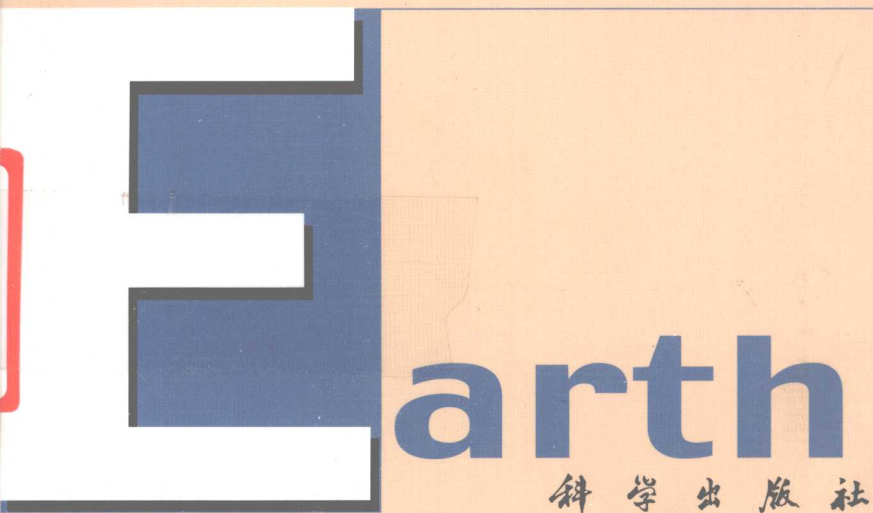




土壤有机质热力学

张一平 著



S153.6
4

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

土壤有机质热力学

张一平 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书阐述了土壤有机质热力学的基本理论,土壤有机质、微生物菌体能态及热解特征的研究方法,土壤有机无机复合体热性质和土壤腐殖酸-金属离子络合反应、吸附反应及土壤腐殖酸-矿物质吸附反应热力学的研究途径。依据所得土壤有机质热力学研究结果和有关资料,论述了不同有机残体、腐解物、土壤腐殖物质以及土壤有机无机复合体的能态、热解特征及其变化机制;土壤腐殖酸与矿物及重金属离子吸附、络合反应的热力学特征,土壤腐殖酸与黏粒复合对黏粒悬液流变性和黏粒间结合能的影响;微生物生长过程的热效应及土壤微生物菌体的能态、热解特征;并针对农业生产中的问题,就不同施肥条件和年限对土壤有机质和土壤有机无机复合体能态和热解特征的影响,不同降解性能农用地膜的热解特性进行了系统分析。

本书可作为土壤学、植物营养与施肥、地理学、环境科学、生态学、微生物学等学科教学、科研人员和研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

土壤有机质热力学/张一平著. —北京:科学出版社,2008

ISBN 978-7-03-021453-9

I. 土… II. 张… III. 土壤有机质-热力学 IV. S153.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 039251 号

责任编辑:韩 鹏 关 焱 / 责任校对:张 琪

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2008 年 6 月第一次印刷 印张:14 1/2

印数:1—1 500 字数:332 000

定价:55.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

前言

土壤有机质不仅对土壤性状和土壤肥力具有重要影响,而且有机质在土壤中的分解、合成、转化过程是土壤生态系统中一种主要能流形式。因此,土壤有机质的能量状态及其转化特征是土壤学、生态学等学科关注的重要研究领域,对此原苏联著名土壤学家 Кононова 曾指出,在研究进入土壤中的植物残体及其腐殖化的许多问题中,不应忘记具有理论和实践意义的腐殖质形成过程的能量问题。

热力学是研究物质能量变化与趋势的科学,将热力学原理应用于土壤有机质研究虽已开展了一些工作,但还是较初步的,不够系统和全面,且迄今国内外尚无此领域的专著出版,仅 Алиев (1978)在《土壤有机物质生物化学转化过程的生态学和力能学》一书中,撰写了涉及土壤有机质能态的“土壤有机质力能学”一章,且侧重于土壤有机质能量的生物化学累积的论述。因此,较全面地汇集土壤有机质热力学方面的研究成果,撰写这方面的专著,对促进土壤有机质热力学的发展和深化土壤有机质的研究具有重要意义。

本书是以国家高等学校博士学科点科研基金课题“土壤有机质腐解过程能态变化特征与土壤肥力关系”和农业部重点课题“有机肥对作物营养和提高土壤肥力作用机理的研究”(本课题组主要承担土壤有机质能态及其转化特征研究)为主题,在系统地、较全面地研究土壤有机质热力学基础上,依据所得研究结果和国内外有关资料编写而成的。书中阐述了土壤有机质热力学的基本理论;土壤有机质、微生物菌体能态及热解特征的研究方法;土壤有机无机复合体的热性质,土壤腐殖酸-重金属离子络合反应、吸附反应以及土壤腐殖酸-矿物质吸附反应热力学的研究途径。论述了不同植物残体、腐解物、土壤腐殖物质以及土壤有机无机复合体的能态、热解特征及其转化机制;土壤腐殖酸与矿物质、重金属离子吸附反应以及土壤腐殖酸与重金属离子络合反应的热力学特征;土壤腐殖酸与黏粒复合对黏粒悬液流变性和粒间结合能的影响;微生物生长的热效应和土壤微生物菌体的能态与热解特征;并针对农业生产中的问题,就长期不同施肥条件和年限对土壤有机质和土壤有机无机复合体的能态和热解特征的影响,及不同降解性能农用地膜的热解特性进行了系统分析。

