



国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



土壤水分热力学

张一平 著



Earth

科学出版社



国家自然科学基金研究专著
NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA



土壤水分热力学

张一平 著

科学出版社

内 容 简 介

本书阐述了土壤水分热力学的基本理论及土壤吸附气态水、土壤水、土壤-植物-大气连续体系(SPAC)水分热力学函数测定计算方法。根据研究所得水分热力学参数及资料,作者论述了土壤吸附气态水、土壤水、SPAC水分热力学特征和土壤水分运移的活化能及热力学特征,以及不同因素对水分热力学函数的影响。通过表征作物生长过程的热力学参数及活化热力学参数的推求,分析了在一定水热条件下作物生长的热力学特征,论述了土壤水分能量、水活度对土壤微生物及土壤生化活性的影响;同时作为水分热力学研究的基础和前提,系统论述了温度对水分能量和水分运移的影响。

本书可作为土壤学、地理学、农田水利、环境科学、生态学、植物生理学、微生物学等学科的教学、科研人员和研究生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

土壤水分热力学/张一平著. —北京:科学出版社,2006

ISBN 7-03-016307-9

I. 土… II. 张… III. 土壤含水量-热力学 IV. S152.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 111512 号

责任编辑:彭胜潮 韩 鹏 汪福炳 / 责任校对:赵桂芬

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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年4月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2006年4月第一次印刷 印张:10 插页:2

印数:1 1500 字数:228 000

定价:36.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(科印))

前 言

从能量因素分析、解决问题,已受到普遍关注。热力学是研究物质系统能量变化与趋向的科学,土壤水分同样具有能量,因此也存在土壤水分能量及其转化的问题。20 世纪 50 年代以来,表征土壤水分能量的势值概念已得到广泛应用;由于用热力学函数表征土壤水分能量不仅可统一应用于不同类型土壤以及土壤-植物-大气体系,还具有可进行温度换算等优点,因此 20 世纪 60 年代以来土壤水分能量及状态的热力学函数研究愈来愈受到重视,从而出现了“土壤水分热力学”这一分支学科。

土壤水分热力学方面,虽然国内外已开展一些研究工作,发表了一些论文,但缺乏以实验研究作为基础的专著,迄今仅有《土壤水分热力学》(Термодинамика Почвенной влаги 1966)一书出版,且该书以理论性论述为主,缺乏对土壤水分各有关领域的研究内容,更未涉及土壤-植物-大气水分状况及运移等问题。此外,在《土壤溶液热力学》(Thermodynamics of Soil Solutions)等著作中,虽出现一些土壤水分热力学的章节,也侧重于理论上的概述,因此土壤水分领域非常需要有在热力学实验研究基础上形成的专著,以促进土壤水分热力学研究的进展和更好的与实践相结合。

本书是以水分热力学研究为主题的国家自然科学基金项目“土壤-植物-大气连续系统 (SPAC) 中水分运行力能关系的理论分析”[项目编号:(83)科基金生准字 203 号;项目主持人:张君常教授]研究成果为主要内容而编写的。该基金项目于 1989 年通过陕西省科学技术委员会主持的鉴定,并于 1991 年获陕西省科学技术进步二等奖。本书主要内容涉及土壤水分热力学基本理论,土壤水分及 SPAC 水分热力学函数测试方法,土壤吸附气态水热力学,土壤水势温度效应及土壤水分热力学,温度对土壤水分运移影响和土壤水分运移活化能及热力学特征,SPAC 水分热力学和水热条件下生物活性的热力学特征分析,以及水活度与土壤水分性状及微生物活性的关系。本书所涉及的主要内容是张君常教授主持下的项目课题组成员张一平教授、白锦麟教授、高俊凤教授、朱铭莪教授、刘思春助理研究员共同协作研究的成果,是各位课题组成员辛勤探索的结晶。

王国栋、吕家珑、张富仑、闵安成博士在博士学位论文、硕士学位论文研究中所取得的有关成果,对本书编写做出了重要贡献。浙江大学朱祖祥院士、俞劲炎教授,中国农业大学华孟教授,沈阳农业大学刘孝义教授,陕西理工大学沈晋教授、王文焰教授,西北大学孙逊教授,中国科学院水土保持研究所李玉山研究员、杨文治研究员,西北农林科技大学吕殿青研究员、朱凤书教授,在项目鉴定时给予了很高评价,并提出了许多宝贵意见,对项目后续工作有很大帮助,特向他们表示衷心感谢。本书的编写也是对致力于拓展土壤热力学的 P. F. Low 院士(美国)、虞宏正院士、张君常教授三位导师的深切怀念,以及对支持我们工作的同志们的诚挚谢意。

