

239

生物热力学导论

屈松生 黄素秋译

入門生体熱力学

〔日〕山辺 茂著

99

72.579
115

生物热力学导论

[日] 山边 茂 著

屈松生 黄素秋 译



高等教育出版社

J 102275

内 容 简 介

本书是山边茂教授所著《入門生体熱力学》的中译本。该书的内容是热力学基础及其在生物学上的应用,全书分为热力学基础、化学键和能量、溶液的性质和热力学、酶反应的热力学及生物能五个部分,可供与生物科学有关的物理、化学、医学、药学、农学等专业的大学生和研究生参考,也可供有关教师和科技人员参考。

EF65/17

生 物 热 力 学 导 论

[日] 山 边 茂 著

屈松生 黄素秋 译

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海群众印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 5.5 字数 129,000

1987年10月第1版 1987年12月第1次印刷

印数 00,001—2,440

书号 13010·01110 定价 1.40 元

译者的话

虽然自有人类以来就开始了对生物的研究,但是直到本世纪四十年代,由于近代生物学的发展,才对生命过程本质的认识从宏观的描述深入到分子水平。在理论生物学的研究领域中,生物热力学是一个重要分支。它是探讨生物这样一种非平衡的开放体系,用热力学原理来阐明生命的特征并从理论上提供依据,给生物学的深入和定量研究创造了条件。

翻译本书是为了给生物学科以及有关专业(象农、林、医、药等)的读者提供一本生物热力学的入门参考书。1978年底在长春审查生物系用《物理化学》时,深感目前化学、物理甚至数学都向生物学渗透,需要有这方面的书作为教学中的参考,因而选译了这本取材精练,内容较新的书献给有关读者。它的篇幅不长,却十分简要地介绍了这一领域的成就。

本书著者山边茂博士是日本神户女学院大学教授。他除本书外尚有《生物物理化学の基礎》、《醫藥品分子論》和《 γ H₂測定法》等主要著作。本书是著者为有关专业的大学生和研究生编写的读物,是一本以热力学基础及其在生物学上的应用来介绍生物热力学基本知识的书。正象 Maurice L. Huggins 博士在为本书写的序文中所提到的:“本书作者在生物学、化学、物理学领域里是个活跃而有能力的研究者。确信此书对读者在基本原理和实验技术基础的培养上很有帮助”。

全书分热力学基础、化学键和能量、溶液的性质和热力学、酶反应的热力学和生物能五个部分。本书除可供与生物科学有关各专业的大学生和研究生作参考外,也可供其它有关教师和科技人

员参考。书后除把原书编制的人名索引和内容索引译出外,为便于读者查阅,译者加编了“常见名词缩写表”、“小辞典”和“关于 γH_2 ”几节作为附录。此外原书中个别印刷错误之处已在译文中改正。

本书由屈松生(热力学基础、化学键与能量、溶液的性质和热力学)、黄素秋(酶反应的热力学、生物能)合译,限于译者水平,译文中的错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

译者

序

热力学的基本原理确立已久，但大多应用在比生物体系要简单得多的物理体系和化学体系中。生物体系一般较为复杂，由于它常含有不对称结构的巨大分子之故。因而采用研究物理和低分子化学的一般方法去处理生物体系的特性是有困难的。可是，近几年来研究方法有所发展，对某些重要的生物化学物质和其混合体系，得到了有关它们的组成与结构的精确知识，用定量的手段来研究它们的化学行为是可能的了。这个大的进展是由于X射线衍射、电子显微镜、辐射化学、超离心机以及其它实验技术有了很大提高，同时结构理论和其它物理化学原理引用到大分子体系的结果，所以在今天对生物体系中的化合物可以用象对已知组成、结构和性质的化学实体那样来处理。生物科学已成为化学学科的一个分支。

生物学上的这场革命（勿宁说是进展）是自我催化的。随着人们对于生物体系及其行为的认识与理解的加深，这样认识与理解的速度就大大加快了。

近几年来如此大的进步，我们可以想象：在学会如何改变生物体系物质的组成、结构和性质的方法上，所希望得到的结果将为期不远了。可以预期，如能有效地运用矫正异常性能的方法、改良性质的方法以及从生物合成得到优良的物质等方法，加之科学家们的洞察力、创造力、想象力所进行的出色研究、将会获得惊人的成就。

本书作者在生物学、化学、物理学领域里是个活跃而有能力的研究者。我确信此书对读者在基本原理和实验技术基础的培养上

很有帮助。而且本书可指导读者在生物学的主要问题有效地应用这些基本原理和实验技术。此外，希望本书能给读者以新的理想和热情，并在对生物现象广泛理解的基础上，取得更大进展。

