

# 物理化学 第十三讲

---

**标准生成Gibbs自由能  
温度对平衡常数的影响**

# 复习:

化学反应:

$$0 = \sum \nu_B B$$

在等温、等压条件下:  $(dG)_{T,p} = \sum \mu_B dn_B$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

$$(\Delta_r G_m)_{T,p} = \sum_B \nu_B \mu_B$$

采用Gibbs自由能减小原理判断变化方向和限度

混合 $\Delta G$ 导致化学平衡

## 化学反应等温式

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_a^\theta + RT \ln Q_a$$

## 化学反应平衡常数表示式

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

压力对凝聚态化学势影响不大，导出的  $K_a^\theta$  也可认为只是温度的函数。

## 热力学平衡常数与经验平衡常数关系：

$$K_a^\theta = K_\gamma K_c (c^\theta)^{-\sum_B \nu_B}$$

经验平衡常数 $K_c$ 和 $K_m$ 在等温、等压时无确定值，它们随溶液浓度变化。

$$\Delta_r G_m^\theta \neq -RT \ln K_c$$

$$\Delta_r G_m^\theta \neq -RT \ln K_m$$

平衡常数与化学反应的计量方程式存在对应关系。正向与逆向反应的平衡常数互为倒数。

**例题：化学反应  $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{g})$  ,  
 $K_p^\theta (903\text{K}) = 20.5$ 。设反应起始时,  $\text{SO}_2$ 与 $\text{O}_2$ 质量之比为1:2, 求  
 903K、101.325 kPa时,  $\text{SO}_2$ 及 $\text{O}_2$ 的平衡转化率。**

|              |                               |     |                            |                      |                           |
|--------------|-------------------------------|-----|----------------------------|----------------------|---------------------------|
|              | $2\text{SO}_2(\text{g})$      | $+$ | $\text{O}_2(\text{g})$     | $\rightleftharpoons$ | $2\text{SO}_3(\text{g})$  |
| <b>起始量</b>   | 1                             |     | 2                          |                      |                           |
| <b>平衡量</b>   | $1-a$                         |     | $2-a/2$                    |                      | $a$                       |
| <b>平衡量分数</b> | $\frac{2(1-a)}{6-a}$          |     | $\frac{4-a}{6-a}$          |                      | $\frac{2a}{6-a}$          |
| <b>平衡分压</b>  | $\frac{2(1-a)}{6-a} p^\theta$ |     | $\frac{4-a}{6-a} p^\theta$ |                      | $\frac{2a}{6-a} p^\theta$ |

**将分压代入平衡常数公式, 解方程求 $a$**

平衡转换率为平衡时某物质转化的量除以起始的量

## 4.3 标准生成Gibbs自由能

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln Q_a$$

$\Delta_r G_m^\theta$  是反应物和产物均处于标准状态下 ( $a_B=1$ ),  $\xi=1$  mol时反应的Gibbs自由能变化值, 称为标准Gibbs自由能变化值。

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \mu_B^\theta$$

$\Delta_r G_m^\theta$  与反应物标准状态相对应

**在生物化学中规定: 将  $\text{pH} = 7$  时氢离子状态作为氢离子的标准态, 其活度为  $a(\text{H}^+) = 10^{-7}$ , 其它物质仍以活度为1的状态为标准态。**

**各物质处于生化标准态时, 生化反应标准Gibbs自由能的改变值用  $\Delta_r G_m^\oplus$  表示。**

**在生化反应过程中, 凡涉及氢离子的反应,  $\Delta_r G_m^\oplus$  与  $\Delta_r G_m^\ominus$  数值不同。**



**生化标准态:  $[\text{A}] = [\text{B}] = [\text{C}] = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$**

**物理化学标准态:  $[\text{A}] = [\text{B}] = [\text{C}] = [\text{H}^+] = 1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$**

**H<sup>+</sup>活度为10<sup>-7</sup>，其它物种活度为1时的摩尔反应Gibbs自由能变化**

$$\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \frac{a_c a_{H^+}^x}{a_A a_B}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\oplus &= \Delta_r G_m^\theta + RT \ln \left\{ \frac{[H^+]}{c^\theta} \right\}^x \\ &= \Delta_r G_m^\theta + xRT \ln 10^{-7}\end{aligned}$$

**若 $x = 1$ ,  $T = 298.2\text{K}$ , 则**

$$\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^\theta - 39.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\oplus < \Delta_r G_m^\theta$$

若 $H^+$ 在反应物中，当 $x = 1$ ， $T = 298.2K$ 时，有

$$\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^\theta + 39.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\oplus > \Delta_r G_m^\theta$$

若在反应物中没有 $H^+$ ，则  $\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^\theta$

