

土壤物理化学

〔美〕P.F. 劳 著



农业出版社

土 壤 物 理 化 学

〔美〕 P.F. 劳 著

农 业 出 版 社

土壤物理化学

(美)P.F.劳 著

农业出版社出版 (北京朝内大街130号)

新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

850×1168 毫米 32 开本 7.25 印张 184 千字

1985年12月第1版 1985年12月北京第1次印刷

印数 1—4,550 册

统一书号 16144·2948 定价 2.10 元

内 容 简 介

本书是土壤物理化学课程讲稿。土壤物理化学是把物理化学原理和研究方法用于土壤体系,使我们对土壤基本性质的认识提高到一个新的水平的一门课程。全书共分七章。第一章是基础热力学,这是本课程的理论基础,作者简练而精辟地阐述了化学热力学的基本原理;第二章是土壤水分的热力学,这是用热力学方法讨论土壤的基本性质;第三章是双电层理论,作者从基本概念出发系统地介绍了双电层理论,并作了不多见的,详细的数学推导;第四章是粘土的膨胀,是从水的势能变化出发分析粘土的膨胀,而且与膨胀的双电层理论作了比较;第五章是电极过程和电化学电池,对单电极电位和悬液效应进行详细的讨论;第六章是粘土矿物表面附近水的状态和性质,这是作者的兴趣所在,汇集了作者 30 多年来的研究成果,对仪器装置、实验方法、数据处理等都作了详细的说明,内容丰富;第七章是养分吸收的能量概念和粘土中离子的扩散,作者除阐明基本概念外还介绍了一些很有趣的试验,很有启发性。

本书可供高等农业院校教师、研究生和本科高年级学生作为教学参考书,也可供土木工程、水利工程等方面的科学技术工作者参阅。

译 者 的 话

1980年11月,美国普渡(Purdue)大学土壤化学教授P. F. 劳(Philip F. Low)应中国科学院南京土壤研究所和农业部科技局的邀请,在南京土壤研究所讲授土壤物理化学课程,由南京土壤所吴沟担任口译。课程结束时,参加讲习班的同志共同整理出一个讲课内容的油印稿。随后由南京农学院土化系的薛家骅同志在油印稿的基础上,根据讲课的录音进一步整理校审成本书。其中的基础热力学一章,在整理时曾参阅了P. F. 劳教授回国后寄来的手稿。

由于是根据录音进行翻译、整理和校审的,难免有错,希读者指正。

译 者

1981年9月

目 录

前言.....	1
第一章 基础热力学.....	2
一 全微分和格林定理	2
二 热力学第一定律	5
三 热力学第二定律	6
四 熵和几率	8
五 第一定律第二定律联合公式	10
六 热力学基本关系式	12
七 平衡的判据	13
八 化学势	14
九 总位势	19
十 偏摩尔数量	20
十一 相平衡	23
十二 活度	29
十三 平衡常数	34
第二章 土壤水分的热力学	36
一 土壤水的相对偏摩尔自由能及其测定	36
二 冰点下降与土壤水的自由能	46
三 冻胀	50
四 冰点下降与土壤水的相对偏摩尔自由能	53
五 冻结土壤的比热	57
六 克劳修斯-克拉贝龙 方 程 式	62
七 水在土壤中的流动性质	66
第三章 双电层理论.....	70
一 基本原理	71

二	泊松-玻耳兹曼公式	74
三	泊松-玻耳兹曼公式应用于一个粘粒板	78
四	两个粘粒板的双电层公式	88
五	电动现象	93
六	阴离子的负吸附	103
第四章	粘土的膨胀	112
一	膨胀的双电层理论	112
二	膨胀压与粘粒板间水的势能的关系	116
三	近几年来我们对膨胀和水的性质的研究结果	117
四	粘土矿物层间距离的测定	128
第五章	电极过程和电化学电池	138
一	单个电极电位	138
二	玻璃电极	143
三	悬液效应	145
四	阳离子交换	150
第六章	粘土矿物表面附近水的状态和性质	155
一	粘土-水体系偏比体积和偏比热的测定	155
二	水的结构	160
三	粘土-水体系的热膨胀系数	163
四	粘土-水体系中水的红外吸收谱	170
五	粘土-水体系中水的性质和状态	173
六	$(\bar{h} - \bar{h}^0)$, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ 和粘土表面水的结构	182
七	粘土表面水的性质对生物活性的影响	190
第七章	养分吸收的能量概念和粘土中离子的扩散	196
一	养分吸收的能量概念	196
二	粘土中离子的扩散	200

