



全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教材指导委员会审定



作物营养化学

● 尹崇仁 主编

● 土壤与植物营养专业用

北京农业大学出版社

全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教材指导委员会审定

作物营养化学

尹崇仁 主编

土壤与植物营养专业用

北京农业大学出版社

(京)第 164 号

全国高等农业院校教材

作物营养化学

尹崇仁 主编

责任编辑 吴肖菊

北京农业大学出版社出版

(北京市海淀区圆明园西路 2 号)

北京丰华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 9 印张 215 千字

1993 年 5 月第 1 版 1993 年 5 月第 1 次印刷

印数: 1-3 500

ISBN 7-81002-374-8/O·12

定 价: 2.40 元

主 编 尹崇仁 (北京农业大学)
编 者 尹崇仁
蒋以超 (北京农业大学)
主 审 周祖澄 (吉林农业大学)

内 容 提 要

全书共分五章。第一章植物的能量代谢，重点讲述植物在营养过程中体内所进行的生物化学反应的能量关系以及生物化学的力能学概念与应用；第二、三、四、五章分别讲授玉米、水稻、冬小麦、棉花四大作物的营养化学。每种作物营养化学的内容包括：(1) 作物种子的化学成分；(2) 作物的种子营养；(3) 作物不同生育时期的碳、氮代谢特点及其与作物生长、发育的关系；(4) 作物不同生育时期内碳、氮代谢产物以及所吸收的氮、磷、钾在植株各部位的积累、分配、转输与施肥的关系；(5) 作物不同生育期的施肥措施。

本书可作为高等农业院校土壤与植物营养专业本科生的教材以及广大农业科技工作者的参考书。

11/18/17 06

前 言

本教材是为了适应高等农业院校土壤与植物营养专业教学改革的需要而编写的,1988年经全国高等农业院校教材指导委员会审定,作为全国高等农业院校指令性教材出版发行。

本书的编写工作开始较早,1981年由北京农业大学土化系农化教研组彭克明教授提出,并且在他的直接指导下,由尹崇仁执笔着手编写。初稿写成后,各章由彭克明教授亲手认真修改,以后经彭先生提议,水稻的营养化学这一章还请农学系廉平湖教授审阅过。土化系农化教研组教师及物理化学教研组部分教师分别对部分章节提出了宝贵意见。1983年,本书油印成试用教材,在北京农业大学作为土化专业高年级本科生、研究生及农学类各专业研究生的一门专业课开始讲授,本课程是在植物生理、植物生物化学、作物栽培学等课程的基础上开设的。由于作物种类较多,在本课程里不可能将各种作物的营养化学问题全都讲到,只能以玉米、水稻、冬小麦、棉花四大作物为代表讲一讲有关的问题,以便扩大学生的思路与眼界,将来能“举一反三”地去思考 and 解决具体作物的营养与施肥问题。

1988年,本书被农业部审定为指令性教材后,我们根据学科的进展及教学的实践对本教材的内容进行了较大的修改和补充,并由物理化学教研组蒋以超改写了第一章第二节。在修改的过程中,本想请彭先生再次指导,但是,令人悲痛的是我的老师彭克明教授于1990年7月10日病逝。现谨以此书来表达对他的永久怀念。

本书定稿后,按农业部的有关规定,聘请吉林农业大学土化系周祖澄教授审稿,对他为本书所付出的辛勤劳动表示谢意。北京农业大学土化系毛达如教授对本书的编写提出过很好的建议,特此致谢。

由于作物营养化学内容广泛,有关的理论知识进展较快,因此,本书的内容难免有疏漏和不妥之处,望采用本教材的广大教师和同学以及从事科研工作的同行们提出宝贵意见,以便今后修订。

尹崇仁

1992.3.

