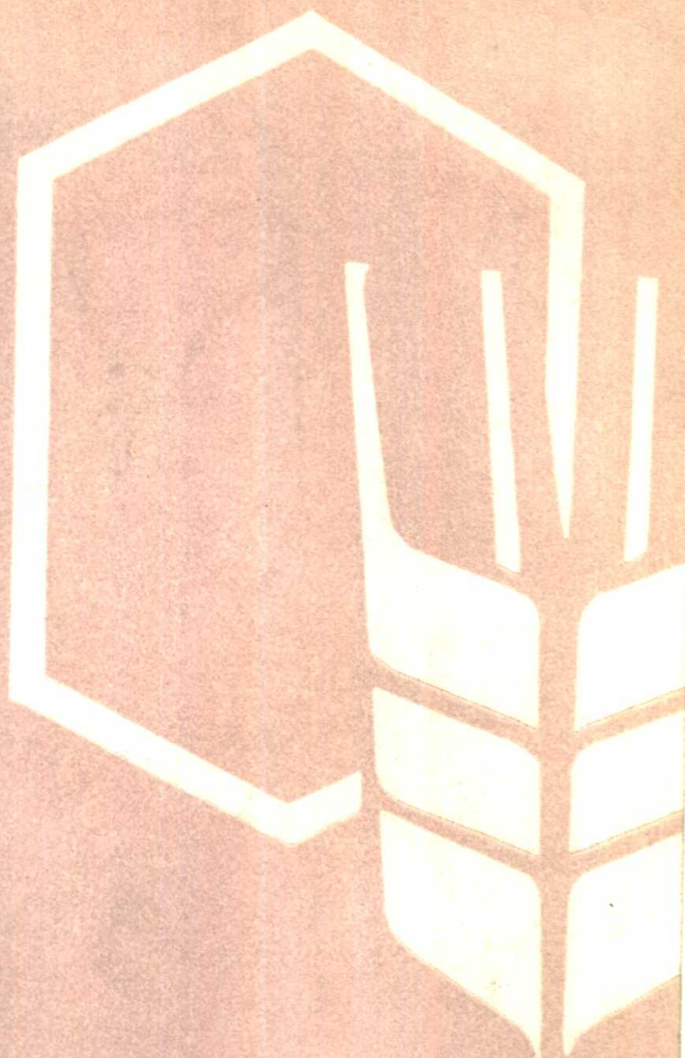


北京农业大学出版社

黄天栋 主编



HUAXUE YU NUNGXUE

化学与农学



化 学 与 农 学

黄 天 栋 主 编

北京农业大学出版社

1 9 8 8

责任编辑：高 欣 徐文秀

封面设计：雷克敬

化 学 与 农 学

黄天栋 主编

北京农业大学出版社出版
(北京海淀区圆明园西路2号)

新华书店首都发行所发行
北京农业大学印刷厂印刷

开本787×1092毫米1/32 印张：9.125

字数：203千 印数：5000

1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷

ISBN 7-81002-040-4/Z·38

定 价：2.75元

前 言

基础化学与专业课脱节，是高等农林院校里长期不得解决的问题。总结三十多年的经验，尽管各人认识有异，但对下列几点看法，可能是共同的：

1. 高等农林院校基础化学，必须有其自身特点，必须为学生提供专业所必要的“三基”。

2. 基础化学课，必须保持其本门学科体系的完整性。基础课与专业课间彼此不能相互替代。

3. 尤其重要，更为根本的是应使学生能把化学课中所学，灵活运用于对专业问题的理解与探讨。

当然，原则好说，具体难做。基础化学不仅没有足够时间去讲述如何结合专业，而且也不允许因讲这些而有损于自身体系，或淡化本课程重点。对专业课教师来说，亦有类似问题。于是，学生叹息沟壑之间，仰望两侧，安得一桥飞架南北？！

学生之苦，常迴索在我们脑中……。编写《化学与农学》这样一本教学参考书的设想，油然而生……。酝酿过程中，浙江农业大学何增跃教授、北京农业大学庞贵冬老师为本书出了不少好主意，并大力推荐，竭力促成。在他们热情鼓励下，我们开始组织班子，着手编著。

