

生 化 学

奥	田	九一郎
小	倉	良平
滝	口	久
竹	尾	和典
村	松	正実



生 化 学

広 島 大 学 教 授 奥 田 九 一 郎

久 留 米 大 学 教 授 小 倉 良 平

日本大学
松戸歯科大学 教 授 滝 口 久

山 口 大 学 教 授 竹 尾 和 典

徳 島 大 学 教 授 村 松 正 実

共 著

東 京 南 江 堂 京 都

•代表著者略歴•

奥田九一郎

1954 年 岡山医科大学卒業

1963 年 米国ペイラー大学客員助教授

1964 年 スウェーデン国カロリン研究
所客員研究員

1966 年 広島大学教授(歯学部)

主な著書

生化学の基礎, 南江堂(昭 45)

著者との
契約により
換印省略

生 化 学

定価 5,800 円

昭和 51 年 10 月 15 日第 1 刷発行

著 者 奥 田 九 一 郎 ©
発 行 者 小 立 正 彦
印 刷 所 研究社印刷株式会社

発行所 株式会社 南 江 堂
本店 113 東京都文京区本郷 3-42-6
電話 (03) 811-7234 (代)・振替東京 2-149
支店 604 京都市中京区寺町通御池南
電話 (075) 221-7841 (代)・振替京都 5050

(落丁や乱丁などの場合にはお取り替えます)

—製本・三木舎—



Printed in Japan
© Kuichiro Okuda, 1976
3043-214071-5626

序

本書の前身である「生化学の基礎」発刊後すでに4年有余が経過した。この間も生化学は着実に進歩を続け、旧版には可成りの改訂を加える必要が生じて来た。そこで今回は、小倉、滝口、竹尾、村松の諸氏に参加頂き面目を一新して改訂ではなく新版として刊行することにした。生化学に関する内外の良書の数ある中にあえて本書をこのような形で再上梓しようとするゆえんは旧版の序文にも述べたがおよそ次の通りである。

第1に生化学という学問は論理的な学問であって、目で見たり耳で聞いたりする現象をもとに論理的な思考を行って目に見えない生物を構成する分子や原子の運動を探っていく学問であるということができる。したがって、生化学を理解するに当たっては多くの事柄を単に記憶するというのではなくて、生化学的な論理の組み立て方、ないしは biochemical な物の考え方を理解するということが肝要である。その点、教科書として原書を採用することは、翻訳という少くない負担を学生に課することになり、肝腎の biochemical な物の考え方を修得することをおろそかにさせるきらいがあるように思われる。かと言って訳書を用いると翻訳の問題は片付くにしても、それは外国語の発想によって書かれた文章を日本語の発想によって書き直されているものであるため文章のアヤが異なってしまう biochemical な物の考え方を把握し難くしているように思われる。そのため入門書は日本人が日本語の発想のもとに書いた方が適していると考えた次第である。

第2に日本における医学教育の制度は外国と相当異なり、教養課程という専門基礎を教育する課程があるのであるから、そのような課程を持たない外国の医学教育に使われる教科書をそのまま使うのではなく、日本独自の医学教育制度に立脚して書かれた教科書があっても良いのではないかと考えた。

第3に「biochemical な物の考え方」を理解する上で大いに助けになるのは熱力学と電子論であろう。この本の旧版である「生化学の基礎」はそのような見地に立って書かれたが、今回もこの考え方は踏襲された。

第4に、医科系の学校における生化学は、応用の面にも多くの比重がかけられるべきであろう。すなわち、生化学が如何に医学の他の分野に生かされるかを教授することが必要と考えられる。そのため本書では臓器生化学にも可成りの比重がかけられている。

しかし、一方において、本書は単なる医化学の教科書というのではなく「生命の化学」としての近代生化学の本質を伝えることにも留意した。というよりは、生命科学としての近代生化学の立場の上に新しい生化学の息吹きの生ずることを期待していると言った方が適切かも知れない。

