $pH$  约为 5 的缓冲液饱和,蛋白质也溶于同样的缓冲液并加到色层柱。在这  $pH$ ,CM-纤维素带有固定的负电荷,而蛋白质是在它的  $p_i$  的酸性那一边,带有净正电荷,为阳离子交换所结合。提高  $pH$  将减少蛋白质的净正电荷,可用高  $pH$  缓冲剂洗脱。洗脱的另外方法有:洗脱液的  $pH$  与原来缓冲剂一样但逐渐提高其离子强度,或者于缓冲液中加竞争性的二阶或三阶阳离子,即:



蛋白质的  $p_i$  近于 7 时,在中等酸性和碱性  $pH$  时是稳定的,这种蛋白质可用阴离子或阳离子交换剂进行色层析。更经常的是,离子交换剂的选择决定于蛋白质在以下情况下的不稳定性,(a) 在不太强的酸溶液中,可用 DEAE-纤维素,或 (b) 在不太强的碱溶液中,可用 CM-纤维素。

## 离子在一种蛋白质通不过的半渗透膜两边分布的 pH-依赖性

任何蛋白质在非等电点的 pH 时都带有净电荷，为了维持电的中性，这种蛋白质离子溶液也将含有相反电荷的离子的当量浓度。这样，在比蛋白质 pI 高的 pH 时，它的负电荷将被当量的  $\text{Na}^+$  离子所中和，而它的溶液将表现为类似于蛋白质盐如蛋白质钠的溶液。假使蛋白质钠(浓度  $c_1$ )溶液与氯化钠(浓度  $c_2$ ) 溶液由一半渗透膜所隔开，这半渗透膜只让小离子  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  自由通过，但完全阻止大蛋白质离子  $\text{Pr}^-$  通过，在这种情况下将发生下面一种现象。

初始		平衡时	
$\text{Pr}^-$ $\text{Na}^+[\text{C}_1]$	$\text{Na}^+[\text{C}_2]$ $\text{Cl}^-[\text{C}_2]$	$\text{Pr}^-$ $\text{Na}^+[\text{C}_1+x]$ $\text{Cl}^-[\bar{x}]$	$\text{Na}^+[\text{C}_2-x]$ $\text{Cl}^-[\text{C}_2-x]$
A	B	A	B

限制蛋白质阴离子在隔间 A，并把两个隔间中电荷维持在中性，就能确保在平衡时，隔间 A 所含有的可渗透的阴离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 的浓度小于留在隔间 B 的  $\text{Cl}^-$  的浓度。这种所做成的在平衡时两个隔间“可移动”离子浓度之中的不均衡称为吉布斯-道南效应。若假设这两个隔间的体积相等，即可计算其不均衡的程度，按上面的例子，在平衡时：

$$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{B}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{A}}} = 1 + \frac{c_1}{c_2}$$

这样，蛋白质阴离子浓度愈大，两个隔间的氯离子（和  $\text{NaCl}$ ）浓度之间的差异在平衡时也会愈大。

在这种情况下，pH 可以在两方面起作用：

(1) 当时的 pH, 既决定蛋白质净电荷, 也决定它的有效当量浓度。这有效当量浓度可从为了使蛋白质电中性所需要的相反电荷的单价离子浓度进行估计。

在蛋白质等电点时, 吉布斯-道南效应将是最小(参考蛋白质水溶液的渗透压的测定, 见 83 页)。

(2) 当移动阳离子是  $H^+$  离子的情况下, 那吉布斯-道南效应将造成在平衡时两隔间之中建立 pH 的差异。

极难评价吉布斯-道南效应在任何生物系统中的重要性, 因为活细胞还有其它方式通过消耗能量以维持它本身与环境之间真实的离子的分布。向正常浓度梯度进行活跃的离子运转和保留, 极易掩盖当这些现象不存在时所能达成的分布。细胞内含物与它的环境之间的不匀等离子分布的一个例子, 是红血球(红血细胞)中的氯离子浓度比其周围的血浆的氯离子浓度低, 这个例子可以说是由于吉布斯-道南效应所引起的。红血球膜可以让氯离子自由通过, 但是细胞内氯离子的浓度只是细胞外血浆的氯离子浓度的 70%。其原因似乎是由于在红血球内含有较高的蛋白质阴离子浓度, 这蛋白质主要是血红蛋白, 它占有干重量的三分之一。大肠杆菌最少在其生长固定期时, 其细胞内  $Cl^-$  离子浓度与细胞外氯离子浓度成直线关系。这一事实说明氯离子在这菌体与其培养基之间的不均匀分布可能同样地由于吉布斯-道南效应的作用所引起的。

### **pH 和蛋白质的生物活性**

由于静电键在维持每一种蛋白质分子的“天然”(原有)三级结构上起一定作用, 所以 pH 的改变会引起分子中正和负电荷比例的变化并不奇怪, 因而也将导致多肽链组份的松解和变位。由于 pH 的一点变化所导致的细小的结构的改变可能

不会明显地影响蛋白质的物理性质，如再调整使其恢复到适宜 pH 时，蛋白质正常结构也会重建起来。pH 变化很大时，就可能引起结构更深的不可逆的改变，若使 pH 降到相当低，其负电荷的  $\text{COO}^-$  基将被中和，剩下正电荷  $-\text{NH}_3^+$  基自由地进行静电排斥，这样就加强了分子的变形和松解。假使 pH 升得相当高，由于  $-\text{NH}_3^+$  基的中和不起作用， $\text{COO}^-$  基就可能起破坏作用。所以 pH 的强烈变化可引起蛋白质分子结构的变化，使其经历不可逆的沉淀和凝聚（即变性作用）。但是 pH 改变对各种蛋白质的影响不可能单纯是由于它们分子内部静电（离子）键的数目和分布的改变，因为最少有三种键的类型对维持各种蛋白质的二级和三级结构起重要作用，这三种类型的键为疏水（无极性）键、肽基团之间的氢键和侧链基团之间的氢键。由于 pH 也影响氢键联结的程度，某种由 pH 引起的蛋白质变性可认为是由于这些稳定结构的氢键之间联结变松而引起的。

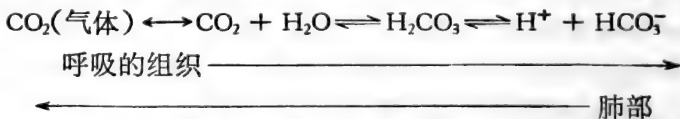
有一些很特殊的蛋白质，在很高或很低 pH 时维持它们的结构，它们也经常在这种 pH 下表现它们最适宜的生物活性，例如，胃蛋白酶的酶活性的最适 pH 为 1 到 2。生物活性一般是蛋白质分子中一种特殊构型的一个属性，所以 pH 变化对蛋白质物理特征起了强烈影响时，最少也会对它们的生物活性起了等量的深刻影响。蛋白质的生物活性经常对 pH 变化的敏感性，甚至比由 pH 变化而引起分子变形所表现的物理性质的变化更大。许多事实连同以上 pH 变化的影响，确实说明蛋白质生物活性是要与它分子中某一部位有关，这部位叫做生物活性中心。若 pH 的细小变化即能影响这个活性中心的单一可离解基团的电离作用，那末，就不必使蛋白质总的结构发生显著变化即能引起生物活性很大变化。所以观察 pH 变化对蛋白质生物活性的影响，可证明该蛋白质具有

活性中心，甚至可以提出这活性中心含有什么可离解基团。

### 蛋白质做为 pH 缓冲剂

所有蛋白质，不管它具有什么样的特殊功能，都必须对细胞内含物的一般缓冲容量起作用，因为它们的弱酸和弱碱基团的含量很高。血红蛋白是有特殊功能的蛋白质的突出例子。它在独特方式下表现其有效的 pH 缓冲作用。

在距离肺部较远的身体组织中存在着  $O_2$ -消耗和  $CO_2$ -释放的呼吸作用，要求氧在动脉血液中运输到组织去，而从组织产生的  $CO_2$  必需在静脉血液中运到肺部。人体中，动脉  $O_2$  运输是在肺部由血红蛋白与  $O_2$  结合成氧血红蛋白而完成的。当其达到呼吸组织时，氧血红蛋白放出  $O_2$  而变成血红蛋白，乍看起来，关于  $CO_2$  的运输的问题好像不是那末难以克服的，因为  $CO_2$  比  $O_2$  更易溶于水溶液中，而红血球含有一种酶（碳酸酐酶），这酶催化  $CO_2$  和水迅速反应成碳酸。在血液的 pH (pH 约为 7.4) 时，碳酸 ( $pK_{a_1}$  6.1) 96% 将离解为  $H^+$  和碳酸氢酸离子，即：



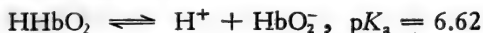
静脉血液中所携带的相当量的  $CO_2$  将使 pH 下降。从计算说明人的肺部每日将排出的  $CO_2$  相当于  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  的一元酸 20 至 40  $\text{cm}^3$ 。这事实即可令人认识到这问题的重要性。根据观察，携带  $CO_2$  的静脉血液的 pH 只比缺  $CO_2$  动脉血液的 pH 少一点点，这就使人认为在血液中存在有碱的浓度（由血液缓冲液提供），其量足以与所形成的所有  $H^+$  离子结合，其量相当于  $HCO_3^-$  离子的浓度。

虽然在 pH 7.4 时  $CO_2$  运输所需要的缓冲碱，一部分是

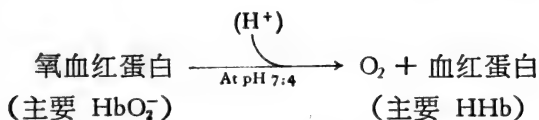


由血浆磷酸盐与血浆蛋白质提供(如  $\text{HPO}_4^{2-}$  和  $\text{Pr}^-$ ),但四分之三多是由血红蛋白提供。

人们已知道到达呼吸组织的那部分血红蛋白是充氧的血红蛋白 ( $\text{HHbO}_2$ ),而它在组织那里放出  $\text{O}_2$  后,本身又恢复成血红蛋白 ( $\text{HHb}$ )。为了代表这些复杂的多离解蛋白质模型,用一元弱酸  $\text{HHbO}_2$  和  $\text{HHb}$  做为概括的简化,但是,由于氧血红蛋白比血红蛋白的酸性强,在血液的 pH 时,应当强调它们将在不同程度上离解,这可从它们的等电点反映出来( $\text{pI}$  氧血红蛋白 = 6.7,  $\text{pI}$  血红蛋白 = 6.81),但最好是从其模型化合物的表观  $\text{pK}_a$  值来表达:



由这些数值即可计算,在正常血液 pH( $\text{pH}7.4$ ) 时,只有 14% 的氧血红蛋白以不离解状态存在 ( $\text{HHbO}_2$ ),但 85% 的血红蛋白以其原来状态存在 ( $\text{HHb}$ )。所以,在  $\text{pH}7.4$ ,当氧血红蛋白放出它的  $\text{O}_2$  变成血红蛋白时,必将吸取一定数量的  $\text{H}^+$  离子。



消耗  $\text{O}_2$  的组织由于产生  $\text{CO}_2$  引起  $\text{H}^+$  离子释放的同时从氧血红蛋白取得氧,生成足够的碱  $\text{Hb}^-$  与上面所产生的大部分  $\text{H}^+$  离子结合。这个简单过程是所谓等氢交换现象的基础。但这与正常 pH 缓冲作用不同,正常缓冲作用是仅用单一共轭偶(一个  $\text{pK}_a$  值)的缓冲容量。而在等氢交换,一种缓冲剂 ( $\text{HHbO}_2 - \text{HbO}_2^-$ ) 在取得  $\text{H}^+$  时,变成另一种  $\text{pK}_a$  较高的缓冲剂 ( $\text{HHb} - \text{Hb}^-$ )。

例题:

由于 1 mol 氧血红蛋白去氧的结果,多少量的  $\text{CO}_2$  能以碳酸和碳酸氢盐离子的形式从血中运输并使 pH 7.4 不变? (表观  $pK_a$  值, 氧血红蛋白 = 6.62, 血红蛋白 = 8.18; 碳酸 = 6.1)

$\text{CO}_2$  在血中的溶液在 pH 7.4 时按下面反应顺序进行:



由于所产生成的  $\text{H}^+$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子是等当量, 1 mol 氧血红蛋白去氧的结果使在 pH 7.4 时所能运走的  $\text{CO}_2$  量, 决定于在这个过程中能够吸取的  $\text{H}^+$  离子的量。这样等于在这 pH 时 1 mol 氧血红蛋白所结合的  $\text{H}^+$  离子量与 1 mol 血红蛋白所结合的  $\text{H}^+$  离子量之差。在整个计算过程中, 假设血红蛋白与它充氧衍生物分别用其模型化合物  $\text{HHb}$  和  $\text{HHbO}_2$  代表。

(a) 在 pH 7.4, 1 mol 氧血红蛋白所结合的  $\text{H}^+$

假设:  $\text{HHbO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HbO}_2^- \cdots \cdots pK_a = 6.62$

酸 (共轭碱)

根据 韩德逊-哈苏巴初方程式

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}]}$$

因为氧血红蛋白是在 pH 7.4

$$7.4 = 6.62 + \log \frac{[\text{HbO}_2^-]}{[\text{HHbO}_2]}$$

即: 在任何已知体积,

$$\log \frac{[\text{HbO}_2^-]}{[\text{HHbO}_2]} = 0.78$$

或

$$\frac{[\text{HbO}_2^-]}{[\text{HHbO}_2]} = \text{反对数 } 0.78 = 6.03$$

假使 1 mol 氧血红蛋白含有  $x$  mol  $\text{HHbO}_2$ ,  $\text{HbO}_2^-$  含量 =  $(1 - x)$ ,

$$\text{但 } \frac{(1 - x)}{x} = 6.03 \text{ 或 } 1 - x = 6.03x$$

$$\therefore 7.03x = 1, x = 1/7.03 = 0.142$$

$\therefore$  在 pH 7.4, 1 mol 氧血红蛋白含有 0.142 mol  $\text{HHbO}_2$ , 另一种提法, 在 pH 7.4, 1 mol 氧血红蛋白能有效地结合 0.142 mol 的  $\text{H}^+$  离子(这能与  $\text{HbO}_2^-$  结合成  $\text{HHbO}_2$ )。

(b) 在 pH 7.4, 1 mol 血红蛋白所结合的  $\text{H}^+$

假设:  $\text{HHb} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Hb}^- \cdots pK_a = 8.18$

(酸)            (共轭碱)

$$\text{在 pH 7.4, } 7.4 = 8.18 + \log \frac{[\text{Hb}^-]}{[\text{HHb}]}$$

在任何体积,

$$\log \frac{[\text{Hb}^-]}{[\text{HHb}]} = -0.78 = \bar{1}.22$$

$$\frac{[\text{Hb}^-]}{[\text{HHb}]} = \text{反对数 } \bar{1}.22 = 0.17$$

若 1 mol 血红蛋白含  $x$  mol  $\text{HHb}$ , 那末, 它含有  $(1 - x)$  mol  $\text{Hb}^-$ , 和  $\frac{(1 - x)}{x} = 0.17$ ,  $1.17x = 1$ ,  $x = \frac{1}{1.17} = 0.85$

$\therefore$  1 mol 血红蛋白在 pH 7.4 含有 0.85 mol  $\text{HHb}$ , 即它有效地结合 0.850 mol  $\text{H}^+$ (与  $\text{Hb}^-$  结合成  $\text{HHb}$ )。

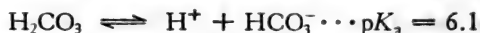
这样, 在 pH 7.4 由于从 1 mol 氧血红蛋白释放氧的结果, 能被吸收的  $\text{H}^+$  离子量 = (1 mol 血红蛋白所结合的  $\text{H}^+$  的量) 减去 (1 mol 氧血红蛋白所结合的  $\text{H}^+$  的量) = (0.850 -

$$0.142) \text{mol} = 0.708 \text{ mol}$$

从此外推, 在 pH 7.4 时, 血转运 0.708 mol 碳酸氢盐离子, 随着 1 mol 氧血红蛋白的去氧而吸收  $\text{H}^+$  离子的结果, 血中 pH 不起变化。因而, 这个碳酸氢盐的量代表吸收 0.708 mol 的  $\text{CO}_2$ 。

(c)  $\text{CO}_2$  以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  形式被“载运”

在 pH 7.4 碳酸氢盐离子将与  $\text{H}_2\text{CO}_3$  成平衡状态,



酸 (共轭碱)

这样, 由于 1 mol 氧血红蛋白的去氧的结果, 多余的  $\text{CO}_2$  将以未离解的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  形式被载运。它的量可应用韩德逊-哈苏巴初方程式在 pH 7.4 时  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的离解作用进行计算:

$$7.4 = 6.1 = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

在一定体积,

$$\log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 7.4 - 6.1 = 1.3$$

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{反对数 } 1.3 = 20$$

这样, 于 pH 7.4 时, 在一定体积的血中, 含有 0.708 mol  $\text{HCO}_3^-$ , 就必需含有  $0.708/20 = 0.035 \text{ mol H}_2\text{CO}_3$ , 这  $\text{H}_2\text{CO}_3$  是由 0.035 mol  $\text{CO}_2$  产生的。所以由于从氧血红蛋白放出 1 mol  $\text{O}_2$  的结果, 于 pH 7.4 时, 血中所转运的  $\text{CO}_2$  总量, 并不引起 pH 变化,

$$= (\text{CO}_2 \text{ 如 } \text{HCO}_3^-) + (\text{CO}_2 \text{ 如 } \text{H}_2\text{CO}_3)$$

$$= 0.708 + 0.035 \text{ mol}$$

$$= 0.743 \text{ mol}$$

## pH 变化对非蛋白原生质组份的影响

活细胞中所有多离解大分子上的电荷变化如核酸、磷脂、粘多糖都将受到 pH 影响。如蛋白质一样，这些化合物在异常 pH 下遭受结构上的变化而减弱它们完成正常功能的能力。小分子量的代谢物也同样受到影响，在题为“进行电离的重要性”一文中，戴维斯(Davis)指出：确实这不仅是巧合，实际上在生物合成途径中所有低分子量中间物都携带离解基团，这些基团在中性 pH 电离。这可与以下事实有关，即细胞膜一般对带电荷比对不带电荷的分子更难渗透，因此，当代谢物电离时，它们在细胞内的浓度就易维持，这些化合物的弱酸和弱碱基团中，最普遍的是羧基与氨基。例如，羧基存在于脂肪酸、酮酸和呼吸循环末端的二与三羧酸，而氨基存在于氨基糖、核苷酸和胺。这磷酸盐基团分布很广，在细胞组份中其种类也很繁杂，如磷酸糖、核酸、磷脂和许多辅酶。那些到处皆是无机磷酸与有机磷酸脂，确是使它们成生物上重要的 pH 缓冲剂。

带有这些离解基团的代谢物，在细胞内，其生物有效性依赖于它们的电离状态，并不仅由于选择渗透性，而还有其他道理。若使一种多离解化合物只在它许多电离形式中一种（或在它不离解状态）表现其生物活性，那末这种活性必然受到当时 pH 的影响，因为这决定了这些分子的什么部分成为这种活性形式。这种 pH 与生物活性之间的关系经常在酶与可离解底物相互作用中看到（见 354 页）。pH 对许多可离解药物效果的影响更能说明这种关系，例如，阳离子形式吡啶与不带电荷分子比，是更有效的抑菌剂。

## pH 和与质子有关的代谢反应

受 pH 变化影响的化学反应主要有两种类型:

- (a) 受  $H^+$  离子催化的反应,
- (b)  $H^+$  离子在反应中是反应物。

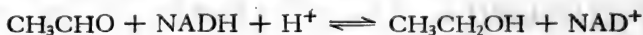
在代谢系统中,由  $H^+$  离子所引起的非酶催化作用可能不如在非生物系统中那么重要(见 306 页),但是,类型(b)的代谢反应是极普遍,pH 变化对这些反应的可能影响最好以一特殊例子来说明。

酵母在它的葡萄糖发酵中将乙醛还原成乙醇,这反应受乙醇脱氢酶所催化并利用还原性吡啶核苷酸为氢供体:

$CH_3CHO + \text{还原 NAD} \rightleftharpoons CH_3CH_2OH + \text{氧化 NAD}$   
平衡时,按质量作用定律,

$$\text{平衡常数} = \frac{[CH_3CH_2OH][NAD_{ox}]}{[CH_3CHO][NAD_{red}]}$$

但从这些平衡浓度 ( $K_c$ ) 所计算的平衡常数随着 pH 而改变,pH 7 时为  $10^4$  而 pH 9 时为  $10^2$ 。这是由于  $H^+$  离子参与了这个反应,事实上这个反应这样写:



$$\text{实际 } K_c = \frac{[CH_3CH_2OH][NAD^+]}{[CH_3CHO][NADH][H^+]}$$

于平衡时,由于  $H^+$  离子对  $K_c$  值起了作用,其环境 pH 将影响由乙醛变成乙醇的程度。环境 pH 愈酸,乙醛还原成乙醇愈完全,环境 pH 愈碱,将愈有利于乙醇的氧化。下面将看到, pH 对质子有关的反应的表现平衡常数的影响将反映到它的别的特征,如修改标准自由能变化  $\Delta G^\circ$  (见 222 页)或电极电位  $E^\circ$  (见 386 页),还可以看到酸性与碱性反应物电离

的程度(也受 pH 影响)可决定一个反应能否自发进行(见 253 页)。

活细胞中,情况更为复杂,因为细胞中建立全面的动态平衡,其中任何一个反应不过是完整的有一定顺序的代谢过程中的一部份。在这种情况下,任何个别反应的底物和生成物所达到的稳定浓度在很大程度上不能与单独进行的同样反应所到达的浓度一样。不过,pH 一旦变化,就很明显地要干扰总的动态平衡,纵使这种干扰的结果不能完全在代谢情况中预见到,因为它影响了生成质子或利用质子的那些反应。

[王 焜译]

## 习 题

- 假如丝氨酸 ( $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH}$ ) 的酸离解常数为  $6.2 \times 10^{-9}$  和  $7.1 \times 10^{-10}$ 。试问在以下 pH 值: (a) pH 2; (b) pH 5; (c) pH 7; (d) pH 11 时,溶液中哪种离子型占优势? 当  $100 \text{ cm}^3 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  丝氨酸达到等离子点时,加入 (i)  $50 \text{ cm}^3 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钠; (ii)  $66.7 \text{ cm}^3 0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钠。试问两种混合溶液的 pH 值各为多少? 它们是缓冲溶液吗?
- 在 298 K 时  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\alpha$ -氨基酸——蛋氨酸的表观  $pK_a$  值分别为 2.1 和 9.3。将溶液的 pH 值调整到 (a) pH 3.1; (b) pH 5.7; (c) 10.3 溶液中两性离子的浓度各是多少?
- 计算以下氨基酸的等离子点 ( $pK_a$  值列入括号中):
  - L-Valine (2.29; 9.74);
  - DL-苯丙氨酸 (2.16; 9.18);
  - L-鸟氨酸  $\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH}$  (1.7; 8.69; 10.76  $\delta\text{-NH}_3^+$ );
  - DL-胱氨酸  $\begin{array}{c} \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH} \\ | \\ \text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHNH}_2\cdot\text{COOH} \end{array}$  (<1; 2.1; 8.02; 8.71)。
- $\gamma$ -氨基丁酸的等离子点为 7.3。当溶液浓度为 10%, pH 为 3.24

时,溶液中呈两性离子状态。试计算  $\gamma$ -氨基酸的  $pK_a$  值。

- 用  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸滴定  $10 \text{ cm}^3$   $\text{pH } 7.5$  的组氨酸。加入  $36 \text{ cm}^3$  盐酸后,  $\text{pH}$  为  $6.0$ 。计算组氨酸溶液的浓度(组氨酸的  $pK_a$  值为  $1.8$ ;  $6.0$ ;  $9.3$ )。
- 某  $\alpha$ -氨基酸离解常数为  $4.6 \times 10^{-3}$  和  $2.5 \times 10^{-10}$ 。将  $1.05$  克氨基酸加入  $50 \text{ cm}^3$   $0.2 \text{ mol dm}^{-3}$  氢氧化钠溶液后,溶液的  $\text{pH}$  值为  $10$ 。试计算此氨基酸的分子量,并推测它的分子式。
- 含有组氨酸、缬氨酸和天冬氨酸的混合液,用高压纸电泳法,在  $\text{pH } 5.2$  的吡啶——醋酸缓冲液中将它们彼此分开。试推测在最终电泳图中,这三种氨基酸“带”的大致位置。
- 一种蛋白质——鲑精蛋白含有以下组份的氨基酸

氨基酸	每个鲑精蛋白分子中所含氨基酸的数目
丙氨酸	1
甘氨酸	3
缬氨酸	2
异亮氨酸	1
脯氨酸	4
丝氨酸	7
精氨酸	40

在 (a)  $\text{pH } 2$ ; (b)  $\text{pH } 7$ ; (c)  $\text{pH } 9$  时鲑精蛋白将显示阳离子性还是阴离子性(总的)?

- 一个卵清蛋白分子含有天冬氨酸和谷氨酸共  $51$  个,精氨酸  $15$  个,赖氨酸  $20$  个和组氨酸  $7$  个。试估测出一个合理的等电点数值。当  $\text{pH} = 7$  时,卵清蛋白将和  $\beta$ -乳球蛋白(等电点  $5.1$ ) 或和核酸酶(等电点  $9.5$ ) 静电地结合?
- 如何使用离子交换纤维素纯化以下蛋白质: (a)  $\beta$ -乳球蛋白 ( $\text{pI} = 5.2$ ); (b) 细胞色素 c ( $\text{pI} = 10.1$ )?
- 如果 (i)  $\text{pH } 1.1$  的胃液; (ii)  $\text{pH } 7.8$  的胰液中都含有  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  的碳酸, 计算碳酸氢根离子在两种液体中的最大浓度(设碳酸的  $pK_a = 6.1$ )。



12. 血浆的正常 pH 值为 7.4。其中所含的无机磷酸盐( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ )主要为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  离子和  $\text{HPO}_4^{2-}$  离子。而只有三价的  $\text{PO}_4^{3-}$  离子才能使骨骼钙化。计算血浆中  $\text{PO}_4^{3-}$  的浓度(假设在血浆的离子强度下,磷酸的表观  $\text{p}K_a$  值为 2; 6; 8 和 12)。
13. 用蠕虫进行广泛麻醉剂试验。有些麻醉剂的最小麻醉量随 pH 值改变,所得结果如下:

pH 值	最小麻醉量 ( $\text{mg}/100\text{cm}^3$ )		
	异戊醇	古柯碱	Nembutal*
7	100	10	3
8	100	5	6
9	100	2.5	13

\* Nembutal 为 5 乙基 5-(1-甲基丁基)巴比土酸 (Pentbarbital) 的商品。  
——译者

试用这些麻醉剂有效离子状态定性解释以上结果(古柯碱是弱碱,  $\text{p}K_b = 5.6$ , nembutal 是弱酸,  $\text{p}K_a$  约为 8)。

14. 在不同 pH 值时, 苯甲酸抑制在激荡培养时霉菌生长的浓度如下(无苯甲酸时霉菌在 pH 3—6 范围内生长不受 pH 值的影响):

pH 值	苯甲酸抑制霉菌生长的最低浓度( $\text{mol dm}^{-3}$ )
3.5	$1.2 \times 10^{-3}$
4.0	$1.63 \times 10^{-3}$
4.5	$3.0 \times 10^{-3}$
5.0	$7.3 \times 10^{-3}$
5.5	$2.1 \times 10^{-2}$
6.0	$6.4 \times 10^{-2}$

- (a) 用苯甲酸的离解作用定性解释这些结果。
- (b) 如果要阻止霉菌在 pH 8 的磷酸盐缓冲液中生长, 能否选用苯甲酸作防腐剂? 设 pH 值保持为 8, 问在此 pH 值时, 苯甲酸的最低抑制浓度是多少(设苯甲酸的酸离解常数为  $6.32 \times 10^5$ )?

## 第七章 热力学背景

热力学通常虽定为：“研究热能转化成机械能和其他形式能量间的关系”，但这定义对该领域是不够确切的，也难于经得起考查。认为热化学是“热力学分支而研究与化学反应有关的热量变化”同样并不确切。因为，虽然对热化学的测量是对发生化学变化的系统中热量变化的测量，但它们必须以系统中存在的不同形式能量间按照能量含量的重新分布来解释。

通过鉴定和测试一个反应所伴随的能量变化，热力学试图确定什么会推动反应以及什么将确定其终点。经典(平衡)热力学根据整体物质性质的测量来审查化学反应的可实现性和程度。这类热力学并不讨论这些反应的速率和机理，它们必须用动力学方法予以研究(第十章)。根据原子和分子性质解释热力学函数则是能学另一分支的目的，称为统计热力学——一门引人入胜的学科，但在本基础教材中对此不准备作深入探讨。

### 热力学系统

热力学研究物质和能量的综合体，称为“系统”。经典热力学考察一个系统从其初始的、规定的状态到达平衡的终点状态时所发生的能量含量的变化及其分布。系统的状态可用其压力、温度和组成来确定，当温度和压力都保持恒定时，能量的变化直接与物质组成的变化相关连。

经典热力学中所考察的两种最重要的系统是：(i) 孤立

系统,(ii) 密闭系统。孤立系统是与其周围环境完全绝缘的,其物质和能量都是它自身含有的。另一方面,一个密闭系统,在物质上它虽是自身含有的,但能与其四周环境自由地交换能量。生物学者对经典热力学的兴趣主要在于用它预测有关恒温恒压下发生的反应。因此,我们将主要讨论恒压下等温的密闭系统,即  $T$  和  $P$  恒定的密闭系统。

## 能量的单位

为比较一个系统中存在的各种形式的能量的数量,有必要选择一个能表示各种能量的简单单位。热力学研究中所用的国际单位是焦耳 (J); 相对地较大的能量数量可用千焦耳表示 ( $1 \text{ kJ} = 1000\text{J}$ )。由于系统的能量容量是“伸延性质”(extensive property)<sup>1)</sup>, 与系统“尺寸”成比例,系统及其组份的能量容量所用到的单位取决于物质的标准数量,即  $1 \text{ mol}$ 。在本章中,除另外注明外,采用的能量单位为  $\text{J mol}^{-1}$ 。

采用国际单位以前,热力学中最常用的单位是卡 ( $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ ), 很多生物学教科书中在一般应用时还用到这个单位。以  $\text{cal/mol}$  表示的能量数值换算为  $\text{J mol}^{-1}$  时应乘以 4.184; 相反地,从  $\text{J mol}^{-1}$  换算到  $\text{cal/mol}$  时则简单地除以 4.184。

## 能 量 守 恒

热力学第一定律指出:“一个孤立系统中的总能量不变,虽然系统中的能量能变换其形式,”实际上这意味着能量既不能创造也不能消灭。因此,一个孤立系统中的变化并不能使

1) 与此相反的是“集约性质”(intensive property), 例如温度,它与所含物质的数量无关。

系统的内能增加或减少，只能使其所含的能量在不同形式间重新分布。与此相同，一个密闭系统中的变化，虽然可能包括有系统中能量的重新分布和密闭系统与其周围环境间的能量传递，但也显然服从第一定律，因为一个密闭系统加上其周围环境也组成一个孤立系统。因此，无论在一个密闭系统中发生何种反应，该系统及其周围环境的总内能应保持不变。

若原具有总内能等于  $U_1$  的密闭系统 ( $P$  和  $T$  恒定) 发生变化至它获得不同的内能  $U_2$  时，第一定律指出，内能的变化  $\Delta U = (U_2 - U_1)$  是与其周围环境中内能含量的变化相等但方向相反。密闭系统与其周围环境间能量的相互作用是由于 (a) 热交换和 (b) 作功而实现的。若密闭系统 ( $T$  和  $P$  恒定) 中反应发生体积变化，则由于其膨胀 ( $\Delta V \text{ m}^{-3}$ )，系统必须向周围环境作专一的功为  $-\omega_{\text{专}} = -P\Delta V \text{ J mol}^{-1}$  (引入负号是因为热力学习惯地从系统的角度来考虑能量，由系统往周围环境作功是系统能量的消耗，也即损失)。多种其他形式的功可任意地由反应来完成，所以，由系统作所有形式的功 (包括专一的和任意的功) 而消耗的总能量可综合成一项： $-\omega \text{ J mol}^{-1}$ 。系统与其周围环境间同时发生的热传递 (热交换) 可用  $q \text{ J mol}^{-1}$  表示。因此，密闭系统 ( $T$  和  $P$  恒定) 中内能的任何变化 ( $\Delta U_{\text{系}} \text{ J mol}^{-1}$ ) 将为交换的热量和作的功的总和：

$$\Delta U_{\text{系}} = (q - \omega) \text{ J mol}^{-1}$$

## 内能

系统的内能 ( $U$ ) 是系统的一个属性，它与系统的现在状态有关，而与其过去经历无关，即它与系统如何达到现在状态的途径无关。这表示内能是一个所谓的状态函数 (function of states)。因此，若原处于  $X$  状态的一个密闭系统发生自发变化

而到达 Y 状态,则无论促成变化所选择的机理如何,系统内能的变化 ( $\Delta U$ ) 将是相同的。从这事实外推,无论反应途径如何曲折,只要各路线都从状态 X 的系统开始而到状态 Y 的系统结束,则  $\Delta U$  总是代表系统在 X 状态和 Y 状态间的内能差。

由于  $\Delta U$  是“与途径无关”,并等于  $(q - \omega)$ ,因之,虽然各个  $q$  和  $-\omega$  的值对各路线会是独特的,而  $(q - \omega)$  也必然与途径无关。

### 一个反应能否用其伴生的热量变化来检出和鉴定?

除了少数例外,化学反应发生时将伴随有热量的释放或吸收。这表明,采用灵敏度足够的方法来追踪测定一个密闭系统及其周围环境间的热交换,系统中的反应实际上是能检出的。这进一步提供了这种可能性:测定热交换的数量(采用量热法)可用于测定反应进行的程度。但刚才已提到,反应过程中密闭系统与其周围环境热交换的数量,还与系统同时完成的功的数量有关。所以,在考察具有非稳定值的反应热时,应深入到其根源加以探讨。事实上,等温的密闭系统与其周围环境间的热交换,必须与其能量含量的总变化及其重新分布相联系。为此,需要深入地确定系统及其周围环境的三个状态函数,即:焓、熵和自由能。

## 焓

前已指出,对密闭系统中的反应( $T$  和  $P$  恒定):

$$\Delta U = (q_p - \omega),$$

其中  $\begin{cases} q_p = \text{系统从周围取得的热量(恒压下)} \\ -\omega = \text{系统对周围所作的功,} = -(\omega_{\text{电}} + \omega_{\text{压}}) \end{cases}$

现在,  $-w_{\text{非}} = -P\Delta V$ , 因此, 若反应这样发生, 它除了作与系统体积变化相关连的专一功之外, 没有作其他功 (即当  $-w_{\text{非}} = 0$ ), 则

$$\Delta U = (q_p - P\Delta V)$$

或

$$q_p = (\Delta U + P\Delta V)^{\text{D}}$$

热力学家认为  $(\Delta U + P\Delta V)$  是测量系统变化的另一种能量状态函数, 称为焓 ( $H$ ), 即:

$$(\Delta U + P\Delta V) = \Delta H$$

因此,  $\Delta H = q_p$ , 焓的变化  $\Delta H$  可定义为: “一个密闭的等温系统, 当它在恒压下发生变化时, 除了与其体积变化相关连的功之外, 没有作其他任何功时所吸收的热量”。上述条件下, 若热量被输至周围环境, 系统必然降低其焓值 ( $\Delta H$  为负), 反应称为放热的。同样条件下, 吸收热量则是吸热反应的特征, 并是系统的熵的增加的证据 ( $\Delta H$  是正的)。对于化学反应,  $\Delta H$  的符号和数值可以认为主要是与化学键的形成和裂断有关的能量变化所引起的。但是, 若设想放热性是自发变化的标志, 那只是一种臆想。 $\Delta H$  为负、零或正时, 反应都有可能自发地发生, 所以,  $\Delta H$  项的符号并不是自发性的判定论据(见 214 页)。

### 希斯 (Hess) 定律

由于焓是一个状态函数,  $\Delta H$  值对一个密闭系统中的任一特定的变化是不变的。它仅与该系统的起始和最终状态有关, 而与完成该变化的反应的机理完全无关。这即希斯的热量加和恒定定律。它指出: “对一个特定反应, 无论它是由一个或几个阶段完成, 其热量变化是相同的。”

1) 若系统的体积保持恒定而压力允许变化时 (如在弹式量热计中), 其时没有作任意功, 则热交换  $q_v = \Delta U$  (由于  $\Delta V = 0$ , 没有作  $P\Delta V$  功)。

希斯定律经常可用来计算那些难于直接测定的反应热。例如,设反应  $A \longrightarrow D$  在某一固定的温度和压力下完成时,其  $\Delta H$  值为  $-4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。若此相同的反应是按分步形式进行的,只要在整个过程中保持相同的固定的温度和压力,则分步反应的  $\Delta H$  值的总和将等于总反应的  $\Delta H$  值。由此,若

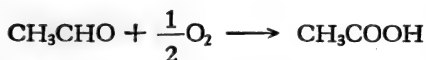
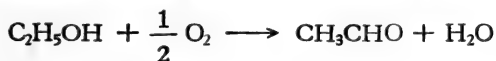


由于对总反应  $A \longrightarrow D$  为:  $\Delta H = -4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 因而 (i) + (ii) + (iii) =  $-4.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

例题:

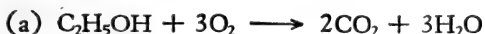
弱氧化醋杆菌 (*Acetobacter suboxydans*) 可将乙醇氧化而获得生长所需的能源,它首先将乙醇氧化成乙醛,之后氧化成醋酸。

试计算以下反应的  $\Delta H$  值 (293 K 和标准大气压下):

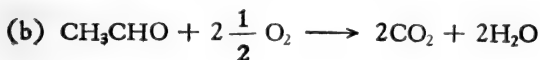


已知在 293 K 和标准大气压时的下面燃烧热: 乙醇为  $-1371 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 乙醛为  $-1168 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 醋酸为  $-876 \text{ kJ mol}^{-1}$  (这些值表示这些化合物在 293 K 和标准大气压下完全氧化时的焓变化)。

(1) 乙醇至乙醛

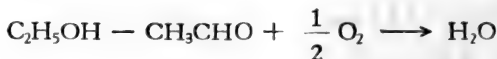


$$\Delta H = -1371 \text{ kJ mol}^{-1}$$

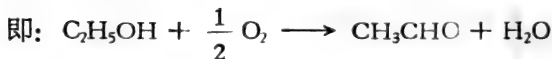


$$\Delta H = -1168 \text{ kJ mol}^{-1}$$

将 (a) 减 (b),



$$\Delta H = [-1371 - (-1168)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

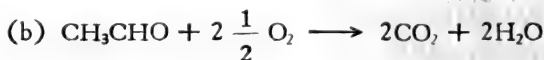


$$\Delta H = -203 \text{ kJ mol}^{-1}$$

因此,在所述条件下,乙醇氧化成乙醛的

$$\Delta H = -203 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## (2) 乙醛至醋酸

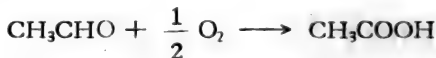


$$\Delta H = -1168 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -876 \text{ kJ mol}^{-1}$$

将 (b) 减 (c):



$$\Delta H = [-1168 - (-876)] \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -292 \text{ kJ mol}^{-1}$$

因此,在所述条件下,乙醛氧化成醋酸的

$$\Delta H = -292 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 熵

熵(用符号  $S$  表示),与焓一样,是一个状态函数,系统有任何状态变化时将会引起熵的变化  $\Delta S = (S_{\text{终}} - S_{\text{初}})$ 。然而,



与焓不同,熵主要是一个数学函数,没有其他简单的物理函数与之类似。为对此抽象概念有些简单印象,可设想孤立系统的 $S$ 值为其内在稳定性的一个指数。系统的熵值越大,系统越稳定,其自发变化的容量越小。

热力学第三定律指出:“在温度绝对零度(0 K)时,所有化合物的完整晶体的熵等于零”。此后,各化合物的熵随温度而独特地增加,其量以 $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-2}$ 计量。统计热力学认为,一个系统的熵是系统中能量分布混乱度的一个度量,从而将熵与系统中有效的明显的能量级的数量相联系。这是试图“解释”熵作为系统无序的一个度量的起源。例如,系统越杂乱,其熵越大;系统越有序,其熵越小。或者可这样讲,系统的有规含量越大,则熵越小;无规性(即无序)则与熵值增大相关联。虽然这些类似推论可能显示熵的重要性的某些方面,但没有一个是完整准确的,也不宜于对它死搬硬套。

本章的目的之一是了解经典热力学如何预测特定系统中一个预定反应的可实现性。在证实第一定律不充分时,热力学第二定律成功地提供必要论据以判断其可实现性,因为第二定律指出,在密闭系统中,只有系统及其周围环境的总熵增加的反应才能自发发生。因此,密闭系统中自发变化的判定根据可表示为:

$$\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{周}} = \text{正值}$$

若 $\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{周}} = 0$ ,则总的孤立系统全程保持在平衡状态,所以,总熵没有变化的孤立系统中的任何反应,必须在理想的热力学可逆条件下才能发生。(可逆性在这里是指:“条件上任一点无限小的倒转将颠倒能量流的方向。”)从理想的热力学可逆性推断:反应必须无限慢地进行,以使其组份能恒定地在理想的温度和压力下保持与周围环境的平衡,所以这只是一个理想而实际上难以实现的,虽然在某些情况下可以接

近，如一个电化学电池在其电位零点时的反应（见 370 页）。即使如此，热力学可逆性的概念仍然是重要的，因为它可以表明：若在密闭系统（ $T$  和  $P$  恒定）中一个自发变化能在热力学可逆条件下发生，则系统的熵的变化（ $\Delta S_{\text{系}}$ ）将等于  $q_{\text{逆}}/T$ ，而  $q_{\text{逆}}$  是在  $T$  K 进行热传递时系统所取得的热量。因为在这种情况下， $\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{周}} = 0$ ，相应的  $\Delta S_{\text{周}}$  必须等于  $-q_{\text{逆}}/T$ 。后面将看到（见 217 页），这种关系可使我们能获得反应的  $\Delta S$  的近似值，因为在接近热力学可逆性的理想条件下可以测得这反应的  $q_{\text{rev}}$  值。

从所述的热力学可逆性的严格条件可见，所有以显著速率进行的自然过程都是热力学上不可逆的，同时也可见到，仅有能提高密闭系统及其周围环境的净熵的反应，才能自发地发生。

## 自 由 能

上述关于密闭系统中（ $T$  和  $P$  恒定）反应自发性（独立发生的可实现性）的第二定律的判定标准是多少不方便的，因为其中需要同时考虑到系统本身及其周围环境的熵的变化。若能单独从密闭系统本身的变化中推断出相同的结论，则将更为合宜，因为不必要计算其周围环境的变化。恰好这是可行的，因为按第一定律的要求指出：

$$\Delta S_{\text{周}} = \frac{\text{周围环境吸收的热}}{T}$$

因此

$$\Delta S_{\text{周}} = \frac{-\Delta H_{\text{系}}}{T}$$

密闭系统（ $T$  和  $P$  恒定）中热力学上不可逆（非平衡）的条件下

自发变化的判定标准:

$$\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{周}} > 0$$

变换得:

$$\Delta S_{\text{系}} - \frac{\Delta H_{\text{系}}}{T} > 0$$

因此

$$\Delta H_{\text{系}} - T\Delta S_{\text{系}} < 0$$

(之后的下角“系”即“系统”将省略掉,因为仅考虑密闭系统的性质的变化。)

由于  $\Delta H$  和  $\Delta S$  是状态函数的变化,  $(\Delta H - T\Delta S)$  项成为另一个状态函数变化的度量,称为吉布斯自由能(采用符号为  $G$ ,按 John Willard Gibbs 命名,他提出恒压下系统中该函数的重要意义)。

因而

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G$$

密闭系统( $T$  和  $P$  恒定)中自发反应的标准可十分简洁地按下列关系表达:

(i) 系统尚未到达平衡(即: 在热力学不可逆条件下反应以可计量的速率进行)

$$\Delta G < 0$$

(ii) 在平衡下(热力学可逆性的条件)

$$\Delta G = 0$$

这说明,在尚未到达平衡的任一密闭系统( $T$  和  $P$  恒定)中,仅是放能反应( $\Delta G$  为负的)才能自发发生。若在特定条件下,所假设的反应  $A + B \longrightarrow C + D$  是吸能的(有如  $\Delta G = +5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),那末,其逆反应  $C + D \longrightarrow A + B$  将是放能的

( $\Delta G = -5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), 则仅这逆反应才能自发进行<sup>1)</sup>。

例题:

三磷酸腺苷水解释放其末端磷酸基, 是生物化学中有相当重要意义的一个反应, 曾作过很多努力来测定此反应在“生理”温度和 pH 值时的  $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$  值。在 309 K (即 36°C) 和 pH 7、在  $\text{Mg}^{2+}$  离子存在下的一个测定中, 计算得: 当  $\Delta H$  为  $-20.08 \text{ kJ mol}^{-1}$  时,  $\Delta S$  为  $+35.21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 试计算该反应相应的  $\Delta G$ 。

对密闭系统中恒压时的等温反应:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

对上述的反应:

$$\Delta G = ? \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -20080 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T = 309 \text{ K}$$

$$\Delta S = +35.21 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

将这些值代入以上方程式:

$$\Delta G = -20080 - (309 \times 35.21) \text{ J mol}^{-1}$$

因此

$$\Delta G = -20080 - 10800 \text{ J mol}^{-1}$$

$$= -30.96 \text{ kJ mol}^{-1}$$

对多组份系统 ( $T$  和  $P$  恒定) 中的化学变化进行分析时, 更好的方法往往是将系统的总自由能变化细分为由其各个组份变化所作的贡献。若一个单独组份 ( $i$ ) 改变量为  $dn_i \text{ mol}$ , 而其他组份 ( $T$  和  $P$  相同) 保持不变, 则系统最终总自由能变

1) 密闭系统 ( $T$  和  $P$  恒定) 的吉布斯自由能常用以表示系统所做有用功 (即任意功) 的能力的度量。一个放能反应理论上能产生的有用功 ( $-\omega_E$ ) 的最大值为  $-\Delta G \text{ kJ mol}^{-1}$ , 但实际上以可计量的速率进行的任何自发过程产生的有效功比完全效率的低, 即: 在热力学不可逆条件下,  $-\omega_E < -\Delta G$  (见 211 页)。

化 ( $dG$ ) 为  $\mu_i dn_i$ , 而  $\mu_i$  称作为该组份的“化学位”。将系统的  $dG$  考虑为其组份的  $\mu dn$  贡献的综合, 就可显著地对开放系统能量的估计, 而在统计热力学中, 化学位的概念证明是有用的。即使如此, 对处于平衡的任一系统, 各组份的化学位在系统的所有部分都必须相等的。举例而言, 可考察有确定渗透压的系统(述于第四章, 见 78 页)。当往  $V \text{ m}^3$  体积纯溶剂中加入  $n_2 \text{ mol}$  溶质时, 会使溶剂的化学位降低  $n_2 RT \text{ J}$ 。若将此溶液用半渗透膜与纯溶剂(相同的  $T$  和  $P$  下) 隔开, 就形成一个不稳定系统, 只是当溶剂的化学位在系统各部分相等时才能建立平衡。溶剂从系统具有较高化学位的部分(纯溶剂)向较低化学位的部分(溶液)的自发转移是推向一个新的平衡的表现。但若对溶液增加额外的压力( $\Delta P \text{ Pa}$ ), 将会提高溶剂的化学位一个数量  $V\Delta P \text{ J}$ , 若  $\Delta P$  能使  $V\Delta P = n_2 RT$ , 那末, 由于添加溶质而降低的溶剂的化学位会与由于增加压力而提高的化学位相抵销。此  $\Delta P$  的值即为溶液的渗透压( $\pi$ ), 这即可作有关(81 页)的解释: “溶液的渗透压是指那种必须的压力, 当它作用于溶液时提高其溶剂的化学位以致使它等于同温度溶剂的化学位”。

## 自 发 反 应

人们根据其明显的必然性而发现自发过程。人们几乎直觉地认识热必然从热物体向冷物体传递或物体会从高处坠落。这些事例的概貌表明, 它们是明显地单方向的, 并可能(任意地)利用来做有用功。现在, 对密闭系统( $T$  和  $P$  恒定)中这些反应引起的原因已有所了解。这类反应后面的推动力是密闭系统和其周围环境的总熵有增加直达最大值的趋势。一个预定反应能否取得这样的结果, 决定它是否能自发地发

生。若限于对密闭系统作单独的探讨，可以发现一个预定反应是否能自发，同时决定于两个因素：(a) 系统的焓变化  $\Delta H$  和 (b) 系统的熵变化  $\Delta S$ 。由于  $\Delta H - T\Delta S = \Delta G$ ，在考虑  $\Delta G$  (系统的吉布斯自由能的变化) 的符号和数值时，即是考察  $\Delta H$  和  $-T\Delta S$  作用的总结果，而才能确定仅有负  $\Delta G$  的反应 (即放能反应) 能自发地发生<sup>1)</sup>。有一点应注意：对一个反应放能本性的了解可以预测它能自发地发生，但并不能推断它将较快地或甚至以可计量的速率进行。从第十章可见，即使放能最高的反应，它进行得多快，还取决于其他因素，即其反应机理中速率-限制步骤的活化能。

由于孤立系统中每一个自发变化必须提高其熵，可确信地预言，通过自发过程的作用，每一个未达到平衡的孤立系统的能量将按其熵增加的途径重新分布 (不管如何缓慢)。Clausius 定律将这种情况宣称为：“宇宙的能量是恒定的，但其熵将增加至最大值。”\* 据此所说，宇宙的展望是不可避免地 向“熵的毁灭”进行——平衡的端点状态，其时熵达其最大值，而自发变化的容量则被耗尽。

小结：对于在一个密闭系统 ( $T$  和  $P$  恒定) 中什么是推动反应和什么决定其终止的经典热力学的函数已经加以论述。

什么使反应发生？——密闭系统及其周围环境的净熵增大的趋势 [对密闭系统单独而言，是其自由能降低的趋势]。

反应何时停止？——当反应到达平衡时，其时系统及其周围环境的净熵达到其最大值 [其时密闭系统的自由能降低到最小值]。

---

1) 等温反应为：

若  $\Delta H$  为负时放热；若  $\Delta H$  为正时吸热；

若  $\Delta G$  为负时放能；若  $\Delta G$  为正时吸能。

\* 即被批判的“热寂论”。——译者

## 热力学的标准状态和标准函数

为了比较不同反应所发生的能量变化,首先应将反应的条件标准化。按照惯例,标准反应条件定义如下: 温度, 298.15 K; 压力, 1 大气压(即 101 325 Pa); 组成, 所有组份在其规定的标准状态。

物质的标准状态定为处于 298 K 和 1 标准大气压的纯物质, 如纯的气态氨、液态水和固态葡萄糖。对于溶液中的反应物, 溶剂的标准状态通常定义为单位活度(理想克分子分数为 1); 对溶剂, 同样地, 标准状态定为单位活度, 当采用克分子浓度时, 溶质的标准状态规定为其(假设的)理想的  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  溶液(见 72 页)。

特殊的脚注用来指明标准条件下反应的热力学性质。如:  $\Delta G^\ominus$  用以表示当全程保持在标准状态 298 K 和标准大气压

表 7.1

---

$\Delta G$  = 当反应在任意定的, 但要注明的条件下, 于恒温 and 恒压进行时的吉布斯自由能变化。

$\Delta G^\ominus$  = 在全程为 298.15 K、标准大气压 (101325 Pa) 和在标准状态下组份的标准条件下的  $\Delta G$ 。

$\Delta G^{\ominus'}$  = 除  $\text{H}^+$  离子活度(除另外注明外, 定为 pH 7)外, 各组份在其标准状态的标准条件下, 溶液中反应的  $\Delta G$ 。

$\Delta H, \Delta H^\ominus, \Delta H^{\ominus'}$  } 注脚相应表示与  $\Delta G, \Delta G^\ominus$  和  $\Delta G^{\ominus'}$  相  
 $\Delta S, \Delta S^\ominus, \Delta S^{\ominus'}$  } 同的反应条件。

$K_{e,q}$  = 热力学(真实的)平衡常数——根据组份在平衡时的活度计算得到。

$K_c$  = 平衡常数——根据平衡时组份的浓度计算得到。

$R$  = 气体常数 ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。

$T$  = 绝对温度 (K)。

---

时 1 mol 反应物生成产物时反应所产生的吉布斯自由能的标准变化。热力学计算中用到的这些符号列于表 7.1, 其意义将在本章中随后予以说明。

## $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 值的计算和测量

由于主要讨论的是  $\Delta G$  的值, 故对测定  $\Delta H$  和  $\Delta S$  值的方法只作简单的综述。任何热化学的基础教材都会提供这方面有关的细节。

### (1) 焓的变化 ( $\Delta H$ )

一个化合物的标准克分子生成热 ( $\Delta H_f^\circ$ ) 是“从标准状态的元素生成 1 mol 标准状态的化合物所发生的热量变化。”任何元素在其标准状态的焓被指定地规定为 0, 这即表示, 一个化合物的  $\Delta H_f^\circ$  即等于 1 mol 该化合物在标准状态时的焓。对大多数最普通的有机化合物, 已有表列出它们的  $\Delta H_f^\circ$  值, 从这些值可用差减法求反应的  $\Delta H_r^\circ$ , 即

$$\Delta H^\circ = (\text{生成物 } \Delta H_f^\circ \text{ 值的总和}) \\ - (\text{反应物 } \Delta H_f^\circ \text{ 值的总和})$$

测定  $\Delta H$  值(包括  $\Delta H_f^\circ$  值)的实验方法:

- (a) 用恒压下“直接”量热法 ( $\Delta H = q_p$ ) 测定;
- (b) 用弹式量热计在恒容下的“间接”量热法测定, 得到的  $q_v$  值可计算出  $\Delta H$ ;
- (c) 从反应组份的燃烧热求  $\Delta H$  值;
- (d) 应用希斯定律(c 法即此例之一)求  $\Delta H$  值;
- (e) 从平衡常数值, 同时联系到随温度的变化(见 250 页)来求  $\Delta H$  值。

### (2) 熵的变化 ( $\Delta S$ )

同样, 可利用列有普通物质的标准 mol 熵的值( $\Delta S^\circ$ ) 的表, 对列在这些表中组份所有的反应,  $\Delta S^\circ$  可用差减法求得:



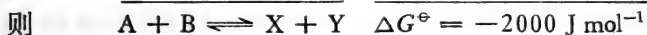
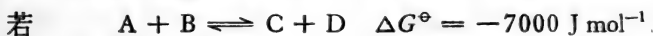
$$\Delta S^\ominus = (\text{生成物的 } S^\ominus \text{ 的总和})$$

$$- (\text{反应物 } S^\ominus \text{ 的总和})$$

对于等温的热力学可逆反应的  $\Delta S$  的非标准条件的值可根据它等于  $q_{\text{rev}}/T$  而求得(见 210 页)。另一方面,任何等温反应的  $\Delta S$  值可将其  $\Delta H$  和  $\Delta G$  值代入公式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  来计算得到。

### $\Delta G^\ominus$ , 标准条件下的自由能变化

任何一个反应所发生的吉布斯自由能变化与全过程中的温度、压力和反应组份的活度有关<sup>1)</sup>。将这些因素固定在 298 K、标准大气压以及所有组份在其标准状态(活度为 1), 反应可认为是它们在相同条件在标准系统中发生; 从而各个反应的标准自由能变化即可严格地确定。一个有用的推理是  $\Delta G^\ominus$  的这些值是加成性 (additive) 的, 例如:



这处理方法可与希斯定律相对比, 希斯定律以同样方式处理  $\Delta H$  的值(见 206 页)。

如果所报告的一个反应的标准吉布斯自由能变化不是在 310 K 温度进行, 那末必须说明这个温度。如反应于 310 K,  $\Delta G^\ominus$  的修正值应报告为: “ $\Delta G^\ominus$  于 310 K 等于……J mol<sup>-1</sup>。”按此注释方法,  $\Delta G^\ominus$  的初级标准值, 一般不必进一步说明, 可写为 “ $\Delta G^\ominus$  于 298 K”。另一注法是把当时温度用下角注明, 如 “ $\Delta G^\ominus$  于 288 K” 等于 “ $\Delta G_{288}^\ominus$ ”。重要的是, 要记住这些

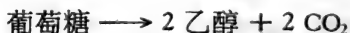
1) 当考察  $\Delta G^\ominus$  或  $\Delta G$  值时, 应注意的是, 只是反应在等温和恒压下进行, “吉布斯自由能变化” 才能有简单的意义。

值仅提供一个单一温度下的反应行为。所以，若  $\Delta G^\circ$  值需要加合时，它们必须在同一温度下测定，即一个反应在 298 K 的值不能与另一个反应在 303 K 的  $\Delta G^\circ$  值相加而仍得到有意义的净结果。

另一种  $\Delta G^\circ$  修正项的意义将在本章后面讨论(见222页)；这  $\Delta G^\circ$  是指与  $H^+$  离子有关联的反应，该反应的其他方面都是标准条件，只是 pH 不是零时进行的。若  $\Delta G^\circ$  值不是在 298 K 的温度测定的，则是被“双重修正”的标准值，例如是“ $\Delta G^\circ$  于 310 K 和 pH 7.5”的值。

例题：

水溶液中葡萄糖和乙醇的  $\Delta G_f^\circ$  分别等于  $-917.0$  和  $-181.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，气态的二氧化碳的  $\Delta G_f^\circ$  为  $-394.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试推算在水溶液中 (298 K) 并释出气体  $CO_2$  的乙醇发酵净反应的  $\Delta G^\circ$ 。



由于  $\Delta G^\circ$  值为加成性：

$$\Delta G^\circ = (\text{生成物 } \Delta G_f^\circ \text{ 的总和}) - (\text{反应物 } \Delta G_f^\circ \text{ 值的总和})$$

在本题中：

$$\Delta G^\circ = (2 \times \text{水溶液中乙醇 } \Delta G_f^\circ$$

$$+ 2 \times \text{气体 } CO_2 \Delta G_f^\circ)$$

$$- (\text{水溶液中葡萄糖 } \Delta G_f^\circ)$$

$$\therefore \Delta G^\circ = [(2 \times -181.6) + (2 \times -394.5)]$$

$$- (-917.0) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= [(-363.2) + (-789.0)]$$

$$+ 917.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -1152.2 + 917.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -235.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\therefore \text{该净反应的 } \Delta G_f^\circ = -235.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 确定反应 $\Delta G^\circ$ 的一些方法

- (1) 从生成物和反应物生成的标准自由能计算,  $\Delta G^\circ = (\text{生成物 } \Delta G_f^\circ \text{ 值的总和}) - (\text{反应物 } \Delta G_f^\circ \text{ 的总和})$ 。
- (2) 从各个反应已知的  $\Delta G^\circ$  来求由这些反应所构成的总反应的  $\Delta G^\circ$ 。
- (3) 从反应已知的  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  值, 代入公式  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  求  $\Delta G^\circ$ 。
- (4) 从反应的平衡常数值求  $\Delta G^\circ$  (见下面)
- (5) 对氧化-还原反应, 从组分的氧化还原电偶的标准电极电位的差求  $\Delta G^\circ$  (见下面和 376 页)。

## 一个化学可逆反应的 $\Delta G^\circ$ 值与平衡常数 $K_{eq}$ 值间的关系

等温恒压的密闭系统中的化学可逆反应进行到系统达到平衡状态时, 其热力学特征为自由能达最小值(见 215 页)。该平衡状态的化学组成可用反应的平衡常数来确定(第八章, 238 页)。因此, 等温反应  $A + B \rightleftharpoons C + D$  进行到达平衡时, 按照以下方程式, 反应的组份有其各自的活度:

$$K_{eq} = \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

其中  $\left\{ \begin{array}{l} K_{eq} = \text{反应在 } T \text{ K 时真实的(热力学的)} \\ \quad \quad \quad \text{平衡常数} \\ A \text{ 等为在 } T \text{ K 平衡时反应组份的活度} \end{array} \right.$

若在平衡时不测量组份的活度而测量其浓度, 并用这些值来计算平衡常数, 所得的是近似平衡常数  $K_c$ , 它仅是在理想溶液(无限稀的溶液, 见 73 页和 245 页)时才等于热力学平衡常数  $K_{eq}$ 。

等温反应的平衡常数与在该温度(和标准大气压)下反应

的标准吉布斯自由能变化可按以下公式确定:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\text{其中} \begin{cases} R = \text{气体常数} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = \text{温度, K} \\ K_{\text{eq}} = T \text{ K 时的真实平衡常数} \\ \Delta G = T \text{ K 时的 } \Delta G^\ominus \end{cases}$$

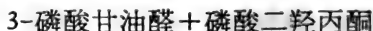
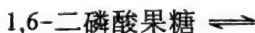
因为反应在很稀的溶液中完成,  $K_{\text{eq}}$  和  $K_c$  近似相等, 而对这些反应:

$$\Delta G^\ominus \text{ 在 } T \text{ K 时近似于 } -RT \ln K_c$$

这极为重要的关系的应用将在下列中说明。

例题:

糖解时, 1, 6-二磷酸果糖分解生成 3-磷酸甘油醛和磷酸二羟丙酮。但在葡萄糖生成作用中, 1, 6-二磷酸果糖也可由这些磷酸丙糖合成。一种单一的酶, 醛缩酶, 能同时催化这些过程, 由于它们是化学可逆反应; 这些过程是



若此反应的热力学平衡常数 (按方程式写法从左到右) 等于  $8.91 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , 试计算二磷酸裂解的  $\Delta G^\ominus$  值 ( $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。

因为没有明确地注明温度, 必须设  $K_{\text{eq}}$  和  $\Delta G^\ominus$  是指反应在 298 K 等温下完成的值。酶催化不能改变一个反应的  $K_{\text{eq}}$  值, 因而可应用以下公式:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\text{其中} \begin{cases} R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \\ K_{\text{eq}} = 8.91 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \end{cases}$$

将这些值代入上述公式:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -(8.314 \times 293 \times 2.303 \log K_{\text{eq}}) \\ &= -5706 \log K_{\text{eq}}\end{aligned}$$

但

$$\begin{aligned}\log K_{\text{eq}} &= \log (8.91 \times 10^{-5}) \\ &= \bar{5}.95 = -4.05\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta G^\circ &= -(5706 \times -4.05) \text{ J mol}^{-1} \\ &= 23120 \text{ J mol}^{-1}\end{aligned}$$

因此,反应的  $\Delta G^\circ$  为 23.12 kJ mol

### 氧化还原反应的 $\Delta G^\circ$ 与 $\Delta E^\circ$ 的关系

当不同标准电极电位 ( $E^\circ$ ) 的氧化还原电偶相互作用时 (第十二章, 376 页), 这相互作用的  $\Delta G^\circ$  用以下方程式与  $\Delta E^\circ$  相关连:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$$

其中:  $n$  = 从还原剂到氧化剂每个分子所传递的电子数;

$$\begin{aligned}F &= \text{法拉第常数} = 96487 \text{ C mol}^{-1} \\ &= 96487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

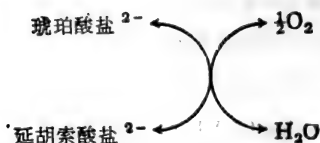
$\Delta E^\circ = \text{c. m. f.} =$  参与的氧化还原电偶 (V) 的标准电极电位之差

在相对地稀的溶液中, 还原氧化电偶的  $E^\circ$  与实际标准电位  $E_0$  (见 375 页) 的差异是可忽略的, 因而这种情况下可采用更近似的公式:

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E_0 \quad (\text{见 336 页})$$

例题:

线粒体中电子传递过程中的很多现有知识是从琥珀酸氧化酶和它的辅助因子的复合体的研究中推导出来的。此复合体的各组份协同地将琥珀酸盐的氧化和氧的还原联接起来形成水。



若 pH 7 时此反应的  $\Delta G^{\circ'}$  为  $151.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 则 (298 K 和 pH 7 时)  $\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}$  氧化还原电偶的标准电极电位值 ( $E'_{\circ}$ ) 比相应的延胡索酸盐|琥珀酸盐氧化还原电偶的  $E'_{\circ}$  大多少?