M. L. 哈金斯

著 者 前 言

本书是以热力学基础及对其在生物学上的应用作浅易的解释为目的而写出的,其对象为生物系自然科学(医学、药学、农学、物理学、家政学)的专业大学生和研究生。热力学首先是诞生在物理学领域里的所谓经典热力学,随后它在化学领域中得到了应用。众所周知,化学热力学是物理化学的一个主要分科。

最近生物科学的领域广泛地采用物理化学的方法论,它阐明了多年来许多生物反应(生命现象)上的问题。生物热力学就是在这样的情况下成为新生的学科体系。

经典热力学中,所考虑的对象是从宏观的平衡体系为主题,但近代热力学的内容也包含了非平衡态体系,而且是以微观研究为主题。这种分子水平的研究对分子生物学的关系也是极为重要的。这本以生物热力学为题材的书,将用到了经典热力学和近代热力学两个方面的内容,而且对与化学键理论有关的东西亦作尽力解释。

基于以上的宗旨,从基础方面到应用方面共编了五章。即第一章阐明热力学基础;第二章从能量的观点出发来论述化学键;第三章是作为生物体介质的溶液性质;第四章从热力学角度来研究生物反应的主要成分——酶。然后,在第五章里将生物能的各种问题尽量用具体例子加以说明。把这个生物中的能量转换机理弄清楚是生物热力学的重要课题。

各章后面都刊载着与该章有关的参考书和所引用的文献,便于更进一步能读到这些名著和论文。

敬爱的 M. L. 哈金斯博士书序饰于卷首,作者衷心实感愉

快。再者,剑桥大学的 H. E. 赫克里、J. C. 肯久、M. F. 泊鲁兹以及芝加哥大学的 H. 菲兰德兹、模永等博士为本书惠赠珍贵的研究照片,深表谢意。

著者

1968年9月

符 号 表

本书所用的主要符号列示如下。括号内的数字表示其定义所在和首次使用该符号的页码。

a	活度(55)	E	内能(4)
E_A	活化能(86)	E'_0	标准电位(71)
F	法拉第常数(68)	G	吉布斯自由能(17)
G°	绝对自由能(20)	ΔG	自由能变化(17)
ΔG°	标准自由能变化(20)	ΔG°_f	标准生成自由能变化(20)
h	普朗克常数(89)	H	焓(5)
ΔH	焓变化(6)	ΔH°	标准焓变化(19)
ΔH°_f	标准生成焓变化(17)	k	反应速率常数(78)
k^*	波尔兹曼常数(89)	K	平衡常数(23)
K_b	摩尔沸点上升常数(59)	K_f	摩尔凝固点下降常数(59)
K_i	阻化常数(82)	K_M	米迦勒氏常数(81)
R	气体常数(12)	S	熵(11)
S°	绝对熵(14)	ΔS	熵变化(11)
ΔS°	标准熵变化(16)	x	物质的量分数(23)
μ	化学位(22)		

目 录

1. 热力学基础

1.1 热力学状态函数	(1)
1.2 热力学第一定律和焓	(4)
1.3 热力学第二定律和熵	(10)
1.4 热力学第三定律(绝对熵)	(14)
1.5 自由能和化学平衡	(17)
1.6 高能键	(25)
1.7 用分子运动论处理	(30)
参考书和文献	(34)

2. 化学键和能量

2.1 总论	(35)
2.2 氢键	(39)
2.3 疏水键	(43)
2.4 电荷迁移键	(47)
参考书和文献	(50)

3. 溶液的性质和热力学

3.1 理想溶液和非理想溶液	(52)
3.2 凝固点下降和沸点上升	(57)
3.3 溶解和稀释	(60)
3.4 电解质水溶液	(63)
3.5 膜电位、渗透压、沉降常数	(66)
3.6 氧化还原电位	(71)
参考书和文献	(76)

4. 酶反应的热力学

4.1 酶反应的定量处理	(78)
4.2 酶反应与活化能	(83)
4.3 用绝对反应速度理论处理	(89)
参考书和文献	(92)

5. 生物能

5.1 生物体系的能量变迁	(94)
5.2 光能和光合作用	(97)
5.3 TCA 循环和呼吸链	(103)
5.4 细胞和能	(108)
5.5 脂肪酸、氨基酸的代谢和 ATP 库	(112)
5.6 膜的构造和物质输送	(116)
5.7 肌肉的收缩机构	(122)
5.8 细胞成分的生物合成能	(127)
参考书和文献	(135)

附 录

常见名词缩写表	(137)
小辞典	(141)
关于 rH_2	(147)
人名索引	(149)
索引	(151)