本書は分担して書かれたが、分担は明示せず本書全体に対して全執筆者が共同の責任を負うこととした。

なお、本書の旧版である「生化学の基礎」が医科系学生や医師、歯科医師の方々のみならず高等学校の教師や栄養士の方々にも広く読まれていることを考慮し、今回は生体物質についての簡単な付録を付けることにした。

昭和 51 年 8 月 15 日

(奥田 記)

目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 熱力学の基礎	3
2.1 熱力学第 1 法則	4
2.2 熱力学第 2 法則	4
2.3 自由エネルギー	5
2.4 化学平衡	6
2.5 標準自由エネルギー変化	7
2.6 エネルギー共役反応	9
2.7 自由エネルギー関数の意味	9
2.8 生命とエネルギー	10
2.9 高エネルギー化合物	10
2.9.1 ビロリン酸化合物	10
2.9.2 アシルリン酸	11
2.9.3 チオエステル	13
2.9.4 エノールリン酸	13
2.9.5 グアニジウムリン酸化合物	14
第 3 章 タンパク質と酵素	17
3.1 タンパク質	17
3.1.1 タンパク質の生物学的役割	17
3.1.2 ペプチド結合	17
3.1.3 アミノ酸	19
3.1.4 タンパク質の化学構造	24
3.1.5 タンパク質の物理化学的特性	32
3.1.6 タンパク質の分類	35
3.2 酵 素	37
3.2.1 酵素の一般的性質	37
3.2.2 補酵素 (coenzyme)	41
3.2.3 Isoenzyme (等価酵素)	49

3.2.4 酵素の反応	51
3.2.5 酵素の分類と命名法	61
 第 4 章 エネルギーを放出する反応	 65
4.1 糖質代謝	65
4.2 グリコーゲンの分解	65
4.2.1 グリコーゲン分解系の諸反応	66
4.2.2 グリコーゲン分解系の制御	68
4.3 解糖 (glycolysis)	68
4.3.1 解糖系の諸反応	70
4.3.2 アルコール発酵	76
4.3.3 解糖における ATP の生成	76
4.4 トリカルボン酸サイクル	77
4.4.1 アセチル-CoA の生成	78
4.4.2 TCA 回路の諸反応	81
4.4.3 TCA 回路の意義	86
4.5 ペントースリン酸回路	87
4.5.1 ペントースリン酸回路の諸反応	88
4.5.2 ペントースリン酸回路の代謝的意義	93
4.6 脂質代謝	94
4.6.1 脂肪酸の β -酸化	94
4.6.2 特殊な脂肪酸酸化	97
4.6.3 β -酸化のエネルギー収支	97
4.6.4 不飽和脂肪酸の酸化	98
4.6.5 奇数脂肪酸の酸化	99
4.6.6 ケトン体	100
4.6.7 リン脂質の代謝	102
4.6.8 スフィンゴリピド代謝	102
4.6.9 コレステロールの代謝	102
4.7 タンパク質とアミノ酸の代謝	105
4.7.1 窒素平衡と必要アミノ酸	105
4.7.2 タンパク質の消化	106
4.7.3 アミノ酸の代謝	107
4.8 核酸の代謝	116
4.8.1 プリンの代謝	116
4.8.2 ピリミジンの代謝	118

4.9 ポルフィリンの分解	118
第 5 章 エネルギー変換反応	121
5.1 ミトコンドリア	121
5.2 酸化還元反応の熱力学的考察	124
5.3 電子伝達系	126
5.4 呼吸鎖の各成分	128
5.4.1 ビリジン酵素	128
5.4.2 フラビン酵素	129
5.4.3 非ヘム鉄タンパク質	130
5.4.4 ユビキノン	130
5.4.5 シトクロム類	130
5.5 酸化的リン酸化	132
5.5.1 呼吸鎖リン酸化の機構	134
5.6 ミトコンドリアにおける水酸化	136
5.7 ミトコンドリアにおける代謝調節	136
5.8 Pasteur effect	138
5.9 ミクロソームにおける電子伝達	139
第 6 章 エネルギーを要求する反応	141
6.1 糖質の合成	141
6.2 脂肪酸の合成	146
6.3 脂質合成の調節	150
6.4 不飽和脂肪酸の合成	150
6.5 トリアシルグリセロール及びリン脂質の合成	151
6.6 スフィンゴリピドの生合成	153
6.7 コレステロールの生合成	153
6.8 ポルフィリンの合成	155
6.9 核酸とタンパク質の生合成	159
6.9.1 遺伝と核酸	159
6.9.2 スクレオチドの合成	163
6.9.3 DNA の構造とその複製	171
6.9.4 タンパク質の生合成——遺伝情報の発現	185