可应用以下公式:

$$\Delta G^{\circ'} = -nF\Delta E'_{\circ}$$

$$\text{其中} \begin{cases} \Delta G^{\circ'} = -151.2 \text{ kJ mol}^{-1} \\ n = 2 \\ F = 96.487 \text{ kJ V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta E'_{\circ} = ? \text{ V} \end{cases}$$

将这些值代入公式:

$$-(151.2 \times 10^3) = -2 \times (96.487 \times 10^3) \times \Delta E'_{\circ}$$

从而得出

$$\Delta E'_{\circ} = \frac{151.2}{192.97} = 0.78 \text{ V}$$

因此,在 298 K 和 pH 7 时,氧化电偶 ( $\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}$ ) 的  $E'_{\circ}$  比还原电偶 (延胡索酸盐|琥珀酸盐) 的  $E'_{\circ}$  要更正 0.78 V (参见图 12.6, 见 401 页)。

### $\Delta G^{\circ'}$ 的意义(应用于与 $\text{H}^+$ 离子有关的反应)

若在一个反应中有  $\text{H}^+$  离子参与,为符合  $\Delta G^{\circ}$  所规定的标准条件,系统的 pH 应保持为 0。这种高度酸性状态对生物系统是特别不现实的,因此,经常采用  $\Delta G^{\circ'}$  值, $\Delta G^{\circ'}$  是除了 pH 不保持在 0 而在某一个其他的注明的 pH 值的标准条件下的吉布斯自由能变化。

在特定的 pH 下,反应的  $\Delta G^{\ominus'}$  值与  $\Delta G^{\ominus}$  (pH 0 时)值相差的数值是由非标准 pH 的值所决定的。试考察以下反应:



因而

$$\Delta G^{\ominus'} = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{(C)(D)(H^+)}{(A)(B)} \quad (\text{见 228 页})$$

其中 (A)、(B)、(C) 和 (D) 是这些组份所有的标准活度。按定义,除  $(H^+) \neq 1$  外,所有这些组份的活度为 1;

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G^{\ominus'} &= \Delta G^{\ominus} + RT \ln(H^+) \\ &= \Delta G^{\ominus} + RT \cdot 2.303 \log(H^+) \end{aligned}$$

但  $\text{pH} = -\log(H^+)$

$$\therefore \Delta G^{\ominus'} = \Delta G^{\ominus} - 2.303 RT \text{pH}$$

例题:

烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (Nicotinamide adenine dinucleotide NAD) 是活细胞中最重要的电子传递体之一。它可以氧化态 ( $\text{NAD}^+$ ) 和还原态 ( $\text{NADH}$ ) 存在,后者,至少从理论上来说,可按下式被氧化成前者:



若此反应的  $\Delta G^{\ominus}$  为  $21.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 试计算 pH 7 时的  $\Delta G^{\ominus'}$  值(气体常数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。

对 NADH 在 pH 7 被  $H^+$  氧化的反应:

$$\Delta G^{\ominus'} = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{(\text{NAD}^+)p_{H_2}}{(\text{NADH})(H^+)}$$

由于 ( $\text{NAD}^+$ ),  $p_{H_2}$  和 ( $\text{NADH}$ ) 按定义都为标准状态,它们均等于 1。

$$\therefore \Delta G^{\ominus'} = \Delta G^{\ominus} + 2.303 RT \log \frac{1}{[H^+]}$$

$$\text{但 } \text{pH} = \log \frac{1}{[\text{H}^+]}$$

$$\therefore \Delta G^{\prime} = \Delta G^{\circ} + 2.303 RT \text{pH}$$

$$\text{其中} \begin{cases} \Delta G^{\circ} = -21.84 \text{ kJ mol}^{-1} \\ R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \\ \text{pH} = 7 \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G^{\prime} &= -21840 + (2.303 \times 8.314 \\ &\quad \times 298 \times 7) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -21840 + 39940 \text{ J mol}^{-1} \\ &= +18100 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

因此,在 pH 7 用  $\text{H}^+$  氧化 NADH 的  $\Delta G^{\prime}$  等于  $+18.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 虽然同一反应在 pH 0 时  $\Delta G^{\circ}$  等于  $-21.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

### $\Delta G^{\circ}$ 的温度-依赖关系

生物学者经常对在 298 K 以外温度时反应的  $\Delta G^{\circ}$  值(特别是对他们常用的培育温度  $30^{\circ}\text{C}$  和  $37^{\circ}\text{C}$ , 即 303 K 和 310 K)感兴趣。幸好的是,对特定的一个反应,  $\Delta G^{\circ}$  随温度而变化的关系是可以预测的,因为它依赖于反应的  $\Delta H^{\circ}$ 。 $\Delta H^{\circ}$  随温度而引起  $\Delta G^{\circ}$  的变化速率可按下列形式的吉布斯-亥姆霍兹方程式来确定:

$$\frac{d(\Delta G^{\circ}/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{T^2}$$

当该式积分时(设  $\Delta H^{\circ}$  与温度无关),可得下列关系:

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{T} = \frac{\Delta H^{\circ}}{T} + \text{常数}$$

这是一个直线方程式,  $y = ax + b$  (见 11 页), 其中  $y = \Delta G^{\circ}/T$ ,  $x = 1/T$ ,  $a = \Delta H^{\circ}$  是一个常数, 和  $b = \text{常数}$ 。因此, 若以恒压下一个反应的  $\Delta G^{\circ}/T$  值对相应的  $1/T$  值作图, 可得



一直线,其斜率为  $\Delta H^\circ$ 。

因此,若  $\Delta H^\circ$  已知时,在温度  $T_2$  K 时的  $\Delta G^\circ(\Delta G_2^\circ)$  可从已知的  $T_1$  K 的  $\Delta G^\circ(\Delta G_1^\circ)$  推导,即可将这些值代入下列方程式(从吉布斯-亥尔姆霍兹公式所得的积分式):

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2} - \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} = \Delta H^\circ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

该式经重排而得以下更方便的形式:

$$\frac{\Delta G_2^\circ}{T_2} = \frac{\Delta G_1^\circ}{T_1} - \Delta H^\circ \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

由于  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$ , 平衡常数  $K_{\text{eq}}$  同样受到温度的影响,正如温度与反应  $\Delta H^\circ$  的关系那样。这样有关的公式(称为范托夫公式,见 249 页)为:

$$\frac{d(\ln K_{\text{eq}})}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

这公式仅是上述吉布斯-亥尔姆霍兹公式的另一种表达方式。范托夫公式及其应用将在第八章中讨论(见 248—250 页),但从以上关于  $\Delta G^\circ$  随温度而变化的推导中显然可见,只要两个温度的  $K_{\text{eq}}$  值,就可能测定一个化学可逆反应的  $\Delta H^\circ$  的近似值;并由于  $\Delta G^\circ$  等于  $-RT \ln K_{\text{eq}}$ ,  $\Delta G^\circ$  也能同时计算得出,  $\Delta S^\circ$  则可将  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  值代入公式  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  而求得。

例题:

经常提到的在“接近生理条件”下在  $36^\circ\text{C}$  时 ATP 水解生成 ADP 和无机磷酸盐产生的  $\Delta G^\circ$  为  $-30.96 \text{ kJ mol}^{-1}$  和  $\Delta H^\circ$  为  $-20.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。这温度对温血的哺乳动物确实是“接近生理的”,但在  $5^\circ\text{C}$  北海鳕肌肉中这反应的  $\Delta G^\circ$  值应为多少?

可应用吉布斯-亥尔姆霍兹公式的积分式:

$$\frac{\Delta G_2^{\ominus'}}{T_2} = \frac{\Delta G_1^{\ominus'}}{T_1} - \frac{\Delta H^{\ominus}(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

其中:  $\Delta G_1^{\ominus'} = ? \text{ kJ mol}^{-1}$

$$T_2 = 5^{\circ}\text{C} = 278 \text{ K}$$

$$\Delta G_1^{\ominus'} = -30960 \text{ J mol}^{-1}$$

$$T_1 = 36^{\circ}\text{C} = 309 \text{ K}$$

$$\Delta H^{\ominus'} = -20080 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_2^{\ominus'}}{278} = \frac{-30960}{309} - \frac{-20080(278 - 309)}{309 \times 278} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_2^{\ominus'}}{278} = \frac{-30960}{309} - \frac{-20080(-31)}{309 \times 278} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\frac{\Delta G_2^{\ominus'}}{278} = \frac{-30960}{309} - \frac{622480}{309 \times 278} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

方程式两边各乘以(309 × 278), 得

$$309\Delta G_2^{\ominus'} = -30960 \times 278 - 622480 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\therefore \Delta G_2^{\ominus'} = \frac{-8608000 - 622480}{309} \text{ J mol}^{-1}$$

$$= \frac{-9230480}{309} = -29860 \text{ J mol}^{-1}$$

因此,若在 36°C ATP 水解的  $\Delta G^{\ominus'}$  为  $-30.96 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,则在鱼肌肉的较低温度(5°C)时,ATP 水解的  $\Delta G^{\ominus'}$  为  $-29.86 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

### $\Delta G$ , 非标准条件下的自由能变化

从密闭系统( $T$  和  $P$  恒定)中一个特定反应的  $\Delta G^{\ominus}$  值,可求得平衡常数,但若其组份中任何一个处于非标准活度(即溶质为理想的  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  以外的任何其他浓度)时,则不可能单独地从  $\Delta G^{\ominus}$  的符号和数值推断反应是否能自发进行。

试考察水溶液中特定的反应  $A \rightleftharpoons B$  为例。若  $\Delta G^\circ = -1.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，这意味着在  $298 \text{ K}^*$  和标准大气压时，在溶液中，A 和 B 的平衡混合物中这两种物质之比为  $(B)/(A) = 2.06^{**}$  的活度。若设 A 为  $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  和 B 为  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ，则 A 是否可能自发地转化为 B？这反应的  $\Delta G^\circ$  有负号这一事实并不直接与此相关——因为只当 A 和 B 规定在其标准条件和活度为 1 时，才可能根据  $\Delta G^\circ$  是负的了立即确定在这些标准条件下 A 自发转化至 B 是可能的。实际上，按所述的非标准条件 ( $A = 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  和  $B = 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ )， $A \rightarrow B$  的自发转化是不能实现的。按实际情况可显然看到， $[B]/[A]$  的原始浓度的比值是 100，比平衡的比值  $(2.06)^{***}$  要大得多，以致自发过程会明显地是  $B \rightarrow A$  的逆转化。非标准条件下反应的自由能变化也证实这个结论，因为计算“正向”反应  $A \rightarrow B$  时所得的值变为  $+10.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。因此，只有考虑到系统非标准组成的  $\Delta G$  实际值才能指示出一个特定反应“在指定的环境中”是否可实现。无论如何，若已知反应组份的活度（或在稀溶液中的浓度），可从相同温度和压力下反应的  $\Delta G^\circ$  值来计算所求  $\Delta G$  值<sup>1)</sup>。

一个化合物的自由能  $G$  与其活度 ( $a$ ) 有关，其关系为：

$$G = RT \ln a + \text{常数}$$

因此，当一个化合物从  $a_1$  态变化至  $a_2$  态时，其自由能将会有  $\Delta G$  量的变化：

$$\Delta G = (G_2 - G_1) = RT \ln a_1 - RT \ln a_2$$

\* 原文为  $278 \text{ K}$ 。

\*\* 按  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{e,q} = -RT \ln (B)/(A)$  计算， $(B)/(A)$  应为 1.62。

\*\*\* 同上注。——译者

1) 氧化还原反应的  $\Delta G$  值是相对地易于测量的，因为由反应在非标准条件（在已知的温度和压力）产生的零点电位将等于  $\Delta E$ ，而  $-nF\Delta E = \Delta G$ 。

$$= RT \ln \frac{a_2}{a_1}$$

由于标准状态(对溶质)定义为单位活度(即  $a = 1$ ), 任何溶质从其标准状态到其非标准的实际活度(例如其生理浓度  $c_{\pm}$ ) 的状态变化, 会使其自由能发生  $\Delta G$  量的变化, 其时

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{c_{\pm}}{1} \right) = RT \ln(c_{\pm})$$

因此, 非标准状态系统中反应组份的自由能与它们在标准状态的系统中所有的自由能间会相差一个可计算的量。所以, 这是可理解的, 对一个特定的反应,  $\Delta G$  应与  $\Delta G^\circ$  相差一个数量, 这数量可用非标准状态系统中反应组份的活度(浓度)计算。

### $\Delta G$ 与 $\Delta G^\circ$ 的关系

试考察反应



若(A)和(B)为 298 K 和标准大气压下溶液中反应物的活度, 而(C)和(D)为生成物的活度,  $\Delta G$  表示这些化合物的活度保持在 (A), (B), (C) 和(D)时 1 mol A 与 B 产生 C 和 D 的反应所有的吉布斯自由能变化。可以看到, 此反应(在相同温度)的  $\Delta G$  值与  $\Delta G^\circ$  值相差一个数值, 等于

$$RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

因此,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

若反应在稀溶液中进行, 此方程式中可用浓度代替活度。因此, 对指定温度和标准大气压下的一个反应:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

若反应消耗或生成  $H^+$  离子,而 pH 被缓冲至 0 以外的其他值,则对此 pH,可采用经过适当地修正的包括  $H^+$  因素在内的标准自由能值 ( $\Delta G^{\circ'}$ ),在公式中则不另外引入单独的  $[H^+]$  项:

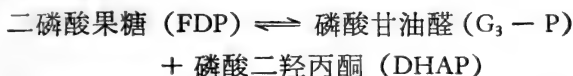
$$\Delta G = \Delta G^{\circ'} + RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

这是强调  $\Delta G$  值对浓度依赖关系的最重要的公式,并要求不应无区别地滥用  $\Delta G^\circ$  值,特别当可能还有其他更适当的  $\Delta G$  值时。

例题:

前面例题(见 220 页)中,曾计算出 1,6-二磷酸果糖裂解生成两个分子的磷酸丙糖的  $\Delta G$  为  $+23.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。可是,若磷酸果糖 ( $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 加到含这些磷酸丙糖各为  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  的溶液中后,反应的趋向是磷酸果糖生成磷酸丙糖成为自发过程。

试用热力学的关系解释这明显的矛盾(气体恒量  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。



当此反应在特定的非标准条件下进行时:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[G_3 - P][DHAP]}{[FDP]}$$

(由于采用的是浓度, $\Delta G$  的计算值在一定程度上是近似值)。

代入已知的  $\Delta G^\circ$  值和反应物及生成物的浓度:

$$\Delta G = 23120 + RT 2.303 \log \frac{10^{-5} \times 10^{-5}}{10^{-2}} \text{ J mol}^{-1}$$

在 298 K,

$$2.303 RT = (2.303 \times 8.314 \times 298) = 5706 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= 23120 + (5706 \log 10^{-8}) \text{ J mol}^{-1} \\ &= 23120 + [5706 \times (-8)] \text{ J mol}^{-1} \\ &= 23120 - 45648 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -22528 \text{ J mol}^{-1} \\ &\simeq -22.53 \text{ k J mol}^{-1}\end{aligned}$$

因此,虽然反应的  $\Delta G^\circ$  为正值,但在特定条件下反应的  $\Delta G$  是负的;在这些条件下,从磷酸果糖生成磷酸丙糖必然会自发进行到平衡。

由于  $\Delta G^\circ$  值与反应的平衡常数值 ( $K_{\text{eq}}$ ) 和氧化还原过程的标准电动势 ( $\Delta E^\circ$ ) 有已知的关系,当平衡常数或标准电动势中有一项的值已知时,即可用来计算  $\Delta G$  值。

由于

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -RT \ln K_{\text{eq}} \\ \Delta G &= -RT \ln K_{\text{eq}} + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}\end{aligned}$$

因而

$$\Delta G = -RT \ln \left[ K_{\text{eq}} \times \frac{(A)(B)}{(C)(D)} \right]$$

由于

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -nF \Delta E^\circ \\ \Delta G &= -nF \Delta E^\circ + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}\end{aligned}$$

$\Delta G$  随温度而变化的方式恰好与  $\Delta G^\circ$  随温度而变化相同,即按照吉布斯-亥尔姆霍兹公式

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dt} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

而变化，其中  $\Delta H$  是在与  $\Delta G$  相同的反应条件下测定的。

## $\Delta G$ 值能告诉我们什么？

除了在热力学可逆的理想情况外， $\Delta G$  并不能计量出一个反应实际所作的有效功。然而，它的符号却能指示出在密闭系统中当恒温恒压时反应是否会自发进行( $\Delta G$  是负值时，反应属放能和自发的； $\Delta G$  为正时，反应是吸能的，不能自发进行)。它的数值指出系统的初始状态与最终平衡的距离程度(最终平衡时， $G$  是最小值，而  $\Delta G$  为 0，见第八章)。简而言之，它解答以下问题：“在不从其周围环境取得任何净能量时反应是否可以进行？”以及“它能进行到何种程度？”但它不可能解答下述有关疑问：“反应的时间将多久？”或“反应将遵循何种途径？”确实，这些问题是经典热力学本身不能解答的。

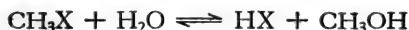
$\Delta G$  可以说是象航空小册子中的飞行班次——它既不描述旅途的路线或速度，它本身也不提供实际起飞的任何保证。

## 水溶液中反应的热力学

对生物学工作者而言，因为经常处理的是水溶液中的反应，对这些反应在计算其  $\Delta G$  值时可能存在的复杂情况是很值得重视的。

(a) 什么是水溶液中的标准活度？

设有一个水溶性酯  $\text{CH}_3\text{X}$  的水溶液，在添加少量强酸时能催化该酯的水解作用：



水作为溶剂和反应物，是否考虑它为 (i) 纯液体，因而处于单位活度的标准状态(见 215 页)；或考虑它为 (ii) 纯水的水溶

液,其浓度近似地为  $55.5 \text{ mol kg}^{-1}$ ? 这二者之间的选择并不单纯是文义上的问题,因为,根据不同的选择,所述反应的  $\Delta G$  将有显著的增大或降低(在  $311 \text{ K}$  时相差约  $10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。对此选择的唯一的限制是在计算  $\Delta G$  值时,必须选用与原来用来定义反应  $\Delta G^\circ$  的相同的值(1 或是  $55.5$ )。一般这值是 1,这也是水解反应平衡常数计算时所设定的值。生物化学者常规地规定他们所处理的稀水溶液中水的活度为 1。

(b) 反应物和生成物可能的电离作用

这复杂性同样可以用酯  $\text{CH}_3\text{X}$  的水解为例:



水解的生成物是甲醇(不电离的)和可能的弱酸  $\text{HX}$ 。在适宜的  $\text{pH}$ , 酸将电离,其反应具有其本身的  $\Delta G^\circ$ :



$\text{CH}_3\text{X}$  水解的实际  $\Delta G$  值因而与  $\text{pH}$  有关,并且其组成项中  $\text{HX}$  电离明显地可能占有相当大的比重。显然,水溶液中反应的可电离组份的数目越多,能量关系将越复杂。

(c) 水溶液中化合物的  $\Delta G_i^\circ$  与该化合物在其标准状态的  $\Delta G_i^\circ$  并不相同

由元素生成的化合物,形成这化合物的标准自由能 ( $\Delta G_f^\circ$ ) 等于其本身化合物的自由能,这化合物是以其纯的标准状态和在饱和溶液中存在着的。这从以下关系推导得到: 在饱和溶液中,未溶解的化合物(在其纯的,标准状态)与溶解形式的化合物(溶质)相平衡。由于平衡状态的特征是保持平衡的任何可逆变化的  $\Delta G = 0$ , 处于标准状态的化合物等温转化成其饱和溶液中的溶质时并没有自由能的变化。因此,在相同的温度和压力下,处于规定的标准状态的化合物的  $\Delta G_i^\circ$  必然等于饱和溶液中该化合物的  $\Delta G_i^\circ$  值。

随即可得出,一个化合物在其纯的、标准状态的  $\Delta G_i^\circ$  与



该化合物在水溶液中单位活度的  $\Delta G_i^\circ$  之差，为饱和溶液稀释成单位活度溶液时的自由能变化，称为该化合物的“溶液的自由能”。

$$\text{溶液的 } \Delta G^\circ = -RT \ln (\text{饱和溶液})$$

其中：(饱和溶液)表示溶质在其饱和溶液中的活度，因而

$$\text{溶液中的 } \Delta G_i^\circ = \text{标准状态的 } \Delta G_i^\circ + \text{溶液的 } \Delta G^\circ$$

同样地，若化合物在溶液中电离，为求得水溶液中其电离形态的  $\Delta G_i^\circ$  值，电离作用的  $\Delta G^\circ$  必须与水溶液中未电解化合物的  $\Delta G_i^\circ$  相加。因而：

$$\begin{aligned} & \text{水溶液中电离形态的 } \Delta G_i^\circ \\ &= \text{水溶液中未电离形态的 } \Delta G_i^\circ \\ &+ \text{电离作用的 } \Delta G^\circ \end{aligned}$$

例题：

298 K 的 L-谷氨酸的饱和溶液是 0.0595 molal 浓度，并有 3.8% 离解。已知 L-谷氨酸的  $\Delta G_i^\circ$  等于  $-728.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，L-谷氨酸电离的  $\Delta G^\circ$  等于  $24.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，0.057 molal 浓度未离解的 L-谷氨酸的 molal 活度系数等于 0.55，试计算 (i) L-谷氨酸在水溶液中的  $\Delta G^\circ$  值和 (ii) 谷氨酸离子在水溶液中的  $\Delta G^\circ$  值。(注：活度 = 浓度 × 活度系数)。

(i) 水溶液中 L-谷氨酸的  $\Delta G_i^\circ$

$$\begin{aligned} & \text{未离解的 L-谷氨酸溶液的 } \Delta G^\circ \\ &= -RT \times \ln (298 \text{ K L-谷氨酸在饱和} \\ & \quad \text{溶液中的活度}) \end{aligned}$$

但 L-谷氨酸在其饱和溶液中有 3.8% 离解，即有 96.2% 未离解。溶液总浓度为 0.0595 molal 浓度，饱和溶液中未离解的 L-谷氨酸的浓度为  $0.0595 \times 96.2/100 = 0.057 \text{ molal}$ 。

由于活度 = 浓度 × 活度系数，同时 0.057 molal 的 L-谷氨酸的 molal 活度系数 = 0.55，因而

298 K 未离解的 L-谷氨酸在其饱和溶液的活度

$$= 0.057 \times 0.55 = 0.0314$$

将以上值代入上述公式, 可得:

$$\begin{aligned} \text{未离解 L-谷氨酸溶液的 } \Delta G^\circ &= -RT \ln 0.0314 \\ &= -(8.314 \times 298 \times 2.303 \log 0.0314) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -[5706 \times (2.4969)] \text{ J mol}^{-1} \\ &= -[5706 \times (-1.5031)] \text{ J mol}^{-1} \\ &= -(-8578) = +8578 \text{ J mol}^{-1} \\ &= +8.578 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

但: 未离解 L-谷氨酸的溶液中的  $\Delta G_f^\circ$

$$\begin{aligned} &= \text{标准状态的 } \Delta G_f^\circ + \text{溶液的 } \Delta G^\circ \\ &= -728.3 + 8.58 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\simeq -719.7 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

因此, 在水溶液中未离解 L-谷氨酸的  $\Delta G_f^\circ$

$$= -719.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(ii) 水溶液中 L-谷氨酸离子的  $\Delta G_f^\circ$

这等于水溶液中未离解 L-谷氨酸的  $\Delta G_f^\circ$  加上电离作用的  $\Delta G^\circ$

水溶液中未离解的 L-谷氨酸的  $\Delta G_f^\circ$

$$= -719.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

电离作用的  $\Delta G^\circ$  (已知) = 24.64 kJ mol<sup>-1</sup>

∴ 水溶液中 L-谷氨酸离子的  $\Delta G_f^\circ$

$$= (-719.7 + 24.64) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$= -695.1 \text{ kJ mol}^{-1}$$

## 小结

开头已经提到, 经典热力学的出发点是确定什么会推动一个反应和什么会确定反应的终点。在本章的教程中, 可以

看到，等温和恒压下，一个反应产生的热量变化（焓的变化  $\Delta H$ ）反映出能量以吉布斯自由能和熵的形式重新分布（ $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ ）。并进一步发现，在密闭系统（ $T$  和  $P$  恒定）中，推动一个自发反应的是本质上不稳定的系统失去自由能而使系统及其周围环境的总熵增加的趋势。同样，证实了反应的终点（化学平衡）——是系统处于不再具有自发变化的容量的状态（ $\Delta G = 0$ ），系统加上其周围环境的总熵达最大值。

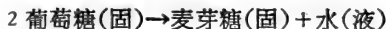
在第八章中，将要考察与热力学有关的放能反应自发进行到稳定的但是动态的平衡状态。

[蒋家俊译；王 焜校]

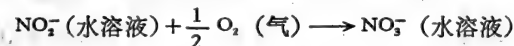
## 习 题

（设下列各题中的气体常数  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ）

1. 柠檬酸(固)燃烧时  $\Delta H^\ominus$  为  $-1986 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试计算 10 克柠檬酸(固)完全燃烧后，在 298 K (a) 恒压，(b) 恒容时所放出的热量（柠檬酸  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ，分子量为 192）。
2. 如果单糖葡萄糖(固)和双糖麦芽糖(固)的燃烧热（燃烧的  $\Delta H^\ominus$ ）分别为  $-2816$  和  $5648 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试计算在 298 K 和标准大气压时，18 克葡萄糖按以下方程式反应，生成麦芽糖的过程中，标准焓的变化。



3. 在自然界的“氮素循环”中，硝化菌起重要作用。它们在氧化亚硝酸盐为硝酸盐的简单过程中，获得供它生长的所有能量：



已知在  $\text{NO}_2^-$  水溶液中的  $\Delta G_f^\ominus$  值是  $-34 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，在  $\text{NO}_3^-$  水溶液中的  $\Delta G_f^\ominus$  值是  $-110.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，试计算此反应的  $\Delta G^\ominus$  值。

4. 在适当的氨基酸氧化酶的作用下，L-丙氨酸可按以下方式转化为丙酮酸盐：



已知 pH 7 时, 下列反应的  $\Delta G^\ominus$  值:



$$\Delta G^\ominus = +54.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

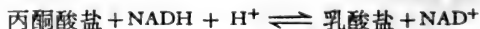
试计算 pH 7 时, L-丙氨酸受酶作用氧化为丙酮酸盐反应的  $\Delta G^\ominus$  值。

5. (a) 如果醋酸水溶液离解作用的  $\Delta H^\ominus$  为  $-385 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^\ominus$  为  $-92.5 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。计算:
- (i) 298 K 时醋酸的热力学离解常数。 (ii) pH 7 时离解作用的  $\Delta G^\ominus$ 。
- (b) 一氯代醋酸比醋酸强。下列数值中, 哪个数值可能是一氯代醋酸离解作用的  $\Delta G^\ominus$ :
- (i) 48.1, (ii) 27.1, (iii) 16.3  $\text{kJ mol}^{-1}$ ?
- (c) 三氯代醋酸比醋酸更强, 但它离解作用的  $\Delta H^\ominus$  值实际上和醋酸离解作用的  $\Delta H^\ominus$  值相等。下列数值中, 哪个数值可能是三氯代醋酸离解作用的  $\Delta S^\ominus$ : (i)  $-8.4$ , (ii)  $-168.2$ , (iii)  $-90 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ?
6. 磷酸丙糖异构酶催化 3-磷酸甘油醛 (G, -P) 和磷酸二羟基丙酮盐 (DHAP) 互相转化:



如果在 298 K 和 1 个大气压时, 溶液向形成 DHAP 方向的热力学平衡常数是 22。计算此反应的  $\Delta G^\ominus$  值。

7. pH 7 时在乳酸脱氢酶的作用下, 丙酮酸盐水溶液很容易被 NADH 还原:



若在 pH 7 时, 丙酮酸盐|乳酸盐的  $E'_0 = -0.19 \text{ V}$ ,  $\text{NAD}^+|\text{NADH}$  的  $E'_0$  是  $-0.32 \text{ V}$  (法拉第常数是  $96487 \text{ J V}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ), 试测定 pH 7 时, 此反应的  $\Delta G^\ominus$  值。

8. 生物化学上很重要的乙酰辅酶 A (CoA) 的水解, 在活细胞中是放能反应:



$$\Delta G^{\ominus} = -15.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

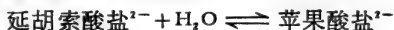
在 298 K, pH 7 时, 醋酸盐, CoA 及乙酰 CoA 的浓度均为  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  (计算时假设活度系数等于 1), 求出此反应的  $\Delta G$  值。

9. 由哺乳类动物的肝脏或细菌中提纯的苹果酸酶, 对苹果酸盐的氧化脱羧起催化作用:



如果 pH 7 时, 此反应的  $\Delta G^{\ominus'}$  是  $-1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 试计算 pH 7, 组份浓度为  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  (只有  $\text{CO}_2$  为标准大气压的  $1/10$ ) 时的  $\Delta G$  (假设活度系数为 1)。

10. 延胡索酸盐加水生成苹果酸盐:



此反应对人体和蛙体组织中的三羧酸循环非常重要。若这反应在  $25^{\circ}\text{C}$  和近似生理 pH 值时进行,  $\Delta G^{\ominus}$  值为  $-3.68 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H$  值为  $14.89 \text{ kJ}$ 。如 pH 值不变: (a) 在人体中 ( $37^{\circ}\text{C}$ ); (b) 在蛙体中 (春天  $7^{\circ}\text{C}$  时)。试计算此反应的  $\Delta G^{\ominus'}$  值。

11. 在 298 K 时, L-天冬氨酸饱和液中含有  $0.0355 \text{ mol}$  的天冬氨酸。假如:

(a) 未离解的 L-天冬氨酸在其  $0.0355 \text{ mol}$  水溶液中的重量克分子浓度活度系数是 0.45;

(b) L-天冬氨酸(固)的  $\Delta G_f^{\ominus}$  是  $-721.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;

(c) 此溶液中 L-天冬氨酸盐离子的  $\Delta G_f^{\ominus}$  是  $-699.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

试计算 L-天冬氨酸电离的  $\Delta G^{\ominus}$  值。

## 第八章 化学平衡和反应的偶联

化学可逆反应进行到化学平衡的稳定状态时，呈现特殊的化学、动力学和热力学性质。

### 化学平衡的性质

#### 平衡混合物的化学组份

假设两种化合物，A和B在  $A \rightleftharpoons B$  反应中互相变化，不论在初始时A与B的浓度怎样，在平衡时，于特定温度下，它们所达到的浓度之间的比例是这反应的特征，这平衡混合物的组份在等温系统中不会变动。

按惯例， $\frac{\text{在平衡时生成物浓度}}{\text{在平衡时反应物浓度}}$  比例称为这反应物的平衡常数，那末

(i) 这反应  $A \rightleftharpoons B$ ，由于它由A形成B，其平衡常数  $K_c$  等于  $[B]/[A]$ ，[B]与[A]是B和A在平衡时的浓度。同样，由B形成A的反应，其平衡常数等于  $[A]/[B]$ ，这就等于  $1/K_c$ ；

(ii) 对  $A + B \rightleftharpoons C + D$ ，其反应是由左到右，其平衡常数可写为  $\frac{[C][D]}{[A][B]}$ ；

(iii) 对更复杂的反应，如



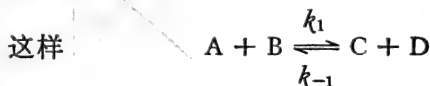
这由左向右的反应的  $K_c$  为

$$\frac{[X]^a[Y]^b[Z]^c}{[A]^a[B]^b[C]^c}$$

按这方法计算的平衡常数  $K_c$ ，一般只是近似于这反应的真实平衡常数值  $K_{eq}$ 、 $K_c$  与  $K_{eq}$  可能相差很大。这真实平衡常数值（也称为根据活度平衡常数， $K_a$ ）是以化学平衡时组份的活度计算得到的，而不是以它们的平衡浓度（看下面），虽然它的值随温度而变化，平衡常数规定化学可逆反应在特定温度下的化学平衡位置，在这个意义上，平衡状态可按平衡混合物的组份来规定。

### 化学平衡是动态状态

动力学研究(第十章)说明一个等温反应速度与其反应物的有效浓度成比例（这是质量作用定律）。所以反应  $A + B \rightarrow C + D$  的速度等于  $k_1[A][B]$ ，而逆反应的速度  $C + D \rightarrow A + B$  为  $k_{-1}[C][D]$ ， $k_1$  和  $k_{-1}$  是这些反应在特定温度下的速度常数（见 295 页）。这平衡混合物的组份保持不变就可以这样解释：即在平衡时，组份的有效浓度达到这样程度，C 和 D 结合生成 A 和 B 的速度等于 A 和 B 结合重新生成 C 和 D 的速度。



在平衡时，

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D] \text{ 或 } \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K_c$$

所以平衡常数等于维持平衡状态的相反的且互相抵销的的反应的速度常数的比例。

### 化学平衡的热力学

第七章曾把于等温及恒压下在密闭系统中的自发等温反

应背后的推动力等同于它的吉布斯自由能损失 ( $\Delta G = -vc$ ) 的趋向。由此即可看到这是焓和熵两者共同变化的趋向的结果, 所以  $-\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$ 。在恒温与恒压下, 这个系统的吉布斯自由能有下降趋向, 当达到最终化学平衡时, 它即下降到最低值。由于在平衡时, 于密闭系统中, 自由能的再下降 (自发的) 已不可能, 以后任何变化的出现而仍维持平衡状态时, 就不引起吉布斯自由能的变化, 即  $\Delta G = 0$  和  $\Delta H = T\Delta S$ 。

再探讨等温反应  $A \rightleftharpoons B$ , 假设向合成 B 的方向进行的反应, 其平衡常数为 4, 那么, 当 A 和 B 的浓度的比例达到 1:4 时, 平衡就已到达。若使有可能测定这系统的吉布斯自由能, 并以之与系统的化学组份标绘一图, 即可得到如图 8.1 所示的曲线类型。当混合物含有 100% A 时, 吉布斯自由能最大, 当只含 20% A 时, 则为最小。若使反应混合物初始时含有

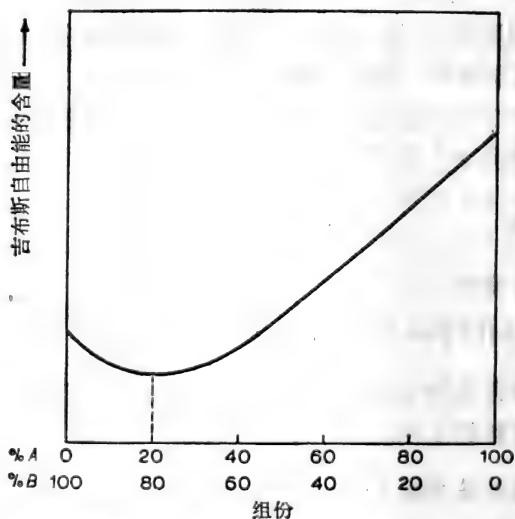


图 8.1 吉布斯自由能含量随着反应混合物组份的变化。



100% B, 吉布斯自由能 (虽然不如 100% A 时那么大) 将减小, 到混合物含有 20% A 时, 则达到同样最小值。在化学平衡中, 当系统含有 20% A 和 80% B 时, 这体系的吉布斯自由能最小。这个“自由能纵切面图”的形状 (图 8.1) 进一步说明在化学平衡的系统中, 不可能有自发变化, 因为任何变化必须造成更高自由能的混合物, 因而必须联系到正的  $\Delta G$ 。

从这些讨论, 化学平衡在恒温 and 恒压时出现了一种确定的化学组份状态, 在这个状态下, 系统中的吉布斯自由能是最小的, 虽然是稳定的, 但它是完全相反的热力学上可逆反应的动态状态, 它们速度常数之比是平衡常数。

## 酶催化的反应

本文主要讨论由特异酶所催化的生化反应, 所以在开头就必须指出, 催化剂没有任何办法改变一种反应的“总”的热力学性质。虽然一种酶加速达到其预定的化学平衡, 但它不能改变这平衡, 因为催化剂不能改变一种等温反应的平衡常数的值。一种酶也不能在任何情况下影响它所催化的反应的  $\Delta G$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta H$  的值。

## 化学平衡常数和标准自由能变化的关系

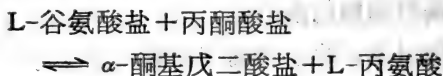
第七章曾提出一种化学反应的标准自由能变化 ( $\Delta G$ ) 是它的热力学平衡的函数, 所以  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$ , 其中  $\Delta G^\circ$  和  $K_{eq}$  是于  $T$  K 下测定的。

这样, 在 298 K,  $\Delta G^\circ = -5706 \log K_{eq} T \text{ mol}^{-1}$ , 现在可以更适当地重新把这个关系解释为: 平衡位置可以从这反应的标准自由能变化确定下来, 当  $\Delta G^\circ$  是负值,  $K_{eq}$  必然比 1 大, 而平衡“位于所表明的反应的右边”。反之  $\Delta G^\circ$  的正值

并不意味着“这反应不能由左向右进行”，而是说  $K_{eq}$  比 1 小，而平衡“位于所表明的反应的左边”。

例题：

L-谷氨酸盐-丙酮酸盐氨基转移酶催化谷氨酸盐和丙酮酸盐之间转氨基反应形成  $\alpha$ -酮基戊二酸盐和 L-丙氨酸：



(a) 若使 L-丙氨酸合成的平衡常数  $K_{eq}$  于 298 K 为 1.107，计算其  $\Delta G^\circ$  值。

(b) 从 (a) 所得的结果是否说明从丙酮酸盐和谷氨酸盐合成丙氨酸完全是自发的？

(c) 若使浓度各为  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  的 L-谷氨酸盐和丙酮酸盐与浓度各为  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  的 L-酮基戊二酸盐和 L-丙氨酸盐于 298 K 和氨基转移酶存在下混和，(i) L-丙氨酸形成的  $\Delta G$  值是多少？(ii) 在这种条件下，丙氨酸能自发形成吗？

(a) 丙氨酸合成

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\text{其中} \begin{cases} R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \\ K_{eq} = 1.107 \end{cases}$$

$$\therefore \Delta G^\circ = -RT \times 2.303 \log K_{eq}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G^\circ &= -(8.314 \times 298 \times 2.303 \times \log 1.107) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -252 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

(b) 不。  $\Delta G$  值依赖于反应的实际条件，包括温度和所有反应物与生成物浓度，这将在下面 (c) 中详述。

$$(c) (i) \Delta G = \Delta G^\circ + RT$$

$$\times \ln \frac{[\alpha\text{-酮基戊二酸盐}][\text{丙氨酸}]}{[\text{丙酮酸盐}][\text{谷氨酸盐}]} \quad (\text{参看 228 页})。$$

(用这方程式算到的  $\Delta G$  是近似值, 因为假设反应组份的活度系数的比等于 1 (与其相对应的浓度一样地相乘))。

将已知数值代到浓度项目中去,

$$\begin{aligned} \Delta G &= -252 + \left( 8.314 \times 298 \times 2.303 \right. \\ &\quad \left. \times \log \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{10^{-4} \times 10^{-4}} \right) \text{J mol}^{-1} \\ &= -252 + (5706 \times \log 10^4) \text{J mol}^{-1} \\ &= -252 + (5706 \times 4) \text{J mol}^{-1} \\ &= -252 + 22824 \text{J mol}^{-1} \\ &= +22572 \text{J mol}^{-1} \end{aligned}$$

(ii) 不。在这些条件下, 丙氨酸合成是吸能的, 所以自发反应将是相反方向, 即由丙氨酸向丙酮酸盐的净转变。

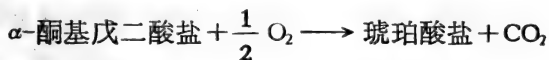
### 表观的单方向反应

讨论化学可逆反应, 也就是说还存在有一些反应是化学不可逆的(单方向), 这类型的反应可用  $A + B \longrightarrow C + D$  来表示。但这不过是化学上可逆反应的极端情况, 它的平衡“位于右边那么远”, 显得反应朝这方向进行到完全。按这观点, 所有化学反应都是化学上可逆的, 某些反应比其他更为可逆就是了。

这表观的单方向反应的特征是它的  $\Delta G$  是极大的负值 (因而它的  $K_{eq}$  也极大)。

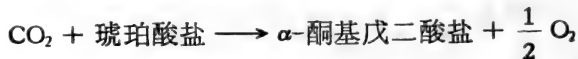
例题:

$\alpha$ -酮基戊二酸盐的氧化按这方程式进行:



这反应被认为是一种重要的单方向反应,其  $\Delta G^\ominus$  为  $-286.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。于  $298 \text{ K}$  时其相反的琥珀酸盐羧化作用生成  $\alpha$ -酮基戊二酸盐和氧的反应的平衡常数是多少?

$\alpha$ -酮基戊二酸盐的氧化的  $\Delta G^\ominus = -286.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 其相反的琥珀酸盐的羧化作用的反应的  $\Delta G^\ominus = +286.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。即琥珀酸盐的羧化作用的反应方程式



$$-RT \ln K_{\text{eq}} = \Delta G^\ominus$$

$$\therefore -2.303 RT \log K_{\text{eq}} = \Delta G^\ominus, \text{ 或}$$

$$\log K_{\text{eq}} = \frac{\Delta G^\ominus}{2.303 RT}$$

$$\text{当 } 298 \text{ K 时, } \log K_{\text{eq}} = \frac{-28600}{5706} = -50.2$$

$$= 51.8$$

$$\therefore K_{\text{eq}} = \text{反对数 } 51.80 = 6.31 \times 10^{-23}$$

### 活度和活度系数

一个反应的平衡常数值,若使在平衡时仅与其组份浓度比例有关,则应当不依赖于其组份的浓度大小。因此若使反应  $A \rightleftharpoons B$  的  $K_{\text{eq}}$  等于 5,那么它应当都要等于 5(在同一温度下),不管 A 和 B 在平衡时是以  $\text{mol dm}^{-3}$  或  $\mu \text{mol dm}^{-3}$  浓度存在。诚然,这必是如此,因为  $-RT \ln K_{\text{eq}} = \Delta G^\ominus$ ,  $\Delta G^\ominus$  对这反应而言是常数,它的值指出一个反应在确定的标准条件下的行为。但是,当“浓度平衡常数”  $K_c$ ,在平衡时从各组份的浓度计算,它的值将依赖于它们浓度的大小。事实上,对电解质水溶液而言,只有当反应是在极稀溶液中[电子强度小的,(见 91 页)]进行时,所测出的  $K_c$  值等于从反应的  $\Delta G^\ominus$  值

计算而得到的  $K_{eq}$  值。所以可得出这样的结论：正如真实气体可以背离理想行为一样，溶液也同样表现非理想性，一般地说：溶液愈浓，就愈不表现理想性（参看第四章）。

测定在非理想性溶液中一种溶质的浓度，只是想探讨“在单位体积中含有多少溶质？”更为关键性的是要问“从溶质在溶液中所表现的行为，实际上有多少溶质存在于单位体积中？”正如第四章所解释的，后者的值是溶液中溶质的活度，所以它的行为愈不理想，溶质的浓度与其活度之间的差异愈大。第四章（见 72 页）已提到，一种“活度系数”可用以表示溶质偏离理想性的数量，即

$$\text{活度系数} = \gamma = \frac{\text{活度}}{\text{浓度 (mol dm}^{-3}\text{)}}$$

$$\text{重量克分子活度系数} = \gamma = \frac{\text{活度}}{\text{重量克分子浓度}}$$

（对稀水溶液来说， $\gamma$  和  $\gamma$  差异可忽略不计；参看 19 页关于  $\text{mol dm}^{-3}$  和重量克分子浓度的区别。）应当记住：溶剂在溶液中可能表现非理想性和溶质在溶液中的活度并不都是比它的浓度小（见 71 页）；例如 HCl 的重量克分子活度系数在它的 0.5 mol 水溶液中为 0.76，但在同样温度下在它的 4 mol 水溶液中为 1.76。

为了考虑到这种非理想性，当研究水溶液中反应时可遵循两种途径：

(1) 巧算 (circumvention)：选择稀溶液中的反应进行研究，这溶液是这样的稀，可以假设它们呈现理想性行为。理论上说，这样溶液将是无限的稀（对电解质来说电子强度为零），但是幸亏还有很多反应可以在“真实”溶液中进行研究，而这些溶液是相当的稀，可以假设在方程式中，活度系数之比等于 1，这方程式是从系统的组成在平衡时用以计算平衡常数值

(见 239 页)。

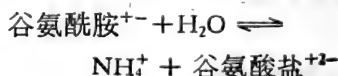
(2) 活度系数的实验测定：溶液中溶质的活度系数可从溶质的确定的理想行为和它们从实验中测定的行为的差异推导出来。在实践中测定溶液的依数性性质即可得到这种资料。

如前指出的一种反应的真实平衡常数  $K_{eq}$  与在平衡时反应组份的活度相关。由于它们是“热力学的活度”和由于  $K_{eq}$  只能由  $\Delta G^\ominus$  计算，真实的以活度为基础的  $K_{eq}$  也叫做热力学平衡常数。所以它的值可以和于平衡时从组份浓度计算的近似平衡常数  $K_c$  值有明显差别。

那末，对  $A + B \rightleftharpoons C + D$  反应来说，热力学平衡常数  $K_{eq}$  等于  $\frac{(C)(D)}{(A)(B)}$ ，其中 (A)、(B) 等是在平衡时 A、B 等的活度，但近似的平衡常数  $K_c$  等于  $\frac{[C][D]}{[A][B]}$ ，其中 [A]、[B] 等是 A、B 等的平衡浓度。

例题：

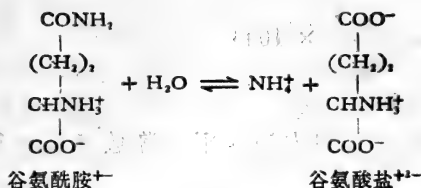
谷氨酸铵是从谷氨酰胺水解而成：



在一试验中于 298 K 达到化学平衡时，混合物含有 0.92 重量克分子谷氨酰胺和 0.98 重量克分子谷氨酸铵。

已知于平衡时组份的重量克分子活度系数如下：谷氨酰胺 = 0.94，谷氨酸铵 = 0.54 和水 = 0.97。计算下面各值：(a) 近似平衡常数  $K_c$ ，(b) 热力学平衡常数  $K_{eq}$ 。

水解反应为



$$\therefore K_c = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{谷氨酸盐}^{+-}]}{[\text{谷氨酸胺}^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

但  $[\text{NH}_4^+] = [\text{谷氨酸盐}^{+-}] = [\text{谷氨酸铵}]$

$$\therefore K_c = \frac{[\text{谷氨酸铵}]^2}{[\text{谷氨酸胺}^+][\text{H}_2\text{O}]}$$

在平衡时

$[\text{谷氨酸铵}] = 0.98$  重量克分子

$[\text{谷氨酸胺}^+] = 0.92 \times 10^{-3}$  重量克分子

$[\text{H}_2\text{O}] = 1$  (按惯例参看 232 页)

于上面方程式中代这些数值,

$$K_c = \frac{(0.98)^2}{(0.92 \times 10^{-3}) \times 1} = \frac{0.96}{0.92 \times 10^{-3}}$$

$$\therefore K_c = 1044$$

由于  $K_c = \frac{[\text{谷氨酸铵}]^2}{[\text{谷氨酸胺}^+][\text{H}_2\text{O}]}$

而

$$K_{\text{eq}} = \frac{(\gamma \text{ 谷氨酸铵} \times [\text{谷氨酸铵}])^2}{(\gamma \text{ 谷氨酸胺} \times [\text{谷氨酸胺}^{+-}]) \times (\gamma \text{H}_2\text{O} \times [\text{H}_2\text{O}])}$$

所以,  $K_{\text{eq}} = \frac{\gamma^2 \text{ 谷氨酸铵}}{\gamma \text{ 谷氨酸胺} \times \gamma \text{H}_2\text{O}} \times K_c$

由于  $\gamma \text{ 谷氨酸铵} = 0.54$ ,  $\gamma \text{H}_2\text{O} = 0.97$

$\gamma \text{ 谷氨酸胺} = 0.94$ ,  $K_c = 1044$

$$K_{\text{eq}} = \frac{(0.54)^2}{0.94 \times 0.97} \times 1044$$

$$= \frac{0.292}{0.91} \times 1044$$

$$\therefore K_{\text{eq}} = 334$$

注意  $K_c$  值 = 1044 与真实平衡常数  $K_{\text{eq}} = 334$  之间的差异。

注意在上面准确计算  $K_{\text{eq}}$  值时，考虑到水的活度系数 (= 0.97)。在平衡时所含有谷氨酸铵的高浓度使这考虑成为必要。在较稀溶液中，经常假设水做为溶剂时其活度为 1。

### 温度怎样影响平衡常数值

$K_{\text{eq}}$  是温度依赖性的，由于温度变化而引起  $K_{\text{eq}}$  数量的改变是与这反应的有关联的焓的标准变化有联系。平衡对温度的反应所表现的方式事实上已由 Le Chatelier 原理所预测，

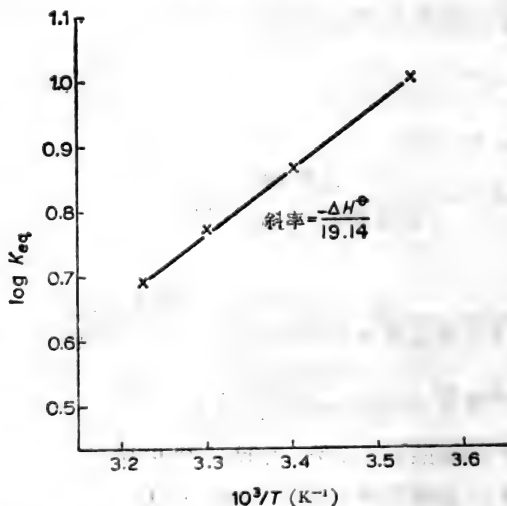


图 8.2 一种放热反应的  $\log K_{\text{eq}}$  对在 283 K 到 310 K 范围内 (即 10°C—37°C)  $1/TK$  的作图 ( $\Delta H = 19.21 \text{ kJmol}^{-1}$ )。



这原理提出“一系统在平衡中对它的条件的任何变化的反应是按一种方式以抵销这种变化。”这意味着一种放热反应的平衡常数将由于温度增高而下降（在标准条件下向新平衡进行时将放出少量的热）。反之，吸热反应的温度增高了其平衡常数。

范托夫演导出平衡常数于恒压下与反应的绝对温度的关系，这关系提出随着温度  $K_{eq}$  值改变的速度与反应的标准焓 ( $\Delta H^\ominus$ ) 变化存在着以下的关系：

$$\frac{d(\ln K_{eq})}{dT} = \frac{\Delta H^\ominus}{RT^2}$$

当这方程式积分时（假设  $\Delta H^\ominus$  与温度无关），可得以下方程式<sup>1)</sup>，

$$\ln K_{eq} = \text{常数} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT}$$

或

$$\log K_{eq} = \text{常数} - \frac{\Delta H^\ominus}{2.303 RT}$$

而

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$2.303 R = 19.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\therefore \log K_{eq} = \text{常数} - \frac{\Delta H^\ominus}{19.14} \cdot \frac{1}{T}$$

所以对一种反应的  $\Delta H^\ominus$  值可于不同温度下的真实平衡常数的图解法求得，因为若以  $\log K_{eq}$  对  $1/T$  绘图，即得一直线，

