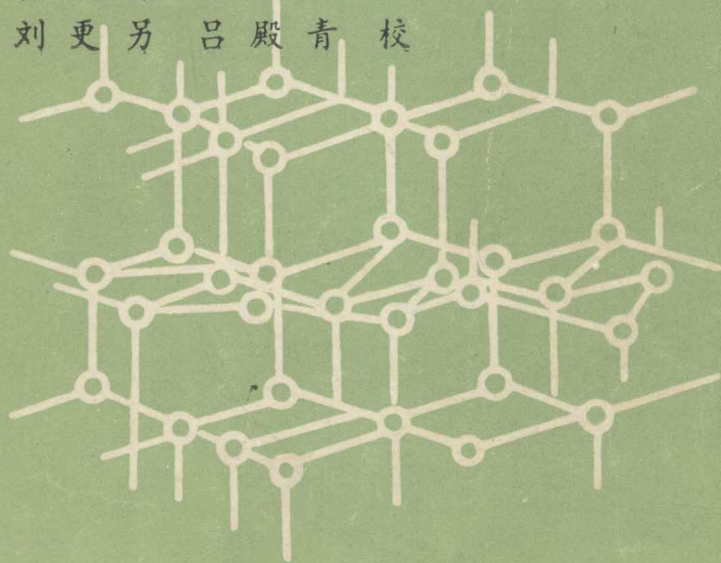


土壤物理化学

〔美〕 D·L·斯帕克斯 主编

尉庆丰 张一平 译
吕殿青 马希汉 校
刘更另 吕殿青 校



天財出版社

土壤物理化学

〔美〕 D. L. 斯帕克斯 主编

尉庆丰	张一平	译
吕殿青	马希汉	
刘更另	吕殿青	校

天 则 出 版 社

内 容 提 要

本书比较完整地阐明了土壤物理化学的基本原理和应用,着重论述了土壤胶体的电荷性质,双电层的电化学原理,土壤的反应动力学,土壤溶液的热力学以及多孔介质中水的静力学等。可供土壤学、植物营养学、环境工程学、化学和地质学等方面的专业技术人员和学生参考。

土 壤 物 理 化 学

[美]D·L·斯帕克斯 主编

尉庆丰 张一平 译

吕殿青 马希汉 校

刘更另 吕殿青 校

天则出版社出版

(陕西·杨陵)

西北农业大学印刷厂印刷

陕西省新华书店发行

开本 787×1092 1/16 15.8 印张 370 千字

1990年6月第1版 1990年6月第1次印刷

印数 1~1300 册

ISBN 7-80559-175-X/S·67 定价:8.30 元

序 言*

“自然界没有别的东西比土壤更重要或更能引人重视。的确,正是土壤为人类创造了顺适的环境,也正是它抚育着整个自然界,万物离不开我们赖以生存的最重要的基础——土壤”。

Friedrich Albert Fallon, 1862

上边的引语有力地说明了土壤对于人类的重要性。进入 21 世纪后,对于人类的继续生存来说,爱护和妥善地管理好土壤是至关重要的。

土壤中的物理化学现象既是极度诱人的,又是十分复杂的。如以往指出的,土壤本身是处于离子的非稳定矿物形态与在水中无限稀释、最稳定状态之间的过渡状态。自土壤化学的创始人—J. Thomas Way 于 19 世纪 50 年代所进行的具有开拓性的杰出研究以来,土壤物理化学各方面的研究成果大量涌现。然而,这些资料却分散在众多的刊物和专著中。此外,关于这些研究成果在解决农业生产问题的应用方面,也常未见论及。

