

## 生物熱力学の分野における国際的活動(II)

## 生化学における平衡データの測定

## および表示に関する推奨(下)

生物熱力学合同委員会(Interunion Commission of  
Biothermodynamics)起草

広海啓太郎\*, 菅 宏\*\*共訳

## 第二部 記号、単位と術語

## 総 論

熱力学を扱った文書は国際的な標準化機関によって推奨された記号、単位、術語を用いることによって、その記述は正確、かつ明快となってその質が高められることになる。物理、その他の実験科学の分野における国際学術団体によって行われた推奨の中から、とくに生物学的プロセスの熱力学にあてはまるものを以下に選り出した。物理化学の諸量に対して推奨された記号、単位、術語についての詳細、および国際単位系(SI)についてはIUPAC(4)\*の推奨を参照されたい。SI単位は国際標準化機構(ISO)によっても推奨されており、SIを使用する際の諸規則(5)も刊行されている。別に国際度量衡局(6)からもSIを記述した文書が出されている。

\* 京都大学農学部食品工学教室：京都市左京区北白川  
追分町

Keitaro Hiromi: Department of Food Science  
and Technology, Faculty of Agriculture, Kyoto  
University

\*\* 大阪大学理学部化学教室：豊中市待兼山町1-1  
Hiroshi Suga: Department of Chemistry, Faculty  
of Science, Osaka University

\*4 文献(4)には国際単位系(SI)の概要、および常用される非SI単位の使用規程をも含めた使用法が与えられている。また、空間、時間、力学的諸性質、分子の質量や濃度、熱力学、電磁気、電気化学、光、電磁放射、輸送の性質などに関連した諸量の名称と記号についての推奨の一覧表も含まれている。更に上つき添字、下つき添字や、数式、記号、単位、数値、数学的記号などの諸関係についての推奨も与えられている。また、起電力や電極過程、pH測定、反応速度と関連諸量の表わし方や慣用法について特別の章が設けられている。とくに生化学者や生物熱力学者に関連深いのはその付録であって、水溶液やその他の相における活量と関連諸量の定義に関する推奨が与えられている。

この精神にのっとり科学データを発表するに当り、著者は次の諸事項を遵守されたい。

1. 各物理量には推称された名称、好ましい記号をできる限り使用すること。
2. SI単位、および国際的に認められた記号(4-6)を使うこと。
3. 物質や物理の状態、あるいはどの温度での値かなどを指定する場合には、上つき添字や下つき添字の代りに可能な場合には関数形表示を用いる。例えば、反応1の過程に対しては

$$\Delta G_1^{\circ'} (\text{pH} = 7.0, I_c = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}, \text{ at } 25^\circ\text{C})$$

あるいは溶解した物質に対して

$$C_p (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{ in H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C})$$

4. 文中、グラフのタテ、横軸のラベル、または表の行、列に用いるラベルには、数値と共にその物理量に相当する単位をも明記すること。

文中では、その記述に好ましいやり方は

$$\text{物理量} = \text{数値} \times \text{単位}$$

の形で表わすことで、例えば

$$\Delta G^{\circ'} (\text{pH} = 7.0, I_c = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}, \text{ at } 25^\circ\text{C}) \\ = -8.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

とする。

図表で用いるべきラベルは上式を組み変えて

$$\text{物理量/単位} = \text{数値}$$

すなわち、上の例では  $\Delta G/\text{kJ mol}^{-1} = -8.7$  であり、この等式の左辺の量をラベルとし、右辺を表にすべき数値として用いるべきである。もし、10の累乗倍の形を単位の接頭語以外に、または接頭語の代りに用いる時は、10の累乗の項を単位と共に正しく表現せねばならない(すなわち、 $\Delta G/\text{J mol}^{-1} = -0.087 \times 10^{-8}$ 、あるいは  $\Delta G/10^8 \text{ J mol}^{-1} = -0.087$ 、あるいは他の等価な表現)。