第 7 章 生体反応の調節	213
7・1 代謝調節の原理	213
7・2 代謝調節に関与する諸因子	213
7・2・1 動力学的因子	214
7・2・2 酵素量に変化を与える因子	217
7・2・3 代謝の分岐	222
7・2・4 構造因子	223
7・3 内分泌による代謝調節	223
7・4 中間代謝相互の調節	224
第 8 章 生体の生化学	227
8・1 栄 養	227
8・1・1 所要熱量	228
8・1・2 摂取タンパク量	229
8・1・3 脂肪の所要量	230
8・1・4 糖質の所要量	230
8・1・5 無機質・ビタミンの所要量	231
8・2 消化及び吸収	231
8・2・1 口腔での消化	231
8・2・2 胃における消化	232
8・2・3 腸における消化	233
8・2・4 吸 収	235
8・3 呼 吸	235
8・3・1 ヘモグロビン	236
8・3・2 ヘモグロビンの異常	237
8・3・3 酸素の運搬	239
8・3・4 CO ₂ の運搬	241
8・3・5 CO との結合(カルボキシヘモグロビン)	243
8・4 体液及び酸塩基平衡	243
8・4・1 膜と輸送	244
8・4・2 細胞外液の調節	247
8・4・3 酸塩基平衡	248
8・5 筋 肉	251
8・5・1 筋肉タンパク質	252

8・5・2 筋肉収縮のための ATP の供給	254
8・5・3 筋肉の収縮	255
8・6 神経組織	258
8・6・1 血液-脳関門	259
8・6・2 炭水化物代謝	260
8・6・3 アミノ酸及びタンパク質代謝	260
8・6・4 核酸代謝	261
8・6・5 脂質代謝	262
8・6・6 機能から見た神経の生化学	262
8・7 結合組織	263
8・7・1 コラーゲン	264
8・7・2 エラスチン	267
8・7・3 ムコ多糖類	268
8・8 骨とビタミン D	269
8・9 視 覚	272
8・10 免疫抗体	276
8・10・1 抗体の構造	277
8・10・2 抗体産生機序	280
8・10・3 自己免疫疾患	281
8・11 血液凝固	281
8・11・1 Fibrinogen から fibrin の生成	283
8・11・2 トロンビン	284
8・11・3 血栓とフィブリンの溶解	284
8・12 ホルモン	285
8・12・1 ホルモンの作用機序	285
8・12・2 ホルモンの各論	287
8・12・3 脳下垂体前葉	287
8・12・4 脳下垂体中葉	290
8・12・5 脳下垂体後葉	290
8・12・6 視床下部	290
8・12・7 松 果 腺	292
8・12・8 甲 状 腺	292
8・12・9 副甲状腺ホルモン	294
8・12・10 膵 臓	294
8・12・11 副腎髄質	298
8・12・12 副腎皮質	300
8・12・13 生 殖 腺	304

8・12・14	プロスタグランジン	305
8・13	遺 伝	305
8・13・1	突然変異	306
8・13・2	溶 原 性	306
8・13・3	エピソード	308
8・13・4	遺伝生化学	309
8・13・5	遺伝性疾患	310
8・14	癌とウイルス	312
8・14・1	癌 細 胞	312
8・14・2	発癌の分布機構	313
8・14・3	ウイルス発癌	313
8・14・4	転癌生体	314
8・15	進 化	315
付 録		317
1.	糖質の構造と名称	317
1・1	単 糖 類	317
1・2	少 糖 類	317
1・3	多 糖 類	319
1・4	ヘテロポリサッカライド	319
2.	脂質の構造と名称	321
2・1	グリセリドの命名法	322
2・2	リン脂質	322
2・3	スフィンゴリピド	323
2・4	ノイラミン酸	324
3.	アミノ酸	324
4.	プリン及びピリミジン塩基	325
4・1	プリン塩基	326
4・2	ピリミジン塩基	326
4・3	ヌクレオシド及びヌクレオチド	326
索 引		329