在本书中,以最大努力综合了有关论题的大量资料,并在理论方面进行了清晰的阐述。它将会引起学生以及土壤学、海洋研究、环境工程、化学和地质学等方面的专业人员的兴趣。

本书共分六章。在第一章里,详尽地论述了双电层的电化学原理及其应用,包括双电层理论及其在各种土—水体系中的应用。第二章叙述土壤胶体的电荷性质,讨论了电荷的源,带电位置的类型,阳离子交换和选择性,离子吸附模型和过程以及零电荷点理论。第三章阐述粘粒矿物和土壤的反应动力学,这是土壤化学工作者目前极感兴趣的论题。关于反应动力学应用于非均质体系的明确论述,在以前的任何书中尚未看到。本章讨论了均质溶液中的化学动力学理论,温度对粘粒矿物和土壤中反应动力学的影响,粘粒矿物和土壤中离子交换动力学的速率决定步骤,动力学的研究方法,描述反应动力学的方程以及发生在土壤中的反应的动力学模拟。第四章阐述土壤溶液的热力学,包括土壤化学中有关热力学方面的资料,状态变量和热力学势,化学势,化学平衡及阳离子交换平衡。在第五章中就土壤中的氧化还原过程作了综述。以“多孔介质中水的静力学”为题的第六章,叙述了在分子水平上水与固相的相互作用,刚性多孔介质中水吸附平衡的宏观分析以及可变形多孔介质中水吸附平衡的宏观分析。在每一章中都对有关文献作了广泛的评论。

D. L. Sparks

* 序言的最末一段是对有关人员的感谢,为节省篇幅,已在译文中略去。

目 录

序言 (尉庆丰译,刘更另校).....	(1)
第一章 双电层的电化学:基本原理及其在土壤中的应用 (Upendra Singh 和 Gora Uehara 张一平译,刘更另校).....	(2)
一 概述	(3)
二 土壤表面电荷的起源	(5)
三 双电层理论	(14)
四 双电层理论对土壤-水体系的应用	(30)
五 实例	(32)
六 结语	(32)
参考文献	(33)
第二章 土壤胶体的电荷性质 (G. Norman White 和 Lucian W. Zelazny,张一平译,刘更另校)	(34)
一 概述	(34)
二 电荷来源	(36)
三 电荷类型	(50)
四 阳离子交换和选择性	(56)
五 离子吸附模型	(59)
六 离子吸附过程	(62)
七 电荷零点理论	(67)
参考文献	(68)
第三章 纯的及混合体系中的反应动力学 (Donald L. Sparks,尉庆丰译,吕殿青校).....	(70)
一 概述	(70)
二 均相溶液中的化学动力学原理	(77)
三 温度对粘土和土壤中反应动力学的影响	(84)
四 粘土和土壤中离子交换动力学的速率决定步骤	(89)
五 粘土和土壤中动力学研究的方法	(92)
六 描述粘土和土壤中反应动力学的方程式.....	(106)
七 粘土中的离子交换动力学.....	(108)
八 多相土壤体系中离子反应的动力学.....	(110)
九 土壤反应的动力学模拟.....	(119)

参考文献.....	(120)
第四章 土壤溶液热力学	
(Garrison Sposito, 吕殿青译, 刘更另校)	(121)
一 概述.....	(124)
二 土壤溶液平衡.....	(133)
三 离子-缔合模型.....	(138)
四 阳离子交换平衡.....	(146)
参考文献.....	(147)
第五章 土壤的氧化还原行为	
(Richmond Bartlett, 马希汉译, 吕殿青校)	
一 土壤中的电子与质子.....	(148)
二 热力学.....	(150)
三 土壤平衡.....	(153)
四 土壤氧化还原组分.....	(157)
五 土壤的氧化还原特征.....	(167)
参考文献.....	(172)
第六章 多孔介质中水的静力学	
(John C. Parker, 尉庆丰译, 吕殿青校)	(173)
一 概述.....	(174)
二 水-固相相互作用的分子观.....	(176)
三 水吸附平衡的宏观分析.....	(203)
四 变形多孔介质中水吸附平衡的宏观分析.....	(229)
附录: 正文中所用的符号	(241)
参考文献.....	(245)