目 录

绪论	1
一、作物营养化学课的目的和任务	1
二、作物营养化学课的内容	1
第一章 植物体内的能量代谢	3
第一节 植物的能量来源与利用	3
一、光合作用对能源的转变	3
二、光合产物的能量利用	3
三、植物体中的放能反应与需能反应	3
四、植物体内的高能化合物	4
五、三磷酸腺苷 (ATP) 的形成途径	5
第二节 生物化学力能学	5
一、生物化学力能学的概念	5
二、基础热力学原理与应用	6
三、溶液的热力学原理与应用	9
四、生物体中的氧化还原过程	11
第二章 玉米的营养化学	14
第一节 玉米种子的化学成分	14
一、蛋白质	14
二、其它含氮物质	16
三、碳水化合物	16
四、脂肪和类脂	16
五、灰分	16
六、维生素	17
第二节 玉米的种子营养化学 (异养)	17
一、种子萌发过程中化学成分的变化	17
二、种子萌发过程中的碳、氮代谢特点	19
第三节 玉米对氮、磷、钾的吸收	20
一、玉米吸收氮、磷、钾的总量	20
二、玉米的定期营养	20
三、玉米各生育期中养分的积累与分配	21
四、玉米基肥的施用	22
第四节 玉米不同生育时期的碳、氮代谢特点及其调节	23

一、玉米苗期的碳、氮代谢特点	23
二、玉米拔节、抽雄期的碳、氮代谢的特点及调节措施	26
三、玉米授粉期的碳、氮代谢特点与施肥	33
四、玉米灌浆成熟期碳、氮代谢的动态变化	35
第三章 水稻的营养化学	40
第一节 水稻生长的营养环境	40
一、水稻土中养分的天然来源	40
二、稻田土壤氮素在水稻氮营养中的地位	40
三、淹水灌溉对水稻土中养分转化的影响	41
第二节 水稻种子的化学成分	43
一、蛋白质	43
二、其它含氮物质	44
三、碳水化合物	44
四、脂肪和类脂	44
五、灰分	45
六、维生素	45
第三节 水稻秧田期的营养化学与施肥	45
一、水稻的种子营养	45
二、水稻的苗期营养	48
三、水稻秧田的施肥	50
第四节 水稻不同生育时期对氮、磷、钾的吸收、积累与分配	51
一、水稻吸收氮、磷、钾的总量	51
二、水稻的阶段营养	51
三、水稻吸收的氮、磷、钾在植株体内的分配	53
四、水稻的基肥	54
五、水稻的追肥	54
第五节 水稻营养生长期的碳、氮代谢特点与施肥	54
一、碳素代谢	55
二、氮素代谢	56
三、水稻分蘖与主茎在光合产物分配方面的相互关系	59
四、水稻的碳、氮代谢与“黄黑”变化	60
五、各种营养元素在水稻各生育期对水稻生育的重要性	60
六、水稻的硅营养化学	61
七、水稻营养生长期对磷、钾的吸收、积累与分配	63
八、施肥对水稻碳、氮代谢及生育的影响	63
第六节 水稻生殖生长期的碳、氮代谢特点与施肥	65
一、生殖生长前期(开花前)碳、氮代谢的特点与施肥	65
二、生殖生长后期(开花后)碳、氮代谢的特点	69
第四章 冬小麦的营养化学	73
第一节 冬小麦种子的化学成分	73

一、蛋白质	73
二、面筋	75
三、其它含氮物质	75
四、碳水化合物	75
五、脂肪及类脂	75
六、灰分	76
七、维生素	76
第二节 冬小麦的种子营养	76
一、种子萌发的内在动力	77
二、种子萌发过程中贮藏物质的变化	77
第三节 冬小麦对三要素的吸收	81
一、冬小麦吸收氮、磷、钾的总量	81
二、冬小麦的施肥水平	82
三、冬小麦的阶段营养	83
四、冬小麦各生育期吸收的氮、磷、钾在植株各部位的积累与分配	85
第四节 冬小麦各生育期的碳、氮代谢特点及其与施肥的关系	85
一、冬前生长期的碳、氮代谢与施肥	85
二、越冬期的营养与施肥	96
三、返青、拔节期碳、氮代谢的特点	98
四、孕穗（挑旗）、开花期碳、氮代谢的特点与施肥	101
五、灌浆、成熟期养分的吸收与转输	103
六、冬小麦种子成熟时化学成分的变化	103
第五章 棉花的营养化学	108
第一节 棉花的种子营养化学	108
一、种子的化学成分	108
二、种子萌发过程中化学成分的变化	110
第二节 棉花对氮、磷、钾的吸收	112
一、棉花吸收氮、磷、钾的总量及其比例	112
二、棉花的施肥水平	113
三、棉花各生育期吸收氮、磷、钾的阶段性的	113
四、棉花各生育期所吸收的氮、磷、钾在植株各部位的积累与分配	115
第三节 棉花不同生育时期的碳、氮代谢特点与施肥	115
一、棉花出苗到现蕾期的碳、氮代谢特点及施肥	115
二、现蕾到开花期的碳、氮营养及其调节	119
三、开花到盛铃期的碳、氮营养特点与施肥	124
四、盛铃到吐絮期的碳、氮代谢及调节措施	126