著者と読者のコミュニケーションをより良くすると思われる場合でもSI以外の単位系で示された数値はカッコに入れて表示すべきである。これは例えばカロリー、

気圧のように非SI単位が、今でもある種の物理量に対して依然として良く使われる場合に望ましいと考えられる。しかし、非SI単位を使う際には必ずSI単位で厳密に定義しておくことが必要である。

物理量を表わす記号はイタリック体(斜体)で印刷される。タイプ原稿では活字指定のための下直線を引く。単位の記号はローマン体(立体)で印刷される。このような推奨は以下の熱力学測定における特定の応用例でその実例が示されよう。

物理的諸量に対する名称と記号は参考文献に詳しく記述されているのでここでは重複を避け、とくに国際的推奨が固定化してしまった慣習と著しく異なる場合だけに焦点を絞って記述する。

**温度** 熱力学的温度、および温度差はケルビンで表われ、記号はKであって、度K、または $^{\circ}\text{K}$ ではない。セルシウス温度、および温度差はセルシウス度で表われ、またその記号は $^{\circ}\text{C}$ である。セルシウス度はケルビンと同じであるが、時には誤ってdegree "centigrade"と呼ばれる。

**圧力** 圧力の単位はパスカルであって、平方メートルあたり1ニュートン、すなわち $1\text{ Pa}=1\text{ Nm}^{-2}$ である。多くの圧力測定にとって便利な単位はキロパスカル(記号kPa)である。生物熱力学を扱う研究者は通常の $pV$ という熱力学量がエネルギーを表わす量であり、 $p$ をパスカル、 $V$ を立方メートル単位で表すと $pV$ はとりもなおさずジュール単位となることに気付かれよう。慣用されている非SI単位のどの組合せをとっても換算因子に頼らざるを得ない。リットル気圧のような体裁の良くないエネルギー単位は使用すべきではない。

また、常用されているmmHg、ないしはTorr、あるいはその累乗分の1の単位も使用すべきではない。

標準大気圧は101.325パスカル(1気圧=101.325kPa)として定義される。これは勿論、非SI単位である。圧力測定に基いて平衡定数、または標準熱力学関数を算出する際には、標準にとられている圧力が本文中でしばしば1気圧と呼んでいる101.325kPaであることを銘記すべきである。

**エネルギー** 全ての熱測定に含まれるエネルギー測定はジュール(J)、キロジュール(kJ)、ないしはミリジュール(mJ)で表すのが適切である。熱化学カロリー( $\text{cal}_{\text{th}}$ )、または、その累乗倍ないしは累乗分の1を用いて表した場合には、用いた換算因子( $1\text{ cal}_{\text{th}}=4.1840\text{ J}$ )を記述しておく必要がある。"栄養学で使うカロリー"または"大カロリー"(時としてCalで表わされるが1キロカロリーに等しい)は特定の領域以外では殆んど使われなくなっており、その使用は避けるべきである。これ

以外に定義されたカロリーも生化学や他の熱化学的分野でも殆んど用いられなくなっている。

SI単位が採用されて以来、カロリーの使用は減少しており、近い将来にはカロリーで報告されたデータは多分、書きかえられるであろうことを認識すべきである。

上記以外の他の単位についてはIUPACとBIPMの推奨(4-6)を参照されたい。

**溶液の組成** 溶液に熱力学を適用する際にその組成はモル濃度、重量モル濃度、モル分率を用いて表される。その他、質量分率、体積分率なども特別な応用にとって便利ことがある。これらの単位はすべて明瞭に区別すべきであり、そして溶液は適切な単位を用いて一義的に記述せねばならない。