本书能够顺利出版,得益于国家自然科学基金委科学出版项目的经费资助,以及科学出版社的大力支持和帮助,在此一并致谢。

书中可能有一些不成熟与不妥之处,恳请各位同仁指正。

张一平

2005年8月

目 录

前 言

第一章 土壤水分热力学基础	1
1.1 土壤水分热力学方程及化学势	1
1.1.1 自由能	1
1.1.2 土壤水分自由能及热力学方程	2
1.1.3 土-水-气体系中土壤水分自由能及热力学方程	4
1.1.4 化学势	4
1.2 土壤水分化学势与土壤水分重力化学势	5
1.3 土壤水势的热力学概念	6
1.4 水分热力学函数测定	7
1.4.1 吸附气态水热力学函数测定	7
1.4.2 土壤水分热力学函数测定	11
1.4.3 黏土悬液水分热力学函数测定	14
1.4.4 土壤-植物-大气连续体系水分热力学函数测定	16
1.5 土壤水分热力学函数表达式的转换处理	17
参考文献	19
第二章 土壤吸附气态水及其热力学特征	21
2.1 土壤吸附气态水的特征	21
2.1.1 气态水的吸附等温线	21
2.1.2 不同相对水气压下吸附气态水的吸附机制和特征	30
2.1.3 土壤吸湿水的增温脱水特性	30
2.2 土壤气态水的扩散运移	31
2.2.1 较干燥土壤水气扩散运移方程	31
2.2.2 黄壤土的水气扩散运移特征	34
2.3 吸附气态水的热力学函数特征	38
2.3.1 几种土壤吸附气态水的热力学函数特征	39
2.3.2 吸附气态水解吸热的特征	41
2.3.3 吸附气态水热力学函数的影响因素	43
参考文献	45
第三章 土壤水势温度效应及土壤水分热力学函数特征	46
3.1 土壤水势温度效应	46
3.1.1 温度对土壤水势的影响	46

3.1.2	温度对土壤水势影响的机制及表征土壤水势温度效应的模式	47
3.1.3	土壤水势温度滞后效应	51
3.1.4	土壤水势温度效应的影响因素	53
3.1.5	温度对水分有效性影响的定量表征	59
3.1.6	SPAC 中水势温度效应的特征	60
3.2	土壤水分热力学函数	64
3.2.1	土壤水分热力学函数特征	64
3.2.2	土壤水分热力学函数的影响因子	68
3.2.3	热力学吉布斯-亥姆霍茨方程在土壤水分自由能与温度关系上的应用	73
	参考文献	75
第四章	温度对土壤水分运移影响和水分运移的活化能及热力学特征	77
4.1	温度对土壤水分运移的影响	77
4.1.1	温度对土壤水分运移影响的机制	77
4.1.2	土壤导水参数的温度效应模式	79
4.1.3	含温度梯度影响因子的土壤水分运移方程	81
4.1.4	表征温度对土壤水分运移影响的经验方程	83
4.2	土壤水分运移的活化能特征	85
4.2.1	活化能	85
4.2.2	稳态流表观活化能	86
4.2.3	土壤水分入渗表观活化能	87
4.2.4	土壤水分蒸发表观活化能	88
4.2.5	几种土壤水分运移的活化能特征	88
4.3	土壤水分运移的热力学特征	90
4.3.1	不可逆过程的热力学力和热力学流	90
4.3.2	土壤液流的线性唯象方程	91
4.3.3	热力学的发展阶段及土壤水分运移研究的热力学领域归属	92
4.3.4	土壤水分运移方程的热力学推导	94
4.3.5	含热力学函数的土壤水分运移方程的建立	96
4.3.6	土壤水分运移参数与水分热力学函数的经验方程	98
	参考文献	101
第五章	SPAC 水分热力学及水热条件下生物活性的热力学特征	103
5.1	SPAC 水分热力学函数特征	104
5.1.1	SPAC 中水分相对偏摩尔自由能的特征	104
5.1.2	SPAC 中水分相对偏摩尔熵及焓的特征	105
5.2	水分条件及作物生育期等对 SPAC 水分热力学函数的影响	106
5.2.1	土壤水分含量对 SPAC 水分热力学函数的影响	106
5.2.2	作物生育期对 SPAC 水分热力学函数的影响	107
5.2.3	土壤肥力对 SPAC 水分热力学函数的影响	109

5.2.4 施肥对 SPAC 水分热力学函数的影响	110
5.3 水热条件下作物生长的热力学特征	112
5.3.1 温度与植物生长速率的关系和 Arrhenius 方程生物过程修正式	113
5.3.2 含水热因子的 Arrhenius 方程生物过程修正式	116
5.3.3 基于过渡态理论的生物过程速率方程及活化热力学参数	118
5.4 水热条件与土壤生化活性的关系	123
5.4.1 水热条件与土壤氨化和硝化强度的关系	123
5.4.2 水热条件与土壤纤维素分解强度的关系	125
5.4.3 水热条件与土壤脲酶及脱氢酶活性的关系	126
参考文献	127
第六章 水活度与土壤水分性状及微生物活性的关系	129
6.1 化学势与活度	129
6.2 水活度的表达式及水活度与水势的关系式	131
6.3 溶液水活度与溶质浓度和性质的关系	133
6.4 土壤水活度及其影响因素	136
6.5 基于水活度的水分吸附等温线	139
6.6 水活度与溶液冰点下降的定量关系	142
6.7 渗透压与水活度的关系	144
6.8 水活度与微生物活性的关系	146
6.9 耐旱微生物对低水活度的适应机制	148
参考文献	153