前 言

土壤物理化学与土壤科学中的其它课程有些不同。在这个课程中，处理问题的方法是定量的而不是定性的描述。我认为要深入地理解问题，单纯提出一个公式，告诉大家如何用它是不够的。我打算从基本原理出发把公式推导出来。课程中提供的材料可能离农业生产远了一些，但是我深信这些材料有助于指导思想，使实际工作更有效。彻底地了解我们工作的对象——土壤，是很重要的。所以要用最可靠的基础科学来研究它。课程中会遇到相当多的数学问题。如果某些地方大家觉得太复杂，我可以适当地使它简化。但是把定量的处理简化为定性的描述总会有一些损失。因此希望不要作太多的调整。在最初的几堂课中，将介绍化学中的基本原理，特别是热力学。这些原理今后是要用到的。我们的工作在很大程度上依赖于热力学。因此首先要讲热力学。

第一章 基础热力学

在本章中，要提出若干基本的热力学关系式。虽然这些关系式有些抽象，然而它是以后各章讨论的基础。

一 全微分和格林定理

在研究热力学时，有两个数学概念特别重要，这就是全微分和格林定理。什么是全微分？设 f 是 x 和 y 的函数，对于微分式

$$df = M(x, y)dx + N(x, y)dy$$

（其中的 M 和 N 也是 x 和 y 的函数）如果

$$M(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad N(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y}$$

则上述微分是一个全微分。换句话说，如果 df 是全微分，则

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy$$

对 $df = Mdx + Ndy$ 这样一个微分式，可以检验它是不是全微分。因为求导的先后次序并不影响求导的结果，故

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

这里，偏微商 $\frac{\partial f}{\partial x}$ ， $\frac{\partial f}{\partial y}$ 是 x 和 y 的连续函数，所以 df 是全微分的条件为

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (1.1)$$

为什么要讲这些呢？因为许多热力学量的微分，如 dE ，是全微分。这样就可以把全微分的关系式用于推导热力学量之间的关系式。

举一个例子来说明全微分的概念。如果有下列函数关系式

$$f = ax^2y^3$$

a 是常数。则微分为

$$df = (2axy^3)dx + (3ax^2y^2)dy$$

df 是全微分。因为方程式中 dx 和 dy 前的系数是原函数对 x 和 y 的导数。假如我们并不知道原系数的形式，而要检验 df 是不是全微分，就可以使用关系式 (1.1)，结果为

$$6axy^2 = 6axy^2$$

这就说明 df 是一个全微分。现在再看另一个微分式

$$df = (2ax^2y)dx + (3axy^3)dy$$

检验 df 是不是全微分，结果为

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = 2ax^2, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = 3ay^3$$

$$2ax^2 \neq 3ay^3$$

所以 df 不是一个全微分。

上面定义了全微分，现在讨论格林定理。格林定理确立线积分和重积分之间的关系。如果 M , N , $\partial M/\partial y$, $\partial N/\partial x$ 在由曲线 c 确定的区域 R 内是连续、单值函数。则

$$\iint_R \left(\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} \right) dx dy = - \int_c (M dx + N dy)$$

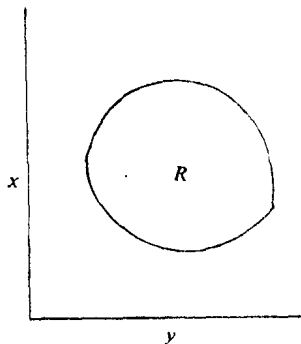


图 1.1

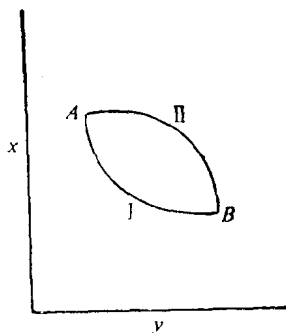


图 1.2

等式左边的重积分遍及整个区域 R (图1.1), 右边的线积分沿正方向, 即反时针方向遍及曲线上所有各点。

现在看图1.2。 A 和 B 是区域 R 内的任意两点, 由途径 I 和 II 相连形成一闭合曲线。根据格林定理, $\oint_C (Mdx + Ndy) = 0$ 的必要和充分条件是沿闭合曲线 $\partial M/\partial y = \partial N/\partial x$ 。如果这个条件满足, 可以把积分式分成两部分, 沿途径 I 的积分和沿途径 II 的积分。于是