1) 这方程式可按下面另外的演导方法：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus$$

$$\therefore -RT \ln K_{eq} = \Delta H^\ominus - T \Delta S^\ominus \text{ 和 } \ln K_{eq} = \frac{-\Delta H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

$$\text{因而 } \ln K_{eq} = \text{常数} - \frac{\Delta H^\ominus}{RT}$$

其斜率等于 $-\Delta H^\circ/19.14$  (图 8.2)。或者,若使已知在两种温度下的  $K_{eq}$  值,  $\Delta H^\circ$  值可从代入下面方程式进行计算 (由范托夫方程式的积分式推导出来):

$$\log \left[ \frac{K''_{eq}}{K'_{eq}} \right] = \frac{-\Delta H^\circ}{19.14} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{或 } \log K''_{eq} - \log K'_{eq} = \frac{+\Delta H^\circ}{19.14} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\text{因而 } \Delta H^\circ = \frac{19.14(T_1 T_2)(\log K''_{eq} - \log K'_{eq})}{(T_2 - T_1)}$$

这说明,若使已知在两种温度下的平衡常数值,即可计算这个反应于任何已知在一个范围内温度 (TK) 的  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ ,

$\Delta H^\circ$ .....从上面的积分的范托夫方程式,

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ \dots\dots \text{从这方程式 } \Delta G^\circ &= -2.303 RT \log K_{eq} \\ &= -19.14 T \log K_{eq} \end{aligned}$$

$\Delta S^\circ$ .....从  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta G^\circ$  的值,因为

$$\Delta S^\circ = \frac{(\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)}{T}$$

例题:

当核苷酸 AMP 与一种酶蛋白质在一化学可逆反应中结合时,这酶就特异性地被这核苷酸所激活,



这个结合反应的热力学平衡常数在两种温度下测定结果如下:

温度(°C)	结合的 $K_{eq}(\text{dm}^3\text{mol}^{-1})$
22	$1.83 \times 10^3$
38	$5.78 \times 10^3$

计算这 AMP-结合反应于 30°C 时的  $\Delta H^\circ$  值。

假设在这所测定的温度的小范围内， $\Delta H^\ominus$  值维持恒定，那末，

$$\Delta H^\ominus = \frac{19.14 T_1 T_2 (\log K'_{\text{eq}} - \log K''_{\text{eq}})}{(T_2 - T_1)}$$

已知： $K'_{\text{eq}} = 1.83 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$T_1 = 22^\circ\text{C} = 295\text{K}$

$K''_{\text{eq}} = 5.78 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

$T_2 = 38^\circ\text{C} = 311\text{K}$

$\therefore$

$$\begin{aligned} \Delta H &= \frac{19.14 \times 295 \times 311 (\log 5.78 \times 10^3 - \log 1.83 \times 10^3)}{(311 - 295)} \\ &\quad \times \text{J mol}^{-1} \\ &= \frac{17.56 \times 10^5 (3.7619 - 3.2625)}{16} \text{ J mol}^{-1} \\ &= 54810 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

这样，AMP 与酶结合，其  $\Delta H^\ominus$  于  $30^\circ\text{C}$  为  $54.81 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

由于用几点所绘成的最好直线将使在任一点中的试验误差的影响减少到最低程度，从三个或更多温度的  $K_{\text{eq}}$  值用图解法测定  $\Delta H^\ominus$ ，比上面只根据两个温度所测定的  $K_{\text{eq}}$  值进行计算较为可取。

### 在缓冲液中进行的与质子有关的反应

由于许多生成  $\text{H}^+$  离子或利用  $\text{H}^+$  离子的生化反应一般在缓冲液中进行，所以有必要探讨这种情况怎样影响它们的热力学性质。

考虑下面生成质子的反应，



若这反应在高 pH 缓冲液中进行 ( $H^+$  离子浓度低),  $H^+$  离子有效地排除掉, 将推动这反应由左向右进行。

另一方面, 若使这反应消耗质子,



那么缓冲液中 pH 愈高, 它由左向右进行的反应的趋向愈小。

这可总结如下, 缓冲液的 pH 增高时:

(a) 生成质子反应变得更为放能 ( $\Delta G \rightarrow$  负值);

(b) 消耗质子反应变得更为吸能 ( $\Delta G \rightarrow$  正值)。

若使以量热法研究这反应, 那末考虑被缓冲作用所中和的质子去路就有其重要性了。如第五章所讨论的, 一种 pH 缓冲剂是一种弱酸和它的共轭碱的一个平衡混合物。只要维持这化学平衡(就是说, 没有超过这缓冲剂的容量), 被缓冲剂所吸取的  $H^+$  离子不能与任何自由能变化联系起来(因为当维持平衡时,  $\Delta G = 0$ )。但是这过程伴随着一个焓变化, 其变化数量依赖于缓冲剂的标准中和热, 这变化数量随着不同的缓冲剂而不同, 并且这变化可能很大。这样, 若求生成质子反应的真实的  $\Delta H$  值, 就必需把缓冲剂中和  $H^+$  离子的  $\Delta H$  从在缓冲溶液中用量热法所测得的总  $\Delta H$  中减去。

例题:

用量热法测 ATP 在“Tris”缓冲剂 pH 为 8 时水解所发生的热得  $\Delta H$  值为  $-68.45 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,



当在磷酸盐缓冲剂 pH 8 进行同样水解, 测得的  $\Delta H$  值为  $-28.51 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

若使由磷酸盐缓冲剂的质子中和的热为  $-7.53 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 计算由“Tris”缓冲剂的质子中和的热。

在磷酸盐缓冲剂:

ATP 水解所测得的“总”  $\Delta H = -28.51 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 但, 由缓冲剂的  $\text{H}^+$  中和的  $\Delta H = -7.53 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\therefore$  真实的 ATP 水解的

$$\begin{aligned}\Delta H &= -28.51 - (-7.53) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -20.98 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

在“Tris”缓冲剂:

ATP 水解所得到的“总”  $\Delta H = -68.45 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 但, ATP 水解的真实  $\Delta H = -20.98 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\therefore$  由“Tris”缓冲剂的  $\text{H}^+$  中和所需要的

$$\begin{aligned}\Delta H &= -68.45 - (-20.98) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -47.47 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

这样, 由“Tris”缓冲剂于 pH 8 的质子中和  $\Delta H$  几乎比在同样 pH 的盐酸盐缓冲剂的  $\text{H}^+$  中和  $\Delta H$  更负  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

### 与质子有关的反应的真实与表观的平衡常数

考虑这样反应, 它生成 1 克当量  $\text{H}^+$  离子, 即:



在一定温度与 pH, 这个反应进行到平衡状态, 这个平衡状态是由它的真实的热力学平衡常数在这个温度下所确定的, 即

$$K_{\text{eq}} = \frac{(\text{C})(\text{D})(\text{H}^+)}{(\text{A})(\text{B})}$$

而括弧中各项代表这个反应在平衡时各组份(包括  $\text{H}^+$  离子)的活度。在这方程式中, 无论  $(\text{H}^+)$  值是什么(即反应无论在什么样的缓冲液的 pH 中进行),  $K_{\text{eq}}$  值不会改变, 所以  $K_{\text{eq}}$  是 pH 一不依赖性。

但是, 假使从这平衡方程式中略去  $(\text{H}^+)$  这一项, 即得一等于  $K'_{\text{eq}}$  的新平衡活度比:

$$K'_{eq} = \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

这  $K'_{eq}$  值只确定于单一 pH 的平衡位置(这 pH 就是真实平衡方程式中所略去的  $[H^+]$ )。因而, 表观平衡常数  $K'_{eq}$  随 pH 而变化, 因此, 每当报告一个表观平衡常数时, 不但应说明温度, 也应说明在什么 pH 下测定这平衡常数。

一种反应的  $K_{eq}$  和  $K'_{eq}$  值和其在同一温度(和 pH) 的  $\Delta G^\circ$  和  $\Delta G^{\circ'}$  值相关联着, 如:

$\Delta G^\circ$ : 于一定温度下跟反应有关联的真实标准吉布斯自由能变化。它的值与在同一温度下反应的真实平衡常数值有关系,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$\Delta G^\circ$  和  $K'_{eq}$  值与 pH 无关系。

$\Delta G^{\circ'}$ : 于一定温度和 pH (一般在生物工作中 pH 为 7) 与反应相关联的修正标准自由能改变, 它的值与在同一温度与 pH 下反应的表观平衡常数有关系:

$$\Delta G^{\circ'} = -RT \ln K'_{eq}$$

$\Delta G^{\circ'}$  和  $K'_{eq}$  是 pH 依赖性的。

从上面看到, 反应  $A + B \rightleftharpoons C + D + H^+$ , 在一定温度与 pH 下,

$$K'_{eq} = \frac{K_{eq}}{(H^+)}$$

将其变成自然对数并全部乘上  $-RT$ , 即得下面方程式,

$$-RT \ln K'_{eq} = -RT \ln K_{eq} + RT \ln (H^+)$$

而  $\Delta G^{\circ'} = \Delta G^\circ + 2.303 RT \log (H^+)$

但是  $\log (H^+) = -pH$ ,

$$\therefore \Delta G^{\circ'} = \Delta G^\circ - 2.303 RT pH$$

这正是根据前面  $\Delta G^{\circ'}$  和  $\Delta G^\circ$  的定义所推导出的这个反应  $\Delta G^{\circ'}$  和  $\Delta G^\circ$  之间的关系(见 223 页)。

在第七章曾提及与一个反应相关联的自由能变化有可能是 pH 依赖性的,因为 pH 将决定反应中组份的一种或更多种的电离作用的程度。做为具体例子,可考虑一种  $\text{CH}_3\text{X}$  的水解,由于它水解后将形成一弱酸  $\text{HX}$ ,这弱酸的离解程度将为 pH 所决定。若假设  $\text{HX}$  的  $\text{p}K_a$  于 298 K 为 4,那末,在水溶液中, pH 缓冲到比 pH 2 低时,  $\text{HX}$  将不离解,而  $\text{CH}_3\text{X}$  的水解将不产生  $\text{H}^+$  离子,



由此,在这样低 pH 时,所有  $\Delta G^{\ominus'}$  值等于  $\Delta G^{\ominus}$ 。

在介质中,其 pH 比 pH 6 大时,  $\text{HX}$  将全部离解:



在这 pH 范围所测定的  $\Delta G^{\ominus'}$  值将显著地与  $\Delta G^{\ominus}$  有差别。从 pH 6 以上, pH 每增加一单位,  $\Delta G^{\ominus'}$  的负值增多  $2.303 RT \text{ J mol}^{-1}$  (在 298 K 下等于  $5706 \text{ J mol}^{-1}$ )。

在 pH 值 (pH 2 到 pH 6) 的范围内,  $\text{HX}$  离解到什么程度,是由其 pH 和它的酸离解常数所决定,在这范围内,由于 pH 的一定的变化而引起  $\Delta G^{\ominus'}$  值的变化,必须用更复杂方程式来计算,这方程式考虑到相应的  $\text{HX}$  离解程度的变化。已经有一些方程式把  $\Delta G^{\ominus'}$  与  $\Delta G^{\ominus}$  和反应各组份的离解常数以及 pH 联系起来(参看文献 12)。这里仅指出,当一种反应只牵连到简单的质子的等量的吸收或释放,  $\Delta G^{\ominus'}$  和  $K'_{eq}$  在不同 pH 的值仅仅是和其相对应的  $\Delta G^{\ominus}$  和  $K_{eq}$  相关联。

## 反应的偶联

有一共同组份的化学反应的“偶联”

化学反应



在一定温度与压力下,达到平衡,其组份的活度形成特殊固定比例,在这温度下,这比例就是它的平衡常数;即

$$K_1 = \frac{(C)(D)}{(A)(B)} \text{ 和 } \Delta G_1^\circ = -RT \ln K_1$$

同样,对另外一种反应



$$K_2 = \frac{(X)(Y)}{(C)}, \text{ 和 } \Delta G_2^\circ = -RT \ln K_2$$

若使这两种反应在同一的等温系统中同时进行,其最终平衡是一种“联合平衡”,由于C是这两种反应的共同反应物,这“联合平衡”必须符合这两种平衡常数的要求:

$$\text{由于 } K_1 = \frac{(C)(D)}{(A)(B)}, \text{ 那末 } (C) = \frac{K_1(A)(B)}{(D)}$$

$$\text{同时,由于 } K_2 = \frac{(X)(Y)}{C}, \text{ 那末 } (C) = \frac{(X)(Y)}{K_2}$$

$$\therefore \frac{K_1(A)(B)}{(D)} = \frac{(X)(Y)}{K_2}$$

$$\text{因而 } K_1 \times K_2 = \text{常数} = \frac{(D)(X)(Y)}{(A)(B)}$$

方程式中括弧内的各项表示在平衡时的各组份的活度,这个新的常数,等于组成这个反应的各自平衡常数的乘积,是净反应的平衡常数,



这个反应是包括反应(1)和(2)相结合的总结果。应予以注意的是C虽存在于平衡混合物中,其活度决定于  $K_1$  和  $K_2$  的值,但它没有在净反应(3)的化学数量方程式中表现出来。

这样,仅仅是可逆反应(1)和(2)含有一个共同反应物(即C),它们联合反应所达到的平衡(为  $K_3$  所确定)与它们各自



独立进行的同样反应所达到的平衡不同。

这样的“偶联”反应协同作用的结果可从它们各自的热力学性质预测出来。在上面所举的例子中，

$$K_3 = K_1 \times K_2$$

将它们各项都变成自然对数并全部乘以  $-RT$ ，即得下面方程式，

$$-RT \ln K_3 = -RT \ln K_1 - RT \ln K_2$$

由于  $-RT \ln K_{eq} = \Delta G^\circ$ ，

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \quad (\text{参看 217 页})$$

### 具有 $\Delta G^\circ$ 正值的反应的完成

许多反应，经计算在 310 K (即 37°C) 和 pH 7 时具有很大正值的  $\Delta G^\circ$ ，可是在活细胞中在这样温度和 pH 下，生命活动仍然照样很顺利地进行着。特别真实的是许多生物合成途径的组成反应。乍看起来，活细胞所完成的“吸能”反应显得很矛盾，因为一个反应在等温系统中能自发进行的话，必需是放能的。

以下任何一种或两种解释都可以说明这些反应的存在：

(1) 细胞内发生的反应，其所处条件与标准条件是那样不同(在一定 pH 和温度下，除  $H^+$  外，所有组份的活度都是 1)， $\Delta G^\circ$  纵然是正值，它的实际  $\Delta G$  是负值。

(2) 细胞内的反应事实上与所计算为正值  $\Delta G^\circ$  的假设反应不同。假设反应可能是偶联偶中一种反应，而另一种反应在标准条件下是那样的高放能的，其净反应的  $\Delta G^\circ$  是负值的。就是这个放能性反应，它的  $\Delta G$  是负值，在细胞中自发地进行着。

设想，在标准条件下，化合物 D 的合成是吸能过程，按下面反应进行，



由于  $\Delta G^\circ$  等于  $-RT \ln K_{eq}$ , 这个反应由“左向右”的平衡常数  $K_{eq}$  在 298 K 为 0.001, 即在平衡时  $(C)(D)/(A)(B) = 0.001$ 。要从 A 加 B 在自发反应中形成相当量的 D, 不是在初始当 C 和 D 的浓度极低时, 使用 A 和 B 极大浓度, 就是必须采取某些方法不断地将反应的另一种生成物 (C) 分离出来, 使其浓度维持在最低水平。在任何这些情况下, 即可想象其向前的反应具有负值的  $\Delta G$ 。

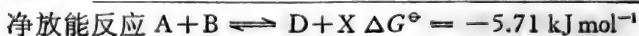
为了达到这个目的, 从 A 加 B 合成 D 经常是做为两步反应的一个部分来完成的, 这个两步反应就是在标准条件下是放能的 ( $\Delta G^\circ$  为负值)。这个新反应 (显然要进行到完全是新的平衡位置,) 是反应  $A + B \rightleftharpoons C + D$  与另外一种具有大的负  $\Delta G$  的反应相偶联的结果, 后者的反应或是生成其中一种反应物 (A 或 B), 或是利用其另一种生成物 C。只有在这个意义下, 这偶联的放热反应可以认为将这吸能反应“拉”或“推”到更合适的平衡。应当认识一个很重要的一点, 即在这偶联过程, 并不存在由放能反应将“自由能注入”吸能反应中去。它们之间相互影响完全由于它们有一共同组份的结果, 因而向一共同平衡进行。如在 256 页所说的那样。净反应对所需要的生成物的累积的有利程度将决定于在同样温度与 pH 下偶联反应的  $\Delta G^\circ$  值。

$$\text{因为 } \Delta G_{\text{净}}^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ,$$

考虑下面偶联反应的一对,



$$K_{eq} = 1 \times 10^{-3}$$



$$K_{eq} = 10$$

虽然这吸能反应保持它的单独的特殊性质，当其与放能反应相偶联时，即建立新的平衡 ( $K_{eq} = 10$ )，这就意味着，就是在标准条件下，从A加B合成D变成切实可行。

最普遍的自发反应是将反应的主要生成物除掉，如电离作用，脱羧作用，水解，甚至极难溶解化合物的沉淀，这样的反应将促进总反应的可能性(放能)并提高在平衡时所需生成物的产量，而种类型的通过共同的生成物/反应物而偶联经常在生物系统中观察到，在这种生物系统中，偶联反应中各组份的单独特性常常从它能被不同的可分离到的酶所催化而显示出来。

例题：

L-谷氨酸盐可通过它的  $\alpha$ -氧-酸前体 ( $\alpha$ -酮戊二酸) 与 L-丙氨酸的转氨作用而合成的：

$\alpha$ -酮戊二酸盐 + 丙氨酸  $\rightleftharpoons$  谷氨酸盐 + 丙酮酸盐。于 pH 7 和 298 K，这个向谷氨酸盐合成的方向进行的反应，其  $\Delta G^{\circ'}$  为  $0.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

在 298 K 和 pH 7 时于不同标准条件下，谷氨酸盐的自发形成(和在平衡时它的产量)能否由于与这个转氨作用反应与以下反应相偶联而得到促进：

(a) 一种放能反应，这反应将丙酮酸盐氧化成乙酰 CoA ( $\Delta G^{\circ'} = -258.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ )?

(b) 一种放能反应，这反应从磷酸烯醇丙酮酸盐加 ADP 形成丙酮酸盐 ( $\Delta G^{\circ'} = -25.52 \text{ kJ mol}^{-1}$ )?

(a) 可以。因为在形成谷氨酸盐转氨作用中丙酮酸盐是第二生成物，所以任何能利用这个丙酮酸盐的放能反应都能促进谷氨酸盐的自发合成。

(b) 不可以。与形成丙酮酸放能反应偶联将在平衡时减少谷氨酸的产量，因为它把转氨作用反应按上面所写从右推

向左。

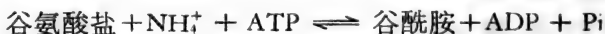
许多由单一酶催化的生化(特别是生物合成)过程的能的问题可根据吸能反应和具有更大效应的放能反应的同时存在来说明。但是当研究这样一个过程的机制时,即明显地看出这些所谓参与者都是虚构的,因为它们可证明不是实际反应的各步骤的组成,这实际反应虽然形成相同产物,却是通过不同途径而完成的。这样的过程提醒我们经典热力学本身不能预测任何反应的机制。

活细胞内谷酰胺的生物合成提供了一个实际例子。它表面上是经谷氨酸的酰胺化作用完成的,这反应在水溶液中的  $\Delta G^{\circ'}$  在 310 K 和 pH 7 是正值:



$$\Delta G^{\circ'} = +15.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$

但是实际生物合成反应(由谷酰胺合成酶所催化)含有 ATP 为一反应物,在 310 K 和 pH 7 于含有  $\text{Mg}^{2+}$  离子的水溶液中,具有负值  $\Delta G^{\circ'}$ :

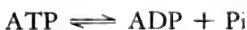


$$\Delta G^{\circ'} = -15.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

为了解释这个反应的自发性,按能力学观点,可假设,这反应是相当于谷氨酸的酰胺化作用加上 ATP 水解生成 ADP 和  $\text{P}_i$ 。为了热力学计算的目的,这个总反应可以认为按下面方式进行(删去  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}^+$  两项,并  $\Delta G^{\circ'}$  值是指于 298 K 和 pH 7 在含有  $\text{Mg}^{2+}$  离子的水溶液中):



$$\Delta G^{\circ'} = +15.69 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\circ'} = -31.05 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\ominus} = -15.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

但是，事实上已指出由谷酰胺合成酶所催化的反应并不分为 ATP 水解和谷氨酸酰胺化作用两个步骤进行（确是如此，因为这种假设的步骤即没有共有的反应物/生成物，怎么能分两步进行呢？）另一种说法，它的机理可能牵连到谷氨酰-磷酸-酶复合物的一种中间物，这中间物与  $\text{NH}_4^+$  反应分解成谷酰胺、无机磷酸盐和酶。

凑巧得很，这种类型的过程，即由单一酶所催化并从热力学分析的目的出发只能解剖为放能和吸能两部分，是在生物系统中很常有的，而这假设的放能部分一般是 ATP 或其他“高能”化合物的水解。

## 总结

$\Delta G^{\ominus}$  与  $K_{\text{eq}}$  的关系提供测定反应的  $\Delta G^{\ominus}$ ,  $\Delta H^{\ominus}$  和  $\Delta S^{\ominus}$  的方法(见 250 页)。反之，也能预测对已知其热力学性质的反应所要达到的平衡，并且这个平衡部位的“变动”将是由于反应条件变化而引起的。使生物学家特别感兴趣的是适当的偶联等温反应可以协同促进一种所需要的产物合成的自发性。在第九章将有机会对这种富有兴趣的可能性进行充分讨论，特别有关于经典热力学原理与方法应用到生物系统中去的问题。

[王 焱译]

## 习 题

(设全部活度系数为 1, 气体常数  $R$  是  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , 法拉第常数  $F$  是  $96487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

1. 在 298 K 时, 某酶促反应的热力学平衡常数 ( $K_{\text{eq}}$ ) 为 1, 试问:  
(a) 反应的  $\Delta G^{\ominus}$  值是多少?

- (b) 无酶存在时,在 298 K 时  $K_{eq}$  值是多少?
- (c) 如  $\Delta H^\ominus$  有一正值, 310 K 时  $K_{eq}$  值是: (i) 小于 1, (ii) 等于 1 还是 (iii) 大于 1?
- (d) 如果这个反应产生  $H^+$  离子, 在 298 K 和 pH 7 时:
- (i)  $K'_{eq}$  值将小于 1, 等于 1 还是大于 1?
- (ii)  $\Delta G^\ominus$  是正值还是负值?
- (iii) 在标准状况和 pH 7 时, 此反应是自发的吗?
2. 在 298 K, 下列反应:  $A + B \rightleftharpoons C + D$   $\Delta H^\ominus = -ve$  达到平衡时, 根据各组份的浓度和在这浓度时它们的活度系数, 算出  $K_{eq} = 5$ 。
- 试问: (a) 在标准状况时, C、D 反应生成 A、B 是不是放能反应?
- (b) 如果温度升高, 能提高 C 与 D 的产量吗?
- (c) 于这平衡混合物中加入 A 能提高 C 的产量吗?
3. 葡萄糖磷酸变位酶对 1-磷酸葡萄糖和 6-磷酸葡萄糖的相互转化起催化作用:



假如于 298 K 达到化学平衡时, 6-磷酸葡萄糖为 95%, 计算:

- (a) 生成 6-磷酸葡萄糖反应的  $K_{eq}$  值和  $\Delta G^\ominus$  值。
- (b)  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  1-磷酸葡萄糖与  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  6-磷酸葡萄糖反应时的  $\Delta G$ 。
4. 在以下磷酸己糖的互变反应中, 分别由磷酸葡萄糖变位酶和磷酸己糖异构酶起催化作用:



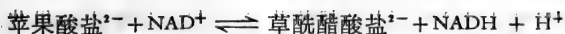
$$\Delta G^\ominus = -7.20 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\ominus = +2.09 \text{ kJ mol}^{-1}$$

如果在 pH 7 和 298 K 时, 于上述两种酶的缓冲液中加入  $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$  1-磷酸葡萄糖, 试计算在最终平衡混合物中, 三种磷酸己糖的浓度。

5. 苹果酸盐脱氢酶能使 L-苹果酸盐氧化为草酰醋酸盐, 同时使  $NAD^+$  还原:



在 pH 7 298 K 时, 反应的  $K'_{eq}$  为  $1.3 \times 10^{-3}$  (向合成草酰醋酸盐的方向进行), 计算:

(a) 这反应的  $\Delta G^{\circ'}$  值。(b) 草酰醋酸盐<sup>2-</sup>|苹果酸盐<sup>2-</sup>的  $E'_{\circ}$  值。  
假如  $\text{NAD}^+|\text{NADH} + \text{H}^+$  的  $E'_{\circ} = -0.32 \text{ V}$

6. 一种酶在三羧酸循环中催化以下反应:



如果在 298 K 和 pH 7.4 时, 平衡混合物中含有 90.9% 柠檬酸盐, 2.9% 顺乌头酸盐和 6.2% 异柠檬酸盐。计算在 pH 7 时:

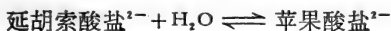
(a) 柠檬酸盐形成顺乌头酸盐的  $\Delta G^{\circ'}$  值。  
(b) 顺乌头酸盐形成异柠檬酸盐的  $\Delta G^{\circ'}$  值。  
(c) 柠檬酸盐形成异柠檬酸盐的  $\Delta G^{\circ'}$  值。

7. 磷酸甘油酸移位酶催化以下反应:



如果在 298 K 和 pH 7 时,  $K'_{eq} = 5.8$ ; 在 310 K 和 pH 7 时,  $K'_{eq} = 5.45$ 。计算在 310 K 和 pH 7 时该反应的  $\Delta G^{\circ'}$ 、 $\Delta H^{\circ'}$  和  $\Delta S^{\circ'}$  值。

8. 延胡索酸盐在水中受延胡索酸酶催化产生苹果酸盐:



如果在 310 K 和 pH 7 时, 此水合反应的  $K'_{eq} = 3.3$ ,  $\Delta H^{\circ'} = -16.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。试问在 290 K 和 pH 7, 反应达到平衡时, 苹果酸盐: 延胡索酸盐的比率。

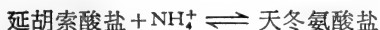
9. 在 310 K (即 37°C) 和 pH 7.5 时, 哺乳类肝脏中发生以下反应:



$$\Delta G^{\circ'} = +34.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^{\circ'} = +11.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

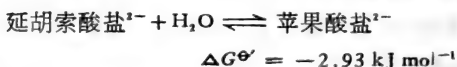
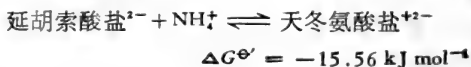


$$\Delta G^{\circ} = -15.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

计算在 310 K 和 pH 7.5 时, 精氨酸水解为瓜氨酸和  $\text{NH}_4^+$  的  $\Delta G^{\circ'}$ 。



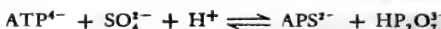
10. 延胡索酸盐可氨化为天冬氨酸盐,也可水合为苹果酸盐。在 310 K 和 pH 7 时其反应如下:



计算在 310 K 和 pH 7.4 时,由苹果酸盐生成天冬氨酸盐反应的  $K'_{\text{eq}}$  值:



11. 在许多微生物和动物组织中,含有 ATP-硫酸化酶,对以下反应起催化作用:



在 310 K 和 pH 8 时,5-磷酸腺苷 (APS) 和无机焦磷酸盐 ( $\text{HP}_2\text{O}_7^{2-}$ ) 合成反应的  $\Delta G^{\ominus'}$  值为  $+46 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在 310 K 和 pH 8,反应达到平衡时,焦磷酸盐和 ATP 的浓度为  $10 \mu\text{mol cm}^{-3}$ , $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度为  $20 \mu\text{mol cm}^{-3}$ 。试计算 APS 的浓度。

12. 上题所述的 APS 生成的反应,可通过与焦磷酸盐的水解(由一无机焦磷酸酶所催化)相偶联而提高,



这是生物体中促进自发合成反应达到预期产物的一种常见机制。

如果在 310 K 和 pH 8 时,焦磷酸盐水解的  $K'_{\text{eq}}$  值是  $3.3 \times 10^4$ 。

(a) 由于 ATP-硫酸化酶和无机焦磷酸酶的偶联作用,使 ATP 与  $\text{SO}_4^{2-}$  合成 APS,计算此反应的  $\Delta G^{\ominus'}$  值(在 310 K 和 pH 8)。

(b) UTP 和 1-磷酸葡萄糖在 UDP-葡萄糖焦磷酸化酶和焦磷酸盐酶的协同作用下,生物合成了 UDP-葡萄糖:

1-磷酸葡萄糖 + UTP  $\rightleftharpoons$  UDP-葡萄糖 +  $\text{PP}_i$ ,在 310 K 和 pH 8 时  $K'_{\text{eq}}$  接近 1,计算该反应的  $\Delta G^{\ominus'}$  值。



## 第九章 热力学在生物化学中的应用

一直到十九世纪末期,自然哲学家惊叹生物的合成能力,为了替他们在实验室内所表现的无能找一借口,就假设说生物具有神秘的活力。这种由活力所产生的能只为动物系统所专有,它所能完成的合成工作是那些最富有才能的实验家在他试管内所不能与之竞争的。当这种辨解的说法 1828 年被 Wohler 成功地从无机物质合成一种有机化合物(尿素)所打破后,有机合成化学的进展不断趋于完善,直到它指出世界上所存在的化合物,它的合成没有一个求助于活细胞的活力的权力。活力论的最后被驳斥和有机化学许多新技术的成功都是新兴的经典热力学理论的结果。但是就是热力学者对生命过程存在着不可思议的猜疑,他们观察到活细胞的生长和繁殖牵涉到从杂乱中创造有序并引起熵的下降,这好象违反了他们所认为的宇宙不断损失自由能和最终在最大的熵时承受停滞不前的幻想。这样当活系统刚刚解除了神秘活力论的控制,又被控为违反习惯“规律”(生命逆熵的潮流而行)或控为非“道德”行为(生命欺骗了熵的策略)。

今天,生物的行为未必能引起这些非议。这些年来已很清楚,活细胞在它的能量交换上不怎么比人工机器的效率大多少,细胞物质的合成和给养之所以能成为可能性,或是靠细胞吸收它本身所能利用的多得多的大量的食物,并把它们分解;或是吸收太阳能(就光合作用生物来说)。生物并不那么“逆熵的潮流而行”,它们利用了更大的自发过程所产生的能。有幸的是从生物体所提出的热力学问题促进了更多的激烈的

讨论，这些问题也刺激对非平衡、“恒态”系统的热力学的评价。

## 开放系统热力学

第七章和第八章讨论了孤立系统和密闭系统，平衡热力学的经典定律很容易应用到这两种系统上，但是也存在所谓“开放系统”，它能吸收或排出能和物质，所以它的范围仅是区域性的。活细胞形成一开放系统，例如：细菌不断地从它外界环境取得食物而向其培养基排泄废物，这样的开放系统能够形成一种稳定状态，由于物质和能的吸收和排出保持平衡，使系统的组份恒定不变。热力学的一个分支专门讨论这些系统，由于这超出这几章的范围，但很明显任何想用热力学进行完整活细胞的研究就必须沿着这些路线。但是，就是解决开放系统能量的不可逆热力学在处理生物时也有其严重的局限性，因为它适用于通过一连串相联结化学反应而得到物质的生产能力，而这些组成反应只能是极接近于平衡。事实上许多主要代谢顺序的情况并不是这样。诚然，引用 Gowland Hopkins 的格言：“生命是在多相系统中的动态平衡”。这格言不是概括本章的结论，只不过是说明生物系统所提出的要解释的问题<sup>1)</sup>。幸亏正如生物化学研究的其他领域一样，可以通过将完整生物体拆散并研究零件而取得对这生物体的某些知识。对这些非生命性的碎片，可以应用经典热力学的概念并同时也当考虑到这些零件在完整生物体内的协调功能。应

- 
- 1) 在生物合成活动最盛时期，纵使一个活细胞在熵上实际是下降，这只能牺牲其环境的同量或更多的熵的增加。在它的动态稳定状态下，一个开放系统的净熵生成速度是最低的。这样，通过维持与其环境相联系的一种稳定状态，活细胞将以最低速度产生熵，并以最大“效率”进行工作。

用这些概念时需要一番修改处理。

## 热力学函数的实验测定

第七章中已经讨论过的任何求算  $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$  和  $T\Delta S^\circ$  的化学反应方法，当然同样应用于只关联到小分子量代谢物的生化反应。这些反应为特殊酶所催化的这一问题是无关紧要的，因为酶并不改变化学平衡的位置，或在任何意义上改变这个反应的热力学常数。生化过程的热力学研究所遇到的困难来自以下事实：不是由于反应牵连到极大分子量的化合物不耐热，就是反应所消耗的代谢物稀有因而价钱很贵，所以只有可能在温和的温度下于极稀释溶液中观察测定这个反应。在这种情况下，量热学的一般方法不适用，因为这些方法需要的反应物的量很大（以克计而不是以毫克计）。另外，想通过测定生成物和反应物的标准克分子量生成热之间的差来求算蛋白质和一种小分子量代谢物互相作用的  $\Delta H^\circ$ ，也是不实际的。纵使就是有可能求算  $\Delta H_f^\circ$  这样的值，如测定分子量不算大的蛋白质的极大  $H_f^\circ$ ，其误差很可能比所想求的互相作用的  $\Delta H^\circ$  大得多。这样，这种生化反应的热力学性质或是必须用非量热法或用极敏感的量热学法来测定。

### (a) 于不同温度测定 $K_{eq}$ 或 $\Delta E^\circ$

若使能测得相关的活度系数，测定于平衡时反应组份的浓度即可求算这反应的平衡常数 ( $K_{eq}$ )。另一种方法，可从动力学测定(第十章)推导  $K_{eq}$  值。平衡混合物组份的分析一般局限于较易成可逆的反应，而它的  $K_{eq}$  既不太大也不太小，不然的话，不是反应物就是生成物的浓度在平衡时将小到不能测定。但是用放射性同位素标志的反应物以提高测定平衡

时组份的灵敏度已将这方法扩展到那些过去认为“几乎是不可逆的反应上”。

从在不同温度下的  $K_{eq}$  值, 反应的标准热力学常数可用三种计算方法求得:

⟨i⟩  $\Delta G^\circ \cdots \Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$  (220 页);

⟨ii⟩  $\Delta H \cdots$  若  $\log K_{eq}$  对  $1/T$  制图, 所得的直线的斜率等于  $-\Delta H^\circ/2.303 R$  (250 页);

⟨iii⟩  $\Delta S^\circ \cdots$  用下面方程式从⟨i⟩和⟨ii⟩的结果求之:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (211 页)}。$$

对于不同温度下氧化还原反应的  $\Delta E^\circ$  值按同样方式处理 (220 页)。

K. Burton 和 H. A. Krebs (*Biochem. J.* **54**, 94, 1953) 富有启发性的论文说明这些方法对与生物有关的反应的应用。

## (b) 微量量热学

A. V. Hills 于廿年代, 用灵敏的热电偶测量肌肉在收缩和舒张时热的变化。他的工作有力的说明应用量热学方法到生理状态的可能性。最近, 主要由于美国 Sturtevant 和他的同事、Charlotte Kitlinger 及 T. H. Benzinger 的创造性工作, 微量量热学方法得到发展, 并用以测量生化物质在它们生理的浓度下相互作用时所产生的少量热变化。Kitlinger 和 Benzinger 所用的“热放大微量量热学”方法的灵敏性可用下面事实说明: 这方法可记录由酶和它的底物相互作用而发生的热变化, 这方法也可记录一种抗原和它的抗体反应时所产生的热, 所用的抗体蛋白质的浓度可低到  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ , 这仪器能够测出  $10^{-6} \text{ K}$  温度变化。这方法也进一步证明在一个极稀溶液中进行的反应时, 只要进行两个热测定, 即有可能推导出这

反应的  $\Delta G^\ominus$ ,  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  (因而  $K_{eq}$ )。随着这种仪器的逐渐广泛应用,微量量热学的直接方法就有可能更经常应用到生化问题上。这些技术曾在 Kitzinger 和 Benzinger 的一篇综合性文章中和在最新生化微量量热学教科书中详加讲解。

生化过程的热力学常数的测定既已确信是可能的,那末即可进一步问为什么或何时必要作此测定。

## 与经典热力学有关的生物化学

### (a) 应用于单一生物化学反应

任何化学反应的热力学性质是该反应的特征,这些性质可用量热学测量来测定。这些测量 (i) 不会干扰反应的进程和 (ii) 对任何化学反应都可进行,不管这些反应组份的性质是什么。微量量热学的非特异性是很有用的,例如,可用以测定一系列代谢物质(底物、抑制剂、激活剂)和一新分离的酶进行的反应。这反应除指出反应的发生并说明反应的性质外,热力学的结果还可揭开反应化学的新的方面。例如: Laki 和 Kitzinger 于 1956 年测量凝血酶对它的底物血纤维蛋白质(与血凝固有关的反应)作用的  $\Delta H$ 。他们取得不同  $\Delta H$  值,这些不同  $\Delta H$  值与进行反应的缓冲剂的中和热有关。他们认为这些不同  $\Delta H$  值的差异是由于每一分子血纤维素蛋白质被利用时要放出二个质子,从这样观察,他们得出在反应过程中二个肽链断裂的结论。

生化反应中熵变化的测定已普遍的认为更有意义,因为很明显,大分子的立体结构经常决定它的生物活性。由于分子结构(形状)的改变往往反映所伴随的熵变化,因而提高测定熵值的实际重要性。例如:某种能引起变构效应的化合物(成为变构效应物),当它与酶分子的另一部份(而不是酶跟

其正常底物所结合的部位) 结合时能特异地改变酶的催化活力, 其原因已确定是由于它们结合到酶分子时改变了蛋白质分子的构形 (341 页)。若使这种畸形很大, 即将随着变构效应物与蛋白质的相互作用反映到可测到的熵的变化。Worcel 的研究结果提供了最适当的例子。他于 1965 年研究了一种呼吸酶 (结核杆菌的  $\text{NADH}_2$  脱氢酶) 被腺苷 5' 磷酸 (AMP) 活化的作用, 并发现 AMP 是 (可逆地) 结合于酶分子表面上一个单一部位, 即:



通过测定在几种温度下这个反应的平衡常数, 他计算了于 303 K 时 AMP 结合的  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta G^\circ$  分别为 +52.3 和 -20 kJ mol<sup>-1</sup>。

$$\text{因为 } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

$$\text{因而 } \Delta S^\circ = \frac{+52300 - (-20000)}{303} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$= \frac{+72300}{303} = +238 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Worcel 从这些研究结果得到以下结论: “ $\text{NADH}_2$  脱氢酶的 AMP 活化作用是一种放能, 吸热反应带有熵的大量增加”。正如胰蛋白酶热变性伴随着熵增大为 891 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> 并解释为是由于分子松散 (不规则化) 一样, 显然 AMP 结合到  $\text{NADH}_2$  脱氢酶分子上时引起相类似的分子构形的变化。

### (b) 应用于协调的生物化学反应

从热力学数据所推导出来的关于单一生化反应的资料, 对洞察代谢过程中这些反应的合作功能可能更为重要。

对一个热力学家来说,区别一个“活”生物如生长、繁殖、感受,在异样环境中维持高度的完整结构的标志是这一切都表现不断地消耗自由能。因而这意味着生物(等温下操作)必须以它的表观性的吸能工作与更大效能过程偶联起来。

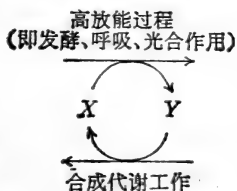
设想一种生物体含有化合物(Y),由它的前体(X)所合成,在一定条件下,这合成将是吸能工作,即:



这就说明在同样条件下,Y分解成X是放能反应,



看来,每一活细胞为了维持它的生命力必须倚靠某些高放能过程(如发酵、呼吸或光合作用的光反应),不管从X合成Y的过程,或是由于Y做为反应物参预产生X,而使细胞的合成代谢反应能自发进行, $X \rightleftharpoons Y$  反应相联结(偶联)的关键性作用更为明显。



生物化学者已确认  $X \rightleftharpoons Y$  系统并已发现它在所有生物中都是相同的。这个有关的反应是从腺苷二磷酸 (ADP) 与无机磷酸盐 (Pi) 合成腺苷三磷酸 (ATP):



起“推动”的放能过程与这反应偶联,然后这反应就朝着 ATP 合成的方向自发进行,而其他吸能工作也可以与 ATP 水解成 ADP 和 Pi 偶联而自发地完成 (376 页)。

生化统一性已进一步从下面事实所揭示:任凭生物体表观上联系到各种不同来源的能(如利用光能的光合作用生物;

发酵食物的厌氧生物；呼吸作用的好氧生物），而从 ADP 和 Pi 产生 ATP 普遍是与一种氧化过程相偶联而起作用的。因而一种生物体取得它的能的方式可从下面方程式来表示：



$$\Delta G^{\circ'} = -ve$$

同样，下面方程式可表示生物体的合成代谢：



ATP 的作用可表示如：



所以 ATP 的功能可以图示，如图 9.1。

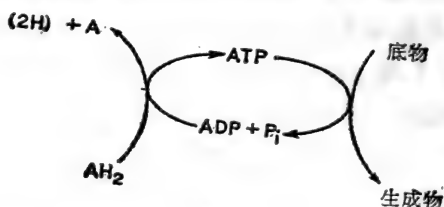


图 9.1

即使扼要地说明在活细胞中 ATP 的产生和利用的机制，也要很长篇幅，所以关于这一点可参考 Lehninger 和 Krebs 与 Kornberg 的著作，目前虽然已知关于电子传递的途径，并通过这些途径完成了放能氧化过程，但关于这些过程偶联以合成 ATP 的机制则懂得很少。关于在一系列反应中利用 ATP 的机制有很多资料，可是情况也很复杂，因为 ATP 可能首先用以合成另一种“活化”或“高能”化合物，这些化合物将是最终“需要自由能”过程的真正底物。

## 高能化合物

早期计算 ATP 在 pH 7 水解成 ADP 和 Pi 的  $\Delta G^{\circ'}$  值，



认为约  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。这值与“正常”磷酸脂水解的相当低的  $\Delta G^\ominus$  值相比成为很明显的对照,如甘油-磷酸盐或 6-磷酸葡萄糖,它们水解的  $\Delta G^\ominus$  在  $-9$  到  $-17 \text{ kJ mol}^{-1}$  范围之间。随后鉴定到一种“活化型”的醋酸盐如乙酰磷酸盐,它水解的  $\Delta G^\ominus$  也是很高(约  $-44 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),其他参预到“产生能”的代谢途径的某些磷酸衍生物如 1,3-二磷酸甘油酸盐,磷酸烯醇丙酮酸盐和某些磷酸盐的水解也具有同样的高  $\Delta G^\ominus$  值。这种发现说明有两种明显不同类型的磷酸化代谢物,属于“高能化合物”,水解时  $\Delta G^\ominus$  值在  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  左右,而低能磷酸盐水解时的正常  $\Delta G^\ominus$  值在  $-12 \text{ kJ mol}^{-1}$  左右,这可进一步说明这样分类可以推广到包括其他活化代谢物如辅酶 A 的酰磷脂,它水解时  $\Delta G^\ominus$  值也在  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  范围。

水解时断裂并产生“高”负值的  $\Delta G^\ominus$  的键已经定名为高能键,这个名词已一时在生物化学家中广泛使用,特别它以“~”形象地表现出来。用这个速写,把诸如乙酰磷酸、丁酰辅酶 A 或 ATP 等,用乙酰~P,丁酰~CoA 和 ADP~P 来表示以迅速引起对这些化合物的“特殊”性质的注意,但引用这个“高能键”名词在许多方面是不确切的,化学家不喜欢这个名词,首先,因为这名词与“键能”一词混淆,后者已用以说明一种化学键断裂时  $\Delta H^\ominus$  值。第二,因为这名词错误地以玄妙的方式说明磷酸盐或 CoA 这一部份与分子的其余部份之间的化学键为什么比已知的实际共价键更“强”或在能上更加强。诚然,要在“高能化合物”中鉴定一个“高能键”正如试图认为小提琴的音色是由这乐器某一结构部位所引起的一样。乐器的音色是整个乐器的一种性能,只有在弹奏时才表现出来,同样,“高能化合物”是分子的属性,只在一定方式进行反应时才能呈现出来,所以“高能键”这个概念被更确切意义的“高能”代谢物所取代(参考 Conn 和 Stumpf 的资料<sup>[1]</sup>)。最近发现

就是在磷酸化代谢物中不可能准确地分为“低能”和“高能”两个范畴，因为实际上它们水解的  $\Delta G^{\ominus}$  值从  $-10$  到  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$  这样一个谱。这个发现更促进了“高能”代谢物这一名词的广泛使用。ATP 水解的  $\Delta G^{\ominus}$  值的准确测定是  $-31 \text{ kJ mol}^{-1}$  (于  $309 \text{ K}$  和  $\text{pH } 7$ , 当  $\text{Mg}^{2+}$  离子存在时)。这值比磷酸烯醇丙酮酸的相对应的  $-54.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  值小得多, 但还是大于 6-磷酸葡萄糖的  $-13.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (表 9.1)。而且, ATP 于  $\text{pH } 8$  水解成 ADP 和  $\text{P}_i$  的熵是  $-20.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 这值与任何磷酸键断裂的平均  $\Delta H^{\ominus}$  很接近。

表 9.1 一些生物学上重要化合物水解于  $\text{pH } 7$  的标准自由能的修正值

	$\Delta G^{\ominus} (\text{kJ mol}^{-1})$
磷酸烯醇丙酮酸盐	-54.4
1,3-二磷酸甘油酸盐	-49.4
乙酰磷酸	-43.9
肌酸磷酸盐	-37.7
乙酰辅酶 A	-32.2
$\text{ATP} \xrightarrow{\text{Mg}^{2+}} \text{AMP} + \text{PP}_i$	-31.8 (于 $310 \text{ K}$ )
$\text{ATP} \xrightarrow{\text{Mg}^{2+}} \text{ADP} + \text{P}_i$	-31.0 (于 $310 \text{ K}$ )
磷酸二脂	-25.1
1-磷酸葡萄糖	-20.9
6-磷酸葡萄糖	-13.8
1-磷酸甘油	-9.6

尽管关于“高能化合物”的性质在开始时有些混乱, 对它们生物能的作用的基本理论还好并未误解。在确认 ATP 在新陈代谢中所引起的特殊作用, 对“高能化合物”性质的认识已部分地较为成熟, 因为 ATP 水解成 ADP 的  $\Delta G^{\ominus}$  值是属于最高能化合物与低能化合物的  $\Delta G^{\ominus}$  值之间(参看 Lehniger)。

克洛茨(Klotz)曾指出 ATP 水解的  $\Delta G^{\ominus'}$  (或任何其他所谓高能化合物)认为基团转移潜力(潜力也可译为“势”或“位”)可能更为实用。这种潜力可以做为分子转移一个基团(如磷酸盐)到水(起一种标准基团受体的作用)的难易的标志。例如肌酸磷酸盐(水解  $\Delta G^{\ominus'} = -37.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ )比 ATP (水解的  $\Delta G^{\ominus'} = -31 \text{ kJ mol}^{-1}$ )有更大磷酸盐基团转移潜力,而它依次比 6-磷酸葡萄糖(水解  $\Delta G^{\ominus'} = -13.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )有相当大的磷酸盐基团转移潜力。按这种观点,立即看出与普通所常用的指标的相似处, (i) 酸度——在这里质子转移势是以  $pK_a$  来测定,当转移  $1 \text{ mol H}^+$  时  $pK_a$  是  $\alpha\Delta G^{\ominus}$  (因为对  $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ,  $pK_a = \Delta G^{\ominus}/2.303 RT$ ) 和(ii) 氧化还原电位——在这里电子转移势  $E^{\ominus}$  对  $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{A} + \frac{1}{2} \text{H}_2$  是  $\alpha\Delta G^{\ominus}$  (因为  $E^{\ominus} = -\Delta G^{\ominus}/nF$ )。

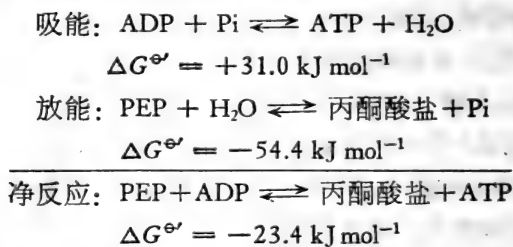
从所参与的氧化还原电偶的  $E_h$  值估计某些氧化反应的现实性时(第十二章),纵使这些电子转移势是以“氢标度”测定的(其中是以标准  $\text{H}^+ / \frac{1}{2} \text{H}_2$  电极为基本的参考电极),但并不意味着氢在这些反应中是必不可少的。同样,只是因为 ATP 的磷酸盐基团转移势与水为标准参考受体,是以“水解标度”来测定,也不能意味着每当 ATP 用以磷酸化某种代谢物时,反应必须通过 ATP 的水解(274 页)<sup>1)</sup>。

### 一些合成和利用 ATP 的反应机制

许多生物体所用的一种做为 ATP 来源的反应,通过以磷酸烯醇丙酮酸盐 (PEP) 做为磷酸盐供体进行“底物磷酸

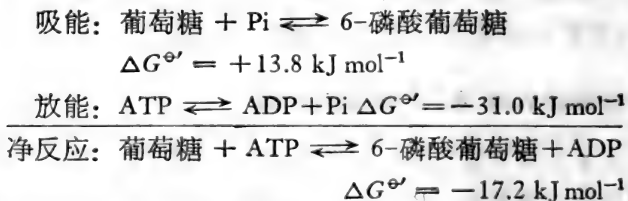
1) 必须记住 ATP 不只是磷酸化剂。例如,在从 5 磷酸-核糖合成 PRPP 时, ATP 是焦磷酸化剂,而在 ATP 与蛋氨酸反应成 S-腺苷蛋氨酸时, ATP 是烷化剂。

化”引起 ATP 的合成。为了确定这个过程的热力学的现实性,可以把它认为是下面几个组份的结果:



这说明在修正的标准条件下 (pH 7), 从 PEP 和 ADP 合成 ATP 将是自发过程 ( $\Delta G^{\ominus'} = -23.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $K'_{\text{eq}} = 1.26 \times 10^4$ ) 但不能想像, 生物体为了利用 PEP 合成 ATP 必须要循先是 PEP 水解跟着从 ADP 和  $\text{P}_i$  合成 ATP 这两个不相连的反应, 纵使这些反应在“共享”  $\text{P}_i$  做为共同反应物/生成物时能够化学偶联。事实上, 当丙酮酸激酶催化这个总的反应时, 并没有无机磷酸盐从 PEP 产生出来, 这反应是按很不同的机制进行, 即从 PEP 转移一个磷酸盐基团到 ADP。

同样, 若使 ATP 在修正 (pH 7) 标准条件下用以引起葡萄糖自发合成 6-磷酸葡萄糖, 这个反应为了易从热力学分析, 可认为相当于葡萄糖磷酸化作用偶联到放能的 ATP 水解。



但是, 当一磷酸盐基团被己糖激酶催化由 ATP 转移到葡萄糖的放热反应 ( $\Delta G^{\ominus'} = -17.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 中, 实际上并没有产生或消耗无机磷酸盐。

在有 ATP 参与的为谷酰胺合成酶所催化的谷酰胺合成 (260 页) 也提供了另一个例子。

所以记住,为了达到热力学分析的目的,一个反应虽然可以处理为两个或更多的已知热力学性质的过程的结果,而它必不可假设为这代表它实际反应的机制。

经典热力学应用到生物所表现的优缺点已很清楚。可是生物体取得和消耗能的方式在某种程度上可用这些概念来解释。ATP 做为起动的偶联剂,再与高放能过程给以必要的联接,已通用以促进本来不可能的工作变成能很顺利的完成,这事实揭示了表观上不同形态与生理的生物体中存在着基本的统一性。反过来,在完整活细胞中的热力学情况的复杂性引起对开放系统普遍重视并促进了稳定状态热力学的发展。

[王 焱译]

## 第十章 化学反应的动力学

一种化学反应的现实性和其反应到什么程度可从它的反应物或生成物的热力学性质预测到，但这些性质不能提供反应的速度和机制。这些资料必须从动力学测定得到，其目的是确定在一定条件下分子相互作用的方式和速度或当这些条件改变时又将怎样反应。

设想一种高放能反应  $A + B \rightarrow P + Q$ ，这个方程式表示这个反应的化学数量，说明 1 mol  $A$  与 1 mol  $B$  反应生成各一分子的  $P$  与  $Q$ 。这反应有效地进行到完全，但这反应是快或是慢？它是否只经过一步或数步？这些问题不能从化学数量方程式得到答案，只能通过试验。

### 一种反应速度的测定

化学反应的速度可从测定它一种或更多生成物的形成的速度，或从测定一种或更多反应物被利用的速度而求得。若使反应是均匀的并完全发生在气相中，即可观察它组份分压的变化；若使反应发生在溶液中，即可测定其浓度。这样，在溶液中一种反应速度的单位将是每单位时间内的浓度单位，即每秒每升所利用的反应物的克分子数。试验条件如温度、压力等将影响反应速度，在变更条件下要预计反应新速度之前，必先测定当这些条件单独改变时，反应速度怎么变化。

### 反应物浓度对反应速度的影响

有理由假设当两个分子要互相作用之前，它们首先必须

相遇。所以并不奇怪地认为当反应物浓度增加时，反应速度一般增加；各种分子相遇的机会将与存在于一定空间的每一种分子的数量成比例（即它们的浓度）。

实践中曾发现一种反应速度可简单地表示为它的反应物的一种的浓度的函数，这种表示方式即这反应的速度方程式，其普遍形式为：

$$\text{反应速度} = \text{常数} \times [\text{反应物}]^n$$

在这反应方程式中 ( $n$ ) 指数是反应的级数。

因而，反应物  $A$ 、 $B$ 、 $C$  等之间在常压下的等温、均匀反应可根据它们动力学行为将它们实验式速度方程式中所表现的同值的  $n$  归类而予以分类。对简单反应， $n$  一般是小整数，它们是一级或二级或三级（很少有）反应，而：

一级：反应速度与仅有一种反应物浓度成比例：

$$\text{速度} = \text{常数} \times [A] = k[A]$$

二级：反应速度与两种反应物浓度的乘积或与单一反应物浓度的平方成比例：

$$\text{速度} = k[A][B]$$

$$\text{或速度} = k[A]^2$$

三级：反应速度与三种反应物浓度的乘积，或与一种反应物浓度的平方乘第二种反应物的积，或与单一反应物浓度的立方成比例：

$$\text{速度} = k[A][B][C] \text{ 或 } k[A][B]^2 \text{ 或 } k[A]^3$$

所以一种反应的级数等于它反应速度中浓度幂数的总和<sup>1)</sup>。

当速度方程式考虑到所有决定速度的反应物的浓度时叫做普通或总速度方程式；就是这总速度方程式确定上面所提

1) 虽然这些反应方程式和本章的其他部分都应用浓度这个词，它们的值只是对理想气体之间的反应，或反应在极稀（理想）溶液中时才能准确与适用，不然的话，应用活度比较确切。

的反应总级数。可是除一种反应物(如  $A$ )外把其他反应物浓度固定下来,然后测定  $A$  在一定范围内不同浓度的反应初始速度,从而测定对这可变性的反应物而说的反应级数(有时叫做  $A$  的反应级数)。图 10.1 说明,对  $A$  而说,怎样从于  $A$  的不同浓度时反应的初始速度的图的形状引导出反应级数(但反应中所有其他反应物的浓度是固定的)。具有断定意义的图解形状是由把  $v$  对  $[A]$  相联系的“假”或部分速度方程式引导来的,而  $A$  是其可变反应物,即:

零级(对 $A$ 而说),	$v = k(n = 0)$
一级(对 $A$ 而说),	$v = k[A](n = 1)$
二级(对 $A$ 而说)。	$v = k[A]^2(n = 2)$

对  $A$  而言的级数      零级                                      一级                                      二级

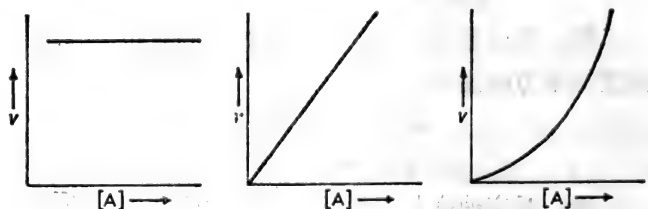


图 10.1 反应初始速度对“可变”反应物  $A$  的浓度所作的图,对  $A$  而说的零级,一级和二级反应。

以其他每一个反应物为可变的反应物依次重复以上试验,即可从每一反应物个别所表现的有关反应级数加起来,其总和即为这反应的总级数。例如,设想一个反应中,  $A$  和  $B$  为其反应物。若使  $A$  为可变反应物而  $B$  浓度固定,其反应速度与  $[A]^2$  成正比,则对  $A$  而说,这反应是二级。若使  $B$  为可变反应物而  $A$  浓度固定,其速度与  $[B]$  成正比,则对  $B$  而说,这反应是一级。由于对  $A$  而说其反应是二级,对  $B$  而说其反应



是一级，其反应总级数为三级，它的总速度方程式为  $v = k[A]^2[B]$ 。

在速度方程式中的比例常数 ( $k$ ) 是一种等温反应的重要动力学特性。它叫做速度常数，或反应比速。当反应物浓度为 1 个单位时， $k$  即决定反应的速度。这样速度常数的大小决定一个反应在本质上是“快”还是“慢”。

### 怎样测定一个反应的总级数和速度常数

一个反应的总级数不能从它的化学数量方程式来测定，它必须从实验求得。

当反应物  $A$ 、 $B$ 、 $C$  等之间任何反应过程中，它们浓度将逐渐减少。除就零级反应而说外，反应速度因而也将随着时间而减慢，其减慢方式能指示这反应的级数。但是不要试图连续测定反应的速度，而更常用的实际方法是测定反应物的初始浓度，然后在反应过程中测定这些反应物在不同间隔时间所剩下的浓度，从对一个反应的速度方程式的数学处理(积分法)，即可得到动力学方程式，这方程式以初始时原有反应物浓度和经过  $t$  时间所剩下的浓度“简接”地确定速度常数。