第一章

双电层的电化学：

基本原理及其在土壤中的应用

- 一 概述
- 二 土壤表面电荷的起源
 - (一) 同晶置换
 - (二) 离子的溶解
 - (三) 离子化作用
- 三 双电层理论
 - (一) 单板双电层的 Gouy—chapman 理论
 - (二) stern 理论
 - (三) 相互作用平板双电层的理论
 - (四) Gouy—chapman—stern—Grahame 模型
- 四 双电层理论对土壤—水体系的应用
 - (一) 离子交换
 - (二) 双电层理论对粘粒悬液的应用
 - 1 絮凝作用
 - 2 渗透膨胀
 - 3 虹彩层
 - (三) 双电层理论对恒表面电荷土壤的应用
 - (四) 双电层理论对可变表面电荷土壤的应用
 - 1 影响表面电荷的因素
 - (1) PH。
 - (2) 土壤 PH
 - (3) 电解质浓度
 - (4) 反离子的价数
 - 2 实验证据
 - 3 离子吸附
 - 4 含有可变电荷粘粒的土壤的缓冲容量
 - (五) 双电层理论对含有恒电荷表面和可变电荷表面混合物的土壤的应用
 - 1 度量永久电荷
 - 2 净电荷零点(ZPNC)

3 比表面测定

4 胶体和团聚体稳定性

五 实例

(一) 计算永久电荷土壤的表面电位

(二) 计算 PH—依变(可变电荷)土壤的表面电位和表面电荷密度

1 可变电荷土壤的表面电位

2 可变电荷土壤的表面电荷密度

(三) 计算 S_v

六 结语

参考文献

本章是为希望对双电层理论有简要而完整数学解释的读者们编写的。为了完善和发展双电层理论,对它已或多或少地进行过周密的讨论。为了明晰和连续性,本章对一些近代文章中被略去的关于双电层理论的许多步骤予以论述。本章的目的是促进更多的科学家采纳并应用双电层理论。双电层理论在水化学特别是在土壤科学中仍有待于应用,因为有的工作者可能并不了解它所包含的基本关系。

有很多方面准备在其工作中应用双电层理论,土壤科学正是这样的情形,这是我们编写本章的前提。土壤科学中双电层理论的应用多局限于土壤化学、土壤物理和土壤矿物学家,然而双电层理论实际应用的最大潜力是在土壤肥力和土壤学范围。许多土壤科学家仍沿用土壤阳离子交换量是定值的假设。他们根据此假设进行土壤肥力评价和土壤分类。在土壤分类上,把盐基和可提取铝的总和与永久表面电荷当作相等的文章,在杂志上仍不断出现。

双电层理论出现很多,但还难说何者更适宜,因为他们都没有对其理论的产生给予完整的说明。本章不把已淘汰的一些资料再介绍给读者,但却试图满足评价的需要。这可通过提供一些删去的步骤而实现。这些删去的步骤常劝阻初学者不要追求其逻辑推理的结论。

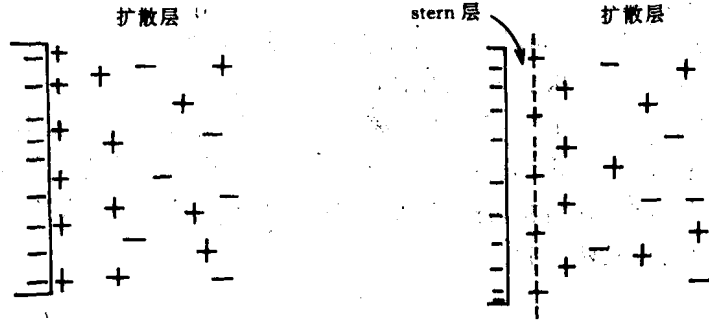
一、概述

✓ 荷电的颗粒或表面与其周围的溶液不同,为了实现电中性它需要聚集反号电荷,反号电荷可以简单地由扩散反离子氛组成,它也可以采取由束缚电荷构成的致密层和同样的扩散氛形式组成。表面电荷和致密的以及扩散的反离子所构成的亚层称为双电层。

