



土壤养分热力学

张一平 著

arth

科学出版社

80

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

土壤养分热力学

张一平 著

S158.3

2224

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书阐述了土壤养分热力学的基本理论、研究途径和方法;土壤离子活度及养分位的特点;土壤离子吸附、交换、扩散、运移的热力学特征;土壤氮素转化热力学及土壤微生物参与反应的热力学条件;以及土壤养分转化、挥发逸出的水热耦合效应和能量特征;并针对土壤重金属污染问题,对土壤及修饰改性土中重金属吸附、运移等方面的热力学研究进行了较系统的论述。

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

土壤养分热力学/张一平著. —北京:科学出版社, 2010
ISBN 978-7-03-026228-8

I. 土… II. 张… III. 土壤有效养分-热力学-研究 IV. S158.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 230690 号

责任编辑:关 焱 彭胜潮 / 责任校对:鲁 素

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>

张 主 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 1 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2010 年 1 月第一次印刷 印张: 16 1/4 插页: 2

印数: 1—1 800 字数: 373 000

定价: 59.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

土壤养分是土壤肥力的重要物质基础,是植物营养的主要源泉。土壤养分的有效性不仅与养分的数量有关,而且与养分的能量水平关系密切,特别是一些具有较强吸持力的土壤,养分的能量状态成为制约有效性的关键因素。朱祖祥(1979)在“土壤磷酸盐位的理论与应用”一文中对土壤养分的能量和数量关系进行了明确的分析,指出只有能量水平达到一定标准,其数量因素才有意义,表明了土壤养分能量对养分有效性的重要作用。因此,国内外学者对土壤养分能量及其转化特征倍加关注,进行了较多研究。

热力学是研究物质系统能量转化与趋向的科学,应用热力学原理研究土壤养分能量状态和变化趋向,是土壤养分领域的重要研究内容,已在土壤离子活度、养分位、离子吸附、交换热力学特征等方面获得较大研究进展。但是,迄今尚无反映土壤养分热力学研究成果的专著,仅 Sposito (1981) 所著 *The Thermodynamics of Soil Solutions* 一书,侧重热力学原理在土壤溶液中的应用,从理论上进行了较系统论述,但对土壤养分各领域热力学研究成果涉及较少。因此,全面汇总撰写这方面的专著,对促进土壤养分热力学发展和土壤养分领域研究的深化具有重要意义。

本书是在“土壤水分热力学”、“土壤有机质热力学”为主题的国家自然科学基金、国家高等学校博士学科点科研基金等课题同步开展的土壤养分热力学研究工作基础上,依据所取得的研究成果及国内外有关资料编写而成的。书中阐述了土壤养分热力学的基本理论、研究途径和方法;土壤离子活度及养分位的特点;土壤离子吸附、交换的热力学特征;土壤氮素转化热力学及土壤微生物参与反应的热力学条件;基于“扩散动力学”概念,拓展论述了溶质运移动力学及热力学的研究成果;同时,针对农业生产中水热条件对土壤养分状态的显著影响,就土壤养分转化及挥发逸出的水热耦合效应和能量特征进行了较系统的论证。此外,针对重金属对土壤的污染问题,还概述了土壤以及修饰改性土中重金属吸附、运移等方面的热力学研究资料。

本书主要内容来自课题组张一平、白锦麟、陈思根的相关研究,以及樊小林、徐明岗、杨亚提、何绪生、吕家珑、张增强、王玉、曲东、高鹏程、白红英、孟昭福、尉芹、杜建军等同志在博士论文、硕士论文等研究工作中所取得的有关成果,这些成果对本书编写作出了重要贡献。沈阳农业大学刘孝义教授、西北农林科技大学吕殿青研究员对我们的土壤热力学研究工作给予了大力支持;甘化民博士积极促进了我校土壤热力学研究与国外的合作交流;本书是《土壤水分热力学》、《土壤有机质热力学》、《土壤养分热力学》三部土壤热力学系列专著之一,为这三部土壤热力学专著的出版,科学出版社彭胜潮、韩鹏、关焱编辑付出了大量心血和辛劳;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资助,在此一并表示衷心感谢。

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 土壤养分热力学基础	1
1.1 化学势与活度	1
1.2 活度系数与离子强度	4
1.3 土壤离子的吸附结合能	8
1.4 养分位	10
1.5 土壤离子吸附反应热力学研究途径	13
1.5.1 土壤离子吸附反应热力学研究的平衡法	13
1.5.2 土壤离子吸附反应热力学研究的动力学法	20
1.5.3 土壤离子吸附反应热力学研究的离子活度法	24
1.6 土壤离子交换热力学研究途径	25
1.6.1 土壤离子交换热力学研究的平衡法	25
1.6.2 土壤离子交换热力学研究的动力学法	31
1.7 土壤养分扩散运移的热力学研究途径	33
1.7.1 土壤养分扩散的热力学研究途径	33
1.7.2 土壤养分运移的热力学研究途径	35
第二章 土壤离子活度及养分位	37
2.1 离子缔合对土壤溶液浓度及活度的影响	37
2.2 不同土壤钾离子活度及其影响因素	40
2.2.1 不同土壤钾离子浓度、活度及活度系数	40
2.2.2 不同土壤钾离子活度的影响因素	41
2.3 石灰位及其影响因素	49
2.4 磷酸盐位及其在土壤磷固定转化和诊断研究中的应用	51
2.4.1 标准磷位图谱	51
2.4.2 磷位在土壤磷固定机制研究中的应用	53
2.4.3 磷位在土壤磷转化特征研究中的应用	57
2.4.4 磷位值与土壤有效磷源	59
2.4.5 石灰性土壤不同施肥处理对土壤磷位的影响	61
2.4.6 磷酸盐位在非石灰性土壤需磷诊断上的应用	61
2.5 土壤钾钙养分位	63
第三章 土壤离子吸附及其热力学特征	67
3.1 土壤离子吸附的机制	67
3.2 吸附等温线吸附模型及土壤离子吸附的影响因素	68

