

土壤化学现象中的能量关系

于天仁

(中国科学院土壤研究所)

自然界中的各种化学现象,归根到底是能量的各种形式的表现及其相互转化,土壤中的化学现象,作为化学现象中的一种特殊表现形式,也应遵循这些基本规律。在土壤学发展的早期,人们只能从表面上孤立地看待土壤中的各种化学现象,以后随着物理化学和胶体化学的理论和方法的进展及其在土壤学研究中的应用,从五十年代起,开始从能量关系方面,研究土壤化学现象的本质,并且在最近几年来,发展成为土壤化学研究中极为活跃的一个领域。由于土壤中的能量关系在土壤化学现象中具有较大的概括性,所以这方面的进一步研究在整个土壤化学研究中所将起到的推动作用,应该是可以预期的。本文对于国外在这方面的已有研究成果,做一个综述。

一、基本概念

热力学上的一些基本概念和关系式,在纯相土壤溶液的研究中应用时是没有什么困难的,但是在有土壤胶体存在的情况下,问题就复杂得多。以下就讨论这些问题。

1. 关于偏克分子自由能、化学位和活度的定义问题。在土壤胶体体系中,对待偏克分子自由能的最简单也是最通用的办法,是在与活度有关的化学位项以外,再加上一个土壤固相的电荷与离子的静电作用力项,总称电化学位,此时假定土壤胶体和离子之间没有另外的专性吸力^[1-4]。用数学式表示时,可以写为:

$$\bar{G}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \psi \quad (1-1)$$

式中 z 为离子价数, F 为法拉第常数, ψ 为电位, a 为离子活度, μ^0 是 i 离子在标准状况下时的化学位, G 为自由能²⁾。

Bolt^[5] 对于土壤悬液中溶质的偏克分子自由能,作了进一步的划分,认为一溶质的偏克分子自由能,是它的浓度、与其相邻分子的作用和与粘土颗粒的作用的函数,因此可以写为:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln c_i + \Delta \bar{G}_i(M) + \Delta \bar{G}_i(C) \quad (1-2)$$

式中 $\Delta \bar{G}_i(M)$ 代表分子间作用所引起的自由能的增加, $\Delta \bar{G}_i(C)$ 代表胶体和溶质作用所引起的自由能的增加。对于离子成分,胶体和离子的作用中至少有很大一部分是纯粹静电性的,所以可将 $\Delta \bar{G}_i(C)$ 分成二项,一项为静电项 $Z_i F \psi$, 一项为胶体与离子的非静电作用项 $\Delta \bar{G}_i'(C)$, 因此式 (1-2) 可以写为:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln c_i + Z_i F \psi + \Delta \bar{G}_i(M) + \Delta \bar{G}_i'(C) \quad (1-3)$$

Low^[6-8] 认为,在一个力场中,一个体系的自由能包括两部分,一部分决定于其本身的本性和状态,另一部分决定于其在力场中的位置,所以他称 $G = \mu + \theta$ 中的 G 为总能, μ 为化学位, θ 代表位能。在纯溶液中,离子的位能为零。Babcock^[9] 进行了与 Low 相似的处理。Bolt^[5] 也指出在他的式 (1-3) 中,除 \bar{G}_i^0 项以外,都应加一个 (x) 的符号,以表示所有项都与位置有关。因此看来,对于一个不均匀的土壤体系,需要区分 \bar{G} 和 μ 的差异,但是关于改正位能项的办法,各个作者所采取的途径不完全相

1) 在文献上,各个作者所用的符号很不一致。本文中对于一些常用的函数,尽可能在符号上加以统一,而对于各个作者所独创用的名词,则仍保留其原来符号。

2) 很多文献上用 F 代表自由能。本文中为了避免与法拉第常数混淆,所以采用 G 的符号。

同。

2. 与此相联系的,是关于活度的定义问题。在物理化学上,除了式(1-4)中联系到化学位的定义方法以外,还有联系到自由能的定义方法和联系到带电物体间的相互作用能的定义方法^[1,7]。三者可以分别以下式表示:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1-4)$$

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i \quad (1-5)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i m_i \quad (1-6)$$