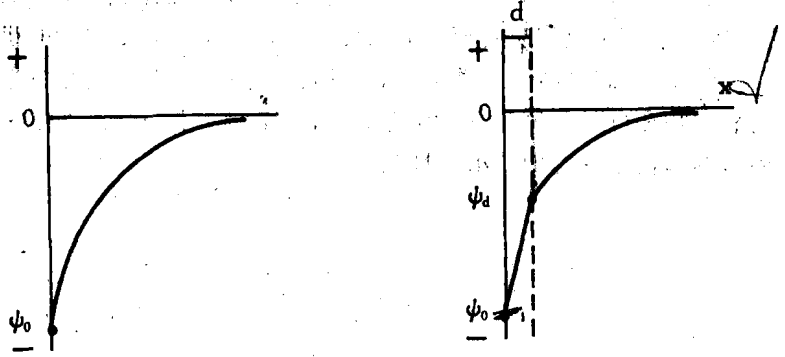
最初认为双电层是由在有限平面上带有相反电荷且相互毗邻的“单离子”层构成。这种非常简单的,忽略了离子热运动的模型常描述为 Von-Helmholtz(1835)¹ 模型。双电层理论正确的概念是来自 Quincke(1861)²,虽然他并没有使用双电层这一名词。Gouy(1910)和 Chapman(1913)³ 分别阐述了在一个外加适当电压情况下,汞电极表面附近累积的反离子的扩散分布。

(a) Gouy-chapman 模型

(b) stern 模型



电荷分布与距离关系



电位分布与距离关系

图 1-1 按照(a)Gouy-chapman 理论和(b)stern 理论,在双电层中电荷和电位分布。 ψ_0 和 ψ_d 分别是表面电位和 stern 电位。 d 是 stern 层厚度。

stern 和 Grahame 改进了这点,认为反离子与表面的接近程度未必会比阴离子半径和阳离子水合半径更接近。他们也介绍了专性吸附的结合能概念。Verwey¹, Grahame² 和 Overbeek⁴ 评述了发展双电层理论的历史背景。为了说明两种模型间的基本差异, Gouy-chapman 模型和 stern-Grahame 模型的图式表示于图 1-1。Gouy-chapman 理论和其进一步的修正将在本章的后面章节中讨论。

二、土壤表面电荷的起源

胶体电荷的三种主要类型是导致土壤矿物结合的本质。根据电荷的起源,可按以下途

径分类：(1)矿物内部结构中同晶置换或晶格缺损；(2)土壤胶体表面上的离子溶解；(3)活性有机官能团的离子化。

(一)同晶置换

土壤胶体表面电荷一般公认的来源是来自结晶构造内部的结构缺陷。由于离子置换或者位置空缺产生的结构缺陷，通常导致土壤胶体颗粒呈现永久电荷。理论上这种电荷可以假定既可为正又可为负⁵。然而由于离子大小的限制，置换一般是限定为低价元素置换高价元素^{6,7}。例如由于 Al^{3+} 置换四面体 Si^{4+} 和 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 置换八面体 Al^{3+} ，导致晶格中正电荷的不足。结果在粘粒结构中一般呈现负电荷^{8,9}；然而他们不会呈现非两性性状，因为他们的边缘可以是两性的。

(二)离子溶解

表面电荷也可由于 H_2O 的化学吸附而产生，这是由于水可离解为 H^+ 和 OH^- ，胶体吸附 OH^- 形成羟基表面。在这种表面上既可由于 H^+ 或 OH^- 的吸附也可由于表面点位的解离而出现电荷，因而既可呈现正电荷也可为负电荷¹⁰。表面电荷的符号和数量仅取决于吸附于羟基表面上过剩的离子，这些离子定义为决定电位离子。由于吸附而产生的表面电荷取决于本体溶液中电位决定离子的活度。胶体获得其表面电荷的机制模拟地表示于图 1-2。土壤中许多矿物属于此类型表面电荷。这些矿物中最值得注意的是 Al、Fe、Mn、Si 和 Ti 的氧化物和(或)氢氧化物。但是此类型电荷不仅限于氧化物。离岭石就是相应的例子，其断裂的边棱呈现类似的电荷性状。

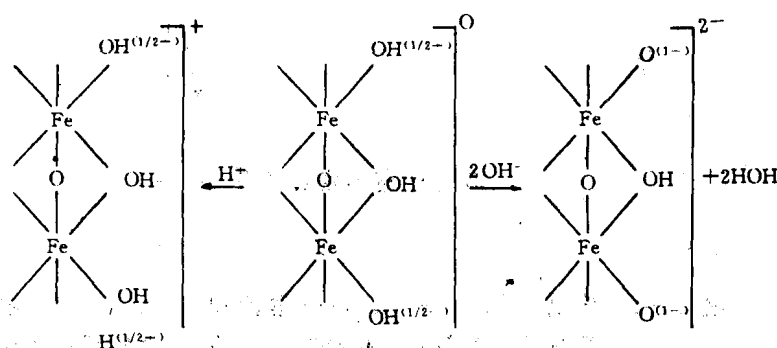
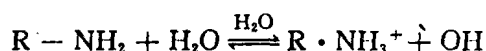
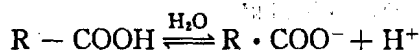