对应于 $\Delta_r G_m^\oplus$ 的热力学平衡常数为：

$$\Delta_r G_m^\oplus = - RT \ln K_a^\oplus$$

对反应： $A + B = C + xH^+$ ，有

$$K_a^\oplus = \frac{(a_C)(\gamma_{H^+}[H^+]/c^\oplus)^x}{(a_A)(a_B)}$$

**[例]  $\text{NAD}^+$ 和 $\text{NADH}$ 是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸的氧化态和还原态**

**(1) 已知298.2K时, 反应**



**试计算该反应 $K_a^\theta$ ,  $\Delta_r G_m^\oplus$ 和 $K_a^\oplus$**

**(2) 若 $[\text{NADH}] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{H}^+] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,**

**$[\text{NAD}^+] = 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $p(\text{H}_2) = 1.013 \text{ kPa}$ ,**

**请分别用 $\Delta_r G_m^\theta$ 和 $\Delta_r G_m^\oplus$ 计算该反应的 $\Delta_r G_m$**

解 (1)  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus$  由此得  $K_a^\ominus = 6697.3$

$$\Delta_r G_m^\oplus = \Delta_r G_m^\ominus + 39.95 \text{ kJ/mol} = 18.12 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G_m^\oplus = -RT \ln K_a^\oplus \text{ 由此得 } K_a^\oplus = 6.70 \times 10^{-4}$$

$K^\ominus / K^\oplus = 10^7$ , 是所选  $H^+$  标准态不同而引起的

(2) 若用  $\Delta_r G_m^\ominus$  计算  $\Delta_r G_m$ , 则

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{\frac{[NAD^+]}{c^\ominus} \times \frac{p(H_2)}{p^\ominus}}{\frac{[NADH]}{c^\ominus} \times \frac{[H^+]}{c^\ominus}} \\ &= -21830 \text{ J/mol} + 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 298.2 \text{ K} \times \ln \frac{4.6 \times 10^{-3} \times 0.01}{1.5 \times 10^{-2} \times 3 \times 10^{-5}} \\ &= -10.36 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

若用 $\Delta_r G_m^\oplus$ , 则

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\oplus + RT \ln \frac{\frac{[\text{NAD}^+]}{c^\theta} \times \frac{p(\text{H}_2)}{p^\theta}}{\frac{[\text{NADH}]}{c^\theta} \times \frac{[\text{H}^+]}{c^\oplus}} \\ &= 18120 \text{ J/mol} + 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \times 298.2 \text{ K} \times \ln \frac{4.6 \times 10^{-3} \times 0.01}{1.5 \times 10^{-2} \times \underline{3 \times 10^2}} \\ &= -10.36 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