式中 m_i 为离子浓度, $RT \ln f_i$ 代表离子间的相互作用对于化学位的贡献, $f_i m_i = a_i$ 。比较式(1-4)和(1-5)时可以看到,因为在有力场存在时, \bar{G}_i 和 μ_i 的意义不完全相同,所以两种情况下 a_i 的意义也不完全相同。因此,Low 称以偏克分子自由能规定的 a_i (式 1-5) 为总活度,以化学位规定的 a_i (式 1-4) 为活度。

3. 在离子分布不均匀的土壤体系中,还有一个计算离子活度的方法问题。如前所述,由于 \bar{G} 与其位置有关,而溶液化学中的活度系指一均匀体系中的“离子间作用对于浓度的改正”,所以 Babcock^[1] 认为,Low 的“总活度”的用法也是不适宜的。同理,他认为,Marshall 的“平均活度”的概念,在胶体体系中也失掉意义。Marshall 的出发点是,以胶膜电极电位反映出来的“平均活度”,是各个离子活度的几何平均。

4. 关于式(1-6)中 f_i 的意义问题,在物理化学上,一般称做活度系数。在应用到土壤体系中时,Marshall 称之为活性分数 (fraction active), Wiklander^[10] 称之为活度系数。Babcock 认为,因为 $f = \frac{a}{c}$ 中的平均浓度 (c) 在土壤悬液中几乎没有任何物理意义,所以 f 也就失掉了意义。

综上所述,在离子分布不均匀的多相胶体体系中,一些作者从微观的角度对偏克分子自由能和化学位所做的区分以及所强调指出的任一体积单元的能量指标都与其位置有关,这在理论上是接受的。问题是,由于土壤胶体体系的复杂性,所以在目前对于其中的很多项,还不能够进行直接测定。因此,仍有很多学者从比较简单化了的观念出发,进行了一些工作,以下归纳成几个主要方面。

二、土壤胶体体系

1. 土壤胶体对离子的结合能: Marshall 从 1941 年起,开始应用胶膜电极,研究胶体悬液中的阳离子活度。他的出发点是把粘土看做胶体电解质^[11],在溶液中进行解离,达到平衡后,离子活度与其总浓度之比,相当于活度系数 (f)。因此可以认为,他实际上主要是根据电解质的电离理论,来处理胶体和离子之间的关系问题。Marshall 在 1949—1950 年^[12,13],在大量测定结果的基础上,又提出了一个胶体和离子的平均自由结合能的概念,计算公式是:

$$G = RT \ln \frac{c}{a} = RT \ln \frac{1}{f} \quad (2-1)$$

式中 G 为克分子平均自由结合能, a 为测得的活度, c 为假定吸附性离子完全解离时的浓度。Marshall 学派沿着这个方向,进行了相当详细的工作。在 1953 年^[14], Marshall 曾对其研究结果,做了一个总结。他们的主要结论有:

(1) 同一类型胶体对于同一种阳离子可以具有不同的结合能,一般的规律是结合能随离子饱和度的增加而减低。

(2) 同一种胶体对于不同离子的结合能不同,一般的规律是二价离子的结合能较一价离子为大。

(3) 不同类型胶体对于同一种离子的结合能不同。

(4) 相伴离子对离子的结合能具有重大影响。

(5) 胶体浓度愈大,结合能也愈大。

McLean^[15,16] 根据土壤胶体对钙和钾离子的结合能的大小,判断其主要粘土矿物的类型。

Marshall 是最早从自由能方面,研究土壤胶体与离子之间的相互关系的人,他的大量工作所揭示的各种胶体对各种离子的吸附情况,在定性地解释土壤中的化学现象时,具有一定的普遍性意义。但是,由于他的所有能量数据都是来源于胶膜电极所反映的离子活度,而在这方面现在还存在着一些需要澄清的问题,所以这些能量数值的绝对意义,就具有相当大的条件性。