1. 热力学基础

1.1 热力学状态函数

在热力学的研究中，作为研究对象的物质及其发生变化的范围必需作出明确地规定。此范围称之为体系，而在体系以外与体系密切相关且影响所及的部分谓之环境。体系依其内容而定，可分为多种。象把饱和状态的水蒸气放在真空容器里所形成的体系，在烧杯里将水与乙醇以任意比例相混合而形成的体系均为简单体系。由多组分组成的混合物以固态、液态、气态共存的体系，吸收环境的光能而产生电功的光电池体系等是复杂体系。至于由生物组分(红血球、细菌细胞、肌纤维等)组成，且整个作为一个体系来处理的话，那就应该称之为极复杂的体系了。

热力学的目的之一是把某体系的状态完整地依热力学论述。此时，为了要论述(或指定)体系的状态，可使用的量称之为状态变数或状态函数。这些量不是以原子或分子为标准所测定的那些微观性质，而是那些能以五官感觉到的有关东西的宏观性质。因此热力学是不管关于原子或分子的构造、物性、反应性的理论以及它们的实测值，但它也不是与这些东西无关的学术体系。在本书中将体系的宏观性质看做是构成此体系的原子或分子的微观性质集积的平均结果，且常在不考虑两者联系的同时来讨论生物热力学的基础。

在体系宏观性质状态函数的代表关系中，设理想气体的压力为(p)，体积为(V)，温度为(T)，而且这三个量依下列状态方程式：

$$pV = RT^n$$

相互联系着, 其中 R 为气体常数, 它在热力学中是经常被使用的常数。其值随表示的单位不同而有下列各数: 0.08205 大气压·升·摩尔⁻¹·开⁻¹, 8.3147×10^7 尔格·摩尔⁻¹·开⁻¹, 1.987 卡·摩尔⁻¹·开⁻¹。从而 p 、 V 、 T 中若决定了两个变数时, 则所讨论的体系状态就可决定了(若由 r 个相互独立的组分形成的混合理想气体时, 则体系的组成由 $r-1$ 个变数决定)。若在气体分子间有相互作用的情况下, 由于校正项的加入而使方程式变得复杂, 如果液体与固体共存时, 那就变为更复杂的方程式了。

在状态函数中除 p 、 V 、 T 之外, 还有内能、焓、熵等多种。可是它们有两个共同的性质。第一, 全部状态函数并不是都能成为独立变数的, 若指定了若干个, 余下的函数根据状态方程式就可决定; 第二, 当体系从状态 I 变到状态 II 时, 全部状态函数的各自变化只依赖体系的开始和最后状态来决定, 与过程的路径无关。这一性质使热力学方法的实用性显著地增大。

例如, 把葡萄糖放入如图 1.1 所示的弹式热量计内, 完全燃烧时的燃烧热为 673000 卡·摩尔⁻¹。由于此燃烧热是状态函数, 所以如果开始的状态($C_6H_{12}O_6 + 6O_2$)和最后的状态($6CO_2 + 6H_2O$)决定了的话, 它就不取决于过程的路径。实际上葡萄糖在生物体内的完全氧化反应, 象后面所说的 6-磷酸葡萄糖、3-磷酸甘油醛、丙酮酸等绝大多数是通过中间反应进行的。将这些反应一一追踪, 如果取所测定之总和时, 就应该得到与上面相同之值, 即 673000 卡·摩尔⁻¹。这个程序在处理实际问题中是极其困难的, 由此可见弹式热量计的数据是相当重要的。

不过在这里必须注意, 对于各种物理或化学过程的热力学(严格地说, 是指经典热力学)的结论, 只是必要的, 而不是充分的。

* 原书误为 $0.08205 \text{ atm mole}^{-1} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ ——译者注。

这来源于热力学所具有的下列基本性质，即热力学仅仅是讨论体系平衡状态的情况，而不处理非平衡状态。所谓平衡状态是指温度、压力等状态函数与整个体系所涉及的一致，而且是具有定值的状态。对此，在非平衡状态中，例如温度不一致时，热就会从高温部分向低温部分移动，体系随着时间之推移而起变化。热力学不考虑这种状态函数随时间变化的情况。虽然热力学能够预知葡萄糖完全氧化生成 H_2O 和 CO_2 的反应可以

