

土壤阳离子代换的热力学研究方法

石元亮 王晶 孙毅

(吉林省农业科学院土肥所,公主岭 136100)

摘要 本文总结了学者们对阳离子代换研究的历史。分3个部分阐述了离子交换的选择系数及热力学参数的计算方法,并根据 Babcock 的设定详细地展示了热力学平衡常数的推导过程,明了地体现了平衡常数与选择系数之间的函数关系,使研究者可以根据测定数据直接计算平衡常数而免去繁杂的积分计算。同时也介绍了在土壤离子代换中熵与焓的研究及计算方法。

关键词 土壤;阳离子代换;热力学;平衡常数

土壤胶体离子代换过程是土壤发生变化的一个重要过程,直接影响着土壤属性的变化。国外在该方面的研究较多,我国还仅局限于养分释放与吸附方面的研究,而在土壤 $\text{Na}^+ \sim \text{Ca}^{2+}$ 及 $\text{Na}^+ \sim \text{Mg}^{2+}$ 交换方面的研究则甚少。为介绍这一研究方法,总结归纳了已有的一些方法,通过理论推导,形成了可以直接进行简单计算的方法,仅供同行们在研究中参考应用。

1 土壤离子交换反应的理论研究进展

对土壤中离子交换反应的研究有相当长的历史,早在本世纪初期,研究者已发现,部分离子进入或解释于扩散双电层之中的过程中,并不产生新的化合物,只是离子在其内溶液以及内溶液与外溶液之间进行重新分配^[1],从而改变固体表面和液相中的离子组成^[2]。自1928年开始对土壤胶体上溶质定量交换方面的研究,Kerr 首先将化学上的质量作用原理引用到土壤中来,进行离子交换反应的定量描述,1932年 Vanselow 用摩尔分数修改了 Kerr 方程,从而在异价离子交换方面得到了进一步的发展,取得了较稳定的平衡常数。稍后, Jenry (1936) 又发展了 Kerr 方程,提出了同价离子交换的动力学方程式。1933年 Gapon 提出了

$$\frac{X_{\text{Na}^+}}{X_{\text{Ca}^{2+}} + X_{\text{Mg}^{2+}}} = K \cdot (\text{Na}^+) / \frac{(\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+})}{2}$$
的方程,使方程的常数更加稳定。进入50年代,Eriksson(1952)根据 Dorman 平衡和 Gouy 理论^[3],提出了二个方程式用于表述两相间的离子平衡与运移状况^[4,5],该方程先后被 Bolt(1955)、Lagerwerff 和 Bower(1959)、Pratt 和 Grover(1964)等修改和应用^[6~9]。

在离子交换研究的基础上,从50年代转入土壤离子交换的热力学研究,引入一些热力学参数,进行了在一定阳离子比例范围内土壤胶体对阳离子亲和力等方面的研究。Pal 和 Poonia(1978)曾对各种离子在土壤及粘粒矿物上的阳离子代换平衡等研究做以科学的回顾,并对不同土壤类型、有机质的含量、农业气候等因素条件下, $\text{Na}^+ \sim \text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+ \sim \text{Mg}^{2+}$ 的代换热力学特征进行了研究^[10~13]。随后关于 K^+ 为主要的营养释放的研究报道也较多^[14~16]。

关于土壤离子交换热力学参数的计算等方面的理论研究进行的较早,Sposifo 和 Matigod(1919)提出了土壤胶体上离子选择系数 K_c 与 Vanselow 选择系数 K_v 的关系式: $K_v = 0.5K_c(1 + q_{\text{Na}}/q_0)$ ^[17]。

土壤胶体离子交换反应的平衡常数 K 的计算方法在早期是通过化学势的原理推导出固相上离子摩尔分数比,再通过积分作图后而求得的。60 年代 Babcock(1963) 提出了吸附离子的标准状态^[18,19],从而简化了计算方法,使土壤离子交换的热力学研究在计算方法上又进了一步。

2 土壤离子交换选择系数的计算

选择系数的大小是体系对离子亲合程度的表征,在通常情况下认为,土壤体系在进行代换反应时符合下列反应式(以 $A \sim B$ 代换反应为例):