本书编写内容要求是：普通化学的纵向深入，物理化学的横向扩充，为基础化学与农林专业牵线搭桥。

成书过程中，曾得到许多专家大力支持和鼓励，他们

是：学部委员浙江农业大学朱祖祥教授，中国科学院南京土壤研究所于天仁研究员、张效年副研究员，北京农业大学周长海教授，东北农业大学杨同舟老师，四川农业大学刘子章副教授，山东农业大学杨世钺、毕德义副教授等等，在此一并致谢！

由于本人水平不高，工作不力，致使本书存在不少缺陷。然而，聊以自慰的是抛出了引玉之砖。切望读者多予指正，以谋今后改进。

编写分工：

第1篇	北京农业大学	潘兆梅
第2篇	北京师范大学	姜 璐 沈小峰
第3篇	江苏农学院	杨龙寿
第4篇	浙江农业大学	曹涤身
第5篇	山东农业大学	黄天栋
第6篇	南京农业大学	费乙晖
第7篇	莱阳农学院	辛洪礼
第8篇	河北农业大学	张绍成
第9篇	河北农业大学	张绍成
第10篇	山东农业大学	刘美筠

黄 天 栋

1986年10月1日

目 录

第 1 篇 自由焓与化学势

- 一、绪言..... (1)
- 二、热力学第一定律..... (2)
- 三、热力学第二定律..... (4)
- 四、自由能与自由焓..... (15)
- 五、封闭体系的基本公式..... (17)
- 六、化学势..... (20)
- 七、自由焓与化学势的应用实例..... (27)

第 2 篇 耗散结构理论简介

- 一、历史的回顾..... (32)
- 二、近平衡区热力学..... (36)
- 三、耗散结构的实验基础..... (42)
- 四、耗散结构的理论概况..... (48)
- 五、耗散结构理论的应用..... (72)

第 3 篇 粘土电荷来源

- 一、土壤粘粒及其构造..... (85)
- 二、粘土电荷的种类和来源..... (94)
- 三、粘土电荷的作用..... (106)

第 4 篇 水势

- 一、水流的方向..... (112)
- 二、水势..... (114)

三、水势的组成.....	(123)
四、水势测算示例.....	(126)
第 5 篇 土壤养分位	
一、比例定律.....	(132)
二、养分位.....	(134)
三、养分位的测定.....	(148)
四、养分吸收过程强度因素和容量因素的关系	(151)
五、对养分位的评价.....	(152)
第 6 篇 电超滤与养分	
一、电超滤仪.....	(155)
二、电超滤的原理与方法.....	(160)
三、电超滤在研究土壤养分供应上的应用	(168)
第 7 篇 反渗透及其应用	
一、反渗透原理.....	(182)
二、反渗透膜及其制备.....	(185)
三、使用反渗透膜时的注意事项.....	(191)
四、反渗透器件.....	(192)
五、反渗透应用举例.....	(193)
第 8 篇 生物膜的化学	
一、生物膜的功能和化学成分.....	(200)
二、生物膜内物质的运动.....	(205)
三、生物膜结构模型.....	(207)
四、不可逆过程热力学简介.....	(208)
五、唯象方程式.....	(212)
六、膜渗透的热力学.....	(213)

七、生物膜的输送过程.....	(216)
八、生物膜电位.....	(228)
第 9 篇 光合作用中的化学	
一、研究光合作用需要化学.....	(236)
二、光化学基本知识.....	(236)
三、光反应中的化学.....	(243)
四、叶绿体的化学.....	(249)
五、暗反应中的化学.....	(256)
第10篇 分子的立体结构与酶促反应	
一、分子的构型与酶的立体专一性.....	(265)
二、分子的构象与酶的活性中心.....	(278)