2. 置(代)换能: Woodruff^[17,18,19] 从另一个途径,来接近土壤固相与离子的作用能问题。他设想一个假想的标准状况,作为对照点。因为平衡溶液和标准状况之间的代换自由能,应与粘土和标准状况之间的代换自由能相等,所以可以利用溶液作为一个工具,来间接判断粘土和标准状况之间的离子代换自由能的能量关系。Woodruff 根据应用这个方法对各种土壤的测定结果和作物对肥料的反应的相关性,得到的初步结论为,在钾代换钙的代换能为 $-3,500$ 卡以上时,代表土壤中缺钾(不足以平衡钙), $-2,000$ 卡以下时为缺钙,理想的钾钙平衡适当的土壤,代换能为 $-(2,500-3,000)$ 卡。Lisanti^[20] 利用同样的方法,研究了意大利的 22 种盐土,结果与田间的观察相符。Woodruff 的着眼点虽然是在于离子之间的代换能,但是实质上它与 Donnan 平衡的处理颇为相似。由于这种代换能值主要决定于例如钙和钾的相对比例,而与其胶体的吸附能的关系相对较小,所以看来这种接近方法,不足以充分反映出离子与胶体之间的相互关系。

3. Donnan 平衡: 最近二十年来,Donnan 平衡理论在胶体和土壤研究中应用很广;关于这方面的理论问题,可以参阅 Davis^[21], Vervelde^[22], Overbeek^[23], Babcock^[1] 等人的论文或综述。在实际应用上, Peech^[24] 利用下述的 Donnan 膜电位,测定离子活度:

$$\psi'' - \psi' = \Delta E = \frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{a_i'}{a_i''} \quad (2-2)$$

式中 ψ' 和 ψ'' 分别为悬液相和平衡液相中的电位, ΔE 为测得的电位差, a_i' 和 a_i'' 分别为悬液相和平衡液相中的离子活度。由于液相中的 a_i 可以根据浓度和离子强度算出,因此可以计算悬液相的离子活度。一些其他学者^[25,7,26]所用的方法,大致与 Peech 相似。这一派学者的研究内容是只到膜电位和离子活度为止,而没有进一步对于其他方面的能量关系,进行更多的推论。

4. 离子扩散层: 另有一些学者,应用 Gouy 的离子扩散层理论,讨论土壤胶体体系中离子与固相表面之间的能量关系^[27,2,8,28]。所有这些讨论的基本出发点,都是根据 Boltzmann 的能量分布定律:

$$C_i = C_i^0 e^{-Z_i F \psi / RT} \quad (2-3)$$

式中 C_i 代表局部离子浓度, C_i^0 代表距胶体表面无限远(平衡液)处的离子浓度, $Z_i F \psi$ 项代表离子的克分子位能。但是,主要由于技术上的困难,所以尽管 Gouy 理论在定性地解释土壤中的化学现象时应用极广,但实际的研究材料却很少见。

综上所述,为了研究土壤胶体和离子之间的能量关系,Arrhenius 的电解质解离理论、Debye-Hückel 的离子间作用力理论、Donnan 的膜平衡理论和 Gouy 的离子扩散层理论,都得到了广泛的应用。应该说,这些不同的接近途径,是相互补充的。由于离子扩散层理论牵涉到土壤体系中微观的能量关系的阐明,所以如果能够在这方面进行更多的实验研究,应该可以更好地揭露固液相之间的能量关系的本质。这是摆在土壤化学工作者面前的重要任务。

三、土 壤 溶 液

由于土壤胶体和液相之间的关系复杂性,所以单纯的土壤溶液中能量关系的研究,应该较为简单。这方面的另一个重要意义是,土壤溶液代表着植物根系的实际化学环境。当然严格说来,土壤液相中的任何化学性质都不可能不受到固相胶体的影响,但是我们在研究时,可以暂时不考虑这些因素。可惜的是,土壤液相中的能量关系的研究材料还不很多。关于土壤水的化学位的研究^[29],大多是从土壤物理学的角度进行的。以下介绍近几年来受到较多注意的所谓“养分位”问题,和虽然研究材料缺乏,但看来却很有意义的氧化还原体系问题。