式中 N_A 、 N_B 分别表示参加代换反应的 Na^+ 及 Ca^{2+} 的离子个数。根据热力学原理及质量作用定律可知交换反应的选择系数适合于下列方程(Gaines, 1953)^[20]:

$$K_c = \frac{(q_{\text{Na}}/q_0)^2 \cdot (1 - C_{\text{Na}}/C_0)}{C_0 (C_{\text{Na}}/C_0)^2 \cdot (1 - q_{\text{Na}}/q_0)} \cdot \frac{r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{Na}^+}} \quad (2)$$

方程中 C_0 是电解质浓度(m/L), C_{Na}/C_0 和 q_{Na}/q_0 分别是 Na^+ 在溶液和固相上的当量分数, r 表示离子的活度系数。

因固相(代换相)上的离子活度很难获得,常用固相上两种离子的分数代替。式(2)中的离子活度系数 r_{Na^+} 及 $r_{\text{Ca}^{2+}}$ 可用 Debye-Huckl 公式求得。当平衡液的总浓度低于 0.001 M 时,Debye-Huckl 公式即为: $\lg r_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$ (3)

式中 $A = \frac{2\pi N \cdot e^3}{2303 \cdot (10DKT)^3}$, N 是阿佛加德罗常数, e 是电子的电荷数, D 是溶剂的介电常数, K 是波尔茨曼常数, Z_i 是离子的价数, I 是离子强度。当平衡液的总浓度大于 0.001 M 时,采用修正公式即: $\lg r_i = -AZ_i^2 \sqrt{I} / (1 + a^+ \cdot B \sqrt{I})$ (4)

式中 A 、 B 为常数,在 25°C 水溶液中,常数 A 的值均为 0.51, B 等于 0.33×10^8 , a^+ 是离子有效直径(单位为 Å^+),即水化离子直径,可由表查得, I 为离子强度。

根据平衡液中各离子浓度及价数代入公式 $I = \frac{1}{2} \sum M_i Z_i^2$ (M_i 为离子浓度以重量摩尔浓度表示, Z_i 为离子价数),计算出离子强度后代入(4)式即可求得相应的离子活度系数,再代入(2)式求得选择系数。根据 Sposito 和 Mattigod(1979) 提出的方程:

$$K_v = 0.5 K_c (1 + q_{\text{Na}}/q_0) \quad (5)$$

便可以将选择系数 K_c 转化成 Vanselow 选择系数。

3 土壤阳离子代换的热力学参数计算

土壤离子交换过程的能量变化特征,通常是用来最终判断代换进行过程是否为自发过程的,根据热力学函数可以更清楚地了解到交换反应进行的方向及趋势的大小,从而对不同土壤发生作用时给以定量的描述和对比。

热力学函数中主要包括标准自由能(ΔG°)、焓(ΔH°)及熵(ΔS°),标准自由能是焓和熵的综合体现^[21],即: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ$ (6)

土壤代换过程的能量变化由于数值很小,所以很难直接测定,因此,自由能通常根据反应的势能原理进行计算,而热力学平衡常数(K)是计算这些参数的基础数据。

根据 Babcock(1963)的提议,当液相中离子处于标准状态时,将吸附离子的摩尔分数为 0.5 时定义为吸附离子的标准状态,即:

固体表面



$$A^u = (N^A = 0.5)$$

$$B^v = (N^B = 0.5)$$

溶液态

$$A^u (a_A = 1)$$

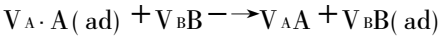
$$B^v (a_B = 1)$$

这里 A 和 B 是两种离子,且 u 和 v 是价数, N_i 是吸附离子的摩尔分数, a_i 是溶液中的离子的活度。这种状态虽然不是通常的平衡状态,但是在具有一定数量的吸附离子的情况下,这种状态使 ΔG° 合理,并且使关系密切的离子易于测定,只要溶液离子的活度是在单位条件下 (即 $a = 1$),不再需独立的参比状态即可进行 ΔG° 的计算。