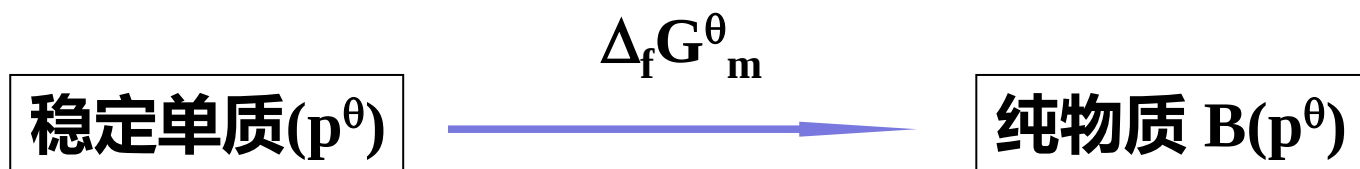
计算表明, 无论用哪一种标准态, 该反应的Gibbs自由能变化值都是一样的。

决定等温、等压下反应能否自动发生的是 $(\Delta_r G_m)_{T,p}$

## 4.3-2 标准生成Gibbs自由能

在标准压力下，由稳定单质生成一摩尔标准状态的化合物的Gibbs自由能变化为该化合物的标准生成Gibbs自由能 $\Delta_f G_m^\theta$ 。

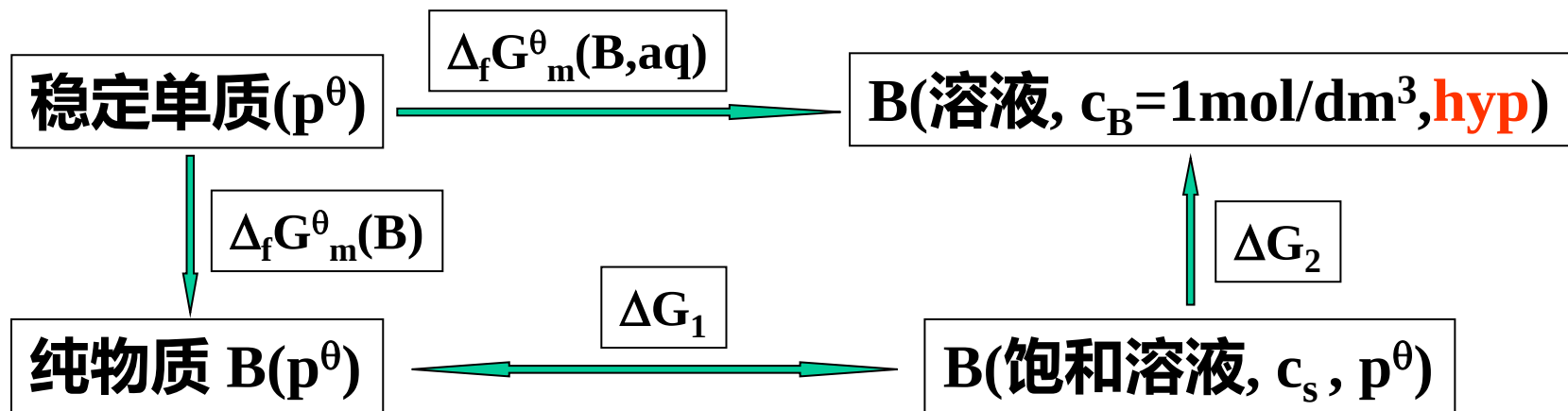
### 纯物质的标准生成自由能



溶液中物质 $\Delta_f G_m^\theta(\text{B}, \text{aq})$ ：在标准压力下，由稳定单质生成水溶液中一摩尔标准状态物质的Gibbs自由能变化。

纯物质与溶液中物质 $\Delta_f G_m^\theta$ 的差别来源于不同的标准状态，溶液中溶质的标准态是 $c=1 \text{ mol/dm}^3$ ， $1 \text{ mol/kg}^{-1}$ 并符合亨利定律的假想态。

# 溶液中物质的标准生成自由能



$$\Delta G_2 = \mu_B(aq\text{标准}) - \mu_B(aq\text{饱和}) = RT \ln \frac{c^\theta}{\gamma_c c_s}$$

$c_s$ 是B的饱和浓度,  $\gamma_c$ 是相应的活度系数

两溶液使用相同标准态

$$\Delta_f G_m^\theta(B, aq) = \Delta_f G_m^\theta(B) + RT \ln \frac{m^\theta}{\gamma_m m_s}$$

$$\Delta_f G_c^\theta(B, aq) = \Delta_f G_c^\theta(B) + RT \ln \frac{c^\theta}{\gamma_c c_s}$$

# 表4.1 几种氨基酸的标准生成Gibbs自由能

| 化合物    | 固态<br>$\Delta_f G_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 水溶液                                         |                    |                                                           |
|--------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------|
|        |                                                                 | 溶解度<br>$/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 活度系数<br>$\gamma_m$ | $\Delta_f G_m^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
| 丙氨酸    | -372.0                                                          | 1.9                                         | 1.046              | -373.6                                                    |
| 甘氨酸    | -370.7                                                          | 3.33                                        | 0.729              | -372.8                                                    |
| 丙氨酰甘氨酸 | -489.5                                                          | 3.161                                       | 0.73               | -491.6                                                    |
| 亮氨酸    | -349.4                                                          | 0.165                                       | 1.0                | -343.1                                                    |

若化合物在溶液中电离，其在溶液中的电离形态的标准摩尔生成Gibbs自由能应该是 $\Delta_f G_m^\theta(\text{B}, \text{aq})$ 与其电离作用的 $\Delta G_m^\theta(\text{电离})$ 值之和。

$$\Delta_f G_m^\theta(\text{B电离}) = \Delta_f G_m^\theta(\text{B}, \text{aq}) + \Delta G_m^\theta(\text{电离})$$

**[例4.8] 298K时L-谷氨酸饱和溶液浓度为 $0.0595\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，并有3.8%离解。已知  $\Delta_f G^\theta_m(\text{L-谷氨酸}) = -728.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，L-谷氨酸电离的 $\Delta G^\theta = 24.64\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，饱和溶液中未离解的L-谷氨酸的活度系数为0.55，试计算(1)水溶液中L-谷氨酸的 $\Delta_f G^\theta_m$ ；(2)水溶液中谷氨酸离子 $\Delta_f G^\theta_m$ 。**

$$\begin{aligned}\text{解: (1) } \Delta_f G^\theta_m(\text{L-谷氨酸}, ag) &= \Delta_f G^\theta_m(\text{L-谷氨酸}) + RT \ln \frac{c^\theta}{\gamma_c c_s} \\ &= -728.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 8.314 \times 10^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kJ} \\ &\quad \times 298\text{ K} \ln \frac{1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{0.55 \times (1 - 3.8\%) \times 0.0595\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = -719.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