本书涉及的主要内容是课题组成员张一平教授、白锦鳞教授、朱铭莪教授、陈思根博士、赵高侠博士共同研究的成果,是各位课题组成员辛勤探索的结晶。杨亚提、张春慧、化党领、王旭东、许春霞、吕家珑、韦革宏、王星、陈会明等同志在博士论文、硕士论文等研究工作中所取得的有关成果对本书编写做出了重要贡献。所参与的由原浙江农业大学孙羲教授主持、获浙江省 1988 年科学技术进步三等奖的农业部重点课题,对我们所取得的植物残体腐解过程能态变化特征的研究成果给予高度评价和大力支持;美国普渡大学

F. P. Low院士在“胡敏酸钠对蒙脱悬液流变特性影响”的研究中给予热情帮助；华中农业大学李学垣教授对书稿进行了详细审阅和斧正；此外，本书出版得到国家科学技术学术著作出版基金和西北农林科技大学校长基金的资助；科学出版社资源环境分社在本书出版基金申请和出版过程中给予大力支持和帮助，在此一并表示深切谢意。

书中可能有一些不完善和欠妥之处，敬请同仁指正。

目 录

前言

第一章 土壤有机质热力学基础	1
1.1 土壤有机质能态及表征能态的热力学参数	2
1.2 有机物质能态的研究途径和方法	3
1.2.1 有机物质能态研究的量热计法	3
1.2.2 有机物质能态研究的差热分析法	9
1.2.3 有机物质热解反应活化能及活化热力学参数	11
1.2.4 有机物质热解反应活化能的测定与计算	15
1.3 有机物质热效应的机制及影响因素的研究途径	24
1.3.1 样品不同组分对能态的贡献	24
1.3.2 DTA 曲线热效应峰机理探讨	25
1.4 土壤有机无机复合体热力学特性研究	28
1.5 土壤腐殖酸对重金属离子吸附及络合的热力学研究	29
1.5.1 土壤腐殖酸对重金属离子吸附的热力学研究	29
1.5.2 土壤腐殖酸对重金属离子络合反应的热力学研究	30
第二章 有机残体及其腐解物的能态和热解特征	32
2.1 植物残体腐解过程腐解物的能态(ΔU)变化特征	32
2.1.1 玉米秸秆及苜蓿腐解过程腐解物能态(ΔU)变化的阶段性	32
2.1.2 玉米秸秆及苜蓿腐解物组分对腐解物能态的影响	35
2.2 植物残体腐解过程腐解物的热解特征	41
2.2.1 玉米秸秆腐解过程腐解物的热解特征	41
2.2.2 玉米秸秆混土残体腐解过程腐解物的热解特征	47
2.2.3 苜蓿残体腐解过程腐解物的热解特征	50
2.3 生境条件对植株能态及热解特征的影响	52
2.3.1 不同地区银杏叶 DTA 曲线特征	53
2.3.2 不同地区银杏叶 TG 和 DTG 曲线特征	54
2.3.3 不同样点银杏叶样品 Q_v 值与其 DTA 曲线放热峰 ΔH 值的关系	56
2.4 不同类型地膜的热解特征	56
2.4.1 地膜差热分析特征及其与地膜组分的关系	56
2.4.2 地膜热解动力学参数	57
2.4.3 地膜热重分析特征及其与地膜组分的关系	58
2.5 试样红外光谱及其与试样能态和热解特征的关系	60

2.5.1	玉米秸秆及苜蓿残体不同腐解期腐解物的红外光谱	60
2.5.2	玉米秸秆及苜蓿腐解物中不同组分对样品红外光谱的影响	62
2.5.3	玉米秸秆及苜蓿腐解物红外光谱与其样品能态和热解特征的关系	64
2.5.4	银杏叶红外光谱及其与银杏叶能态和热解特征的关系	66
2.5.5	不同类型地膜的红外光谱及其与地膜热解特征的关系	67
第三章	土壤腐殖物质的能态及热解特征	73
3.1	阿塞拜疆等地区土壤腐殖物质的能态及热解特征	73
3.1.1	阿塞拜疆地区土壤腐殖物质的等容能态	73
3.1.2	摩尔达维亚地区土壤腐殖物质的热解特征	74
3.2	黄土高原不同土壤腐殖物质的能态及热解特征	79
3.2.1	黄土高原不同土壤胡敏酸的等容能态	79
3.2.2	黄土高原不同土壤胡敏酸的热解特征	79
3.3	不同施肥条件及年限对土壤胡敏酸能态及热解特征的影响	84
3.3.1	不同施肥条件对土壤胡敏酸能态特征的影响	85
3.3.2	不同施肥条件及年限对土壤胡敏酸能态特征的影响	86
3.3.3	不同施肥条件及年限对土壤胡敏酸热解特征的影响	88
3.3.4	不同施肥条件土壤胡敏酸性状和级分变异及其热解特征	92
3.4	植物残体腐解过程不同腐解期土壤胡敏酸能态及热解特征	104
3.4.1	玉米秸秆混土残体不同腐解期土壤胡敏酸等容能态 $\Delta U(Q_v)$ 变化特征	104
3.4.2	玉米秸秆混土残体不同腐解期土壤胡敏酸热解特征	106
3.4.3	玉米秸秆混土残体不同腐解期土壤胡敏酸红外光谱及其与胡敏酸热解特征的关系	109
第四章	土壤有机无机复合体热力学	112
4.1	土壤有机无机复合体热分析曲线特征的变异	112
4.2	土壤有机无机复合体的热特性	113
4.3	土壤有机无机复合体热性质与复合体复合机制的关系	117
4.3.1	土壤有机无机复合体 DTA 放热效应与复合体复合机制的关系	117
4.3.2	不同粒级土壤有机无机复合体的热性质及其能量特征	119
4.4	土壤不同结合态有机无机复合体热特性及能量特征	121
4.4.1	西藏几种土壤有机无机复合体复合状况	121
4.4.2	西藏几种土壤原土及其不同结合态复合体的热分析曲线特征	122
4.4.3	西藏几种土壤原土及其不同结合态复合体 DTA 曲线热效应峰的焓变特征	123
4.5	不同施肥处理土壤有机无机复合体的状况及热特性	125
4.5.1	不同施肥处理土壤及其各组复合体的基本化学性状	126
4.5.2	不同施肥处理土壤有机无机复合体各结合态腐殖质含量特征	128
4.5.3	不同施肥处理土壤各胶散复合体的特征	129
4.5.4	不同施肥处理土壤及其各组复合体的热分析曲线特征	130
4.5.5	不同施肥处理土壤及其各组复合体差热分析放热效应的能量特征	137