溶質Bのモル濃度はB物質の量(モル)をその溶液の体積で割ったものであり、推奨記号は $C_B$ 、および $[B]$ である。また、使い易い単位は $\text{mol dm}^{-3}$ である。モル濃度は時として体積モル濃度(molarity)とも呼ばれる。0.1 $\text{mol dm}^{-3}$ の濃度をもつ溶液は0.1モル溶液、あるいは0.1M溶液と呼ばれることが多い。しかし、molarityという言葉、Mという単位はmolality(重量モル濃度)と混合し易いので、モル濃度という術語と $\text{mol dm}^{-3}$ の単位が望ましい。

溶質Bの重量モル濃度はB物質の量(モル)を溶媒の質量で割ったもので、推奨記号は $m_B$ 、その単位は $\text{mol kg}^{-1}$ である。重量モル濃度が0.1 $\text{mol kg}^{-1}$ に等しい溶液は0.1 molal 溶液、あるいは0.1 m溶液と呼ばれることがある。しかし、"molal"と"molar"との混乱、さらにはmがメートルの記号であることを考えると、 $\text{mol kg}^{-1}$ の単位が望ましい。

物質Bのモル分率は溶液中の物質Bの量(モル)を溶液に含まれる全物質の量(モル)で割ったものである。推奨記号は $x_B$ 、あるいは $y_B$ で、これは $n_B/\sum_i n_i$ に等しい。モル分率は無次元数である。

**状態関数** ある物質の状態関数に付随したエネルギー量を述べる際には、正確に定義された関数と推奨記号を用いるよう注意が大切である。すなわち、内部エネルギー( $U$ )、エンタルピー( $H$ )、ヘルムホルツエネルギー( $A$ )、ギブズエネルギー( $G$ )、エントロピー( $S$ )、あるいは熱容量( $C$ )である。熱力学的な状態関数に関しては熱という言葉は避けるべきである。すなわち、熱含量よりはエンタルピーが、生成熱よりは生成エンタルピーの方が望ましい。但し、熱容量についてはこれに代るべき言葉がないので、この限りではない。比熱容量は単位質量当りの熱容量を指すときだけ用いるべきである。比熱という言葉は使用すべきではない。これに対応するモル当りの量はモル熱容量である。

自由エネルギーという言葉は曖昧なので使うべきではない。ヘルムホルツエネルギー、ないしはヘルムホルツ関数、およびギブズエネルギー、ないしはギブズ関数が適切であって、その記号は  $A$ 、および  $G$  である。それぞれ  $U-TS$ 、 $H-TS$  に対応する。この示量的性質はジュール(J)の単位をもつ。また、対応する単位質量当りの量はジュール毎キログラム ( $\text{J kg}^{-1}$ )、対応するモル当りの量はジュール毎モル ( $\text{J mol}^{-1}$ ) の単位をもつ。エントロピー(記号  $S$ ) も示量的性質でジュール毎ケルビン ( $\text{J K}^{-1}$ )、比エントロピーはジュール毎ケルビン毎キログラム ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ )、モルエントロピーはジュール毎モル毎ケルビン ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) の単位をもつ。

**平衡定数** 熱力学の平衡定数は反応成分の活量に基いて算出した量を報告するのが理想である。しかし、多くの生化学的研究にとってこれは実際的ではない。従って平衡定数、およびギブズエネルギー変化を算出するのに、この文書の前節で述べられた推奨に従うことが望まれる。上述の一般的推奨の精神に沿って、物理量を示す記号は単位の記号と区別することが大切であり、平衡定数の記号  $K$  は印刷文書ではイタリック体(斜体)で印刷されるし、タイプ原稿では活字指定の下直線を引いて、ケルビンの記号[ローマン体(立体)で  $K$ ]と区別することが必要である。

**電極測定** 電位差、起電力および電極電位の符号に関する慣行は参考文献4(第9章)に述べられており、時として1953年の“ストックホルム慣行”と呼ばれるが、これに従うことが強く望まれる。

この慣行通りに記述された化学反応式の向き、対応する電池要素の表示順序、電池起電力の符号の指定は首尾一貫して次の関係に従う。

1. 電池反応と電池図は、その反応が左から右に起こった時に正電荷が電池中を左から右に流れるように順序を並べる。電位差の符号と大きさは、右の電極電位から左の電極電位を差引いたものに等しい。