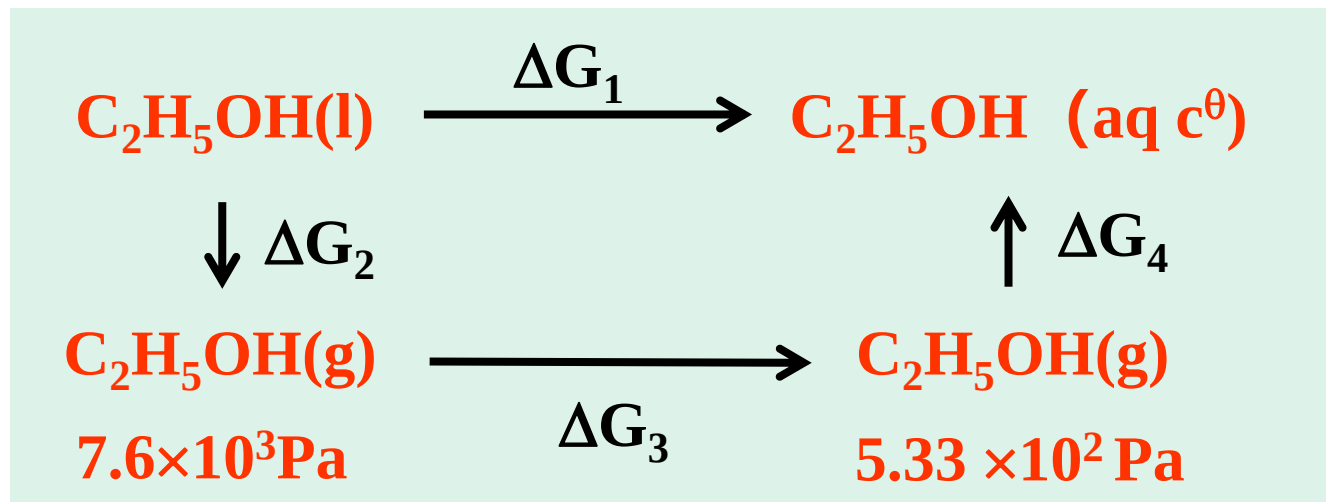
$$\begin{aligned}(2) \Delta_f G^\theta_m(\text{L-谷氨酸离子}) &= \Delta_f G^\theta_m(\text{L-谷氨酸}, ag) + \Delta G^\theta \\ &= -719.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 24.64\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -695.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta$$

**【例4.9】**在催化剂作用下，乙烯 (g)通过水解生成乙醇水溶液，已知298K时乙醇的饱和蒸汽压为 $7.6 \times 10^3 \text{ Pa}$ ，其标准态 $c^\theta(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})=1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的平衡蒸汽压为 $5.33 \times 10^2 \text{ Pa}$ ，求反应的平衡常数。



| 物质                                         | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| $\Delta_f G_m^\theta (\text{kJ mol}^{-1})$ | -174.77                                   | -237                           | 68.4                             |



$$\begin{aligned}
 \Delta G_1 &= \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 \\
 &= RT \ln 5.33 \times 10^2 \text{ Pa} / 7.6 \times 10^3 \text{ Pa} \\
 &= -6.582 \text{ kJ}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_f G_m^\theta (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH aq c}^\theta) &= \Delta G_1 + \Delta_f G_m^\theta (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, l}) \\
 &= -181.35 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\theta &= \Delta_f G_m^\theta (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH aq c}^\theta) - \Delta_f G_m^\theta (\text{C}_2\text{H}_4 \text{ g}) \\
 &\quad - \Delta_f G_m^\theta (\text{H}_2\text{O l}) = 12.56 \text{ kJ mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

$$K_a^\theta = 159.1$$

## 4.4 化学平衡移动

**平衡移动原理 (Le Chatelier 原理):**

**对于一个化学平衡体系施加外部影响，平衡将向减少这种外部影响的方向移动。**

**若提高反应温度，平衡向吸热方向移动；若增加反应物浓度，平衡向减少反应物浓度方向移动；若增加总压力，反应向减少(气体)反应物分子数目的方向移动。**

**对凝聚相中进行的反应，通常可近似认为热力学平衡常数 $K^\theta_a$ 只是温度的函数，在一定温度下为定值。因此，改变反应物、产物的浓度(或分压)只改变平衡时体系的组成，不改变平衡常数。**

## 4.4.2 温度对化学平衡的影响

298K 时许多物质的 $\Delta_f G_m^\theta$ 有数据可查，可直接计算 $\Delta_r G_m^\theta$  (298K)。如果知道温度对 $\Delta G$ 的影响，可计算其它温度的 $\Delta_r G_m^\theta$

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{Gibbs-Helmholtz公式}$$

若参加反应的物质均处于标准状态

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta_r G_m^\theta}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2} \quad \text{将} \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_a^\theta \text{代入}$$

$$\left[ \frac{\partial \ln K_a^\theta}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT^2} \quad \Delta_r H_m^\theta \text{是各物质均处于标准状态下的反应热}$$

$$\left[ \frac{\partial \ln K_a^\theta}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2}$$