第一章 土壤水分热力学基础

与自然界其他物质一样,土壤水分也具有能量。经典物理学把能量区分为动能和势能两种形式。由于土壤水运动速度很慢,其动能一般忽略不计,因而水分所处位置及内部状况所产生的势能成为制约土壤水分状态和运动的主要能量。

Buckingham(1907)首次把势能概念应用于分析土壤水分,将水进入土壤力场后势能的改变程度称为毛管势,是以能量表示土壤水分状态的最早尝试。但他把土壤力场对水的作用全归之于毛管力,且仅反映了机械力的作用,显然是不够全面的。直到1940年前后,经一些土壤学家的努力,把毛管势概念进行了扩充,将表述单位数量土壤水的能量定义为土水势,并得到广泛应用。

土水势是与热力学有关的概念,比毛管势可更全面的表征土壤水分能态。但它是基于各种力场等作用所产生的分势来进行量度,且各分势均限定于恒温条件,因而其土壤水总势能关系式中不包括温度势,不能进行温度换算,对受温度影响而产生的水势值难以判断,是其重要缺陷。20世纪60年代土壤水分能量的热力学研究逐渐兴起,用热力学函数表述水分能量水平和状态愈来愈受到关注,它不仅可应用于土壤-植物-大气连续体系(SPAC),统一考虑其能量关系,判断水分运移趋向,而且还可作温度换算,这是其胜过势值概念的优点(朱祖祥,1979)。本章立足于土壤水分能量的热力学研究,侧重就土壤水分热力学的有关基础问题和土壤吸附气态水、土壤水以及SPAC中土壤、植物、大气水分热力学函数的测定方法进行简要论述。

1.1 土壤水分热力学方程及化学势

1.1.1 自由能

对于热力学封闭体系,体系与环境间仅有能量交换而无物质交换。能量交换是体系与环境间通过做功和热交换过程发生能量传递而实现的。根据热力学第一定律,设一个体系经过一个过程,由始态1变到终态2,这个体系在变化过程中从环境中吸收了 Q 热,对环境做了 W 功,则该体系内能变化($\Delta U = U_2 - U_1$)等于体系在过程中吸收的热量减去它所做的功,即

$$\Delta U = Q - W \quad (1-1)$$

式中的功 W 包括一切功,可分为体积功(W_a)和除压力外其他外力场所做的非体积功(其他功, W_f),故式(1-1)可写为

$$\Delta U = Q - (W_a + W_f)$$

而 $W_a = P\Delta V$,则得

$$\Delta U = Q - P\Delta V - W_f \quad (1-2)$$

用微分式表示

$$dU = \delta Q - PdV - \delta W_f \quad (1-3)$$

对可逆的热力学过程,热力学第二定律可表示为

$$\delta Q = TdS \quad (1-4)$$

式中, T 为绝对温度, dS 为体系的熵变, 将式(1-4)代入(1-3)得

$$-dU - PdV + TdS = \delta W_f^{\max} \quad (1-5)$$

$W_f^{\max}$ 代表最大非体积功, 式(1-5)即是热力学第一、二定律的联合公式。将式(1-5)两边各加($SdT - VdP$), 可得

$$-d(U + PV - TS) = SdT - VdP + \delta W_f^{\max} \quad (1-6)$$

令 $G = U + PV - TS$, G 称为吉布斯自由能(Gibbs free energy)或等温等压位, 常简称为自由能。则式(1-6)变为

$$-dG = SdT - VdP + \delta W_f^{\max} \quad \text{或} \quad -dG_{T,P} = \delta W_f^{\max} \quad (1-7)$$

$$dG = -SdT + VdP - \delta W_f^{\max}$$

同理, 对不可逆过程, 由于 $\delta Q < TdS$, 则

$$-dG > SdT - VdP + \delta W_f \quad \text{或} \quad -dG_{T,P} > \delta W_f \quad (1-8)$$