第1章 序 論

「月の表面にはさびしさがみなぎっている。それは畏怖をかき立てる。それに比べて、ここから見た地球はまるで広い宇宙に浮かぶオアシスだ」とは、ロケットによる人類最初の月周回を行った宇宙飛行士が、月を出発する直前に地球に送信して来た言葉である。その後月飛行士は月面に軟着陸し、月表面を詳細に探査し、そこにはなんらの生命も存在しないことを確認した。一方、別の宇宙ロケットも、水星、金星、火星、木星の表面に到達しその表面写真を送って来たが、いずれも荒涼としていて、到底この地球に見られるようなはなやかな生命の存在を予測させるものではなかった。このような意味で、地球上の生命はこの広い太陽系の中でも全く孤独な存在であるといえることができる。そしてまたそれなればこそ、「生命は如何にして創られたか」という、いわゆる「生命の起源」への関心が一層高まって来たといえることができる。

今からおよそ 40~50 億年以前には、この地球に降り注がれていた太陽エネルギーは、役に立たない熱として、急速に浪費され宇宙空間に拡散されていたであろう。その後このエネルギーのなにかしを捕捉し得るささやかな系が出現し、ついには捕捉したエネルギーを利用して、「物質代謝を行うことによって自己を保存し、かつ自己を再生産し得る系」すなわち「生きている系」が出現して来たものと考えられる。その後生物はますます進化し、より高能率に太陽エネルギーを利用する生物が生まれるようになり、遂には、人間という極めて高度に進化した生物が、この地球上に出現して来たのである。

太陽エネルギーを捕捉し、これを炭水化物、脂質、タンパク質等の化学エネルギーに変換しているのは、光合成生物(緑色植物、光合成細菌等)である。動物は植物によって作られたこれらの物質を食物として摂取し、自己の体内で、これらの食物の中に含まれている化学エネルギーを、再び仕事に変換する。またこうしたエネルギー変換反応に伴って、植物は炭酸ガスを固定し、酸素を放出する。一方動物は酸素を吸収し、炭酸ガスを排出する。こうして動物は植物に依存し、植物もまた何がしか動物に依存しながら、生物全体として太陽エネルギーをその生命活動に利用しているのである。地球上に降り注がれている太陽エネルギーの総量は、1年間に 1×10^{24} cal で、そのうち生物の捕捉する量は、 1×10^{11} cal、すなわち 1/1000 であるという。

生化学という学問は、「生きている」という現象、すなわち生命現象を、化学及び物理学の言葉で記述する学問であるといえることができる。すなわち、生化学は植物が太陽エネルギーを捕捉し、炭水化物の化学エネルギーに変換する機構、生じた炭水化物の一部を燃焼し、その際生ずるエネルギーを利用して、脂質、タンパク質等を合成する機構、そしてまた、植物によって作られた、炭水化物、脂質、タンパク質等の食物を、動物が摂取し、それを燃焼させることによって、そこに含まれている化学エネルギーを、仕事(化学的仕事: 生合成、浸透圧の仕事: 能動輸送と濃縮、及び機械的仕事: 筋肉の収縮など)に変換する機構、そしてまたそのような機構が子孫に伝達される機構を明らかにする学問であるといえることができる。

生化学という学問をこのように考えると、それを理解するためには化学(主として有機化学)のみならず物理学(熱力学, 統計力学, 量子化学等)の基礎的知識が不可欠であることはおのずから明らかであろう。

歴 史 的 考 察

生物が示す不思議な力を、昔の人々は理解するというより神秘化して「生物には普通の物理学や化学の法則が当てはまらない」と考えたのも、当時の学問水準, 思想を考えると無理からぬこととも思われる。しかし生物が特に *vital force* あるいは *spirit* という特別な力をもつわけでなく、無生物を支配する物理学や化学の法則に従うであろうことを、最初に明らかにしたのは Lavoisier であった。彼は動物の呼吸の研究から