绪 论

一、作物营养化学课的目的和任务

作物营养化学课是为土壤与植物营养专业高年级学生开设的一门课程，是在植物生理学、生物化学和植物营养原理等课程的基础上讲授的。

作物营养化学是研究作物营养过程中营养元素及代谢产物在植株体内转化和转输规律的一门科学。作物营养是一个复杂的生理学和生物化学的过程，与作物体内的新陈代谢有密切的关系。在农业生产中，要想使作物丰产，必须通过施肥等农业技术措施首先满足作物对营养的要求。所以，作物的营养问题愈来愈受到重视。为了探讨作物营养的内在规律，有关的学科都在从不同的角度研究作物营养问题。现在，作物营养化学已经成为植物生理学、生物化学和植物化学诸学科之间的一门边缘学科。

由于作物营养所涉及的学科范围较广，所以，在一门作物营养化学课里不可能把作物营养的所有问题全部讲清楚。在这门课里只能把植物生理学、生物化学以及植物营养原理课程中所讲的有关植物营养及各种新陈代谢过程的一般规律在具体作物上的体现及其与作物生物学特征的相互关系作一些论述，以便使学生对作物营养中各种代谢过程的动态变化及其相互之间的内在联系有一个系统的了解，为作物营养的调节及肥料的合理施用提供一些生理生化依据。

二、作物营养化学课的内容

作物在其生长发育的过程中要经历由种子到种子的整个生命周期，在这个生命周期中又要通过种子萌发、营养生长、生殖生长及种子形成等生育阶段。各种作物的每个生育阶段都有自己的生育中心和各自的生育使命，因而在营养特点及新陈代谢类型方面也有明显的差别。各种作物所需的营养元素虽然在种类上是相同的，但是，每种作物在各生育期对养分的吸收以及吸收后营养元素在植株体内的积累和分配都是不相同的。由于各生育期碳素代谢和氮素代谢强度不同，代谢产物的种类及分配也各有差异，所以，了解每种作物在不同生育时期所表现出来的这些规律及其对作物生长、发育所产生的影响，是作物营养化学课的重要内容之一。

作物营养是由许多新陈代谢过程综合而成的统一整体，其中有碳素代谢、有机酸代谢（呼吸作用）、氮素代谢、类脂代谢等等。代谢过程中形成的产物，如碳水化合物、蛋白质、氨基酸和核酸是通过有机酸的中间阶段而相互调剂的，所以，它们之间的关系是相互制约的，又是互为条件的。其中碳素代谢与氮素代谢是作物营养中的两大代谢过程，二者之间的相互关系往往因各生育期作物自身的生育特点而有所不同。碳素代谢与氮素代谢的协调进行是作物正常进行营养的必要条件。二者能否协调进行还决定于作物的矿质营养条件及施肥措施。每种营养元素或相应的肥料在碳、氮代谢中所起的作用都是不相同的。各种作物吸收矿质养分

也各有特色。因此，作物的生物学特性及其对矿质营养元素的吸收与作物体内的碳、氮代谢结成了错综复杂的相互关系。仔细分析这些关系，从中找出作物内在的营养化学规律，用以指导施肥，就构成了作物营养化学课的主要内容。

作物营养中的许多化学过程大部分是生物化学过程。任何生物化学反应在进行过程中都会发生能量变化，为了说明能量关系，在作物营养化学课中还增加了生物化学中力能学的内容。

综上所述，作物营养课的内容包括：

1. 作物生物化学中的力能学概念。这部分是从热力学定律角度出发讲述生物体中能量代谢的一般规律，特别是 ATP 在能量代谢中的作用。

2. 玉米、水稻、小麦、棉花四大作物的营养化学与合理施肥。在讲每种作物的营养化学时，主要是以碳素代谢和氮素代谢为中心说明作物从种子到种子的生活周期中各生育时期的代谢特点及其调节。