4.5.6	不同施肥处理土壤不同粒级复合体的热性质	139
4.5.7	垆土有机无机复合体 DTA 曲线参数与肥力因素的关系	141
4.6	蒙脱石对不同施肥处理土壤胡敏酸及其级分的吸附特征	142
4.6.1	蒙脱石对不同施肥处理土壤胡敏酸原样的吸附特征	142
4.6.2	蒙脱石对不同施肥处理土壤胡敏酸原样吸附的热力学特征	146
4.6.3	蒙脱石对不同施肥处理土壤胡敏酸不同级分的吸附特征	147
4.7	腐殖酸与蒙脱石复合对蒙脱悬液流变性的影响	150
4.7.1	流体的流变性及其表征参数	151
4.7.2	胡敏酸与蒙脱石复合对蒙脱悬液流变性的影响	152
第五章	腐殖酸与金属离子的络合及吸附反应和其热力学特征	156
5.1	土壤腐殖酸与金属离子的络合反应及络合物的特征	156
5.1.1	腐殖酸-金属离子络合物的稳定常数及其影响因素	157
5.1.2	腐殖酸-金属离子络合物的热性质	158
5.1.3	腐殖酸-金属离子络合物的红外光谱特征	166
5.2	不同土壤腐殖酸与金属离子的络合反应及其络合物的特征	169
5.2.1	不同土壤腐殖酸-金属离子络合物的稳定常数	169
5.2.2	不同土壤腐殖酸与金属离子络合反应的热力学特征	170
5.2.3	不同土壤腐殖酸-金属离子络合物的热性质	171
5.3	不同施肥条件土壤胡敏酸及其级分与金属离子的络合反应及络合物的特征	174
5.3.1	不同施肥条件土壤胡敏酸与 Fe^{2+} 的络合反应特征	175
5.3.2	不同施肥条件土壤胡敏酸各级分与 Fe^{2+} 络合反应的特征	176
5.3.3	不同施肥条件土壤胡敏酸及其各级分- Fe^{2+} 络合物的热性质	177
5.4	不同土壤胡敏酸与金属离子的吸附反应及吸附物的热性质	182
5.4.1	不同土壤胡敏酸与金属离子吸附反应的特征	182
5.4.2	不同土壤胡敏酸与金属离子吸附反应的热力学特征	184
5.4.3	不同土壤 HA-Cu^{2+} 吸附物的热性质	186
5.5	不同土壤 HA-Cu^{2+} 络合物及吸附物的红外光谱特征	190
第六章	土壤微生物的能态及热解特征	192
6.1	不同类型土壤的微生物能态	192
6.2	植物残体腐解过程腐解物中的微生物能态	193
6.2.1	玉米秸秆腐解物中微生物数量及其与腐解物能态(ΔU)的关系	193
6.2.2	玉米秸秆不同腐解期腐解物中微生物菌体能态(ΔU)	194
6.3	微生物生长过程的热效应	195
6.3.1	微生物不同生长时期的热释放特征	195
6.3.2	微生物不同生长期热量释放变化的机制	197
6.3.3	微生物生长热谱图的时间分期及相关参数的关系式	198
6.3.4	不同种细菌的热谱图及表征生长特征的参数	199

6.4 植物残体腐解过程腐解物中微生物菌体热解特性	201
6.4.1 玉米秸秆腐解过程腐解物中微生物菌体的 DTA 曲线特征	201
6.4.2 玉米秸秆腐解过程腐解物中微生物菌体的 TG 和 DTG 曲线特征	204
6.4.3 玉米秸秆腐解过程腐解物中菌体红外光谱及其与菌体热解特征的关系	205
6.5 根瘤菌菌体及胞外多糖热解特性	210
6.5.1 根瘤菌菌体的热解特征	211
6.5.2 根瘤菌胞外多糖及其相应菌体的 DTA 曲线特征	215
6.6 放线菌菌体热解特性	216
参考文献	219

第一章 土壤有机质热力学基础

能量是一切物质的基本属性,从能量因素分析和解决问题,已受到普遍重视,并取得较大研究进展。土壤生态系统是一个为能流(能量流)和物流(物质流)所贯穿的开放系统。良好的土壤生态系统应具有能流与物流运转强度和速度均较高的特点,即具有较高的转化效率。由于土壤有机质中积累了大量的被转化的太阳能,同时有机质在土壤中的分解、合成和转化是土壤生态系统中一种主要的能流形式,故土壤生态系统高效率的功能可由土壤腐殖质累积的能占光合作用总能量的比率来反映。因此,土壤有机质的能量状态及其转化特征是土壤学中的一个重要研究领域,对此 Кононова (1967)指出,在研究进入土壤中的植物残体及其腐殖化有关的许多问题中,不应忘记具有理论和实践意义的腐殖质形成过程的能量问题。