2. ある電極(すなわち半電池)の電極電位とは、左側にその電極、右側に標準水素電極を並べて作られる電池の起電力をいう。より大きな起電力はより大きな酸化電位を示している。

#### まとめの表

このテキスト本文中にでてくる熱力学関数、その単位、およびそれらの間の幾つかの関係式を表1に示す。そこにはまた主要な推奨実験条件や操作もまとめられている。表2には幾つかのSI単位とそれぞれの記号が与えられている。

モル当りのエンタルピー変化、およびギブズエネルギー変化を示す単位は一般にその反応のモル当りのジュール( $\text{J mol}^{-1}$ )、ないしはキロジュール( $\text{kJ mol}^{-1}$ )で表さ

表1(a) 本推奨に用いられた熱力学諸記号

|                                      |                                                                                                                                                                       |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $[A]$                                | 物質Aのモル濃度                                                                                                                                                              |
| $y_B$                                | 物質Bの活量係数(モル濃度を用いた場合)                                                                                                                                                  |
| $a_B$                                | 物質Bの相対活量( $a_B = y_B [B]$ の関係あり)                                                                                                                                      |
| $I$                                  | イオン強度( $I_c = 1/2 \sum_i c_i z_i^2$ ; $I_m = 1/2 \sum_i m_i z_i^2$ )この式で $c_i$ は $i$ 種イオンのモル濃度、 $m_i$ は $i$ 種イオンの重量モル濃度、 $z_i$ は $i$ 種イオンの荷電数、 $s$ は存在する全イオンの種類の数である。 |
| $K_e$                                | pHに依存しない全平衡濃度の積(濃度平衡定数)                                                                                                                                               |
| $K$                                  | 熱力学の平衡定数                                                                                                                                                              |
| $K'(\text{pH}=x; \text{など})$         | 特定成分の濃度を規定した際の全平衡濃度の見かけの積でpHに依存する(見かけの平衡定数)                                                                                                                           |
| $K_{\text{rxp}}$                     | $K'$ 参照                                                                                                                                                               |
| $K_{\text{app}}$                     | $K'$ 参照                                                                                                                                                               |
| $K_{\text{obsd}}$                    | $K'$ 参照                                                                                                                                                               |
| $\Delta G_c^\circ$                   | pHに依存しない全平衡濃度の積に対応する標準ギブズエネルギー変化( $\Delta G_c^\circ = -RT \ln K_e$ )                                                                                                  |
| $\Delta G_c^{\text{a}}(\text{pH}=x)$ | pHの値を固定した緩衝溶液中の平衡濃度の見かけの積に対応する、見かけの標準ギブズエネルギー変化( $\Delta G_c^{\text{a}} = -RT \ln K_e'$ )                                                                             |
| $\Delta G_{\text{exp}}^\circ$        | $\Delta G^{\text{a}}$ 参照                                                                                                                                              |
| $\Delta G_{\text{app}}^\circ$        | $\Delta G^{\text{a}}$ 参照                                                                                                                                              |
| $\Delta F$                           | 自由エネルギー変化に対して以前用いられていた記号。現在ではギブズエネルギー変化と呼ぶ方がふさわしく、 $\Delta G$ の記号で与えられる。                                                                                              |
| $\Delta F^\circ$                     | $\Delta F$ , $\Delta G^\circ$ , $\Delta G^{\text{a}}$ 参照                                                                                                              |
| $\Delta S$                           | エントロピー変化                                                                                                                                                              |
| $\Delta H$                           | エンタルピー変化                                                                                                                                                              |
| $C_p$                                | 定圧熱容量                                                                                                                                                                 |