**van't Hoff方程式或反应等压方程**

- 如果反应是吸热的,  $\Delta_r H_m > 0$ , 则  $(\partial \ln K_a^\theta / \partial T)_p > 0$ , 即  $K_a^\theta$  随温度上升而增大, 提高温度有利于获得更多的产物;  
(若提高反应温度, 平衡向吸热方向移动)
- 如果反应是放热的,  $\Delta_r H_m < 0$ , 则  $(\partial \ln K_a^\theta / \partial T)_p < 0$ , 即  $K_a^\theta$  随温度上升而减小, 提高温度不利于获得更多的产物。

温度变化范围不大时,  $\Delta_r H_m$  可看作常数, 积分

$$\ln K_a^\theta = -\frac{\Delta_r H_m}{RT} + I$$

以  $\ln K_a^\theta$  对  $1/T$  作图,  
可求  $\Delta_r H_m$

对式  $\left[ \frac{\partial \ln K^{\theta}_a}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta_r H^{\theta}_m}{RT^2}$  作定积分

$$\ln K^{\theta}_a(2) - \ln K^{\theta}_a(1) = \frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

**若 $\Delta_r H_m$ 已知，可由 $T_1$ 时 $K^{\theta}_a$ 求 $T_2$ 时 $K^{\theta}_a$**

**若 $\Delta_r H_m$ 是 $T$ 的函数，需将函数关系代入后再积分。**

**对于生物化学反应，通常上式已足够精确**

**[例8] 已知309 K时, ATP水解反应的  $\Delta_r G_m^\oplus = -30960 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r H_m = -20080 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 求在278K的肌肉中该水解反应的 $\Delta_r G_m^\oplus$ 和平衡常数 $K_a^\oplus$**

$$\ln K_a^\oplus(2) - \ln K_a^\oplus(1) = \frac{\Delta_r H_m}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{\Delta G_2^\oplus}{T_2} - \frac{\Delta G_1^\oplus}{T_1} = \Delta_r H_m \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \text{Gibbs - Helmboltz 公式}$$

$$\frac{\Delta G_2^\oplus}{278K} - \frac{-30960J \cdot mol^{-1}}{309K} = -20080J \cdot mol^{-1} \left( \frac{1}{278K} - \frac{1}{309K} \right)$$

$$\Delta G_2^\oplus = -29870J \cdot mol^{-1}$$

$$\ln K_2^\oplus = \frac{-\Delta G_2^\oplus}{RT} = \frac{29870J \cdot mol^{-1}}{8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 278K} = 12.92$$

$$K_2^\oplus = 4.10 \times 10^5$$

## [例9] 磷酸甘油酸移位酶催化反应



其热力学平衡常数随温度的变化可用下式表示：

$$\ln K^{\oplus}_a = 479.25K/T + 0.15$$

试计算310K和pH=7.0时反应的 $\Delta G^{\oplus}$ 、 $\Delta H^{\oplus}$ 和 $\Delta S^{\oplus}$

解：

$$\ln K^{\oplus}_a = -\frac{\Delta H^{\oplus}}{RT} + C$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\oplus} &= -479.25K \times 8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \\ &= -3984.5J \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^{\oplus} &= -RT \ln K_a^{\oplus} \\ &= -8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 310 K \times \left( \frac{479.25 K}{310 K} + 0.15 \right) \\ &= -4371.1 J \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由  $\Delta G^{\oplus} = \Delta H^{\oplus} - T\Delta S^{\oplus}$ , 则

$$\begin{aligned}\Delta S^{\oplus} &= \frac{\Delta H^{\oplus} - \Delta G^{\oplus}}{T} \\ &= \frac{-3984.5 J \cdot mol^{-1} + 43671.1 J \cdot mol^{-1}}{310 K} \\ &= 1.247 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}\end{aligned}$$

# 压力对平衡常数的影响:

通常情况下体系总压对凝聚相反应的影响可以忽略

对理想气体反应体系:  $K_f^\theta = K_p^\theta$

$$\ln K_p^\theta = -\frac{\sum_B \nu_B \mu_B^\theta(T)}{RT}; \quad \left(\frac{\partial \ln K_p^\theta}{\partial p}\right)_T = 0$$

$$K_p^\theta = K_x \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^{\sum \nu_B}; \quad \text{取对数、求导}$$