20 世纪 60 年代以来,土壤有机质能态研究逐渐兴起,Gorham 和 Sanger (1967)应用量热计法研究了森林、沼泽、湖泊地区土壤有机质的热值,发现存在明显差异。Алиев (1972)论述了土壤有机质能态研究方法并发现不同土类胡敏酸具有不同能态,此后 Алиев 在第十届国际土壤学代表会议上作了“土壤有机物质生物能量平衡的测定方法”报告(Алиев, 1975),并在《土壤有机物质生物化学转化过程的生态学和力能学》(Алиев, 1978)一书中撰写了“土壤有机质力能学”一章,对土壤有机质能量的生物化学累积作了概述。

同时,将热分析技术应用于土壤有机质研究也逐渐增多,并取得较大研究进展。Turner 和 Schnitzer(1962)应用 Van Krevelen 等(1951)的有机物热解动力学方程对灰壤腐殖酸进行了热重分析的定量研究,此后通过差热和热重分析对土壤有机质及土壤有机矿质复合体和土壤有机金属复合体的热特性进行了较多研究(Schnitzer et al., 1964; Schnitzer and Hoffman, 1965、1966; Griffith and Schnitzer, 1975; Giovannini and Lucchesi, 1984; Giovannini et al., 1988; Satoh, 1984a、1984b; Орлов и др., 1968; Дубин, 1970; Шурьгина и др., 1971; Дзядовец, 1979)。Grisi 等(1998)、Dell' Abate 等(2000、2002)和 Lopez-Capel 等(2005)还应用差示扫描量热法与热重法相结合的方法对土壤有机物腐殖化进行评价,对物理方法分离所得土壤有机组分的热特性进行研究,并对腐殖物质和堆肥组分的化学提取进行了探讨。此外,Forrest (1972)应用微量热计对微生物代谢的热效应开展了研究。Naud 和 Raman (1988)对土壤腐殖酸与金属离子络合反应的热力学特征进行了探讨,促进了土壤有机质热力学研究的拓展和深化。

国内在此领域的研究起步较晚,自 20 世纪 80 年代以来张一平、白锦麟等对不同类型、不同施肥土壤的胡敏酸能态及热分解特征,植物残体(涉及农田地膜)及其腐解过程腐解物的能态及热解特征,土壤有机矿质复合体、土壤胡敏酸-重金属离子复合体热解特征,土壤胡敏酸对重金属离子吸附、络合的热力学特征,以及土壤微生物能态和热解特征等进行了较系统的研究(张一平等, 1985、1988; 白锦麟等, 1990、1993; 陈思根等, 1993、1994a、1994b; 李瑞雪等, 1994; 赵高侠等, 1995; 杨亚提, 1994; 杨亚提等, 1994、1995、1996、1997; 朱铭莪等, 1994、1995; 张春慧等, 1996、2000; 化党领和张一平, 1999a、1999b; 王旭东等,

2001a、2001b;许春霞等,2004;王星等,2004)。此外,蔡祖聪和马毅杰(1988)对黑土、黄棕壤等土壤有机无机复合体热特性,窦森等(1992)对有机培肥土壤胡敏酸热性质,谢昌礼等(1989)对细菌代谢的热谱图开展了研究,取得较大进展,积累了较多资料。

热力学是研究能量相互转化的科学,土壤有机质的存在状态及其分解转化过程必然有其自身的能量变化规律。土壤有机质热力学是土壤学中侧重研究土壤有机质能量状态(能态),能量转化以及能量平衡特征的分支学科,是热力学、热化学与土壤学相结合的边缘性学科。由于热力学是利用能直接观察到的宏观性质来进行物质特性及转化趋势的研究,因而有助于获得土壤有机质存在状态和转化过程中的宏观性、整体性的特征,可弥补常规的分解性、剖析性研究的局限性,有利于促进土壤有机质研究的深化。土壤有机质泛指以各种形态和状态存在于土壤中的各种含碳有机化合物,可包括土壤中不同存在状态的动植物残体、微生物及其分解合成的腐殖物质。为较全面地反映土壤有机质的热力学特征,本书对植物残体(涉及农田所用地膜)及其腐解过程形成的腐解物、土壤腐殖物质和土壤微生物的能态及热解特征,以及土壤有机矿质复合体的热力学特征和土壤腐殖酸与重金属吸附与络合作用的热力学特征等进行较全面、系统的论述。

1.1 土壤有机质能态及表征能态的热力学参数

自然界一切物质都具有能量,能量是一种状态函数。土壤中各种有机质由于性状及存在状态不同,其能量必然有所差异。土壤有机质能态,即一定性状的土壤有机质处于一定状态下的能量表征。物质的能量具有多种存在形式,土壤有机质的能量属于化学能,这种能量来自物质的内部,在一定条件下通过化学变化,可转变为热或其他形式的能,因此土壤有机质能态可通过反应热效应途径予以测定。

体系在物理的或化学的等温过程中,所吸收或放出的热量称为热效应(heat effect),热效应可分为等容热效应(Q_V)和等压热效应(Q_P)。由热力学第一定律可知,物质燃烧时体系状态发生变化,体系内能改变。若燃烧在恒容下进行,即体系的始态和终态体积相等,且反应过程只做膨胀功而无其他种类的非膨胀功时,等容燃烧热(Q_V)等于体系内能变化(ΔU)。即

$$\begin{aligned} Q_V &= \Delta U + P\Delta V & (P\Delta V = 0) \\ Q_V &= \Delta U \end{aligned} \quad (1.1)$$