第一章 植物体内的能量代谢

第一节 植物的能量来源与利用

一、光合作用对能源的转变

光合作用是地球上利用太阳能的最主要过程,是我们人的粮食、动物的饲料以及燃料的最初来源。到目前为止,只有光合植物才能通过光合作用将日光能转变为贮藏的化学能。当植物光合系统中的反应中心的色素分子被光量子激发后,其电子就可以转移到较高的能量水平,而分子则转变为激发状态,激化的分子比未激化的分子更易于参与化学反应,这时分子结构重新组合的可能性增大。当激化的分子与其它分子碰撞时,所吸收的能量可以重新进行分配,同时,也会有新的化学化合物形成。于是,CO₂在光合作用中经过一系列的化学变化与能量变化,最后形成光合产物——葡萄糖。在植物体内光合产物是植物得以维持多种生命功能的主要能量物质。此外,植物在进行光合作用的过程中,还能通过光合磷酸化作用形成带有高能键的三磷酸腺苷(ATP),它能把键转移势高的末端磷键转移到其它化合物上,所以,在代谢过程中,ATP的中心作用是能源作用。

二、光合产物的能量利用

植物体内的代谢过程是由分解和合成两个相反的过程所构成,而这两组过程又多半是同时进行的。光合产物在植物体内合成之后,要经过转移和转化才能进一步被植物利用。植物通过呼吸作用对光合产物——碳水化合物以及由此而形成的化合物进行氧化分解,分解过程中除形成一些中间产物外,还要释放能量,放出的能量转移到在氧化磷酸化作用中形成的ATP和NADH分子中,而成为贮备能,供植物随时利用。在氧化磷酸化作用中形成的ATP与光合磷酸化作用中形成的ATP一样,都是能量物质,在植物细胞的新陈代谢中起提供能量的作用。

三、植物体中的放能反应与需能反应

植物体所进行的各种生物化学反应大体上可分为分解反应与合成反应,从能量观点来看,一般来讲,分解反应多为放能反应,合成反应则属需能反应,因此,两类反应是相辅相成的,而且互为条件,彼此之间有密切的相互关系,合成反应进行的同时往往要伴随一定强度的分解反应。所以,在作物成熟的过程中,当淀粉、蛋白质、脂肪和纤维等化合物大量合成时,作物体内的呼吸作用也有所增强,以便释放更多的能量,满足合成反应对能量的大量需求,最后能量大部分被蓄积在主要农产品中,进入另一组能量循环。

生物体中各种物质的分解过程大致可分为三个阶段。见图1-1。

在第I阶段,有机化合物的大分子分解成较小的分子,例如,复杂的碳水化合物分解时生

成几个己糖和戊糖，蛋白质分解时生成 20 种氨基酸，各种脂肪分解时生成甘油和几个脂肪

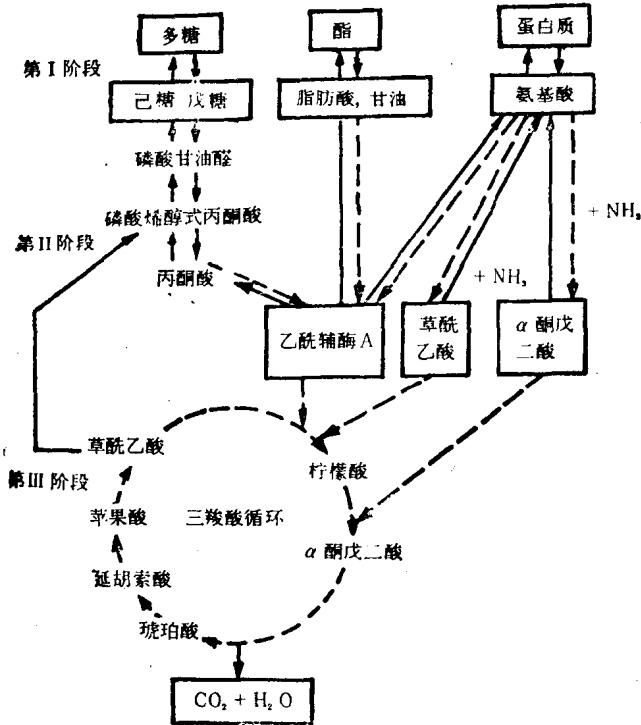


图 1-1 生物体中物质的分解
(引自参考文献[1])