れるが、どの場合にもその単位を記述せねばならない。特別の目的には比エンタルピー変化、または比ギブズエネルギー変化が反応物、ないしは生成物の単位質量当りとして与えられる(すなわち、ジュール毎キログラム、 $\text{J kg}^{-1}$ )。

同様にエントロピー変化の単位は、特定のプロセスに対して一般にはジュール毎モル毎ケルビンで表されるが、どの場合にも単位の指定が必要である。特別の目的には比エントロピー変化として、問題とする反応物、ないしは生成物の単位質量当りとして与えられる(すなわち、ジュール毎キログラム毎ケルビン、 $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) こともあり、あるいはそのプロセスに対する全エントロピー変化としてジュール毎ケルビン( $\text{J K}^{-1}$ )単位で与え

表1(b) 熱力学的諸記号と他の推奨のまとめ

| 物 理 量                           | pH一定(x)時の<br>見かけの値            | pHに依存しない値        |
|---------------------------------|-------------------------------|------------------|
| 平 衡 定 数 <sup>a</sup>            | $K'_c$                        | $K_c$            |
| 標準モルギブズ<br>エネルギー変化 <sup>b</sup> | $\Delta G^\circ(\text{pH}=x)$ | $\Delta G^\circ$ |
| 反応物Aの濃度                         | $[A]_{\text{total}}$          | $[A]$            |

a 平衡濃度の適切な商で、ほぼ一定となる。

b 平衡定数から形式的に算出される。

平衡定数を表す式の因子に関して推奨される慣行  
原系または生成系に水が関与する場合には水の濃度を1としたか、55.5ととったか、あるいは他の数値を用いたかを明記する。水素イオンの濃度を $10^{-\text{pH}}$ としたか、他の値をとったかを明記する。pHは水素イオンの濃度、ないしは活量の正確な目安とは必ずしもいえない。

## 推奨される測定条件

| 温 度                              | 一次条件                       | 二次条件                       |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $t$ (または $T$ )                   | 25°C(298.15K)<br>(同時に温度可変) | 37°C(310.15K)<br>(同時に温度可変) |
| イオン強度,<br>$I/\text{mol dm}^{-3}$ | 0.1(KClを用いる)               | 0.1(KClを用いる)               |
| 水素イオン濃度                          | pH=7                       |                            |
| 緩衝液濃度                            | 有効最少限                      |                            |

られることもある。

絶対エントロピー、および熱容量の単位はエントロピー変化の単位( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ,  $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ , ないしは $\text{J K}^{-1}$ )と同じであるが、これはプロセスに対してではなく、特定の物質ないしは物質の集合体に対して与えられた名称である。

幾つかの熱力学的関係式：これらの量の単位は示量性を示す全エネルギーに対してはジュール(J)、モルエネルギーに対してはジュール毎モル( $\text{J mol}^{-1}$ )、比エネルギーに対してはジュール毎キログラム( $\text{J kg}^{-1}$ )で表される。

$\Delta U = Q - W$  熱力学第一法則。ある系の内部エネルギーの増加は系に供給された熱と系になされた仕事との和で与えられる。

$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$  定圧下では系のエンタルピー増加( $\Delta H$ )は内部エネルギーの増加( $\Delta U$ )と系がなした仕事( $p \Delta V$ )とからなる。

$\Delta H = H(T_2) - H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$  定圧下にある系にエネルギーを供給した際の系のエンタルピー増加

表2 物理量、SI単位とその記号

## (a) 基本単位

|      | 単位の名称 | 単位の記号 |
|------|-------|-------|
| 長 さ  | メートル  | m     |
| 質 量  | キログラム | kg    |
| 時 間  | 秒     | s     |
| 電 流  | アンペア  | A     |
| 温 度  | ケルビン  | K     |
| 物質の量 | モル    | mol   |
| 光 度  | カンデラ  | cd    |