若燃烧在恒压下进行,即体系始态和终态的压力相等,反应过程做膨胀功,则等压燃烧热(Q_P)等于体系焓变(ΔH),即

$$\begin{aligned} Q_P &= \Delta U + \Delta(PV) \\ &= \Delta U + P\Delta V & (V\Delta P = 0) \\ &= \Delta H \end{aligned} \quad (1.2)$$

式(1.1)、式(1.2)是限定只做膨胀功时体系热效应与热力学函数 ΔU 、 ΔH 的关系式,因此根据实验控制条件,既可用 $Q_V(\Delta U)$ 也可用 $Q_P(\Delta H)$ 作为土壤有机质的能态指标。 ΔU 、 ΔH 均表征能量,为便于论述区分, ΔU 称为土壤有机质等容能态, ΔH 称为土壤有机质等压能态。 ΔU 、 ΔH 可作为表征土壤有机质能态的基本热力学参数。

此外,在土壤有机质热解(pyrolysis)研究中,还常用热解反应活化能(E_a)表征有机质在热解反应过程中的特征。

1.2 有机物质能态的研究途径和方法

1.2.1 有机物质能态研究的量热计法

1. 氧弹量热计法

土壤有机质等容能态(ΔU),可用测定燃烧热的氧弹量热计法测定。氧弹量热计由于是在恒定容积下测定燃烧热,故测定计算所得热效应为等容燃烧热 Q_v (简称为热值),即 Q_v 等于燃烧时物质的内能变化, $Q_v = \Delta U$ 。

氧弹量热计的构造如图 1.1 所示,量热桶为仪器的主体。由于试样须在与外界隔离的体系中燃烧,因此要求体系与外界很少有热量交换,即要求有较好的绝热装置,氧弹放置在装有一定水量的量热桶内,桶外是空气隔热层,其下方有热绝缘的垫片架起,上方有热绝缘的胶木盖覆盖,减少对流和蒸发。为减少热辐射及控制环境温度恒定,量热桶外围包有温度与体系相近的量热计水夹套;为使体系温度很快达到均匀,装有由马达带动的搅拌器。温度变化是用精密温度计(贝克曼温度计)测量,其上附有放大镜和避免水银在毛细管内壁粘滞的振动器,燃烧点火用附加的电气装置来完成。

为使被测物迅速而完全地燃烧(氧化反应),需使用强氧化剂,通常使用 $25 \sim 30 \text{atm}^{\text{①}}$ 的氧气作为氧化剂。氧弹是使用氧气供试样燃烧的关键部件,用不锈钢制成(图 1.2),主

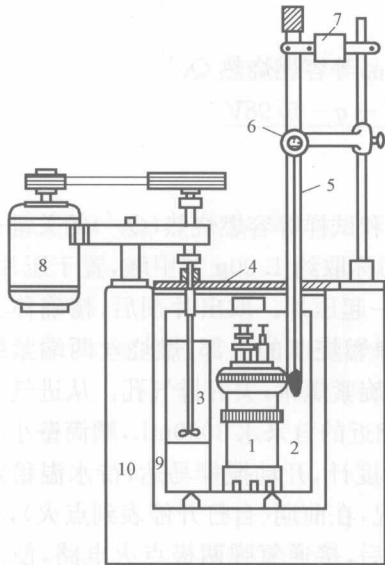


图 1.1 氧弹量热计示意图

- 1. 氧弹 2. 量热桶 3. 搅拌器 4. 胶木盖
- 5. 贝克曼温度计 6. 放大镜 7. 振动器
- 8. 电动机 9. 空气隔热层 10. 水夹套

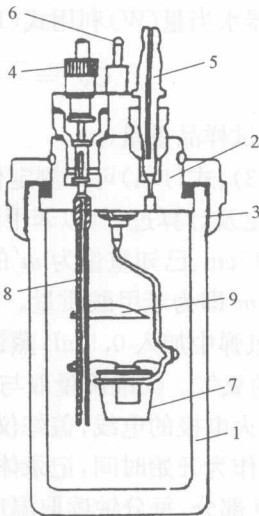


图 1.2 氧弹构造示意图

- 1. 弹筒 2. 弹盖 3. 螺帽 4. 进气孔
- 5. 排气孔 6. 电极 7. 燃烧皿
- 8. 电极(也是进气管) 9. 火焰遮板

① $1 \text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 。

要由厚壁圆筒(弹筒)、弹盖等构成。弹盖上装有输入氧气的进气孔,排气孔和电极等部件,两电极直通弹体内部,其中一电极同时作为燃烧皿的支架,另一电极同时作为进气管。

测定计算试样燃烧热时要用到仪器的热容值,须事先测定。仪器的热容常用水当量表示,称之为仪器的水当量,它表示量热计温度升高 1°C 所需热量,相当于相应水量温度升高 1°C 所需吸收的热量。例如使仪器升温 1°C 需热 1912J ,则仪器的水当量即为 1912J 。测定仪器水当量是用定量的、已知燃烧热的标准物质完全燃烧来测定的,标准物质通常用苯甲酸。由于除苯甲酸燃烧放出热量引起体系温度升高外,燃烧丝的燃烧以及在氧弹内 N_2 和 O_2 化合生成硝酸并溶入水中也会引起体系温度的变化,因此在计算水当量时,这些因素应予校正,其校正值为:

燃烧丝的校正:镍丝的恒容燃烧热为 -3243J/g ,铁丝的恒容燃烧热为 -6694J/g (放热)。

酸形成的校正: 1mL 的 0.1mol/dm^3 NaOH 滴定液相当于 -5.98J 。

仪器水当量(W)的计算公式为

$$W = \frac{-(Q_v \cdot G) - q - 5.98V}{\Delta T} - DC_{\text{水}} \quad (1.3)$$

式中, Q_v 为苯甲酸的恒容燃烧热(J/g); G 为苯甲酸的重量(g); q 为燃烧丝的校正值(J); V 为酸形成校正所用 0.1mol/dm^3 NaOH 滴定液的体积(mL); ΔT 为由于燃烧使体系温度升高的数值,即图 1.3 中 G 、 H 两点的温差($^{\circ}\text{C}$); D 为桶中水的质量(g); $C_{\text{水}}$ 为水的热容。

已知仪器水当量(W)利用式(1.4)可求供试样品等容燃烧热 Q_v'

$$Q_v' = \frac{-(W + DC_{\text{水}})\Delta T - q - 5.98V}{G'} \quad (1.4)$$

式中, G' 为供试样品重量(g)。

由式(1.3)、式(1.4)可知测定仪器水当量(W)和试样等容燃烧热(Q_v')的关键是须测定 ΔT ,其测定及计算过程(以苯甲酸为例)如下:①称取约 1.00g 苯甲酸,置于压片机中,样品中放入 15cm 、已知重量为 m' 的燃烧丝一根,一起压片。取出片剂后,精确称其质量为 m ,则 $m - m'$ 即为苯甲酸质量。将片剂挂在氧弹燃烧皿的上部,燃烧丝两端紧缠于两电极上。②氧弹中加入 0.5mL 蒸馏水,盖好弹盖,旋紧螺帽,关好排气孔。从进气孔输入 $20 \sim 25\text{atm}$ 的氧气。③准确量取与仪器环境温度相近的自来水 3000mL ,顺筒壁小心倒入内筒,插上点火电极的电线,盖好仪器盖板,放好温度计,开动搅拌马达,待水温稳定上升后,打开停表作为开始时间,记录体系温度变化情况,在前期(自打开停表到点火),相当于图 1.3 中 AB 部分,每分钟读取温度一次;10 分钟后,接通氧弹两极点火电路,使苯甲酸燃烧,此时体系温度迅速上升,进入燃烧反应期,相当于图 1.3 中 BC 部分,此时因为温度上升很快,须每隔半分钟读取温度一次。④直至每次读数时温度上升小于 0.1°C 再改为每分钟读数一次。当温度开始稳定变化,进入反应末期,相当于图 1.3 中的 CD 部分,仍每分钟记录温度一次,10 分钟后停止搅拌。⑤小心取下温度计,取出氧弹,泄去废气,旋开螺帽,打开弹盖,量取剩余燃烧丝长度,用蒸馏水(每次 10mL)洗涤氧弹内壁三次,洗涤液收集于瓶中,煮沸片刻,以 0.1mol/dm^3 的 NaOH 滴定。

由观测的温度与时间关系曲线(图 1.3),画出前期 AB 和末期 CD 两线段的切线,用虚线外延,然后作一垂线 HM,其和切线的延长线相交于 G、H 两点,使得 BEG 包围的面积等于 CHE 包围的面积,G、H 两点的温差即是上述的 ΔT 值,它代表体系内部由于燃烧放热导致体系温度升高的数值。

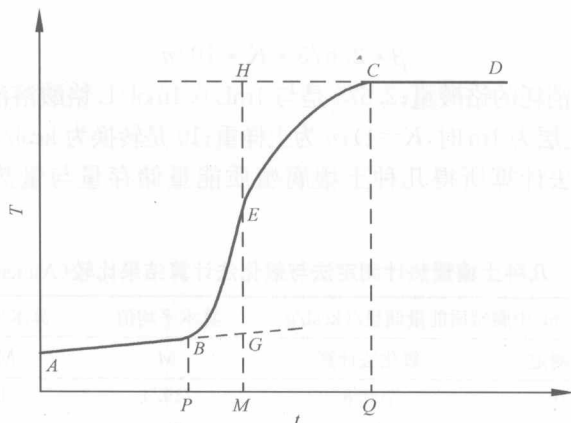


图 1.3 燃烧反应过程温度-时间关系曲线
(北京大学化学学院物理化学实验教学组, 2002)

测定燃烧热可在恒容条件,也可在恒压条件下进行,化学反应的热效应通常是用恒压热效应(ΔH)表示。氧弹量热计法,由于氧弹的体积是固定的,所测定的热效应是恒容热效应 Q_v 。由于 $\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + \Delta(PV)$,若忽略固体与液体在体系中所占体积,并假设气体遵守理想气体定律,则 $\Delta(PV) = \Delta(nRT)$,因 R 为常数,反应中温度可看作是固定的,则 $\Delta(PV) = (n_2 - n_1)RT$,其中 n_1 、 n_2 分别为反应物与产物气体的摩尔数,故

$$\begin{aligned}\Delta H &= Q_p \\ &= \Delta(U + PV) \\ &= \Delta U + (n_2 - n_1)RT \\ &= Q_v + \Delta n RT\end{aligned}\quad (1.5)$$