1

自由焓与化学势

一、绪 言

自然界中物质的各种变化（如化学反应、汽化、凝固、溶解……等）真是千姿百态，种类繁多，但是在这些众多的变化中却有一个共同点，那就是在变化过程中，都伴随着能量的变化（如果没有能量变化时，我们只能说能量变化的数值等于零）。因此我们可以从能量变化这一侧面来讨论物质各种变化的规律，这个问题是属于化学热力学研究的范畴。热力学是研究能量变化的规律，而化学热力学则是应用热力学中的基本原理来研究化学过程以及和化学有关的物理过程，它最主要的目的是通过热力学得出的结论，预先判断在一定条件下，某过程能否发生以及此过程能进行到什么程度。这种预示不论在理论研究还是在生产实践中都是非常重要的。这也是本文所要讨论的主要问题。

在这里将介绍一些热力学基本的概念，而重点是介绍自由焓与化学势，因为在判断变化过程时，这两个函数应用广泛，而且使用方便。另外本文主要讨论一些在非远离平衡条件下的热力学问题。

最后还要说明一点，本文讨论的问题都是着眼于化学过程，对于生物过程能否适用呢？虽然生物过程包含着大量的化学过程，但它却是一个非常复杂的过程，影响因素很多，不能把复杂的生物过程简单的还原为化学过程，然而在过程发生时仍要遵循本章所讲的能量变化规律，只不过要充分考

考虑各因素的影响，否则将会得出片面甚至错误的结果。

二、热力学第一定律

热力学第一定律即能量守恒定律。此定律告诉我们能量可以转移（从A物转移到B物），也可转换成其他形式的能，但不论是转移还是转换都是等当量的，不能无中生有，也不能无故消失。假定某物质在状态I时具有一个内能 $\bar{U}_1$ （内能不包括整体的动能和势能），当变为状态II时其内能变为 $\bar{U}_2$ ，这个内能的变化只能是以热和功的形式表现出来。

$$\bar{U}_2 - \bar{U}_1 = \Delta\bar{U} = Q - W \quad (1-1)$$

这就是热力学第一定律的数学表示式，式中 $\Delta\bar{U}$ 为内能变化值， Q 为体系吸收的热， W 为对外所做的功。 Q 和 W 的定义是人为规定的，也就是说，如果某过程吸收10焦耳的热，那么 $Q = 10$ 焦耳，若是放出10焦耳的热，则 $Q = -10$ 焦耳，即吸了-10焦耳的热量。对 W 的含意也可用同样方式说明。

在式(1-1)中， $\bar{U}$ 为状态函数，其改变值 $\Delta\bar{U}$ 只与起始状态和终了状态有关，而与 $\bar{U}_1$ 经过什么途径到达 $\bar{U}_2$ 无关。 Q 和 W 则为过程函数，在变化过程中， $\Delta\bar{U}$ 可以全部变为 W ，也可以全部变为 Q ，还可以各占一部分，因此由始态到终态 Q 和 W 的大小则与不同的途径有关。

虽然内能的变化可以做功，但在研究物质的各种变化过程中，很少考虑用来做任何有用功，可是在某些变化过程前后，气体的摩尔数发生变化（例如化学变化有气体发生，或液体汽化等），以及气体加热等情况，那么在等压的条件下，随着变化的发生，就一定伴随着气体体积的膨胀，这个体

积膨胀功是在过程发生的同时不得不做的功。这在后面的讨论中是经常会遇到的。在等压时， $W = P(V_2 - V_1) = P\Delta V$ 。如果在研究变化过程时，在等压下除体积膨胀功外不做其他非体积功时，则式（1—1）改写为