3.2.1	吸附等温线	68
3.2.2	描述吸附等温线的吸附模型	70
3.2.3	多粒级组分的吸附等温线及吸附模型	76
3.2.4	土壤离子吸附的影响因素及其定量关系	80
3.2.5	非饱和土壤离子吸附等温线的测定(滤纸法)	90
3.3	土壤离子吸附的热力学特征	94
3.3.1	磷吸附的热力学特征	94
3.3.2	铵固定的热力学特征	101
3.3.3	土壤钾吸附解吸的热力学特征	103
3.3.4	土壤对微量元素吸附的热力学特征	106
3.4	土壤及有机修饰改性土对重金属离子吸附的热力学特征	110
3.4.1	土壤对重金属离子吸附的热力学特征	110
3.4.2	有机修饰改性土对重金属离子吸附的热力学特征	111
第四章	土壤离子交换热力学特征	122
4.1	离子交换等温线及其类型	122
4.2	表征离子交换特征的热力学参数	124
4.3	不同土壤 K—Ca 交换热力学特征	126
4.3.1	平衡法途径对不同土壤 K—Ca 交换热力学特征的研究	126
4.3.2	动力学途径对不同土壤 K—Ca 交换热力学特征的研究	130
4.3.3	土壤 K—Ca 交换热力学特征的影响因素	132
4.4	微量元素锌铜离子交换热力学特征	137
4.4.1	不同土壤 Zn—Ca 交换热力学特征	137
4.4.2	膨润土 Cu—Ca 交换热力学特征	139
4.5	重金属镉离子交换热力学特征	140
第五章	土壤离子扩散运移及其热力学特征	144
5.1	土壤离子扩散定量关系及机理	144
5.1.1	扩散定律的热力学推导及扩散系数的剖析	144
5.1.2	离子在土壤中的扩散机理	147
5.1.3	土壤中离子的扩散公式	150
5.2	土壤离子扩散的热力学特征	154
5.2.1	不同土壤反应性溶质磷扩散的热力学特征	154
5.2.2	不同土壤非反应性溶质氯离子扩散的热力学特征	159
5.3	土壤溶质运移机制及运移状态下的吸附等温线	164
5.3.1	土壤溶质运移机制和基本方程	164
5.3.2	土壤溶质运移状态下的吸附等温线及其斜率	166
5.4	土壤溶质运移的热力学特征	171
5.4.1	铵、钾运移的动力学及热力学特征	171
5.4.2	饱和流及入渗过程中土壤剖面铵吸持动力学和能量特征	176

5.4.3 磷运移动力学及热力学特征	180
5.4.4 锌运移动力学及热力学特征	183
5.4.5 镉运移动力学及热力学特征	184
第六章 无机氮转化的热力学及土壤微生物参与反应的热力学条件	188
6.1 无机氮转化的热力学	188
6.1.1 氧化还原平衡	188
6.1.2 无机氮转化的反应自由能	192
6.1.3 不同氮组分的 $pe+pH$ 与组分活度的关系	195
6.2 甲烷产生的机制及水稻土产甲烷的热力学条件	197
6.2.1 甲烷产生的机制及产甲烷反应的自由能参数计算	197
6.2.2 水稻土产甲烷的热力学条件	198
6.2.3 添加氧化铁对水稻土甲烷形成及其热力学条件的影响	201
6.3 水稻土中铁还原过程的热力学条件	205
6.3.1 水稻土缺氧培养过程中 Fe^{2+} 的产生	206
6.3.2 铁还原反应的自由能参数计算	208
6.3.3 不同氧化铁还原过程 Gibbs 自由能 (ΔG_{Fe}) 变化	209
第七章 土壤养分转化及挥发逸出的水热耦合效应和能量特征	213
7.1 土壤钾素转化的水热耦合效应及能量特征	213
7.1.1 水分和温度对土壤速效钾含量的影响	213
7.1.2 水热耦合作用对土壤速效钾含量的影响及水热耦合效应特征参数	216
7.1.3 水热耦合作用下土壤钾转化动态特征及动力学方程	217
7.1.4 水热耦合作用下土壤钾转化的能量特征	224
7.2 施肥土壤氨挥发的水热耦合效应及能量特征	226
7.2.1 不同水热条件下施肥土壤氨挥发的动态特征	226
7.2.2 施肥土壤氨挥发水热耦合效应动力学方程及特征参数	231
7.2.3 水热耦合作用下施肥土壤氨挥发的能量特征	233
7.3 水热条件对土壤氧化亚氮排放逸出的影响及其能量特征	235
7.3.1 温度对土壤氧化亚氮排放影响的定量模式及特征参数	235
7.3.2 水分对土壤氧化亚氮排放影响的定量模式及特征参数	237
7.3.3 水热耦合作用下土壤氧化亚氮排放动态及能量特征	239
参考文献	246