酸。

在物质分解的第 I 阶段，放出很少的能量。粗略的计算说明，在淀粉的配糖键水解时放出 71.128kJ/mol 的能量，蛋白质的肽键分解时放出大约 50.208kJ/mol。由此可见，复杂有机化合物在分解的第 I 阶段所放出的总能量，还不到这些化合物中所包含的化学潜在能的 1%。

在第 II 阶段，碳水化合物、氨基酸、甘油和脂肪酸的较小分子氧化后，除了生成 CO₂、H₂O 和 NH₃ 之外，还生成三种主要化合物，即乙酰辅酶 A、α-酮戊二酸和草酰乙酸。在这些化合物中意义最大的是乙酰辅酶 A，它是碳素代谢、脂肪代谢与氮素代谢之间的桥梁。

乙酰辅酶 A 是由己糖、甘油和某些氨基酸（丙氨酸、丝氨酸和半胱氨酸）构成的，脂肪酸与许多氨基酸的碳链也可以形成乙酰辅酶 A。谷氨酸、组氨酸、脯氨酸、精氨酸及某些其它的氨基酸，在第 II 阶段转化成 α-酮戊二酸，而天冬氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸则转化成草酰乙酸。应当指出，原有物质在第 II 阶段转化成三种最终产物的过程是分段进行的，要经过大量的中间反应。

第 II 阶段的三个最终产物，在新陈代谢过程中彼此之间有密切的关系。到第 III 阶段，它们通过三羧酸循环完全氧化成 CO₂ 和 H₂O，三羧酸循环是所有的有机化合物氧化的共同最终途径。在第 II 阶段放出的能量约为有机化合物中所包含的总能量的 1/3，而在第 III 阶段放出的能量约占 2/3。

四、植物体内的高能化合物

高能化合物是植物体内许多生化反应的能量，如果没有高能化合物参与，任何一个合成反应都不能进行。在生物体的结构物质中高能化合物的重要意义仅次于蛋白质和核酸而居第三位。高能化合物均属键转移势高的化合物，可分为以下 6 类：

1. 核苷多磷酸脂或焦磷酸脂：包括 ATP、ADP 以及鸟苷、肌苷、胞苷和尿苷等核苷二磷酸脂与三磷酸脂。
2. 脒基磷酸脂，如精氨磷酸脂。
3. 羧酸磷酸脂，如乙酰磷酸脂。
4. 烯醇式磷酸脂，如 α-磷酸烯醇式丙酮酸。
5. 硫脂，如羧酸硫脂。

6. 咪唑, 如乙酰咪唑。

五、三磷酸腺苷(ATP)的形成途径

ATP 是植物细胞内生物化学反应中最通用的高能化合物,生物化学反应中某些有机化合物分解时放出的能量, 需要靠 ATP 及其它高能化合物来蓄积, 然后用于另一些化合物的合成反应中。ATP 及其它高能化合物为合成反应提供能量之后, 本身也发生了相应的生物化学变化而成为其它有机化合物。为了使合成反应能顺利地进行, ATP 及其它高能化合物也要不断更新。在植物细胞中, ATP 的形成主要有 4 条途径:

1. 2-磷酸甘油酸的脱水作用。
2. 底物磷酸化作用。
3. C—S 和 C—C 键的裂解作用。
4. 有电子转移过程的磷酸化作用(氧化磷酸化作用和光合磷酸化作用)。

前三条途径是在植物细胞的同相介质中进行的, 由可溶性酶来催化, 而第四条途径则是在细胞的复杂结构(线粒体和叶绿体)中进行的。

第二节 生物化学力能学

一、生物化学力能学的概念

植物体中物质的新陈代谢与能量代谢有着不可分割的联系。生物化学的一个分支, 即生物化学力能学, 专门研究生物体中的能量代谢。

生物在完成生命过程中需要消耗能量, 如果没有能量供应, 细胞的生命活动和整个生物体的生长、发育就会停止, 生命活动中物质的重新合成和转移等过程就会终止, 最后, 所有能源物质消耗光了, 生命活动就终结, 生物也就死亡。由此可见, 经常不断地供给生物以能量, 是生物进行其生命活动过程的最重要的条件之一。