无论选择什么样的状态,在标准状态下吸附离子的活度是一致的,则有下式成立:

$$\mu - \mu^\circ = RT \ln a_i \quad (7)$$

这里 μ 是化学势, R、T 分别为气体常数和绝对温度。因此,当活度系数基于摩尔分数时,则有: $f_i = a_i/N_i$, 并选择 $N_i^\circ = 0.5$, 则 $f_i^\circ = 2$ (对于所有离子具有上标 "o" 时均表示标准状态)。如果以 (ad) 表示吸附离子,而没有 (ad) 的表示溶液中的离子时,则代换反应可以按下式表示:



式中 V 是反应中每种离子的摩尔数,当用单位摩尔分数表示标准状态时,则有:

$$V_A \ln f_A = x \ln K_v - \int \ln K_v dx \quad (8)$$

$$\text{和: } V_B \ln f_B = (x-1) \ln K_v - \int \ln K_v dx \quad (9)$$

式中 x 是 B 离子的当量分数,即 $x = \frac{V_A N_B}{V_A N_B + V_B N_A}$, K_v 是 Vanselow 选择系数,即 $K_v =$

$\frac{N_B^{\text{(ad)}} \cdot a_A^{V_A}}{N_A^{\text{(ad)}} \cdot a_B^{V_B}}$ 也可以由式 (5) 获得, V_i 是摩尔数。

为获得热力学定义的活度系数比,将式 (8)、(9) 交换积分界限,整理后得:

$$\ln f_A^{V_A} / f_B^{V_B} = \ln K_v - \int \ln K_v dx \quad (10)$$

计算 $f_A^{V_A} / f_B^{V_B}$ 需要交换等温线全程内的数值,只有这样才是热力学平衡常数的真实值,当选择 0.5 摩尔分数时, A 离子的活度系数可通过积分获得 (Babcock) ^[18,19]。

$$\int_{A^0=Z}^A V_A d \ln f_A = \int_{(x \ln K_v)^0}^x d(x \ln K_v) - \int_{\frac{V_A}{V_A+V_B}}^{\frac{V_A}{V_A+V_B}} \ln K_v dx \quad (11)$$

因 $\frac{V_A}{V_A+V_B}$ 是在 $N_A^\circ = 0.5$ 时 x 的值,所以:

$$V_A \ln f_A = V_A \ln 2 + x \ln K_v - \frac{V_A}{V_A+V_B} \ln K_v^\circ - \int_{\frac{V_A}{V_A+V_B}}^x \ln K_v dx \quad (12)$$

$$\text{同样 } \int_0^B V_B d \ln f_B = \int_{(x-1) \ln K_v}^{(x-1) \ln K_v} d[(x-1) \ln K_v] - \int_{\frac{V_A}{V_A+V_B}}^{\frac{V_A}{V_A+V_B}} \ln K_v dx \quad (13)$$

$$\text{因此: } V_B \ln f_B = V_B \ln 2 + (x-1) \ln K_v + \frac{V_B}{V_A+V_B} \ln K_v^\circ - \int_{\frac{V_A}{V_A+V_B}}^{\frac{V_A}{V_A+V_B}} \ln K_v dx \quad (14)$$

$$\text{由 (12) } \sim \text{(14) 得热力学活度系数比: } \ln f_A^{V_A} / f_B^{V_B} = (V_A - V_B) \ln 2 + \ln K_v - \ln K_v^\circ \quad (15)$$

在方程 (15) 中由于每个积分的上下限相等,因此,消去了积分项。将方程 (15) 去掉对数则可进一步得到:

$$f_A^{V_A} / f_B^{V_B} = K_v / K_v^\circ \cdot (2^{V_A - V_B}) \quad (16)$$

在非积分的条件下, $f_A^{V_A}/f_B^{V_B}$ 值在任何饱和度情况下都可以由测定数据直接算得。

根据 Babcock 提出了方程^[23]:

$$K = (f_B^{V_B}/f_A^{V_A}) \cdot K_V \quad (17)$$

$$\text{代入(16)式得: } K = (f_B^{V_B}/f_A^{V_A}) \cdot K_V^0 = (2^{V_B - V_A}) \cdot K_V^0 \quad (18)$$

根据(18)式及已求得的 K_V^0 可直接得到热力学平衡常数。

根据热力学原理得知, 热力学平衡常数 K 与标准自由能 ΔG^0 之间存在如下关系:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (19)$$