$$\Delta \bar{U} = Q_p - P\Delta V \quad (1-2)$$

由式（1—2）可看出 $\bar{U}$ 、 P 、 V 都是状态函数，那么此时， Q_p 一定能用一个状态函数的改变值来表示。

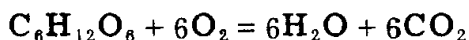
$$\text{若令} \quad Q_p = \Delta H$$

$$\text{则} \quad \Delta H = \Delta \bar{U} + P\Delta V \quad (1-3)$$

$$\text{或} \quad dH = d\bar{U} + PdV \quad (1-4)$$

式中 H 称为焓，在这里又介绍了一个新的状态函数。

$Q_p = \Delta H$ 这一等式是很有实用价值的，因为一般物质的各种变化多是在等压下进行的，即始态和终态处于同一压力下，而在此情况下吸收的热量 Q_p 可与一个状态函数的改变值联系起来。 Q_p 是一个能够测量的值，因而状态函数 H 的改变值（ ΔH ）即可求出，其实 ΔH 对我们来说并不陌生，在等压下的化学反应热、相变热（融熔、汽化等）、溶解热等都是用 ΔH 表示的。为什么这些热量在一定的压力 P 和温度 T 时都是定值呢？就是因为此时的热量所表示的是一个状态函数的改变值而与过程无关。从下面的例子可以看出，用 ΔH 表示 Q_p 所带来的方便。譬如生物在有氧呼吸时所发生的各种化学变化的总和可用下式表示：



在生物体内此过程产生的热量是很难测定的。但由于此热量可用 ΔH 表示，那么只要始态与终态一定，则不论经过什么途径 ΔH 值都是一样的。因而可以在体外使葡萄糖燃烧，测出它的热效应，则此过程在体内的热效应就可以求出来了。

三、热力学第二定律

热力学第一定律只告诉我们能量的转换是等当量的，但是却没有考虑这种转换是否可能。实际上能量的转换是有方向性的。我们知道，水只能自动地从高处流向低处（由势能差来决定），热只能自动地从高温传向低温（由温度差来决定）。注意这里强调了“自动地”实际就是过程进行的方向，上面两个例子都是日常生活常识，无需考虑就可知道进行的方向，但对于其它各种形形色色的过程的方向应该用什么方法去判断呢？这就是热力学第二定律所要讨论的问题。

1. 可逆过程与最高功 由于功是过程函数，所以由始态到终态经过的途径不同所做功的大小也不同。我们以气体膨胀功为例，今有一气体在等温下膨胀，体积由 V_1 膨胀到 V_2 ，气体的压力则由 P_1 降到 P_2 ，膨胀时由于所反抗的外力不同因而所做的功也不同，下图表示三种不同情况下所做的功，开始时气体体积为 V_1 ，压力为 P_1 ，将此气体放在具有一无重量无摩擦活塞的筒中，膨胀前在活塞上放相当于压力为 P_1 的重物。然后分三种不同情况将重物取下，活塞向上移动反抗外力而做功。

(1) 重物一次减到压力为 P_2 ，气体一次膨胀到 V_2 ，此时所做功 $W = P_2(V_2 - V_1) = P_2 \Delta V$ 由图(1-1b)中的矩形大小表示。

(2) 重物分四次取下，第一次取下后剩下相当于压力为 P' 的重物，第二次剩下 P'' ，第三次剩下 P''' ，第四次剩下为 P_2 ，所做功 $W = P' \Delta V_1 + P'' \Delta V_2 + P''' \Delta V_3 + P_2 \Delta V_4$ 由图(1-2b)中四个矩形的和表示