生物学家根据生物主要利用的能源, 把生物分成三种类型: (1) 以光量子为主要能源的生物, 称为自养生物, 如光合植物等; (2) 主要依靠氧化植物性和动物性有机物而获得能源的生物, 即从环境中摄取碳水化合物、脂肪、蛋白质、有机酸和氨基酸等物质, 并在氧化分解这些物质时获得维持生命活动的能量的生物称为异养生物, 如人类、动物和某些微生物; (3) 主要依靠提供电子促使环境中的无机物(如 H_2 、S、 H_2S 、 Fe^{2+} 和 NH_3 等) 发生氧化还原反应而取得能量的某些特殊微生物, 称为化能营养生物。

应当指出, 某种营养型的生物在同一生物体上, 也不是所有细胞都属于同一营养型, 同一细胞在不同环境条件下也可以利用不同能源。例如, 光合植物的叶细胞为自养型, 靠摄取光量子获得能量, 而根、茎细胞则为异养型。又如, 绿叶细胞在光照下为自养型, 而在无光的黑暗中则为异养型。所以从生物化学力能学角度看, 生物营养型的划分, 并不意味着这些营养型的细胞或生物体是完全独立的。例如, 植物和动物在其进化的过程中孕育出来一些共同的机理, 借以使活细胞靠某些化合物的转化来取得所必需的能量。例如, 碳水化合物的氧化和磷酸化、许多氨基酸、脂肪酸、有机酸及其它一些物质的氧化等释放能量的过程, 无论是在植物细胞中或动物细胞中都是按同一途径进行的。现在已证明, 在植物、动物和微生物细胞中, 维持生命活动所必需的能量都是以同样的一些化合物的形态和转化而获得的。

二、基础热力学原理与应用

生物化学热力学是研究生物体中物质代谢过程中各种能量的变化和相互转化的一门科学。生物学家所感兴趣的能量有4种形式,即热能(以热形式传递的能量)、化学能、电能和光能(或称电磁能),这4种形式的能量在一定条件下,都可以由一种形式转化成另一种形式。在细胞中进行的各种形式能量转化的有关过程,也必然伴随着物质的转化和运输等生物化学变化。植物吸收的光能可以转化成化学键能、热能或电场粒子的潜在能等等。细胞中各种形式能量的不断相互转化,保证了生物体有能力维持多种多样的生命活动。

由于物质世界的能量是守恒的,各种形式能量的相互转化一定是能量严格相当,对于一个既定的生物体系的能量,可以用热力学原理来描述。

生物化学家对生物化学热力学的另一兴奋点是运用化学热力学原理描述细胞中发生的生物化学过程,判断生物化学反应能否自发地进行,进行的方向和限度;或者为了使反应能进行,必须依靠某种其它能源由外部提供能量。生物化学家利用这一理论说明生物体中某一生物化学反应进行后释放多少能量,其中多少能量被生物体本身所利用;某一生物合成过程需要多少能量,能量又是如何相互转化的;并可预测某些生物化学反应和过程能否进行等等。毫无疑问,所有这些知识都可使我们更深入地理解和解释物质的生物化学转化和生命现象的实质。可见,简要地介绍作为生物化学热力学理论基础的化学热力学是非常必要的。

基础热力学的理论基础,主要是两大定律,即热力学第一定律和热力学第二定律。

热力学第一定律是物质世界能量守恒定律在热力学体系的运用。它阐明孤立体系的内能(U)是守恒的,因为孤立体系与环境既无能量传递,也无物质交换。但是,内能决定于组成体系的物质的数量、成分、温度 T ,压力 P 和体积 V 等物理量。对于与环境只有能量交换的封闭体系,体系内能的变化(ΔU)是以热和功的形式体现出来的。“功”的概念包括化学反应常常不可避免发生的体积膨胀功($P_{\text{外}}\Delta V$)和它的各种非膨胀功,根据能量守恒原理,可用一个简明数学式表示:

$$\Delta U = Q - P_{\text{外}}\Delta V - A \quad (1)$$

式中 Q 为体系与环境之间传递的热; $P_{\text{外}}\Delta V$ 为体系对环境做的体积膨胀功; A 为体系对环境做的非膨胀功,它可能是电功和化学功等。体系的内能绝对值目前还不可能测定出来,但是当体系进行某种过程,它的状态发生变化,内能也相应变化,并以与环境交换的热和功表现出来,热和功是可以测定的,所以内能的变化值(ΔU)也是可测定的。可见,体系的内能(U)决定于体系的状态,即 $\Delta U = U_2 - U_1$, U_1 和 U_2 是体系状态1和状态2的内能;热和功是内能在体系状态变化过程与环境交换的能量形式,当然与具体经历的过程有关。

植物和任何植物细胞都是开放体系,即它与环境之间不断有能量交换和物质交换,物质的交换也必然引起体系内能的变化。这时内能变化的表达式就要包括物质的数量项(如摩尔数的变化)。

如果体系是在等压条件下进行的过程,即体系的压力 P 与环境压力 $P_{\text{外}}$ 相等,对环境又不作为非膨胀功,即 $A=0$,因此,(1)式可改写成:

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

我们设 $U + PV = H$,

$$\text{则上式为:} \quad Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2)$$

式中 Q_p 为体系在等压过程与环境传递的热, 如化学反应的热效应。 H 称为体系的焓, 它等于 “ $U + PV$ ”, 后者都为体系的状态性质, 因此 H 也必然是体系的状态函数。所以焓 (H) 与内能一样也是只决定于体系的状态。(2) 式的重要意义在于把等压过程的热 Q_p 与状态函数焓的变化值 ΔH 联系起来, Q_p 是个与过程有关的量, ΔH 却是只决定体系状态变化的量, 这就使我们有可能在实验室测定某一化学反应的热效应与在活细胞中进行同一化学反应的热效应等效。我们判断某些营养物质在生物体内 “燃烧” 的热值就是根据这一原理。生物化学过程某些重要物质的燃烧热 (kJ/mol) 见表 1-1。

表 1-1 一些有机化合物的燃烧热 (298°K)

物 质	ΔH° (kJ/mol)	物 质	ΔH° (kJ/mol)
丙氨酸(液)	- 6 837	软脂酸(液)	- 40 987
苯甲酸(固)	- 13 535	丙酮酸(液)	- 4 787
甘 油(液)	- 6 958	蔗 糖(固)	- 23 686
半乳糖(固)	- 11 745	硬脂酸(固)	- 47 526
葡萄糖(固)	- 12 025	醋 酸(液)	- 3 623
乳 糖(固)	- 23 686	乙 醇(液)	- 5 770
麦芽糖(固)	- 23 686	琥珀酸(液)	- 6 240

表中各种物质的燃烧热虽是实验室的测定值, 但却能代表这些物质在生物体内完全氧化后释放的热值。燃烧是物质氧化成最高氧化态的化学反应, 从物质化学变化的本质来说, 燃烧与生物呼吸作用有相似之处。尽管生物体中有机物质的氧化过程是经历了一系列中间反应, 但是, 当这些物质完全氧化成最高氧化态时, 释放的热量等于表中列出的值。这就给生物学家提供通过体外实验测定或理论计算的结果来预测生物体内有关的生物化学过程和生命活动的能量变化和转换成为可能。

热力学第二定律, 也叫熵定律, 以下式表示:

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad (3)$$

式中 S 为体系的熵函数, 它也是只决定体系状态的状态函数, ΔS 为体系因状态变化而引起的熵的变化值。 Q 是体系进行某一过程与环境传递的热, T 是绝对温度。“ $>$ ”表示体系发生不可逆过程变化, “ $=$ ”表示体系进行了可逆过程。所以可逆过程的 $\frac{Q}{T}$ (常称之为热温商) 等于体系熵的变化, 不可逆过程体系熵的变化大于该过程的热温商。在孤立体系发生的不可逆过程一定是自发的, 因为没有环境的推动或干扰, 同时 Q 为零, 因此, 有 $\Delta S > 0$ 的结论。由此可得出在孤立体系发生的自发过程, 一定是朝着体系熵增加的方向进行; 对于一个自发进行的化学反应也是朝熵增加方向进行, 一直进行到熵达到最大值而终止。这就是著名的熵增原理。应当强调指出, 熵增原理的应用是以孤立体系为条件, 才能直接用熵的变化作为判据来判断化学反应自发进行的方向和限度。