图 1-2 电荷来源于离子溶解的胶体其电荷反应和电荷零点的图式

(三)离子化

主要限于有机组分。离子化是指胶体从其活性官能团上解离 H^+ 或获得 H^+ 而荷电的过程。产生的电荷既可为正也可为负。



在某些方面，这是与离子的溶解作用可比较的。其电荷取决于每种官能团的解离常数和 PH。例如羟基、酚基和氨基皆属于产生这类电荷的官能团。

后面的章节中,荷电胶体将认定为或是永久电荷、可变电荷或是永久——可变电荷的混合物。

三、双电层理论

不论胶体表面上表面电荷是通过何种途径产生,电中性要求等量的反号电荷必需在电荷表面邻近的液相中累积。对于一个负电荷表面,这意味着带正电荷的阳离子将通过静电引力被吸引到电荷表面上。

同时由于扩散力,阳离子也趋于返回平衡溶液。因此在扩散层中形成阳离子的“大气”分布,接近表面阳离子浓度增加,从与平衡溶液相等的浓度到胶体表面所增加的浓度主要取决于表面电荷数量。相反同号离子(阴离子)受到表面的排斥,而呈现作用于相反方向的扩散力。这样在表面附近出现了阴离子的空缺。基于这种理论,关于表面电荷密度和扩散层中反离子的分布建立了不同模型。

(一)单板双电层的 Gouy—chapman 理论

Gouy—chapman 模型所包含的假设是电荷均匀地分布在整个表面上;溶液中的空间电荷是由非均匀分布的点电荷构成;溶剂作为连续介质处理,仅通过溶剂的介电常数影响双电层,并且溶剂的介电常数,在双电层中不随位置而变化⁴。此外还假设离子和表面仅存在静电相互作用。并认为平板面积是无限大的,扩散层分布距表面距离可是无限远的。对于园形和球形表面,双电层理论同样地可很好的应用⁴。以下根据 Van olphen⁷、Overbeek⁴、Bolt¹¹和 El—Swafly¹²的有关论述进行公式推导。

对于特定离子 i ,在双电层中任何点与本体溶液之间处于平衡时。

$$\bar{\mu}_i = \mu_{oi} \quad (1)$$

$\bar{\mu}_i$ 和 μ_{oi} 分别是特定离子 i 在双电层中和本体溶液中的电化学位。电化学位定义为

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i F \psi_i \quad (2)$$

其中 μ_i 是化学位, Z_i 是价数, ψ_i 是双电层中的电位, F 是 Faraday 常数。活度(a)是与化学位有联系的。

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (3)$$

μ_i° 是标准化学位, R 是气体常数, T 是绝对温度。这样方程(1)可写为

$$\mu_i^\circ + RT \ln a_i + Z_i F \psi_i = \mu_{oi}^\circ + RT \ln a_{oi} + Z_i F \psi_{oi} \quad (4)$$

因而

$$\psi_i - \psi_{oi} = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_{oi}}{a_i} \quad (5)$$

若 ψ_{oi} 假设为零,活度等于摩尔浓度⁸,则方程(5)可变为 Boltzman 方程

$$C_i = C_{oi} \exp \left(- \frac{Z_i F \psi}{RT} \right) \quad (6a)$$

$$C_- = C_o \exp \left(\frac{Z_- F \psi}{RT} \right) \quad (6b)$$

$$C_+ = C_{0+} \exp\left(-\frac{Z_+ F \psi}{RT}\right) \quad (6c)$$

C_+ 和 C_- 是阳离子和阴离子的局部摩尔浓度, 而 C_{0+} 和 C_{0-} 是它们远离表面在平衡溶液中的摩尔浓度, 浓度以 kmol/m^3 表示。 Z_+ 和 Z_- 分别是阳离子和阴离子的价数, F 是 Faraday 常数, R 是气体常数, T 是绝对温度。这样按照 Boltzmann 理论^{4,13,14}, 在双电层中当平衡建立时, 离子的平均局部浓度可以表示为在该距离平均电位 ψ 的函数。