「...故に呼吸は燃焼である。確かにそれはゆっくりしている。しかし、それ以外は完全に炭の燃焼と同じだ」

といみじくも喝破したのである(1785年)。それにつづいて、尿素の化学的合成を行うことによって、「生物のもつ *vital force* によってのみ尿素のような生体物質が作られる」という当時の既成概念を一掃したのは、Wöhler であった(1828年)。そして最後に「糖の発酵は生きた細胞によってのみ行われる」という当時の概念を打破し、「生化学」という学問の端緒を開いたのは Buchner であった。医者である彼は医療に使う目的でイーストエキス(全く生細胞を含まない汁液)を作り、これに防腐の目的で糖を加えて放置したところ、あとになってそのイーストエキスにアルコールの匂いのすることを認めたのである。生命のないところにアルコール発酵が起ったのである(1897年)。

これらの重要な歴史的発見は、*vital force* や *spirit* という概念を完全に追放し生物もまた物理学や化学の法則に従うことを明らかにするとともに、その後における生化学という自然科学の一分野の急速な発展を促したのである。生物もまた物理学や化学の法則に従うことが明らかになった以上、生命現象を化学及び物理学の言葉で記述する生化学が、急速な発展を遂げたこともまた当然といわねばならない。今なお生化学は急速なテンポで発展している。それは正に日進月歩という言葉にふさわしい。そのように急速に発展する生化学を将来にわたってフォローし、それを自分の仕事(医療や研究)に応用していくためには、何よりもまず「生化学的な物の考え方」を十分に理解することが望ましい。

第2章 熱力学の基礎

はじめに 生物も無生物と同じように物理学や化学の法則に従う以上、そしてまた化学が本質的には価電子の物理学という意味で広い意味での物理学の範疇に入る以上、生物学もまた広い意味での物理学ということができるかもしれない。

しかし現在の量子力学では数原子分子以上の Schrödinger 方程式の正確な解をうることはできない。まして、 10^{23} の何十乗という天文学的数字の原子から成り立っているであろう「生物という状態」の正確な解などは及びもつかないこと、といわねばならない。

しかし我々が観測によって知り、理論の結果と比較してその機構を明らかにしようとするのは、生物を構成する多様の原子の個々の状態ではなくて、それらが色々な運動をしながらも、全体としてある一定時間の経過中に示す色々な意味の平均値にほかならない。このような平均値も、基づくところはこれら原子の運動によることは確かであるが、前者を知るためには必ずしも後者に関する細密な情報を必要とするわけではない。量子力学の基本法則に、更に新しい仮説を加えて極めて巧妙にこうした多原子物体の問題を処理していこうとするのが量子統計力学といわれる物理学の一分野である。

しかし物質がそのように原子や分子から成り立っているということを認識し、それらの粒子の力学的運動として物質の示す自然現象を理解していくという立場に対し、今一つ自然現象解明へのアプローチの仕方がある。それが熱力学といわれるものである。天文学的数字の水分子が集まって出来ている水という液体の性質は、その中で個々の水分子がどういう運動をしているのか知らなくても、もっと極限していえば、水が水分子より成り立っているということを知らなくても、「水は低きに流る」とか、「水は方円の器に従う」といった自然現象の示す規則性は誰もが認めるところである。そうした自然現象の規則性を確認し、更にはそれらの間に統一的連絡をはかる組織が作られるならば、それこそ我々の求めているものにほかならない。そのためにはできるだけ多くの現象に対して、色々な見方で観察や観測を行い、その結果から、多くの現象に共通する最も基本的と思われる関係をひきだしてこれをいわゆる原理とし、あとは純粋な論理の力で広い理論の体系を構成して行く方法がある。熱力学といわれる物理学の一分野は正にこのような学問である。このように述べてくれば、統計力学は熱力学の理論的背景をなすものであるということがわかるであろう。多種粒子の集団が示す統計的な平均値(すなわち現象)を微視的な立場に立って研究していくのが統計力学であり、それを巨視的な立場(現象)だけから研究していこうとするのが熱力学であるということができる。