$$\int_{A(I)}^B (Mdx + Ndy) + \int_{B(II)}^A (Mdx + Ndy) = 0$$

就是说 $Mdx + Ndy$ 是一个全微分。如果把第二个积分式的上下限颠倒, 可以写出

$$\int_{A(I)}^B (Mdx + Ndy) - \int_{A(II)}^B (Mdx + Ndy) = 0$$

$$\int_{A(I)}^B (Mdx + Ndy) = \int_{A(II)}^B (Mdx + Ndy)$$

这表明一个全微分在 AB 两点间沿不同途径的线积分值相等。反

过来，假如在 A 和 B 之间，积分 $\int (Mdx + Ndy)$ 与途径无关，则可以写出

$$\int_I (Mdx + Ndy) = \int_{II} (Mdx + Ndy)$$

也就是说对于由途径 I 和 II 组成的闭合曲线，

$$\int_0 (Mdx + Ndy) = 0$$

根据格林定理， $\partial M/\partial y = \partial N/\partial x$ 。所以，如果一个微分式的积分值与途径无关，则这个微分式是一个全微分，反之亦然。

二 热力学第一定律

热力学第一定律是经验性的，实质上它就是能量守恒定律。能量可以从一种形式转变为另一种形式，但是它既不能创造出来，也不能消灭。基于第一定律，可以证明，一个体系的能量是体系状态的单值函数，而与达到该状态的途径无关。例如，设体系由于 P, V 的变化，从状态 A 沿途径 I 到 B ，再沿途径 II 回到 A ，见图 1.3。假如在途径 I 中体系失去的能量小于在途径 II 中得到的能量，则有能量创造出来。如果大于途径 II 中得到的能量，将有能量消失。这是与热力学第一定律矛盾的，故

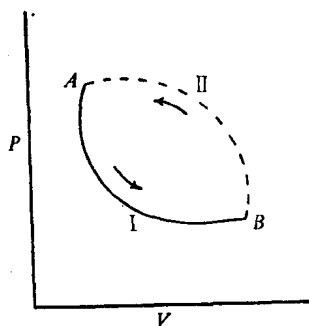


图 1.3

$$\int_0 dE = 0$$

dE 一定是一个全微分。

体系的性质可以分成两类，强度性质 (intensive properties) 和广度性质 (extensive properties)。广度性质与体系内物质的量有关，例如质量、体积、能量。道理是显而易见的。每摩尔物质有一定的动能和位能，体系内物质的摩尔数加倍，能量也要加倍。所以能量是广度性质。强度性质与体系内物质的特性和它们的含量有关。例如温度、压力、折射率、粘度、密度等等。

热力学中的体系是指包含物质的空间的一部分。如果体系的边界不能让物质通过，则体系称为封闭体系。封闭体系与环境不交换物质。对于封闭体系，由于状态的变化而发生的体系能量的改变，只能是由于体系和环境交换了热量和功。对于无限小的状态变化，

$$dE = \delta q + \delta w + \delta u \quad (1.2)$$

δq 是传递的热量， δw 是 PV 功， δu 代表其它形式的功，如机械功、电功等。这是封闭体系的第一定律表达式。由于 q , w , u 的微变值不是全微分，故不用 dq , dw , du 为符号。但是 δq , δw , δu 的代数和，即 dE ，却只决定于体系的开始状态和最终状态，而与途径无关。习惯上体系从环境吸热， δq 取正值；失去热量， δq 取负值。体系从环境接受功， δw 和 δu 取正值；体系对环境作功， δw 和 δu 取负值。