### 对一级反应的动力学方程式的推导<sup>1)</sup>

设想这简单反应  $A \rightarrow P$ ，它总级数是一级，设  $A$  的初始浓度等于  $A \text{ mol dm}^{-3}$ ，并设经过时间  $t$  后， $A$  的浓度为  $(a - x) \text{ mol dm}^{-3}$ ，这说明在时间  $t$  过程中， $x \text{ mol dm}^{-3}$  的  $A$  已变成  $P$ 。

1) 所介绍的推导方法是说明一个动力学方程式怎样能从速度方程式推导出来。由于它应用微积分，若使读者认为理解有困难，可不必阅读，但要认识有可能把涉及  $v$  的速度方程式转变为相等的动力学方程式，这方程式同样含有有关在时间  $t$  的过程中决定速度的反应物的浓度的变化的资料。

在任何时刻,  $A$  变成  $P$  的速度等于  $v = \frac{dx}{dt}$ , 同时由于它是一级反应,  $v = k[A]$ 。

这样, 于任何时间  $t$ , 当  $[A] = (a - x)$ ,  $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ , 积分这个方程式, 即得

$$-\ln(a - x) = kt + \text{常数}$$

求这方程式中的常数的值可按方程式在反应初始时的情况, 即当  $t = 0$  和  $x = 0$  时, 因而  $\ln x$  和  $kt$  都等于零, 所以其常数等于  $-\ln a$ 。

$$\therefore -\ln(a - x) = kt + (-\ln a)$$

因而  $\ln a - \ln(a - x) = kt$

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt$$

以  $2.303 \log$  代替  $\ln$ , 即得一级的动力学方程式:

$$2.303 \log \frac{a}{a - x} = kt \quad \text{或} \quad \log \frac{a}{a - x} = \frac{k}{2.303} t$$

这说明用  $\log \frac{a}{a - x}$  值对  $t$  作图, 应得一直线, 其斜率等于  $k/2.303$ 。

### 不同级数(零、一级或二级)反应的动力学方程式

在这些方程式中,  $x$  代表在反应  $t$  时间中所被用掉的决定速度的反应物的浓度。反应物  $A$  的初始浓度用  $a$  表示, 所以  $t$  时间后, 剩下  $A$  的浓度用  $(a - x)$  表示。同样, 当  $B$  为决定速度的第二种反应物, 它的初始浓度用  $b$  表示, 这说明就这反应  $A + B \rightarrow$  生成物而论, 对  $A$  和对  $B$  来讲, 这反应是一级, 当  $A$  中  $x$  浓度被利用时, 将有同浓度的  $B$  参加反应。所以经过时间  $t$  后, 这些剩下的反应物浓度分别为  $(a - x)$  和

$(b - x)$ 。

所以下面速度方程式将应用于在时间  $t$  时反应的速度  
(注意: 速度的单位是浓度  $\times$  时间 $^{-1}$ )

零级:

$$v = k$$

$k$  是反应的零级速度常数, 其单位为浓度  $\times$  时间 $^{-1}$

一级:

$$v = k(a - x)$$

$k$  是一级速度常数, 其单位为时间 $^{-1}$

二级:

$$v = k(a - x)(b - x)$$

$k$  是二级速度常数, 其单位为浓度 $^{-1}$ 时间 $^{-1}$

这些速度的数学处理(积分法)可将它们转变成下面动力学方程式:

零级:

$$x = kt$$

一级:

$$\log \frac{a}{a - x} = \frac{kt}{2.303}$$

二级:

$$(i) \text{ 当 } a = b \quad \frac{x}{a(a - x)} = kt$$

$$(ii) \text{ 当 } a > b \quad \log \frac{b(a - x)}{a(b - x)} = \frac{k(a - b)t}{2.303}$$

这样, 通过测定在一定时间内反应物浓度的变化, 即能测定一个反应的级数和速度常数。其法, 或者将所测定的浓度依次取代到所有理论性的动力学方程式中去 (只有当方程式真实地代表反应的级数时, 即将求得常数值  $k$ ), 或者可以同样资料用下面图解法来测定级数。

### 零级、一级、二级反应的级数和速度常数的图解测定法

选择适当的纵坐标, 上面所列举的动力学方程式能以对时间作图所得直线来表示(图 10.2)。

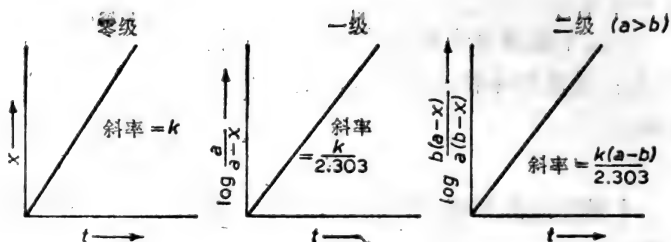


图 10.2 对零级、一级和二级反应的动力学方程式的直线作图。速度常数的值可由这些图的斜率分别准确地求得 (所用符号已在文中说明)。

这些图解的使用可以下面例题来说明。

例题：

在溶液中化合物  $A$  和  $B$  之间的快速反应在 60 S 这一段时间内和于 310 K 下，分析于不同时间所剩下的  $A$  和  $B$  的浓度以观察这个反应过程，得到下面结果：

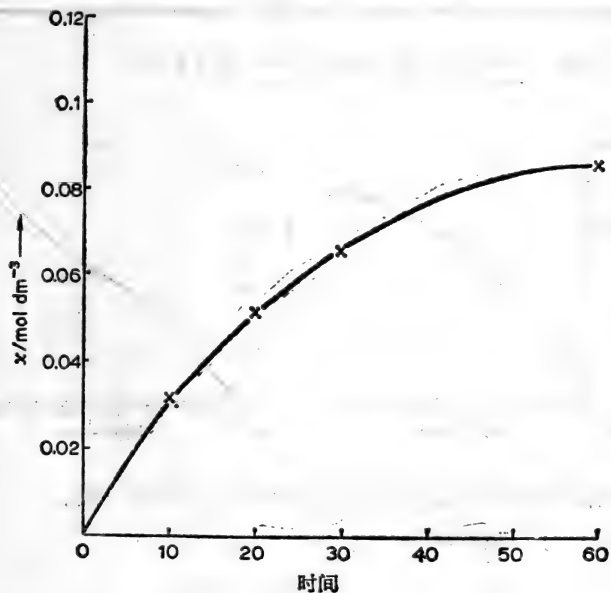
时间 (s)	$A$ 浓度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )	$B$ 浓度 ( $\text{mol dm}^{-3}$ )
0	0.2	0.1
10	0.166	0.066
20	0.146	0.046
30	0.134	0.034
60	0.114	0.014

### (1) 对零级的测验

计算于不同时间内被利用的  $A$  和  $B$  浓度，即计算于不同时间内  $x$  值。由于对  $A$  和  $B$  来说， $x$  都是一样，故只要考虑一种反应物浓度的改变如  $A$ 。

$t$ (s)	$a$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$(a - x)$ (mol dm <sup>-3</sup> )	$[a - (a - x)]$ (mol dm <sup>-3</sup> ) $= x$ (mol dm <sup>-3</sup> )
0	0.2	—	—
10	.....	0.166	0.034
20	.....	0.146	0.054
30	.....	0.134	0.066
60	.....	0.114	0.086

以  $x$  对  $t$  作图, 得下图:



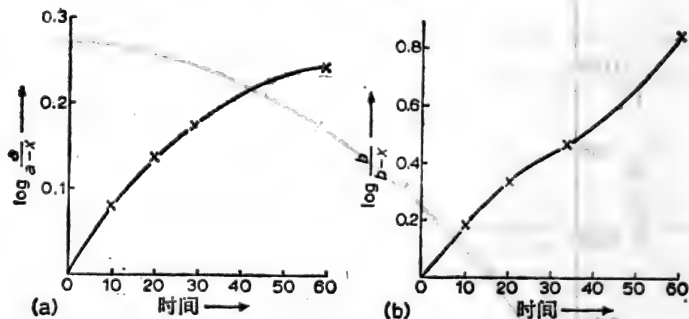
这图不是直线, 这反应不能是总的零级。

(2) 对一级的测验

计算  $\log \frac{a}{a-x}$  和  $\log \frac{b}{b-x}$  值。

$t(s)$	$\frac{a}{a-x}$	$\log \frac{a}{a-x}$	$\frac{b}{b-x}$	$\log \frac{b}{b-x}$
0	$\frac{0.2}{0.2}=1.0$	0	$\frac{0.1}{0.1}=1.0$	0
10	$\frac{0.2}{0.166}=1.205$	0.081	$\frac{0.1}{0.066}=1.53$	0.185
20	$\frac{0.2}{0.146}=1.37$	0.137	$\frac{0.1}{0.046}=2.17$	0.337
30	$\frac{0.2}{0.134}=1.49$	0.174	$\frac{0.1}{0.034}=2.94$	0.468
60	$\frac{0.2}{0.114}=1.75$	0.244	$\frac{0.1}{0.014}=7.14$	0.854

以  $\log \frac{a}{a-x}$  对  $t$  或以  $\log \frac{b}{b-x}$  对  $t$  作图。



两图均非直线,所以这反应动力学上不是一级。

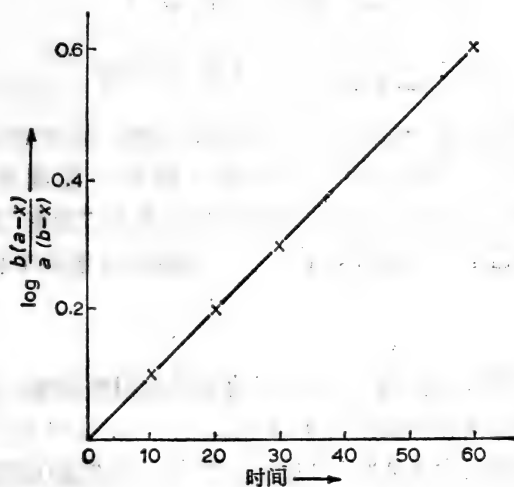
### (3) 对二级的测验

计算  $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  值 (见下页表)。

以  $\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$  对  $t$  作图 (见下页)。

得一直线,所以这反应总的来说是二级,直线斜率为  $1 \times 10^{-2}$ 。

$t/(s)$	$\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$
0	$\frac{0.1 \times 0.2}{0.2 \times 0.1} = 1.0$	0
10	$\frac{0.1 \times 0.166}{0.2 \times 0.066} = 1.26$	0.100
20	$\frac{0.1 \times 0.146}{0.2 \times 0.046} = 1.59$	0.201
30	$\frac{0.1 \times 0.134}{0.2 \times 0.034} = 1.97$	0.295
60	$\frac{0.1 \times 0.114}{0.2 \times 0.014} = 4.07$	0.609



$\therefore$  由于二级速度常数  $k = \frac{2.303}{(a-b)} \times \text{斜率}$ ,

$$k = \frac{2.303}{(0.2 - 0.1)} \times 10^{-2} = 0.2303 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

## 一种反应的半衰期

一种反应  $A \rightarrow$  生成物的半衰期是反应物  $A$  浓度剩下一半所需时间,所以这叫做这反应物的“半衰期”。

在零、一级、二级反应的动力学方程式中用  $t_{\frac{1}{2}}$  代替  $t$ , 和  $1/2 a$  代替  $x$  和  $(a - x)$ , 即可得到足以判断反应级数的  $t_{\frac{1}{2}}$  值与初始  $A$  浓度的关系。

零级: 
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{a}{2k}, \text{ 而 } t_{\frac{1}{2}} \propto a$$

一级: 
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{1/2a} = \frac{2.303}{k} \log 2 = \frac{0.693}{k}$$

二级: 当  $a = b$  或  $v = k[A]^2$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1/2a}{ka(1/2a)} = \frac{1}{ka}, \text{ 而 } t_{\frac{1}{2}} \propto 1/a$$

半衰期在确定一级反应速度是最有用的, 因为对这样反应的  $t_{\frac{1}{2}}$  值与反应物初始浓度无关, 只有一级速度常数 ( $t_{\frac{1}{2}} = 0.693/k$ ) 的简单函数。放射性同位素的“衰变”就是这情况, 因为它是一级过程, 其速度一般以同位素的半衰期来确定。

例题:

$^{32}\text{P}$  在生化和遗传研究中常用为示踪放射性元素。它由于  $\beta$  发射而衰变的半衰期为 14.2 天。

细胞水解液含有 0.8 Ci (居里) 的  $^{32}\text{P}$ , 当它的总放射性一旦减少到许可水平  $10\mu\text{Ci}$  (即  $1 \times 10^{-5}\text{Ci}$ ) 即将以废物处理。计算这些水解液当储存多少时间, 它的放射性才能降到这个水平<sup>1)</sup>。

1) “居里”和“天”都不是 SI 单位, 在这例题中用它们反映了流行的一般习惯。



由于放射性衰变是一级过程， $t_{1/2} = 0.693/k$ ，这样，对 $^{32}\text{P}$ 而说， $k = 0.693/14.2 \text{ 天}^{-1} = 0.0488 \text{ 天}^{-1}$ 。

这一级反应的动力学方程式是：

$$\frac{k t}{2.303} = \log \frac{a}{a-x} \quad \text{或} \quad t = \frac{2.303}{k} \log \frac{a}{a-x}$$

因为对数这一项是两种浓度的比，只要 $(a-x)$ 和 $a$ 使用同样单位，这些浓度可用任何单位来测定。这说明这些浓度可用与浓度成正比的任何物理性质来表示，在这个情况，可用放射性。

因此：

$$a = [\text{初始 } ^{32}\text{P}] = 0.8 \text{ Ci}$$

$$a - x = [\text{终末 } ^{32}\text{P}] = 10^{-5} \text{ Ci}$$

$$k = 4.88 \times 10^{-2} \text{ 天}^{-1}$$

$$t = ? \text{ 天}$$

将这些值取代到一级动力学方程式，即得：

$$t = \frac{2.303}{4.88 \times 10^{-2}} \times \log \left( \frac{0.8}{10^{-5}} \right)$$

$$= \frac{2.303}{4.88 \times 10^{-2}} \times \log (8 \times 10^4)$$

$$= \frac{2.303 \times 4.9031}{4.88 \times 10^{-2}} \text{ 天} = 231.5 \text{ 天}$$

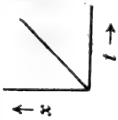
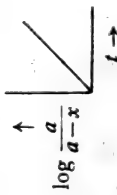
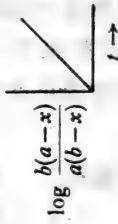
这细胞水解液储存 231.5 天后就可以处理。

用以测定(a)一种反应的级数(若它是零级、一级或二级)和(b)它的速度常数值的标准总结在表 10.1。

### 假一级反应

设想这简单反应  $A + B \rightarrow \text{生成物}$ ，这反应对  $A$  和  $B$  来说都分别是一级，所以是总二级。若使(a)在这反应中  $B$  的参与未能觉察到，和 (b) 为某种理由，在反应混合物中  $B$  的浓度

表 10.1

级数	在时间 $t$ 的速度方程式	动力学方程式	总级数的图解测验	半衰期
零级	$v = k$	$v = kt$ $k$ 单位 = $\text{mol dm}^{-3}\text{s}^{-1}$	 $k = \text{斜率}$	$t_{1/2} \propto a$
一级	$v = k(a - x)$	$\log \frac{a}{a-x} = \frac{kt}{2.303}$ $k$ 单位 = $\text{s}^{-1}$	 $k = 2.303 \times \text{斜率}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$ ( $t_{1/2}$ 与 $a$ 无关)
二级	$v = k(a-x)(b-x)$	$\log \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{k(a-b)t}{2.303}$ $k$ 单位 = $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	 $k = \frac{2.303}{(a-b)} \times \text{斜率}$	当 $a = b$ $t_{1/2} \propto \frac{1}{a}$

经常维持恒定,这样,这反应将表现为总的一级,其“观察”到的速度常数  $k_{\text{观察}}$ , 即  $v = k_{\text{观察}}[A]$ 。可是这是虚假或假的一级反应, 因为实际上这反应是二级,  $v = k[A][B]$ , 并在固定  $A$  浓度时, 测定  $B$  浓度的变化如何影响反应速度, 即易证明这反应是二级(当认识到  $B$  的作用)。

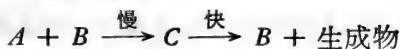
一种假一级反应的测定并不是不平常, 特别下面情况下就有可能。

(a) 所存在的一种反应物是过量的

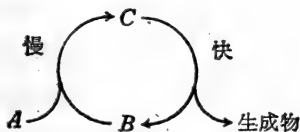
例如, 当一种酯在水溶液中水解, 水做为一种溶剂, 是过量的, 事实上其浓度是恒定的, 所以这反应很有可能表示为一级动力学, 其速度与酯的浓度成比例。但这是假一级反应( $v = k_{\text{观察}}[\text{酯}]$ ), 因为这水解作用是双分子(参阅 294 页), 同时, 在非水溶剂中, 当水的浓度能成为“限制速度”时, 对酯和水来说, 它将是一级。

(b) 一种反应物不断再生

设想下面两步反应



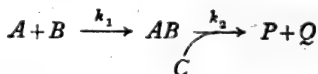
这是生物化学家很熟悉的一类型的循环过程, 即:



由于反应物  $B$  是快反应所产生, 它的浓度实际上维持恒定, 这反应将表现为总一级 ( $v = k_{\text{观察}}[A]$ )。它之所以是假一级反应, 是因为速度常数 ( $k_{\text{观察}}$ ) 依赖于初始时所提供的  $B$  的浓度。真正总速度方程式为  $v = k[A][B]$ , 所以, 由于  $v$  也等于  $k_{\text{观察}}[A]$ , 这假一级速度常数  $k_{\text{观察}}$  必等于  $k[B]$ 。

## 多步反应的动力学

曾发现许多反应可以只用一个简单化学数量方程式表示，而实际上它是由几个组份的反应依次进行着。叙述这种类型复杂反应的机制时，就需要对这些各自反应的真实顺序进行鉴别与安排，每一个反应都有它本身的速度方程式和速度常数的特征。像这样一个反应， $A + B + C \rightarrow P + Q$ ，可以在两个基本步骤中完成，即：



所以，这就有可能从它的组份步骤（它们的速度常数为  $k_1$  和  $k_2$ ）的动力学行为的结果来预测总反应的动力学行为。因而整个反应的速度方程式可以从这些组份步骤的较为简单速度方程式建立起来。然后即可通过测定所“创立”的速度方程式是否能准确地说明总反应的实际动力学行为以测验所拟议的机制的有效性。

确定多步反应动力学行为的总速度和动力学方程式无疑是复杂的。可是，幸亏的是在这一系列连续步骤中经常有一步进行得比其他所有步骤慢得多，因为它的速度常数比它的前后各步的速度常数小得多。这个反应因而决定将初始反应物变成最终生成物的速度，且是整个顺序“速度限制步骤”。由于总反应必须按最慢步骤的速度进行，生成物形成速度将是这个速度限制步骤的速度。下面将看到对速度限制步骤的确定，是揭示许多复杂反应机制的关键。在一反应顺序中，有两个或更多的相对慢的步骤，情况将更加复杂；但这里只能认为这是一种可能性。

## 为什么测定反应的级数？

反应速度和它反应物浓度之间观察到的试验性关系已可用一个总速度方程式表示。因而，反应  $A \rightarrow \rightarrow \rightarrow$  生成物的总速度方程式为  $v = k[A]^n$ ， $k$  为速度常数，为了求得  $v$  和  $[A]$  之间关系成一直线， $n$  是  $A$  的浓度所必需提到的次幂。 $n$  值是反应的级数，但它是经验式数值，它仅描述反应在一定已知条件下动力学行为的速记方式。若使这些条件有所改变， $n$  值也就相应变化，因而反应的级数也随着改变。这也可以这样强调，简单反应的动力学行为虽然可以认为是  $n = 1$  或  $2$  或零，但事实上  $n$  值可能是分数如  $1.6$ 。一个反应的级数最好理解为实验可以测到的而具有动力学性质的反应。当该反应的机制已予阐明后，才能说明这级数值。换言之，虽然一个反应级数有时能提出反应机制的设想，但反应的级数并不能确定它的机制。另一方面，在对决定那一种机制是正确时，一个反应级数的知识经常很有用；因为实验测定的级数值与所设想的机制有矛盾时，这机制不会是正确的。

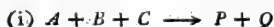
根据动力学数据对反应机制的推导一般假设：

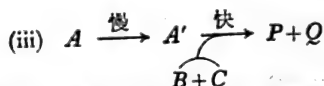
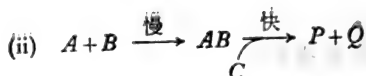
(a) 在一个多步反应中，总反应的速度是它速度限制步骤的速度。

(b) 在这反应中任何步骤的速度是参预这步骤的反应物浓度的简单函数(所以可用简单速度方程式表达)。

根据这些假设，总级数可以提示一些关于它的速度-限制步骤的性质。

设想，例如：一个反应，其化学数量方程式为  $A + B + C \rightarrow P + Q$ ，这反应认为按下面三种机制中一种进行：





若使实验指出这反应总的是二级,那它的机制属于(ii);若使是(i)机制,它将是三级;若属于(iii)机制,即将是一级。

遗憾的是,如下节所示,情况并不是如所想像的直截了当,而一个反应的级数极少(它本身从来不是)是机制的决定性的指标。

生物学者主要对酶促反应感兴趣,这要在第十一章时再进一步讨论动力学研究在决定反应机制中的应用,那时将考虑探讨酶过程机制的动力学方法。

### 一个反应的分子性状

任何单步的而其机制已知的反应可指定为一“分子性状”(molecularity),它说明有多少分子参预了这特殊的化学行为<sup>1)</sup>。由此分子性状只能用整数来表达,如单分子、双分子反应;同时不能说多步反应的分子性状,而只能说其组份步骤的一个或其他的分子性状,即速度-限制步骤。

重要的是要认识一个反应的分子性状不一定与反应级数相同,一个反应的级数毕竟是经验式的;可能是分数的,随着反应条件的变化,即使反应的机制和它的速度限制步骤的分子性状没有改变,其级数大小将跟着改变。

所以,必须记住一个反应的级数虽能从实验测定,但仍不能了解其反应机制,只有当知道它的机制,才能决定其任何组成步骤的真正分子性状。

1) 分子性状的更准确的定义是由过渡状态理论所提供,根据这个理论,一个反应的分子性状等于促成反应过渡状态的分子数目(或离子,或自由基)。

## 一个初级可逆反应的两个速度常数值测定

设反应  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ ,  $k_1$  和  $k_{-1}$  分别表示正逆反应的速度常

数, 这些速度常数可单独或同时测定:

### (i) 单独测定

这包括分别测定下面所示的初始速度:

(a) 当供以不同  $A$  浓度时 (但不供  $B$ ) 正反应的初始速度:

$$\text{初始速度 } v_1 = k_1[A] = k_1a$$

和(b)当供以不同  $B$  浓度时(但不供  $A$ )逆反应 ( $B \rightarrow A$ ) 的初始速度:

$$\text{初始速度 } v_{-1} = k_{-1}[B] = k_{-1}b$$

只要通过测定初始速度, 即能假设所供的反应物的浓度并无显著减少, 并且反应于没有逆反应下进行 (参看 311 页)。

### (ii) 同时测定

设在零时  $A$  的浓度为  $a$ , 在  $t$  时其浓度为  $(a - x)$ 。若使在反应开始时只有  $A$ , 那末在  $t$  时  $B$  的浓度为  $x$ 。

在任何时刻, 生成  $B$  的净速度将是正逆反应速度之间的差,

$\therefore$  在  $t$  时, 形成  $B$  的净速度

$$\begin{aligned} &= k_1(a - x) - k_{-1}x \\ &= k_1a - x(k_1 + k_{-1}) \end{aligned} \quad (1)$$

平衡时, 正逆反应速度相等 (239 页), 所以平衡时形成  $B$  的净速度 = 0。

所以, 若使  $B$  在平衡时的浓度为  $x_e$ ,

$$0 = k_1a - x_e(k_1 + k_{-1})$$

$$\text{或 } k_1a = x_e(k_1 + k_{-1})$$

以  $x_e(k_1 + k_{-1})$  取代方程式(1)中的  $k_1a$ ,

$$\begin{aligned} \text{形成 } B \text{ 的净速度} &= x_e(k_1 + k_{-1}) - x(k_1 + k_{-1}) \\ &= (x_e - x)(k_1 + k_{-1}) \end{aligned}$$

用数学处理这个关系得下面方程式:

$$\frac{-\ln(x_e - x)}{t} = k_1 + k_{-1} \quad (2)$$

所以,若以  $-\ln(x_e - x)$  对  $t$  作图,直线的斜率即这两速度常数的和  $(k_1 + k_{-1})$ 。

此外,平衡时:

$$\text{平衡常数} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{x_e}{a - x_e} \quad (3)$$

这又提供这两速度常数之间另一种可测定的关系。

这样,测定

(i) 反应的平衡常数(方程式 3)

(ii)  $-\ln(x_e - x)$  为时间的函数(方程式 2)

同时解答这两方程式(2)和(3)即可求得  $k_1$  和  $k_{-1}$  值。

### 温度如何影响一个反应的速度

就是维持固定的反应物浓度,一个反应于不同温度下,其反应速度也随之不同。这说明速度常数的大小必依赖于温度。速度常数值与绝对温度的关系是由 Arrhenius 方程式所确定:

$$k = Ae^{-E/RT}, \text{ 其中 } \begin{cases} k = \text{速度常数} \\ T = \text{温度 (K)} \\ R = \text{气体常数} \end{cases}$$

$A$  是一常数,  $E$  是第二常数,名为反应的活化能, Arrhenius 方



程式也可以对数形式写出:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

这指出速度常数的对数是绝对温度倒数的直线函数。

在上面方程式中  $A$  和  $E$  常数的涵义是有关化学反应性质观点的中心。若使能计算这两个常数,那末即能推测速度常数,遗憾的是,这还未证明是可能的。事实上准确的动力学研究指出  $A$  和  $E$  值并不完全与温度无关,特别在溶液中的反应是如此。可是,许多反应的  $A$  与  $E$  值在合理的温度范围内,大约是恒定的,这两个常数将叫做“Arrhenius 常数”。

Arrhenius 方程式原先是由实验推导的。后面(302页)将看到,若使在两个或更多温度下测定一个反应的速度,即可用这方程式推测这反应在其他温度下的速度。

对速度常数随着温度而变化的理论解释有两个观点:即碰撞理论(由 Arrhenius 及范托夫所发展)和更近代的过度状态理论(由 Eyring 和其同事所发展)。

## 碰撞理论

这理论严格地说只应用到气体之间的反应。气体的分子在一定范围的速度内运动,所以分子中存在着一个动力学能量谱,这些动力学能量是经常地由于所发生的碰撞重新分布。只有反应物之间碰撞总数的小部份发生反应,因为,按碰撞理论,只有当两个分子碰撞的能量超过一定量的能量时才能发生反应。分子要发生反应所必需取得的最低能量是活化能  $E$ ,碰撞理论所以如 Arrhenius 理论那样:

$$k = Z e^{-E/RT}$$

而  $e^{-E/RT}$  代表具有超过为了使反应能发生所必需临界能量的碰撞总数的那小部份。 $Z$  是“碰撞频率”——当单位体积中每

反应物只有一个分子时在单位时间和体积的碰撞数目<sup>1)</sup>。Z值可用简单气体运动理论进行计算,这个理论把分子设想为硬球形,但所计算出的值几乎与由实验所测定的 Arrhenius 常数 A 值极其不同;其中一个理由是若使具有活化能的分子碰撞时,若定向不适当,也不会起反应,所以碰撞理论引出一修改方程式:

$$k = PZ e^{-E/RT}$$

这方程式中 P 是一常数称为“位阻因子”(steric factor),并考虑到具有所必需的能量要求而所发生的碰撞却不引起反应。

由碰撞理论推导的各种方程式说明化学反应过程发生的事实,但这些方程式有很多理由并不令人满意,如:

(a) 特别在溶液中的反应,碰撞频率 Z 与从简单运动理论所计算的值不相符合;

(b) 这些方程式不能从互相作用分子的可测定性质计算 P 和 E,所以不能预测反应的速度常数。

## 过渡状态理论

过渡状态理论解释一个速度常数如何随温度而改变,指出是由于一种初始能量障碍的存在,反应物必须超越这个障碍才能发生反应。这样,若将“能量轮廓”对反应物 A 和 B 在单步反应变成 P 和 Q 生成物 ( $A + B \rightarrow P + Q$ ) 的变化进程作图,即得图形如图 10.3。

A 加 B 到 P 加 Q 的转变只能通过形成的过渡状态络合物  $AB^{\ddagger}$  中间产物才能完成。这络合物的潜能超过反应物的潜能的数量就是这反应的活化能。若使 A 与 B 之间反应要能发生,这相互作用的分子必需取得活化能 E 并形成这过渡状态

1) 利用阿伏伽德罗数目, Z 值可表示为在含有各为  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  的反应气体的气体混合物中碰撞数目  $\text{dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ 。

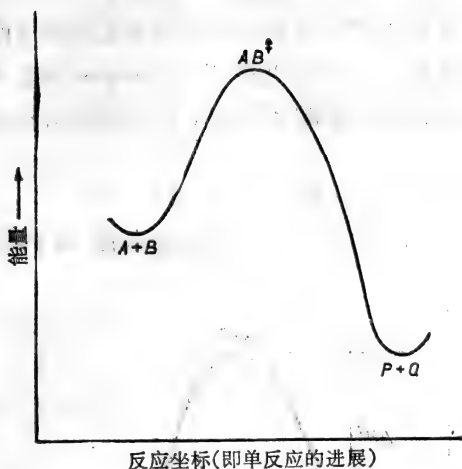


图 10.3 单步反应  $A + B \rightarrow P + Q$  的能量轮廓, 这反应坐标测定(随意规定单位)由反应物( $A + B$ ) 成生成物 ( $P + Q$ ) 的反应途径的过程。反应的两面能量轮廓可认为是通过反应实际的多面能量等高线图的横断面。

络合物, 这络合物然后离解生成这反应的生成物或重新变成反应物。过渡状态理论把这活化络合物当为具有确定热力学性质的真实分子。它认为是这过渡络合物的浓度或更具体地说是它分解的速度决定了反应的速度。总反应可表示如下:



在这方程式中, 活化络合物与反应物形成有效的平衡。

这理论也指出一种反应速度常数主要由过渡状态络合物和反应物  $A$  和  $B$  之间的标准吉布斯自由能之差所支配。这个差数是“活化自由能”  $\Delta G^{\ddagger}$ , 它等于  $-RT \ln k_{eq}^{\ddagger}$ , 而  $k_{eq}^{\ddagger}$  是形成过渡状态络合物反应的平衡常数。由于自由能的变化关系到热函(焓)和熵的变化, 如方程式 (219 页):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

反应的总速度也受到过渡状态络合物和反应物之间标准焓和熵的差数所支配。这理论也提出 Arrhenius 常数  $A$  与活化的焓有关，而由试验推导的  $E$  值如下面方程式所示与活化的焓有联系：

$$E = \Delta H^{\ddagger} + RT$$

因而反应  $A + B \rightarrow P + Q$  的焓轮廓如图 10.4 所示。

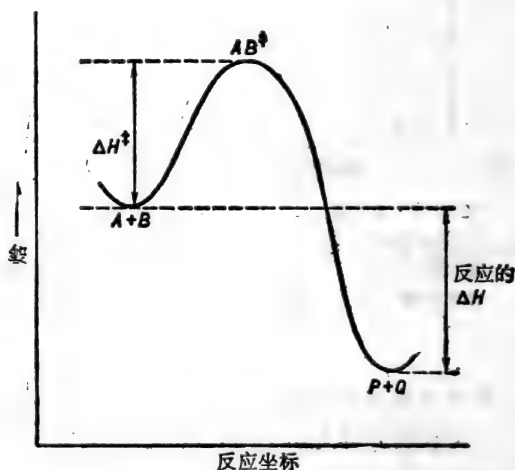


图 10.4 简单反应  $A + B \rightarrow P + Q$  的焓轮廓。

### 一种反应活化能的测定

无论它的理论基础是什么，活化能证明它本身对反应是真实的能量障碍，它的大小大部份决定反应的速度。Arrhenius 方程式提供一种方法以测定其速度常数为  $k$  的反应的活化能值：

$k = Ae^{-E/RT}$  变成  $\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$  (参看 297 页),

$$\therefore \log k = \log A - \frac{E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$

这是由以  $\log k$  对  $1/T$  作图所得的直线方程式。这直线斜率等于  $-E/2.303R$  (图 10.5), 而  $2.303R$  等于  $19.14 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , 活化能值可从 Arrhenius 图测定, 并等于  $-(\text{斜率} \times 19.14) \text{ Jmol}^{-1}$ 。

活化能的更近似值可从在只有两种温度下的速度常数数值来计算。设  $k'$  和  $k''$  分别为在绝对温度  $T_1$  和  $T_2$  下的反应速度常数, 然后通过 Arrhenius 的数学换算, 可推导出下面

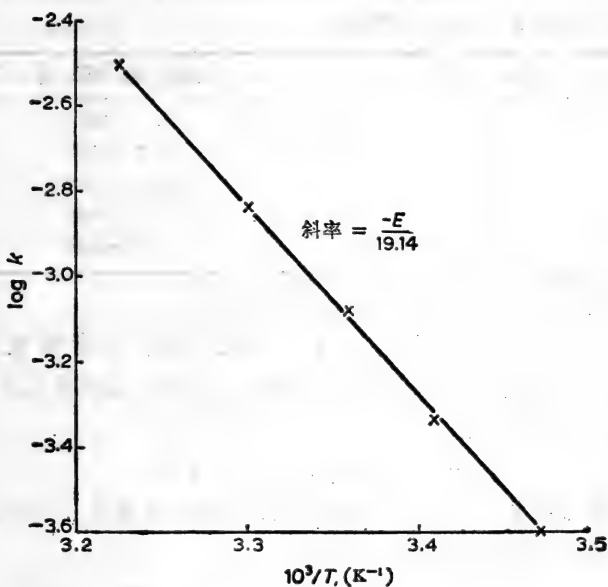


图 10.5 用  $\log k$  值对  $1/T$  (Arrhenius 图)作图以测定活化能。

关系(参考同样方程式,说明在两种不同温度下的平衡常数的对数与反应的  $\Delta H^\ominus$  值的关系, 250 页):

$$\log \frac{k''}{k'} = - \frac{E}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

或

$$\log k'' - \log k' = \frac{E}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

因而

$$E = \frac{19.14 T_1 T_2 (\log k'' - \log k')}{T_2 - T_1} \text{ J mol}^{-1}$$

例题:

于 pH 7 水溶液中一种不稳定代谢物极速分解。在 15 到 37°C 范围内的温度下, 这分解作用按动力学一级进行, 下面数值为所测的一级速度常数。

温度(°C)	速度常数 ( $k/s^{-1}$ )
15	$2.51 \times 10^{-4}$
20	$4.57 \times 10^{-4}$
25	$8.22 \times 10^{-4}$
30	$1.445 \times 10^{-3}$
37	$3.09 \times 10^{-3}$

从这些数据测定这分解作用的活化能。

把这些数据以  $\log k$  对  $1/T$  作图, 即有可能测定活化能。若使这反应是真实的, 这图将是一直线, 其斜率与  $E$  的关系如下面方程式:

$$E = -(\text{斜率} \times 19.14) \text{ J mol}^{-1}$$

图 10.5 即用这些数据所作的, 此图的斜率为  $-4413$ 。

所以, 分解作用的活化能

$$= -(-4413 \times 19.14) \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 84.45 \text{ kJ mol}^{-1}$$

温度(°C)	T(K)	1/T(K <sup>-1</sup> )	k(s <sup>-1</sup> )	log k
15	288	3.472 × 10 <sup>-3</sup>	2.51 × 10 <sup>-4</sup>	4.3997 = -3.6003
20	293	3.412 × 10 <sup>-3</sup>	4.57 × 10 <sup>-4</sup>	4.6599 = -3.3401
25	298	3.356 × 10 <sup>-3</sup>	8.22 × 10 <sup>-4</sup>	4.9149 = -3.0851
30	303	3.30 × 10 <sup>-3</sup>	1.445 × 10 <sup>-3</sup>	3.1599 = -2.8401
37	310	3.225 × 10 <sup>-3</sup>	3.09 × 10 <sup>-3</sup>	3.4900 = -2.5100

值得注意的是在 Arrhenius 图中的纵坐标是用对数标度, 因而这纵坐标的长度 ( $\log k'$  减去  $\log k''$ ) =  $\log(k''/k')$ , 只要  $k''$  与  $k'$  的单位相同, 单位即可从图中斜率计算  $E$  值时互相勾销。

Arrhenius 方程式 ( $k = Ae^{-E/RT}$ ) 的形式解释一种反应的速度对温度的改变的高度敏感性; 因为  $k$  和  $T$  的关系是指数的,  $T$  值的小变化即可引起  $k$  值的大变化, 因而引起反应速度的大变化, 这最能从 Arrhenius 方程式的微分形式来说明:

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

同样,  $k$  与  $E$  之间的指数关系解释了为什么反应的活化的表现上小变化即将反映出它速度的大变化。有这样的关系, 以致  $E$  的略为下降即可引起  $k$  值的相当增加; 对在室温的反应,  $E$  值只要下降 5.9 kJ mol<sup>-1</sup>, 即表现出速度常数数量的 10 倍增加。

当多步反应的速度由单一速度限制步骤所决定, 那末, 就是这步骤的活化能特别决定总反应的速度。

## 催 化 作 用

一种催化剂加速化学反应而不改变反应的程度, 它本身在反应过程中并不改变并可从反应生成物中回收。因而表

示反应特性的状态的热力学函数的变化不受催化作用的影响,这说明催化剂的存在与否,化学上可逆反应都可达到同样的平衡;但催化的反应在同样的温度下将更快地达到平衡。催化剂的特征是它的特异性,它可加速一种反应的速度但对表面上很相似的另一反应的速度并不起显著的作用。

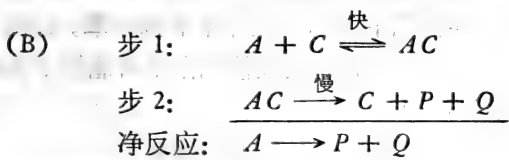
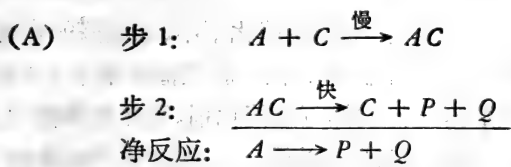
本节不能讨论所有类型的催化剂,所以必须省略一些重要催化机制,如自由基反应;在这反应中催化剂开动和推进链锁反应。相反地,将讨论那些催化剂的作用机制,这些催化剂将通过改变反应机制,使反应循新的和更迅速的途径达到其目的地;而催化剂本身做为一种再生反应物参与这个反应。从催化反应所看到的可以认为一种反应可能同时向两种不同机制进行,即(1)缓慢的非催化的机制,连同(2)快速的催化机制。只有当催化机制占绝对优势,即可忽略非催化机制的动力学作用。从而,做为再生反应物而参与的催化剂,催化反应的速度将依赖于所提供的催化剂的浓度(参看 291 页)。这说明,这种类型催化剂的定义为:“一种物质,其浓度体现在速度方程式中,但不体现在净反应的化学数量方程式中。”

对由催化剂所加速的反应,在这催化机制中速度限制步骤的速度一定很明显地比非催化反应的速度大得多。根据 Arrhenius 方程式 ( $k = Ae^{-E/RT}$ ), 催化反应的速度比较快,可能由于它的速度限制步骤比最慢的非催化反应或是具有 (i) 较低活化能,或是 (ii) 指数前  $A$  值较大。在大多数情况下,催化机制的活化能确比非催化机制的活化能低,其相差数量是催化剂的特征,但与其浓度无关;如对  $H_2O_2$  的分解而言,非催化的分解,其  $E$  约为 70 到 75  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 若该反应为铂所催化,  $E$  只有 46—50  $\text{kJ mol}^{-1}$ , 若为触酶所催化,  $E$  就更小 (21 到 25  $\text{kJ mol}^{-1}$ )。另一方面,酸催化的 P-甲氧化二苯,苯甲酸 (P-methoxy biphenyl benzoate) 的水解具有比这物质非催化



的水解更高的活化能；虽然在略酸性溶液中，水解作用实际上完全按催化途径进行。在这种情况下，催化反应的更大速度是由于它具有更大的  $A$  值。

这种类型的催化剂的某些主要特征可从下面例子说明。设这非催化的一步反应  $A \rightarrow P + Q$ ，在一定温度下，由于它的高活能 ( $E_0$ )，进行得很慢。加入小量催化剂  $C$ ，加速这个反应，因它参与了另外一个两步机制，这机制中较慢步骤所具有的活化能比  $E_0$  小。这催化反应的两种可行机制将是：



在任何情况：

(a) 这催化的净反应在热力学和化学数量上是非催化总反应的复制，虽然它的机制和随之而引起的速度方程式完全不同。

(b) 小量的催化剂就很有效，因为它能不断再生。

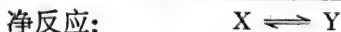
(c)  $C$  做为一种催化剂，它仅对这个反应起作用，但不作用于其他反应； $C$  这种作用的特异性，可解释为它与反应物  $A$  进行特异结合。

(d) 若使非催化反应进行速度无限的慢， $C$  的加入即表现为起这个反应，因为只有催化反应进行时，才能测到其速度，但是  $C$  只能加速热力学上可行的反应。

## 酸-碱催化作用

均匀催化剂(完全在单相中作用)仅限制于气体和液体系统,一般牵涉到反应物(底物)与催化剂之间特殊化学反应。本章特别提及酸-碱催化剂,因为它可能是在水系中最常见的均匀催化剂的类型。

酸催化剂中,底物成为碱并由酸催化剂接受一个质子形成质子化中间物。这个酸中间物分解形成这反应的生成物时,包括质子转移到一个适用的碱;因而,直接或简接的达到酸催化剂的重新形成。在特殊酸催化剂中(如缩醛的水解)只有  $\text{H}_3\text{O}^+$  是催化性的质子供体。在一般酸催化剂中(如酮-烯醇的转变,酯水解),任何酸都可为催化剂,虽然它的催化有效性与它的酸离解常数 ( $k_a$ ) 成为函数。这说明一般酸催化剂可在没有  $\text{H}_3\text{O}^+$  的情况下,例如在非水溶剂如苯,起催化作用。因此,反应  $\text{X} \rightleftharpoons \text{Y}$  的一般酸催化作用可能按下面机制进行(酸催化剂为 HC):



一般碱催化剂中,底物成为酸并向任何一个适用的碱供给一个质子。当底物衍生的中间物分解时取得质子而随着再生这催化性碱,碱的催化有效性与它的碱离解常数 ( $k_b$ ) 成为函数。普通认为对一般碱催化剂敏感的反应来说,  $\text{OH}^-$  是最好的催化剂(如硝酰胺的水解)。所以,若使  $\text{YH} \rightleftharpoons \text{Z}$  为碱所催化,它可能按下面机制进行:



由于水可以成为酸和碱,对酸-碱催化剂敏感的反应可能在中性水溶液进行时,其速度比它们真正非催化的速度快。

## 非均匀催化作用

非均匀催化作用常发生在那些于气体或液体中进行的反应,但是由某种固体的存在所催化。似乎这些反应是由反应物分子吸附于固体表面而加快——因而许多这种催化剂在细粉末状时催化效果最大。所以反应物的物理性吸附在催化性表面上的动力学必须考虑到非均匀催化反应的动力学。假设,吸附的程度能于不同温度下测定出来,同时它的特异性能从吸附剂和反应物的化学性质进行解释,而还得要解释为什么被吸附的分子的分解速度比非吸附的分子分解得快。在许多可能的解释中,其中有两种解释看来最有道理,即:

(i) 被吸附的反应物与催化剂之间的相互作用使在反应过程中所应断裂的那些化学键变得易于断裂(在某种意义上,反应的活化能减少);

(ii) 被吸附分子之间的反应变得更加容易,因为(a)随着它们更加接近,它们接触的机会比自由分子的随意碰撞大得多,和(b)它们变成最适合于互相作用的空间排列构型。

## 总结: 为什么研究化学反应的动力学?

这两方面目的:

(1) 使其能预测一种反应速度怎样受到反应条件改变的影响;

(2) 帮助测定反应的机制,即鉴定反应物与最终产物之间所发生的反应顺序。

方法:

很多有价值资料可从十分初级实验取得。从简单速度测

量，将可证明有可能测定总反应的一个试验性速度方程式和它的活化能的数值，虽然分析解说这些结果比取得这些结果需要的技巧更高。研究者应用从实验推导的速度方程式做为有意义设想的基础，将诱导出反应的似乎合理的机制，计算各种反应的理论性速度方程式并从中弃除那些不符合实验性方程式的设想。他将用所能取得的所有动力学资料如速度对温度 pH 变化，或不同催化剂或抑制剂的加入对速度的影响，以淘汰那些与资料不相符合的机制，最后取得合乎实际的机制。除非还有新的数据证明有更好的，这个反应机制将认为已被“建立”。

很明显这种“经典”的反应机制的动力学分析的正确与否与分析者的知识和经验很有关系。这些试验方法的简单化包含着以有限的事实进行过多的推测的危险，另外也可能由于动力学的试验设计不周到，或者由于设计者没有认识他的资料的固有局限性。对这种批评不能用提出更多理论或建立复杂方程式来解释那同样的少量数据的办法取得答案，更重要的，它需要改进的实验方法以弥补这些简单的速度研究。同时，如可能，严密观察所发生循序反应的进程。那些精简的动力学技术如快速流水程序与极为敏感的生成物分析的物理方法相结合，有可能鉴定短暂出现的中间物，并了解中间物在反应过程的浓度升降的顺序。这些方法在许多情况下有可能在复杂反应中取得组成步骤的每一个速度常数值，并能明确鉴定出它的速度-限制步骤。

局限：

与本章所讨论的问题特别有关系的，提出两点它们在实际应用中的局限性：

(1) 一种反应的简单速度研究可提供很多有关速度-限制步骤如它的速度常数值和它的活化焓，但它们不能确定在

这一步骤中反应物的化学结构,或者过渡络合物的结构。

(2) 没有另外实验测定速度常数的方法,就是用过渡状态理论对决定常数的几个因素进行精细分析,也不能单独从热力学或浓度的途径预测溶液中反应的速度。

成功:

动力学研究在许多方面提出反应的机制,并用类推方法,使有关的化学过程易于理解。这样做,推动了对类似反应的研究,特异催化剂与抑制剂的设计和对所要求的反应有利的反应条件的选择。动力学方法在生物系统上的应用特别对认识生化现象并不是“特殊的生理过程,被活力所统治和被活酶所左右”有所贡献,而事实上化学反应的可能性、程度和速度是由正常热力学的和动力学的观点所决定,就是它们为酶催化和在室温下进行很快的反应也是如此。

[王 焜译]

## 习 题

1. 在 303 K 时,某化合物  $A$  在  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  水溶液中 10 分钟后分解了 20%。假如化合物  $A$  遵守(a) 零级,(b) 一级,(c) 二级动力学规律,计算各级反应的速度常数。
2. 化合物  $A$  和  $B$  间的反应是单向二级动力学反应(310 K 时的速度常数  $= 5 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )。假如反应开始时有  $0.2 \text{ mol dm}^{-3} A$  和  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} B$ , 计算 30 秒后  $A$  和  $B$  剩余的浓度。
3. 化合物  $A$  和  $B$  间的反应是可逆互变的。在 310 K 时一级反应速度常数中的前向常数  $k_1 = 2.5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ; 反向常数  $k_{-1} = 5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。假如反应开始时,  $A$  的浓度为  $20 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $B$  的浓度为零,计算反应平衡时  $B$  的浓度。
4. 某双分子反应的二级反应速度常数,在不同温度时的数值如下: 计算 (a) 反应的活化能,(b) 在 303 K 时反应的活化热函(焓)。

温度 (K)	速度常数 ( $\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
285	$1.07 \times 10^{-2}$
290	$2.82 \times 10^{-1}$
298	0.126
306	0.525

5. 某反应对  $A$  来说是一级反应, 当在  $293 \text{ K}$  加  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} A$  时, 其初期速度是  $0.5 \mu \text{mol cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ 。假如反应的活化能是  $33.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 计算  $310 \text{ K}$  加  $0.1 \text{ mol dm}^{-3} A$  的初期利用速率。
6. 在  $298 \text{ K}$  时酸性水溶液中的某代谢物以一级动力学进行分解。随着溶液  $\text{pH}$  值的改变, 一级反应的速度常数如下:

$\text{pH}$	速度常数 ( $\text{s}^{-1}$ )
3.0	$8.5 \times 10^{-4}$
3.1	$7.17 \times 10^{-4}$
3.3	$5.26 \times 10^{-4}$
3.7	$3.30 \times 10^{-4}$
5.0	$2.07 \times 10^{-4}$
7.0	$2.00 \times 10^{-4}$

试问这些数据能表明酸(质子)对分解反应起催化作用吗?

## 第十一章 酶促反应的动力学

能特异地并极其有效地催化新陈代谢化学反应的蛋白质叫做酶。虽然有些只有当其与特殊的小分子量的辅因子结合才表现其催化活性，而每一种酶作用的特异性必需从它的蛋白质结构得到解释。可是这是那样复杂，酶的行为的一些特征如热不稳定性、pH-敏感性虽然可从其他蛋白质已知性质相比拟而予以解释，但目前只有极少数的酶能用它们的分子结构进行描述。同时，酶是由它对一种或二种以上的化学反应的催化作用而得到鉴定和说明。

代谢控制与细胞分化的许多方面或是根据控制活细胞合成酶的种类和数量的机制或是根据控制酶的活性机制来解释。所以，每一生物学家应当准备应用动力学方法根据其催化活性来鉴定和测定酶，并确定那些能改变这些活性的条件和化合物。

### 为什么必须测定一种酶催化反应的初始速度

考虑一种酶，它催化一种反应物 S（这里名为底物）向生成物 P 的转变，即  $S \rightarrow P$ 。这个催化反应的速度可从连续观察底物逐渐被利用或生成物逐渐形成而予以测定（图 11.1）。所得到的“渐进曲线”一般指出，反应的速度随着时间而减慢。这可能有几种原因：即

(a) 若使这反应是明显的可逆性，“逆反应”的速度随着生成物浓度的上升而增加，S 转变的净速度因而将会下降。

(b) 若使底物不是过量，它的浓度在反应过程中将显著

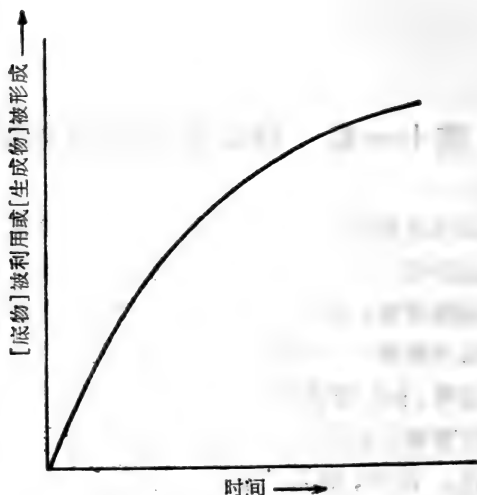


图 11.1 一种酶促反应的渐进曲线。反应速度（在任何情况下，按曲线切线的斜率进行测定）随着反应的进程而下降。

减少，因此引起速度不断下降。

(c) 酶可能不稳定，在这种情况下它的活性在所选择的反应条件下可能迅速减弱。

(d) 反应生成物可能抑制酶的活性。

所以为了准确地测定一种酶的活性，有必要测定酶催化的反应的初始速度，这样，以上那些因素所引起的干扰将减到最低限度。若使反应速度很快下降，那末，初始速度是由反应最早可能时间中渐进曲线切线的斜率测出。实际上，渐进曲线在早期经常是直线，所以一般不需要画这切线。

### 怎样测定酶的催化活力

正如任何其他化学反应那样，一种酶催化反应的速度可按下面任何一种方法来测定：



(i) 采样技术(断续测定), 这方法是在反应的一定间隔时间及于反应终止时从反应混合物取样, 并分析这样品中底物或生成物的含量;

(ii) 连续测试技术, 这方法是利用底物或生成物的明显的、可定量测定的物理性质, 在不干扰反应的过程情况下测定底物或生成物(如于 340 nm, 分光光度法测试 NADH 的形成)。

连续测定方法一般是更适宜, 因为它保证测得反应的真实的初始速度。由于初始速度的测定是重要的, 当在可能情况下, 最好从测定生成物的形成来监视这个反应, 因为新形成的生成物比所加入的底物的小量的消失更易准确地测定。

酶催化反应的速度, 如任何化学反应的速度一样, 依赖于其反应条件, 即温度、pH; 这些必需保持恒定并予以说明。另外由于次级反应物和辅因子的浓度将影响反应速度(见后面), 若使要取得酶的全部催化潜力, 这些次级反应物和辅因子必需过量。改变一种反应条件而将其他条件保持不变, 酶活力的最适条件即易发现。

除非已知反应速度于酶不存在时是可忽略不计, 酶的活性就不可能单从酶催化反应的速度来判断。现在已知酶如所有其他蛋白质一样, 经加热而变性, “煮过的酶”(于 100°C 下 10—15 分钟) 一般是无酶的活性。所以, 为了说明粗细胞提取液的催化活性是由于酶的作用, 最好同时测定加有煮过的细胞提取液和不加提取液的“基础”反应速度。这样就可检验提取液中是否也含有对热(非酶的)反应激活剂或抑制剂。

总之, 要测定一定量的酶的最高催化活性:

(1) 测定初始反应速度——最好用连续测试生成物的出现的方法。

(2) 酶除外, 提供过量的反应物。

(3) 维持和报告最适反应条件。

(4) 测定非酶反应速度(用煮过的酶)。

(5) 测定所存在的酶的量(一般只能测定反应混合物中蛋白质含量)。

(6) 为了最后证实这种测定的有效性:

(a) 核对初始速度与酶浓度成正比;

(b) 证实当底物浓度进一步提高时,初始速度不变;

(c) 若是断续测定,核对速度与采取这些样品的一段时间成直线,并从这直线中计算初始速度。

一种酶的催化活力是以“酶单位”来表示,一酶单位是它在特定反应条件下所能产生的某种反应速度的酶的数量。活力单位普通是“酶的数量,它在某种特定条件下每分钟能催化利用一毫克分子底物。”一般来说,在不纯制品中,不可能测定那些与所要测的活力单位有关的具有催化活力的蛋白质的量;因而必有另一办法,即测定在一定溶液中的酶的浓度,以单位/ $\text{cm}^3$ 来表示,或测定制品中的酶的比活性,其表示方法是单位/毫克总蛋白质。所以表示一种酶的比活性的单位是指每分钟每毫克蛋白质所转化的底物的微克分子( $\mu\text{mol}$ )(转化的 $\mu\text{mol}$ 底物,分钟 $^{-1}$ 毫克 $^{-1}$ 蛋白质),而温度、pH 以及与反应有关的其他条件都得予以说明。

重要的是要认识一种酶的比活性并不衡量该酶的活力,而是一种间接测量制品总蛋白质中含有酶的那一部分,所以这可算是具有测定在某种制品中酶的纯度的含义,即

某种样品中酶的纯度(即在总蛋白质中具有酶活力的那一部分)

$$\frac{\text{样品中酶的比活性}}{\text{纯酶的比活性}}$$

## 酶促反应的动力学研究

如在第十章对简单化学反应的情况所讨论的一样，研究酶促反应的动力学行为一般是指对其机制的阐明，特别是希望能揭开酶以什么方式和什么顺序与它的底物结合后释放出反应的不同产物。测定在不同反应条件下酶促过程的初始速度只是这种动力学研究的一部分。通过观察底物和产物之间的同位素的交换，或用高度熟练的超速度测试技术，有时能够追踪当酶和它的一种底物（或多种底物）互相作用的前-恒态期（pre-steady state phase）所发生的过程，或能够追踪当所建立的恒态（steady state）被反应条件的突然变化破坏而引起的松弛期（phase of relaxation）时所发生的过程（参考文献 12、17、20、22、30）。

本章将考虑单独研究简单的初始速度能提供什么资料。这些研究并不仅是“经典”的，于某种意义上，它最早提出这样概念：即一种酶和它的底物进行了专一性的化学结合；而是这些研究可用最少的特殊设备即易进行试验，并可用相对不纯的酶制品即可了解到一种酶促过程的机制的情况。

### 底物浓度的变化对一种酶促反应的初始速度的影响

若使我们测定一个简单反应  $S \rightarrow P$  的初始速度 ( $v_0$ )，而这个反应是由一定酶的浓度 ( $e_0$ ) 在恒定反应条件下所催化，我们将发现  $v_0$  将随着所供应的底物浓度  $[S]$  而变化。当所测的  $v_0$  值与相对应的  $[S]$  值画一曲线如图 11.2，即得一特有的长方形双曲线，说明在  $[S]$  值低时，反应的初始速度与底物浓度成正比，但当  $[S]$  值很大时，只要底物已达到“饱和”，初始速度达到最高点，它的值 ( $V_{max}$ ) 与底物的实际浓度无

关<sup>1)</sup>。

这说明:

(a) 当底物浓度很低时,对底物来说,这反应是一级的,

$$v_0 = k[S]$$

(b) 当底物浓度很大时,  $v_0$  值已是最高值 ( $V_{\max}$ ), 对底物来说,这反应是零级,

$V_{\max}$  与  $[S]$  无关 (只要  $[S]$  是相当的大)。

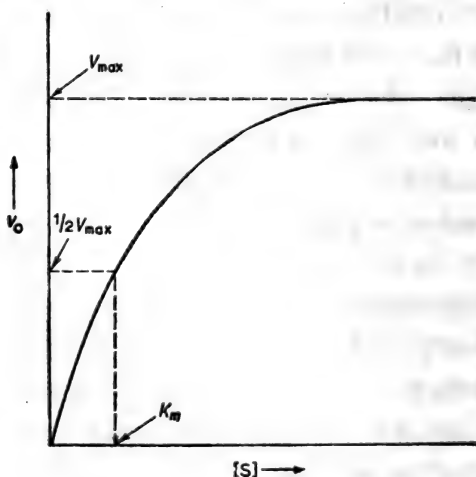


图 11.2 一个典型酶促反应中初始速度  $v_0$  对底物浓度  $[S]$  的曲线。

这个简单初始速度方程式只说明图 11.2 中所用的底物浓度范围内两极端的行为。但在图 11.2, 我们看到当将所测的  $v_0$  值对  $[S]$  (包括  $[S]$  值的整个范围) 进行画线, 即得一长方形双曲线, 这说明  $v_0$  和  $[S]$  的关系必须用长方形双曲线的方