第一章 土壤养分热力学基础

土壤养分对植物的有效性是农业生产中备受关注的一个重要问题。土壤养分的有效性不仅与养分的数量有关,而且与养分的能量状态关系密切,特别是一些对养分具有较强吸持力的土壤,养分的能量状态成为制约有效性的关键因素。因此,国内外学者对土壤养分能量及其转化特征进行了较多研究,朱祖祥在“土壤中有有效养料的能量概念”(熊毅等,1965)一文中,对土壤交换性离子养分的有效度等问题进行了较全面的概述,并在“土壤磷酸盐位的理论与应用”(朱祖祥,1979)一文中对土壤养料的能量概念和数量概念进行了分析,认为两者既有区别,又有联系,并指出只有能量水平达到一定标准,其数量因素才有意义,促进了土壤养分能量概念的应用和土壤养分能量状态研究的深化。

热力学是研究物质系统能量转化与趋向的科学,应用热力学原理研究土壤养分能量状态和变化趋向,是土壤养分领域的重要研究内容,已取得较多研究成果,本章侧重对土壤养分热力学的基本理论、研究方法及研究途径作较系统的论述。

1.1 化学势与活度

化学势(化学位)与活度是热力学中的重要参数,在土壤养分热力学研究中具有重要意义。化学热力学中将 $(\partial X/\partial n_i)_{T,P,n_j}$ 定义为偏摩尔量(partial molar quantity),式中 X 代表任意一容量性质,如自由能(G)、内能(U)等,该式表示保持温度(T)、压力(P)和除 i 以外其他组分的摩尔数不变的情况下,向体系中加入 1 摩尔 i 种物质所引起整个体系的热力学性质的变化量。相应 $(\partial G/\partial n_i)_{T,P,n_j}$ 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。

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \bar{G}_i \quad (1.1)$$

μ_i 称为组分 i 的化学势,是等温等压下向体系中加入 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,是化学热力学中的重要参量,任何物质存在于两相中,物质必然从化学势较大的一相向化学势较小的一相转移,当两相达平衡时,该物质在两相中的化学势必然相等。对于有化学反应发生的体系,达到化学平衡时,产物的化学势之和等于反应物的化学势之和。

在化学反应体系中,由于重力场可看做不变,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。

式(1.1)表明,对于纯物质,由于体系中只有唯一的组分,故该物质的化学势就是它的摩尔自由能 $\bar{G}$, 即 $\mu_i = \bar{G}_i$ 。

可见,对于纯物质,化学势只是温度 T 、压力 P 的函数,没有浓度问题;而对于溶液,其中某一物质组分的化学势 μ_i 则应是该物质的偏摩尔自由能,它应是 T 、 P 以及溶液中

组分 i 的摩尔分数 X_i (浓度) 的函数, 即

$$\mu_i = \mu_i(T, P, X_i)$$

溶液的种类是多种多样的, 既可是气、液或固态的, 也可是理想或非理想的, 为确定化学势与活度的关系, 先以理想的混合气体体系予以论述。

根据经典热力学关系式 $dG = -SdT + VdP$, 在等温条件下, $dG = VdP$ 。相应地, $d\bar{G} = \bar{V}dP$, 即 $d\mu = \bar{V}dP$ 。

按照理想气体状态方程 $PV = nRT$, $\bar{V} = RT/P$, 则

$$d\mu = \frac{RT}{P}dP$$

理想混合气体的总压是各组分分压之和, 即

$$P = \sum_{i=1}^k P_i, \quad dP = \sum_{i=1}^k dP_i$$

若保持其他组分的摩尔数不变, 只改变一个组分的摩尔数时, 由该组分摩尔数的变化所导致体系压力的变化, 即是该组分分压的变化, 这样就可以用 dP_i 代替 dP , 于是上式可写为

$$d\mu_i = RT \frac{dP_i}{P_i}$$

对上式积分得

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln P_i \quad (1.2)$$

式中, μ_i^* 是积分常数, 它是所选择的标准压力 P^* 为 1 atm¹⁾ 时的化学势。此关系式反映了混合气体中组分 i 的化学势 μ_i 与其分压 P_i 的关系。对于溶液中的溶剂, 按照拉乌尔 (Raoult) 定律, 定温定压下溶剂的蒸气压 P_i 等于纯溶剂的蒸气压 P_i^0 乘以溶剂在溶液中的摩尔分数 x_i , 即

$$P_i = P_i^0 x_i \quad (1.3)$$

拉乌尔定律是稀溶液的经验定律, 它确立了稀溶液中溶剂的浓度 (摩尔分数) 与其蒸气压间的定量关系。将式 (1.3) 代入式 (1.2) 得

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^* + RT \ln P_i^0 x_i \\ \mu_i &= \mu_i^* + RT \ln P_i^0 + RT \ln x_i \end{aligned} \quad (1.4)$$