三 热力学第二定律

如何更有效地把热量转换成机械能，导致卡诺 (Sadi Carnot) 在 1824 年设计一种理想热机。这种理想热机为热力学第二定律奠定了基础。热机经由下述循环来工作，见图 1.4。

首先气体在 T_2 等温可逆地从 A 膨胀到 B 。然后绝热可逆地从 B 膨胀到 C 。这一过程中体系不吸收热量也不放出热量。当然，温度要下降到 T_1 。下一步是在 T_1 ，等温可逆地从 C 压缩到 D 。最

后，经过绝热可逆压缩，体系回到原来的状态 A 。分析了这个循环以后，卡诺提出两个重要方面。

第一， $\delta q/T$ 在闭合曲线上的积分值为零。即 $\oint \delta q/T = 0$ 。 q 是体系与环境交换的热量。 T 是温度。 δq 不是一个全微分，但 δq 与 T 的比值沿整个循环的积分值为零，故 $\delta q/T$ 是全微分。

第二，可以定义一个热力学量——熵，用 S 作符号，熵的变化值等于这个比值。

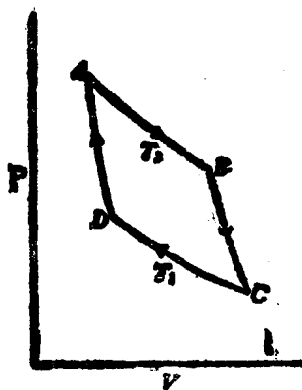


图 1.4

$$dS = \frac{\delta q_{\text{可逆}}}{T}$$

这是对可逆过程。对不可逆过程，则

$$dS > \frac{\delta q}{T}$$

或者合并起来写作

$$dS \geq \frac{\delta q}{T} \quad (1.3)$$

等式指可逆过程，不等式指不可逆过程。这个公式是热力学第二定律的数学表达式。用文字叙述则为：体系有一个广度性质称为熵，熵是体系的状态函数。对于封闭体系内的可逆过程，体系熵的变化值等于体系吸收或放出的热量与体系温度的比值。如果是不可逆过程，则熵的变化值大于热量和温度的比值。

一切自然过程是自发进行的，是不可逆的，故 $dS > \delta q/T$ 。所以熵可以用来判断一个体系是否能自发地进行某种过程，抑或是处于平衡状态。如果 $dS > \delta q/T$ ，则过程可以自发地进行。

四 熵和几率

熵这个概念是抽象的，不容易理解。为了使它的物理意义更明确，下面要把熵和混乱度 (randomness) 联系起来。设想有三个可以区分的粒子在四个能级上分布。体系的总能量为 3ϵ ，能级的间距为 ϵ 个能

量单位。粒子在最低能级的能量为零，在它上面的，能量为 $\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon \dots$ 。

如果粒子不可区分，则总能量为 3ϵ 的三个粒子有三种分布，见图 1.5。第一种分布为三个粒子都在能量为 ϵ 的能级上；第二种分布为两个粒子在零能级，一个在 3ϵ 能级；第三种分布为一个粒子在零能级，一个在 ϵ 能级，

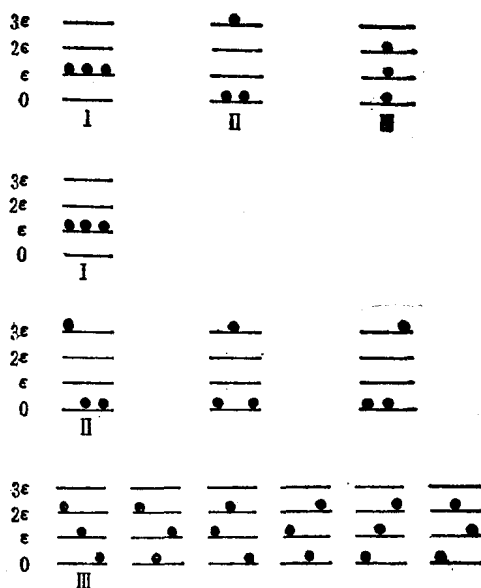


图 1.5

一个在 2ϵ 能级。每一种分布的总能量都是 3ϵ 。

如果三个粒子以某种方式可以区分 (例如颜色不同。在图 1.5 中，则是以粒子在能级上的水平位置来区分)，由于粒子排列的微观可区分性，每一种分布可以有不止一种花样 (complexion)。分布 I 只有一种花样，分布 II 有 3 种花样，分布 III 有 6 种花样。花样是可以区分的粒子的一种特定的排列方式。强调一