空间电荷密度 (C/m^3) 可以下式表示

$$\begin{aligned} \rho &= \sum c_i Z_i F \\ &= C_+ Z_+ F - C_- Z_- F \end{aligned} \quad (7)$$

体系中电荷之间的库仑相互作用可用 Poisson 方程描述。

$$\Delta \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (8)$$

ψ 是从胶体-水界面的一定值 ψ_0 到本体溶液的零值间的电位变化, ρ 是空间电荷密度, ϵ 是介电常数, Δ 是 Laplace 算符, 在笛卡尔坐标中, Δ 等于 $\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$ 。

对于一个无限大的界面(平板表面), Δ 可简化为 $\frac{d^2}{dx^2}$, 于是方程(8)变为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (9)$$

将方程(7)代入方程(9)可得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} (C_+ Z_+ F - C_- Z_- F) \quad (10)$$

若使用的是对称电介质 ($Z_+ = Z_- = Z_i$, 而 $C_{0+} = C_{0-} = C_0$), 方程(10)中的 C_+ , C_- 分别用方程(6b)、(6c)代入得到

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi}{\epsilon} \left[ZFC_0 \exp\left(\frac{-ZF\psi}{RT}\right) - ZFC_0 \exp\left(\frac{ZF\psi}{RT}\right) \right] \quad (11)$$

$$= -\frac{4\pi}{\epsilon} ZFC_0 \left[\exp\left(\frac{-ZF\psi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{ZF\psi}{RT}\right) \right] \quad (12)$$

整理方程(12)得

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4\pi}{\epsilon} ZFC_0 \left[\exp\left(\frac{ZF\psi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-ZF\psi}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

按照定义

$$\sinh x = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{2}$$

因而

$$\frac{\exp\left(\frac{ZF\psi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-ZF\psi}{RT}\right)}{2} = \sinh \frac{Ze\psi}{RT} \quad (14)$$

这样通过将 $\sinh$ 项代入方程(13), 即基本的 Poisson-Boltzmann 微分方程, 就得到扩散双电层理论的基本方程。

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{8\pi ZFC_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ZF\psi}{RT}\right) \quad (15)$$

借助于下述无因次量,可转换此方程

$$y = \frac{ZF\psi}{RT} \quad (16)$$

$$\xi = kx \quad (17)$$

在此

$$k^2 = \frac{8\pi Z^2 F^2 C_0}{\epsilon RT} \quad (18)$$

因此方程(15)可简化为

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = \sinh y \quad (19)$$

根据 El-Swaify¹²和 Overbeek⁴ 的意见转化为方程(19)的步骤如下:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{ZF}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (20)$$

于是,

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{ZF}{RT} \cdot \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (21)$$

将方程(15)代入(21)

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{ZF}{RT} \left[\frac{8\pi ZFC_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ZF\psi}{RT}\right) \right] \quad (22)$$

再将方程(16)、(18)代入得

$$\frac{d^2y}{dx^2} = k^2 \sinh y \quad (23)$$

对于距离 x 微分方程(17)并代换可得以下关系式

$$\frac{d\xi}{dx} = k \quad (24)$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy}{d\xi} \cdot k \quad (25)$$

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left[\frac{dy}{d\xi} \cdot k \right] \quad (26)$$

$$= k \frac{d^2y}{d\xi^2} \cdot \frac{1}{dx} \quad (27)$$

由方程(24)知

$$\frac{1}{dx} = \frac{k}{d\xi} \quad (28)$$

代入方程(27)可得

$$\frac{d^2y}{dx^2} = k^2 \frac{d^2y}{d\xi^2} \quad (29)$$

于是

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} = \frac{1}{k^2} \frac{d^2y}{dx^2} \quad (30)$$

方程式(23)代入上式得方程(31):

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{dy}{d\xi} \right) = \frac{d^2y}{d\xi^2} = \sinh y \quad (31)$$