熵概念很抽象, 从统计意义讲, 熵表征体系的混乱程度 (简称混乱度)。一个多质点的体系以最高混乱度的状态存在的几率最大, 体系由有序 (或混乱度小) 向无序变化, 是朝几率

增大的方向进行，换句话说，是朝熵增大的方向进行，必然是自发进行的过程。这就是熵函数的统计意义。

熵判据的应用以孤立体系为条件，可惜生物体系是开放体系，熵判据的直接应用受到限制。自然条件下的生物体系是处在常温和常压中，即在一定时间生物化学反应是在一定温度和压力下进行的，为此，我们必须找出等温、等压下的热力学判据。

由(3)式可得：

$$T\Delta S - Q \geq 0$$

由(1)式得出的 Q 等式代入上式：

$$T\Delta S - \Delta U - P\Delta V - A \geq 0$$

在等温等压条件下， T 和 P 为恒量，并为体系的状态性质，上式便可写成：

$$T(S_2 - S_1) - (U_2 - U_1) - P(V_2 - V_1) - A \geq 0$$

整理后得： $(U_1 + PV_1 - TS_1) - (U_2 + PV_2 - TS_2) - A \geq 0$

如果定义 $U + PV - TS = G$,

则上式可简化为： $-(G_2 - G_1) \geq A$

或 $-\Delta G \geq A$ (4)

式中 G 称为吉氏自由能，它等于“ $U + PV - TS$ ”（或“ $H - TS$ ”），后者包含的各物理量都是体系的状态性质，因此吉氏自由能也是只决定体系状态的函数，或称状态函数。(4)式的等号表示在等温、等压条件下的可逆过程，表示吉氏自由能减少的量在可逆过程全部用于做非膨胀功（或称有效功），也就是说吉氏自由能代表体系可以用于做非膨胀功的那部分能量；不等号表示在等温、等压条件下的自发过程，吉氏自由能减少的量只一部分用于做非膨胀功。一般的化学反应并不在特殊装置（如原电池）中进行，非膨胀功 A 为零，(4)式表示为：

$$-\Delta G \geq 0 \quad (5)$$

(5)式表示自发过程的进行伴随着吉氏自由能降低，并朝着吉氏自由能降低的方向，直到吉氏自由能不再变化而终止。对一个化学反应体系来说，该反应的 ΔG 是负的，那么反应可以自发地进行；如果 ΔG 等于零，反应达到平衡状态；如果 ΔG 是正的，反应不会自发进行，为使反应进行，就必须消耗某种能量。如光合作用的碳水化合物合成反应， CO_2 和水在非光合作用条件下不起反应，在光照下和受感光剂作用，叶绿素对光能起传递作用，可使该反应进行，反应进行的结果是 $\Delta G > 0$ ，即体系向较高的能量水平转变。可见，用吉氏自由能做为热力学判据是以等温、等压为条件，这时任何化学反应和过程自发进行的结果都伴随体系吉氏自由能降低，并朝着降低的方向进行，直到在该条件下体系吉氏自由能达到最低水平而终止。这就是所谓自由能降低原理的含义。但不能做出使体系吉氏自由能增加的反应或过程在任何条件下都不能发生的结论，而只能说在没有外界推动或干扰的条件下不会自发进行。

由 G 的定义式，在等温条件下过程进行的结果，吉氏自由能的变化为：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

(6)式称为吉氏自由能等温式，它表示 ΔG 不仅决定于 ΔH ，还决定于 $T\Delta S$ 的乘积。这说明在植物体中或其它生物体中，各种有机化合物氧化时所释放的能量不是全部都可以用来做有效功，即生物化学反应的有效功利用系数不可能是 100%。一般来说，有机物被氧化释放的能量，只有 40%—60% 用来做有效功，如由简单化合物合成比较复杂物质的生物化学合成作用，体