$$dG < -SdT + VdP - \delta W_f$$

可见, 一个封闭体系在等温等压过程中, 体系自由能减小是用于做非体积功。对于可逆过程, 体系自由能减小等于体系所做最大非体积功。对于不可逆过程, 体系所做非体积功小于体系自由能减小。据此, 自由能的物理意义可视为在等温等压过程中体系所蕴有的做最大有用功的那部分能量。在热力学函数中作为表征体系能量状态的状态函数主要有内能、焓、吉布斯自由能(等温等压位)、亥姆霍兹自由能(Helmholtz free energy, 等温等容位)。其中吉布斯自由能(自由能)是热力学体系在等温等压条件下表征能量状态的一个重要热力学函数, 自然界中许多变化过程是在等温等压条件下进行的, 土壤水分运动及植物吸水过程也基本上是在等温等压条件下进行, 加之自由能可反映在等温等压过程中体系所蕴有做最大功的能量, 即可反映土壤水分能量的有效性, 因此土壤水分的能态用自由能来表征。式(1-7)可作为土壤水分自由能最初的热力学方程。

对于一个封闭体系在等温等压过程中, 若仅有体积功, 非体积功为零时, 则

$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (1-9)$$

$dG_{T,P} < 0$ 表示在等温等压过程中, 对于不做非体积功的体系, 只有自由能减小的过程才能自动进行, 自由能增加的过程不能自动进行, 在自动进行的过程中, 自由能不断减小, 一直减小到最小值, 达到自动过程的极限, 即体系处于平衡态, 此时自由能的变化值等于零, 即 $dG_{T,P} = 0$ 表示体系达平衡态。故当体系状态发生变化时, 可用体系自由能的变化作为过程方向和限度的判据, 称为自由能判据。

1.1.2 土壤水分自由能及热力学方程

上已述及, 自由能可作为土壤水分能态的量度指标, 式(1-7)可作为土壤水分自由能

最初的热力学方程。当以土壤水为体系,土壤固相及其孔隙中的空气(土-气)为环境时,式(1-7)中的非体积功主要包括重力对水分所作非体积功 $Mgdh$ (M 为水的克分子量, g 为重力加速度, dh 为高差),以及毛管力、土壤颗粒表面吸附力等对水分所作非体积功 Ydx (Y 表示强度因素, x 表示容量因素)。式中, $-\delta W_{\text{max}}$ 表示可逆过程中体系(纯水)对环境所做最大非体积功,取负号。但水本身不具备对土壤做功的条件,实际上如上所述是环境(土-气)对体系(纯水)做非体积功 ($Ydx, Mgdh$),故取正号。则对土壤水体系,式(1-7)应为

$$dG = -SdT + VdP + \sum Ydx + Mgdh \quad (1-10)$$

式(1-10)显示在组分(n)不变的土壤水体系中,土壤水分自由能是温度 T 、压力 P 、力功中容量因素(x, h)的函数,即 $G = f(T, P, x, h)$,则

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n, x, h} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n, x, h} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T, P, n, h} dx + Mgdh \quad (1-11)$$

比较式(1-10)、(1-11)可见

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n, x, h} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n, x, h} = V \quad \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{T, P, n, h} = Y$$

式(1-10)、(1-11)仅适于具有固定质量或组分不变,即与环境无物质交换的封闭体系。而土壤水体系中,不仅含有多种溶质等组分,且各组分含量常会发生变化。因此土壤水分自由能不仅是 T, P, x, h 的函数,还是溶质组成及其含量(摩尔数, n_i)的函数,即

$$G = f(T, P, n_i, x, h)$$

则

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n, x, h} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n, x, h} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, x, h} dn_i + \sum Ydx + Mgdh$$

或写为

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, x, h} dn_i + \sum Ydx + Mgdh \quad (1-12)$$

若以 1mol 水为分析对象,式(1-12)中的 G 、 S 、 V 均应以水的偏摩尔量表示,即

$$d\bar{G} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_{P, n, x, h} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_{T, n, x, h} dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, x, h} dn_i + \sum \bar{Y}dx + Mgdh$$

式中

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_{P, n, x, h} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, x, h} \right]_{P, n, x, h} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n, x, h} \right]_{T, P, n_j, x, h} = -\bar{S}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P}\right)_{T, n, x, h} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, x, h} \right]_{T, n, x, h} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n, x, h} \right]_{T, P, n_j, x, h} = \bar{V}$$

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, x, h} dn_i + \sum \bar{Y}dx + Mgdh \quad (1-13)$$

式中, $\bar{S}$ 为水的偏摩尔熵; $\bar{V}$ 为水的偏摩尔体积; $\bar{Y} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial x}\right)_{T, P, n, h}$ 表示作用于 1mol 水的毛管力、表面吸附力等作用力。