1. 养分位: Schofield 所以引入养分位的概念, 主要是基于下述几个考虑: (1) 土壤中一种养分的有效性, 主要决定于其化学位和它的降低速度^[30]。他把养分比做一个水池, 从池中吸水时需要做的功, 决定于水面的深度, 取走养分时所需要做的功, 也决定于化学位的高低; (2) 从实际的角度来看, 溶液中个别离子的活度不能够精确测定, 而整个分子的平均活度的测定则在热力学上是严密的^[31]; (3) 根据 Donnan 平衡的原理, 溶液相中两种离子的比例应该为常数, 而不受外加盐或水分数量的影响^[32, 33]。所以无论从理论或实际的角度着眼, 养分位的概念都有可取之处。

Schofield 认为, 因为 $\text{pH} - \frac{1}{2} \text{pCa}$ 是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的化学位的简单函数, 所以可以称之为石灰位。根据同样的理由, 他分别称 $\frac{1}{2} \text{pCa} + \text{pH}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{pH} - \text{pNa}$ 为磷酸盐位和氢氧化钠位。

根据 Schofield 的研究结果, 这些氢氧化物位的数值不受提取时盐类浓度和水土比例的影响, 而为某一土壤所具有的特征数值。他用 $0.01\text{M}\text{CaCl}_2$ 作为磷酸盐位和石灰位的测定中的提取剂。Ulrich^[34] 和 Turner^[35] 得到了类似的结果, 前者并研究了养分位与植物生长的关系。但是根据 Larsen 的研究^[36], 磷酸盐位受水土比例的影响很大。为了解释这个现象, 他认为这是由于随着磷的不断解吸, 固相所余下的磷的平均结合能(解吸能)较初始时为高所致。Ulrich^[37] 认为在石灰性土壤中, 石灰位可以作为 CO_2 含量的一个指标。不过总的说来, 关于“养分位”的概念, 目前还是处在发展阶段, 很多理论问题和其有关因素, 都还没有阐明, 关于它的实际肥力意义的具体材料也还不多。

2. 氧化还原体系: 一个氧化还原体系的氧化还原电位, 标志着它与电子的亲合力。很自然, 这就牵涉到能量关系。在这方面, Dixon^[38] 进行了很好的理论推导。他设想, 可以做一个以自由能为刻度单位的标尺, 把各种氧化还原体系按次序排列起来, 一个体系的还原性愈强, 在次序中的位置愈低。由于自由能的变化是反应推力的一个标志, 所以标尺上任意二体系之间的自由能距离, 应该是二者之间的反应推力的一个尺度。根据 Dixon 的推导, 当任一体系与另一体系相反反应时,

$$-\Delta G = 2.303RT \Delta rH \quad (3-1)$$

式中 ΔrH 为二体系的 rH 之差, 因此可以根据 pH 和 E_h 的测定, 计算其间的能量关系。可惜在土壤学的研究中, 还没有这方面的直接材料。另一方面还必须指出, 式(3-1)的 rH 对于复杂的有机体系, 并不是都与 pH 和 E_h 成简单关系, 因为这时还牵涉到复杂的解离问题^[39]。

在土壤溶液的研究中, 看来金属离子与螯合剂之间的结合能的研究值得注意, 因为这既牵涉到金属离子在淋移过程中的稳定性, 又牵涉到它被植物吸收时的能量关系。

四、离子平衡和反应动力学

土壤中的离子平衡的研究, 主要包括两个方面, 一个是固液相之间的平衡, 一个是由于不均匀体系各相中的化学位不同而引起的扩散平衡。关于前一个问题, 在第二节中已经不断涉及到, 本节中主要叙述通常所理解的离子代换平衡。但是根据最近的一般意见, 离子代换的速度主要是由离子的扩散速度所决定, 而在胶体体系内, 离子的扩散机制又不能够与离子和代换位之间的关系相分开, 所以两个问题往往交错在一起。

1. 离子代换反应: 在离子代换反应的研究中, 绝大部分的工作是根据平衡常数, 计算自由能变化, 一部分是根据平衡常数与温度的关系, 计算热函的变化, 再根据自由能与热函的关系计算熵的变化, 个别工作是用热化学的方法^[40, 41, 42] 或膜电位方法进行直接测定。现在将一些主要研究结果, 归纳成几个问题:

(1) 关于能量变化的数量级问题: 一般认为, 同价离子之间的代换反应所牵涉到的能量变化较小, 而不同价离子之间者则数值较大。例如, 根据 Boyd^[43] 用 H^+ 质沸石的研究结果, Na^+ 的标准自由形成能为 320 卡, Ba^{++} 为 1,680 卡, La^{+++} 为 2,100 卡, 此时假定 H^+ 的标准自由形成能为零。由于各个作者所用的代换剂不同, 离子对不同, 以及实验条件不同等原因, 所以在绝对数值之间进行相互比较是困难

的。一般说来,大多数代换反应中自由能变化的数值都在一千卡以下,超过一千卡的已经不多^[40,43,44,45,46,47,48,49]。如果回想到,Marshall 学派所计得的离子的自由结合能一般也仅为 1,000—3,000 卡,而代换反应中的 ΔG 应该基本上是参与反应的两种离子与胶体的结合能之差,自然应较这个数值为小,所以看来两种不同途径所得到的数据是符合得起来的。在这里,氢离子占有一个特殊位置,因为如果代换的金属离子所相伴的离子为 OH^- 基,则除了代换能以外,还有一个数值很大的中和热问题。例如,Dawson^[50] 用氢氧化钙中和氢质泥炭时,所相当的自由能变化为 27,600 卡。Coleman^[40] 和 Slabough^[41] 用树脂得到的结果,所产生的热量变化与 $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 的反应热理论值(13.3 千卡)相近。

(2) 关于代换反应的方向问题:根据关于一个体系中内能变化的符号的一般规定,当 ΔG 为负时,说明反应可以自动进行, ΔS 的正号代表产物较反应物更为安定。例如,Поляков^[47] 用钙离子代换铍质土时, ΔG^0 为负号(-1,039 卡),所以他认为钙质土较铍质土更为稳定。反之,当用铍离子代换钙质土时^[48], ΔG^0 为正号,而数值相等(+1,075 卡),所以他认为铍和钙离子的代换反应是可逆的。看来离子代换反应中标准自由能的变化情况,决定于离子对种类和代换方向。例如,根据 Grissbach^[44] 引用的 Kielland 的材料,对于铍质树脂,用 Li^+ 、 Na^+ 和 Ag^+ 代换时, ΔG^0 分别为 +2,690, +890 和 -2,190 卡。在这里需要注意, ΔG^0 系指参与反应的离子活度均为 1 的标准状况而言的,而 ΔG 的符号则决定于 ΔG^0 项和与反应物质浓度有关的自由能项的相对大小,所以在实际的离子代换反应中,可以改变离子对的相对数量,而使反应向任一方向进行。

从熵值的变化情况看,Поляков 得到很小的正值^[47,49] 或零^[48],Coleman^[40] 对蒙脱土的研究结果, K^+ 代换钠时 ΔS^0 为 +0.84 卡/度, K^+ 代换钙时为 -9.64 卡/度。

因为在恒温时 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$,所以代换反应中热函的变化情况决定于自由能和熵值变化的方向及其相对大小。在这方面,文献上的材料不甚一致。概括已有的材料^[40,44,43,45,50] 时似乎可以认为,在离子代换反应中,熵变在能量变化中占有相当大的比重。

(3) 关于温度的影响问题:在这方面,有两种不同的意见。根据 Поляков 的一系列研究结果^[46,47,48,49],在他所研究的 15—70° 的范围内,平衡常数不受温度的影响,因此他认为,代换反应中没有明显的热效应。但是大多数的研究材料^[51,40,50,52,44] 表明,平衡常数受到温度的影响。事实上文献上很多活化能的数据,就是根据 Van't Hoff 公式计算的。如果考虑到,如果 K 值随温度的升高而增加,则 ΔH^0 为正号,即反应为吸热反应,所以平衡常数与温度的关系在决定能量变化的方向上,应该具有重要意义。