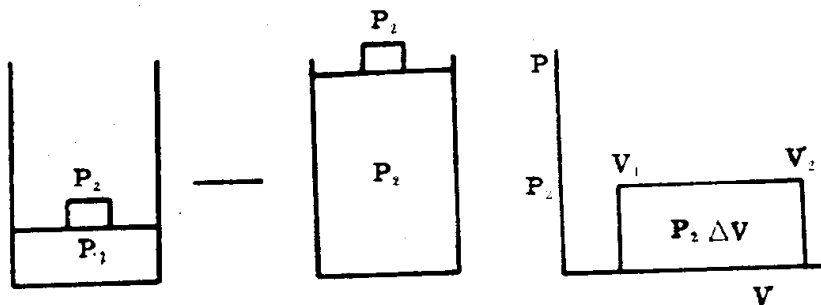


图 1—1 a

图 1—1 b

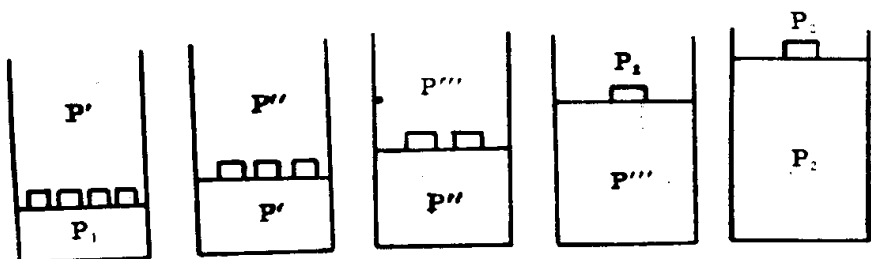


图 1—2 a

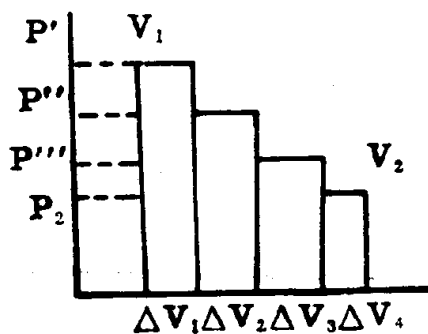


图 1—2 b

(3) 活塞上堆积细砂，开始取下相当于 dP 的细砂，则其压力为 $P - dP$ ，气体膨胀到压力为 $P_1 - dP$ 时，达到平衡，从活塞上面取下一粒细砂，外压下降到 $P_1 - 2dP$ ，气体又膨胀到压力为 $P - 2dP$ 又达到平衡，如此继续下去，直至气体

压力到达 P_2 ，所做功 $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV$
 $= nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 这里的 P 本应是外压，因每步都接近平衡，

故用气体本身压力代替外压，因而以 $P = \frac{nRT}{V}$ 代入，由图
 (1—3 b) 中曲线下的面积表示。

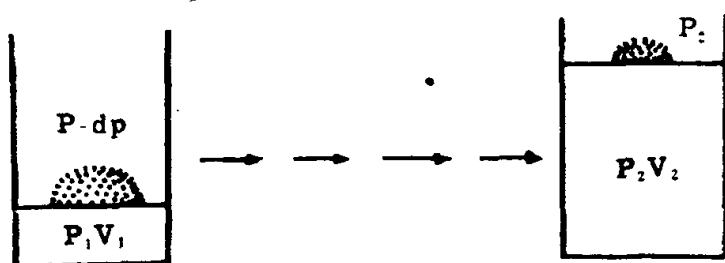


图 1—3 a

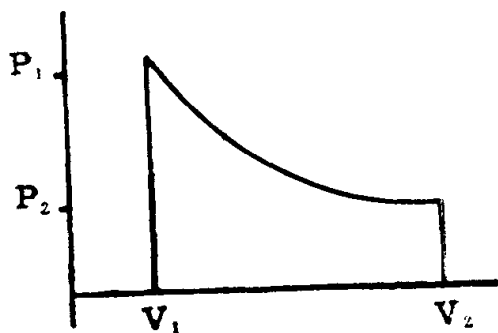


图 1—3 b

由以上三种情况可以看出 (3) 所作功最大。前面所讲气体膨胀所做的功是将重物升高，即膨胀功转变为重物势能。在 (3) 中是将一粒粒细砂提到不同的高度，所做的功是各细砂所得到的势能总和。如将各高度的细砂逐个加回到

活塞上，则活塞能回到原始状态，压力恢复到 P_1 （严格地差一个 dP ，可忽略不计），这种由始态变到终态，又由终态恢复到始态而环境和体系都完全复原的过程称为可逆过程。可逆过程进行的每一瞬间，都接近于平衡状态，是由一连串接近平衡态的过程所构成，过程进行非常的慢，更重要的一点是可逆过程所作的功为最高功。

2. 卡诺循环 蒸汽机作功时，热机从高温热源取得热量，一部分用来作功，而大部分是以热的形式流入低温储热器，这部分热是不能被利用的，那么提高热机效率能否使取得的热量全部转变为功，便成为人们最关心的问题。1824年卡诺从理论上证明：即使是一个非常理想的热机，热也不能全部转变为功，而功则可以全部变为热，这里实际上提出了一个最基本的方向问题。