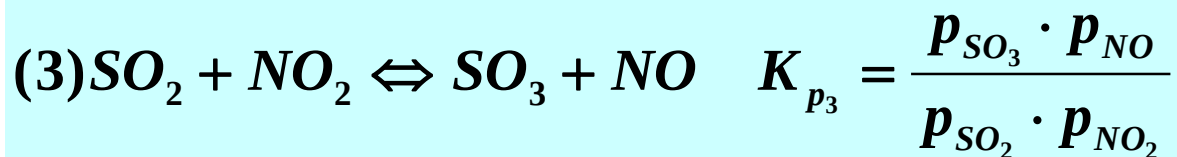
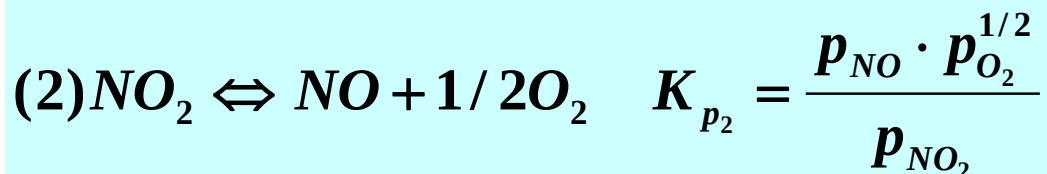
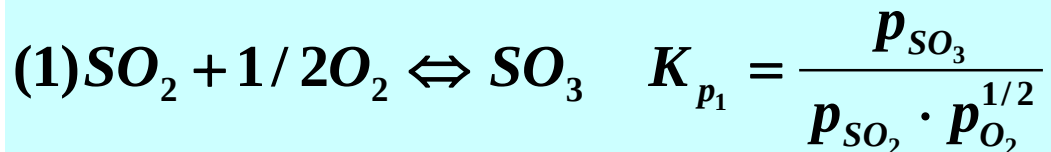
$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p}\right)_T = -\frac{\sum_B \nu_B}{p} = -\frac{\Delta V_m}{RT};$$

增大总压力有利于化学平衡向体积减小的方向移动

# 多重平衡

## 一个反应物同时参与几种平衡

$\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$ 在一个反应器中存在以下平衡：



$$(1) + (2) = (3)$$

$$\Delta_r G_m^\theta(1) + \Delta_r G_m^\theta(2) = \Delta_r G_m^\theta(3)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_a^\theta$$

$$\ln K_{p_1}^\theta + \ln K_{p_2}^\theta = \ln K_{p_3}^\theta$$

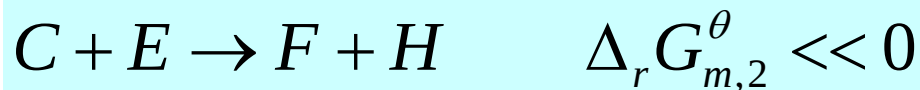
$$K_{p_3}^\theta = K_{p_1}^\theta \times K_{p_2}^\theta$$

## 4.5 反应的偶联

- 在等温等压下，一个化学反应若能自发进行，其 $\Delta_r G_m$ 必小于零。
- 生物体发生的一些吸能反应，其单个反应的 $\Delta_r G_m$ 并不小于零。
- 此类变化得以发生的原因是存在放能反应与之偶联，使总变化的 $\Delta_r G_m$ 小于零。

**反应偶联是指体系发生的两个化学反应中，若一个反应的产物是另一个反应的反应物之一，这两个反应有偶合关联。**

**此时一个反应能消耗另一反应的某种产物，若满足一定条件，有可能使原来不能自发生成的产物可以自发生成。**



**使变化可以自发进行**

**例如：葡萄糖代谢中第一步反应为**



$$\Delta_r G_m^\oplus = 16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \quad \text{标准状态下不能自发进行}$$



$$\Delta_r G_m^\oplus = -30.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

**将两个反应偶联：**



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\oplus(\text{总}) &= 16.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 30.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \end{aligned}$$