(4) 关于影响能量变化的因素问题:Boyd^[43] 认为,代换剂对离子的亲和力,主要决定于离子的电荷和其水化半径,他排列的离子水化能的次序,与离子的标准自由形成能的次序一致。关于离子电荷的影响问题,是容易想象到的。Kressman^[45] 用 HCl 代换钾质树脂时,所测得的标准代换热(ΔH^0)为 1.95 千卡,而计算出的库伦能的变化则仅为 0.80 千卡,还不到它的一半。他认为,其余部分的能量可能是来自离子水化热的变化,即当离子由溶液移向固相时,其水化度有了变化。但是 Coleman^[40] 计算出的一种离子代换另一种离子时库伦能的变化,与实测的代换热值大体一致。由于这方面的材料很少,所以不可能再做进一步的讨论。看来 Marshall 关于胶体与离子之间的结合能的材料,也可以有助于解释离子代换反应中能量的变化情形。顺便可以指出,在文献上关于离子代换反应的平衡常数的数据是极为浩繁的,如果能够从能量的角度加以计算整理,可能会发现一些很有意思的问题。

2. 离子扩散:离子扩散过程中的能量关系,牵涉到活化能问题。一般计算活化能的方法,是利用反应比速和温度之间的关系的 Arrhenius 积分公式:

$$\ln k = \frac{E}{RT} + A \quad (4-1)$$

式中 k 为反应比速, A 为常数, E 即为活化能。

在应用到离子扩散时,大多是测定不同温度下的扩散常数(D),以之代替式(4-1)的 k 值,也有人根据直流电场下的离子淌度^[53]或比电导^[54]计算。

根据已有的研究结果,离子在有吸附剂存在时的扩散活化能,较在纯溶液中者为大。例如,Low^[53]测得的膨润土中 K^+ 离子移动时的活化能为4,037卡, Na^+ 为4,486卡, Li^+ 为4,358卡,而三种离子在纯溶液中者则仅分别为3,435,3,919和4,204卡;Boyd^[55]用树脂的研究结果, Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的活化能分别为6,500、5,220和4,790卡,而三种离子在无限稀释的水溶液中者则分别为4,390、3,990和3,860卡。从上述的材料以及其他材料^[44,56]可以看出,各个作者所得到的各种离子的活化能的绝对值不同,其相互之间的排列次序也不相同。显然,这是由于所用的吸附剂不同以及研究方法不同所致。当体系中有两种以上的离子存在时,其相互之间也有影响。

前面已经提到,根据最近的看法,一般所理解的离子代换反应的速度,主要决定于代换离子向代换位上的扩散速度和被代换离子向外扩散的速度,所以在离子代换反应中,也有一个活化能问题。根据Meyer用树脂所得的材料^[44],一价离子之间的代换活化能的数量级,大多在4—7千卡。Keay^[57]发现,蛭石中二价离子代换钠方向的活化能约为8.8千卡,而钠离子代换二价离子方向的活化能则为13.4千卡。Dickel^[52]用强酸性树脂所得到的一价离子之间的代换反应的活化能为0.6—0.8千卡,弱酸性树脂则为0.8—2.1千卡。联系到酸性土壤的中和速度时Davis^[58]认为,氢离子的活化能很小,可与 OH^- 基迅速反应,而代换性铝离子则以共价键和离子键的共振状态与胶体相结合,需要较高的活化能,因而中和反应的速度很慢。

关于活化能的机制及其影响因素问题,目前还是不很清楚的。Dutt^[54]认为,离子扩散中的活化能,是一个离子在平衡位置之间移动时所需要克服的能的障碍。Lai^[56]认为粘土浓度增大时活化能的减少,系由于颗粒间接触得更近,因而减少了离子由一代换位向另一代换位跳跃时能的障碍所致。看来对于Boyd^[55]所观察到的树脂中离子扩散的活化能随树脂的交联程度而增加的现象,也似乎可以这样解释。Low^[59,53,61]根据(1)用各种离子所饱和的粘土表面的水的密度较纯水为小的次序,(2)在-5℃时未结冰的水分占水分总量的%的次序,和(3)重水(D_2O)的扩散活化能的次序三者都与各种饱和离子的扩散活化能的次序相一致的现象而认为,离子移动时的活化能,主要是决定于离子推开水分子以形成一个空穴时所消耗之能,而破坏该离子与相邻离子和粘土的结合键以进入该空穴时所需要的能量,则仅是第二位的。根据胶体与水分的相互作用的已有材料可以认为,胶体附近的水分子构造,与自由溶液中者不同,这自然会影响到离子的活化能值,但是这种贡献在活化能中是否如Low所设想的那样,占有较离子本身的结合能更为重要的位置,则是一个值得加以验证的问题。顺便可以指出,离子扩散或代换反应中活化能的研究,是从动力学的角度,研究离子与胶体之间的相互作用的本质的一个新途径,虽然它的严格性在理论上不如静态平衡的方法(如平衡常数、离子活度),但是这方面可资利用的研究方法,却似乎较后者更为广阔。