式 (1.4) 即为把溶液上方气相组分 i 的化学势与该组分在溶液内浓度 (摩尔分数, x_i) 联系起来的公式。在气液相平衡时

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{气}) &= \mu_i(\text{液}) \\ \mu_i(\text{液}) &= \mu_i(\text{气}) = \mu_i^* + RT \ln P_i^0 + RT \ln x_i \end{aligned} \quad (1.5)$$

式 (1.5) 即是溶液中某组分 i 的化学势与该组分在溶液中浓度的关系式, 该式显示当组分 i 为纯组分时, $x_i = 1$, 则化学势变为纯组分的化学势 (μ_i^0)。若溶液的标准化学势定义为溶液中纯组分的化学势, 则

$$\mu_i^0(\text{液}) = \mu_i^* + RT \ln P_i^0 \quad (1.6)$$

1) 1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa

式(1.6)代入式(1.5),得

$$\mu_i(\text{液}) = \mu_i^0(\text{液}) + RT \ln x_i \quad (1.7)$$

对于符合拉乌尔定律的理想溶液,式(1.7)可表示为

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}$$

对于浓度较高的非理想溶液,由于溶液中组分间的相互作用, P_i 值已不符合拉乌尔定律关系式的要求,设以逸度 f_i 、 f_i^0 代表实际气体对理想气体的校正压力,代替 P_i 、 P_i^0 ,相

应引入 γ_i 浓度校正项,称为活度系数,使 $\gamma_i x_i = \frac{f_i}{f_i^0}$, 则

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i x_i$$

定义活度

$$a_i = \gamma_i x_i$$

则

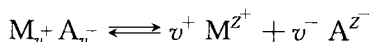
$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.8)$$

上述推导过程可见,活度是一个为解决实际体系与理想体系在浓度上的偏差所定义的一个与化学势直接相关的热力学量,活度可看做实际溶液对理想溶液的校正浓度,也称有效浓度。数值上,活度等于一定温度下溶液上溶剂蒸汽压的校正压力 f_i 与纯溶剂蒸汽压的校正压力 f_i^0 之比。

式(1.8)中, μ_i^0 是 $a_i=1$ 时, i 组分的化学势,故在一定温度、压力和一定溶剂下是一常数,只与 T 、 P 有关,与组分浓度无关,称为物质组分标准状态下的化学势。式(1.8)表明,活度 a_i 是 μ_i 与 μ_i^0 两者差值的函数,故活度 a_i 并非绝对值,其数值取决于物质组分标准态化学势 μ_i^0 的选择,因此,完善地定义活度,不仅要给出活度与化学势的关系,而且要确定所选择的标准态。

式(1.8)是对溶液中溶剂通过拉乌尔定律导出的,对于溶液中的溶质通过亨利(Henry)定律可导出相同的 μ_i 与 a_i 关系式,故式(1.8)是对溶液中各组分 μ_i 与 a_i 关系的通用表达式。土壤溶液中的养分离子,其离子活度同样可表征离子在溶液中的有效浓度,其离子活度与浓度的关系式一般用 $a_i = \gamma_i c_i$ 表示,其 μ_i 与 a_i 的定量关系与式(1.8)相同。离子活度可用离子选择电极直接测定,也可通过活度系数与浓度的关系式推求。

对于电解质,在溶液中可离解产生正、负电荷离子,但溶液作为总体必须是中性的,即正、负离子的电荷数必须相等,单种的离子在溶液中是不能独自存在的。因此,在运用化学势处理时,必须反映这种情况。例如,对于 HAc , $\mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{Ac}^-}$ 是同时出现的;对于 Ag_2CrO_4 , $2\mu_{\text{Ag}^+} + \mu_{\text{CrO}_4^{2-}}$ 也是同时出现的。对于任一电解质 $\text{M}_v^+ \text{A}_v^-$,其在溶液中离解成 M^{z+} 和 A^{z-} ,则



反应处于平衡态时, $\sum v_i \mu_i = 0$

故

$$v^+ \mu_{\text{M}^{z+}} + v^- \mu_{\text{A}^{z-}} - \mu_{\text{MA}} = 0 \quad (1.9)$$