- 1) 虽然图 11.2  $v_0$  和  $[S]$  之间的双曲线是单一底物反应, 而多底物反应也可得同样的曲线, 只要仅有一个底物的浓度变化 (变化底物), 同时其他底物 (固定底物) 的浓度是恒定的。

程式来确定,为了这个目的,可按下面形式表示:

$$v_0 = \frac{a[S]}{[S] + b} \quad \text{其中 } a \text{ 和 } b \text{ 是常数}$$

应用这个方程式到实验曲线中去,即得  $a$  等于最大速度  $V_{\max}$ , 而  $b$  是当反应速度为最大速度的一半时(一般以  $K_m$  表示)的底物浓度,这样,由实验所推导的说明  $v_0$  与  $[S]$  关系的方程式通常如下面所写:

$$v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{[S] + K_m}$$

这叫做 Michaelis 方程式,其分母常数  $K_m$  叫做 Michaelis 常数。必须注意,这种从实验推导的方程式对酶促反应的有关机理未作任何假设,它仅从实验上可测得的  $V_{\max}$  和  $K_m$  两个常数来说明  $v_0$  怎样随  $[S]$  而变动,这些常数(或动力学参数)可定义如下:

$V_{\max}$  是在一定条件下酶促反应的最大初始速度,是当  $[S] \rightarrow \infty$  时  $v_0$  所趋于的极限值,  $V_{\max}$  值是

被转化的底物的单位数量/于一定酶浓度下单位时间

$K_m$  是 Michaelis 常数,它只能用实验来确定,是等于当  $v_0$  为  $\frac{1}{2} V_{\max}$  时的  $[S]$  值。所以  $K_m$  值用浓度单位来表示,即

对许多单一底物酶促反应来讲,  $K_m$  值在  $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  和  $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  之间。

要说明当反应照它的最大初始速度一半进行时  $K_m$  等于当时底物浓度,可在 Michaelis 方程式中以  $\frac{1}{2} V_{\max}$  取代  $v_0$ , 那末,

$$\frac{V_{\max}}{2} = \frac{V_{\max}[S]}{[S] + K_m}$$

$$\text{或} \quad \frac{V_{\max}}{2} ([S] + K_m) = V_{\max}[S]$$

以  $V_{\max}/2$  除:

$$[S] + K_m = 2[S]$$

所以  $K_m = [S]$

由于  $V_{\max}$  和  $K_m$  确定在一个单一底物酶促反应中  $v_0$  和  $[S]$  的量的关系, 它们的值是每一反应在一定条件下的独有特征(下面将看到, 它们反映了在反应机理中有关的反应常数大小), 所以有必要测定这些参数的值。

### 测定 $K_m$ 和 $V_{\max}$ 的实验方法

很明显,  $V_{\max}$  和  $K_m$  值可直接从  $v_0$  对  $[S]$  的双曲线如图 11.2 中读到。但是事实证明, 若使图中的试验的点相当分散时, 很难画一准确的双曲线, 另外, 也很难提供足量的高浓度的 S 以保证达到  $V_{\max}$ , 或亦难测定当 S 浓度极低时的初始速度。这些困难可用 Lineweaver 和 Burk 测定  $V_{\max}$  和  $K_m$  的方法予以克服。它运用这样原理, 即正方形双曲线方程式的倒数是直线的方程式将 Michaelis 方程式  $v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{[S] + K_m}$  变成倒数, 即得下面的方程式:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{[S]}{V_{\max}[S]} + \frac{K_m}{V_{\max}[S]}$$

重排后, 即变成 Lineweaver-Burk 方程式:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}} \times \frac{1}{[S]}$$

若以  $1/v_0$  对  $1/[S]$  画线, 即得一直线, 其斜率为  $K_m/V_{\max}$ , 于  $1/v_0$  纵轴的截距等于  $1/V_{\max}$ , 于  $1/[S]$  横轴的负边的截距等

于  $-1/K_m$  (参看图 11.3)<sup>1)</sup>。这直线的“双倒数”图用以测定  $V_{max}$  和  $K_m$  的方法优于双曲线图, 因为直线比任何其他曲线能更准确地绘画并易推出, 当对这“最好”直线有任何怀疑时, 它的斜率和截距可以从试验数据进行统计学测定。

例题:

异柠檬酸裂解酶存在于以醋酸盐为唯一碳源的大肠杆菌中, 这种细菌是好气性的, 这酶催化  $L_2$  异柠檬酸盐分解成乙醛酸盐和琥珀酸盐:



从追踪乙醛酸盐在 pH 6.8 和 30°C 时的产生来测定酶的活动性。

下面数据是从一定范围内的异柠檬酸盐浓度中测定这个反应被固定浓度的异柠檬酸裂解酶所催化时的初始速度:

$L_2$ 异柠檬酸浓度 ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )	初始速度 ( $\text{nmol min}^{-1}$ )
18	4.08
24	4.64
30	5.10
40	5.62
100	6.90

计算在这些测定条件下这个酶促反应的  $1/K_m$  值。

计算  $1/[S]$  和  $1/v_0$  值, 并绘图如 11.3。

当这直线倒数绘图往外推, 在横轴负边的截距为  $-56.0 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$ ,

$$\therefore -56.0 = -1/K_m$$

$K_m$  的单位与  $[S]$  是相同的, 即  $\text{mmol dm}^{-3}$

1) 要证明  $1/[S]$  轴上的截距等于  $-1/K_m$ , 可在 Lineweaver 和 Burk 方程式中以 0 取代  $1/v_0$ , 即得  $1/[S] = -1/K_m$ 。

[S] (mmol dm <sup>-3</sup> )	$\frac{1}{[S]}$ (mmol dm <sup>-3</sup> )	$v_0$ (nmol min <sup>-1</sup> )	$\frac{10}{v_0}$ (nmol min <sup>-1</sup> )
0.018	55.6	4.08	2.45
0.024	41.6	4.65	2.15
0.03	33.3	5.10	1.96
0.04	25.0	5.62	1.78
0.10	10.0	6.90	1.45

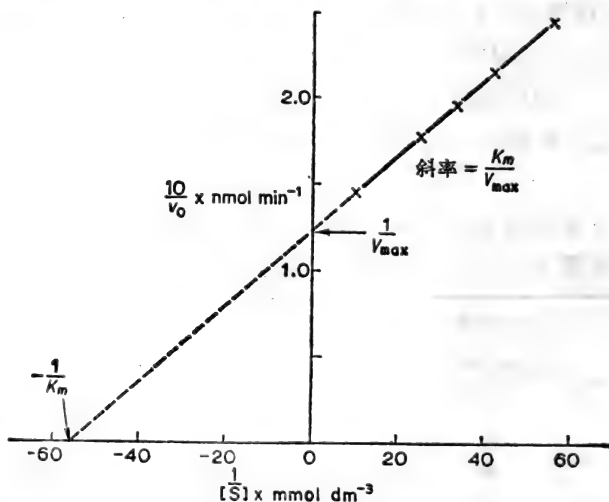


图 11.3. 出异柠檬酸裂解酶于 pH 6.8, 30°C 催化反应中,  
 $1/v_0$  对  $1/[S]$  画的双倒数 (Lineweaver-Burk) 图。

$$\therefore K_m = 0.018 \text{ mmol dm}^{-3}$$

这样, 异柠檬酸裂解酶的  $K_m$  在所进行的试验条件下等于  $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

虽然双倒数 (即 Lineweaver-Burk) 图在酶动力学研究上广泛地应用, 但它具有对待那些最不准确点 (即那些低浓度底物的点) 予以不适当的重视的倾向。曾有将 Michaelis-Menten 方程式重排的其他方法的建议, 这样可以使点的分布更均匀, 如图 11.4。



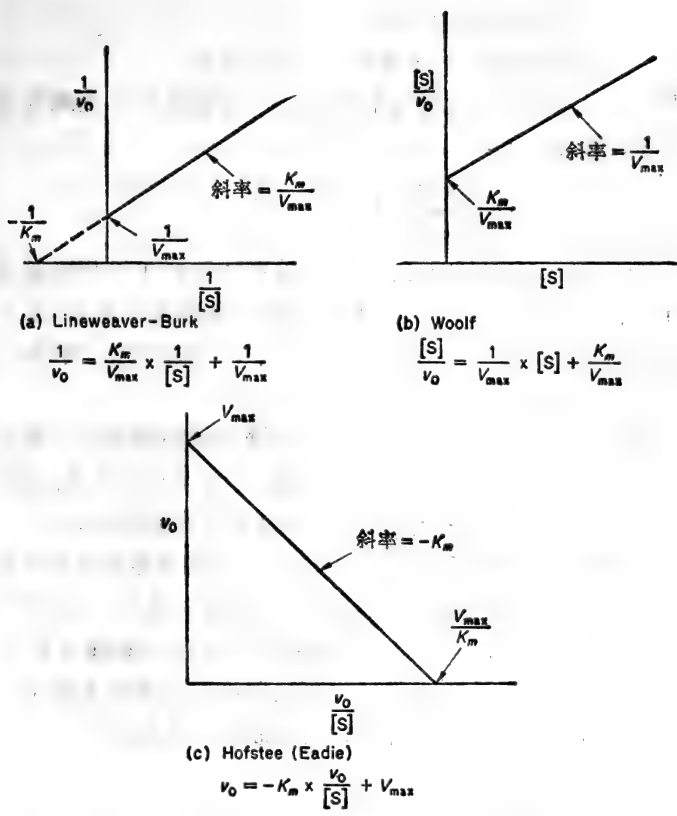


图 11.4 其他重排 Michaelis-Menten 方程式的方法，使直线图更易求得  $K_m$  和  $V_{max}$  值。

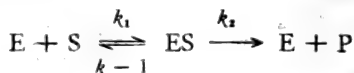
### 从酶促反应的机制看 $V_{max}$ 和 $K_m$ 的意义

一种不可逆单底物酶促反应的最简单解释，是假设这酶促反应牵涉到在反应初始时酶与它的底物结合成一酶-底物复合物 [ES]。这酶促反应最少将按二步机制进行，而酶作为再生反应物参与这个反应：即

非催化机制  $S \rightarrow P$

催化机制  $E + S \rightarrow ES \rightarrow E + P$

若使进一步假设酶与它的底物结合是一可逆过程，这酶促反应的机制可写如下，



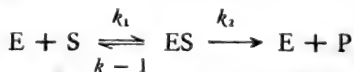
根据这个机制， $v_0$  和  $[S]$  的双曲线关系的解释可设想限制速度的是第二步(即  $ES \rightarrow E + P$  的分解)，在这种情况下，反应的初始速度即这第二步的速度，而它与  $ES$  浓度成比例，即

$$v_0 = k_2[ES]$$

酶的浓度固定 ( $e_0$ ) 时， $ES$  的浓度的增加将随着底物浓度的增加而到顶峰。所以，按二步理论，因为  $v_0$  与  $[ES]$  成比例，是这  $[ES]$  对  $[S]$  的依赖决定了  $v_0$  和  $[S]$  关系的形式。

从此推论，只要能演算出  $[ES]$  是  $[S]$  的函数(只关联到假设机制的已知的或可测定的参数)，即可用这  $v_0 = k_2[ES]$  方程式把  $v_0$  与  $[S]$  联系起来，因而得到这反应的理论性的初始速度方程式。我们即可从比较这理论性演算的方程式与实验性米氏方程式来试看这假设的机制的正确性。

现按这机制



用二种方法演算这不可逆、单底物反应的初始速度方程式。这种处理将分别予以考虑，因为它们有极不相同的假设。

(1) 恒态假设 (Briggs 和 Haldane, 1925)

底物浓度  $[S]$  一般比任何反应中所用的酶浓度 ( $e_0$ ) 大的很多，这是由于酶的大分子量使它的克分子浓度必然是很低的。在这情况下(即  $[S] \gg e_0$ )，若使  $ES$  迅速形成，形成之后，其浓度相对也缓慢降低，那末，在测定初始速度的那一适

当的短时间内,并当底物浓度基本维持不变时,ES 浓度也会维持恒定。事实上,“恒态”的存在是由于 ES 的产生和消失的速度相等而引起 ES 浓度维持恒定。

我们用下面符号表示参加反应的各组份的浓度:

$e_0$  = 酶的初始(所以也是总的)浓度,

$c$  = 酶-底物复合物的恒态浓度,即在恒态条件下的 [ES],

[S] = 所提供的底物浓度(其中  $[S] \gg e_0$ )。

那末:

$$\text{ES 形成的速度} = k_1(e_0 - c) \times [S]$$

ES 消失的速度

$$(i) \text{ 由于离解} = k_{-1}c$$

$$(ii) \text{ 由于分解} = k_2c$$

在恒态:

ES 的形成速度 = ES 的消失速度,

$$\therefore k_1(e_0 - c)[S] = k_{-1}c + k_2c$$

$$\text{或 } k_1e_0[S] - k_1c[S] = k_{-1}c + k_2c$$

各项用  $k_1c$  除

$$\frac{e_0[S]}{c} - [S] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

方程式的右边,由于包含三个速度常数,本身就是一个常数,即

$$\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K$$

$$\therefore \frac{e_0[S]}{c} = K + [S]$$

所以,  $c$ (ES 的恒态浓度) =  $\frac{e_0[S]}{[S] + K}$

因为,根据二步假设,  $v_0 = k_2c$

$$v_0 = \frac{k_2 e_0 [S]}{[S] + K}$$

但  $k_2 e_0 = V_{\max}$  [因为当在底物的饱和浓度情况下,  $v_0 = V_{\max}$  那时, ES 浓度(即  $c$ )等于  $e_{00}$ ]

$$\therefore v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{[S] + K}$$

这里,我们有一在形式上与米氏方程式相同的方程式。

(2) 迅速平衡假设 (Henri 所拟议, 1902, 但为 Michealis 和 Manten 所普及, 1913)

按二步机制的观点, 假设酶底物复合物的分解 ( $ES \rightarrow E + P$ ) 比 ES 的离解 ( $ES \xrightarrow{k_{-1}} E + S$ ) 慢得那么多, 因而复合物将与酶和底物成平衡。

根据在可逆第一步中很快达到平衡的假设, 即得到下面初始速度方程式:

$$v_0 = \frac{V_{\max} [S]}{[S] + K_s}$$

而  $K_s$  是酶-底物复合物的分解常数(等于  $k_{-1}/k_1$ )。

这个方程式与 Michaelis 试验性方程式的形式相同, 但与用恒态处理所演算的同样方程式在分母中常数的注解不一样。

那末  $V_{\max}$  和  $K_m$  的意义是什么?

$V_{\max}$ : 根据上面所说的二步机制的两种解释,  $V_{\max}$  有其一定意义反映 ES 复合物的分解是限制速度这一事实, 即

$$V_{\max} = k_2 e_0$$

(其中  $k_2$  是限制速度步骤的速度常数)

1) 这方程式  $v_0 = \frac{k_2 e_0 [S]}{[S] + K}$  说明, 为什么在一定底物浓度下, 反应初始速度与酶浓度之间存在着化学数量关系 ( $v_0 \propto e_0$ )。

所以通过观察在不同反应条件下  $V_{\max}$  值的变化, 有可能得到关于 ES 分解中限制速度步骤的动力学性质。

$K_m$ : 根据 Briggs 和 Haldane 恒态的假设,  $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k}$ , 但

由 Michealis 和 Menten 的平衡理论,  $K_m = k_{-1}/k_1 = K_s$  (ES 的离解常数)。所以这即很明显, 在 Briggs 和 Haldane 观点中, Michealis 和 Menten 所想象的只是一种特殊情况, 说明  $k_2$  比  $k_{-1}$  小得那么多, 使它的值在  $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

比例中可忽略不计,

即当  $k_2 \ll k_{-1}$ ,  $K_m = K_s$

显然,  $K_m$  虽然是试验上可测定的动力学参数, 同时是一种酶促过程的可运用的确定特性, 但若使已知其反应机制, 其值只能按促进反应的速度常数来解释。

### 酶-底物复合物存在的证明

最近试验技术的进展 (包括快速流动方法结合敏感度高的分光光度法) 使对许多酶促反应的启动和过程能研究得那末详细, 因而能追踪过度的中间产物的形成和命运。

最早的一次尝试是 Britton Chance (1943) 用纯化的过氧化物酶制品以催化无色还原性染料 ( $AH_2$ ) 被  $H_2O_2$  的氧化而形成有色产物 (A)。Chance 发现, 这反应首先是通过形成过氧化物酶-底物复合物而完成, 这复合物可从它的吸收光谱特征而查明。当所用的酶的浓度与底物相似, 用敏感和快速分光光度法, 即可同时测定反应整个过程的过氧化物酶- $H_2O_2$  复合物和有色产物的浓度 (虽然这反应在 2 秒钟之内即完成), 在试验中复合物分解形成产物的速度的控制可通过变动所提供的还原染料  $AH_2$  的浓度来实现, 同时在不用  $AH_2$  因形成产物

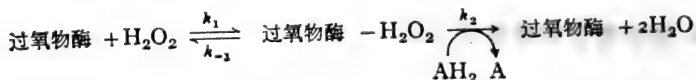
的分解作用不存在的情况下进行探讨这复合物的形成。用这样方法,Chance 观察到试验开始时,过氧化物酶-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 复合物浓度迅速上升,然后当复合物用以氧化 AH<sub>2</sub> 时,逐渐缓慢下降。有色染料 A 形成的速度说明总反应的速度,而 Chance 发现,在任何一瞬间,这有色染料形成的速度与过氧化物酶-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 复合物的当时浓度成正比。

这些试验结果证明二步理论的假设中最少有两点在这过氧化物酶系统中可能是合理的,即:

(a) 在这反应中,一种特殊的酶-底物复合物是一个中间产物,

(b) 在任何时间,酶促反应的总速度决定于这个酶-底物复合物浓度。

但是 Chance 的试验结果提出许多难以解释的问题。假设这反应的机制如下:



Chance 在所提供的 AH<sub>2</sub> 浓度相当大时,得到有关步骤的速度常数值如下:  $k_1 = 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-1} = 0.2 \text{ s}^{-1}$  和  $k_2 = 4.2 \text{ s}^{-1}$ 。在这些条件下,这反应的米氏常数  $K_m$  约等于  $4 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 。从每个速度常数值,过氧化物酶-H<sub>2</sub>O 复合物的离解常数  $k_s$  (等于  $k_{-1}/k_1$ ) 是  $2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ 。这说明,在这种情况下,Michaelis 和 Menton 的  $K_m$  等于  $K_s$  的假设是不正确的,在这里  $K_m$  明显是动力学(恒态)常数而不是热力学(平衡)常数,(因为它的值比  $K_s$  值更接近于“向前”步骤速度常数的比例 ( $k_2/k_1 = 4.2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ),)。这说明在没有其他证据情况下,假设  $K_m$  等于  $K_s$  是多么不理智,同时  $K_m$  值是反映酶与底物的亲和力。

在过氧化物酶所催化的反应中， $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{AH}_2$  两者都是反应物，我们在这里刚好遇到多底物反应的例子。有关这些反应的动力学行为的特殊问题将在后面提及（345 页），同时从这过氧化物酶系统中可学到两个教训。

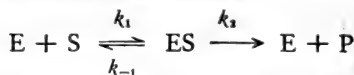
其中之一是关于这样一个事实，即对这过氧化物酶催化的反应，把  $\text{AH}_2$  的浓度保持恒定而变动  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度，即可按单底物反应进行初始速度的研究和  $K_m^{\text{H}_2\text{O}_2}$  的测定（虽然所得到的  $k_m^{\text{H}_2\text{O}_2}$  值将是表观  $K_m$ ，参看 347 页）。这就是为什么我们曾谨慎地指出，上面所提及的速度常数是用一定固定  $\text{AH}_2$  浓度下求得的。如果  $\text{AH}_2$  浓度降低，过氧化物酶- $\text{H}_2\text{O}$  复合物的分解速度也下降（所观察的  $k_2$  值也变小）。确实如此，把  $\text{AH}_2$  浓度降到相当低，即可把  $k_2$  的表观值调节到  $k_{-1}$  值那么小，那时  $K_m$  即将接近于  $K_s$ 。这样，在一个系统中，米氏常数在某种条件下，近似等于  $\text{ES}$  的离解常数，而在另一条件下（在这情况中，提供较高浓度的固定底物） $K_m$  值与  $K_s$  值将很不相同。从此可以得到同样教训——在没有确实证据时，绝不可假设米氏常数反映酶对它的底物的亲和力。确实这样，目前有很多例子说明对这同样酶反应而言， $K_m$  和  $K_s$  可能有很不相同的值；如，对用 *o*-硝基苯丁酸盐 (*o*-nitrophenylbutyrate) 为底物的人血清胆碱酯酶， $K_m$  几乎为  $K_s$  值的两倍，而对琥珀酸氧化酶系统， $K_m$  比  $K_s$  大十五倍。

由 Chance 的过氧化物酶系统试验中得到的第二个教训是在酶动力学研究中（与一般反应动力学一样）人们在提出一个反应机制的假设时必须谨慎，并务必准备在新的证据下改正自己的观点。Chance 虽然能从极为合理的二步机制来“解释”过氧化物酶促的  $\text{AH}_2$  被  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化作用，并能够很完满地计算所有三个有关反应的速度常数，但他后来得到证据说明这反应实际上按四步进行。它原先所研究的过氧化物酶- $\text{H}_2\text{O}_2$

的形成与浓度虽然在事实上不是酶与  $\text{H}_2\text{O}_2$  相互作用的第一个生成物，但在修正的四步机制中限制速度步骤仍是这个复合物与  $\text{AH}_2$  的反应。因此，Chance 关于总反应速度决定于一种酶-底物复合物的浓度这一结论仍可站得住，虽然在这反应中，中间产物不仅是这样一个复合物。

### 一种酶促反应过程中前恒态、恒态和平衡状态

用电子计算机分析所拟议的反应机制，得到较准确的动力学常数值，这些数值可与试验所测定的关于反应物、中间产物和生成物的出现和消失的速度甚为符合。这种电子计算机方法已证明是酶动力学者手中最得力的分析工具。若我们假设一单底物酶促反应具有以下机理，



并假设(i)这三个速度常数 ( $k_1$ 、 $k_{-1}$  和  $k_2$ )的数值都一样(1.0)和(ii)初始底物浓度[S]刚好是总酶浓度[E]的十倍，电子计算机预测这反应按图 11.5 的过程进行。在这反应中可看到三个很明显的阶段，为了动力学分析的目的，每阶段可以进行有益的探讨，它们是：

(1) 前恒态，在这个阶段，[S]的变化较之[E]或与[ES]成比例的变化是微小可不予计算。“停流”(stopped flow)和其他快速反应技术可用以观察这个阶段。

(2) 恒态，在这个阶段，[ES]不变(即  $d[\text{ES}]/dt = 0$ )，而[S]的变化比残余[E]的变化大得多。本阶段就是本章讨论的简单动力学研究的类型所经常观察到的。

(3) 平恒状态，在这个阶段，E和S已达到它们平衡浓度，它们的浓度没有净变化(当然，向两方向的移动虽然还是继续着)。这个阶段或用同位素交换进行研究，或用通过顶替



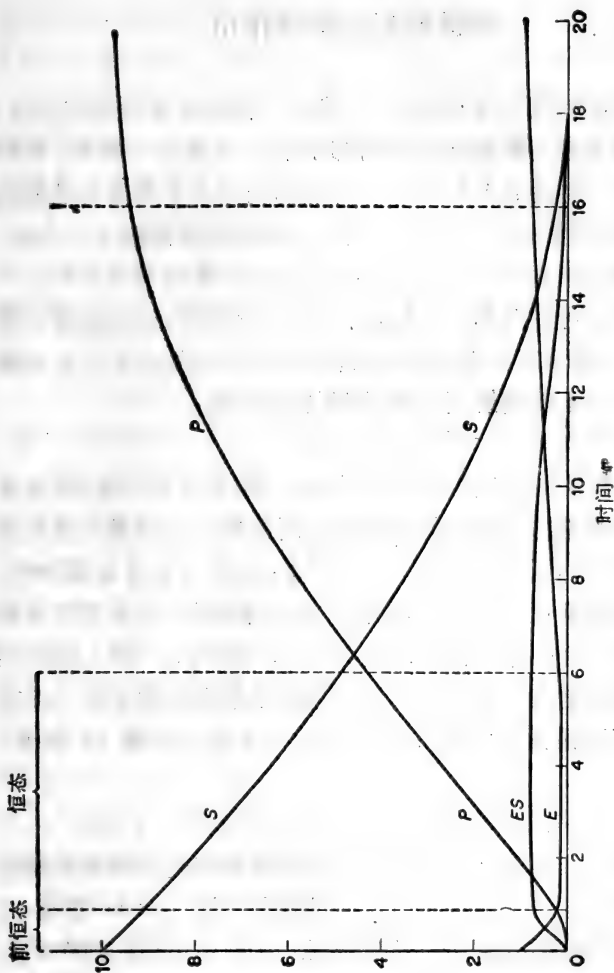


图 11.5 反应  $E + S \xrightleftharpoons[k_i]{k_{-1}} ES \xrightarrow{k_2} E + P$  的过程, 假设 (i)  $k_1, k_{-1}$  和  $k_2$  都等于 1.0, (ii) 初始底物浓度  $[S]_0$  是  $10 \times$  总酶浓度  $[E]$ 。

平衡的技术并在松弛达到平衡状态下进行测量,例如用 T-跃迁, P-跃迁的原有特征技术。

## 酶促反应的抑制作用

虽然抑制剂可以与底物、辅基或一种酶的各种形态结合,我们将只考虑与酶直接结合的抑制剂。这些化合物中,有的只限于对一种酶起抑制效应,有的抑制具有不同催化功能的各种的酶。虽然有可能用不同的方法对这些抑制剂进行分类,不过,首先必须区分哪些作用是不可逆的,哪些是可逆的。

一种不可逆抑制剂与酶进行这样一个反应,在反应后继续以渗析,不能恢复其催化活性,即酶与抑制剂的化学计量的反应产生一种不能离解复合物,因而钝化了酶:



所以酶与抑制剂的反应是渐进的,按一定速度进行着,这速度由这个不可逆结合反应的速度常数所确定。这就是说催化活性的不可逆抑制作用(这是一般所要测定的)本身是递增的,当提供的抑制剂是过量时,抑制作用逐渐增加,一直到抑制剂与酶所能结合的部位都起反应,部位全被取代。碘乙酰胺的抑制作用就是这个类型,因为它是抑制剂和酶的主要-SH基(即主要半胱氨酸的侧链)不可逆反应形成共价键(S-烷基)的结果:



同样,某些有机磷化合物不可逆地抑制如胰蛋白酶和胆碱酯酶那样的酶,这些化合物与主要丝氨酸侧链的-OH基团进行不可逆反应形成稳定的丝氨酸酯。这种不可逆抑制作用必须与酶分子的破坏性钝活相区别,这种破坏性钝活是由(a)一般或区域性(活性部位)的变性作用或(b)化学分解而引起的。

相反,可逆性抑制剂和一种酶(或 ES 复合物)之间的反应是完全可逆,即



其中 E 代表能与抑制剂结合的酶的形式。这说明可逆性抑制作用不是渐进的,在某种意义上,在整个反应时间内直到酶的所有可结合的部位与抑制剂化合以后才起抑制作用。相反,抑制的程度是由 E、I 和 EI 之间达到平衡时的组分所决定。这就产生两种情况:

(1) 一定量的酶为可逆抑制剂所引起的抑制作用的程度将与抑制剂浓度 [I] 和抑制剂-结合反应  $E + I \rightleftharpoons EI$  的平衡常数(这  $K_{eq}$  等于  $1/K_i$ , 而  $K_i$  是 EI 的离解常数)相关联着。

(2) 这可逆性抑制的酶经过渗析即可恢复其催化活力(因为将所释出的“游离” I 拿掉, EI 的完全离解就会完成)。

我们已看到可从酶促反应的初始速度研究,得到有关酶-底物复合物的形成和分解的一些资料。我们特别注意到单底物反应的“经典”行为,即初始速度与底物浓度形成双曲线的关系——其行为已总结在米氏方程式中,并定量地由  $V_{max}$  和  $K_m$  值所确定。通过于可逆抑制剂不同的固定浓度的存在下重复初始速度的研究,并用适当的初始速度方程式描述这个变化的动力学行为,我们就很可能发现抑制剂主要干扰酶与底物的结合,还是干扰所生成的 ES 复合物的分解。由此,它能告诉我们抑制剂与酶反应的可能的性质,同时也可能扩大我们对非抑制过程的机制的认识(参看 347 页)。

事实上,三种类型可逆抑制剂可从它们对一种酶促反应中  $1/v_0$  对  $1/[S]$  (即 Lineweaver-Burk 图)的直线双倒数曲线的影响特征予以区分。

(1) 竞争性抑制剂改变斜率但不改变在  $1/v_0$  轴的截距。

(2) 非竞争性抑制剂同时改变它的斜率和在  $1/v_0$  轴的截距。

(3) 不竞争性抑制剂改变在  $1/v_0$  轴的截距而不变它的斜率。

我们将简短地分别探讨这三类, 看看这些动力学结果能告诉我们什么有关它们的作用机制(注意, 全是可逆抑制剂)。

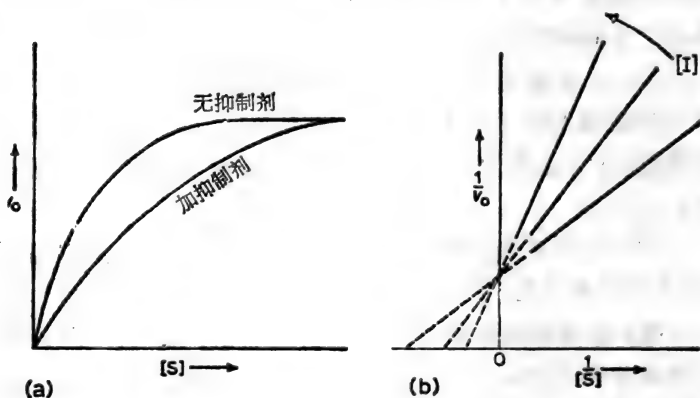


图 11.6 竞争性抑制剂对在一种酶促反应中 (a)  $v_0$  对  $[S]$  的双曲线图和 (b)  $1/v_0$  对  $1/[S]$  双倒数图的形状的影响。

### 竞争性抑制作用

图 11.6 说明一种真正竞争性抑制剂于固定浓度下对一个酶促反应的 (a)  $v_0$  对  $[S]$ , (b)  $1/v_0$  对  $1/[S]$  图的影响。从图 11.6 a, 我们看到这种竞争性抑制作用可由加入更多底物而被解除, 当底物浓度达到充分高时, 即表现出底物浓度低时非抑制反应所呈现的最高速度。这似乎指出竞争性抑制剂使底物难以进入酶的活性部位而干扰反应。这种最合理的解释是这竞争性抑制剂本身在酶的底物-结合部位与酶进行可逆性的结合。

在底物-结合部位,酶与竞争性抑制剂相互作用形成一种 EI 复合物,而这复合物只能离解重新形成 E 和 I。底物与这同样活性部位互相作用形成“正常”ES 复合物,这复合物或离解或分解,即  $E + S \rightleftharpoons ES \longrightarrow E + P$ 。只要是酶的能与底物结合的活力部位与 I 结合以取代 S,结果是 ES 浓度必定比没有抑制剂时更小。因而总反应的速度(它与 [ES] 成正比)减低。但是,由于抑制剂和底物争夺由固定数量的酶所提供的为数有限的活性部位,所以抑制程度将依赖于所加入抑制剂和底物浓度的比,因而增加底物浓度从而提高 [S]/[I] 比例来克服竞争性抑制作用。

这种解释定性地说明当固定浓度的竞争性抑制剂存在时,  $v_0$  对 [S] 图的变形(图 11.6a)。从定量来说,它也指出为什么竞争性抑制剂只改变  $1/v_0$  对  $1/[S]$  直线倒数图的斜率(图 11.6b),因为若使我们应用 Briggs 和 Haldane 恒态处理方法到存在有 [I] 浓度抑制剂的情况,即得到下面修正的米氏方程式:

$$v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{[S] + K_m \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)}$$

其中  $K_i$  是 EI 复合物的离解常数。若使我们将这个方程式与未被抑制反应的米氏方程式即  $v_0 = \frac{V_{\max}[S]}{[S] + K_m}$  相比较,很明显这竞争性抑制剂改变了分母的常数值,其新值为  $K_m \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)$ 。其最高速度不变,所以倒数图中  $1/v_0$  轴上的截距也不变(等于  $1/V_{\max}$ )。但是,抑制剂存在时,倒数图的斜率增加了(因为斜率 =  $K_m/V_{\max}$ , 斜率增加  $1 + \frac{[I]}{K_i}$ )

这个因子)。因此

$$\text{斜率} = \frac{K_m}{V_{\max}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_i} \right)$$

将方程式重排,得

$$\text{斜率} = \frac{K_m}{V_{\max} K_i} \times [I] + \frac{K_m}{V_{\max}}$$

这样,假使于不同 I 浓度下  $1/v_0$  对  $1/[S]$  (初级) 双倒数曲线 (初级) 中得到不同斜率,这些斜率对  $[I]$  再画一曲线,即得斜率对  $[I]$  直线(次级),它在  $[I]$  轴上的截距相当于  $K_i$  (图 11.7)。由于这个理由,这种简单的竞争性抑制作用也叫做直线竞争性抑制作用。在直线竞争性抑制作用中, I 和 S 不能同时存在于酶分子上,不是一分子的 E 与 I 反应成 EI,即是酶与 S 反应成 ES。

在更复杂情况下,可以把 S 全部排斥掉,这情况是在活性部位一分子 I 的反应能导致第二分子 I 的反应,这样两个分子都对 S 进行排斥。在这情况下,斜率对  $[I]$  的次级曲线是抛物线,而这现象叫做抛物线的竞争性抑制作用。但是,还有另一亚型,即双曲线的竞争性抑制作用,它是当 I 和 S 同时与酶结合,不过,IES 复合物分解的速度与 ES 复合物分解的速度相等。

提及这些非直线竞争性抑制作用的目的是指出只从斜率对  $[I]$  次级曲线入手,即可由初级双倒数曲线推导出更多有关这过程的机制的资料。

酶反应的竞争性抑制作用的例子并非罕见。可以理解,由于底物和竞争性抑制剂互相争夺同样的特异结合部分,它们一般具有相似分子结构,如丙二酸是丁二酸脱氢酶的竞争性抑制剂,对氨基苯磺胺与对氨基苯甲酸在结构上很相似,前者

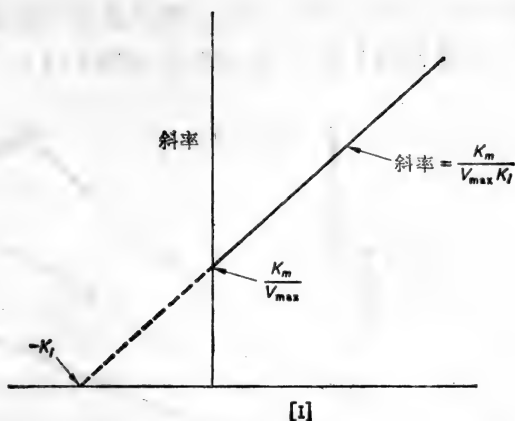


图 11.7 斜率(初级两倒数图中的不同直线的斜率)对 [I] 的曲线,说明直线的竞争抑制剂作用。

抑制以对氨基苯甲酸合成辅酶的叶酸基团的酶促反应。在这种情况下,曾臆想若使底物类似物表现为强有力竞争性抑制剂,就有可能从底物类似物的结构和立体构型推导出酶的“互补”活性部位的结构,纵使这样,在未弄清它们竞争作用的机制前,务必不可臆断酶分子与底物结合的部位即是与抑制剂结合的部位。如 Cleland 所指出的那样,这些物质可能与不同形状的酶结合。这些不同形状的酶在反应顺序中被很多可逆步骤隔开。每个抑制剂只有通过变换所发生的平衡即能影响那些能与它的竞争者结合的另一形状的酶的浓度。

### 非竞争性抑制作用

非竞争性抑制作用同时改变了 Lineweaver-Burk 图中的斜率和在  $1/v_0$  纵轴的截距。用一系列的抑制剂固定浓度,当以  $1/v_0$  对  $1/[S]$  绘图时,即得一族的直线,当抑制剂浓度增加时,这些直线的斜率和截距的大小也随着增加,这样就保

证,当直线延长时,它们将截在纵轴的左边某一点上。这点可能在  $1/[S]$  横轴的上面、下面或轴上(如图 11.8)。

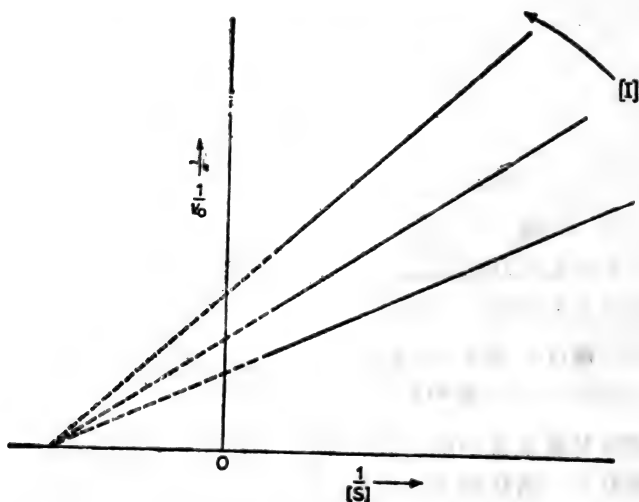
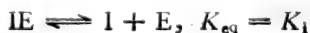


图 11.8 从抑制剂对酶促反应的  $1/v_0$  对  $1/[S]$  双倒数图的影响确定出的纯粹非竞争性抑制作用。

若使用从初级双倒数图所得到的数值,画(i)斜率对  $[I]$  和(ii)在  $1/v_0$  轴的截距对  $[I]$  的次级图,这些图中将显示为直线或为抛物线或为双曲线,因此这九种类型的非竞争性抑制剂可以用这种简单测验方法予以区别。

最简单的直线非竞争性抑制剂与酶的各种形状结合,但结合的部位并不是酶的活性部位。这样,除了  $E$  与  $ES$  外,酶还能以  $IE$  和  $IES$  复合物形状存在,  $IE$  和  $IES$  都不会分解形成生成物(即  $IE$  与  $IES$  是最终复合物)。由于  $I$  是可逆性抑制剂,若使  $IE$  复合物在一反应中能离解成  $I$  和  $E$ , 其平衡常数为  $K_{i0}$ 。





但 IES 复合物能按二个途径离解:



在它的双倒数图形中,非竞争性抑制作用的方程式是:

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right) \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_i}\right)$$

如上面所述,  $1/v_0$  对  $1/[S]$  的双倒数曲线可截在  $1/[S]$  轴的上面、下面或轴的线上,从上面方程式,可说明只有当  $K_i$  恰好等于  $K_m$  时,截距是  $-1/K_m$  (如图 11.8 所示)。

读者可能想用上面的初级双倒数曲线方程式来证明:对直线竞争性抑制剂而言,当制成 (i) 斜率对  $[I]$  和 (ii) 截距对  $[I]$  的次级曲线时,将得到如图 11.9 所示的斜率与截距,因而可测出  $K_i$  和  $K_I$  的值。

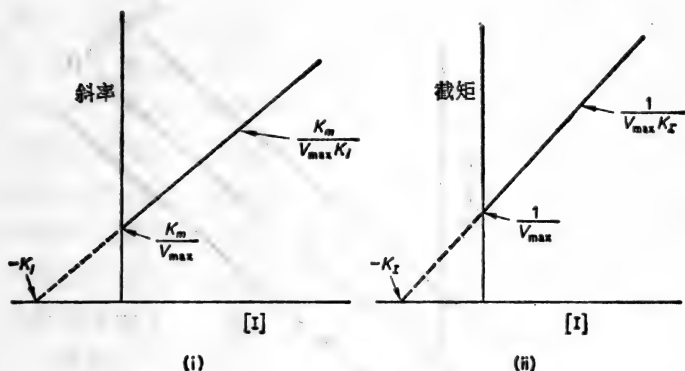


图 11.9 直线非竞争性抑制作用的 (i) 斜率对  $[I]$  和 (ii) 截距对  $[I]$  的次级曲线。

### 不竞争性抑制作用

按 Cleland 所说,不竞争性抑制剂与各种形状的酶结合

(主要 ES),而这些形状的酶本身不会与底物结合。所形成的 IES 是最终复合物,它只能离解成 I 和 ES (平衡常数 =  $K_i$ )。增加 S,既不能妨碍抑制剂的结合,也不能释放能与底物结合的多余的酶,所以不能解除抑制作用。

不竞争性抑制剂提高双倒数曲线在  $1/v_0$  纵轴的截距而不改变其斜率(图 11.10)。这新的截距的值为  $\left(\frac{1 + [I]/K_i}{V_{\max}}\right)$ ,同时由于斜率(= $K_m/V_{\max}$ )不变,因此抑制剂使这个比例中的分子按同样因子变化,这样在不竞争性抑制剂存在时, Michaelis 方程式是:

$$v_0 = \frac{V_{\max}}{(1 + [I]/K_i)} \times [S] \\ [S] + \left(\frac{K_m}{1 + [I]K_i}\right)$$

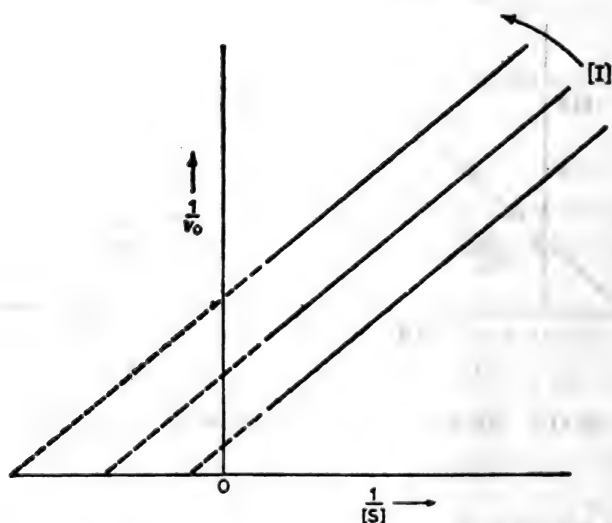


图 11.10 一种酶促反应的不竞争性抑制作用;  $1/v_0$  对  $1/[S]$  的双倒数曲线的特征表现。

它的双倒数形式是

$$\frac{1}{v_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \left( 1 + \frac{[I]}{K_i} \right)$$

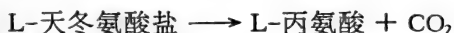
截距对 [I] 的次级曲线将是直线并易得到  $K_i$  值如图 11.9(ii)。

这种类型的经典不竞争性抑制作用在单底物反应情况并不普遍,但在多-底物反应中经常观察到,它有更多的酶-反应物复合物参与到这些反应的机制。

在结束这一段时可以指出,为了简便,我们虽然讨论可逆性抑制剂对单底物反应的影响,但抑制剂对多底物系统作用也可用同样方式予以考察。测验一种抑制剂的作用方式(即它是竞争性,非竞争性还是不竞争性)可把参与反应的各种反应物顺序地做为可变底物而固定其他反应物的浓度进行测试。的确,顺序地用多底物反应的各种生成物做为“向前”反应的可逆抑制剂进行测试,是最有益的动力学研究。这样,当底物 A 做为可变底物时,一种生成物可能成为竞争性抑制剂,但当第二种底物 B 为可变底物时,这个生成物变成不竞争性抑制剂。在另一种不同机制的二底物反应的情况下,当 A' 为可变底物时,一种生成物表现为竞争性抑制剂,但当 B' 为可变底物时,这生成物成为非竞争性抑制剂。从这些生成物抑制作用的模型,即可区别对二底物反应的两种可能连续机制,这种反应不可能从“简易”初始速度研究来区分(参看 347 页及参考文献 12、13)。

例题:

L-天冬氨酸盐 4-羧化酶(天冬氨酸盐  $\beta$ -脱羧酶)的活力能用测气压法不断试测从 L-天冬氨酸盐所产生的  $\text{CO}_2$  进行测定:



下面结果是从一个在 303 K 和 pH5 下为测定苏- $\beta$ -羟基-天

L-天冬氨酸盐浓度 ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )	初始速度 [每分钟每毫克蛋白质产生的 $\text{CO}_2$ ( $\mu\text{mol}$ )]	
	无抑制剂	加 $0.02\text{mol dm}^{-3}$ DL-苏- $\beta$ -羟基- 天冬氨酸盐
25	17.0	—
33.3	21.3	5.7
50	27.8	8.1
100	41.7	14.7
200	52.6	25.0

冬氨酸盐做为一种对来自微生物的天冬氨酸盐 4-羧化酶的抑制的活力而设计的试验得到的。计算未被抑制的反应的  $K_m$  值。苏- $\beta$ -羟基-天冬氨酸盐是竞争性还是非竞争性抑制剂？计算  $1/[S]$  和  $1/v_0$  值并作图如图 11.11。

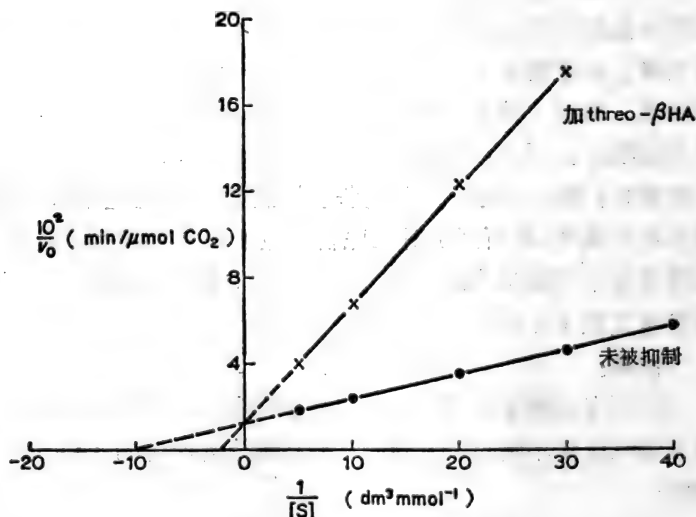


图 11.11 苏- $\beta$ -羟基-天冬氨酸盐对天冬氨酸盐 4-羧化酶的竞争性抑制作用。

[S]( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ )	$\frac{1}{[S]}$ ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	$\frac{10^2}{v_0}$ ( $\mu\text{mol min}^{-1} \text{CO}_2$ )	
		未被抑制	被抑制
25	40	5.88	—
33.3	30	4.70	17.54
50	20	3.60	12.34
100	10	2.40	6.80
200	5	1.90	4.00

未被抑制反应的倒数曲线，当向后面延伸，于  $1/[S]$  轴的  $-10.1 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$  点相交，

$$\therefore -1/K_m = -10.1 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1}$$

和

$$K_m = 9.9 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$$

于存在有苏- $\beta$ -羟基-天冬氨酸盐的反应中，其倒数曲线与未被抑制反应的倒数曲线相比；其斜率不同但截到  $1/v_0$  纵轴的点相同，所以苏- $\beta$ -羟基-天冬氨酸盐在天冬酸盐 4-羧化酶所催化的天冬酸盐脱羧作用中表现为竞争性抑制剂。

## 变 构 效 应

研究活细胞内酶过程的调节和协调发现有几种酶，它们的动力学行为并不是经典式的，它们的酶活力受到“改造化合物”与酶的特殊部位结果的影响，这个结合部位不同于酶的活力部位。要看这些“改造者”提高或减弱酶的活力而相应的把它们定为激活剂或抑制剂。为了与那些直接作用于酶活力部位的可逆性效应物区分，这些“第二部位”激活剂和抑制剂叫作变构效应物 (allosteric effectors)，而它们所结合的特殊部位

叫作变构部位 (allosteric sites)<sup>1)</sup>。

催化活力受到变构控制的酶,有以下几个特点:

(a) 动力学行为指出在酶分子中存在着很多可相互作用的结合部位。经常  $v_0$  对  $[S]$  的曲线是 S 状, 而  $1/v_0$  对  $1/[S]$  的倒数曲线因而不是直线。这种行为说明存在着许多底物-结合部位, 也存在着协同效应, 即底物结合在一个部位使在另一部位的底物更易得到利用 [结合同样分子的不同部位之间相互作用叫做同向效应 (homotropic effect) 并常是协同的]。

(b) 由于与底物结构不同的效应物结合在明显的变构部位上而引起的催化活力的改变。与结构不同的分子相结合的各种部位之间相互作用叫做异向效应 (heterotropic effect), 它们或是协同或是拮抗。表现异向效应的任何酶, 所结合的分子的这种或那种类型(底物或激活剂或抑制剂)似乎也表现同向效应。

(c) 经过处理(即 pH、加热、重金属阳离子、尿素、高离子强度)而改变酶蛋白质的构形(可能不破坏效应物结合部位)可从变构控制下将催化活力恢复过来。

(d) 酶蛋白质有一趋向分解形成无催化活力的亚基(有时在纯化过程中变得非常的不稳定)。

曾提出很多学说来解释这种行为, 特别要解释结合在明显的变构部位的小分子量效应物怎样影响在活力部位所发生的事件。这些学说中最可能被人接受的, 是它指出能被变构控制的酶是“寡聚物”, 即一个单元蛋白质结构的对称聚合物

---

1) 根据这种命名法, 那些在酶的底物-结合部位与酶结合的经典竞争性抑制剂叫做同位抑制剂(又译同配抑制剂) (isosteric inhibitor); 那些纯粹非竞争性抑制剂, 它们与酶结合的部位不同于它的底物结合部位, 这些抑制剂叫做变构抑制剂。

(原体)。按这个模型,变构相互作用,是由于可逆性效应物所引起的寡聚物四级结构改变的结果。这寡聚物四级结构牵连到原体间键的改变,曾认为寡聚物似乎最少存在着两种不同催化活力的状态,并认为效应物的结合移动了这两种状态的平衡。

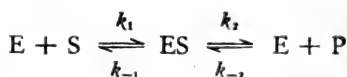
任何这种假设的动力学测验,往往包括根据学说的假设而推导出初始速度方程式,然后用统计学方法,试图将从初始速度研究中所得到的数据与这些理论方程式相配比,若使这学说认为是构型的变化,那末,引起的酶分子的大小或形状的变化与对变构控制的敏感性是一致的证据可从超速离心、电泳或旋光色散方法(optical rotatory dispersion method)来提供,如可能也用电子显微镜“直接”观察分子的外观。用亚基相互作用来解释变构效应已得到支持,因为曾发现一些表现这些效应的酶,实际上它们具有多聚结构,并且当这些结构开始分解时,变构控制即消失。

一种关键性的酶活力的变构控制已证明是在整个代谢途径中维持各种代谢物有控制地流动的方法(即生物合成途径中最先的酶被这途径中最终产物的反馈抑制作用)。可是变构现象的发现不仅揭示一种重要的调节机制,而且对酶学者一个有益的提醒,使他不仅注意到一种酶活性部位的化学基团,且务必注意酶整个分子三级和四级结构。

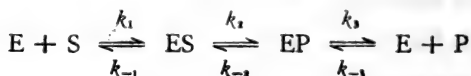
## 易可逆反应的酶的催化

在推导 Michaelis 方程式时(322 页),酶通过形成 ES 复合物催化一个不可逆反应,而这复合物在限制速度反应中不可逆地分解成生成物。若使这是显著的可逆性反应,即  $S \rightleftharpoons P$ , 就必须提出另外不同的机制。牵涉到 ES 的最简单的机制将

是下面二步过程:



若使在向前反应中 S 是从形成任何酶-底物复合物的途径被利用, 那末在向后反应中当 P 被利用时, 很可能先形成一种酶-生成物复合物 EP。这将意味着, 最少有二种不同的酶-反应物复合物参加到不少于三步机制中:



倘使能测定初始速度(即当  $[P] = 0$  时  $S \rightarrow P$  的初始速度, 当  $[S] = 0$  时  $P \rightarrow S$  的初始速度), 这向前与向后的反应速度方程式即可变成经典 Michaelis 方程式的形式<sup>1)</sup>。这样即可测到向前反应的  $V_{max}$  和  $K_m$  值( $V_f$  和  $K_f$ )并测到向后反应的其他值( $V_r$  和  $K_r$ )。这些参数的值已证明可以通过这方程式  $K_{eq} = V_f K_r / V_r K_f$  与总反应的平衡相关联起来 (Haldane 关系)。

生成物能与酶形成 EP 复合物, 而这复合物又与 ES 复合物成稳定状态平衡, 这样变化的结果是生成物做为向前反应 ( $S \rightarrow P$ ) 的竞争性抑制剂。所以研究初始速度时虽然不必顾虑到生成物的累积, 但应当注意酶反应的生成物对酶的抑制作用的可能性(甚至那些实际上不可逆的反应), 注意到在所有酶过程, 一种 EP 复合物有可能在“游离”生成物形成之前产生。

1) 有相对简单技术计算相当复杂机制的可逆性反应的一般和初始速度方程式, 即用绘图方法, 可以应用这方法的规则, 而不必去理解为什么是这样。



## 有关两种底物的酶促反应

在具有代谢重要性的许多酶反应中,利用了两种底物(其中可能有一个是辅酶),并形成两种生成物,即



这些反应包括把供体分子的某种基团转移到受体的反应(即为氨基转移酶、脱氢酶和磷酸转移酶所催化的反应)。甚至水解酶(即酯酶)催化两种底物反应,由于水经常是过量地存在着,所以有忽视它做为第二底物作用的倾向。

很明显两种底物反应的机制比一种底物酶过程似乎更为复杂,我们现在特别要发现这些底物是否随机地被酶所结合,还是它们与酶的结合和生成物的产生是有严格的顺序。

为了说明所能预料的机制的主要类型,可用 Cleland 所介绍的惯例做为速写方法表示酶做为参预者时所能发生的过程。按这惯例,一条横线代表酶,沿这线由左向右读,即是顺着不同酶复合物的形成和结局的次序(在线下指明)。垂直箭头表示底物的结合或生成物的产生。

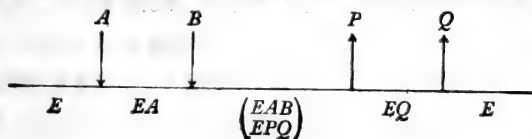
### 连续性机制

其特征是两种底物的结合先于任何一种生成物的形成。

#### (i) 有次序的机制

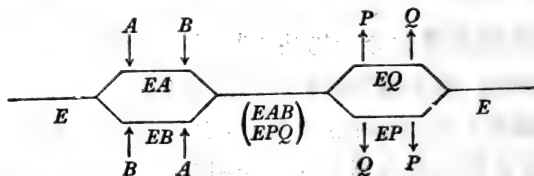
底物(和生成物)按严格次序结合。

这种机制类型的很好例子是许多依赖  $\text{NAD}^+$  脱氢酶,它们首先与  $\text{NAD}$  结合,然后只能与可氧化的底物结合,即



## (ii) 随机性机制

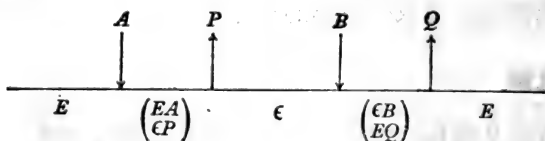
在这些情况下,人们假设在“游离”酶上一定有两个截然不同的结合部位,每一底物(或生成物)与一个部位结合。由于底物的结合互不影响,任何一个底物都可以首先与酶起反应[这样便成“前导底物”(leading substrate)]。



许多磷酸转移酶(即肌酸激酶,酵母己糖激酶)就是按这种机制的形式行事,其中心复合物( $EAB \rightleftharpoons EPQ$ )能很快地相互转变。

## 非连续性机制(乒乓机制)

其特征是在第二底物被结合之前,一种生成物先形成并游离出来。



酶与A结合形成EA复合物,这复合物转变成一种形状 $\epsilon P$ , $\epsilon P$ 分解成一种生成物和一种第二个稳定形式的酶( $\epsilon$ ),( $\epsilon$ )能够与第二底物B结合。 $\epsilon B$ 到EQ的转变伴随着EQ的分解形成第二生成物Q和再生原先形式的酶(E)。这样酶存在着两种稳定的形式,其中一种能与底物A反应生成另一种形式,后者能与第二底物B反应再生成与A结合的形式。这就是Cleland所强调的酶在这两种形式间往返移动而叫做乒乓

机制。最普遍按这机制工作的酶类可能是甲基吡啶羟醛磷酸盐-依赖转氨酶。

要进行这些二底物系统的初始研究，可在第二底物一系列固定浓度下，测定一个底物不同浓度时  $v_0$  值。这样可用不同固定浓度 A 画出一类的  $1/v_0$  对  $1/[B]$  的曲线。这些初级倒数曲线的表现将指出其机制是连续性或是非连续性的（乒乓）。若是连续性的，这些曲线交叉，因为随着固定底物浓度增加，它们的斜率也增加而它们的截距（在  $1/v_0$  轴上）下降。相反地，若使这机制是乒乓式的，这些曲线不会交叉，因为不管固定底物的浓度如何，它们斜率不变（于固定底物所有浓度中，这些曲线是平行的）。

虽然我们仅仅发现连续性机制有否参与，这些初始速度研究本身不能区分各种可能的“亚型”如上面所述的有次序的和随机的（快平衡）机制。这是因为这些还有其他类型的有次序连续性机制都按同类型的初始速度方程式行事，和形成同样形状的直线初级倒数曲线。但是，把这些动力学研究扩大探讨包括由反应的生成物所导致的抑制作用类型（二个底物都分别轮流做为可变底物进行测定），有可能确定牵连到那一类的连续性机制（见 339 页）。结合同位素交换法和“结合研究”（binding studies），这些生成物——抑制作用模型能说明在机制中哪个是主要底物，这些方法的细节曾由 G. F. Morrison 作了极为明确的综述。