**即标准状态下总反应可以进行。**

生物体内许多由单一酶催化的反应，可以看作是吸热反应和具有更大效应的放能反应偶联的结果：

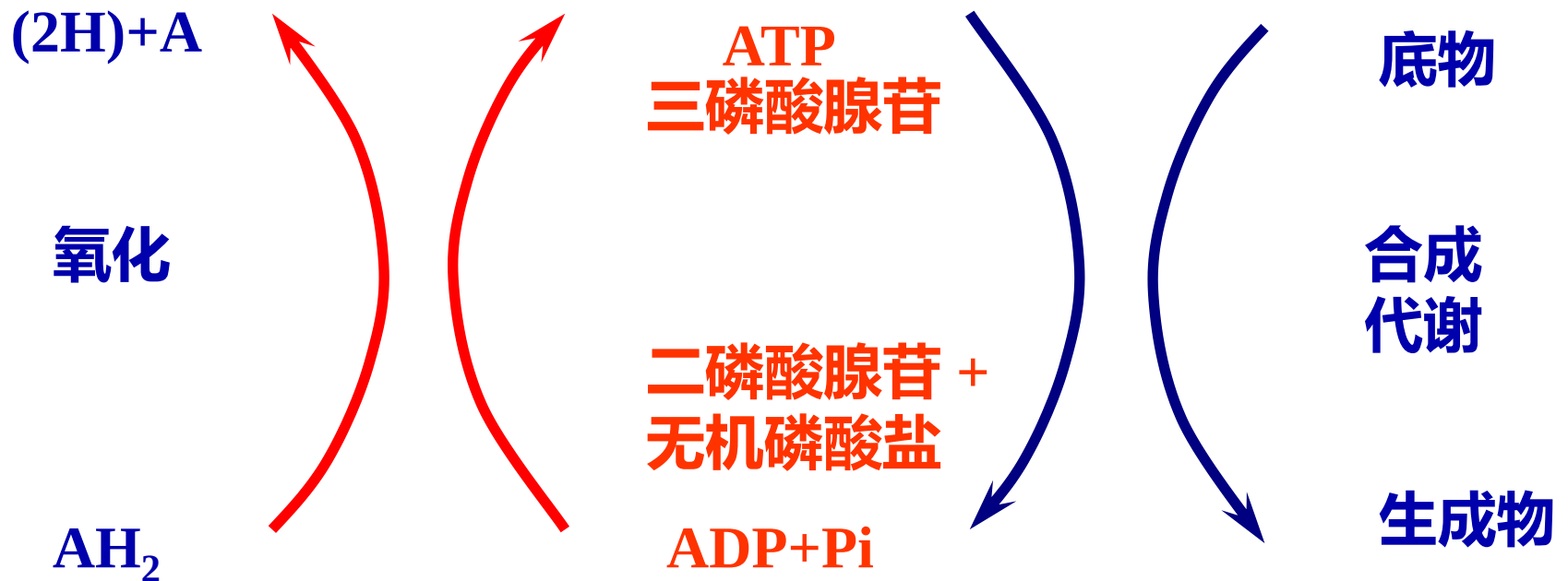


$$\Delta_r G_m^\oplus = -15.21 \text{ kJ} / \text{mol} < 0$$

可看作是以下两个反应的偶联：



**ATP在活细胞内进行的许多代谢反应中起着能量“转运站”的作用，过程如下图所示：**



**放能反应与吸能反应通常通过共用一个中间物或载体而使能量沟通，化学反应偶联在实际生产和生命体系中有重要作用。**

## 多结合位平衡

许多生物大分子具有与小分子（配体）结合的位置，配体与结合位的结合-解离平衡在生物体系中发挥着重要作用。



设每个大分子上有n个结合位，可供结合A的位置总浓度：

$$n[P]_{\text{总}} = n \{ [P] + [PA] + [PA_2] + \dots + [PA_n] \}$$

已和P结合的A分子总浓度：

$$[A]_{\text{结合}} = [PA] + 2[PA_2] + \dots + n[PA_n]$$

$$[PA] = k_1^{\theta} [P][A]$$

$$[PA_2] = k_2^{\theta} [PA][A] = K_2 K_1 [P][A]^2$$

$$[PA_n] = K_1 K_2 \cdots K_n [P][A]^n$$

**结合位置中已被A占据的比例Y**

$$Y = \frac{[PA] + 2[PA_2] + \dots + n[PA_n]}{n \{[P] + [PA] + [PA_2] + \dots + [PA_n]\}}$$

**若大分子的各结合部位对小分子的结合是同样且各自独立的，  
k为结合常数**

$$Y = \frac{k[A]}{1 + k[A]}$$

$$(Y = \frac{[P^*A]}{[P^*] + [P^*A]})$$

**设P\*为P上的可结合A的位置**

**每个大分子平均结合的小分子数 n\***

$$n^* = \frac{nk[A]}{1 + k[A]}$$

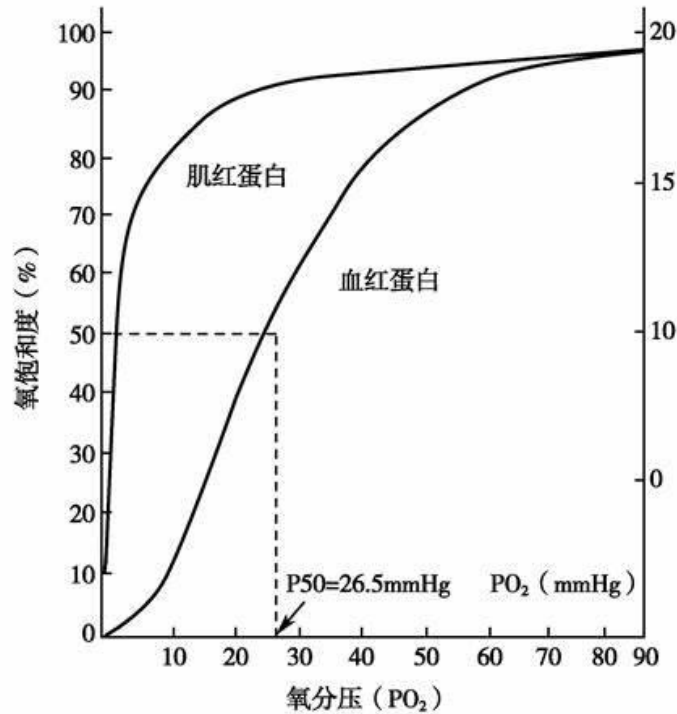
$$\frac{1}{n^*} = \frac{1}{n} + \frac{1}{nk[A]}$$