下，虽然分布 I、分布 II、分布 III 的花样数，或者说实现这种分布的方式数各不相同，但三种分布的总能是一样的，都是 3ϵ 。花样数愈多，混乱度愈大。分布 II 比分布 I 要混乱些，因为有两个能级被粒子占有。分布 III 的混乱程度最大，3 个粒子分别占有三个能级。一般来说，一个给定的分布可以有 Ω 种花样数。根据几率理论， Ω 为

$$\Omega = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \cdots n_r!} \quad (1.4)$$

N 是体系内总的粒子数， n_0 是最低能级上的粒子数， n_1 是能级 1 上的粒子数， n_2 是能级 2 上的粒子数，依此类推，一直到所有的能级。

现在设想一只分成许多格子的匣子，有许多可以区分的球，其数目为匣内格子数的一倍。如果把球随意丢入匣子中，出现某一格子内有 5 颗，另一格子内 3 颗，再一格子内 2 颗，还有一只格子内是 1 颗，这种特定分布的方式数目是一定的。也可以这样来理解，这是把球丢进匣内，出现某种特定分布的几率。所以分布的花样数，就是出现这种分布的几率。

公式 (1.4) 是从几率理论来的。所以，如果知道了能级数、能级上的粒子数、体系内的粒子总数，就可以计算出实现某种分布的方式数。

如果我们所处理的体系包含大量的粒子，则一定有一种分布存在，这种分布的花样数远比其它分布的花样数要多得多。而每一种花样出现的可能性都是一样的，所以花样数最多的分布，也就是最可能出现的分布。花样数最多的分布就是平衡分布。因此，从统计力学来看，平衡分布是最可能出现的。其它的分布有迁向平衡分布的趋势，因为它出现的几率最大。重复一下，平衡分布出现的可能性最大，也是花样数最多的分布，是最混乱的分布。 Ω 在统计力学中称为热力学几率。

假定有两个不同的体系，体系 (1) 和体系 (2)，每个体系

都包含许多分子。从几率来看,某种分布出现的热力学几率 Ω 等于

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

因为对于体系(1)内的每一种花样,都可能与体系(2)内的 Ω_2 种花样与之相配,反之亦然。从经典热力学来看,平衡状态时体系的熵值最大。熵有加和性,如果是两个体系,则组合体系的熵是体系熵的和。

$$S = S_1 + S_2$$

几率是相乘的,熵是相加的,把两者结合起来且保持各自的特征,即熵的可加性和几率的相乘性。而且在平衡时熵和几率的值都是最大。下列关系式则一定存在

$$S = k \ln \Omega \quad (1.5)$$

k 是一个常数。用于两个体系,则

$$S = k \ln \Omega = k \ln \Omega_1 \Omega_2 = k \ln \Omega_1 + k \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

平衡分布是 Ω 最大的分布,也是最混乱的分布。结果,熵与混乱度联系起来了,熵的物理意义是体系混乱度的衡量。

五 第一定律第二定律联合公式

现在再回到经典热力学,把第一定律和第二定律结合起来。

$$\text{第一定律} \quad dE = \delta q + \delta w + \delta u$$

$$\text{第二定律} \quad dS = \delta q_{\text{可逆}} / T$$

$$\text{对可逆过程} \quad \delta q = T dS$$

$$\text{故} \quad dE = T dS + \delta w + \delta u$$

如果是封闭体系,且所受的外力只限于压力,则 $\delta u = 0$ 。 δu 是除压力外,其它力作的功。 $\delta w = P dV$,如 dV 为正值,即体系膨胀,体系对环境作功, δw 为负值。

$$dE = T dS - P dV \quad (1.6)$$

这是封闭体系的第一定律第二定律联合公式。需要强调的是在导出此式时,虽然使用了可逆条件,但这个公式是对可逆和不