

18. 在应用前平衡近似处理酶催化动力学时,我们说,当底物浓度低于酶浓度条件下,假定所有酶都处于结合状态是不适用的假设。请用估算来证明这个说法。与例题 15.6 相同,假定“底物-酶络合物”形成平衡常数等于 100、酶总浓度等于 0.1 mmol/L。(1)请估算,在底物初始浓度等于酶浓度 1/10 条件下,“底物-酶络合物”中的结合酶占总酶总量的比例。(2)等底物被消耗了一半时,请再次估算结合酶占总酶量的比例。(3)从第一步和第二步计算中,你得到了什么结论?

解: (1) 假设平衡后,“底物-酶络合物”浓度为 x , 则

$$K = \frac{[\text{底物-酶络合物}]}{[\text{底物}][\text{酶}]} = \frac{x}{([\text{底物}]_0 - x)([\text{酶}] - x)} \approx \frac{x}{(0.1[\text{酶}] - x)[\text{酶}]} = 100$$

解得

$$x = 0.009 \text{ mmol/L}$$

即结合酶占总酶量的比例为

$$\frac{[\text{底物-酶络合物}]}{[\text{酶}]} = \frac{0.009}{0.1} = 9\%$$

(2) 此时底物的浓度为

$$[\text{底物}]'_0 = \frac{1}{2} \times [\text{底物}]_0 = 0.005 \text{ mmol/L}$$

将其带入第一问的式子中,解得

$$x = 0.005 \text{ mmol/L}$$

(3) 当底物浓度低于酶浓度时,假定所有酶处于结合状态是不适用的。随着反应的进行,处于结合状态的酶所占的比例越来越小。 (—) 100%

19. 在上题中,我们假定形成底物-酶络合物的平衡常数等于 100。这应该不是一个太大的数值。设定酶的工作温度为 310 K。请计算,在此条件下,该化学平衡的标准反应吉布斯自由能。把你的结果与任意一个已知化学络合物的标准反应吉布斯自由能进行比较。

解: 由于

$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

已知 $T = 300 \text{ K}, K^\ominus = 100$,

解得

$$\Delta_r G^\ominus = -11.87 \text{ kJ/mol}$$

20. 从基本公式[式(15-66)]导出图 15.18 中酶催化反应的初始速率公式。

解： 酶催化基本公式为

$$v=\frac{k_1k_2[E]_0[S]}{k_1'+k_1[S]}$$

当底物浓度很低时,分母中有

$$k_1'\gg k_1[S]$$

则

$$v=\frac{k_1k_2}{k_1'}[E]_0[S]$$

1. 根据例题 11.1(教材)计算所得的有效质量,估算 2 nm、3 nm、4 nm、5 nm、6 nm、7 nm、8 nm 的CdSe 纳米晶的发射波长。把你所得结果与图 11.7 数据进行对比。用你的计算结果确定不同尺寸纳米晶发射光的颜色。

解： 已知激子的有效质量应该为 $1.0\times10^{-31}\text{ kg}$, $\Delta\varepsilon_{3nm}=3.63\times10^{-19}\text{ J}$ 。

根据量子限域公式,以 3 nm 有

$$\Delta\varepsilon_r-\Delta\varepsilon_{3nm}=\frac{h^2}{8m_{\text{激子}}}\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{r_{3nm}^2}\right)$$

则

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon_r &= \frac{h^2}{8m_{\text{激子}}}\left(\frac{1}{r^2}-\frac{1}{r_{3nm}^2}\right)+\Delta\varepsilon_{3nm} \\ &= \frac{(6.626\times10^{-34})^2}{8\times1.0\times10^{-31}}\left[\frac{1}{r^2}-\frac{1}{(3\times10^{-9})^2}\right]+3.63\times10^{-19}\end{aligned}$$

将 $r=2\text{ nm}$ 到 8 nm 代入上式,将计算结果列入下表 11.1。并将上述结果作图见图 11.1。

表 11.1 不同尺寸的 CdSe 纳米晶的发射波长

尺寸/nm	发射波长/nm	颜色	尺寸/nm	发射波长/nm	颜色
2	453	蓝	6	627	橙
3	548	绿	7	635	红
4	591	黄	8	640	红
5	614	橙			

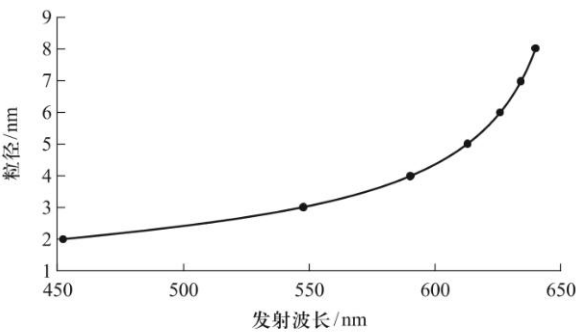


图 11.1 不同尺寸的 CdSe 纳米晶的发射波长