以 $\frac{1}{n^*}$ 对 $\frac{1}{[A]}$ 作图，可得直线，可  
计算n、k的值。

肌红蛋白仅包含一个血红素基团，

$$Y = n^* = \frac{k[A]}{1 + k[A]} = \frac{k'p(O_2)}{1 + k'p(O_2)} \quad \text{氧饱和度}$$

用Y对 $p(O_2)$ 作图，得到L形氧和曲线



## 肌红蛋白和血红蛋白的氧和曲线

血红蛋白有四个可与氧气结合的血色素基团，其氧合曲线为S形，表示随着结合氧分子数增加，微观结合常数 $k$ 会改变，对氧的结合力有所增强，有利于输氧功能。

生物体内，多结合位配体平衡反应适应了不同生理过程的需要。

# 概念与方法

- 热力学第一、第二、第三定律
- 体积功的计算:  $\delta W = -p_{\text{外}} dV$
- 状态函数性质及其在计算、证明过程中的应用
- 图解积分 (例如利用p-V, T-S 图求功等)
- 熵变计算中概念、方法及应用
- 熵的统计意义,  $S = k \ln \Omega$  (Boltzmann 公式,  $R = Nk$ )
- 理想气体  $C_{v,m}$ ,  $C_{p,m}$
- 理想气体绝热可逆过程方程  $pV^\gamma = \text{常数}$ ,  $\gamma = C_p / C_v$
- 卡诺循环

# 热力学基本方程

要求熟练掌握四个基本方程和三个定义式 (适用条件)

$$dU = TdS - pdV$$

基本定义式

$$dH = TdS + Vdp$$

$$H \equiv U + pV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$F \equiv U - TS$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$G \equiv H - TS$$

四个基本方程中  $dU = TdS - pdV$  由第一、第二定律推出，其它用定义式和  $dU = TdS - pdV$  推出。

从基本方程知特性函数形式，利用全微分形式与基本方程比较，得对应系数关系。

对基本方程使用“状态函数二阶偏微商与求导次序无关”性质，得Maxwell 关系式。

## Helmholtz及Gibbs自由能降低原理

$$-(\Delta F)_{T,V} \geq -W, \quad -(\Delta G)_{T,p} \geq -W_{\text{其}}$$

热力学变化过程  $T, Q, W, \Delta H, \Delta U, \Delta S, \Delta G$  求算

温度和压力对 $\Delta G$ 的影响 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp$$

Hess (盖斯)定律,

Kirchhoff (基尔霍夫) 公式

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

注意在不可逆相变中，体系与环境的熵变计算等问题。

标准摩尔燃烧焓，标准摩尔生成焓，标准摩尔规定熵，  
标准摩尔Gibbs生成自由能

- Raoult及 Henry定律
- 偏摩尔量与集合公式
- 化学势与化学势等温式；标准态与标准化学势
- 反渗透中环境对体系做功量
- 各种物质活度的定义  
(对实际溶液偏离理想溶液或理想稀溶液的修正)
- 理想溶液性质
- 依数性及其应用中的基本概念与方法
- 单组分相图，各点、线、面物理意义
- Clapeyron 方程，Clapeyron-Clausius 方程
- 双组分理想及非理想溶液相图及应用，杠杆规则

# 相律及相关知识

$$f = K - \Phi + 2, \quad K = S - R - R'$$

## 组成可变体系热力学基本方程

例如：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^k \mu_B dn_B$$

化学反应等温式

标准Gibbs 自由能变化与热力学平衡常数,

标准热力学平衡常数与经验平衡常数关系

**温度、压力对平衡常数影响**

**(van't Hoff 方程, 不定积分与定积分形式)**

## 例题：请填空

| 过程                                               | Q | W | $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta F$ | $\Delta G$ |
|--------------------------------------------------|---|---|------------|------------|------------|------------|
| $H_2O(g) \xrightarrow{T_b, p^\theta} H_2O(l)$    | - | + | -          | -          | +          | <b>0</b>   |
| $H_2O(s) \xrightarrow{268K, p^\theta} H_2O(l)$   | + | + | +          | +          | +          | +          |
| $H_2 + O_2 \xrightarrow{298K, p^\theta} H_2O(l)$ | - | + | -          | -          | /          | -          |

## 关于 $\Delta F$ 符号判断

$$G = H - TS = U + PV - TS; \quad G = F + PV$$

$$\Delta F = \Delta G - P\Delta V; \text{ (等压过程)}$$

$$\text{过程二, } dG = -SdT + Vdp \text{ ?}$$

## **期中考试**

**时间：2025年4月16日上午3-4节**

**地点：二教411**