卡诺设计了一个理想的循环，称卡诺循环，由理想气体经过四步可逆过程构成的。

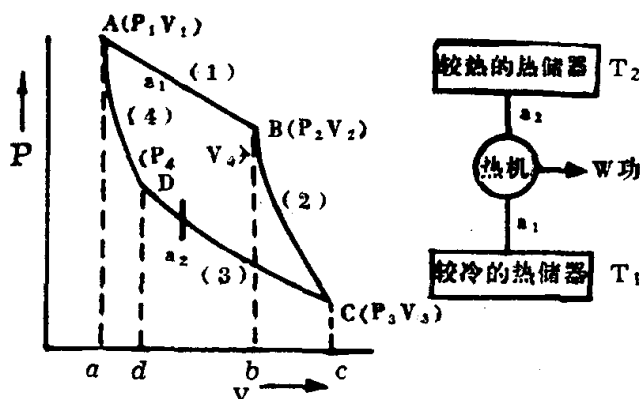


图 1—4 卡诺循环

过程(1)：等温膨胀

过程(2)：绝热膨胀

过程(3)：等温压缩

过程(4)：绝热压缩

(1) 在温度 T_2 下等温膨胀: 由 P_1V_1 到 P_2V_2 , 同时从温度为 T_2 的储热器吸收 Q_2 的热量。因为理想气体的内能只是温度函数, 所以等温时 $\Delta U = 0$ 所吸的热全部变为功, 即

$$Q_2 = W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 绝热膨胀: 由 P_2V_2 到 P_3V_3 , 温度由 T_2 降为 T_1 , 因过程绝热体系没有吸热, 故 $Q = 0$

而
$$W_2 = - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT$$

(3) 在温度 T_1 下等温压缩: 由 P_3V_3 到 P_4V_4 同时将由体系被压缩所产生的热量 Q_1 传递给温度为 T_1 的低温储热器 (注意这里的 Q_1 为负值) 。

$$\Delta U = 0$$

$$Q_1 = W_3 = \int_{V_3}^{V_4} P dV = RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

(4) 绝热压缩: 由 P_4V_4 到 P_1V_1 , 温度由 T_1 升回到 T_2 , 与过程 (2) 相似 $Q = 0$

$$W_4 = - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

经过这四步过程, 气体又回复到原状。因热机是在两个热源之间进行循环。能够用来做功的热量应为

$$W = Q_1 + Q_2 \quad (Q_1 \text{ 为负值})$$

所做的功为四步所做功的总和, 由于每一步都是可逆过程, 所以所做的功应为最高功。

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} - \int_{T_2}^{T_1} C_v dT + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} - \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \end{aligned}$$

$$= RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} + RT_1 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad (1-5)$$

过程 (2) 和 (4) 是绝热可逆过程, 理想气体绝热过程, 其 V 和 T 的关系应服从下式: 对过程 (2)

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$$

对过程 (4) $T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$

$$\text{两式相除得 } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1-6)$$

将 (1-6) 式代入 (1-5) 式得

$$W = R(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-7)$$

$$(1-7) \text{ 式除以 } Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1-8)$$

$$\text{则得 } \frac{W}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

(1-8) 式的左边为所作功与所吸热的比值, 此值称为热机效率以 η 表示。 η 的大小由两个热源的温差来决定, 温差愈大热机效率愈大, 通常最经济的低温储热器是大气, 因此提高热机效率只能是提高高温热源的温度。

(1-8) 式亦可改写为

$$\eta = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad (1-9)$$

我们在这里介绍卡诺循环并不是为了研究如何提高热机效率, 而是从卡诺循环的结论给我们一个启示, 由热做功 (热转变为功) 即使是效率最高的卡诺循环, 热也不能全部转变为功, 一定有一部分热量 (Q_1) 只能以热的形式存在, 即功可以全部转变为热, 而热转变为功就要受到限制。实际上这是一个最基本的能量转换的方向问题。