由于

$$\begin{aligned} \mu_{\text{M}^{z+}} &= \mu^0(\text{M}^{z+}) + RT \ln a_{\text{M}^{z+}} \\ \mu_{\text{A}^{z-}} &= \mu^0(\text{A}^{z-}) + RT \ln a_{\text{A}^{z-}} \end{aligned}$$

$$\mu_{MA} = \mu^0(MA) + RT \ln a_{MA}$$

$$\text{故 } v^+ [\mu^0(M^+) + RT \ln a_+] + v^- [\mu^0(A^-) + RT \ln a_-] - [\mu^0(MA) + RT \ln a_{MA}] = 0$$

$$\text{因为 } [v^+ \mu^0(M^+)] + [v^- \mu^0(A^-)] - [\mu^0(MA)] = 0$$

$$\text{故 } v^+ RT \ln a_+ + v^- RT \ln a_- - RT \ln a_{MA} = 0$$

$$v^+ \ln a_+ + v^- \ln a_- = \ln a_{MA} \quad (1.10)$$

$$\ln a_{M^+}^{v^+} + \ln a_{A^-}^{v^-} = \ln a_{MA}$$

$$a_{M^+}^{v^+} \times a_{A^-}^{v^-} = a_{MA} \quad (1.11)$$

$$\sqrt[v]{a_{M^+}^{v^+} \times a_{A^-}^{v^-}} = a_{\pm} \quad (1.12)$$

或

$$a_{\pm} = a_{M^+}^{v^+} \times a_{A^-}^{v^-} = a_{MA} = a_{\pm}^v$$

式中, $a_{\pm}$ 为平均离子活度, 表示离子活度的几何平均值。其中, $v = v^+ + v^-$ 。若为强电解质, 由于溶液中并无 M_v^+ A_v^- 这样的物质, 只存在 M^{z^+} 和 A^{z^-} 这样的离子, 因此对于该强电解质的“活度”(a_{MA}), 可视为其离子的总体活度, 并以 $a_{\pm}$ 表征。

相应地, 可得代表离子活度系数几何平均值的平均离子活度系数 $\gamma_{\pm}$ 公式为

$$\sqrt[v]{\gamma_{M^+}^{v^+} \times \gamma_{A^-}^{v^-}} = \gamma_{\pm} \quad (1.13)$$

1.2 活度系数与离子强度

由活度的定义式可知, 活度系数 γ_i 相当于一个修正系数, 是对实测浓度转换为有效浓度的修正。活度系数不仅可用以计算活度, 而且可作为离子有效度的重要指标, 表 1.1 显示, 由于不同黏粒矿物的性状不同, 其同一种交换性阳离子的活度系数也不相同, 如其中的 K^+ 由于伊利石对 K^+ 有较强的固定作用, K^+ 活度系数明显较低, 其 K^+ 对植物的有效性相应较小。

表 1.1 三种黏土矿物不同交换性阳离子的活度系数(朱祖祥, 1983)

黏土矿物	Na^+	K^+	NH_4^+	H^+	Ca^{2+}
高岭石	0.34	0.38	0.25	0.01	0.08
蒙脱石	0.21	0.25	0.18	0.06	0.02
伊利石	0.10	0.15	0.21	0.04	0.04

单种离子的活度系数可通过 Debye-Hückel 方程和 Davies 方程推求。Debye-Hückel 方程为

$$\lg \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba^0 \sqrt{I}} \quad (1.14)$$

式中, I 为离子强度, 它与溶液中所有离子的浓度和电荷有关, 其关系式为 $I = 1/2 \sum m_i Z_i^2$, 其中 m 是浓度, Z 是离子价数; A 和 B 是与温度有关的参数(表 1.2); a^0 是离子直径的函数, 一些离子的 a^0 值如表 1.3 所示。

表 1.2 Debye-Hückel 方程中 1 atm 下不同温度时的 A 和 B 值(Tan,1982)

温度		A	B/(10 ⁻⁸ cm)
°C	K		
0	273	0.4883	0.3241
5	278	0.4921	0.3249
10	283	0.4960	0.3258
15	288	0.5000	0.3262
20	293	0.5042	0.3273
25	298	0.5085	0.3281
30	303	0.5130	0.3290
35	308	0.5175	0.3297
40	313	0.5221	0.3305

表 1.3 Debye-Hückel 方程中一些离子的 a^0 值(Bohn et al.,1985)

无机离子	$a^0/(10^{-9}\text{m})$
NH ₄ ⁺	0.25
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , K ⁺	0.3
F ⁻ , HS ⁻ , OH ⁻	0.35
HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , Na ⁺	0.4~0.45
HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	0.4
CO ₃ ²⁻	0.45
Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	0.5
Li ⁺ , Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	0.6
Be ²⁺ , Mg ²⁺	0.8
H ⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺ , La ³⁺	0.9
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺	1.1
有机离子	$a^0/(10^{-9}\text{m})$
HCOO ⁻	0.35
CH ₃ COO ⁻ , (COO) ₂ ²⁻	0.45
Citrate ³⁻	0.5
C ₆ H ₅ COO ⁻	0.6

Davies 方程为

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3 \cdot I \quad (1.15)$$

式中, I 、 Z 、 A 含义同式(1.14)。

Debye-Hückel 和 Davies 方程表明,在一定温度下,活度系数 γ_i 仅取决于离子强度。离子强度是溶液中由于离子电荷形成的静电场强度的量度,但当两个不同电荷的离子彼