通过 Q_v 、 Δn 、 R 、 T 值可推求恒压热效应 ΔH 。

腐殖物质样品热值 Q_v 测定时,其中胡敏酸及苯-醇溶性组分易燃烧,而胡敏素及富里酸可燃性较差,故需与苯甲酸混合压片燃烧。一般可按胡敏酸:苯甲酸为 3:1、富里酸:苯甲酸为 1:1 用量添加苯甲酸。当胡敏酸制剂数量较少时,可适当多添加苯甲酸供用。在添加苯甲酸条件下,应从式(1.4)的计算结果中扣除苯甲酸的热值贡献。张一平等(1985)、白锦鳞等(1990)和赵高侠等(1995)用此法对不同土壤胡敏酸等容能态(ΔU)特征,以及不同施肥条件和年限对其影响进行了研究(详见第三章);张一平等(1988)、陈思根等(1993)和张春慧等(1996)用此法对玉米秸秆、苜蓿残体腐解过程腐解物等容能态(ΔU)变化特征及其与腐解物组分的关系进行了探讨(详见第二章);朱铭莪等(1995)应用此法获得了玉米秸秆不同腐解期腐解物及腐解物中微生物菌体的等容能态(ΔU)变化特征(详见第六章)。

量热计法测定土壤有机质热值,虽精度较大,但测定过程较繁琐,据此,有的研究者探索利用化学分析资料,通过计算推求。Алиев (1978)提出通过氧化腐殖质测定碳的容量法计算土壤有机质中的能量储存,他通过不同有机化合物分子燃烧热与这些化合物完全氧化需氧数量的比较研究指出,1g 氧原子相当于 52~56cal^① 能量。据此,可按下式计算腐殖质能量储存

$$\beta \cdot 2.675 \cdot K \cdot 10/n \quad (1.6)$$

式中, β 为氧化腐殖质消耗的铬酸量;2.675 是与 1mL 0.1mol/L 铬酸溶液对应的热值(cal/g); K 为土层因素值(当土层为 1m 时, $K=1$); n 为土样重;10 是转换为 kcal/hm² 的换算系数。

按式(1.6)氧化法计算所得几种土壤腐殖质能量储存量与量热计测定值的比较见表 1.1。

表 1.1 几种土壤量热计测定法与氧化法计算结果比较(Алиев, 1978)

土 壤	土层(0~20cm)中腐殖质能量储量/(kcal/g)		算术平均值	算术平均误差	误差/%
	量热计测定	氧化法计算	M	$M \pm m$	$m/M \times 100$
山地草甸土	738.0	700.8	719.4	18.6	2.58
山地黑土	596.0	615.0	605.5	9.5	1.57
褐色森林土	497.6	496.2	496.9	0.7	0.14
暗栗钙土	533.4	500.2	518.8	16.6	3.21
灰钙土	195.0	177.0	186.0	9.0	4.83

由表 1.1 可见,由氧化法计算所得腐殖质储能与量热计法所得值很相近,误差仅在 0.14%~4.83% 范围。氧化法计算所得有的数据与量热计法出现偏差的原因,显然与腐殖质内氧化程度不同有关。

此外,腐殖酸燃烧热还可依据其元素组成按下式计算(Алиев, 1972)

$$Q = 90C + 34.4H - 50(0.87O - 4N) \quad (1.7)$$

式中, Q 为腐殖酸燃烧热(cal/g); C 、 H 、 O 、 N 分别为碳、氢、氧、氮含量(%);元素的燃烧系数:碳原子为 90cal/g,氢原子为 34.4cal/g,氮原子为 200cal/g,由于氧化有机质时能量的耗损,氧原子燃烧系数降为 43.5cal/g。按式(1.7)对几种土壤胡敏酸依元素组成计算所得热值与量热计测定值比较见表 1.2。由表中数据可见,按元素组成计算所得热值与量热

表 1.2 依据土壤胡敏酸元素组成计算的热值与量热计测定值比较(Алиев, 1972)

土 壤	胡敏酸燃烧热/(cal/g)		胡敏酸元素组成/%			
	量热计法测定值	依元素组成计算值	C	H	N	O
山地草甸土	4640	4708	56.51	6.86	4.02	32.61
山地黑土	4510	4820	59.71	3.61	3.77	32.91
暗栗钙土	5100	5005	58.96	4.81	4.56	31.67
灰钙土	5290	5151	57.60	4.87	5.88	31.65
苜蓿腐殖化根 新形成的胡敏酸	未测定	4584	53.94	6.46	5.05	34.55

① 1cal=4.184J,下同。

② 式(1.7)原文中有误,为修正式。

计法测定值很接近,计算值与实测值间相差小于5%。

2. 微量热计法

研究表明,微生物代谢活性(metabolic activity)与其所释放的热量显著相关(Forrest, 1972),但生物产热的强度低、反应速度慢、周期长,用一般的量热技术很难获得满意结果。微量热法(microcalorimetry)是一种研究测定少量热变化的方法,这种方法灵敏度高,能准确测定缓慢过程的微量热效应,并且在测量中不用添加任何试剂,不会干扰生物体的正常代谢活动,可直接监测生物体固有的代谢过程,很适于生物体代谢过程的热量测定。因而,活菌体的微量热法测定结果可为复杂的代谢活性提供量度指标(Forrest, 1972)。

新陈代谢是微生物生命活动的基本特征之一,它包括微生物体内所进行的全部化学反应的总和。生物体中的各种化学反应与一般化学反应一样,由于不同物质具有不同能量,因而反应生成物的总能量与反应物的总能量有所不同,可出现能量差值,必然导致伴随反应过程出现以热的形式吸收或释放能量。反应过程的能量差值仅取决于体系的初态和终态,与反应的途径无关。量热计测定是在孤立体系中进行,能量不会转移到体系外,依据热力学第一定律引伸所得盖斯(Hess)定律的原理,可量度反应过程的能量变化。