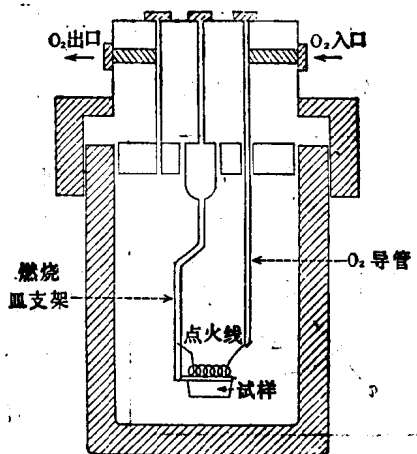


图 1.1 弹式热量计

自发进行。但是这一反应将以何种速度进行却不能回答。

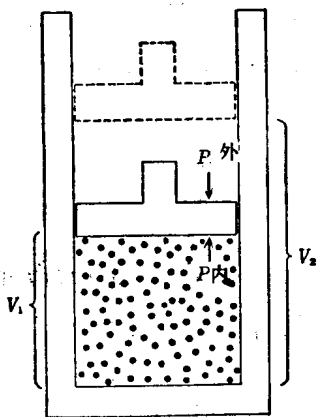


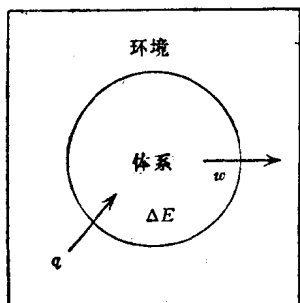
图 1.2 在加于活塞的压力 $P_{外}$ 无限小的情况下气体的可逆膨胀

又热力学关于体系做功(或得到功)，无论是物理的还是化学的，其前提是根据可逆过程。这样的过程可以说是理想的过程，例如气体体积膨胀对环境做功的情况，象图 1.2 所示的那样，要求仅在内外压差无限小时，且以无限慢的速度进行。此时气体所做的功为 $p \cdot \Delta V$ ， p 为外压、 ΔV 为气体体积的膨胀。能预计若过程是以有限速度进行的

非可逆的情况，则体系所做的功要小于可逆的情况。至于小到何种程度(因为由于过程的路径不同)则要看具体情况而定。

1.2 热力学第一定律和焓

作为能量所出现的形式中,要以热的形式最为常见。在许多



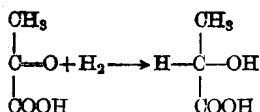
物理现象和化学现象里,体系与环境之间进行着热的交换。此时,若从体系向环境放热谓之放热现象,相反则谓之吸热现象。

向一定能量状态的体系给以热 q , 同时体系对环境作了 w 的功, 则体系的内能以下式变化作为经验定律:

$$\Delta E = q - w \quad (1.1)$$

图 1.3 体系与环境的能量交换 这种情况, 如图 1.3 所示, 规定的 q 与 w 符号分别以箭头的方向为正*。若将上式作如下更为广泛的解释, 能的形式可以多种多样地相互转换, 但作为一个封闭体系来看整个体系的能量是守恒的。这就称之为热力学的第一定律。

例如丙酮酸还原为乳酸的反应:



据此来考虑第一定律的话, 可用适当的化学电池装置使此反应可逆的进行, 将得到 $11440 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 的功, 同时放出 $10200 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 的热, 则

$$\Delta E = -10200 - 11440 = -21640 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$$

同样的, 将此反应在不可逆的条件下进行时, 若得到 $10000 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 的功, 那就会同时放出 $11640 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 的热, 最后 ΔE 的值仍然是 $-21640 \text{ 卡} \cdot \text{摩尔}^{-1}$ 。

* 即指体系吸热为正, 放热为负; 作功为正, 得功为负——译者注。

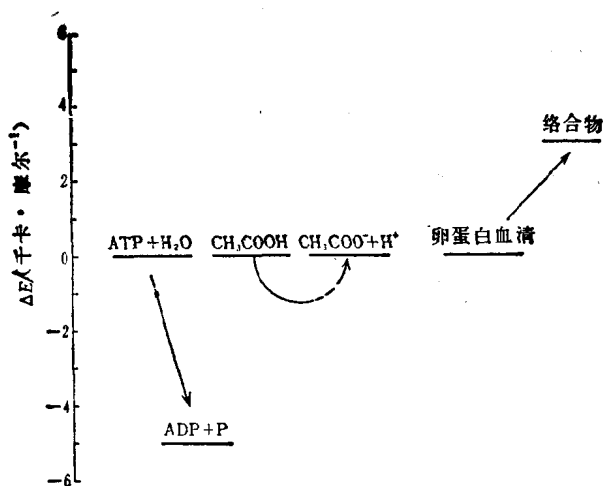


图 1.4 三个典型反应的 ΔE 的比较

在生物化学反应中，加水分解反应、离解、生成络合物反应的典型例子一一示之于图 1.4。这些反应均依箭头方向自发地进行。图中显示出 ΔE 的符号为正数、零和负数。因而从 ΔE 的符号是不能判断该反应是否能自发进行。

有时体系对环境所做的功是由于在抵抗外压时而膨胀。这种场合，理论上是易于处理的，功 w 可以下列积分式表之：

$$w = \int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.2)$$

若当外压一定时，则为

$$w = p(V_2 - V_1) \quad (1.3)$$

这里，将导入一个新的状态函数——焓 H 。 H 是用内能 E 以下式来定义的函数：

$$H = E + PV \quad (1.4)$$

H 具有能的单位，而且是仅仅依赖体系的状态所决定的量。因为式 1.4 的全微分是