式中 R 为气体常数, T 是绝对温度。

在不同温度的条件下, 焓 ΔH^0 的变化与始态及终态时热力学平衡常数的关系可由下式

$$\text{表示: } \ln K_{T_2}/K_{T_1} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (20)$$

在固液相的土壤体系中进行离子交换必然引起热量的变化。体系中 ΔH^0 和总的贮能量是固相表面与离子之间结合的牢固度和强度的衡量指标。式(20)中 K_{T_2} 为终态时热力学平衡常数, K_{T_1} 是始态时热力学平衡常数, T_2 、 T_1 分别是终、始态的绝对温度, R 为气体常数。

由式(6): $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$ 便可以计算出反应的熵变。

参 考 文 献

- 1 F E. 贝尔. 土壤化学. 北京: 科学出版社, 1959. 81~112
- 2 熊毅, 等. 土壤胶体—土壤胶体研究法. 北京: 科学出版社, 1985. 522~537
- 3 Eriksson E. Cation-exchange equilibria on clay minerals. *Soil Sci.*, 1952, 74: 103~113
- 4 Kellay W P. Cation-exchange in soil. *Rein. Pub. Crop.*, N. Y. 1948, 40~50
- 5 Thomas G W. Factors affecting the removal of salts from hally-site. *Soil Sci.*, 1960, 90: 344~347
- 6 Bolt G H. Cation-exchange equilibria for soil colloidal systems. *Soil Sci.*, 1959, 54: 199~219
- 7 Praff P F, Grover B L. Monovalent-divalent cation exchange equilibria in soil in relation to organic matter and Type of clay. *Soil Sci. Am. Proc.*, 1964, 28: 32~35
- 8 Thomas G W. Historical developments in soil chemistry ion exchange. *J. Soil Sci. Sol. Am.*, 1977, 41: 230~237
- 9 Pal R, Poonia S R. Predictive approaches for cation exchange equilibria in Soils. *J. Sci. Indus. Res.*, 1978, 37: 134~143
- 10 Pooriva S R, T didudeen. Sodium-Calaium exchange equilibria in salt affected and normal sils. *J. Soil Sci.*, 1997, 28: 276~288
- 11 Poonia S R, R Pal. Sodification of soils in relation to sodium activity ratiops and Ca:Mg in soil solutions. *J. Lndion. Sol. Soil Sci.*, 1979_a, 27: 116~122
- 12 Poonia S R, R Pal. The effect of organic manuring and water qallyty on sodification of a sandy loam soil. *Argil. Water Manage.*, 1979_b, 2: 163~175
- 13 Pooia S R, Menta S C, P Pal. Calcium-sodium, maqnesium-sodium exchange equilibria in relation to organic matter in the soil. *Proe. Interin Symp. Salt-Affected Soils. Karnal, India*, 1980, 134~141
- 14 Singh D R, Pal, Poonia S R. Exchange equilibria of potassium versus calcium plus magnesium in soils of arid and semiarid regions. *India Geoderma*, 1981, 25: 55~62
- 15 Mehta S C, S R Poonia, Riy Pal. Exchange equilibria of potassium versus calcium and sodium in soils from a semiarid region. *India. Soil Sci.*, 1983, 135: 214~220
- 16 Goulding K W, Talibudeen O. Thermodynamics of K-Ca exchange in sols. I. effects of potassuim and organic matter residues in soils from the broadbalk and saxmundhaon rotation I experiments. *J. Soil Sci.*, 1984, 35: 397~408
- 17 Sposifo G, Maffigod S V. Ideal behaviour in metal cation exchange on camp borteall montmorillorite clays. *Clay Minea*, 1979, 27: 125~128
- 18 Sposito Grrison. The thermodynamics of soil solution oxford. Clarendon, 1981, 126~152
- 19 俞仁培, 等. 土壤碱化及其防治. 北京: 农业出版社, 1984. 90~101
- 20 Gaines G I, Thomas H C. Adsorption studies of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.*, 1953, 21: 714~718
- 21 虞销富. 几种土壤的 Zn-Ca 交换平衡. *土壤通报*, 1988(25): 288~293
- 22 Babcock K L. Thory of chemical propertions of soil colloidal systems of equilibrium. *Hilgardia*, 1963(34): 417~542

(责任编辑:任 禾)