此接近到一临界距离时,它们之间的静电吸引能大于热运动,就会形成缔合的新单元,称为离子缔合,也称为离子对,此情况在溶液浓度较高时易于出现。离子对具有足够的稳定性,溶剂分子的碰撞不能拆散,如果两个离子来自对称的电解质(例如 1-1 或 2-2 价型),离子对没有净电荷,必然会导致由离子电荷形成的静电场强度的减弱,即离子强度的减弱。因此,在利用 Debye-Hückel 和 Davies 方程推算离子活度系数时,常需要对浓度项进行离子对影响的校正,显然按此途径推算离子活度系数是较费事的。为此 Griffin 和 Jurinak(1973)在 Ponnampetuma 等(1966)工作基础上,探讨了利用土壤和河水样品的电导率测定值推求离子强度的简便和较准确的研究途径。他们以美国犹他州 27 个旱区土壤饱和泥浆和 124 个河流水样作为供试样品,采用 Adams(1971)的方法对测定的离子浓度进行离子对影响的校正,并用校正后的浓度计算而得离子强度值进行了离子强度与电导率(electrical conductivity)关系的研究,结果显示(图 1.1),两者呈线性相关,其线性回归方程:

$$Y = 0.0127X - 0.0003 \quad (r = 0.996)$$

或 $I = 0.013EC \quad (25^{\circ}\text{C}) \quad (1.16)$

式中, I 为离子强度(mol/L); EC 为电导率(mmho/cm)¹⁾。 r 为相关系数,显示离子强度与电导率达极显著相关。

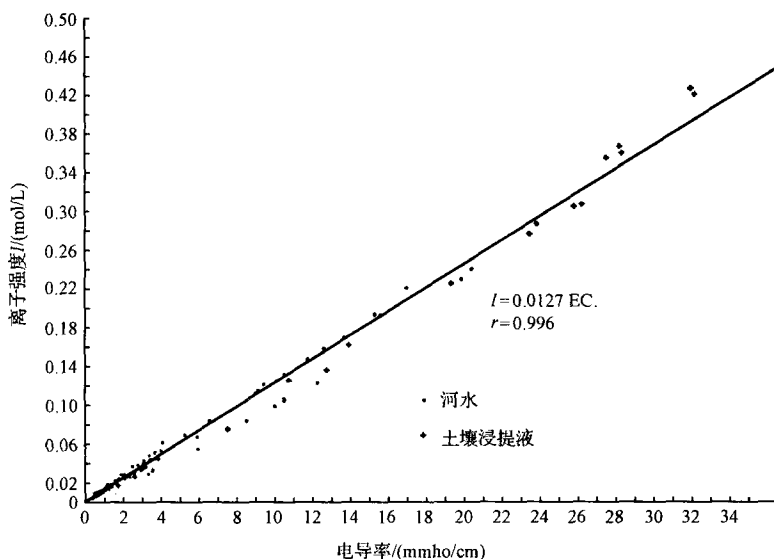


图 1.1 土壤和河水样品离子强度与电导率的相关曲线(Griffin et al., 1973)

为检验方程(1.16),Griffin 和 Jurinak 对 27 个土壤样品用三种方法获得的钙离子活度系数进行了比较(表 1.3)。表中,Davies“实际的”钙离子活度系数项是用分析测定浓度经离子对影响校正后所得离子强度按 Davies 方程的计算值,“实验的”钙离子活度系数项是用式(1.16)所得离子强度按 Davies 方程计算值;Debye-Hückel“实际的”、“实验的”项

1) 1mmho/cm=0.1S/m

与上述相同,只是用 Debye-Hückel 方程进行计算;电极法钙离子活度系数是用钙离子选择电极测定的活度与经离子对影响校正的钙离子浓度的比值求得。

由表 1.4 可见,按 Davies 和 Debye-Hückel 方程所得“实际的”、“实验的”两项结果均很相符,表明用方程(1.16)所得离子强度值推求离子活度系数具有足够的精度,证实电导率法是研究土壤离子强度和离子活度系数的简易且精度较高的方法。表中显示,钙离子选择电极法所得钙离子活度系数相对较高,Griffin 和 Jurinak 认为,这是由于钙离子不能被电极充分选择所致。

表 1.4 三种方法获得的钙离子活度系数 γ 比较(Griffin et al,1973)

样点	深度/cm	Davies		Debye-Hückel		电极法 γ
		实际的 γ	实验的 γ	实验的 γ	实验的 γ	
样点 1	0~3	0.64	0.66	0.66	0.67	0.76
	3~13	0.67	0.69	0.68	0.70	0.79
	13~25	0.67	0.67	0.68	0.69	0.73
	25~33	0.68	0.67	0.68	0.70	0.72
	33~48	0.63	0.64	0.64	0.66	0.69
	48~69	0.62	0.63	0.63	0.65	—
	69~94	0.50	0.49	0.53	0.52	0.59
	94~137	0.34	0.33	0.37	0.37	0.40
	137~165	0.30	0.30	0.35	0.34	0.37
样点 2	0~3	0.67	0.66	0.68	0.67	0.68
	3~15	0.70	0.69	0.72	0.70	0.70
	15~28	0.59	0.57	0.61	0.59	0.69
	28~41	0.32	0.31	0.36	0.35	0.40
	41~71	0.26	0.25	0.29	0.28	0.31
	71~91	0.26	0.26	0.29	0.29	0.33
	91~109	0.25	0.25	0.27	0.27	0.29
	109~137	0.24	0.24	0.26	0.26	0.29
	137~157	0.24	0.24	0.26	0.26	0.29
样点 3	0~3	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
	3~15	0.70	0.69	0.71	0.70	0.78
	15~28	0.51	0.51	0.56	0.53	0.60
	28~46	0.39	0.37	0.43	0.41	0.54
	46~66	0.28	0.28	0.31	0.31	0.54
	66~89	0.26	0.26	0.29	0.29	0.38
	89~112	0.26	0.26	0.29	0.29	0.36
	112~132	0.25	0.25	0.27	0.28	0.32
	132~152	0.25	0.25	0.27	0.28	0.31