化学反应过程的能量差值,随反应体系所处状态不同,可用不同热力学参数表征。如前所述等容过程以 $Q_V = \Delta U$ 表征,等压过程以 $Q_P = \Delta H$ 表征。生物体系中的反应可认为是处于等压、等容条件在溶液中进行的反应,因而伴随反应的内能变可看作为反应的焓变(Forrest, 1972),即微生物代谢过程的放热效应可以 ΔH 表征。在恒压条件下进行测试的微量热法即以 ΔH 作为表征微生物代谢热效应的热力学参数。

由于反应释放的热量与反应的摩尔数(n)成正比,且放热反应对应于能量减少,故 ΔH 为负值,即

$$Q = -n\Delta H \quad (1.8)$$

对于多种反应并存反应过程,其总放热量为各放热反应放热量的和

$$Q = - \sum_0^K n_i \Delta H_i \quad (1.9)$$

式中, n_i 为 i 组分从零时开始参与反应的摩尔; ΔH_i 为 i 组分每摩尔的反应焓变。

故微生物新陈代谢全部化学反应的热效应可视为上式的总放热量。量热计测定值实际上是体系这种总能量变化。

热力学关系式 $\Delta H = \Delta G + T \Delta S$ 显示,焓变 ΔH 与熵变 ΔS 相关,相应可近似地认为在等温等压条件下体系中熵产生速率 dS_i/dt (rate of internal generation of entropy) 与放热速率 dQ/dt (rate of heat production) 正相关(Forrest, 1972; Prigogine, 1961), 即

$$\frac{dS_i}{dt} \cong \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{P,T} \quad (1.10)$$

式中,下标 P, T 表示反应在等压等温下发生。式(1.10)表明,在等压等温条件下,微生物菌体代谢放热速率与其代谢反应不可逆过程熵产生速率密切相关,因而对菌体代谢 dQ/dt 变化特征的研究,有助于对菌体代谢机制的探讨。

在微生物研究工作中, Calvet 微量热计被广泛运用(Forrest, 1972)。Calvet 量热计的构造如图 1.4 所示, 中间是一个大铝块, 通过底部和顶部大铝块与外面金属容器略有接触, 金属容器外面有一个绝热材料层, 在外面套一个恒温槽使其绝热。大铝块内部为热电偶室, 其中一个热电偶室作为参比室, 另一个热电偶室为检测室。图 1.5 是热电偶室内部构造示意图, 其内层是个银制圆筒体, 高约 10cm, 直径约 1cm, 为放置样品池, 筒体外包一层云母片, 周围为热电偶, 每个热电偶的一端与筒体外的云母片接触, 另一端与外面的铝块接触。筒体周围有 500 个热电偶形成热电偶堆, 由于所用热电偶数量大, 热感应很灵敏, 两热电偶室的温差为百万分之一度即可检测出来。量热计产生的电动势取决于测试样品所释放的热量, 微生物代谢放热是随时间而变的, 以不同时间对所测得的电动势(放热量)作图可得热谱图(thermograph)。谢昌礼等(1989)研究发现不同种细菌的热谱图曲线具有不同特征性模式, 为菌体代谢研究提供了新的信息(详见第六章)。

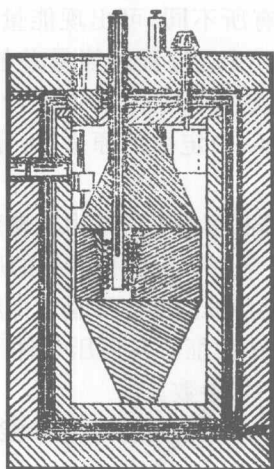


图 1.4 Calvet 量热计示意图

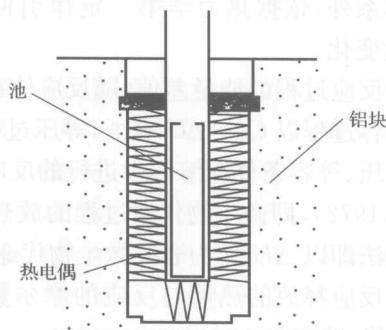


图 1.5 Calvet 量热计热电偶室示意图

此外, 也常以热谱曲线的斜率即放热速率 dQ/dt 与时间 t 作图, 以表征 dQ/dt 与时间 t 的关系, 图 1.6 即为利用 Calvet 量热计对乳链球菌(*Streptococcus lactis*) 代谢热效应研究所得 dQ/dt 与时间 t 的关系图。图中显示, 测试开始后可观察到由机械功(mechanical work)引发的暂时放热脉冲; 在放热速率呈现指数上升前的约 3 小时内未出现放热现象; 此后放热速率呈现指数上升, 直到最大值, 然后急剧下降, 直到所添加能源(葡萄糖)耗尽, 曲线降至近于零。通过图形积分法可求得代谢过程总放热量

$$Q_T = \int_0^t Q \cdot dt \quad (1.11)$$

微量热计测定所得热谱图, 其反映的热效应是反应产物温度回到反应物起始温度时所释放的热量。这与在恒压或恒容条件下, 不做非膨胀功时, 当一个化学反应发生后, 若产物的温度回到反应物的起始温度时, 体系放出或吸收的热量称为反应热的定义相吻合, 表明量热计所测定的热值, 是体系在等温过程的反应热效应。