## (b) 誘導単位(例)

|         | 単位の名称        | 単位の記号                                     |
|---------|--------------|-------------------------------------------|
| 力       | ニュートン        | $\text{N}(\text{m kg s}^{-2})$            |
| 圧 力     | パスカル         | $\text{Pa}(\text{Nm}^{-2})$               |
| エネルギー   | ジュール         | $\text{J}(\text{m}^2 \text{kg s}^{-2})$   |
| 仕 事 率   | ワット          | $\text{W}(\text{J s}^{-1})$               |
| 電 荷     | クーロン         | $\text{C}(\text{A s})$                    |
| 電 位 差   | ボルト          | $\text{V}(\text{J A}^{-1} \text{s}^{-1})$ |
| 電 気 抵 抗 | オーム          | $\Omega(\text{VA}^{-1})$                  |
| 周 波 数   | ヘルツ          | $\text{Hz}(\text{s}^{-1})$                |
| 面 積     | 平方メートル       | $\text{m}^2$                              |
| 体 積     | 立方メートル       | $\text{m}^3$                              |
| 密 度     | キログラム毎立方メートル | $\text{kg m}^{-3}$                        |

## (c) 接頭語

| 大きさ        | 接頭語  | 記 号   | 大きさ       | 接頭語 | 記 号 |
|------------|------|-------|-----------|-----|-----|
| $10^{-1}$  | デシ   | d     | 10        | デカ  | da  |
| $10^{-2}$  | センチ  | c     | $10^2$    | ヘクト | h   |
| $10^{-3}$  | ミリ   | m     | $10^3$    | キロ  | k   |
| $10^{-6}$  | マイクロ | $\mu$ | $10^6$    | メガ  | M   |
| $10^{-9}$  | ナノ   | n     | $10^9$    | ギガ  | G   |
| $10^{-12}$ | ピコ   | p     | $10^{12}$ | テラ  | T   |
| $10^{-15}$ | フェムト | f     | $10^{15}$ | ペタ  | P   |
| $10^{-18}$ | アット  | a     | $10^{18}$ | エクサ | E   |

は、惹き起こされた温度変化の範囲にわたって $C_p$ を積分して求められる。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

定温下にある系のギブズエネルギーの増加( $\Delta G$ )はエンタルピー変化( $\Delta H$ )より $T \Delta S$ を差引いて求められる。

## 文 献

- 1) Guide for the Presentation in the Primary Literature of Numerical Data Derived from Experiments. *CODATA Bulletin No. 9, December 1973*.
- 2) A Guide to Procedures for the Publication of Thermodynamic Data. (1972); *J. Chem.*

- Thermodynamics* **4**, 511–520; (1972) *Pure Appl. Chem.* **29**, 395–407.
- 3) Alberty, R. A. (1969) *J. Biol. Chem.* **244**, 3290.
  - 4) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). McGlashan, M. L. (1970). *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*. Butterworth and Co., London, Toronto, etc. (SBN-408 89350 8); (1970) *Pure Appl. Chem.* **21**, No. 1, 3–44; Revision, M. A. Paul (1975) Butterworth and Co., London (ISBN 0 408 70671 6).
  - 5) International Organization for Standardization (ISO). SI units and recommendations for the use of their multiples and of certain other units. International Standard ISO-1000. First edition-1973-02-01, American National Standards Institute, New York. See also, for more detail: International Standard ISO-31/0-1974 and ISO 31/1-XII (1965–1975) which deal with quantities, units, symbols, conversion factors, and conversion tables for various branches of science and technology. Copies are obtained through the ISO-member national standards organizations of various countries.
  - 6) Bureau International des Poids et Mesures (BIPM): Le Système International d'Unités, 1970. OFFILIB, 49 Rue Gay-Lussac, F75 Paris 5, France. Authorized English translations are available from: (a) The International System of Units (SI), National Bureau of Standards (USA) Publication 330, 1974, United States Government Printing Office, Washington, DC, or (b) The International System of Units (SI), Her Majesty's Stationery Office, London.