1.3 土壤离子的吸附结合能

上述离子活度的论述,是基于真溶液中离子活度的概念,将其应用于土壤胶体交换性离子,Marshall 等(1941)提出了交换性离子活度的概念(熊毅等,1965),认为可以把带电荷的土壤胶体看做一种巨型阴离子,其与所吸附的交换性阳离子构成为胶体电解质。作为电解质,有一定的离解度,离解出来的离子即为活性离子,它们与未离解的交换性离子处于平衡。若考虑交换性离子为钾离子,其在土壤胶体体系中的总浓度为 C ,当达平衡时,其实际活度为 a ,则按上述的活度概念,交换性钾离子的活度(a)和浓度(C)之间的关系可用下式表示为

$$a = fC \quad (1.17)$$

式中, f 即相当于一般真溶液中的活度系数。在胶体悬液中,离子与胶粒以及离子与离子间皆有相互作用,且胶粒与离子间的作用远大于离子间的作用,而真溶液中仅有离子间的相互作用;此外,与真溶液不同,离子在距胶体表面不同距离的数量分布不同,为表征这些差异,Marshall 将式(1.17)中的 f 称为交换性离子的活度份数(本书后述文中,为明确起见,称为交换剂上阳离子活度系数)。表 1.1 中几种黏土矿物交换性离子的活度系数实际上即是 Marshall 所指的交换性离子的活度份数。活度份数的大小取决于交换性离子在胶体电解质上的离解度以及溶液中离子间的相互作用力。当胶体上交换态离子全部离解为溶液中的游离态离子时,交换性离子活度 a 即近于其浓度 C ,活度份数即达最大值,几乎等于 1;反之,如交换性离子全部不离解,都紧紧地被吸附于胶体上,不能自由活动,其活度份数 f 可达最小值而近于零。表明在一定的离子浓度下,交换性离子活度份数的大小可说明其在平衡体系中自由活动的难易程度,因此可作为养分有效度的指标。

交换性离子能否脱离胶体表面离解为游离态的活性离子,取决于离子与胶体间结合力的大小,此结合力可用自由能量度。设交换性离子的原来活度为 a ,当它转变为完全离解而浓度为 C 的理想状态时,此理想状态是指,由于悬液浓度很稀,以致离解出来的离子彼此之间的相互作用可以忽略,各离子几乎都能自由活动,活性离子的浓度也就接近于 C ,此过程中,其偏摩尔自由能变($\Delta\bar{G}$)可从其终态化学位(μ_2)和始态化学位(μ_1)之差求得,即

$$\Delta\bar{G} = \mu_2 - \mu_1 = (\mu^\circ + RT\ln C) - (\mu^\circ + RT\ln a)$$

式中, μ° 代表标准状态下的离子化学位。简化上式,得平均离子吸附结合自由能(简称“结合能”)公式(熊毅等,1965)为

$$\Delta\bar{G} = RT\ln \frac{C}{a} \quad (1.18)$$

将式(1.17)代入,得

$$\Delta\bar{G} = RT\ln \frac{1}{f} \quad (1.19)$$

式(1.19)表明,离子结合能与其活度份数呈反比,结合能愈大,活度份数愈小,离子的有效度愈低。依据式(1.18),可用测定的离子浓度和离子选择电极测定所得悬液离子活

度计算离子结合能。

不同种类的交换性离子,其活度不同,一价离子一般比二价离子的活度大。这是由于二价离子(设为 Ca^{2+})每一个克离子所涉及的吸附键比一价离子(设为 K^+)大两倍,若假定每一吸附键所显示的吸附能不因离子的种类而异,则每一个克离子的钙被吸附的结合能相当于每 1 个克离子钾被吸附的结合能的两倍(Marshall, 1950; 熊毅等, 1965),即

$$RT \ln \frac{1}{f_{\text{Ca}}} = 2RT \ln \frac{1}{f_{\text{K}}}$$

据此,

$$f_{\text{Ca}} = f_{\text{K}}^2$$

式中, f_{K} 是小于 1 的分数,其 f_{K}^2 值必然更小,证实二价交换性离子活度比一价的要小。这一论证已得到许多实验证明。由于一价和二价交换性离子在活度份数上有显著差异,故在同一离子饱和度下,一价离子的有效度远大于二价离子。不同种类交换性离子活度不同,其结合能相应会产生差异,由图 1.2 看出, K 的结合能大于 Na 而小于 NH_4 , 远小于二价离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的结合能。