现指定

$$p = \frac{dy}{d\xi} \quad (32)$$

于是

$$\frac{d}{d\xi} \left(\frac{dy}{d\xi} \right) = \frac{dp}{d\xi} \quad (33)$$

按照链锁法则

$$\frac{dp}{d\xi} = \frac{dy}{d\xi} \cdot \frac{dp}{dy} \quad (34)$$

或者

$$\frac{dp}{d\xi} = p \frac{dp}{dy} \quad (35)$$

因此方程(35)变为

$$p dp = \sinh y dy \quad (36)$$

两边积分

$$\frac{1}{2} p^2 = \cosh y + b \quad (37)$$

或者

$$P^2 = 2 \cosh y + b_1 \quad (38)$$

因而

$$P = \frac{dy}{d\xi} = - (2 \cosh y + b_1)^{1/2} \quad (39)$$

选择负根表示随 ξ 增加电位下降¹²。

对于边界条件 $\xi = \infty$ (即板-板距离无限大), $\frac{dy}{d\xi} = 0$ 则 $y = 0$; 因 $\cosh 0 = 1$ 则 $b_1 = -2$ 。

$$\frac{dy}{d\xi} = - (2 \cosh y - 2)^{1/2} \quad (40)$$

利用双曲线等式

$$\sinh \frac{2}{y} = \left[\frac{1}{2} (\cosh y - 1) \right]^{1/2} \quad (41)$$

重排

$$\begin{aligned} \frac{dy}{d\xi} &= - \left\{ 4 \left[\frac{1}{2} (\cosh y - 1) \right] \right\}^{1/2} \\ \frac{dy}{d\xi} &= - 2 \sinh \frac{y}{2} \end{aligned} \quad (42)$$

$$\frac{dy}{\left(\sinh \frac{y}{2}\right)} = -2d\xi \quad (43)$$

或者

$$\left(\operatorname{csch} \frac{y}{2}\right) dy = -2d\xi \quad (44)$$

应用积分公式

$$\int \operatorname{csch} \frac{u}{a} du = a \ln \left| \tanh \frac{u}{2a} \right|$$

积分方程(44)得到

$$2 \ln \tanh \frac{y}{4} = -2\xi + b \quad (45)$$

除2并重排

$$\ln \tanh \frac{y}{4} - b_2 = -\xi \quad (46)$$

对于方程(16), 利用边界条件, 当 $x=0$ 时(相应 $\xi=0$)

$$y_0 = \frac{ZF\psi_0}{RT} \quad (47)$$

ψ_0 是颗粒表面电位。则 $b_2 = \ln \tanh \frac{y_0}{4}$, 于是方程(46)可写为

$$\ln \tanh \frac{y}{4} - \ln \tanh \frac{y_0}{4} = -\xi \quad (48)$$

或为

$$\frac{\tanh y/4}{\tanh y_0/4} = \exp^{-\xi} \quad (49)$$

按如下过程求解 y

$$\tanh \frac{y}{4} = a \exp(-\xi) \quad (50)$$

此式 $a = \tanh \frac{y_0}{4}$, $y = 4 \operatorname{arctanh} a \exp(-\xi)$ 。利用反双曲函数的同一性。

$$\operatorname{arctanh} a = \frac{1}{2} \ln \frac{1+a}{1-a} (a^2 < 1) \quad (51)$$

于是

$$y = 2 \ln \frac{1+a \exp^{-\xi}}{1-a \exp^{-\xi}} \quad (52)$$

用 $\exp(\xi)$ 乘等式右边的分母和分子得

$$y = 2 \ln \frac{\exp(\xi) + a}{\exp(\xi) - a} \quad (53)$$

或

$$y = 2 \ln \frac{\exp(kx) + \tanh \frac{ZF\psi_0}{4RT}}{\exp(kx) - \tanh \frac{ZF\psi_0}{4RT}} \quad (54)$$