二底物酶促过程的动力学行为的量的定义牵涉到的参数要比确定单底物不可逆反应的二个参数多。按连续性机制进行的反应需要测定四个参数，即

$$V_{\max}, K_m^A, K_m^B \text{ 和 } K_i^A$$

而  $V_{\max}$  = 限制最高速度

$K_m^A$  = A 的限制米氏常数

$K_m^b = B$  的限制米氏常数

$K_A^b = A$  的离解常数

这些动力学参数的有限值不能从初级倒数曲线来测定，这些曲线是在固定底物的任意决定的浓度下制得的（即使认为是饱和的）。例如  $K_A^b$  是一个值，当固定底物浓度接近无限时， $K_m^b$  这个参数接近它的限制值。所以这些限制值从 (i) 截距的次级曲线和 (ii) 初级倒数曲线的斜率对固定底物浓度的倒数绘制的次级曲线求得，参考资料 [12] 可说明。

### 温度对酶促反应的影响

在相对小范围的温度内 ( $0^\circ\text{C}$  到  $50^\circ\text{C}$  即  $273\text{K}$  到  $323\text{K}$ ) 一种酶促反应的速度在温度提高时一般先增加，然后减低，使其表现为似乎有一最适温度，在这温度，酶的活性最大（图 11.12）。

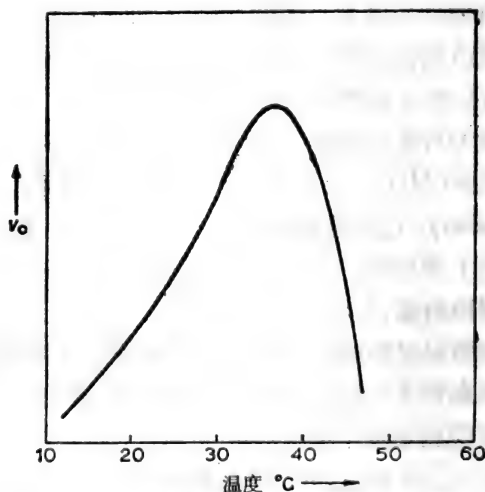


图 11.12 温度对一种“典型”酶活性的影响。

这种行为是两个同时发生的事件的结果：

(1) 为了适应温度的增加,催化反应的速度真实增加(参看 296 页)。

(2) 酶的逐渐钝化(变性作用),其钝化速度随着温度增加而加速。

许多蛋白质(包括酶)极不稳定,在温度高于约 40°C 到 50°C 时进行不可逆变性作用,而一般蛋白质的高温变性作用系数足以解释许多蛋白质在这相对温和温度下迅速损失其活力,少数蛋白质在高温(即 60°C 到 100°C)能保持相当活力,所以这些蛋白质是异常的稳定<sup>1)</sup>。于任何温度,随着时间的延长,总蛋白质中变性的部分也增加,同样酶的催化有效性也减少。因而,若使不报告酶暴露在温度的时间(同时测定溶液的成分如 pH, 离子强度),只报告酶的“最适温度”将成为无意义。所以酶的耐热性(和底物的耐热性)必须先测定,然后才能正确地探讨温度对酶促反应速度的影响。(一种酶的耐热性很容易测定,即将酶暴露在所采用的不同温度下,于不同时间测定于适宜温度前后的活力,这些不同温度即是用以研究动力学的温度。)

### 一种酶促反应的初始速度的温度依赖性

前已提及(见 296 页),在一定的温度变化内,对单底物反应速度的影响程度决定于它的活化能的大小。当温度从  $T_1$ K 增加到  $T_2$ K, 如 Arrhenius 方程式所预料,速度常数从  $k'$  和  $k''$  进行改变,这方程式的积分形式是

$$\log k = \text{常数} - E/2.303 R \times 1/T,$$

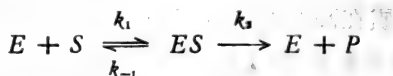
所以

$$\log k'' - \log k' = \frac{E^*(T_2 - T_1)}{19.14 T_1 T_2} \quad (\text{见 302 页})$$

1) 极少数蛋白是“冷敏感”,在低温下(0°C 到 10°C),其活力的下降比在正常室温时快。

活化能 ( $E^*$ ) 值可试验性地从绘  $\log k$  对  $1/T$  的曲线中求得。所绘得的直线的斜率等于  $-E^*/19.14$ 。再者,  $E^*$  等于  $(\Delta H^* + RT)$ , 而  $\Delta H^*$  为反应的活化作用的焓, 也是反应物的焓和过渡状态的焓的差。

现在转到为单底物不可逆酶过程而提出的最简单机制, 即可看到温度的变化将影响所有三个速度常数 ( $k_1$ ,  $k_{-1}$  和  $k_2$ ) 的数量, 因为



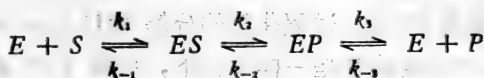
这说明温度变化影响  $k_2$  值(等于  $k_{-1}/k_1$ ), 从而改变了在底物的非饱和浓度下  $ES$  的稳定状态浓度。同时由于温度引起  $k_2$  值的变化, 而影响  $ES$  分解的速度。因为在底物的饱和浓度下, 当  $[ES]$  等于  $e_0$ ,  $v_0 = V_{\max} = k_2 e_0$  (参看 324 页), 有可能特异地研究温度变化对这第二步速度的影响。从求得于不同温度下  $1/v_0$  对  $1/[S]$  的直线倒数曲线, 即可观察到  $V_{\max}$  值随温度的变化。

假设, 于温度  $T_1K$ , 其最高速度为  $V'_{\max}$  和在  $ES$  分解中速度限制步骤的速度常数为  $k'_2$ 。若使在温度  $T_2K$ , 这些参数为  $V''_{\max}$  值和  $k''_2$  值, 因为  $V_{\max} = k_2 e_0$ ,

$$\log \frac{V''_{\max}}{V'_{\max}} = \log \frac{k''_2 e_0}{k'_2 e_0} = \log \frac{k''_2}{k'_2} = \frac{E^*(T_2 - T_1)}{19.14 T_1 T_2}$$

因而  $E^*(J \text{ mol}^{-1})$  的近似值可以从两个温度下的  $V_{\max}$  值计算, 但是更准确的  $E^*$  值是测定从  $\log V_{\max}$  对  $1/T$  的绘图中所得到的直线的斜率(等于  $-\frac{E^*}{19.14}$ )。所以求得酶促反应的活化能值是相对简单的事, 不过必须先懂得反应的机制, 然后才能把这值归属于一个特殊速度-限制步骤(它的  $\Delta H^*$  将等于  $E^* - RT$ )。

所以假设已知一种单底物,可逆酶促反应具有以下机制,其  $k_2$  比  $k_1$  或  $k_3$  小得多,和  $k_{-2}$  也同比  $k_{-3}$  或  $k_{-1}$  小得多。



向前反应 ( $E_f^*$ ) 和向后反应 ( $E_r^*$ ) 的活化能可以从初始速度研究求得 (由 Lineweaver-Burk 绘图测定于不同温度下的  $V_{\max}$  值)。由于在向前反应中速度-限制步骤是  $ES \xrightarrow{k_2} EP$ , 动力学上所测定的  $E_f^*$  值很明显等于  $(\Delta H_2^\ddagger + RT)$ ; 同样  $E_r^*$  等于  $(\Delta H_{-2}^\ddagger + RT)$ 。若使画出这反应的焓纵切面图,它可能就是如图 11.13 的形状,其中  $EX^\ddagger$  代表  $ES$  和  $EP$  之间过渡状态。

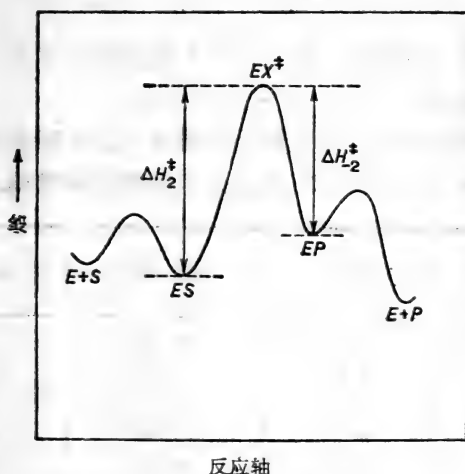
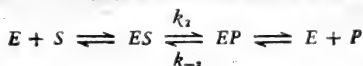


图 11.13 酶促反应的可能的焓纵切面图



虽然,在不了解它的机制时,不可能体会一个反应的活化能的全意义,但实验数据指出酶促反应活化能少于同样而非催化的反应活化能,这最少可解释为什么当酶存在时,反应会更快些。所以,曾观察到的,过氧化氢的分解 ( $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ) 在其他方面条件都是一样情况下,可被  $\text{Fe}^{2+}$  离子所加速,并且为过氧化酶所催化时,显得更突出,这种观察结果可与下面所测得的该反应活化能 ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) 相联系: (i) 未催化的, 70—75; (ii)  $\text{Fe}^{2+}$  存在下: 38—42; (iii) 过氧化物酶存在下, 23。

例题:

下面是某酶促反应在 pH 7.6 和在不同温度下所测到的  $V_{\max}$  值:

温度 (K)	285	293	303	308	313
$V_{\max}(\mu\text{mol s}^{-1})$	16.40	25.12	41.70	52.73	66.10

计算这反应的活化能。假设在  $ES$  复合物中存在一单速度-限制步骤,计算在 298 K 时它的活化焓。

假设,在所用的范围比较小的温度,  $E^*$  实际上是恒定的,  $E^*$  可从  $\log V_{\max}$  对  $1/T$  的近似直线的斜率求得。

$T(\text{K})$	$\frac{10^3}{T}(\text{K})$	$V_{\max}(\mu\text{mol s}^{-1})$	$\log V_{\max}$
285	3.51	16.40	1.2148
293	3.41	25.12	1.4000
303	3.30	41.70	1.6201
308	3.25	52.73	1.7220
313	3.20	66.10	1.8202

图 11.14 中直线的斜率为  $-1950 = -E^*/19.14$

$$\therefore \text{活化能 } E^* = 19.14 \times 1950 = 37.35 \text{ kJ mol}^{-1}$$



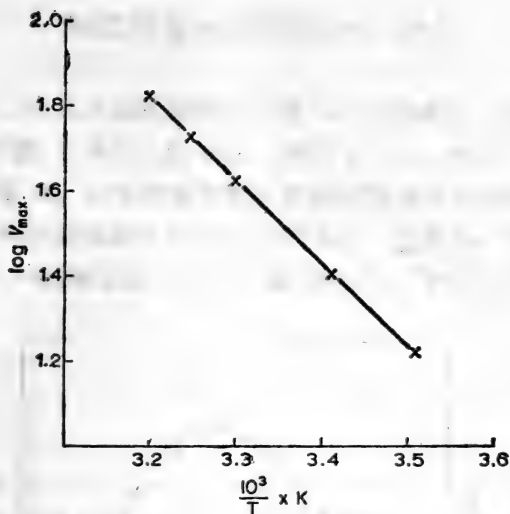


图 11.14 测定酶促反应的活化能的 Arrhenius 曲线。

假设酶-底物复合物分解牵连到单速度-限制步骤，该步骤的速度常数  $k$  等于  $V_{max}/e_0$ ，那末该反应中的这个步骤的活化焓等于  $E^* - RT$ ，

∴ 在 298 K，这速度-限制步骤的  $\Delta H^*$

$$= 37350 - (8.314 \times 298) \text{ J mol}^{-1}$$

$$\text{即 } \Delta H^* = (37.35 - 2.50) \text{ kJ mol}^{-1} = 34.85 \text{ kJ mol}^{-1}$$

读者当用与酶促反应有关的“活化能”时必需谨慎，当在测  $E^*$  值时，必须对所做出的任何假设有所了解，要记住，在做出反应的真实“能的侧面”的结论之前，最好要知道与反应的机制有关每一个速度常数值和温度变化对这些每一个值的影响。

## pH 对酶促反应速度的影响

酶只有在很窄的 pH 范围内呈现其催化活力，一般有一很明显的最适 pH。这反映在 pH-活力曲线中(图 11.15)，这曲线是由酶促反应的初始速度对反应溶液中 pH 绘画的。这最适温度一般接近于 pH 7，但也有几种酶明显地具有反常的低或高最适 pH，如胃蛋白酶 (pH 2)、精氨酸酶 (pH 10)。

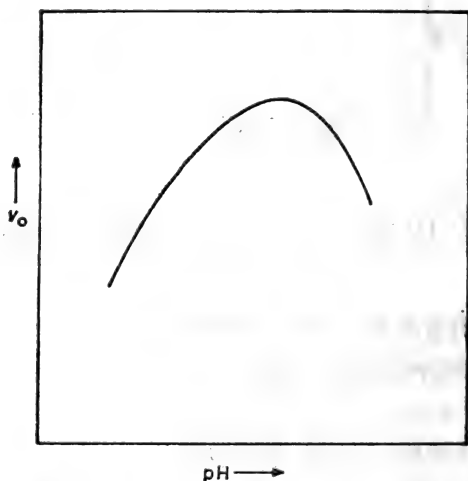


图 11.15 一种“典型”酶的 pH-活力曲线。

在最适 pH 的两边，催化活性的下降(图 11.15)可能部分由于酶蛋白质的不可逆变性作用。在这种情况下，除非在很短时间内进行活力测定，所测得的“表观”最适 pH 值极可能与酶暴露在这不适宜 pH 的时间长短有关。为了消除这些干扰，应当预先测定酶(或它的底物)的 pH 稳定性(参考酶的热稳定性测定，见 349 页)。

关于 pH 变化对单底物酶促反应的可逆性影响,大部分归因于在酶与底物中那些酸性和碱性基团离解作用对 pH 的依赖性,而这些酶与底物都是和 ES 复合物的形成有关。同时也归因于与这复合物分解有关的可离解基团对 pH 的依赖性。通过研究  $K_s$  和  $V_{max}$  值对 pH 的依赖性,人们可以试图分别地区分 pH 变化对 (a) 酶与它底物的结合,和 (b) ES 复合物的分解的影响。这些结果的解释不一定是正确的——特别在尚不了解反应机制情况下。即使如此,对专家来说,这些研究有时首先要牵连到许多基团(连同它们特殊的  $pK_a$  值),这些基团后来曾从其他方法证明与酶过程有关。例如,木瓜酶活力部位存在着主要-SH 基和胰凝乳蛋白酶中存在着的组氨酸残基对催化多肽水解的作用,这两个事实首先都是从研究 pH 变化对这些酶所催化的反应中动力学行为的影响而提出的。

最后必需提到的,由于一个弱可离解基团的  $pK_a$  值随温度而变化(按它的电离热而测定),于任何 pH 下,电离作用的程度将部分地决定于温度。由此可断定,任何一种酶的 pH-活力曲线的形状似乎是依赖于温度。

## 警语

生物学者要研究酶,就必须对酶动力学的方法有充分的工作知识,并对这些方法的原理有深入的理解。只有当他熟悉决定酶促反应速度的许多因素,他才能设计他的测定方法而得到真实的酶活力的测定。不可避免地,要测表观的最适 pH 与温度以及那些于饱和情况下底物和辅基的浓度,并测于不同情况下的  $V_{max}$  和  $K_m$  值。这事实上是常规测定,可是对这些数据的解释往往有疑问(特别关连到多底物反应),两种同样错误的观点确是也极普遍:

(1) 一旦酶已纯化到最高比活,并在某种臆断的一整套

反应条件下测定了各种“表观” $K_m$  和  $V_{max}$  值,那么酶动力学任务即已完成,而酶的特征即已确定。

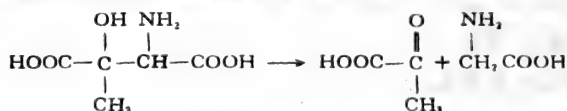
(2) 若使极少量的动力学数据能被整理以符合一种简化假设,这将显示中间体酶-底物复合物的化学结构和酶的活力部位。

初学者最好记住,酶学者愈专,愈谨慎地解释简单的动力学数据。这并不是因为数据本身不准确,主要还是由于他认识到数据的意义有时很含糊,所以他注意力集中于用旨在确定和追踪短暂出现的中间产物的方法来证明或否定所拟议的机制。

[王 焜译]

## 习 题

1.  $\beta$ -羟基-天冬氨酸盐醛缩酶对 L-苏- $\beta$ -甲基- $\beta$ -天冬氨酸盐的裂解起催化作用,生成丙酮酸盐和甘氨酸。即:



在 pH 8 和 30° 时,以不同浓度的羟基氨基酸为底物与含有固定醛缩酶浓度的细菌提取液(用煮沸过的提取液,在试验过程中底物不生成丙酮酸盐)反应,所测得酶促反应的初始速度数据如下:

L-苏- $\beta$ -甲基- $\beta$ -羟基 天冬氨酸盐的浓度 ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	初始速度 [每分钟产生的丙酮酸盐 ( $\mu\text{mol}$ )]
4.0	2.50
3.0	2.24
2.25	1.95
1.50	1.55

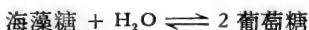
计算该反应的  $K_m$  值(米氏常数)。

2.  $A \rightarrow P$  酶促反应按以下机制进行:



反应混合物的离子强度增大,使反应的初始速度减小。于仅在离子强度上有差异的反应液中,加不同浓度的 A 进行初始速度的研究,结果说明这反应的  $K_m$  值和  $V_{max}$  值随着离子强度的改变呈有比例的变化(即在不同离子强度时  $K_m$  与  $V_{max}$  呈直线关系)。试问反应液中离子强度影响 (i) EA 形成的速度,或 (ii) EA 离解的速度或(iii) EA 分解产生 P 的速度?

3. 海藻糖酶特异地酶促海藻糖的水解:



假如在某种反应条件下 (pH 7.2 和 30°C),某海藻糖酶的  $V_{max}$  值为葡萄糖  $1.5 \mu\text{mol min}^{-1}\text{mg}^{-1}$  蛋白质。试问有起竞争性抑制剂作用的 6-磷酸海藻糖 ( $K_i = 2 \text{mmol dm}^{-3}$ )  $5 \text{mmol dm}^{-3}$  存在时,此酶制剂在同样条件下的  $V_{max}$  值是多少?

4. 生长在乙酸中的铜绿色极毛杆菌 (*Pseudomonas aeruginosa*) 含有一种酶能水解丙酰胺:



初始速度的研究(即测定于 pH 7.2 和 37°C 时,丙酰胺受酶促产生氨的速度),表明尿素抑制这个酶促反应。在其中一个实验中,两种浓度的尿素对一系列浓度的丙酰胺的效应如下:

丙酰胺 ( $\text{mmol dm}^{-3}$ )	初始速度 [每分钟每毫克蛋白质所释出的 $NH_3(\mu\text{mol})$ ]		
	无抑制剂	尿素( $1\text{mmol dm}^{-3}$ )	尿素( $2\text{mmol dm}^{-3}$ )
5.0	160	111	76
6.67	194	140	95
10.0	263	183	128
20.0	400	279	188
50.0	576	400	277

计算无抑制作用反应的表现  $K_m$  值。试问尿素在反应中是竞争性

的、非竞争性的还是不竞争性的抑制剂?

5. 某种酶的活性必需要有  $Mg^{2+}$  的存在。而  $Ca^{2+}$  却对这酶起抑制作用。在 293 K 和 pH 7 时于不同的  $Ca^{2+}$  离子浓度下对不同浓度的  $Mg^{2+}$  进行反应初始速度的研究,结果如下表:

$Mg^{2+}$ 浓度 ( $mmol\ dm^{-3}$ )	初始速度 (每分钟产生的 $\mu mol$ 数)		
	[ $Ca^{2+}$ ]: 无	$2 \times 10^{-3} mol\ dm^{-3}$	$4 \times 10^{-3} mol\ dm^{-3}$
0.33	20.4	9.26	5.99
0.5	25.65	12.66	8.47
1.0	33.3	20.0	14.28
2.0	40.0	28.57	22.23

试问  $Ca^{2+}$  离子起什么类型的抑制作用? 计算  $Ca^{2+}$  的  $K_i$ , 将它与实验条件下  $Mg^{2+}$ -酶复合物的离解常数 ( $4.2 \times 10^{-4} mol\ dm^{-3}$ ) 进行比较。

6. 某微生物产生的酶按以下化学方程式酶促乙羟酸盐合成甘氨酸:  
 乙羟酸盐 + L-天冬氨酸盐  $\rightleftharpoons$  甘氨酸 + 草酰乙酸盐  
 研究“前向”反应的初始速度的方法是: 于酶的制品中加入一定范围浓度的 L-天冬氨酸盐(可变底物)和不同浓度的乙羟酸盐(固定底物), 在 298 K 和 pH 7.1 时保温, 测定草酰乙酸盐产生的初始速度。获得了下列数据:

L-天冬氨酸盐 ( $mmol\ dm^{-3}$ )	前向反应初始速度 [每分钟每毫克蛋白质形成草酰乙酸盐量 ( $\mu mol$ )]		
	[乙羟酸盐]:	$5\ mmol\ dm^{-3}$	$2\ mmol\ dm^{-3}$
	$10\ mmol\ dm^{-3}$		
1.0	7.70	6.25	4.55
1.5	10.75	8.00	5.47
2.0	13.31	9.52	6.06
3.0	17.25	11.36	6.90
5.0	22.23	13.32	7.58

试问此反应是连续性机制还是非连续性机制?

7. 马铃薯中某焦磷酸酶在 pH 5.3 时对无机焦磷酸盐的水解起催化作用。在不同温度时对部分提纯的酶制剂测得的  $V_{\max}$  值如下:

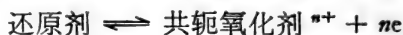
温度 (K)	288	298	308	313
$V_{\max}(\mu\text{mol min}^{-1})$	6.33	10.47	16.79	20.65

计算酶催化反应的活化能数值,再和非催化水解的焦磷酸盐的活化能数值 ( $121.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 进行比较。

## 第十二章 氧化与还原

在任何氧化与还原反应中最少有两个反应物：(1) 还原剂，它失去电子而被氧化；(2) 氧化剂，它得到电子而被还原。可以把氧化还原反应看为由一种还原剂将电子转移到一种氧化剂，所以没有还原作用，就不可能有氧化作用。

当还原剂被氧化时，它转变为它的氧化型，同时，由于这反应是可逆的，这化合物的还原型与氧化型构成共轭偶，叫还原氧化偶，若使这还原氧化偶中还原组份叫还原剂，其氧化组份可认为还原剂的共轭氧化剂，那末



其中  $n$  等于由一分子还原剂所放出的电子( $e$ )数。注意一个还原剂(电子供体)和它的共轭氧化剂(电子受体)之间的关系类似于 Brönsted 和 Lowry 理论所说的一种酸(质子供体)和它的共轭碱(质子受体)的关系。

正如还原剂氧化成为它的共轭氧化剂，氧化剂的还原产生它的共轭还原剂：



由此，任何氧化还原反应必然牵涉到两对还原氧化电偶，其间区别在于对电子的不同亲和力。表现对电子有更大亲和力的电偶起了氧化作用，而它的氧化剂将被还原。另一电偶，对电子亲和力较小，起了还原作用，将电子交给氧化电偶，结果，还原电偶的还原剂被氧化。

例如，设想一典型氧化还原反应，其  $\text{red}_1$  被氧化而每分子把一电子给  $\text{ox}_2$ ，总反应可认为由两‘半反应’的结果如下：



氧化作用  $\text{red}_1 \rightleftharpoons \text{共轭 } \text{ox}_1 + e$

还原作用  $\text{ox}_2 + e \rightleftharpoons \text{共轭 } \text{red}_2$

总氧化还原作用:  $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \rightleftharpoons \text{共轭 } \text{ox}_1 + \text{共轭 } \text{red}_2$

若使，依照电子从  $\text{red}_1$  到  $\text{ox}_2$  的等温转移，系统内吉布斯自由能下降，总反应就如所写的(见 213 页)热力学上自发的由左向右。当系统内的自由能含量达到最低值时，净反应停止，系统达到平衡(见 214 页)。由于氧化作用和还原作用牵连到由  $\text{red}_1$  向  $\text{ox}_2$  转移电子，这反应将做电功，若使这反应是于恒温和恒压在热力学的可逆情况下(见 209 页)进行，这电功将等于它的一  $\Delta G$ 。我们将看到，这提供了很好机会，试验地测定一个氧化还原作用反应的一  $\Delta G$  值。

### 氧化还原反应做为发电机

图 12.1 所表示的仪器，容器 A 含有一种还原剂的溶液，而容器 B 含有一种氧化剂溶液，把金属电极浸在这些溶液中，这金属除能导电外，其他都不活泼。假设在 B 容器中的氧化性氧化还原电偶比在 A 容器中还原性氧化还原电偶表现出对电子有较大亲和力；电子移动的趋向是由 A 向 B，这趋向的强度用电池的电动势来测量，而电池含有还原性半电池(A)连同氧化性半电池(B)。在电极用‘电导’(这可以是金属丝)联接之前，没有电子从 A 通到 B。即使是这样，在维持这两个半电池的电中性(即在每半电池中保持同样数量的正和负电荷)之前，这具有推动性的电动势还不能引起从还原性半电池到氧化性半电池的的电子的净电输。在图 12.1 所示的情况，要电子从 A 输送到 B，就必须或是伴随着当量的正电荷离子的流动(A → B)，或是当量的但相反地负电荷离子的流动(B → A)。这些补偿的离子不像电子，不能通过外部金属电路，必须在 A 与 B 溶液之间备有离子传导桥使离子既能移动又可维持

这相互作用的氧化还原电偶分开。一个玻璃管内装着含有高浓度的 KCl 的琼脂凝胶即成一个盐桥，并沟通了电路；这样，即可发生从 A 到 B 的自发的电子流动，其结果是 A 中还原剂的氧化作用和 B 中的氧化剂的还原作用。

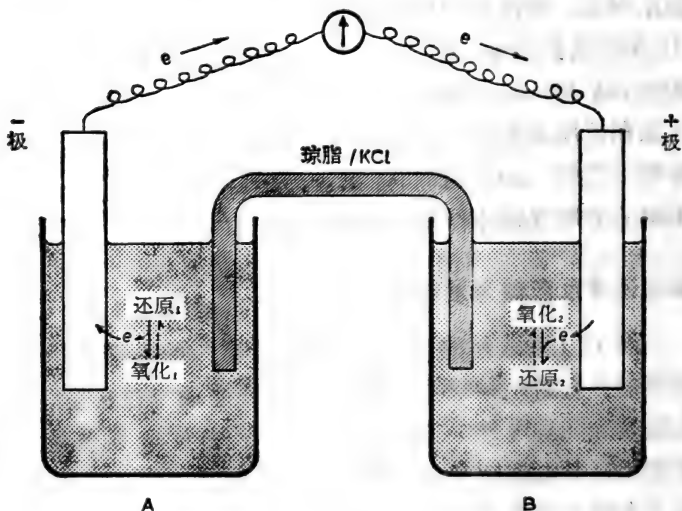


图 12.1 从两个氧化还原‘半电池’构成的电池。

## 电 极 电 位

一个电池的电位(势)差表明它的半电池之间对电子亲和力之差。本章采取生物化学者习用的惯例，即半电池(氧化还原电偶)对电子所表现的亲和力叫做它的电极电位。半电池对电子亲和力愈大，它的电极电位值愈大(正值更大)，所以电极电位是测量氧化还原电偶进行还原作用的倾向。

氧化型 + Ne  $\longrightarrow$  还原型

据此,这种类型的电极电位经常叫做半电池还原电极电位,而氧化还原电偶速写为氧化型|还原型以强调所报告的电极电位指氧化型 $\longrightarrow$ 还原型。

假使具有不同电极电位的两个半电池适当地联结一起形成一个电化电池,这电池的放电(即自发的电池反应)将包含着电极电位正值更大的氧化性半电池的还原作用,偶联着在电极电位较小(正值少,负值多)的另一个还原性半电池的氧化作用。

任何一个半电池的电极电位的大小取决于它的化学组份和当时温度。所以,每逢说明一个电化电池的组份时,必须报告在溶液中那些组份的浓度(严格地说,是指活度)。现已成为习惯,把一个电池的组份以电池简图来概括,在这简图中,半电池的组份放在一对垂直而平行线两边,这一对线表示两半电池之间的盐桥。这惯例进一步要求组份要按次序写(从左到右),这样,所考虑到的电池反应也就表示出来,所以在这电池



这电池反应是  $A + C \longrightarrow B + D$

电池的电动势( $\Delta E$ )测量它组份的半电池的电极电位的差:

即  $\Delta E = [\text{盐桥右边半电池电极电位}] - [\text{盐桥左边半电池电极电位}]$ 。

这样,上面电池  $A, B \parallel C, D$  的例子中

$$\Delta E = E(C|D \text{ 电偶}) - E(B|A \text{ 电偶})$$

假使,  $C|D$  电偶的电极电位比  $B|A$  电偶的电极电位更为正值,那末

(i)  $\Delta E$  将是正值;

(ii) 这电池反应  $A + C \longrightarrow B + D$  将有一负值的  $\Delta G$  (由于  $\Delta G = -nF\Delta E$ , 参看 221 页), 所以是自发的;

(iii) 电池的自发发电是电子经外部电路从左到右流动而完成的。

但是, 假使 C|D 电偶的电极电位比 B|A 电偶的电极电位小(即正少些, 负多些), 那末

(a)  $\Delta E$  将是负值;

(b) 电池反应(按电池所写), 即  $A + C \longrightarrow B + D$ , 将有一正值的  $\Delta G$ 。具有负值  $\Delta G$  的自发反应将是其逆反应, 即  $D + B \longrightarrow C + A$ ;

(c) 电池自发发电将是电子在外部电路从右到左流动而完成的。

生物学者主要关心已知电极电位氧化还原电偶之间反应现实性的评价。譬如说, 在用电化概念来考虑这样过程, 您就会有意识地将电极电位较小的氧化还原电偶放在盐桥的左边, 这样就保证所写的电池反应将是自发过程。由于正的电池电位差的推动, 电子在外部电路将由左向右流动。例如有两个氧化还原电偶, 它们的电极电位是已知的:

延胡索酸盐( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) | 琥珀酸盐 ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ )  $E = 0.03 \text{ V}$ ;  $\text{FAD} (10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) | \text{FADH}_2 (10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}), E = -0.22 \text{ V}$ 。

为了建立这样电池, 可将较小电极电位的电偶放在盐桥的左边, 即

$-\text{Pt}, \text{FADH}_2 (10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}), \text{FAD} (10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}) ||$

延胡索酸盐 ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),

琥珀酸盐 ( $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ),  $\text{Pt}^+$

这电池的电位差将是正值:

$$\Delta E = E(\text{右边电偶}) - E(\text{左边电偶})$$

$$\begin{aligned}
 &= +0.03 \text{ V} - (-0.22 \text{ V}) \\
 &= +0.25 \text{ V}
 \end{aligned}$$

电池反应,  $\text{FADH}_2 + \text{延胡索酸盐} \rightleftharpoons \text{FAD} + \text{琥珀酸盐}$ , 将是自发的, 具有负值的  $\Delta G$ 。

为了强调电子自发流动的方向, 将电极分别标定正负符号(形成电池的+和一接头)。这些符号的使用已在图 12.1 说明; 标有-VE 记号的电极, 说明电子是从这电极自发地‘被推入’外部电路, 而标有+VE 记号的电极说明电极从这电路接受电子。

一个电化电池的最大电位差(也就是所说的它的电位差)可如电池的电动势 (e. m. f.)<sup>1)</sup>一样以伏(特)为单位进行测量。1 V 定为其电动势 (e. m. f.), 它能推动电子以标准的流动速度 (1 A) 通过具有对电子通行表现一标准电阻 (程度) (1  $\Omega$ ) 的溶液。因为电池 e. m. f. 测量它的组成半电池之间的电极电位差, 这些电极电位也以伏(特)进行测量。

## 电极电位的测量

一个半电池只有当它适当地和另一个电子供体或受体偶联才能表现出其对电子亲和力。还没有一个可行的方法测定一个单独的半电池的电极电位的实际数量。但是能测量一个半电池与另一个半电池之间电极电位差别的大小。这样, 各种半电池电极电位的数量即可以彼此对比而进行估计, 并可在一标度上给每一半电池定出其电极电位值, 而标度的零点

1) 一个电池的 e. m. f. 有很多定义, 即 (i) 当通过电池的电流为零时的电位差的极限值; (ii) 当左接头(电池图解)符号和数量上的电位定为零, 而电路通时, e. m. f. 即等于右接头在符号和数量上的电位。

可定为等于一个参考半电池的实际电极电位。这种方法当不至有任何困难，因为温度的量度毕竟也是按同样方式以温度的标准来表示。例如，在温度的摄氏标准上，硬性规定，在标准大气压下，冰水做为参考标准，它的温度定为零 ( $0^{\circ}\text{C}$ )，系统的温度比冰水高时可根据它们的温度超过这个标准多大按比例定该系统为正摄氏度数。相反地，系统的温度如比冰水更冷，即可根据系统和冰水的热量度之间差别按比例定这些系统为负摄氏度数。不但零点的位置是由人定的，而且测量的标度单位也是硬性规定的。

用以测定电极电位的标度叫做氢标度，因为把标准的氢半电池的电极电位定为零值 (见 368 页)。它的标度的刻度是伏(特)(参考上面)，在这个电极电位的氢标度上：

(a) 标准氢半电池(标准氢电极)在所有温度下的电极电位等于  $0.00\text{ V}$ ；

(b) 一个半电池比标准氢半电池更还原性时，这电池即付以负电极电位 ( $E_h$  为  $-ve$ )，其数量表示该电池比标准氢电极对电子亲和力少多少；

(c) 一个半电池的氧化性比标准氢电极高时，这电池即付以正电极电位 ( $E_h$  为  $+ve$ )，其数量表示该电池对电子的亲合力要比标准氢电极大多少。

这就是说，任何氧化还原电偶 ( $[\text{ox}][\text{red}]$ )，当它做为半电池与标准氢电极构成一个电池时，其(还原作用)电极电位就是这电池的 *c. m. f.*，其单位是伏(特)，该电池可写如下

$\text{Pt}, \text{H}_2(1\text{atm}), \text{H}(a=1) \parallel [\text{ox}], [\text{red}], \text{Pt}$   
这就是氢标度上这电极的电极电位值，并叫做一个氧化还原电偶的氧化还原电位。

例题：

下面电池是由标准电极于  $298\text{ K}$  和  $\text{pH } 8$  接连在下面半

电池,这半电池或是氧化还原电偶  $A|AH_2$  或是  $B|BH_2$

$^-$ redox 电偶  $A|AH_2||$ 标准氢电极 $^+ e. m. f. = +0.3 V$

$^-$ 标准氢电极 $||$ redox 电偶  $B|BH_2^+ e. m. f. = +0.55 V$

计算于这些半电池的现有条件下每一电偶的氧化还原电势。若使,在同样条件下,用半电池的氧化还原电偶  $A|AH_2$  连接到另一半电池的氧化还原电偶  $B|BH_2$  构成一个电池,那一个半电池为还原性? 这电池能发出多少最高  $e. m. f.$ ?

在这电池中,

$^-AH_2, A||$ 标准氢电极 $^+$

标准氢电极对电子更有亲和力,故形成氧化性半电池。

$$e. m. f. = \Delta E_h = E_h(\text{右}) - E_h(\text{左})$$

$$= E_h(\text{S. H. E.}) - E_h(A|AH_2)$$

S. H. E. = 标准氢电极

按定义,  $E_h(\text{S. H. E.}) = 0 \therefore 0.3 = 0 - E_h(H|AH_2)$

因而  $E_h(H|AH_2) = -0.3 V$

在这电池中,

$^-$ 标准氢电极 $||B|BH_2^+$

标准氢电极形成还原性半电池,而  $B|BH_2$  氧化还原电势必是正值:

$$e. m. f. = \Delta E_h = E_h(B|BH_2) - E_h(\text{S. H. E.})$$

$$\therefore 0.55 = E_h(B|BH_2) - 0$$

因而  $B|BH_2$  的  $E_h = +0.55 V$

由于在下面电池中  $E_h(B|BH_2)$  比  $E_h(H|AH_2)$  更为正,

$^-AH_2 A || B BH_2^+$

$$E_h = -0.3 V \quad E_h = +0.55 V$$

这电池所发的  $e. m. f.$

$$\Delta E_h = [+0.55 - (-0.3)] = 0.85 V$$

## 参考半电池

### (a) 标准氢电极

这个电极包含有于标准大气压 (101325 Pa) 氢气体与在溶液中活度等于 1 的  $H^+$  离子, 两者成平衡状态, 即



氧化剂 (共轭还原剂)

电子可通过一个惰性铂电极在这氧化还原电偶中来往流动, 所以这半电池的组份可表示为  $H_2$  (1 大气压),  $H^+$  ( $a = 1$ ), Pt。

pH 为 0 的 HCl 溶液可提供活度为 1 的  $H^+$  离子,  $H_2$  气于 1 大气压可通入溶液中并被铂箔电极表面上铂黑所吸收 (这样保证了气体与在溶液中  $H^+$  离子的平衡)。

### (b) 标准甘汞电极

虽然标准氢电极是基本参考半电池, 但要建立它需极大精细技巧。有更多比较方便的半电池, 它们在氢标度上的  $E_h$  值在很大温度范围内是已知的, 这些电池常用为实用的标准。其中最常用的是标准甘汞电极, 含有汞的电极, 它与氯化亚汞 (甘汞) 在饱和氯化钾水溶液中形成的糊浆接触, 即



这个半电池的电极电位来自这氧化还原电偶,



在 298 K,  $E_h$  等于 + 0.244 V。这说明这个含有饱和甘汞电极的电池接上标准氢电极, 在 298 K 发出 0.244 伏的 c. m. f.。



任何电偶的氧化还原电位很容易从它与饱和甘汞电极所形成的电池的 c. m. f. 进行计算。再回到温度标度的比喻, 这



好像当已知一个温度与 244°C 相差多少摄氏度数，即可得到这一温度的°C。

例题：

(a) 当氧化还原电偶与饱和甘汞电极于 298 K 连接成下面电池时，计算这些氧化还原电偶的  $E_h$  值。

$$+S. C. E^* \parallel \text{redox 电偶(1)}^-, \text{ e. m. f.} = -0.256 \text{ V}$$

$$-S. C. E \parallel \text{redox 电偶(2)}^+, \text{ e. m. f.} = +0.256 \text{ V}$$

(b) 假使于 298 K、 $X|XH_2$ ，氧化还原电偶的电极(电)势在饱和甘汞电极标度 ( $E_{S.C.E}$ ) 等于  $-0.3 \text{ V}$  (于 298 K 饱和甘汞电极的  $E_h = +0.244 \text{ V}$ )，计算该氧化还原电偶的  $E_h$ 。

(a) 由于 redox 电偶 (1) 自发地将电子给予饱和甘汞电极，它在 298 K 必具有较小  $E_h$  值。

$$\text{e. m. f.} = \Delta E_h = E_h(\text{右半电池}) - E_h(\text{左半电池})$$

$$= E_h(\text{redox 电偶}_1) - E_h(S. C. E.)$$

$$-0.256 = E_h(\text{redox 电偶}_1) - (+0.244) \text{ V}$$

$$E_h(\text{redox 电偶}_1) \text{ 于 } 298 \text{ K} = 0.244 - 0.256$$

$$= 0.012 \text{ V}$$

由于氧化还原电偶 (2) 从标准甘汞电极接受电子，这于 298 K 必具有较大  $E_h$  值。

$$\text{e. m. f.} = E_h(\text{redox 电偶}_2) - E_h(S. C. E.)$$

$$\therefore 0.256 = E_h(\text{redox 电偶}_2) - 0.244$$

$$\therefore E_h(\text{redox 电偶}_2) \text{ 于 } 298 \text{ K} = 0.256 + 0.244$$

$$= +0.50 \text{ V}$$

(b) 假使把标准饱和甘汞电极假设为零， $X|XH_2$  电偶的氧化还原电位即为  $-0.3$ 。事实上，在氢标度上，S. C. E. 的电极电位于 298 K 为  $+0.244 \text{ V}$ ，

\* S. C. E = 标准甘汞电极。——译者

$$\begin{aligned} \therefore E_{\text{h}}(\text{redox 电偶 } X|XH_2 \text{ 于 } 298 \text{ K}) &= +0.244 - 0.30 \\ &= -0.056 \text{ V} \end{aligned}$$

## 电动势的电位测定

一个电化电池当它不产生电流时才表现它的真实 e. m. f., 并以热力学的可逆形式进行运转(见 210 页)。e. m. f. 测定的‘零点’电位法是从一稳定参考电池所发出的标准 e. m. f. 的倍数测量一电池的 e. m. f. [一种最常用的参考电池是‘不饱和’(Weston) 电池, 它的 e. m. f. 在室温时为 1.019 V]。

在电路图解中, 一电池用长短不同的平衡垂直线 $\parallel$ 为符号来表示, 短的一条表示较小  $E_{\text{h}}$  的还原性半电池(-), 长的一条表示较大  $E_{\text{h}}$  的氧化性半电池(+), 这就是说电子的自发流动如电路图 12.2 所示, 为这二条线从‘短到长’。假使二个电池结合到同一电路上时, 使电池推动电子向相反方向流动(图 12.2b), 它们就叫做‘反流’。不管电子在普通电路中流动, 它流动的方向将决定于相反 e. m. f. 的相对大小。

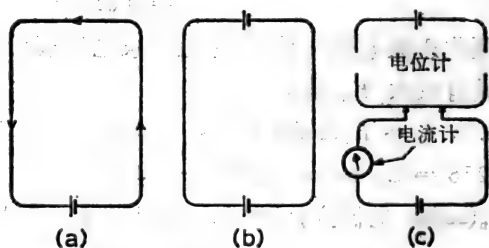


图 12.2 一种电池 e. m. f. 的电位测定。(a) 只有试验电池的电流在电路上流动; (b) 当试验电池被另一电池的相等电位所抵销时, 电路上没有电流; (c) 电位计输送可测定的和可调节的电位来抵销(反)试验电池的电位。

只有当相反的 e. m. f. 正好相等时, 就没有电流, 若是相

差,将有电流,其流动方向为具有较大 e. m. f. 的电池极性所决定,那末电子流动的速度(电流)将决定相反 e. m. f. 之间差别的大小。

这就成为测定 e. m. f. 的电位的零点方法的基础。试验电池能被可变的又是可测定的相反 e. m. f. 所抵销,这相反 e. m. f. 来自一种仪器叫做电位计。一种测量电流仪器(电流计)结合到电路中以指示电流的存在和电子流动的方向(图 12.2 c)。

由电位计所提供的 e. m. f. 能迅速调节使其正好等于试验电池的 e. m. f.。当相反 e. m. f. 完全平衡时,这个点说明在电路上没有电流(就是零点)。由电位计在零点上所提供的 e. m. f. 可直接由一种仪器的刻度上读出,这种刻度已事先用已知 e. m. f. 的标准电池校正过。由于在零点时电路上没有电流,电位计所提供的 e. m. f. 等于试验电池的真实 e. m. f., 这电池在零点时,在理论上是按热力学的可逆方式“运转”。

### 由氧化还原反应所能得到的电量

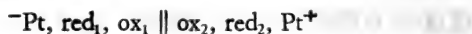
一个还原剂由于每分子“失掉”一个电子进行单原子价氧化作用;即



由于任何物质的一克分子含有  $6.023 \times 10^{23}$  分子(见 19 页),任何一克分子的还原剂单原子价氧化作用也将产生同样数目的电子。这一克分子的电子所带的电荷(即  $6.023 \times 10^{23}$  电子所带的电荷)为 96487 库伦的电,所以任何一克分子还原剂单原子价氧化作用产生 96487 C, 相反地,任何氧化剂单原子价还原作用消耗  $96487 \text{ C mol}^{-1}$ 。电的克分子量 ( $96487 \text{ C mol}^{-1}$ ) 在电化学工作中是很方便的量度单位,叫做法拉第常数(符号 F)(即电量单位)。

## 一个等温氧化还原反应所做的电功

设想这样的电池，



它含有两个氧化还原电偶



这自发电池反应是  $\text{red}_1 + \text{ox}_2 \rightleftharpoons \text{ox}_1 + \text{red}_2$ ，而在电位计零点时，这电池的正 e. m. f. 为  $\Delta E_h = E_h(2) - E_h(1)$ 。一克分子  $\text{red}_1$  的氧化作用产生  $n \times 96487 \text{ C}$  的电，这电用以还原等量的  $\text{ox}_2$ 。这就是说，在零点时，这个电池在理论上能做的电功等于  $-n \times 96487 \Delta E_h \text{ CV mol}^{-1}$  (因为  $1 \text{ CV} = 1 \text{ J}$ )，这等于  $-n \times 96487 \Delta E_h \text{ J mol}^{-1} = -nF \Delta E_h \text{ J mol}^{-1}$ 。

曾强调过，一个电化学电池于它的电位计在零点时，将按热力学的可逆形式运转，此外，一个等温，恒压，热力学上可逆反应所做的功（压力-体积功除外）等于这系统同时发生的吉布斯自由能的降低（见 210 页）。所以，当一种氧化还原反应于它的电位零点，等恒地发生在一个电化学电池中时，一克分子被氧化的还原剂所做的电功等于每克分子吉布斯自由能的降低，即  $-\Delta G = nF \Delta E_h \text{ J mol}^{-1}$  的氧化的还原剂。这提供了一个方法测定任何氧化还原反应的  $\Delta G$  值：

总结：对任何等温氧化还原反应

$$-\Delta G = nF \Delta E_h \text{ J mol}^{-1}$$

或 
$$\Delta G = -nF \Delta E_h \text{ J mol}^{-1}$$

其中  $\Delta G$  = 系统的吉布斯自由能的增加  $\text{J mol}^{-1}$

$n$  = 一分子还原剂被氧化时所‘损失’的电子数（或流通这反应的电池的电量，以  $F$  测量）

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

$\Delta E =$  热力学上可逆氧化还原作用电池 (V) 的  
c. m. f.

例题:

计算一溶液中自发的氧化还原反应的  $\Delta G$  值, 在这溶液中 A|AH<sub>2</sub> redox 电偶的  $E_h$  为  $-0.32$  V 和 B|BH<sub>2</sub> redox 电偶的  $E_h$  为  $+0.25$  V (法拉第常数 =  $96487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )。

求  $\Delta E_h$  值, 可采用以下任何一种方法。

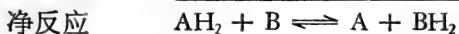
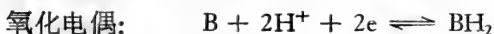
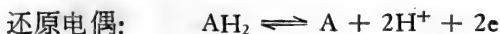
方法 (1) 图绘这电化学电池的图, 这电池电位差是正的, 所以其电池反应是自发氧化还原作用过程。这就可把更为正的电位的电极放置在盐桥的右边。



那末,  $\Delta E_h = E_h(\text{右}) - E_h(\text{左})$

$$= +0.25 - (-0.32) \text{ V} = +0.57 \text{ V}$$

方法 (2) 考虑在现有反应条件下, 什么组成自发的半(电池)反应。由于 B|BH<sub>2</sub> 电偶具有更为正氧化还原电位, 它将组成获得电子的半电池, 在这电池中自发反应将是还原作用。在另一半电池中的自发反应是 A|AH<sub>2</sub> 电偶的还原组份的氧化作用。这样,

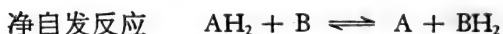
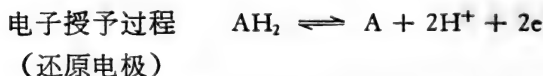
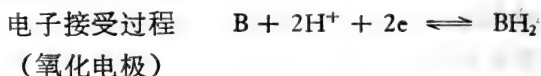


由于 A|AH<sub>2</sub> 电偶的  $E_h (= -0.32 \text{ V})$  是它的还原作用电位 (适用于  $\text{A} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{AH}_2$  这一反应), AH<sub>2</sub> 的氧化作用是这过程的反向, 它将有一种氧化作用电位等于  $-E_h (= +0.32 \text{ V})$ 。作为电子受体的半电池的 B|BH<sub>2</sub> 电偶的  $E_h$  为  $+0.25 \text{ V}$ 。因而完整电池的  $\Delta E_h$  为氧化电偶的还原电位与还原电偶的氧化电位的和。

$$\Delta E_b = +0.25 + (+0.32) \text{ V} = +0.57 \text{ V}$$

方法(3)认为是较好的方法。方法(2)在它的推理上虽然在本本上是正确的,但若使不将一电偶的还原作用电位换算为它的相反符号的氧化还原电位,也可以得到同样结论。

如上面一样,先确定电子受体(氧化)电极是较为正  $E_b$ ,并证实质量与电荷平衡已得保持,即可如方法(2)写出氧化和还原电极的有关反应。



$$\begin{aligned} \Delta E_b &= E_b(\text{氧化电极}) - E_b(\text{还原电极}) \\ &= +0.25 - (-0.32) \text{ V} = +0.57 \text{ V} \end{aligned}$$

[注意: 这种方法实际上与方法(1)相似,但其优点是强调了半反应的组成部份,因而提醒人们这些反应必须平衡,如愿意,也可以在方法(3)中绘出惯例电池图解以确保对各电偶作用的确是正确的。]

求得  $\Delta E_b$  后,即可从方程式计算这反应的  $\Delta G$ :

$$\Delta G = -nF\Delta E_b$$

$$\text{其中} \quad \begin{cases} n = 2 \\ F = 96487 \text{ C mol}^{-1} = 96487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta E_b = +0.57 \text{ V} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G &= -2 \times 96487 \times (+0.57) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -120 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 氧化还原电位

### 标准氧化还原电位(势)

假若一个氧化还原电偶的各组份都是标准状态,在恒温 and 标准压力下,其氧化还原电位是电极于该温度下的标准氧化还原电位(势)( $E^\circ$ )。如前所说(见 215 页),所有固体都认为是以标准状态存在着,一种气体于其分压等于 1 大气压时(即 101325 Pa)为该气体的标准状态,而一种溶质的标准状态是 1 个活度(见 71 页)。

表 12.1

---

所有氧化还原电位于恒温下(如不另外注明温度即为 298 K)按氢标度进行测定,其单位为 V。

---

$E_b$  = 一种氧化还原电偶的氧化还原电位(势)。该电偶的组份是任意定的,但必需说明其组份。

$E^\circ$  = 在 pH = 0 时,真实,标准氧化还原电位,其组份都在它们的标准状态(对溶质来说是 1 活度)。

$E_\ominus$  = 在 pH = 0 时,实际,标准氧化还原电位,其另外溶质组份为  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  浓度。一般按在“pH = 0 时中心氧化还原电位”来测定,其值对稀水溶液氧化还原电偶来说可假设等于  $E^\circ$ 。

$E'_\ominus$  = pH 不是 0 时的  $E_\ominus$ 。若未说明 pH,即认为 pH 为 7。测定  $E'_\ominus$  值时一般按“在所注明 pH 下的中心电位”来表示。

---

为了与前面用  $G^\circ$  代表一个系统中标准吉布斯自由能相一致,用  $E^\circ$  代表一个电偶的真实标准氧化还原电位,该电偶溶质组份都是 1 活度。许多有关稀水溶液中氧化还原电偶的研究忽略不计其组份的活度系数,因为假设一个氧化还原电偶中氧化组份和还原组份活度系数的比近似于 1。对这种简单假设的唯一例外是关于  $\text{H}^+$  离子,它在任何溶液中的活度都要说明(一般以溶液中 pH 来表示)。  $E_\ominus$  在这里用以表示

电偶的实际的标准氧化还原电位,其溶质组份的浓度在 pH 0 时为  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ 。要是 pH 不是 0,修订的实际的标准电位用  $E'$  来表示,并记下 pH。若未注明温度,说明这温度是 298 K。

为了帮助读者区别这些符号,将它们列于表 12.1,所谓‘中心氧化还原电位’这名词的意义将在下面解释(见 381 页)。

### 一个氧化还原反应的标准 e. m. f. 和平衡常数之间的关系

电化学电池是由半电池组成的,这些半电池含有标准状态的氧化还原电偶。电化学电池在它的零点发生一定 c. m. f., 这 c. m. f. 代表氧化电偶与还原电偶的标准氧化还原电位的差,叫做电池的标准电位差 ( $\Delta E^\circ$ )。它的值与电池中氧化还原反应相关联的吉布斯自由能有关,因为  $\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ$ 。另外,由于  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$  (见 220 页),  $\Delta E^\circ$  值即可与氧化还原反应的热力学平衡常数  $K_{\text{eq}}$  大小联系起来:

$$-nF\Delta E^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}} \text{ 或 } \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln K_{\text{eq}}$$

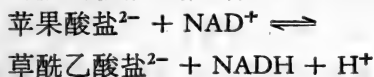
因为氧化还原的电偶的组份是以它们浓度来表示,不是以它们活度来表示,它们标准(中心)氧化还原电位将以  $E_\circ$  或  $E'_\circ$  值来表示。这样,本章将用符号  $\Delta E_\circ$  代表一个电化学电池的有限的实际的标准电位差(以实际的标准 c. m. f. 进行测量)。已明确,当一个氧化还原电偶的氧化和还原组份在水溶液中的浓度相等时,它们活度系数的比也等于 1,由此也可假设  $-nF\Delta E_\circ$  近似地等于  $\Delta G_\circ$ , 和  $nF\Delta E_\circ/2.303 RT$  近似地等于  $\log K_{\text{eq},0}$ 。

例题:

若于 298 K 和 pH 7,  $\text{NAD}^+|\text{NADH} + \text{H}^+$  氧化还原电偶的  $E'_\circ$  为  $-0.32 \text{ V}$ , 草酰乙酸盐<sup>2-</sup> | 苹果酸盐<sup>2-</sup> 氧化还原电



偶的  $E'_e$  为  $-0.166$  V, 计算  $\text{NAD}^+$  对苹果酸盐的氧化作用 (在活有机体内为苹果酸脱氢酶所催化) 在这温度和 pH 下的平衡常数。



在  $\text{NAD}^+$  对苹果酸盐的氧化作用中, 由于  $\text{NAD}^+$  为电子受体,  $\text{NAD}^+|\text{NADH} + \text{H}^+$  氧化还原电偶是氧化电偶, 草酰乙酸盐<sup>2-</sup>|苹果酸盐<sup>2-</sup>氧化还原电偶是还原电偶,

$$\begin{aligned} \therefore \text{这反应的 } \Delta E'_e &= E'_e(\text{NAD}^+|\text{NADH} + \text{H}^+) \\ &\quad - E'_e(\text{草酰乙酸盐}^{2-}|\text{苹果酸盐}^{2-}) \\ &= -0.32 - (-0.166) \text{ V} \\ &= -0.154 \text{ V} \end{aligned}$$

因为  $-nF\Delta E'_e = \Delta G^{\ominus'} = -2.303 RT \log K'_{\text{eq}}$

$$\therefore \log K'_{\text{eq}} = \frac{nF\Delta E'_e}{2.303 RT}$$

对本反应来说:

$$\begin{cases} n = 2 \\ F = 96487 \text{ C mol}^{-1} = 96487 \text{ J V}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ \Delta E'_e = -0.154 \text{ V} \\ R = 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ T = 298 \text{ K} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \therefore \log K'_{\text{eq}} &= -\frac{2 \times 96487 \times 0.154}{2.303 \times 8.314 \times 298} \\ &= -5.21 = \bar{6}.79 \end{aligned}$$

$$\therefore K'_{\text{eq}} = \text{反对数 } \bar{6}.79 = 6.17 \times 10^{-6}$$

### $E_b$ 和 $\Delta G_{1/2}$ 之间的关系

一个电化学电池于它的零点时的 c. m. f. ( $\Delta E_b$ ) 与这个

氧化还原反应的自由能 ( $\Delta G$ ) 的关联如方程式:

$$\Delta G = -nF\Delta E_b$$

已知  $\Delta E_b$  是两个有关半电池电位之差, 所以

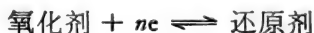
$$\Delta E_b = E_b(\text{右}) - E_b(\text{左})$$

同样, 为了计算方便, 也可认为  $\Delta G$  是两项自由能之差——各代表有关氧化还原电偶。它们可用符号  $\Delta G_{1/2}$  来表示, 它们的值可从下面方程式进行计算:

$$\Delta G_{1/2} = -nFE_b$$

$\Delta G_{1/2}$  来自氧化还原电偶, 这电偶的电位在 pH 标度是  $E_b$ 。

由于  $E_b$  是电池的 c. m. f., 而这电池是通过将这氧化还原电偶(在盐桥的右边)连接于标准氢电池(在盐桥的左边)而形成的, 因此可认为  $\Delta G_{1/2}$  是与在零点时电池的运转有关联的自由能变化。标准氢半电池被定为零, 即有可能决定标准氢半电池给予和接受电子与吉布斯自由能变化无关, 这样,  $\Delta G_{1/2}$  就完全与另一半电池的半反应有关, 即



对氧化还原电偶而言, 其电位为  $E_b$ 。

$\Delta G^\circ$  值是可加性的(见 218 页)。所以, 任何氧化还原作用反应的  $\Delta G^\circ$  等于它的反应组份的  $\Delta G_{1/2}$  值的代数和(必要时可适当地乘上一个数, 如下面例题所示)。

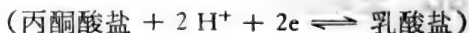
例题:

计算细胞色素 c 于 298 K 和 pH 7 氧化乳酸盐的氧化作用的  $\Delta G^\circ$  值。若使

$$E'_e = +0.25 \text{ V}$$

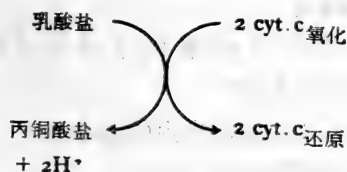


$$E'_e = -0.19$$

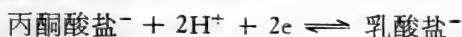


$$(\text{法拉第常数} = 96487 \text{ J V}^{-1}\text{mol}^{-1})$$

乳酸盐(一个2电子供体)和氧化型细胞色素c(这里假设为一个电子受体)之间的氧化还原作用反应进行如下:



(1) 乳酸盐氧化作用的  $\Delta G_{1/2}^{\ominus}$



丙酮酸盐的还原作用的

$$\begin{aligned} \Delta G_{1/2}^{\ominus} &= -nFE'_{\ominus} \\ &= -2 \times 96487 \times (-0.19) \text{ J mol}^{-1} \\ &= +36.66 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

由此,这半电池逆向  $\Delta G_{1/2}^{\ominus}$  (乳酸盐的氧化作用)等于  $-36.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

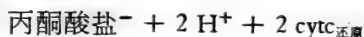
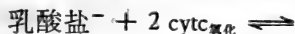
(2) 氧化型细胞色素C的还原作用的  $\Delta G_{1/2}^{\ominus}$



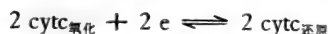
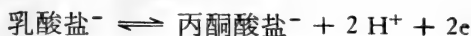
cytc<sub>氧化</sub>的还原作用的

$$\begin{aligned} \Delta G_{1/2}^{\ominus} &= -nFE'_{\ominus} \\ &= -1 \times 96487 \times 0.25 \text{ J mol}^{-1} \\ &= -24.12 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3) 氧化型细胞色素c对乳酸盐氧化作用的  $\Delta G^{\ominus}$  净反应是



热力学上,这等于下面组分的和:



与1 mol 乳酸盐于298 K 和 pH 7的氧化作用有关联的修

订, 标准自由能变化是  $-36.66\text{kJ}$ 。1 mol cytc<sub>氧化</sub> 的氧化作用的  $\Delta G_{1/2}^{\ominus}$  为  $-24.12\text{kJ}$ , 所以 2 mol cytc<sub>氧化</sub> 的还原作用的  $\Delta G_{1/2}^{\ominus}$  为  $-48.24\text{kJ}$ 。

所以, 1 mol 乳酸盐的氧化作用与同时发生的 2 mol cytc<sub>氧化</sub> 的还原作用的  $\Delta G^{\ominus}$

$$\begin{aligned} &= \Delta G_{1/2}^{\ominus} (\text{乳酸盐成丙酮酸盐}) \\ &\quad + 2\Delta G_{1/2}^{\ominus} (\text{cytc}_{\text{氧化}} \text{成 cytc}_{\text{还原}}) \\ &= -36.66 + (-48.24) = -84.9\text{kJmol}^{-1} \end{aligned}$$

### 任何电偶的氧化还原电位依赖于它氧化作用的程度

$A + B \rightleftharpoons C + D$  反应的  $\Delta G$  值按下面方式与这反应的标准自由能变化 ( $\Delta G^{\ominus}$ ) 相关联着<sup>1)</sup>,

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{(C)(D)}{(A)(B)}$$

括弧内的各项代表反应组份的活度。这个方程式可通过标准氢电极将氧化还原电偶的还原作用的  $\Delta G_{1/2}$  值和  $\Delta G_{1/2}^{\ominus}$  值联系起来, 假使氧化电偶是多原子价的, 净反应是



和

$$\Delta G_{1/2} = \Delta G_{1/2}^{\ominus} + RT \ln \frac{(\text{red})(\text{H}^+)^n}{(\text{ox})(\text{H}_2)^{n/2}}$$

同样, 括弧内各项也是指反应组份的活度, 这组份一直存在于反应中。但是  $(\text{H}^+)$  和  $(\text{H}_2)$  都等于 1, 因为标准氢电极的  $\text{pH} = 0$ 、氢气是标准大气压(活度为 1),

$$\therefore \Delta G_{1/2} = \Delta G_{1/2}^{\ominus} + RT \ln \frac{(\text{red})}{(\text{ox})}$$

1)  $\Delta G$  和  $\Delta G^{\ominus}$  的定义参看表 7.1, 215 页。

由于  $\Delta G_{1/2}$  等于  $-nFE_h$ , 和  $\Delta G_{1/2}^\ominus$  等于  $-nFE^\ominus$  (见 378 页),  
那末

$$-nFE_h = -nFE^\ominus + RT \ln \frac{(\text{red})}{(\text{ox})}$$

改换符号, 并各项除以  $nF$ , 得下面方程式:

$$E_h = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{red})}{(\text{ox})}$$

因为

$$-\ln \frac{a}{b} \text{ 等于 } + \ln \frac{b}{a}$$

$$E_h = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{ox})}{(\text{red})}$$

若以浓度代替活度, 方程式将是

$$E_h = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

$$= E^\ominus + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{氧化剂}]}{[\text{共轭还原剂}]}$$

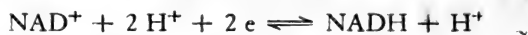
在 298 K,  $2.303 RT/nF$  近似地等  $0.059/n$ ; 在 303K, 等于  $0.06/n$ 。这个方程式(名为 Nernst 方程式)定量地表达了一个很明显的事实, 即一个氧化还原电偶中氧化型愈多, 这电偶的氧化趋向愈大 ( $E_h$  值更为正的)。

当一个氧化还原电偶的氧化剂和还原剂浓度相等时, 这项  $\log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$  等于 0,  $E_h$  等于  $E^\ominus$ 。这可以解释在实践中为什么一个氧化还原电偶的标准氧化还原电位 ( $E^\ominus$ ) 被假设等于中心氧化还原电位, 这个中心氧化还原电位是在当它的氧化型和还原型的浓度 (不一定是  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) 相等时表现出来。这些项的等同有时用  $E_m$  符号表示  $E^\ominus$  值以示对此予以强调。当中心电位在 pH 不等于零的溶液中测定时, 其值

以  $E'_e$  表示并注明 pH (表 12.1)。

例题:

烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NAD) 做为二原子价氧化还原电偶参予许多代谢氧化还原作用反应, 按下面半反应进行:



假使这电偶在 298 K 和 pH 7 时的  $E'_e$  为  $-0.32\text{ V}$ , 计算在这温度和 pH 时的氧化还原电位, 当溶液 (a) 90% 为还原型、(b) 10% 为还原型

在所说的条件下求  $E_h$  值, 可用方程式

$$E_h = E'_e + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

当在

$$298\text{ K}, \quad \frac{2.303 RT}{nF} = \frac{0.059}{n}$$

由于对  $\text{NAD}^+|\text{NADH}$  电偶来说,  $n$  等于 2,

$$\therefore E_h = -0.32 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]}$$

(a) 当  $\frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]}$  等于 10/90,

$$\log \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]} = \log 0.111 = 1.0453 = -0.9547$$

将这 log 项值代入上面所推导的方程式

$$\begin{aligned} E_h &= -0.32 + 0.0295(-0.9547) \\ &= -0.32 - 0.0282 = -0.348\text{ V} \end{aligned}$$

(b) 当  $[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}]$  等于 90/10,

$$\log \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]} = \log 9 = 0.9542$$

$$\therefore E_h = -0.32 + 0.0295(0.9542) = -0.292\text{ V}$$

Nernst 方程式 ( $E_h = E'_0 + \text{常数} \times \log \frac{[\text{氧化剂}]}{[\text{还原剂}]}$ ) 在形

式上与韩德逊-哈苏巴初方程式极其相似。韩德逊-哈苏巴初方程式将弱酸和其共轭碱混合物的 pH 与该混合物的组份以及其弱酸  $pK_a$  联系起来 (即  $pH = pK_a + \log \frac{[\text{碱}]}{[\text{酸}]}$ )。第五

章提到含有弱酸和其共轭碱的溶液的 pH 对含有共轭碱的部份绘图, 可得一具有特征的 S 曲线。同样, 氧化还原电偶的电位 ( $E_h$ ) 对还原剂百分含量绘图, 亦可得 S 曲线, 在该曲线的拐点, 氧化剂和还原剂浓度相等。在这点上,  $E_h$  等于这电偶的标准中心电位,  $E'_0$ 。(参图 12.3)。正像弱酸和它的共轭碱的混合物为 pH 缓冲剂那样, 一个氧化还原电偶能通过缓冲它的氧化还原电位, 以“平衡”其溶液, 使其直接近于该电偶的  $E'_0$  值。

因为在 Nernst 方程式中的对数项乘上  $2.303 \frac{RT}{nF}$  (即常数/ $n$ ), 图 12.3 所示的曲线的中心部份, 对相同原子价的氧化还原电偶来说具有相等斜率, 但二原子价电偶 ( $n = 2$ ) 的曲线的陡峭程度比与单原子价电偶 ( $n = 1$ ) 有联系的曲线的同样中心部份差一半。

## pH 怎样影响氧化还原电偶的氧化还原电位

### 当 $H^+$ 是氧化剂时 pH 的影响

这种情况对氢氧化还原电偶是独特的, 即



氧化剂 : 共轭还原剂

在标准氢半电池中, 氢气分压 ( $P_{H_2}$ ) 维持在 1 大气压 (即

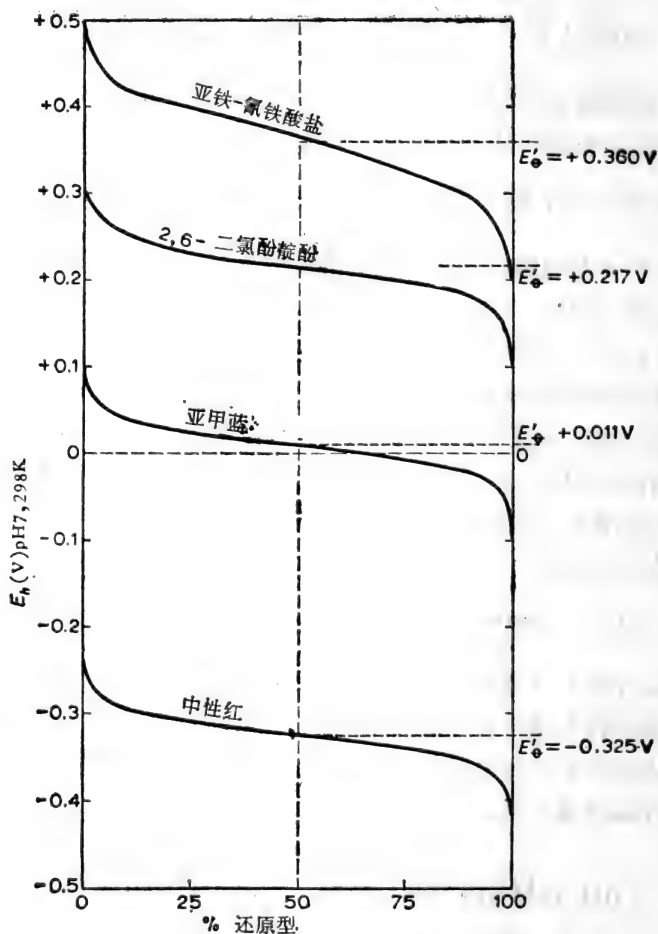


图 12.3 电偶氧化还原电位和它的还原作用百分率之间的关系。

101325 Pa) 和  $\text{pH} = 0$ , 氧化还原电位 ( $E^\ominus$ ) 按惯例为 0.00V。假使氢的分压维持在 1 大气压, 但氢离子活度有所变化 ( $\text{pH} \neq 0$ ), 那末, 新的氧化还原电位具有  $E_h$  值。



$$\text{而} \quad E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(H^+)}{(P_{H_2})^{1/2}}$$

在 298 K,  $E^\circ = 0$  伏,  $n = 1$ ,  $\frac{2.303 RT}{F} = 0.059$ ,  $(P_{H_2})^{1/2} = 1$ ,

$$\therefore \text{于 } 298 \text{ K}, E_h = 0.059 \log (H^+) = -0.059 \text{ pH}$$

这说明溶液 pH 的测定可用  $H_2$  气体使这溶液平衡于 1 大气压, 加入惰性金属电极并将这半电池连接于标准氢电极(或其他参考半电池)。

这电池所测得的 e. m. f. 将是所试验的溶液的 pH 的函数。虽然可按这原则建立一架 pH 计, 氢电极不易制备, 试验室常用的电位 pH 计使用玻璃电极。

例题:

氢气体于 1 大气压(即 101325 Pa) 在铂电极表面上与水溶液成平衡状态。这个半电池在 303 K 连接于饱和甘汞电极, 其零点 e. m. f. 为 0.572 V (甘汞电极成为氧化性半电池), 计算这溶液的 pH (饱和甘汞电极在 303 K 的  $E_h$  为 +0.242 V;  $\frac{2.303 RT}{F}$  在 303 K 等于 0.06)。

建立下面电池:

$-\text{Pt}, H_2 (1 \text{ 大气压}) | H(\text{pH?}) || \text{S. C. E}^+$  (标准甘汞电极)

这个电池的 e. m. f. 为  $\Delta E_h = E_h(\text{S.C.E}) - E_h$  (氢电偶)

$$\therefore 0.572 = 0.242 - E_h (\text{氢电偶})$$

因而,  $E_h$  (氢电偶) =  $(0.242 - 0.572) = -0.330 \text{ V}$

因为, 在 303 K 氢电极  $E_h = \frac{-2.303 RT}{F} \text{ pH}$

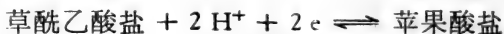
$$E_h = -0.06 \text{ pH} \text{ 和 } \text{pH} = \frac{-E_h}{0.06}$$

本例题  $E_h$  为  $-0.33 \text{ V}$

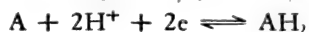
$$\therefore \text{pH (氢半电池中的溶液)} = \frac{-(-0.33)}{0.06} = 5.5$$

**pH 对氧化还原电偶的  $E_h$  的影响**, 这电偶的半反应牵连到  $\text{H}^+$  离子

许多氧化还原过程只关联到电子的转移, 即  $\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ , 但在生物系统中, 很多这些过程也同时关联到  $\text{H}^+$  离子的转移, 即



或者更普遍的是



因为  $\text{H}^+$  是这反应的参与者, 这电偶的  $E_h$  必然要受到溶液中氢离子活度的影响。事实上, 在这例子中  $E_h$  与  $E_o$  可通过下面方程式联系起来:

$$E_h = E_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{A}][\text{H}^+]^2}{[\text{AH}_2]}$$

而

$$E_h = E_o + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}_2]} + \frac{2.303 RT}{2F} \times 2 \log (\text{H}^+)$$

$$\text{在 } 298 \text{ K } E_h = E_o + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}_2]} - 0.059 \text{pH}$$

在‘中心’, 当  $[\text{A}] = [\text{AH}_2]$ ,  $E_h$  等于  $E'_o$ , 则得到下面关系:

$$E'_o = E_o - 0.059 \text{pH} \left( \text{由于 } \log \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}_2]} = \log 1 = 0 \right)$$

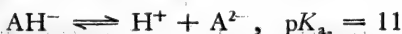
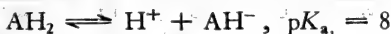
这解释了为什么当计算一个与  $\text{H}^+$  离子有牵连的氧化还原电

偶的  $E_h$  值时,用“修订”准标  $E'_0$  以代替 Nernst 方程式中的  $E_0$ ,这样,计算氧化还原电偶  $A|AH_2$  的  $E_h$  值时,如遇 pH 5,将用下面方程式:

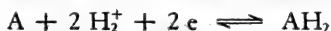
$$E_h = E'_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[A]}{[AH_2]}$$

$E'_0$  是这电偶于 pH 5 时的标准(中心)电位,和  $E'_0 = E_0 - 0.059 \times 5$  (参看 381 页和 393 页的例题)。

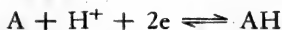
在氧化还原电偶的还原剂能离解成弱酸的情况下(如许多生物学上重要物质那样),事情会变得更复杂,因为离解作用的方式和程度将决定于 pH。例如,可设想还原剂  $AH_2$  离解为双质子弱酸,其  $pK_a$  值于 298 K 为 8 和 11,即



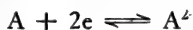
这说明,只是在溶液 pH 比 6—7 小时,  $AH_2$  将完全不离解,并且只有在这种“酸”pH,其净氧化还原半反应为



在 pH 的范围为 9—10 时,  $AH_2$  完全离解成  $H^+$  和  $AH^-$ , 所以其净半反应为



当 pH 比 12—13 大时,  $AH^-$  本身完全离解,其氧化还原半反应是



在这极碱性溶液中, pH 的小变化不会影响电偶的氧化还原电位,因为  $H^+$  离子不再呈现在净化学计算方程式中。图 12.4 表明电偶的  $E'_0$  值随 pH 而变化的方式怎样反映  $AH_2$  离解作用(相当武断地假设  $E'_0$  在 pH 7 为  $-0.3$  V)。

这曲线为直线,当 2 质子牵连到氧化剂单分子的还原作用时 ( $pH < 7$ ), 其曲线最陡峭(斜率 =  $-0.06, 303$  K)。当

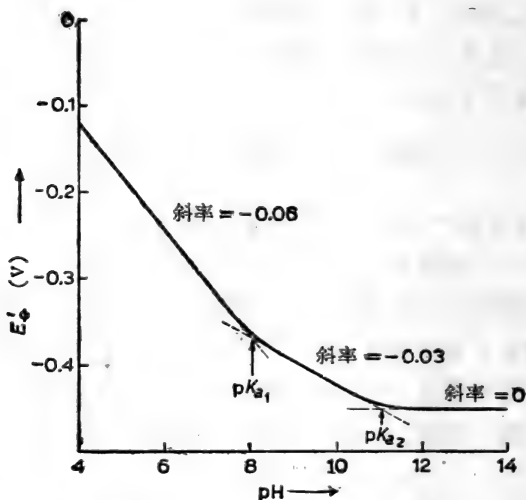


图 12.4 pH 变化对  $A|AH_2 =$  原子价氧化还原电偶于 303 K 的  $E'_0$  值。 $AH_2$  为双质子极弱酸,  $pK_a$  值为 8 和 11。

一分子氧化剂被还原时只取得 1 质子 (pH 9—10), 这时其曲线是直线, 但其斜坡只有前者的一半 (斜率 = -0.03), 而如上面所解释, 当不牵连到质子时, 其氧化还原电位与 pH 无关, 其曲线 ( $> \text{pH } 12$ ) 与 pH 轴平行 (斜率 = 0)。一般来说, 一个氧化还原电偶的  $E_h$  与  $H^+$  离子活度之间的关系, 如牵连到  $a$  质子和  $n$  电子的转移,



可以下面方程式表示:

$$E_h = E'_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} + \frac{RT}{nF} \ln (\text{H}^+)^a$$

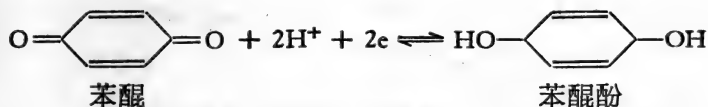
为了简便起见, 不详细讨论图 12.4 的含意, 只引起读者注意, 可以推导出单一方程式将  $E'_0$  值在 pH 值整个范围内与  $E'_0$  值关联起来; 这个方程式牵连到  $H^+$  活度和这还原剂的酸离解作用常数 (参看文献 12、21、33)。

我们只要说明，一个电偶的氧化剂为一弱酸或一弱碱时，这个电偶的氧化还原电位将特征地随着 pH 变化而变化。因而这很明显，一般最好在 pH 缓冲溶液中，进行任何氧化还原试验。

下面例题说明如何通过测定一适当氧化还原电偶的氧化还原电位，而  $H^+$  离子参与这电偶的半反应就有可能测定溶液的 pH。

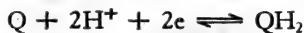
例题：

氢醌溶解在 pH 比 8 小的水溶液中时，形成相等浓度的苯醌和苯醌酚 (benzoquinol)。这些化合物是一个氧化还原电偶的相对应的还原和氧化组份，在  $pH < 8$  时它们的行为按下面半反应：



一定量的氢醌在 25°C 时溶于酸性 pH 溶液中，一铂电极插入这混合物中。当在此温度时连接到饱和甘汞电极，得一电池，其 c. m. f. = 0.16 V，在此，甘汞电极形成一个还原半电池，计算含有氢醌溶液的 pH，已知这氢醌氧化还原电偶在 298 K 的  $E_e = +0.700 \text{ V}$  和饱和甘汞电极在 298 K 的  $E_h = +0.244 \text{ V}$ 。

以 Q 代表苯醌，QH<sub>2</sub> 代表苯醌酚，在酸性 pH 溶液中：



这电偶的氧化还原电位  $E_h$  将用以下方程式与当时的 pH 联系起来：

$$E_h = E_e + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Q][H^+]^2}{[QH_2]}$$

$$= E_{\ominus} + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[Q]}{[QH_2]} + \frac{2.303 RT}{nF} \log [H^+]^2$$

由于氢醌形成相等浓度的 Q 和  $QH_2$ 。

$$\frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[Q]}{[QH_2]} = \text{常数} \cdot \log \frac{1}{1} = 0$$

$$\therefore E_h = E_{\ominus} + \frac{2.303 RT}{nF} \log [H^+]^2$$

$$\text{其中} \begin{cases} E_{\ominus} = +0.700 \text{ V} \\ n = 2 \\ \frac{2.303 RT}{F} = 0.059 \text{ (在 298 K)} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_h &= 0.7 + \frac{0.059}{2} \times 2 \times \log [H^+] \\ &= 0.7 - 0.059 \text{ pH} \end{aligned}$$

这个氢醌电极和饱和甘汞电极形成的电池的图解如下：

-饱和甘汞电极  $\parallel H^+(\text{pH} = ?), Q[C], QH_2[C], Pt^+$

$$E_h = 0.244 \text{ V} \quad E_h = ? \text{ V}$$

$$e. m. f. = 0.16 = \Delta E_h = (E_h - 0.244) \text{ V}$$

$$\therefore E_h = 0.16 + 0.244 \text{ V} = 0.404 \text{ V}$$

$$\text{但 } E_h = 0.70 - 0.059 \text{ pH}$$

$$\therefore 0.404 = 0.70 - 0.059 \text{ pH}$$

$$\text{因而} \quad \text{pH} = \frac{0.70 - 0.404}{0.059} = \frac{0.296}{0.059} = 5.0$$

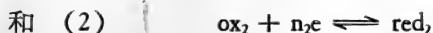
这样，这溶液 pH 用氢醌电极测为 5.0。

## 电 位 滴 定

倘若氧化还原电偶组份是可逆的和具有电动活性(见396

页),一种氧化剂对一种还原剂的氧化过程可用“电位”法进行跟踪,其法是在还原剂溶液中插入惰性铂电极,并将此半电池与一参考电池偶联(如甘汞电极),然后在缓慢加入氧化剂溶液时连续地测量这完整电池的 e. m. f.。

假设要追踪两个氧化还原电偶的相互作用:



若使于 298 K 和 pH 7, 氧化还原电偶(2)的  $E_h$  比氧化还原电偶(1)的  $E_h$  值正得多, 那么  $\text{red}_1$  在这温度和 pH 将自发地被  $\text{ox}_2$  所氧化, 这反应实际上进行完全(因为  $\Delta G$  的负值很大)。这个氧化还原作用反应是否迅速, 不能预测, 但可假设这反应或是单独进行或是在一适宜催化剂存在时, 将快速进行。以  $\text{red}_1$  溶液为起点, 于溶液中插入铂电极, 并将其与一参考电极联接和用零点电位法测定这电池的初始 e. m. f.。若使现在  $\text{red}_1$  溶液用含有当量浓度的  $\text{ox}_2$  的溶液进行滴定, 电池 e. m. f. 将缓慢地改变(图 12.5)。e. m. f. 的改变反映这试验的半电池的氧化还原电位的增加, 这种增加是因为在反应进程中  $\log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$  逐渐增加。



当加入的  $\text{ox}_2$  足够刚好引起初始存在的  $\text{red}_1$  50% 的氧化作用, 所测得的这试验半电池的电位等于氧化还原电偶(1)的  $E'_e$ , 因为在这半当量点

$$[\text{ox}_1] = [\text{red}_1]$$

和  $E_h = E'_e$  (因为  $\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]} = 0$ )

随着继续滴定, 所测的电偶氧化还原电位跟着缓慢地增加, 一直到将近当量点, 氧化还原电位突然起了变化, 这即表示滴定

的终点(图 12.5)。一旦这当量点的快速变化的阶段已过去,假使越过这终点继续滴定,氧化还原电位又恢复缓慢地增加。这种试验的半电池的电极电位的继续缓慢增加反映了  $\log \frac{[\text{ox}_2]}{[\text{red}_2]}$  值的增加。

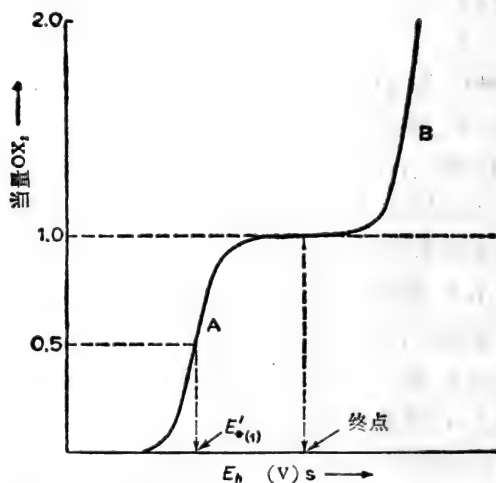


图 12.5 在固定温度及 pH 下,用氧化剂  $\text{ox}_2$  电位滴定  $\text{red}$ ,  $E'_{e(1)}$  是  $\text{red}_1|\text{ox}_1$  在已知温度与 pH 下的标准中心氧化还原电位(滴定过程中,电位法所测的 c. m. f. 可用以计算这混合物的  $E_h$ , 横坐标上的数值就是这个值)。

总结: 图 12.5 中电位滴定曲线的 A 部份中, 试验的半电池的电极电位是氧化还原电偶(1)的氧化还原电位, 它的值决定于未被氧化的  $\text{red}_1$  部份。

在 298 K 测得的氧化还原电位

$$= E'_{e(1)} + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[\text{ox}_1]}{[\text{red}_1]}$$



滴定曲线的 B 部 (图 12.5), 试验的半电池的电极电位是氧化还原电偶(2)的氧化还原电位, 它在加入  $ox_2$  时按下面方程式增加。

测得的氧化还原电位

$$= E'_{\ominus(2)} + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

正如弱酸的表观  $pK_a$  值那样, 当它与碱(见 130 页)滴定过程中可从半当量点的 pH 求得这表观  $pK_a$ , 同样“还原性”氧化还原电偶的  $E'_0$  值, 当它与强氧化剂滴定过程中可从半-当量点的氧化还原电位测到(在已知温度和 pH)。

还原剂每分子纵然失掉两个电子以完成其氧化作用, 但这不一定意味着电子是同时传递(成对的)给氧化剂。这些电子可能以两个连续单原子价步骤形成一个电子供体或受体的中间物(它可能是半醌型自由基)。若使每一氧化作用步骤的  $E'_0$  值有显著差异, 还原剂在两步反应中的顺序氧化作用可从用强氧化剂滴定所形成的电位滴定曲线反映出来, 这曲线将含有两个相互重叠 S 部份, 每部份的中间斜率就是单原子价氧化作用反应。

生物化学家曾用电位滴定方法以鉴定和测定许多氧化还原代谢物, 如用汞离子(二价)于汞电极存在下与巯基测定巯基。与极谱分析的电流滴定法相结合(这方法可用以测定能在滴汞阴极上进行“电极还原”的氧化剂), 这种电位法在研究生物学上具有重要性的氧化还原电偶中不断显出其效能。

## 氧化还原指示剂

任何深颜色染料, 假使它们的氧化型和还原型的颜色差

别很大,且呈现可逆性氧化还原电偶的行为,都可用为氧化还原指示剂,它们必须在极小浓度下呈很深颜色,这样当把它加入反应混合物中时不至显著地改变氧化还原电位。设试测混合物的氧化还原电位是  $E_h$ , 在 298 K 时, 指示剂的氧化型和还原型将自行调节, 使它们的浓度按下面方程式在混合物中平衡共存着:

$$E_h = E'_{e(1n)} + \frac{0.05}{n_{(1n)}} \log \frac{[\text{In ox}]}{[\text{In red}]}$$

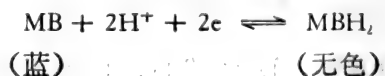
其中  $E'_{e(1n)}$  是指示剂的修正中心点氧化还原电位,  $n_{(1n)}$  对许多有机氧化还原指示剂来说一般是 2。

这说明一种氧化还原指示剂的颜色不是随着其周围氧化还原电位的逐渐改变而突然地变色, 而是递增地变化着, 而且这种变化扩展到一定范围的氧化还原电位, 叫做指示剂的“换变范围”或“颜色变化间隔”。在一介质中, 其氧化还原电位等于  $E'_{e(1n)}$  时, 指示剂呈现其中心颜色 (或半颜色)。  $n_{(1n)}$  要是等于 2, 那末在 298 K, 于任何介质中, 其氧化还原电位比  $E'_{e(1n)}$  值更负 0.06 V 时, 指示剂将显示其全部还原颜色。同样, 介质的氧化还原电位 0.06 更正于它的  $E'_e$  时, 指示剂呈现其完全氧化颜色。 据此, 这种类型的氧化还原指示剂在 298 K 时有效范围限制于  $E_h$  约比 0.1 V 多一点的间隔。

一般常用的氧化还原指示剂, 当其完全还原时呈现无色。 在这情况下, 只有氧化时才有颜色, 是颜色的深度而不是其颜色的浓淡表示有多少部份的氧化态存在。

例题:

氧化还原指示剂亚甲蓝当其氧化时呈深蓝色, 当其还原时呈无色:



设在 298 K 和 pH 7 时,亚甲蓝  $E'_0$  等于 0.011 V, 计算于这温度及 pH 时含有颜色型指示剂为 (a)2% 和 (b)90% 的介质的氧化还原电位(注意: 还原的亚甲蓝很快被  $O_2$  所氧化, 对这指示剂的试测必须在厌气下操作)。

对任何氧化还原指示剂:

$$E_h = E'_{e(In)} + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$$

所以,亚甲蓝在 298 K 和 pH 7 时

$$E'_{e(In)} = 0.011V, \quad In_{ox} = MB$$

$$n = 2, \quad In_{red} = MBH_2$$

$$2.303 \frac{RT}{F} = 0.059$$

$$\therefore E_h = 0.011 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[MB]}{[MBH_2]}$$

(a) 当亚甲蓝的 2% 以氧化型存在时,

$$\log \frac{[MB]}{[MBH_2]} = \log \frac{2}{98} = 2.3098 = -1.6902$$

$$\therefore E_h = 0.011 + \frac{0.059 \times (-1.6902)}{2} = -0.039V$$

(b) 当亚甲蓝的 90% 以氧化型存在时

$$\log \frac{[MB]}{[MBH_2]} = \log \frac{90}{10} = 0.9542$$

$$\therefore E_h = 0.011 + \frac{0.059 \times 0.9542}{2} = +0.039V$$

许多氧化还原指示剂也是 pH 指示剂(见 147 页), 它们可能在酸和碱介质中表现不同颜色的换变。例如, 许多取代的醌酚氧化还原指示剂, 它们还原型在所有 pH 值下呈无色, 它们氧化型在 pH 比 6 小时, 在溶液中呈鲜艳红色, 但 pH 比 6 大时, 呈蓝色, 这“双重”指示剂只有用于 pH 缓冲的介质时它

们做为氧化还原指示剂的作用不会逊色。

## 惰性氧化还原电偶

到现在为止,我们假设所有氧化还原电偶是可逆的,因为它们同样地易被氧化或还原,并假设它们具有电动活性,因为当惰性铂电极浸没在溶液中时,这些电偶将通过铂电极输送稳定的氧化还原电势,可是某些氧化还原电极并不按这种理想方式行事。例如,经常在生物研究中所用的三苯基四唑盐(tetrazolium)会极快地被还原。很容易从无色氧化型过渡到具有特异的有色还原型甲臍(formazan)。可是甲臍的可逆氧化作用就是在周密控制条件下也进行得很慢,而在四唑|甲臍电偶可认为几乎是不可逆的。虽然确曾报告许多这种三苯基四唑的“中心氧化还原电位”,但这些数值的意义是不确实的,当估计有关氧化还原作用反应中这些化合物行为时,这些数值也是有问题的。总的来说,凡是不可逆电偶的氧化还原电位都应认为是有疑问的。

有时,一种氧化还原电偶在与另一氧化还原电偶相互作用时表现完全可逆形式,但这电偶在铂电极上并不呈稳定氧化还原电位。这说明事实上,其本质是可逆电偶,当其与金属电极取得电子平衡时表明很缓慢。这样还有可能测定这种惰性电偶的氧化还原电位。其方法是让这电偶与第二个具有适宜  $E_0$  的电偶进行可逆性反应,而这第二电偶很快与 Pt 电极成平衡。这所形成的氧化还原作用反应,当其相互作用电偶表示同样氧化还原电位时,就可达到平衡,假使所用的第二电偶组份的浓度比惰性电偶组份的浓度低得多,这混合物的平衡氧化还原电位与惰性电偶的初始氧化还原电位的差异是不显著的。因为这次要的第二电偶具有电动活性,浸入这

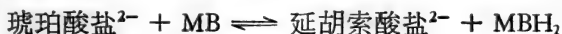
平衡混合物的铂电极将指示出它的氧化还原电位，因此是它的平衡氧化还原电位。事实上，也就是等于这怠惰电偶的  $E_h$ 。这次要电偶实际上做为怠惰电偶与铂电极的“调节者”。一种氧化还原指示剂做为氧化还原“调节者”是特别方便，因为它在这怠惰电偶溶液中的颜色很快表现出它是否胜任这个工作（因为只有当它在它的换变范围才能做为氧化还原电位的调节者）。从怠惰电偶在当时温度与 pH 时的氧化还原电位 ( $E_h$ ) 和它的氧化剂与还原剂在平衡时的浓度，可用下面方程式计算它的相对应的修正中心电位值 ( $E'_0$ )：

$$E_h = E'_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

另外一种方法测定怠惰电偶的  $E'_0$  是使这电偶与另一氧化还原电偶的相当的量进行作用(可逆的)，后者电极的  $E'_0$  的值是已知的，且猜测是与怠惰电偶的未知  $E'_0$  很相近。必要的话，可加入催化剂加速这个氧化还原作用反应，可使其在一定温度与 pH 下很快达到平衡。从在平衡时所反应组份的浓度(测到的)与第二电偶的已知  $E'_{0(2)}$ ，就会容易计算这怠惰电偶的  $E'_{0(1)}$ ，如下面例题所示。

例题：

琥珀酸盐在 pH 7 缓冲溶液中与琥珀酸脱氢酶和亚甲蓝一起在 310 K (即 37°C) 保温，这染料部份脱色，同时一部份琥珀酸盐氧化成延胡索酸盐：



在平衡时，这些化合物的浓度如下：

琥珀酸盐 ( $36 \text{ mmol dm}^{-3}$ )；延胡索酸盐 ( $6 \text{ mmol dm}^{-3}$ )；氧化型亚甲蓝 ( $4.3 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) 和还原型亚甲蓝 ( $6 \text{ mmol dm}^{-3}$ )。

计算在 303 K 和 pH 7 时延胡索酸盐 | 琥珀酸盐电偶的  $E'_0$  值，而在同样温度与 pH 下，亚甲蓝电偶的  $E'_0$  值为

+0.011 V。

这问题可用两种方法进行解答:

或为(a), 从亚甲蓝电偶的已知  $E'_0$  值和所测得的 MB 与  $\text{MBH}_2$  平衡浓度即可计算这平衡混合物的氧化还原电位 ( $E'_0$ )。这个平衡氧化还原电位值和所测得的琥珀酸盐与延胡索酸盐平衡浓度可取代到下面方程式, 即得琥珀酸盐 | 延胡索酸盐电偶  $E'_0$  值:

平衡氧化还原电位

$$= E'_0 + 2.303 \frac{RT}{2F} \log \frac{[\text{延胡索酸盐}^{2-}]}{[\text{琥珀酸盐}^{2-}]}$$

或为(b), 从这反应组份的平衡浓度即可计算这反应的平衡常数。从这平衡常数值计算这两电偶在它们修正标准状态的组成的电池的 c. m. f. 连同亚甲蓝“半电池”的  $E'_0$  值, 这 c. m. f. 的数量提供延胡索酸盐 | 琥珀酸盐“半电池”的  $E'_0$  值。

按(b)法计算如下:

琥珀酸盐为亚甲蓝所氧化的平衡常数

$$\begin{aligned} K_{\text{eq}} &= \frac{[\text{延胡索酸盐}^{2-}][\text{MBH}_2]}{[\text{琥珀酸盐}^{2-}][\text{MB}]} \\ &= \frac{6 \times 6}{36 \times 4.3} = 0.2326 \end{aligned}$$

现在  $-2.303 RT \log K_{\text{eq}} = \Delta G^{\circ}$

$$\therefore \Delta G^{\circ} = -2.303 \times 8.314 \times 303 \log 0.2326 \text{ J mol}^{-1}$$

$\therefore$  MB 氧化琥珀酸盐的

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= -2.303 \times 8.314 \times 303 \\ &\quad \times (-0.6335) \text{ J mol}^{-1} \\ &= +3675 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

这说明在这修订标准条件下, 相反方向的反应(延胡索酸盐被  $\text{MBH}_2$  的还原作用)是自发的。由此可知在这些条件下延胡

素酸盐|琥珀酸盐电偶比亚甲蓝电偶更为高度氧化性,并具有更为正值的  $E'_0$ ,

即  $e. m. f. = \Delta E'_0 = E'_0(\text{延胡索酸盐} | \text{琥珀酸盐}) - E'_0(\text{亚甲蓝电偶})$

对自发氧化还原作用反应

$$\Delta G^{\circ'} = -nF\Delta E'_0 \quad (72 \text{ 页})$$

$$\therefore -3675 = -2 \times 96487 \times \Delta E'_0$$

$$\text{因而 } \Delta E'_0 = \frac{3675}{2 \times 96487} \text{ V} = 0.019 \text{ V}$$

将这  $\Delta E'_0$  值取代到上面方程式中

$$0.019 = E'_0(\text{延胡索酸盐} | \text{琥珀酸盐电偶}) - E'_0(\text{亚甲蓝电偶})$$

但  $E'_0(\text{亚甲蓝电偶})$  等于  $+0.011 \text{ V}$

$$\therefore E'_0(\text{延胡索酸盐} | \text{琥珀酸盐电偶}) = 0.019 + 0.011 \text{ V} = +0.03 \text{ V}$$

这样,延胡索酸盐|琥珀酸盐电偶在 pH 7 和 303 K 时的  $E'_0$  为  $+0.03 \text{ V}$ 。

## 标准氧化还原电位表的用法

图 12.6 列了与生物化学有关的氧化还原电偶在 298K 和 pH 7 时的  $E'_0$  值。从这些数值即可预测在标准状态下 (在 pH 7), 这些电偶任何二个之间的氧化还原作用反应的方向与程度。例如,从图所注明的反应条件下, NADH 被黄素辅酶 FAD 自发地氧化, 琥珀酸盐自发地被硝酸盐所氧化, 氢自发地还原亚甲蓝 (虽然不能预测这些反应是否于适宜酶不存在下以显著速度进行)。这些每一个反应的  $\Delta G^{\circ'}$  值也可予以计算, 因为它近似地等于  $-nF\Delta E'_0 \text{ J mol}^{-1}$  (参看 222 页)。当  $n$

等于2, 两电偶  $E'_e$  之间差异为 0.1 V 时, 表示  $\Delta G^{\ominus'}$  递增  $-19.25 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

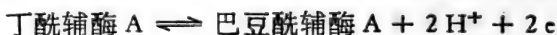
例题:

计算在 298 K 和 pH 7 时丁酰辅酶 A 对延胡索酸盐的还原作用, 在这温度及 pH 时, 设延胡索酸||琥珀酸盐的  $E'_e$  为  $+0.03 \text{ V}$  和巴豆酰辅酶 A|丁酰辅酶 A 的  $E'_e$  为  $+0.19 \text{ V}$ 。

丁酰辅酶 A 对延胡索酸盐的还原作用是下面“半电池”反应的结果:

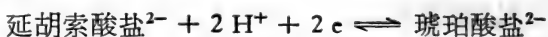
电子授予反应:

(通过还原性电偶)

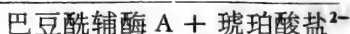
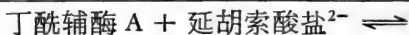


电子接受反应:

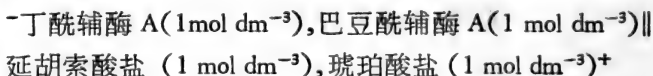
(通过氧化性电偶)



净:



于 298 K 和 pH 7 并其组份以它们标准状态存在时, 下面电池反应是:



$$\text{其 c. m. f.} = \Delta E'_e = E'_e(\text{右}) - E'_e(\text{左})$$

$$= E'_e(\text{氧化性电偶}) - E'_e(\text{还原性电偶})$$

$$= 0.03 \text{ V} - (+0.19) \text{ V} = -0.16 \text{ V}$$

(可得这结论, 即由于  $\Delta E'_e$  是负的, 反应不是自发,  $\Delta G^{\ominus}$  将是正的。)

因为这反应在 298 K 和 pH 7,

$$\Delta G^{\ominus'} = -nF\Delta E'_e$$



$$\text{其中} \begin{cases} n = 2 \\ F = 96487 \text{ C mol}^{-1} = 96.487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \Delta E'_e = -0.16 \text{ V} \end{cases}$$

$$\therefore \Delta G^{\circ'} = -2 \times 96487 \times (-0.16) \text{ J mol}^{-1} \\ = +30.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

还得再强调一下,一个反应纵使在热力学上是自发的,它不一定以可测定的速度进行(见213页)。例如,乳酸盐在298K和pH 7被氧氧化的氧化作用的 $\Delta G^{\circ'}$ 是很大的负值(约 $-195 \text{ kJ mol}^{-1}$ ),乳酸盐在这温度与pH时于空气中似乎很稳定,而在活细胞中乳酸盐的快速需氧氧化作用需要几种特异的酶和中间氧化还原电偶(电子传递体)。另外,当电偶的氧化

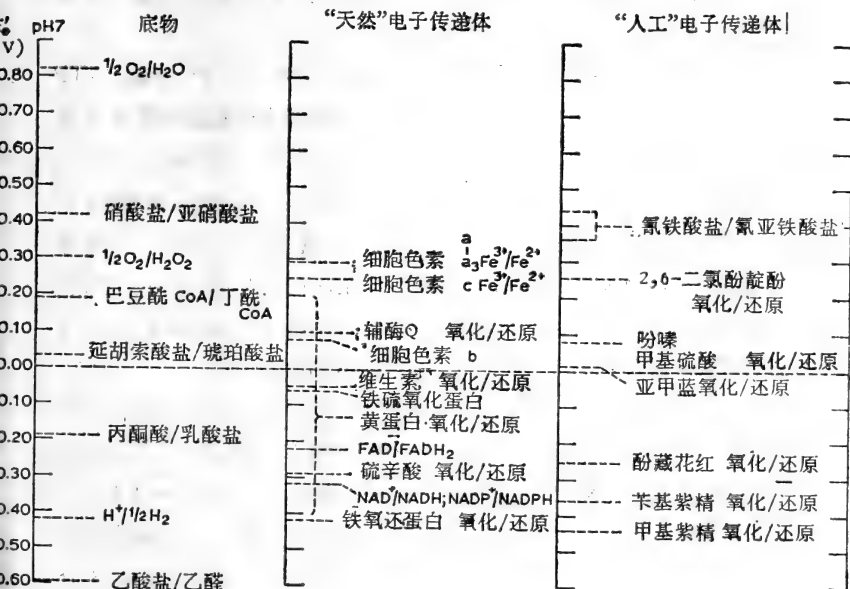


图 12.6 生物学家特别感兴趣的几种氧化还原电偶的  $E'_e$  [在 pH7 和 298K (即 25°C)]。

型与还原型的浓度相等,  $E'_0$  值只是直接与氧化还原电偶行为有关。要预测活细胞中二个氧化还原电偶相互反应的结果, 应当知道细胞中实际的  $E_h$  值, 这  $E_h$  值将由它们氧化和还原组份在实际反应部位的区域性浓度所决定。所以要试图预测活细胞中  $E'_0$  很相似的两个电偶互相作用的结果时, 应当特别谨慎, 因为这些电偶中哪一个更为氧化将比较合理的取决于它们组份的区域性浓度(这在体内将是难以测定)。

## 电子传递和呼吸链

活细胞利用某些高放能氧化还原反应来完成 ATP 的自发合成, 因而间接地促进大量的生物合成和其他代谢过程(参看第九章)。

虽然, 特异的氧化还原反应与由 ADP 和  $P_i$  形成 ATP 偶联在热力学上是可能的, 并也已由试验证明这种偶联存在于活细胞提取液中, 但这种氧化磷酸化作用的机制仍然未完全解决。可是, 已经肯定的是, 当一还原性代谢物在细胞呼吸中为氧所氧化, 一般有一连串的明显反应参与, 并有一系列电子载体参与到最初还原剂 ( $AH_2$ ) 与最后氧化剂 ( $O_2$ ) 之间。这些电子传递因子组成增高氧化还原位的氧化还原电偶, 这些电偶有很多顺序地存在于活细胞膜的间质中。

在高等生物的呼吸细胞中, 电子传递链的组份集中于叫做线粒体的亚细胞器。最主要的电子传递体见图 12.7。图也指示用氧氧化 NADH 的高效能氧化作用 ( $\Delta E'_0 = 1.14 \text{ V}$ ;  $\Delta G^{\circ} = -220 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 怎样一步一步地完成。试验已证明在线粒体内氧氧化 1 分子 NADH 可使 ADP 与  $P_i$  合成 3 分子 ATP。另一方面, 氧氧化 1 分子琥珀酸只与 2 分子 ATP 的合成相联系。由于在琥珀酸氧化中最初电子(和‘氢’)受体

是黄素蛋白,因而说明氧化 NADH 的氧化作用所形成的 3 分子 ATP 中有 1 分子一定与黄素蛋白氧化 NADH 的氧化作用相联系。这些和其他试验结果说明电子传递链的三段中,每一段都与 1 分子 ADP 的磷酸化作用有关。这三段(如图 12.7 所示)是:① 黄素蛋白氧化 NADH 的氧化作用;② 细胞色素  $c_1$  (或 c) 氧化黄素蛋白的氧化作用;③ 氧化细胞色素

c 的氧化作用(通过细胞色素  $a$  )。

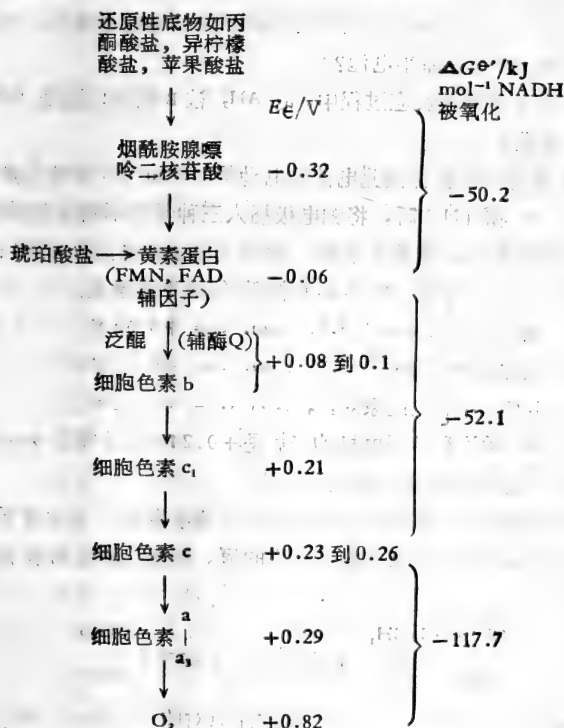


图 12.7 线粒体电子传递链的主要组成  
(在 298 K 和 pH7 时  $E_e$  和  $\Delta E_{e'}$  的值必须近似)。

目前的兴趣集中在发现在线粒体内这些氧化还原电偶的部位与顺序和探讨氧化磷酸化的化学。

[王 焜译]

## 习 题

(习题中  $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   $F = 96487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )

1. 在 310 K 和 pH 7.6 时,一种溶液含有化合物 A 和它的共轭还原剂  $\text{AH}_2$ ,具有氧化还原电位  $-0.06 \text{ V}$ 。在相同温度和 pH 值时,另一种溶液含有化合物 B 和它的共轭还原剂  $\text{BH}_2$ ,具有氧化还原电位  $-0.12 \text{ V}$ 。用这两种溶液作半电池组成一个电化学电池。试问:

(i) 哪一个还原半电池?

(ii) 在自发电池反应过程中,是  $\text{AH}_2$  被 B 氧化;还是  $\text{BH}_2$  被 A 氧化?

(iii) 用零点电位计测此电池的电动势 (e. m. f.) 应该是多少?

2. 在 303 K 和 pH 7 时,将铂电极插入三种具有不同电动活性的氧化还原溶液中,成为半电池。再将这三个半电池分别和在 303 K 时的饱和甘汞电极 (S. C. E.) 相联,组成下列电池:

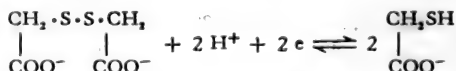
(1)  $\text{氧化还原对} \parallel \text{S. C. E.}^+, \text{ e. m. f.} = +0.54 \text{ V}$

(2)  $\text{氧化还原对} \parallel \text{S. C. E.}^+, \text{ e. m. f.} = +0.11 \text{ V}$

(3)  $\text{S. C. E.} \parallel \text{氧化还原对}^+, \text{ e. m. f.} = +0.32 \text{ V}$

设 303 K 时饱和甘汞电极的  $E_h$  是  $+0.242 \text{ V}$ ,计算在 303 K, pH 7 时,此三组氧化还原电偶的  $E_h$  值。

3. 厌氧细菌需要在氧化还原电位低的环境中生长,因此常于培养基中加巯基乙酸盐以除去溶于其中的氧。巯基乙酸盐的氧化还原反应如下:



假如在 303 K 和 pH 7 时,此氧化还原对的  $E'_0$  是  $-0.34 \text{ V}$ 。计算含有 (i) 20% 巯基乙酸盐。(ii) 75% 巯基乙酸盐的培养基的  $E_h$  值。

4. 如果在 303K 和 pH 7 时, 氧化态黄素蛋白|还原态黄素蛋白对的  $E'_0$  值是 0.06 V,  $O_2|H_2O_2$  对的  $E'_0$  值是 +0.30 V。计算在此温度及 pH 时, 黄素蛋白“自动氧化”的  $\Delta G^\ominus'$  值。(反应可设为:



5. 在许多植物组织和微生物体中, 一种羟基乙酸氧化酶, 使羟基乙酸盐氧化为乙醛酸盐。在实验室中这种酶活力的测定是将加入的细胞色素 c 的还原作用(用吩嗪甲基硫酸作电子载体)与羟基乙酸的氧化作用偶联。细胞色素 c 的还原速度可用分光光度计进行分析。假如在 298 K 和 pH 7 时:



$$E'_0 = +0.25 \text{ V}$$



$$E'_0 = -0.085 \text{ V}$$

计算在 298 K 和 pH 7 时, (i)  $\Delta G^\ominus'$  值, (ii) 氧化态细胞色素 c 对羟基乙酸盐氧化作用的平衡常数。

6. 维生素 c (抗坏血酸) 容易被氧化生成脱氢抗坏血酸。假如在 303 K 和 pH 7 时, 这氧化还原电偶的  $E'_0$  是 +0.058 V (即脱氢抗坏血酸 +  $2H^+ + 2e \rightleftharpoons$  抗坏血酸)。

(i) 如果溶液的  $E_h$  是 +0.019 V, 计算溶液中还原态维生素 c 所占的比例。

(ii) 在 303 K 和 pH 7 时, 用滴定法测定抗坏血酸时以下哪种染料适宜用作氧化剂?

(a) 2,6-二氯苯酚靛酚,  $E'_0 = +0.217 \text{ V}$

(b) 硫堇,  $E'_0 = +0.063$

(c) 苋基紫精(联苋吡啶),  $E'_0 = 0.359 \text{ V}$

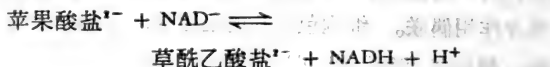
(iii) 因为在铂电极上抗坏血酸氧化还原电偶的电位不稳定。在 303 K 和 pH 7 时根据(ii)所列的三种染料的  $E_h$  值, 判断哪一种适宜作调节者?

7. 在 310 K 时氢电极半电池中  $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$  盐酸和标准大气压下的  $H_2$  平衡。试问此半电池的氧化还原电位是多少?

8. 用间隔采样技术测定乳酸菌培养基中所产生的酸。其方法是在各

次所取的样品中加入一撮固态的醌氢醌，插入铂电极作为半电池，在 303 K 时与标准甘汞电极相联，测出它的  $E_b$  值。当这电池的电动势 (e. m. f.) 为 0.21 V 时，计算培养基的 pH 值。(在 303 K 时标准甘汞电极的  $E'_0$  为 +0.242 V；醌氢醌氧化还原电偶的  $E'_0$  是 +0.696 V)

9. 如苹果酸盐脱氢酶所催化的苹果酸盐氧化作用在 298 K 和 pH 7 时，其反应平衡常数为  $6 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$



假如在 298 K 和 pH 7 时， $\text{NAD}|\text{NADH}$  电偶的  $E'_0$  是 -0.32 V，计算相同温度和 pH 值的草酰乙酸盐|苹果酸盐电偶的  $E'_0$  值。

10. 在丁酰 CoA 脱氢酶的作用下，丁酰 CoA 迅速被氧化还原性染料绿脓菌青素 (Pyc) 所氧化：



在 303 K 和 pH 7 时，某实验达到平衡后各组份的浓度是：丁酰 CoA ( $90 \text{ mmol dm}^{-3}$ )；巴豆酰 CoA ( $42 \text{ mmol dm}^{-3}$ )；氧化态绿脓菌青素 ( $131 \text{ mmol dm}^{-3}$ )；还原态绿脓菌青素 ( $62 \text{ mmol dm}^{-3}$ )。如果氧化态绿脓菌青素|还原态绿脓菌青素电偶的  $E'_0$  值是 -0.034 V，计算在此温度与 pH 值时巴豆酰 CoA|丁酰 CoA 电偶的  $E'_0$  值。

# 附 录

## 习 题 答 案

本书例题和习题中的各种数值(如电离常数、反应速率和热力学函数等)尽可能采用目前公认的数据;但是随着实验精确度的日益增进,甚至在本书付印时,某些数值也有了更改。所以如果没有查阅过权威性的最新数表,请勿将书中所列的数据用于其他方面。只有详述了实验的情况和条件,该实验所导出的数据才是可靠的。当实验情况不明时,应查阅最近出版的标准参考书籍。

### 第三章 气体的行为 (61 页)

1. 直径 = 2.284 m
2. (i)  $411 \text{ cm}^3$  (ii)  $264 \text{ cm}^3$  (iii)  $18.9 \text{ cm}^3$
3. (i)  $1101 \text{ cm}^3$  (ii)  $52.7 \text{ cm}^3$  (iii)  $472 \text{ cm}^3$
4.  $31.4 \text{ mmol dm}^{-3}$
5.  $366 \text{ cm}^3$  (标准状况时)
6.  $66.9 \text{ cm}^3$  的空气(在 303 K 时)
7. 598 kPa
8. 457 mg 的无水碳酸钠
9.  $783 \text{ cm}^3 \text{N}_2$
10. 275 kPa
11. 纯度约为 95%
12. 分子量 =  $16 \text{ g mol}^{-1}$  可能是甲烷 ( $\text{CH}_4$ )
13. (a) 303 K 时  $\text{N}_2$  的  $K$  值为 2.13  
(b) 298 K 时  $\text{CO}_2$  的  $K$  值为 2.39
14.  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  丙酮酸

#### 第四章 水溶液的性质 (105 页)

1.  $A = 92.8 \text{ g}$ ;  $B = 407.2 \text{ g}$
2. 分子量 =  $666 \text{ g mol}^{-1}$ , 水苏糖是四糖
3.  $1.17 \text{ g NaCl} / 100 \text{ cm}^3$
4. 活度系数 =  $0.85$
5. 冰点 =  $-0.979^\circ\text{C}$
6. 分子量 =  $80200 \text{ g mol}^{-1}$
7. (i)  $0.03$  (ii)  $0.4$  (iii)  $1.5$
8. 离子强度递增的顺序是:  $0.25 \text{ mol dm}^{-3}$  乙醇  $< 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaCl} < 0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{MgSO}_4 < 0.05 \text{ mol dm}^{-3} \text{CaCl}_2 < 0.03 \text{ mol dm}^{-3} \text{FeCl}_3$
9.  $0.96$
10.  $380.8 \text{ kPa}$
11.  $\text{K}^+$  离子和  $\text{Cl}^-$  离子的活度均为  $9.91 \times 10^{-4}$
12. 渗透压力递增的顺序是: 蛋白质  $< \text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{蔗糖}$  [即 (i)  $<$  (iii)  $<$  (iv)  $<$  (ii)]
13. (i) 表观  $K_{a1} = 1.24 \times 10^{-3}$  (ii) 范托夫因素 =  $1.93$ ; 渗透压 =  $4.76 \text{ kPa}$
14.  $1.63\%$
15. (i) (a)  $1.04 \times 10^{-3}$  (b)  $1.04 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   
(ii) (a)  $1.04 \times 10^{-3}$  (b)  $2.81 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   
(iii) (a)  $6.75 \times 10^{-9}$  (b)  $4.22 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$

#### 第五章 水溶液中酸、碱和缓冲剂 (155 页)

1. (a)  $\text{pH } 3.0$ ;  $\text{pH } 3.82$ ;  $\text{pH } 5.51$ ;  $\text{pH } 9.96$   
(b)  $6.31 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   
 $2.51 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$ ;  $3.16 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3}$
2.  $\text{pH } 2.91$
3.  $\text{pH } 8.65$



4. 75cm<sup>3</sup> 的 0.05 mol dm<sup>-3</sup> NaOH
5. (a) pH 3.78 (b) pH4.26 (c) pH4.74 (d) pH5.22 (e) pH5.69
6. (a) pH4.74 (b) pH5.04; OH<sup>-</sup>离子的浓度是: (a)  $5.5 \times 10^{-10}$  mol dm<sup>-3</sup> (b)  $1.1 \times 10^{-9}$  mol dm<sup>-3</sup>
7. 表观  $K_b = 2 \times 10^{-3}$
8. pH6.5
9. (a) pH 10.06 (b) pH 9.28 (c) pH 6.8
10.  $5.5 \times 10^{-9}$  到  $5.5 \times 10^{-11}$  mol dm<sup>-3</sup>
11. 将 200 cm<sup>3</sup> 0.1 mol dm<sup>-3</sup> 的吡啶溶液与 7 cm<sup>3</sup> 2 mol dm<sup>-3</sup> 盐酸混合,加水至 1 dm<sup>3</sup> 用 pH 计调 pH 值,加少量吡啶和盐酸水溶液使 pH 为 5
12. 将 5.93 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 2.3 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O 溶于水中并加水至 500 cm<sup>3</sup>
13. 分子量 = 206 g mol<sup>-1</sup>
14. (a) pH 10.72 (b) pH 4.89
15. 甲基橙

## 第六章 生物化学有关的 pH (199 页)

1. (a) 阳离子 (b) 两性离子 (c) 两性离子 (d) 阴离子 (i) pH9.15 (ii) pH 9.45 它们是缓冲溶液
2. (a)  $9.1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> (b) 0.1 mol dm<sup>-3</sup> (c) 9.1 mmol dm<sup>-3</sup>
3. (a) pH 6.01 (b) pH5.67 (c) pH9.73 (d) pH5.06
4.  $pK_{a_1} = 4.2$   $pK_{a_2} = 10.4$
5. 组氨酸浓度 = 0.72 mol dm<sup>-3</sup>
6. 分子量 = 75.5 g mol<sup>-1</sup> 甘氨酸 (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> · COOH)
7. 天冬酸盐向阳极移动,组氨酸向阴极移动,缬氨酸靠近原处。
8. 在所有三种 pH 值时,蛙精蛋白均显出“净”阳离子性
9. 卵清蛋白的等电点大概在 pH 5 左右(即 pH 值略大于天冬氨酸和谷氨酸的  $pK_{a_1}$  值而略小于组氨酸的  $pK_{a_2}$  值);不与 β-乳球蛋白结合,可能与核糖核蛋白酶结合。

10. (a)  $\beta$ -乳球蛋白: 将  $\beta$ -乳球蛋白装入饱和着 pH 8 的缓冲溶液的 DEAE-纤维素柱中, 用递减 pH 梯度和或增加离子强度的缓冲液进行洗脱。  
 (b) 细胞色素 c: 将细胞色素 c 装入 pH 7—8 CM-纤维素柱, 用递增 pH 梯度和(或)增加离子强度的缓冲液进行洗脱。
11. (a)  $10^{-5} \text{ mmol dm}^{-3}$  (b)  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$
12.  $2 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$
13. 异戊醇是不电解, pH 值并不能决定其分子中哪一部分在麻醉作用上是最有效的。古柯碱的碱性型比阳离子型具有更强的麻醉作用。nombutal 的酸性型比阴离子型具有更强的麻醉作用。
14. (a) 如果计算不同 pH 值的最低抑真菌浓度, 表明未电离苯甲酸的浓度在所有 pH 值时都是一样的 ( $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ )。这说明抑制真菌的是未电离的酸, 即阴离子中没有抑真菌的活性。  
 (b) 不, 在 pH 8 时苯甲酸的最低抑制真菌浓度仅为  $6.3 \text{ mol dm}^{-3}$ !