1.1.3 土-水-气体系中土壤水分自由能及热力学方程

以上论述把土壤水单独作为一个体系,而把土壤和空气作为环境来处理,这时水和土壤、空气之间有热功交换,因此式(1-10)中有 $\sum Ydx$ 项。若把土壤-水-空气三相整个当作一个体系,那么这种热功交换就变成体系内部的事,于是 $\sum Ydx$ 项在方程中便消失。但此时,土壤水已成为体系组成中的一个成分,它的浓度(即含水量)的变化(dn_w)必然会引起体系自由能的变化。因此,在土-水-气体系中土壤水分自由能成为如下表示的多元函数

$$G = f(T, P, n_w, n_i, h)$$

$$\text{则} \quad dG = -SdT + VdP + \left(\frac{\partial G}{\partial n_w}\right)_{T, P, n_i, h} dn_w + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, h} dn_i + Mg dh \quad (1-14)$$

相应以 1mol 水为分析对象

$$d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dP + \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_w}\right)_{T, P, n_i, h} dn_w + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, h} dn_i + Mg dh \quad (1-15)$$

式(1-15)即为水分能量研究中最基本的土壤水分热力学方程。在对式(1-15)求值时,既不可能,也无必要求其绝对值,只求得相对值。为此需规定一参照标准,通过积分求出其相对变量 $\Delta\bar{G}$ 。通常以 1atm(P^0)和 298K(T^0)下,处于与地下水位(h^0)等高的纯净自由水为参照标准。根据这个规定,处于标准状态下的水,应不含任何溶质($n_i^0=0$),而且其水分处于基质为水饱和时的水分含量(摩尔数 n_w^0),则式(1-15)可用积分式表示为

$$\Delta\bar{G} = -\int_{T^0}^T \bar{S}dT + \int_{P^0}^P \bar{V}dP + \int_{n_w^0}^{n_w} \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_w}\right)_{T, P, n_i, h} dn_w + \sum_{i=1}^k \int_{n_i^0}^{n_i} \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j, h} dn_i + Mg \int_{h^0}^h dh \quad (1-16)$$

1.1.4 化学势

由于在土-水-气体系中水成为体系中的一种组分,故式(1-14)中 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_w}\right)_{T, P, n_i}$ 和 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ 项可统以体系中组分 n_i 形式代表,并一般表示为 $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$, x 代表任意一容量性质,如 G 、 U 、 V 等。Lewis(1910)将 $\left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ 定义为偏摩尔量(partial molar quantity),它表示保持 T 、 P 和除 i 以外其他组分的摩尔数不变情况下,向体系中加入 1mol i 种物质所引起整个体系的热力学性质的变化量。相应 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j}$ 称为组分 i 的偏摩尔自由能($\bar{G}_i$),并以专用符号 μ_i 代表

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{G}_i \quad (1-17)$$

式中, μ_i 称为组分 i 的化学势, μ_i 是等温等压向下向体系中加入 dn_i 摩尔 i 组分后,体系作

“有用功”本领的增量。 μ_i 是决定物质变化与传递方向的一种强度性质,是化学热力学中重要的参量。

在化学反应体系中,由于重力场可看作不变($Mgdh=0$),也不存在其他外力场,故化学势的定义仅适用于除压力外不受其他外力场(包括重力场)作用的体系。

应用化学势的定义,式(1-14)可写为

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (1-18)$$

式(1-18)即为在敞开体系或组分发生变化的封闭体系中自由能变量的公式。将式(1-18)与自由能判据式(1-9)相结合,在等温等压和只有体积功、没有外力场所作其他功的情况下,可得

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (1-19)$$

$\sum \mu_i dn_i < 0$ 过程可自动进行, $\sum \mu_i dn_i = 0$ 可逆过程或体系达平衡态。式(1-19)即为判断过程方向和限度的化学势判据式,在化学变化和相变研究中广泛应用。

1.2 土壤水分化学势与土壤水分重力化学势

水分作为自然界一种物质,它具有其自身的化学势,按照式(1-17)的形式,水分化学势 μ_w 可用下式表示

$$\mu_w = \left(\frac{\partial G}{\partial n_w} \right)_{T,P,n_i} = \bar{G}_w \quad d\mu_w = d\bar{G}_w \quad (1-20)$$

由于土-水-气体系中土壤水 $d\bar{G}$ 方程(式 1-15)中含有外力场作用的因素,即偏摩尔自由能 $\bar{G}$ 可包括外力场作用,而化学势仅适于不受外力场作用的体系,故土-水-气体系中土壤水化学势的热力学方程应删除 $Mgdh$ 项

$$d\mu_w = -\bar{S}_w dT + \bar{V}_w dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_w}{\partial n_w} \right)_{T,P,n_i} dn_w + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \bar{G}_w}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} dn_i \quad (1-21)$$

可见土壤水分化学势 μ_w 是温度 T 、压力 P 、土壤水分含量(水的摩尔数 n_w)、溶质含量(摩尔数 n_i)的函数,即 $\mu_w = f(T, P, n_w, n_i)$ 。

对于假设不含溶质的土壤水,在等温等压时,其化学势变量 $d\mu_w$ 为

$$d\mu_w = \left(\frac{\partial \bar{G}_w}{\partial n_w} \right)_{T,P} dn_w = \left(\frac{\partial \mu_w}{\partial n_w} \right)_{T,P} dn_w \quad (1-22)$$