以上で明らかなように、熱力学の対象とする物質は多数の粒子の集まりであることが必要である。しかし完全な細胞の中における特定の分子集団の大きさを考えると、それは必ずしもそれほど多数でないことがある。例えば1個のバクテリアの細胞中には、せいぜい20か30くらいしか H^+ イオンがないことが容易に計算される。また、あるバクテリアでは、ある種の酵素が数分子しかないこともわかっている。更に、情報高分子であるデオキシリボ核酸(DNA)の場合には、恐らく1個のバクテリアの細胞中にわずか1分子か2分子しかないであろう。したがって熱力学原理をこうした存在密度

の小さいものに適用するときには非常に注意深くなければならない。

2.1 熱力学第1法則

今、一つの閉じた系を考えてみよう(閉じた系とは外部との間に物質の授受がないことを意味する)。その系に外部から熱 Q が加えられるとともに、外部からその系に対し W なる仕事が行なわれたとすると、系の内部エネルギー U_1 は U_2 になる。ここで、両者のエネルギーの差を ΔU とすると、第1法則は、

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (1)$$

となることを教える。状態の変化が無限小になれば U の変化も無限小になり

$$dU = dQ + dW$$

となる。これが熱力学第1法則の数学的表現にほかならない。これを別の言葉で説明すると、「 Q や W は [状態 1] から [状態 2] への移行過程に応じてそれぞれ様々な値をとるであろうが、両者の和、すなわち $Q + W$ は内部エネルギーの差 ΔU に等しく、それは初めの [状態 1] と終りの [状態 2] だけで定まり、両者の間における移行過程には無関係である」ということにほかならない。ここで Q や W の符号は系から系に向かってエネルギーの移動が行われたとき、正号をとるものとする。また第1法則は系において増加したエネルギーは系外において減少したエネルギーに等しいことを表しており、系系を考える(すなわち宇宙全体を考える)とエネルギーは増えも減りもしない、すなわち不滅であることを示している。それでこの法則はまたエネルギー保存の法則ともいわれる。

2.2 熱力学第2法則

第2法則は「宇宙のエントロピーは増加する」というように表現できる。エントロピーは絶対温度を T とおくと、可逆過程では $dS = dQ_{\text{可逆}} / T$ で表されるが、不可逆過程では $dS > dQ_{\text{不可逆}} / T$ となる。いま熱の出入の起らない閉じた系での過程を考えると、その場合は $dQ = 0$ であるから、可逆過程では $dS = 0$ 、不可逆過程では $dS > 0$ が成り立つ。エントロピーの真の意味は統計力学的考察によって初めて明らかになる。それによれば、エントロピーは「系の無秩序の度合を表す量」と定義される。エントロピーは一つの状態量であって、系が [状態 1] から [状態 2] になるときのエントロピーの差 $\Delta S = S_2 - S_1$ は内部エネルギーのそれと同様に、系の変化の経路には無関係に、系の初めの状態と終りの状態によってのみ決まるのである。

第2法則は自然現象にある方向性のあることを意味する。すなわち、不可逆過程に関与する系はエントロピーが可能な限り最大になるような方向に進むということを意味している。エントロピーが最大になったところでその系は平衡に達する。理論的にはある系のエントロピーが、ある変化の間は一定に保たれることがあるが(そういうとき、その過程は可逆的であるといわれる)、しかし第2法則は、可逆過程と不可逆過程とを分けることができて、物理的な世界ではエントロピーが正確に一定に保たれているような完全に可逆的な過程というものとはほとんどみあたらず、全体として宇宙のエ