## 第七章 热力学背景 (235页)

1. (a) 在恒压时  $-103.5 \text{ kJ}$  (b) 在恒容时  $-103.7 \text{ kJ}$
2.  $+0.8 \text{ kJ}$
3.  $\Delta G^\ominus = -76 \text{ kJ mol}^{-1}$
4. pH 7 时  $\Delta G^\ominus = -82.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
5. (a) (i) 醋酸的  $K_a = 1.74 \times 10^{-5}$   
 (ii) pH 7 时  $\Delta G^\ominus = -12.77 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) 一氯醋酸电离的  $\Delta G^\ominus = +16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (c) 三氯醋酸电离的  $\Delta S^\ominus = -8.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
6.  $\Delta G^\ominus = -7.66 \text{ kJ mol}^{-1}$
7. pH 7 时  $\Delta G^\ominus = -25.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
8. 298 K 和 pH 7 时  $\Delta G = -66.83 \text{ kJ mol}^{-1}$
9. 298 K 和 pH 7 时苹果酸脱羧反应的  $\Delta G = -8.93 \text{ kJ mol}^{-1}$
10. (a) 在人体中: 310 K 和生理 pH 值时  $\Delta G^\ominus = -4.43 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 (b) 在蛙体中: 280 K 和与 (a) 相同的 pH 值时

$$\Delta G^\ominus = -2.56 \text{ kJ mol}^{-1}$$

11. 电离作用的  $\Delta G^\ominus = +11.97 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 第八章 化学平衡和反应的偶联 (261 页)

- (a) 0 (b) 1 (c)  $>1$  (d)(i)  $>1$  (ii) 负值 (iii) 能够
- (a) 不是 (b) 不能 (c) 能够
- (a)  $K_{\text{eq}} = 19$ ;  $\Delta G^\ominus = -7.32 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(b)  $\Delta G = -18.75 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 1-磷酸葡萄糖:  $3.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ ; 6-磷酸葡萄糖:  $67.3 \text{ mmol dm}^{-3}$ ;  
6-磷酸果糖:  $29 \text{ mmol dm}^{-3}$
- (a) pH 7 时  $\Delta G^\ominus = +27.96 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(b) 298 K 和 pH 7 时草酰乙酸盐<sup>2-</sup> | 苹果酸盐<sup>2-</sup> 电偶的  $E_0$  值 =  $-0.175 \text{ V}$
- pH 7.4 时的  $\Delta G^\ominus$  值: (a)  $+8.58 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(b)  $-1.88 \text{ kJ mol}^{-1}$  (c)  $+6.69 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 310 K 和 pH 7 时  $\Delta G^\ominus = -4.35 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta H^\ominus = -3.98 \text{ kJ mol}^{-1}$   $\Delta S^\ominus = +1.21 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- 苹果酸盐: 延胡索酸盐 = 5.14:1 (即 83.7%:16.3%)
- 在 310 K 和 pH 7.5 时  $\Delta G^\ominus = -30.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- 在 310 和 pH 7.4 时  $K_{\text{eq}} = 134$
- APS 的平衡浓度 =  $1.89 \times 10^{-3} \mu\text{mol cm}^{-3}$  (即  $1.89 \times \mu\text{mol dm}^{-3}$ )
- 在 310 K 和 pH 8 时 (a)  $\Delta G^\ominus = +19.2 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(b)  $\Delta G^\ominus = -26.8 \text{ kJ mol}^{-1}$

## 第十章 化学反应的动力学 (309 页)

- (a)  $0.02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (b)  $0.0223 \text{ s}^{-1}$  (c)  $0.025 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- A 的浓度  $0.1755 \text{ mol dm}^{-3}$ ; B 的浓度  $0.0755 \text{ mol dm}^{-3}$
- B 的平衡浓度 =  $9.95 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
- (a) 活化能 =  $135.5 \text{ kJ mol}^{-1}$   
(b) 活化热函(焓) =  $133.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

5. 初始速率 =  $1.06 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
6. 能够。测得的速度常数是个假一级速度常数，因为这反应是按两个机制同时进行。即：
  - (a) 未催化的反应(速度常数 =  $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ )
  - (b) 受  $\text{H}^+$  催化的反应 ( $\text{H}^+$  离子的催化常数 =  $0.65 \text{s}^{-1}$ )
$$k_{\text{观察的}} = k_{\text{催}}[\text{H}^+] + k_{\text{未催}}$$
 式中  $k_{\text{催}}$  是催化常数 ( $0.65 \text{s}^{-1}$ )， $k_{\text{未催}}$  是未催化反应的速度常数 ( $2 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ )。

## 第十一章 酶促反应的动力学 (356 页)

1.  $K_m = 2.35 \text{ mmol dm}^{-3}$
2. 影响 (iii) EA 分解产生 P 的速度(可能离子强度只影响  $k_2$  值)
3.  $V_{\text{max}} = 1.5 \mu\text{mol 葡萄糖 min}^{-1}$  ( $V_{\text{max}}$  值不受竞争性抑制剂的影响)
4.  $K_m = 20 \text{ mmol dm}^{-3}$ 。尿素是非竞争性抑制剂(双倒数曲线的斜率和纵轴  $1/V_0$  上的截矩都改变了)。
5.  $\text{Ca}^{2+}$  离子起竞争性抑制剂的作用;  $\text{Ca}^{2+}$  的  $K_i = 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$
6. 是非连续性(乒乓)机制。因为在以  $1/V_0$  为纵轴  $1/[\text{天冬氨酸盐浓度}]$  为横轴的坐标系中, 不同浓度乙醛酸盐数值绘出的直线互相平行。
7.  $E = 34.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 比无催化反应的活化能 ( $121 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) 要小得多。

## 第十二章 氧化与还原 (404 页)

1. (i)  $\text{B|BH}_2$ , (ii)  $\text{BH}_2$  被 A 氧化 (iii) e. m. f. =  $+0.06 \text{ V}$
2. 在 303 K 和 pH 7 时  $E_b$  值: (1)  $-0.298 \text{ V}$  (2)  $+0.132 \text{ V}$   
(3)  $+0.562 \text{ V}$
3. (i)  $E_b = -0.322 \text{ V}$  (ii)  $E_b = -0.354 \text{ V}$
4. 在 303 K 和 pH 7 时  $\Delta G^{\ominus'} = -69.45 \text{ kJ mol}^{-1}$
5. (i) pH 7 时  $\Delta G^{\ominus'} = -64.65 \text{ kJ mol}^{-1}$

(ii) pH 7 时  $K'_{eq} = 2.14 \times 10^{11}$

6. (i) 95.2% (ii) 2,6-二氯苯酚醌

(iii) 硫堇

7. 310 K 时  $E_b = -0.185 \text{ V}$

8. pH = 4.1

9. 在 298 K 和 pH 7 时, 草酰乙酸盐 | 苹果酸盐电偶的  $E'_0 = +0.012 \text{ V}$

10. 在 303 和 pH 7 时, 巴豆酰 CoA | 丁酰 CoA 电偶的  $E'_0 = -0.014 \text{ V}$

## 参考文献和阅读材料

### 课本

#### 初级

- [ 1 ] Conn, E. E. and Stumpf, P. K. (1972). *Outlines of Biochemistry*, 3rd edn. Wiley, New York and London.
- [ 2 ] Crockford, H. D. and Knight, S. B. (1964). *Fundamentals of Physical Chemistry*, 2nd edn. Wiley. New York and London.
- [ 3 ] Crowe, A. and Crowe, A. (1969). *Mathematics for Biologists* Academic Press, London and New York.
- [ 4 ] Giese, A. C. (1968). *Cell Physiology* 3rd edn. Saunders, Philadelphia and London.
- [ 5 ] Open University (1970). *The Handling of Experimental Data*. Science Foundation Course Unit E., Open University Press, Bletchley, U.K.
- [ 6 ] Speakman, J. C. (1966). *Molecules*. McGraw-Hill Book Co., New York and London.
- [ 7 ] Suttie, J. W. (1972). *Introduction to Biochemistry*. Holt Rinehart and Winston Inc., New York and London.

#### 较高级

- [ 8 ] Barrow, G. M. (1966). *Physical Chemistry*, 2nd edn. McGraw-Hill Book Co., New York and London.
- [ 9 ] Bull, H. B. (1971). *An Introduction to Physical Biochemistry*. 2nd edn. F. A. Davis Co., Philadelphia.
- [ 10 ] Dawes, E. A. (1972). *Quantitative Problems in Biochemistry*, 5th edn. Churchill-Livingstone, Edinburgh and London.
- [ 11 ] Lehninger, A. L. (1970). *Biochemistry*. Worth Publishers Inc., New York.
- [ 12 ] Mahler, H. R. and Cordes, E. H. (1971). *Biological Chemistry*, 2nd edn. Harper & Row, New York and London.
- [ 13 ] Segel, I. H. (1968). *Biochemical Calculations*, Wiley New York and London.

- [14] Williams, V. R. and Williams, H. B. (1967). *Basic Physical Chemistry for the Life Sciences*. W. H. Freeman, San Francisco and London.

### 辅助读物

- [15] Anderson, T. F. (1951). *Transactions of the New York Academy of Sciences*, B, 13, 130.
- [16] Baker, J. J. W. and Allen G. E. (1970). *Matter, Energy and Life*, 2nd edn. Addison-Wesley, Reading Mass. and London.
- [17] Bernhard, S. (1968). *The Structure and Function of Enzymes*. W. A. Benjamin Inc., New York.
- [18] Brown, H. D. (1969). *Biochemical Microcalorimetry*. Academic Press, New York and London.
- [19] Davis, B. D. (1958). *Arch. Biochem. Biophys.*, 78, 497.
- [20] Gutfreund, H. (1965). *An Introduction to the Study of Enzymes*. Blackwell Sci., Oxford.
- [21] Hewitt, L. F. (1950). *Oxidation-Reduction Potentials in Bacteriology & Biochemistry*, 6th edn. Churchill-Livingstone. Edinburgh and London.
- [22] Jencks, W. P. (1969). *Catalysis in Chemistry and Enzymology*. McGraw-Hill Book Co., New York and London.
- [23] King, E. L. (1963). *How Chemical Reactions Occur*. W. A. Benjamin Inc., New York.
- [24] King, E. L. and Altman, C. (1956). *J. Chys. Chem. Wash.*, 60, 1375.
- [25] Kitzinger, C. and Benzinger, T. H. (1960). *Meth. biochem. Analysis*, 8, 309.
- [26] Klotz, I (1967). *Energy Changes in Biochemical Reactions*. Academic Press Inc., New York and London.
- [27] Krebs, H. A. and Kornberg, H. L. (1957). *Energy Transformations in Living Matter*. Springer-Verlag, Berlin.
- [28] Lehninger, A. (1971). *Bioenergetics*, 2nd edn. W. A. Benjamin, Inc., New York.
- [29] Linford, J. H. (1966). *An Introduction to Energetics with Applications to Biology*. Butterworths, London.
- [30] Mahan, B. H. (1963). *Elementary Chemical Thermodynamics*. W. A. Benjamin Inc., New York.
- [31] Morrison, J. F. (1965). *Aust. J. Sci.*, 27, 317.
- [32] Nash, L. K. (1970). *Elements of Chemical Thermodynamics*, 2nd edn. Addison-Wesley, Reading Mass. and London.
- [33] Purdy, W. C. (1965). *Electroanalytical Methods in Bioche-*

- mistry. McGraw-Hill Book Co., New York and London.
- [34] Sturtevant, J. M. (1959). In *Techniques of Organic Chemistry*, 3rd edn. I, 633, Interscience, New York.
- [35] Umbreit, W. W., Burris, R. H. and Stauffer, J. F. (1971). *Manometric and Biochemical Techniques*, 5th edn., Burgess. Minneapolis, Minn.
- [36] Wall, F. T. (1965). *Chemical Thermodynamics*, W. H. Freeman & Co., San Francisco and London.

## 参考书

- [37] Clark, W. M. (1960). *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*. Balliere, London; Williams & Wilkins, Baltimore, Md.
- [38] Dawson, R. M. C., Elliott, D. C., Elliott, W. H. and Jones, K. M., Eds. (1969) *Data for Biochemical Research*, 2nd edn. Oxford University Press, London.
- [39] Kaye, G. W. C. and Laby, T. H. (1966). *Tables of Physical and Chemical Constants*, 13th edn. Longmans, London.
- [40] Sober, H. A. Ed. (1970). *CRC Handbook of Biochemistry, Selected Data for Molecular Biology*, 2nd. edn. C.R.C. Press, Cleveland, Ohio; Blackwell Sci., Oxford.
- [41] Weast, R. C. Ed. (1972). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 53rd edn. C.R.C. Press, Cleveland, Ohio; Blackwell Sci., Oxford.



# 对 数 表

## 对 数

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5341	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	3	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	3	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	3	3	4	5	6	6	7

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3 4	5	6 7 8 9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1 2 2 3	4	5 5 6 7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1 2 2 3	4	5 5 6 7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1 2 2 3	4	5 5 6 7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1 1 2 3	4	4 5 6 7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1 1 2 3	4	4 5 6 7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1 1 2 3	4	4 5 6 6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1 1 2 3	4	4 5 6 6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1 1 2 3	3	4 5 6 6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1 1 2 3	3	4 5 5 6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1 1 2 3	3	4 5 5 6
65	8129	8135	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1 1 2 3	3	4 5 5 6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1 1 2 3	3	4 5 5 6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1 1 2 3	3	4 5 5 6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1 1 2 3	3	4 4 5 6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1 1 2 2	3	4 4 5 6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1 1 2 2	3	4 4 5 6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1 1 2 2	3	4 4 5 5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1 1 2 2	3	4 4 5 5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1 1 2 2	3	4 4 5 5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1 1 2 2	3	4 4 5 5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1 1 2 2	3	3 4 5 5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1 1 2 2	3	3 4 5 5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1 1 2 2	3	3 4 4 5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1 1 2 2	3	3 4 4 5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1 1 2 2	3	3 4 4 5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1 1 2 2	3	3 4 4 5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1 1 2 2	3	3 4 4 5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1 1 2 2	3	3 4 4 5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1 1 2 2	3	3 4 4 5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1 1 2 2	3	3 4 4 5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1 1 2 2	3	3 4 4 5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1 1 2 2	3	3 4 4 5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0 1 1 2	2	3 3 4 4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9470	9475	9480	9485	9490	0 1 1 2	2	3 3 4 4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0 1 1 2	2	3 3 4 4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0 1 1 2	2	3 3 4 4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0 1 1 2	2	3 3 4 4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0 1 1 2	2	3 3 4 4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0 1 1 2	2	3 3 4 4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0 1 1 2	2	3 3 4 4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0 1 1 2	2	3 3 4 4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0 1 1 2	2	3 3 4 4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0 1 1 2	2	3 3 4 4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0 1 1 2	2	3 3 4 4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0 1 1 2	2	3 3 3 4

# 反 对 数

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3 4	5	6 7 8 9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0 0 1 1	1	1 2 2 2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0 0 1 1	1	1 2 2 2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0 0 1 1	1	1 2 2 2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0 0 1 1	1	1 2 2 2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0 1 1 1	1	2 2 2 2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0 1 1 1	1	2 2 2 2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0 1 1 1	1	2 2 2 2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0 1 1 1	1	2 2 2 2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0 1 1 1	1	2 2 2 3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0 1 1 1	1	2 2 2 3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0 1 1 1	1	2 2 2 3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0 1 1 1	2	2 2 2 3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0 1 1 1	2	2 2 2 3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0 1 1 1	2	2 2 3 3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0 1 1 1	2	2 2 3 3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0 1 1 1	2	2 2 3 3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0 1 1 1	2	2 2 3 3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0 1 1 1	2	2 2 3 3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0 1 1 1	2	2 2 3 3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0 1 1 1	2	2 3 3 3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0 1 1 1	2	2 3 3 3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0 1 1 2	2	2 3 3 3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0 1 1 2	2	2 3 3 3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0 1 1 2	2	2 3 3 4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0 1 1 2	2	2 3 3 4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0 1 1 2	2	2 3 3 4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0 1 1 2	2	3 3 3 4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0 1 1 2	2	3 3 3 4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0 1 1 2	2	3 3 4 4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0 1 1 2	2	3 3 4 4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0 1 1 2	2	3 3 4 4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0 1 1 2	2	3 3 4 4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0 1 1 2	2	3 3 4 4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0 1 1 2	2	3 3 4 4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1 1 2 2	3	3 4 4 5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1 1 2 2	3	3 4 4 5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1 1 2 2	3	3 4 4 5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1 1 2 2	3	3 4 4 5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1 1 2 2	3	3 4 4 5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1 1 2 2	3	3 4 5 5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1 1 2 2	3	4 4 5 5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1 1 2 2	3	4 4 5 5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1 1 2 2	3	4 4 5 6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1 1 2 3	3	4 4 5 6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1 1 2 3	3	4 4 5 6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1 1 2 3	3	4 5 5 6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1 1 2 3	3	4 5 5 6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1 1 2 3	3	4 5 5 6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1 1 2 3	4	4 5 5 6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1 1 2 3	4	4 5 5 6

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3 4	5	6 7 8 9
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1 1 2 3	4	4 5 6 7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1 2 2 3	4	5 5 6 7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1 2 2 3	4	5 5 6 7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1 2 2 3	4	5 6 6 7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1 2 2 3	4	5 6 6 7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1 2 2 3	4	5 6 7 7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1 2 3 3	4	5 6 7 8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1 2 3 3	4	5 6 7 8
.58	3802	3811	3810	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1 2 3 4	4	5 6 7 8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1 2 3 4	5	5 6 7 8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1 2 3 4	5	6 6 7 8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1 2 3 4	5	6 7 8 9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1 2 3 4	5	6 7 8 9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1 2 3 4	5	6 7 8 9
.64	4365	4375	4385	4395	4400	4410	4420	4430	4440	4457	1 2 3 4	5	6 7 8 9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1 2 3 4	5	6 7 8 9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1 2 3 4	5	6 7 9 10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1 2 3 4	5	7 8 9 10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1 2 3 4	6	7 8 9 10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1 2 3 5	6	7 8 9 10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1 2 4 5	6	7 8 9 11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1 2 4 5	6	7 8 10 11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1 2 4 5	6	7 9 10 11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1 3 4 5	6	8 9 10 11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1 3 4 5	6	8 9 10 12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1 3 4 5	7	8 9 10 12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1 3 4 5	7	8 9 11 12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1 3 4 5	7	8 10 11 12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1 3 4 6	7	8 10 11 13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1 3 4 6	7	9 10 11 13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1 3 4 6	7	9 10 12 13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2 3 5 6	8	9 11 12 14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2 3 5 6	8	9 11 12 14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2 3 5 6	8	9 11 13 14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2 3 5 6	8	10 11 13 15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2 3 5 7	8	10 12 13 15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2 3 5 7	8	10 12 13 15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2 3 5 7	9	10 12 14 16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2 4 5 7	9	11 12 14 16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2 4 5 7	9	11 13 14 16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2 4 6 7	9	11 13 15 17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2 4 6 8	9	11 13 15 17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2 4 6 8	10	12 14 15 17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2 4 6 8	10	12 14 16 18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2 4 6 8	10	12 14 16 18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2 4 6 8	10	12 15 17 19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2 4 6 8	11	13 15 17 19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2 4 7 9	11	13 15 17 20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2 4 7 9	11	13 16 18 20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2 5 7 9	11	14 16 18 20

# 索引

## A

- 阿伏伽德罗
  - 常数 24
  - 定律 33
  - 假设 36
- 氨 112
  - 水溶液 112, 120, 121
  - 碱 112
    - 与  $\text{NH}_4^+$  (混合的缓冲剂) 135—136
    - 与一滴定 136
    - 醋酸 135
    - 盐酸 136
- 氨基, 电离作用 159
- 氨基酸 159
  - 电泳 172—173
  - 电离作用 159—178
  - 离子交换色层 173—179
  - pH-依赖性 171—172
- AMP 做为变构效应物 250, 270
- APS 264
- Arrhenius 87
  - 常数 297
  - 方程式 296—297 343—344
  - 图 301
  - 对数标度 303
- ATP
  - 生物功能 271—272 275—276
  - ATP 的发生 272 402
  - ATP 的水解 225—226, 260
  - ATP 的  $\Delta G_e'$  274
  - ATP 在偶联反应中 275—277
  - ATP 的合成 276
    - 6-磷酸葡萄糖 276

磷酸烯醇丙酮酸盐 276

ATP-硫酸化酶 264

## B

- 巴氏固氮梭状芽孢杆菌 49
- 巴豆酰辅酶 A 400, 406
- 半当量点
  - $E'_e$  值的测定 392—393
  - $pK_a$  值的测定 129
- 半对数
  - 标绘 13
  - 图纸 13
- 半胱氨酸
  - 半胱氨酸的硫氢基 171
  - 电离作用 183
  - 碘乙酰胺和 330
- 半醌 393
- 苯丙氨酸  $pK_a$  值 199
- 苯甲酸 201
- 吡啶
  - 与 HCl 滴定 154
- 变性
  - 蛋白质 191
  - 酶 313, 349
- 变构的
  - 部位 341—342
  - 控制 343
  - 效应物 341
  - 效应 341
- 苜蓿紫精或联苜蓿吡啶 401, 405
- 标度
  - 温度
    - 热力学温度 (开尔文) 15, 21, 22
    - 摄氏温度 22, 366

氧化还原电位 366  
标准状态 69, 215  
标准温度与压力 (s. t. p.) 33  
表

常数 24  
动力学反应 290  
丙二酸 334  
丙酮酸激酶 276  
丙酮酸 63  
丙酸盐(钠)  
pH-水溶液 149  
丙酸  $pK_a$  97  
丙酰胺 357  
水解 357  
冰点 74  
降低 74, 89  
以冰点测定分子量 75  
波义尔定律 29  
不可逆

化学的 243  
热力学 210  
氧化还原 396  
Bunsen 吸收系数 41

## C

参考电池 370  
参考电极  
甘汞 368  
氢 368  
草酸钙 101—104  
测定酶的活力 312—214  
常数 24  
常数的表 24  
范德瓦尔斯 (van der waals) 50,  
51  
超液体状态 48  
醋酸 112, 115, 236  
醋酸盐(钠)  
测压计测定 55—57  
水溶液的 pH 149  
醋酸盐的混合缓冲剂 129, 131,

滴定  
和氨 135  
和 NaOH 127—129  
离解的  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  236  
 $pK_a$  表现 129

催化  
非均匀 307  
均匀 306  
非酶 303—307  
酸-碱 306—7  
催化剂定义 303—4

## D

大肠杆菌 190  
单位 16, 17, 23  
c. g. s. 制 15  
处理 26  
从属 16  
功 204, 372  
倒数 18  
电 365  
基本 15  
气体常数 (R) 18  
酶活力 314  
能 20, 203  
浓度 19  
热 21  
选择 16—21  
质量 19  
胆碱酯酶 327  
一的抑制作用 330  
蛋白质  
变性作用 191, 313  
电泳 186  
电离作用 180—196  
等电点和等离子点 183—185  
分子内的键 180  
分子构象 182—183, 190—191  
分子量, 用渗透后测定法测定 83  
—85  
缓冲作用 192

- 吉布斯-道南 189—190  
 离子交换层析 187—188  
 酶 311—359  
 溶解度 185  
 焓的形成 266  
 蛋氨酸  $pK_a$  值 199  
 当量点 125, 126, 128, 392  
 导电 95  
 道尔顿分压定律 36  
 等电聚焦 186—187  
 等电点  $pI$   
   氨基酸 184  
   蛋白质 184—187  
 等离子点  
   氨基酸 167  
   计算 167  
   蛋白质 183  
 等渗溶液 86  
 等张溶液 86  
 等氢交换 193  
 滴定曲线  
   电位 392  
   氨基酸对酸和碱  
     甘氨酸 160  
     赖氨酸 167  
     谷氨酸 165  
   酸对碱  
     氨对 HCl 136  
     醋酸对 NaOH 128  
     HCl 对 NaOH 126  
     磷酸对 NaOH 141  
 低数(数学)  
   对数的 5  
   指数项的 5  
 底物 311  
   前导 346  
   可变 339  
 碘乙酰胺 330  
 电动势(e. m. f) 361, 365, 370  
   标准 376  
   电位测定 370—371  
   最大 371  
   与  $K_{eq}$  的关系 376  
 电化学电池 362—365  
   简图 362  
 电极电位 362  
   测定 365—366  
   单位 366  
 电泳  
   氨基酸 172—173  
   蛋白质 186, 342  
 电价电解质 89  
 电离学说 86  
 电离度 94, 117  
   弱电解质一的计算 94  
 电离常数 93  
 电离度 89, 94  
 电解质效应 100—101  
 电位测定法 370—371  
   零点 370 372  
 电位滴定法 390—393  
   曲线 392  
 电子传递体 401—403  
 丁酰辅酶 A 273 400 401 406  
 定律  
   Clausius 214  
   Ostwald 96  
   阿伏伽德罗 33  
   道尔顿 36  
   盖-吕萨克 30  
   格雷厄姆 39  
   亨利 41—42  
   连续生长 10  
   理想气体 34  
   喇乌耳 61  
   波义尔 29  
   希斯 206  
 热力学  
   第一 202  
   第二 185  
   第三 209  
 衰变 10

质量作用 93, 239

## 动力学

催化反应 303—307, 311—359

多步反应 292

二级 279, 283, 290

化学反应 278—310

酶促反应 311—359

三级 279

一级 279, 283, 289, 290

假一级 289, 291

零级 283, 290

动力学说方程 281—283

一级 281, 290

演导 281

二级 283, 290

零级 282, 290

对氨基苯磺胺(又名磺胺) 334

对数 4—9

用法 6—9

对数尺度 13

多酸价碱 141

多碱价酸 141

多肽 180

多元弱酸 140, 142

DEAE-纤维素 174, 187—188

Debye-Hückel 91

DNA 10, 185

Dowex1 174, 178

Dowex-50 174, 176, 178

## E

二级反应 279, 290

二氯酚靛酚 384, 401, 405

二氧化碳 44

一的等温线 47

1, 3-二磷酸甘油酸盐 274

高能化合物 274

水解的  $\Delta G^\circ$  274

1, 6-二磷酸果糖 220, 229

$E_0$  值, 表 401

## F

法拉第常数(F) 24, 372

反应

程度 231, 235, 248, 278

动力学 278—359

多步 292

放能的 211, 272, 277

放热的 206

分子形状 294

化学可逆 238

化学“不可逆” 243

级 279—394

酶促 311—359

偶联 255—261, 271—272, 257

—7

吸热的 206

吸能的 211

氧化还原 361—404

现实性 231, 234, 278

在水溶液中

热力学 231

在缓冲溶液中

热力学 251

反应速度

初始速度 311—314

测定 278, 311—314

单位 278

反应物浓度和 278—296

酶促反应 315—318

温度和 296—303

酶促反应 348—352

反应的分子形状 294

反应的级数 280

测定 281

二级 279, 280, 283

分数 293

机制的指标 293

零级 280, 283, 290

三级 279, 283

一级 279, 281, 284



假 289  
反应的偶联 257—261, 271—272  
反应的乒乓机制 347  
反应的假级数 289, 291  
反应的半衰期 288—289  
反应的可实现性 209, 210  
反应动力学  
  研究的目的等(参动力学) 274  
反应中吉布斯自由能的变化  
  非一标准( $\Delta G$ ) 226—231  
  测定  
    从  $\Delta H$  和  $\Delta S$  211  
    从  $\Delta E_b$  372  
  定义 215  
  解释 231  
  与一的关系  
     $\Delta E$  227, 372  
     $\Delta E^\ominus$  230  
     $\Delta G^\ominus$  和  $\Delta G^\ominus'$  228  
     $\Delta H$  和  $\Delta S$  211  
     $K_{eq}$  和  $K_{eq}'$  230  
  温度和— 230  
  标准( $\Delta G^\ominus$ )  
    测定 250, 267—268  
    定义 215, 717—224  
    求和 226 256  
    符号 215  
    温度和— 224—226  
    修正 222—3 254  
    值 274  
  与一的关系  
     $\Delta E^\ominus$  221, 376  
     $\Delta G$  228  
     $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  216, 225  
  平衡常数( $K_{eq}$ ) 219—220, 230  
反硝化小球菌 62  
反馈抑制作用 344  
泛醌(辅酶 Q) 403  
范德瓦尔斯方程式 50  
  演导 50—52  
范托夫方程式 225, 248, 251

演导 249  
绘图 248  
范托夫因素 89, 97  
范托夫渗透方程式 80  
范托夫溶液理论 79  
  活力 265  
 $V_{max}$  315  
  测定 318—321  
  定义 317  
  温度和 350  
  意义 324—325  
伏特 365  
方程式  
  Briggs 和 Haldane 322  
  德拜-克格尔 91  
  范托夫(渗透) 79  
  范托夫(温度和  $K_{eq}$ ) 225, 248—251  
  翰德逊-哈苏巴初 129—131, 134, 139,  
  吉布斯 211, 224  
  Arrhenius 296—298, 349—350  
  Clapeyrou-Clausius 66  
  Lineweaver-Burk 321  
  Michaelis 317  
  Michaelis-Manten 321  
  Nernst 381  
  woolf 321  
方程式—关于  
  测压计常数 55  
  离子强度 91  
  平均电解质活度系数 91  
  水溶液中 pH 116, 121  
非均匀催化作用 307  
非竞争性的抑制作用 335—337  
非电解质在水溶液中 69  
  从喇乌耳定律预示 69  
非理想性行为  
  气体 44—52  
  水溶液 245  
  电解质在 87—97

非电解质在 69—71  
肺泡空气 36  
分压 35  
定律 36  
分数  
普通 1  
小数 2  
吩噻、甲基硫酸 401, 405  
沸点 65

## G

甘汞电极饱和 368—369  
甘油 72, 105, 187  
甘氨酸  
电泳 173  
电离作用 161  
等离子点 160—1  
 $pK_a$  值 160  
滴定曲线 160  
离子交换色层析 177—178  
两性离子 161  
格雷厄姆定律 39  
高能“键” 273—275  
高能化合物 272—276  
水解的  $\Delta G^\ominus$  274  
共轭偶  
氧化剂与还原剂 360  
酸与碱 112

## 功

单位 203 372  
焓和 205  
可任意的 204  
能 203  
热力学可逆性和 211  
压力—体积 204  
自发过程 210, 211  
自由能和 211, 232  
最大 211 372  
 $\Delta G^\ominus$  值 219  
汞电极  
电位滴定 393

共价电解质 88  
古柯碱 201  
谷氨酸  
电离作用的  $\Delta G^\ominus$  233—234  
电离作用 163—164  
等离子点 165  
 $pK_a$  值 165  
滴定曲线 165  
两性离子 165, 179  
离子交换色层析 177  
 $\gamma$  羟基、电离作用 171, 179, 182  
溶液中  $\Delta G_f^\ominus$  232—233  
酰胺化作用 260  
转氨作用 242

## 谷酰胺

生物合成 260  
水解 246  
谷酰胺合成酶 260  
固定电荷 174  
胱氨酸  
 $pK_a$  值 199  
溶解度 172  
“观察”速度常数 289  
过氧化物酶 325—327  
过渡状态络合物 298  
过渡状态理论 298—300

## H

海藻糖酶 357  
韩德逊-哈苏巴初方程式 129—134,  
138  
应用 131—134  
限制 131  
焓 205  
变化 215  
测定 225, 250, 267, 268  
符号 215  
反应的一的轮廓 300, 351  
—的形成 215, 267  
活化焓 300, 350—353  
褐球固氮菌 61

亨利定律 41  
和喇乌耳定律 68  
红血球  
  血红蛋白含量 190  
  吉布斯-道南效应 190  
化学位 82, 212—213  
还原剂 361  
还原电位 363  
缓冲剂 125, 130, 131, 135, 136  
  不同缓冲剂的质子中和的热 252  
缓冲值 137  
缓冲能力 125, 131  
缓冲容量 137  
黄素蛋白  
  电子传递体 402—404  
   $E_0$  值 401  
绘图  
  Arrhenius 301, 353  
  次数(直线) 335, 337  
  范托夫 248  
  Hofstee (Eadie) 321  
  Lineweaver-Burk 320  
  Woolf 321  
活化络合物 300  
活化能 300  
  测定 300—303, 353  
  解释  
    状态理论 298  
    碰撞理论 297  
  酶促反应 348—353  
活度 69—71, 227, 244—248  
  电解质 87—97  
  单位 69  
  溶剂 71—72  
  溶质 245, 72—73  
活度系数  
  测定 73, 245, 246  
  离子 90  
  离子强度和 90—93  
  平均离子(电解质) 90  
Hofstee (Eadie) 图 321

## J

吉布斯自由能 210—214  
  反应的轮廓 240  
吉布斯自由能的  
  活化 300  
  离解 233  
  溶液 233  
  形成 217, 218, 232—234  
吉布斯-道南效应 189—190  
  渗透压测定法中的移动 84  
肌红蛋白 182  
肌酸激酶、机制 346  
肌酸磷酸盐  
  高能化合物  
  水解的  $\Delta G^\ominus$   
己糖激酶 276, 346  
甲基红 pK<sub>a</sub> 153  
甲基紫精 401  
甲基橙 pK<sub>a</sub> 153  
甲醛  
  对甘氨酸滴定曲线的影响 160,  
    170—171  
  对  $\beta$ -乳球蛋白滴定曲线的影响  
    182  
甲酸 153  
碱 112, 113  
  多元碱 142  
  强 89, 120  
  弱 119, 121  
键  
  电价 88, 173—179, 181, 191  
  共价 88, 273  
  “高能” 273  
  离子 88, 190  
  能 273  
  氢 191  
焦耳 16, 20  
焦磷酸酶 264, 359  
结核杆菌 270  
精氨酸酶 354

## 精氨酸

电离作用 168—169

—的胍基 171, 183, 185

—的水解 263

离子交换色层析 178—179

竞争性抑制作用 332—335

## K

开尔文 21

抗体-抗原相互作用

微量热学 268

抗坏血酸氧化还原偶 405

可逆性

化学 239

热力学 210

克分子 19

克分子分数

定义 67

流质 67

溶剂 67

有效克分子分数 71

克劳修斯定律 214

$k$  速度常数 281

温度和 296—303

$K$  测压计常数

计算 56

试验测定 63

$K_a$  气离解常数 114, 119

表观值, 与热力学值比较 129, 140

测定(同时参看  $pK_a$ ) 129—130

$K_b$  碱离解常数(同时参看  $pK_a$ )

118—129

$K_c$  以浓度为基底的平衡常数 215,

239, 246

测定 239

$K_{eq}$  热力学的‘以活度为基底’的平衡

常数 215, 239, 246

测定 239, 219, 241, 269, 376

pH 和— 198—199

$K_f$  克分子冰点降低常数 74

$K_i$  抑制剂常数 331, 333, 334, 336

$K_m$  Michaelis 常数 317

表观 327—347

测定 318—321

定义 317

意义 321—325

$K$  酶-底物复合物离解常数 322,

348

$K_{sp}$  溶度积 98

$K_w$  水的离子积常数 109

温度和— 109

## L

喇乌耳定律

当不能应用时 76

亨利定律和 68—69

偏差 70, 71

赖氨酸

电泳 173

电离作用 165—167

等离子点 166

滴定曲线 167

$\epsilon$ -氨基电离作用 171, 183

离子交换色层析 177

两性离子 166

$pK_a$  值 165

冷敏感 349

离子 88, 90

—的水化作用 173

活度系数 90—92

交换 173—178

吉布斯-道南效应 189—190

价(化合) 88

电场中的移动 88, 173, 186, 361

流动 174—175

来源 88

相互作用 88, 185

阴离子 88

阳离子 88

离子强度 91

氨基酸的溶解度 172

蛋白质的溶解度 184—185

- 和变构效应 341
- 计算 92
- 离子交换剂 175, 176, 188
- 离子交换
  - 材料 175
  - 色层析
    - 蛋白质 187—188
    - 氨基酸 175—179
  - DEAE-纤维素 174, 187, 188
  - Dowex I 174, 178
  - Dowex 50 174, 176, 178
  - 羧甲基纤维素 174, 188
- 离子交换物质质的洗脱 175—179
- 离解度 89
- 弱酸 114
- 离解常数
  - 电解质 93—95
  - 碱 118—121
  - 酶抑制剂 331, 333, 336, 337
  - 酶底物 325—327, 348
  - 酸 ( $K_a$ ) 113, 119
    - 表观, 参真实 129, 140
- 离解的杂化作用 179—180, 181
- 理想气体 28
  - 温度 30
  - 温度和压力 32
  - 压力 29
- 等温 46
- 定律 33
- 方程式 34
- 溶解度 41
- 量, 物理 24—27
  - 处理 26—27
  - 报告 24
- 量热学 205, 216, 267
  - 微量量热学 268
  - 在缓冲液中反应的 274
- 两性物质 111
- 两性离子 159
  - 谷氨酸 164
  - 甘氨酸 161
  - 精氨酸的 168
  - 赖氨酸 166
  - 酪氨酸 169
  - 天冬氨酸 168
  - 组氨酸 169
- 两性电解质 111, 187
- 两性电解质载体 186
- 两性质子化合物 112
  - 一的水溶液的 pH 152, 166
- 两性低物的酶促反应 345—348
  - 非连续性的机理 346—348
  - 连续性的机理 345—346
    - 有次序的 345
    - 随机性 346
- 磷酸
  - 离解作用 140—146
  - $pK_a$  值 142
  - 与碱滴定曲线 141
  - 磷酸丙糖 220, 229
  - 磷酸丙糖异构酶 236
  - 磷酸甘油酸移位酶 263
  - 磷酸己糖异构酶 262
  - 磷酸葡萄糖变位酶 262
  - 磷酸酯
    - $\Delta G^\ominus$ -水解(表) 273
    - $\Delta H^\ominus$ -键断裂 273
    - 缓冲剂 197
  - 6-磷酸葡萄糖, 生物合成 274
- 临界点 48
  - 干燥 48—50
- 临界温度 48
- 零
  - 焓 209
  - 级反应 280, 283
  - 温度
    - 摄氏 21, 366
    - 开氏 31, 209
  - 氧化还原电位 367
  - “零点”电位法 227, 370—371
  - 硫酸钡 97—99, 107
  - 氯化银 100

绿脓菌青素 406  
酪氨酸  
  电离作用 169—170  
  羟基 169—170, 171, 183  
  溶解度 172

## M

### 膜

  半渗透 76  
  选择性 76  
  细胞 188—191 197  
摩尔(或克分子) 19  
摩尔气体常数 26  
麻醉剂 201  
麦芽糖  
  燃烧的  $\Delta H^\ominus$  235  
酶的活力 312  
酶的比活性 314  
  单位 315  
酶的最适 pH 354—355  
酶促反应  
  变构效应 341—343  
  测定 312—314  
  初始速度 311—312  
  动力学 311—356  
  底物浓度, 对反应的影响 315—318  
  活化能  
    测定 350—352  
  极易可逆 343—344  
  两种底物 345—348  
  温度和— 348—353  
  —的热力学 241  
酶反应的初始速度 311—312  
  对—的影响  
    底物浓度 315—325  
    酶浓度 315—325  
    pH 354—355  
    温度 348, 353  
    抑制剂 330—341  
酶反应的抑制剂

变构的 341—343  
不可逆的 330  
不竞争性的 337—339  
非竞争性的 335—337  
竞争性的 332—335  
反馈的 343  
可逆的 331  
生成物 339, 347  
同配(位)的 342  
酶-生成物复合物 343—344  
酶-底物复合物 321—330  
  离解常数 ( $K_s$ ) 324—330  
Michaelis 方程式 317  
  解释  
    Briggs 和 Haldane 322  
    Michaelis 和 Menten 324  
Michaelis 常数 ( $K_m$ ) 317  
  测定 318—320  
  定义 317  
  意义 321—325

## N

Nernst 方程式 381, 383  
氮 44, 45  
  沸点 44  
 $\alpha$ -萘酚,  $pK_a$  153  
内能 204—205  
能  
  定义 203  
  单位 20, 203  
  (同时参见焓、熵、自由能、热功)  
  反应的能量轮廓 299  
  活化能 296, 350—353  
  测定 300—303, 352  
  内在 204  
  守恒 203  
尿素 85—86, 265, 342  
柠檬酸 235  
凝血酶 269  
牛顿 16, 20  
  浓度, 单位 19—20

NAD<sup>+</sup> 和 NADH 223 382

被黄素蛋白氧化 403

电子载体 402

$E_0$  值 402

辅酶

丙酮酸还原作用 236

苹果酸盐脱氢酶 226, 406

乙醇脱氢酶 198

脱氢酶, 作用机制 345

NADH 脱氢酶 270

AMP 活化作用 270

NADP<sup>+</sup> 和 NADPH

电子载体 401

苹果酸酶和 237

## P

帕斯卡 16, 20

碰撞理论 297—298

碰撞频率 297

平衡 383

动态 239

化学 238—241

混合物 238—239

热力学可逆性和 209

一的热力学 234, 239—241

渗透 77, 81, 212—213

自由能 241

平衡常数

表观, 参真实 215, 239, 248, 253—255

标准 e.m.f. 和—的关系 376

标准的自由能变化和—的关系 219, 241—242

测定 219, 239, 241, 270, 376

动力学评价 239

pH 和 198—199, 253—255

热力学评价(参看  $k_a$ ,  $k_{eq}$ ) 239—241

温度和— 225, 248, 251, 248—251

平均离子活动系数 90, 91, 99, 103

在水溶液中几种盐的 99

苹果酸酶 237

苹果酸盐脱氢酶 262

葡萄糖

水溶液中  $\Delta G_f^\circ$  218

脯氨酸 171

pH

测定

氢电极 385

氢醌电极 389—390

指示剂 146

缓冲溶液 135

酶的最适 355

细胞内 158

血 192

影响 158—201

意义 109—111

指示剂 146, 393

pH 影响于

氨基酸 159—180

代谢物 197

代谢反应 197—198

蛋白质 180—196

电极电势 198

平衡常数 198, 253—255

药物 197

氧化还原电位 383—390

自由能变化 198, 222, 254

$pK_a$

氨基酸的基团(表) 171

测定 130—131

表观 129—130

定义 115

电离作用的热和 355

离子强度和 129

$pK_b$  与—的关系 119

热力学的 129, 140

温度和 355

杂化值 180

$pK_b$

定义 119

$pK_a$  与—的关系 119

pK<sub>a</sub> 119

pOH 111

## Q

### 气体

常数 24, 26, 34

测压法 52—61

定律 29—43

分压 35—37

反应 297—298

分子运动理论 28

扩散 39—41

理想 29—43

密度 37

碰撞理论 297—298

溶解度 41—43

温度和 30—32, 43

吸收系数 41

泻流(隙缝) 40

液化作用 46

压力 29, 32—33

蒸气密度 38

气体密度 37

前恒态 328—330

羟基乙酸盐氧化酶 405

$\beta$ -羟基-天冬氨酸盐醛缩酶 356

羟脯氨酸 171

氰铁酸盐(铁氰化物) 384, 401

氰亚铁酸铜 77

氢键 191

氢“半电池” 366

标准 366—367

$\Delta G^\ominus$  378

非标准 385, 401

氢标度, 氧化还原电势的 366

氢化吡啶离子 154

氢醌电极 390, 405

醛缩酶 220

Q<sub>0</sub>, 59

## R

### 热

单位 203

反应的一 205

扩散的一 74—75

能 203, 205

由缓冲剂所引起的质子中和作用的一 252

热化学 202

热力学

定义 202

定律

第一 203

第二 209, 210

第三 209

符号表 215

化学平衡 238, 241

恒态 266, 277

经典 202

生化反应 265—277

统计 209

系统 202, 203, 266

任意的功 204

溶液 64, 105

依数性 82

溶剂

标准状态 215

定义 71

活度 71, 72

理想 71

蒸气压 65

相对降低 67

溶质

标准状态 215

定义 71, 245

活度 72—73

其分子量的测定, 从

溶剂冰点的降低 74



渗透压测定 79  
溶剂蒸气压的降低 74  
溶度积, 表观和热力学 97—101  
溶液的依数性 66  
  电解质的 87—97  
  非电解质的 67—79  
  在分子量测定上的应用 73—76  
溶剂冰点的降低 74, 89, 95—96  
乳酸脱氢酶 236  
乳酸盐, 氧化作用 278, 401  
 $\beta$ -乳球蛋白 181, 200  
  离解作用曲线 182  
  pI 值 200  
弱氧化醋杆菌 207

## S

三甲胺 122  
熵 205  
  变化 216  
    变构互作用 270—271  
    测定 216, 225, 246, 269  
    符号、定义 216  
  标准克分子— 216  
  单位 209  
  活化— 300  
  零 209  
  宇宙的一 214  
“熵的毁灭” 214  
摄氏度数 366  
渗透作用 76  
  理论 80, 213  
  活细胞 85  
渗透位 78  
渗透控制 86  
渗透压 77  
  依数性 78—80  
渗透压测定法 79, 83  
  蛋白质的分子量 83, 84  
渗张性 85—86  
生成物抑制剂 339, 346  
数列 9

等差 9  
等比 9  
对数 9

## 水

沸点 64, 65  
活度 231—232  
两性性质 112  
离解作用 108, 109  
冷冻 66, 75, 76  
  降低常数  
  离子积 109  
  性质 64  
  质子迁移作用 108  
蒸气压 65  
  降低 66  
水溶液中电解质 87—97  
  导电 94  
  电离度 95—97  
  电离作用的自由能 233  
  电离常数 ( $K_i$ ) 94  
    和稀释定律 96  
  异常依数性性质 87  
  范托夫因素 89, 93, 95, 96  
  活度 90—93  
  离解作用(电离作用)  
    Arrhenius 学说 87—88  
  平均离子活度系数 90, 105  
  强度 90, 93  
  溶解度 98—105  
水合氢离子 108, 112, 114  
水的离子积常数 ( $K_w$ ) 109  
水苏糖 105  
速度常数 281  
  测定 281—289, 290, 295  
  假 289  
  温度和 296—297  
速度方程式 279  
  二级 279, 290  
  假(部份) 280, 289  
  零级 280, 326  
酶促反应

演导 323  
实验 316  
三级 279, 290  
一级 279, 290  
总(普通) 279, 293  
速度限制步骤 294, 328  
丝氨酸

pK<sub>a</sub>值 199  
有机磷化合物和 330  
酸 112, 113  
多元 135  
强 89, 114  
弱 97, 115

### 酸和碱

离解学说 111, 113, 118  
为——催化 306  
——的盐 148—155  
——的强度 113, 118  
酸-碱的催化作用 306  
酸-碱指示剂 146  
羧甲基-纤维素 (CM-纤维素)  
174, 188

### 所用的符号

氧化还原研究 375  
热力学 215

### SI

词冠 17  
单位 15—26  
单位的选择 16—21  
换算表 21—24  
符号 17, 21—23  
参考资料 27  
用法 17, 18

## T

碳酸 192  
碳酸钡 97, 107  
碳酸氢盐(钠)  
—水溶液的 pH 152  
碳酸酐酶 192  
特征技术 330

体积克分子浓度 19—20

### 天冬氨酸

β-羟基 171  
—的电离作用 183  
 $\Delta G_r^\ominus$  237

离子交换色层 177, 178

天冬氨酸盐 β-脱羧酶 339—340

氧化还原调节者 397

统计热力学 209

同向效应 342

同离子效应 101

“tris” 盐酸盐 150

## W

微积分 14

微分溶解热 43

微量热学 268

热放大 268

位阻因子(P) 298, 299, 230

### 温度

标度 24, 31, 365

酶的最适 348, 349

绝对零度 31, 209

### 影响于

反应速度 396—300, 348—353

缓冲混合物的 pH 140

气体溶解度 43

酶的 pH-活性曲线 354

平衡常数 225, 248—251

速度常数 300, 349—350

自由能变化 224—226 232

$V_{max}$  350

温度气压计 54, 57

稳步状态, 恒态 266, 328—330

热力学 266

### 鸟氨酸, 电离作用

S-氨基 171

pK<sub>a</sub>值 199

物态方程式 32

## X

- 吸收系数 41
- 习题的解答 407—414
- 线粒体 402, 404
- 硝化菌 235
- 细胞色素
  - 电子传递 402
  - $E_0$  值 402
  - 细胞色素 C. P. 1
    - 被  $O_2$  的氧化作用 403
    - 做为氧化剂 405
- 系统
  - 密闭系统 203, 209, 211
  - 孤立系统 202, 209
  - 开放 266, 277
- 泻流(或隙透) 40
- 醇酶羧化酶 63
- 酵母己糖激酶 346
- 酰胺化作用 260
- 学说
  - Arrhenius, 离解作用 87
  - 电离 87
  - 范托夫渗透 79
  - Brønsted 和 Lowry 的酸和碱 112
- 血
  - 缓冲剂 192—196
  - pH 192
  - 血浆 42
  - 血清 105
- 血红蛋白
  - 等电点 193
  - 缓冲剂 192—196
  - 红血球中 192
  - 氧载体 193—194
- 血纤维蛋白质, 和凝血酶的反应 269

## Y

- 吡啶 197
- 压力
  - 标准 33, 215

- 单位 16, 20
- 动力学 51
- 分压 35—37
- 气体的液化 44—49
- 气体 28
- 渗透压 78—80
- 影响于
  - 气体 29—30, 32—33, 44—52
  - 气体的溶解度 41—43
- 蒸气 41, 65
- 压力计(测压计)
  - Haldane-Barcroft 52
  - 瓦氏
    - 常数
      - 计算 55
      - 试验测定 63
    - 描述 53—55
    - 使用 52—61
- 颜色变化间隔
  - pH 指示剂的 147
  - 氧化还原指示剂的 393—395
- 盐 89
  - 蛙精蛋白, 氨基酸组份 200
  - 水溶液的 pH 148—155
  - 水中的溶解度 98
- 盐效应 100
- 盐酸与 NaOH 滴定 124, 153
- 延胡索酸盐 236, 237, 264
- 阳离子 88
  - 重金属 342
- 阳离子交换剂 174
- 阳极 88
- 氧 45
  - 沸点 45
- 氧化还原电偶 360
  - 单原子价 383
  - 怠惰 396—399
  - 电动活性 396
  - $E_0$  计算 381—383
  - 二原子价 383
  - 可逆, 不可逆 396

氧化还原电位  
 标准(中心)值,  $E_{\ominus}$  397—398, 382  
 测定 392  
 所选择的化合物的值的表 401  
 使用 399—402  
 定义 366  
 $E_b$  值  
 Nernst 方程式的计算 381,  
 387  
 与关系  
 $\Delta G/2$  377—380  
 $E_{\ominus}$  381  
 电偶还原作用百分率 382,  
 384  
 氢标准 366  
 pH 和 383—390  
 与其有关符号(表) 375  
 氧化还原指示剂 393—396  
 $E'_{\ominus}$  值(表) 401  
 pH 指示剂加 395  
 “调节者”用为 397  
 氧血红蛋白 192  
 氧化磷酸化作用 402—403  
 氧化醋酸杆菌 207  
 一级反应 279, 280, 290  
 胰蛋白酶 271  
 变性作用 270  
 抑制作用 330  
 胰岛素 184, 185  
 移动离子 174—175, 189  
 乙醇  
 水溶液中  $\Delta G_{T\ominus}$  218  
 羧基电离作用的抑制 183  
 氧化成醛和成乙酸的  $\Delta H$  207  
 乙醇脱氢酶 198  
 乙醛酸盐, 转氨作用 358  
 乙酰 CoA  
 水解的  $\Delta G^{\ominus}$  236  
 水解的  $\Delta G^{\ominus'}$  274  
 乙酰磷酸盐 273  
 水解的  $\Delta G^{\ominus'}$  273

异向效应 342  
 阴离子 88  
 阴离子交换剂 174  
 阴极 88  
 有理活性系数 72  
 鱼精蛋白 184, 185  
 原生质 86

## Z

藻 38, 40  
 樟脑 76  
 蒸气压  
 定义 40, 67  
 蒸气压的降低 67  
 蒸气压分压 65  
 蒸气密度 38  
 真实气体 40—49  
 指数 3  
 指数项 5  
 指数函数曲线 12—13  
 指示剂  
 pH 141—142  
 应用 141—142, 154  
 氧化还原 393—395  
 直线的方程 11  
 质子 108  
 给体 112  
 受体 112  
 水化作用 108  
 质量  
 单位 15, 19  
 质量作用、定律 93, 239  
 中和作用 124  
 弱酸被强碱 127  
 弱酸被弱碱 135  
 弱碱被强酸 134  
 强酸被强碱 124  
 中性红 384  
 中心氧化还原电位 381  
 重量克分子冰点降低常数 ( $K_f$ ) 74  
 专一的功 204, 206

状态函数 204

自由能

变化

测定

从平衡常数 219, 230, 241—248

从氧化还原电位 219—221, 227, 372, 376

从热数据 211, 218, 267

标准 216—226, 254

非标准 226—231

意义 210, 214, 219—222, 231

(亦参见吉布斯自由能)

自发反应

放热性 206

特征 209, 211

自由能变化 212

蒸气压

定义 40, 65

分压 65

降低 66, 67

溶质和 69

渗透和 80

温度和 65—68

压力和 65

组蛋白 184

组氨酸

电离作用 167

咪唑基电离作用 171, 183

最适

酶的 pH 354—355

酶反应的温度 348—349



S0011834

100 植物志分  
谢由目  
异变  
宝图

110 1010 经常读平从  
848

110 110 110 110 110  
337 372 376

110 110 110 110 110  
310 310 310 310 310

110 110 110 110 110  
330 330 330 330 330

110 110 110 110 110  
310 310 310 310 310

110 110 110 110 110  
310 310 310 310 310

110 110 110 110 110  
310 310 310 310 310

110 110 110 110 110  
310 310 310 310 310

110 110 110 110 110  
310 310 310 310 310

收到期	1982.3.29.
来源	西单新
书价	12.15
单据号	0061502
开票日期	82.3.27.

228590

58.17

463

生物学工作者的物理化学

1981年

借者

还期

借者

还期

郝乃斌 82.4.19

付志远 82.12.28

王乃明 84.6.6

分类编号

58.17

463

登记号 228590

### 读者注意

1. 爱护公共图书切勿任意卷折和涂写，损坏或遗失照章赔偿。
2. 请在借书期限前送还以便他人阅读请赐予合作。

成1106-1

统一书号: 13031·1700

定 价: 2.15 元

本社书号: 2333·13-10

科技新书目: 10-29