此式是电位分布作为距板表面距离的函数的一种表示。它显示了在给定的表面电位、电解质浓度和反离子价数情况下, 电位随距离而降低。这降低近似地呈指数关系¹²。

最后关于总的双电层电荷关系式为

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx \quad (55)$$

它表明胶体的电荷 σ 与溶液中过剩电荷数量相等而符号相反。

代入

$$\rho = \frac{-\epsilon}{4\pi} \frac{d^2\psi}{dx^2} \text{ (来自 poisson 方程)} \quad (56)$$

$$\sigma = \frac{\epsilon}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx \quad (57)$$

$$= \frac{\epsilon}{4\pi} \left[\frac{d\psi}{dx} \right]_{x=0}^{\infty} \quad (58)$$

然而

$$\text{当 } x \rightarrow \infty \text{ 时 } \quad \frac{d\psi}{dx} = 0 \quad (59)$$

因此

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\epsilon}{4\pi} \left[0 - \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \right] \\ &= - \frac{\epsilon}{4\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \end{aligned} \quad (60)$$

这表示 σ 与双电层中电位的初始斜率成正比¹²。

已知

$$\frac{dy}{d\xi} = -2 \sinh \frac{y}{2}$$

$$\text{而 } dy = \frac{ZF d\psi}{RT}, d\xi = k dx \quad (61)$$

于是方程(42)用上式代入可写为

$$\frac{ZF}{RT} \frac{d\psi}{k dx} = -2 \sinh \frac{y}{2} \quad (62)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = -2 \frac{RT}{ZF} k \sinh \frac{y}{2} \quad (63)$$

对于 $x=0$,

$$\left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} = -2 \frac{RT}{ZF} k \sinh \frac{y_0}{2} \quad (64)$$

将方程(64)代入(60)得

$$\sigma = \frac{-\epsilon}{4\pi} \left(-\frac{2RT}{ZF} k \sinh \frac{y_0}{2} \right) \quad (65)$$

进一步代入 k 和 y_0 的定义式得

$$\sigma = \frac{\epsilon RT}{2\pi ZF} \frac{8\pi Z^2 F^2 C_0}{RT} \sinh \frac{ZF\psi_0}{2RT} \quad (66)$$

$$\sigma = \left(\frac{2C_0 \epsilon RT}{\pi} \right)^{1/2} \sinh \frac{ZF\psi_0}{2RT} \quad (67)$$

这个基本的电荷—电解质浓度—电位关系式(方程式67)与土壤的许多化学和物理性质有关。

由于假设溶液中的离子为点电荷并可无限地接近表面¹³,因而限制了 Gouy—chapman 方程(方程67)的定量应用。按照假设在液体界面离子可达到过高的浓度,同时在表面,反离子和介质之间也不能有专性相互作用,这样就限制了此方程对于可变电荷表面的应用,这将在后面讨论。甚至在中等表面电位(即250mv)情况下,吸附进扩散层中反离子的数量也可呈现不合理高的数值。

(二)stern 理论

stern(1924)把表面附近的范围划分为两部分:第一部分是由吸附在表面上的离子层组成,形成一个致密的双电层(stern 层);第二部分是由扩散双电层组成(Gouy 层)(图1-1)。他并阐明离子有一定大小且有专性吸附的可能。

stern 双电层理论也假设表面电荷是与溶液中电荷相平衡。溶液中电荷分布于距表面 d 距离的 stern 层和扩散层之中,在扩散层中电荷呈现 Boltzmann 分布⁴,因此总表面电荷 σ 是两层电荷的和。

$$\sigma = -(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (68)$$

σ_1 是 stern 层电荷, σ_2 是扩散层电荷。stern 层电荷如 Van Raij 和 Peech¹⁵所述为

$$\sigma_1 = \frac{N_i ZF}{(1 + N_A W / MC) \exp[-(ZF\psi_d + \varphi) / RT]} \quad (69)$$

其中:

σ_1 : stern 电荷(c/m^2)。

N_i : 每平方米(m^2)表面对特定 i 离子有效吸附点数量。

N_A : Avogadro 常数 $= 6.0 \times 10^{23}$ 。

M : 溶剂的摩尔质量(kg)。

W : 溶剂密度(kg/m^3)。

C : 电解质浓度($kmol/m^3$)。

φ : 专性吸附位(J)。

ψ_d : stern 位(V)。

d : stern 层厚度(m)。

其它项如前述已注解的意义。

Z : 离子价数。