离子饱和度对交换性离子结合能有较大影响,一般趋势是随交换性离子饱和度增加,其克离子结合能减小,活度份数、活度增大,证实交换性离子的有效度是随离子饱和度增加而增大。交换性离子的结合能还因陪补离子(即同时存在于胶体表面上的其他种类的交换性离子)种类而异。当胶体上吸

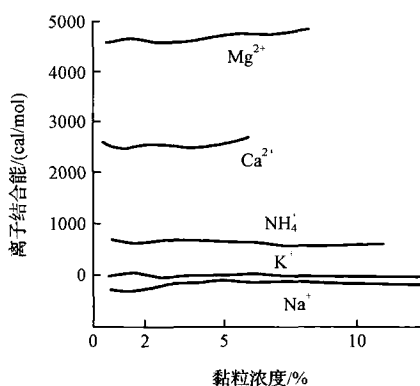


图 1.2 斑脱石对各阳离子的结合能
(袁可能, 1983)

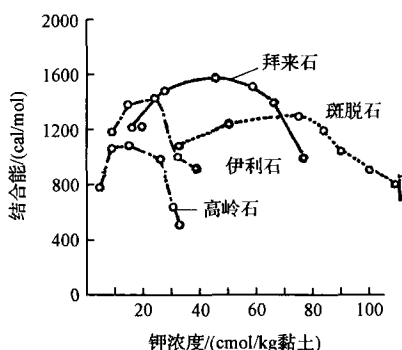


图 1.3 不同黏土矿物对钾离子的结合能
(袁可能, 1983)

附两种不同阳离子时,结合能小的阳离子受结合能高的阳离子存在的影响,更容易释放变为自由离子;反之,结合能高的阳离子则受结合能低的离子的影响,而更牢固地被吸附于胶体表面。

此外,表 1.1 显示同一种离子在不同黏土矿物上的活度系数不同,相应的其相结合能也不会相同,图 1.3 证实,拜来石和伊利石对 K 的结合能明显大于斑脱石和高岭石,这与拜来石和伊利石的四面体同晶置换较斑脱石为多,而高岭石吸附阳离子的位置多在边角上有关。表明要正确判断一种交换性离子的有效度,还必须对土壤中所含的主要黏土矿物类型有所了解。

McLean 和 Baker(1953)(于天仁等, 1976)把 Marshall 土壤胶体对离子结合能的概念应用于植物根系,认为根系对阳离子的结合能是植物吸收阳离子推动力的一个更直接指标,为此他们测定了两种禾本科和两种豆科植物离体活根的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 离子活度,

并根据式(1.18)计算其平均结合能,结果见表1.5所示。表中显示,植物根系对阳离子的结合能和土壤胶体对阳离子的结合能具有大致相同的数量级,而且与在土壤中一样,植物根系对二价离子的结合能较一价离子为大,特别是豆科作物,这与各种植物对这两类离子的吸收特点大体相符,证实式(1.18)应用于植物根系对阳离子结合能研究的可行性。

表 1.5 单离子-植物根体系的阳离子活度及平均结合能(于天仁等,1976)

植物	饱和的阳离子	活度 $\times 10^3$	平均结合能/(cal/mol) ¹⁾
苜蓿	Na	4.58	599
	K	4.26	674
	Ca	0.49	1549
大豆	Na	3.05	843
	K	3.81	711
	Ca	0.38	1654
红顶草	Na	2.86	305
	K	1.79	583
	Ca	0.54	885
藜草	Na	3.40	55
	K	2.36	274
	Ca	1.10	314

1.4 养 分 位

前已述及化学位是物质传递的推动力,养分的化学位可表征土壤中养分供应的强度,反映植物吸收养分的难易,是土壤养分有效度的重要指标。因此,一些学者对不同土壤养分的化学位进行了研究,获得了与养分化学位相当的表达式,将其统称为养分位(熊毅等,1965)。

对于含 Ca^{2+} 养分的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,其化学位为

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\pm} &= \mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 + RT \ln a_{\text{Ca}(\text{OH})_2^{\pm}} \\ \Delta\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\pm} &= \mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\pm} - \mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 = RT \ln a_{\text{Ca}(\text{OH})_2^{\pm}}\end{aligned}\quad (1.20)$$

式中, $\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0$ 、 R 为常数,故在一定温度下, $a_{\text{Ca}(\text{OH})_2^{\pm}}$ 可表征 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的相对化学位 $[\Delta\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\pm}]$ 。依据式(1.10),

$$\begin{aligned}\ln a_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \ln a_{\text{OH}^-} &= \ln a_{\text{Ca}(\text{OH})_2^{\pm}} \\ 0.5 \lg a_{\text{Ca}^{2+}} + \lg a_{\text{OH}^-} &= 0.5 \lg a_{\text{Ca}(\text{OH})_2^{\pm}} \\ 0.5 \text{pCa} + \text{pOH} &= -0.5 \lg a_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14.2 \quad (20^\circ\text{C}), \quad \text{pOH} = 14.2 - \text{pH}\end{aligned}$$

1) 1cal=4.1868J