トロピー、すなわち無秩序の程度は不可逆的に常に増大していて、宇宙のエントロピーは決して減少することはないということを教えるのである。したがって宇宙のエネルギーは、すべて無秩序化のために使われて、もはや定温条件では仕事をすることができない形となる。かくてエントロピー破滅といわれる完全な乱雑状態に達するのがこの宇宙の最終の運命なのである。いま一つの閉じた系のエントロピーを S 、外部のそれを S_0 とすると、第2法則から

$$dS + dS_0 \geq 0 \quad (2)$$

という式が得られる。この式もまた第2法則の数学的表現に他ならない。等号はもちろん理想的な可逆過程に対してのみ成り立つ。いま対象系に外から与えられる熱量を dQ とすると、ここで問題にしているのは対象系だけであるから、 dQ が系外でいかなる過程を経て供給されたかは問題としないでよい。ゆえに系外にもし容積変化があったとしても、それは可逆的に行われると仮定すると

$$dS_0 = -\frac{dQ}{T}$$

ここで dQ は対象系が受領のとき正であるから、系外の方からいえば負号をつけることになる。そこでこの式と上の式を組合せると

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0$$

$$dS - \frac{dU - dW}{T} \geq 0$$

が得られる。これを変形すると

$$dU - TdS \leq dW \quad (3)$$

となる。この式は熱力学第2法則の数学的表現にほかならない。

熱力学には更に第3法則というものがある。それは

「絶対零度におけるあらゆる元素又は化合物の完全な結晶のエントロピーは零である」

というものである。絶対零度においては、熱運動はなく完全な結晶分子は絶対的に秩序だっている。こういう結晶からはずれて、わずかでも秩序が乱れている状態では、ある量のエントロピー、すなわち無秩序がある。

2.3 自由エネルギー

いま式(3)で dW が $-pdV$ で表せる仕事であるとする、温度、圧力ともに一定の条件での変化においては

$$d(U - TS + pV) \leq 0 \quad (4)$$

と表すことができる。「カッコ」の内部は全体として1個の状態量と考えることができるので、それを G で表すことにすると

$$dG \leq 0$$

となる。すなわち定温、定圧下では、 G なる関数は常に減少する。したがってこういう条件下に実現する平衡の条件は G の極小で規定される。 G は Gibbs の自由エネルギー又は熱力学ポテンシャルといわれる。しかし普通の生化学の教科書では単に自由エネルギーと記されている。したがって生化学の立場でいえば、第2法則は「定温、定圧(生体内反応ではこの条件が満たされていることが多い)のもとに起る変化は、自由エネルギーの減少する方向に向かう」というふうに表現することができよう。

2.4 化学平衡

いま、 A, B なる分子が、次のような化学反応式



によって反応して、 L, M なる反応生産物を与える化学反応における自由エネルギーの変化を考えて見ることにしよう。

1 mol 当たりの自由エネルギーは化学ポテンシャルとよばれ、記号 μ で表される。したがって均一成分を n mol 含んでいる系の自由エネルギーは、

$$G = n\mu \quad (6)$$

となる。もし A 及び B という物質が、それぞれ a mol と b mol 含まれている混合系 ((5) 式の左辺の状態は正にこのような混合系を意味している) では、 A 及び B の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_A 及び μ_B とすると

$$G_{\text{左辺}} = a\mu_A + b\mu_B \quad (7)$$

となる。同様に L 及び M という物質がそれぞれ l mol 及び m mol あるとすると ((5) 式の右辺の状態)、その系の自由エネルギーは、 L 及び M の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_L 及び μ_M とすると

$$G_{\text{右辺}} = l\mu_L + m\mu_M \quad (8)$$

となる。もし上の化学反応が平衡状態にあるとすると左辺及び右辺の自由エネルギーは等しいから

$$a\mu_A + b\mu_B = l\mu_L + m\mu_M \quad (8)$$

となる。これはとりもなおさず化学平衡の条件そのものに他ならない。いま上の化学反応が理想溶液中で行われるものとする、 A, B, L, M の化学ポテンシャルは

$$\left. \begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^\circ + RT \ln [x_A]_{\text{eq}} \\ \mu_B &= \mu_B^\circ + RT \ln [x_B]_{\text{eq}} \\ \mu_L &= \mu_L^\circ + RT \ln [x_L]_{\text{eq}} \\ \mu_M &= \mu_M^\circ + RT \ln [x_M]_{\text{eq}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ただし $[x_A], [x_B] \cdots$ は $A, B \cdots$ のモル分率を表す。eq は平衡状態における濃度を示す。