表明即使对于等温等压,不含溶质的土壤水分,其化学势并非定值,仍随土壤含水量的变化而异。其原因如前所述,在土-水-气体系中,土壤水成为体系中的一个组分,其含量 n_w 的变化必然会引起体系水分化学势的变化。

土壤水分化学势 μ_w 限定适于无外力场作用的体系,实际上土壤水分均受外力场作用,因此化学势概念应用于土壤水分有待修正。据此 Sposito(1981)提出土壤水分重力化学势 μ_{wg} (gravichemical potential)的概念,即

$$\mu_{wg} = \mu_w + \theta_w \quad (1-23)$$

式中, μ_w 为土壤水化学势, θ_w 为重力势, 是 1mol 土壤水在重力场作用下的势能, 即土壤水分重力化学势是土壤水化学势及其重力势之和, P. F. 劳(1985)将其称为总位势。其微分式为

$$d\mu_{wg} = d\mu_w + d\theta_w \quad d\theta_w = Mg dh$$

将式(1-21)代入

$$d\mu_{wg} = -\bar{S}_w dT + \bar{V}_w dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_w}{\partial n_w} \right)_{T, P, n_i, h} dn_w + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial \bar{G}_w}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, h} dn_i + Mg dh \quad (1-24)$$

即得与式(1-15)相同的土壤水分热力学方程。但在实际论述中, 常以土壤水分化学势代替土壤水分重力化学势使用。

1.3 土壤水势的热力学概念

单位数量土壤水的能量状态称为土水势(土壤水势), 土水势是表征土壤水分能量状态(能态)的一个重要指标。热力学是研究物质系统能量状态及变化趋向的科学, 因此土水势必然具有热力学的内涵。

Slatyer 和 Taylor(1960)依据化学势概念, 将水势定义为植物或土壤中水的化学势。如前所述由于水分能量是以相对值来表征, 因此所研究体系的水势是以体系中水的偏摩尔自由能 $\bar{G}_w(\mu_w)$ 与参照标准状态下自由纯水的偏摩尔自由能 $\bar{G}_{0w}(\mu_w^0)$ 之差值 $\Delta\mu_w$ ($\Delta\mu_w = \mu_w - \mu_w^0$) 来表示, 故该定义又可表述为水势是体系中水的化学势与同温度下纯水的化学势的差值($\Delta\mu_w$)。水势 $\Delta\mu_w$ 只表示体系水分的能量状态, 而水势差 $\Delta(\Delta\mu_w) = [(\mu_w)_B - (\mu_w)_A]$ 才可表征水分运动的方向和限度。若 $\Delta(\Delta\mu_w) < 0$, 则水分将由水势高的 A 点流向水势低的 B 点, 直到两点水势相等为止。

按 Slatyer 和 Taylor 的水势定义, $\Delta\mu_w$ 的量纲应是“能量单位”, 如尔格/摩尔(erg/mol)或尔格/克(erg/g), 是单位质量水所具有的能量, 故在水势前可冠以“质量”两字, 称之为质量水势。然而在土壤和植物生理学中, 水势的量纲习用“压力单位”, 如帕斯卡(Pa)或大气压(atm)来表示, 故质量水势运用不便。1966 年 Kramer 等在质量水势基础上提出了以压力为单位的体积水势定义, 即以水的偏摩尔体积 $\bar{V}_w$ 除质量水势, 以符号 ψ_w 表示

$$\psi_w = \frac{\Delta\mu_w}{\bar{V}_w} = \frac{\mu_w - \mu_w^0}{\bar{V}_w} \quad (1-25)$$

式(1-25)所定义的水势称为体积水势, 它是体系中的水与同温度下纯水之间的偏摩尔体积的化学势差, 单位为 dyn/cm^2 。

经过这样处理的水势表达式, 不仅仍是以热力学原理为基础, 同时又保留了习用的压力单位, 至今已为国际上广泛接受和采用。

上述两种以化学势表征的水势概念, 其不足之处是均未考虑外力场作用。但如后所述, 用张力计等方法测定土水势时, 这种表征水势的概念仍是可行的。

式(1-25)中水的偏摩尔体积 $\bar{V}_w = \left(\frac{\partial V}{\partial n_w} \right)_{T, P, n_i}$ 是温度、压力和各组分浓度(摩尔数)的函数,在一般土壤-植物-大气连续体系中,在同样条件下,水的偏摩尔体积与纯水的摩尔体积相差很小,所以近似地可用该温度下纯水的摩尔体积(可从手册查得)代替。

1.4 水分热力学函数测定

1.4.1 吸附气态水热力学函数测定

1) 平衡水气压法

设有一土壤,土壤中的水与其土面上的水气平衡,则

$$\bar{G}_s = \bar{G}_v$$

式中, $\bar{G}_s$ 为土壤中水的偏摩尔自由能; $\bar{G}_v$ 为水气的偏摩尔自由能,因为

$$\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$$

故

$$\begin{aligned} \bar{H}_s - T\bar{S}_s &= \bar{H}_v - T\bar{S}_v \\ (\bar{H}_s - \bar{H}_v) &= T(\bar{S}_s - \bar{S}_v) \end{aligned} \quad (1-26)$$

体系中的温度 T 和压力 P 是可变的,若其他因素如土壤中的盐分和重力场等保持不变,仅 T, P 改变时,因

$$d\bar{G}_s = d\bar{G}_v$$

则

$$\begin{aligned} -\bar{S}_s dT + \bar{V}_s dP &= -\bar{S}_v dT + \bar{V}_v dP \\ (\bar{S}_s - \bar{S}_v) dT &= (\bar{V}_s - \bar{V}_v) dP \end{aligned} \quad (1-27)$$

将式(1-27)代入式(1-26)得

$$(\bar{H}_s - \bar{H}_v) \frac{dT}{T} = (\bar{V}_s - \bar{V}_v) dP \quad (1-28)$$

$\bar{V}_v$ 为与土壤水平衡的水气的偏摩尔体积,在标准状态下为 22.4L。 $\bar{V}_s$ 是土壤液态水的偏摩尔体积,约 18mL,和 $\bar{V}_v$ 相比可略去不计,因此

$$(\bar{H}_s - \bar{H}_v) \frac{dT}{T} = -\bar{V}_v dP$$

根据理想气体状态方程,对 1mol 理想气体, $P\bar{V}_v = RT$

$$(\bar{H}_s - \bar{H}_v) \frac{dT}{T} = -RT \frac{dP}{P} \quad (1-29)$$

式(1-29)即是描述蒸气压与温度关系的克拉贝龙-克劳修斯方程(Clapeyron-Clausius equation)。积分上式,在 $T_1 - T_2$ 差值不大时, $\bar{H}_s - \bar{H}_v$ 可当作常数

$$(\bar{H}_s - \bar{H}_v) \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = -R \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P}$$

$$(\bar{H}_s - \bar{H}_v) \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right) = R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$(\bar{H}_s - \bar{H}_v) = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1-30)$$

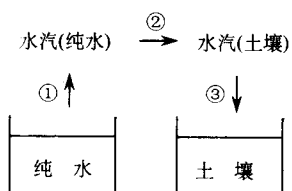


图 1.1 土壤吸附气态水热力学函数公式推导示意图

但所要求的不是 $(\bar{H}_s - \bar{H}_v)$, 而是土壤吸附气态水的偏摩尔焓 $\bar{H}_{svw}$ 与纯水偏摩尔焓 $\bar{H}_{0w}$ 之差 $(\Delta \bar{H}_{svw} = \bar{H}_{svw} - \bar{H}_{0w})$ 即土壤吸附气态水的相对偏摩尔焓 $\Delta \bar{H}_{svw}$, 以及相应的土壤吸附气态水的相对偏摩尔自由能 $(\Delta \bar{G}_{svw} = \bar{G}_{svw} - \bar{G}_{0w})$ 、相对偏摩尔熵 $(\Delta \bar{S}_{svw} = \bar{S}_{svw} - \bar{S}_{0w})$ 。其测定原理如下所述。

水从纯水进入土壤可以分为三步, 如图 1.1 所示。

(1) 把 1mol 的液态水变成与之平衡的水蒸气。

由于体系是处于相平衡 $\Delta \bar{G} = 0$,

而

$$\Delta \bar{H} = \bar{H}_v^0 - \bar{H}_l^0$$

式中, $\bar{H}_v^0$ 为水蒸气的偏摩尔焓; $\bar{H}_l^0$ 为液态纯水的偏摩尔焓; $\Delta \bar{H}$ 为水的摩尔蒸发热。

(2) 等温条件下 1mol 水从与纯水平衡的水蒸气转移到与土壤平衡的水蒸气。

$$\Delta \bar{G} = \bar{G}_s - \bar{G}_{0w} = \mu_s^v - \mu_w^{0v} = [f(T) + RT \ln P] - [f(T) + RT \ln P_0] = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

式中, P_0 为与纯水平衡的蒸气压; P 为与土壤吸附气态水平衡的蒸气压。

其

$$\Delta \bar{H} = 0$$

因为

$$\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S} \quad \bar{H} = \bar{G} + T\bar{S}$$

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T + T \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_T$$

根据麦克斯韦关系式(Maxwell's relation)

$$\left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial P} \right)_T = \bar{V}$$

则

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = \bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P$$

若将水蒸气看作理想气体, 则 $\bar{V} = \frac{RT}{P}$, $\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$

所以

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial P} \right)_T = \bar{V} - T \frac{R}{P} = \bar{V} - \bar{V} = 0$$

故在等温下水蒸气由 P_0 转变到 P , 虽蒸气压发生变化但 $\Delta \bar{H}$ 为零, 即 $\Delta \bar{H} = 0$ 。

(3) 1mol 水从与土壤平衡的水蒸气进入土壤。

由于是处于相平衡, 其 $\Delta \bar{G} = 0$, 其焓变符合 Clapeyron-Clausius 方程(式 1-30)

$$\Delta \bar{H} = \left(\frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

因而在步骤(1)、(2)、(3)过程中总的相对偏摩尔自由能变 $\Delta \bar{G}_{svw}$ 和相对偏摩尔焓变 $\Delta \bar{H}_{svw}$, 相对偏摩尔熵变 $\Delta \bar{S}_{svw}$ 为

$$\Delta \bar{G}_{\text{svw}} = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (1-31)$$

$$\Delta \bar{H}_{\text{svw}} = (\bar{H}_v^0 - \bar{H}_l^0) + \left(\frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1-32)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{svw}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{svw}} - \Delta \bar{G}_{\text{svw}}}{T} \quad (1-33)$$

由于 G 、 H 、 S 均为体系的热力学状态函数,在定态下有定值,其改变量仅决定于体系的始态和终态,与变化的途径无关。故应用式(1-31~1-33)计算所得值,即是把 1mol 水从纯水转变为土壤吸附气态水时 G 、 H 、 S 的量变值。式(1-31)中的相对偏摩尔自由能虽为 $\Delta \bar{G} = \bar{G}_s^v - \bar{G}_{0w}^v$,但因纯水与其水气,土壤吸附气态水与其水气均处于相平衡,其自由能相等,故 $\Delta \bar{G}_{\text{svw}} = \bar{G}_s^v - \bar{G}_{0w}^v = \bar{G}_{\text{svw}} - \bar{G}_{0w}$,即 $\Delta \bar{G}_{\text{svw}}$ 是把 1mol 水从纯水转移到干土中以吸附气态水形式存在的土壤水时的自由能变。式(1-32)是其相应的相对偏摩尔焓变 $\Delta \bar{H}_{\text{svw}} = (\bar{H}_{\text{svw}} - \bar{H}_{0w})$,它表征把 1mol 水加到极大量的土水体系中放出的热量,称为润湿热。 $\Delta \bar{S}_{\text{svw}}$ 是土壤吸附气态水与纯水偏摩尔熵的差值。应用上式可计算干燥土壤吸附水气时的 $\Delta \bar{G}_{\text{svw}}$ 、 $\Delta \bar{H}_{\text{svw}}$ 、 $\Delta \bar{S}_{\text{svw}}$ 热力学函数。

平衡水气压法测定土壤吸附气态水热力学函数的关键是, $\Delta \bar{G}_{\text{svw}}$ 、 $\Delta \bar{H}_{\text{svw}}$ 、 $\Delta \bar{S}_{\text{svw}}$ 均随温度和土壤含水量而变,因此测定需在一定温度且固定含水量下进行。其测定的主要过程是,在一定温度下将烘干土与一定浓度的盐溶液或不同盐类的饱和溶液共同置于密闭容器内使之平衡,则土壤吸附气态水对应的相对水气压等于盐溶液的相对水气压 (P/P_0),水气吸附平衡时的土壤含水量即是土壤吸附气态水的平衡吸附量(%);各种浓度盐溶液的相对水气压可从有关数据表中查找或通过计算求得,不同盐类饱和溶液的 P/P_0 值见表 1.1,只要测定得知一定温度下与盐溶液相对水气压 (P/P_0) 相对应的土壤吸附气态水平衡吸附量(%),就可得到不同温度下的土壤吸附气态水吸附等温线(图 1.2)。

表 1.1 一些盐类的饱和溶液(25℃)时的 P/P_0 值(刘孝义,依艳丽,1998)

不同盐类的饱和溶液	P/P_0	不同盐类的饱和溶液	P/P_0
$K_2Cr_2O_7$	0.98	NaCl	0.75
K_2SO_4	0.97	$NaNO_3$	0.74
KNO_3	0.92	NH_4NO_3	0.62
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.87	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.50
KCl	0.84	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	0.43
KBr	0.81	$CH_3COOK \cdot 15H_2O$	0.22
NH_4Cl	0.77	$LiCl \cdot H_2O$	0.12

由图 1.2 可求出在土壤含水量(吸附气态水的平衡吸附量)为 $i\%$,温度为 T_1 、 T_2 时,供试土壤吸附气态水的 $\Delta \bar{G}_{\text{svw}}$ 为

$$\Delta \bar{G}_{\text{svw}} = RT_1 \ln \frac{P_1}{P_0}$$