3. 晶格的破坏:当晶格中的离子进入代换性状态或溶液中时,也牵涉到活化能的问题。一些作者^[60,61,62,63]应用不同方法所得到的铝的活化能为17—20千卡,只有Granguist^[64]得到较低的活化能值(7.27千卡)。从这些材料看,尽管各个作者所用的方法不同,研究对象也不相同,但晶格中离子转向代换性状态或液态时的活化能值较单纯的离子扩散时的数值大得多这个定性的结论,却是肯定的。二者的能值之差,应该大体代表晶格能和离子的水化能的代数和。可惜上述各作者在这方面没有进行更多的探讨。

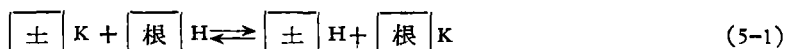
五、土壤与植物

在最近十几年来,逐渐有较多的学者把土壤胶体和植物根系看做一个体系中的两个固相,研究离子在它们之间以及与液相之间的平衡关系。但是当牵涉到平衡过程中的能量关系时,则理论上的讨论相对较多,而可资严格比较的实验数据却很少。这主要是由于问题较纯土壤体系或纯植物体系更为复杂,

因而方法上就更困难得多。

Schofield^[30], Schuffelen^[26] 和 Ulrich^[34] 都认为,土壤中一种养分的有效性,决定于它的化学位、总储量和平衡速度。关于养分位的概念,前面已经介绍过了。总储量作为一个容量因素,也是一个重要方面。例如当纯溶液和胶体悬液中某种元素的化学位相同时,植物从二者中吸收养分所需之功相同。但是在水溶液中,因为没有后备储蓄,所以随着植物的吸收,化学位降低得较悬液中快得多。因此,养分从储蓄状态到植物直接吸收状态的平衡速度,也起有重要作用。这在磷方面,具有较大意义。

关于植物吸收养分时与土壤相之间的能量关系, Marshall^[65,66,67] 曾进行了定量的处理。他设想,对于下述反应:



自由能的变化应为 $\pm-K$ 、 $\pm-H$ 、 $\text{根}-K$ 、 $\text{根}-H$ 四个自由结合能的代数和。根据 Marshall 用大豆在粘土或树脂中生长的试验结果,当各体系的反应自由能相差约三千卡以上时,在植物的吸收上可以得到明显的反映。另一方面, Blanchet^[68] 根据显然是过于简单化了的方法计算的植物呼吸时所产生的总能量,较土壤中离子的解吸能量大得多,因此他认为,在大田中,吸附性离子的解吸能似乎不是影响植物生长的限制因子,而应该主要从解吸的速度方面进行考虑。应该说,虽然生物化学上关于植物体内的能量关系已经得到相当程度的阐明,土壤化学上关于离子与胶体之间的能量关系也已经有了一些了解,而关于离子从土壤体系移到植物根系的过程中能量关系的实验研究,现在还几乎是空白的。最近有些人采用 Marshall 的方法,测定植物根面对离子的结合能,是这方面的一个初步尝试。由于植物吸收养分的过程实际上是个动态过程,所以看来动力学的方法,应该具有更大意义。

六、关于研究方法上的一些问题

由于土壤反应中所牵涉到的热量变化的数值一般很小,所以除了对代换量较高的粘土(蒙脱土)和合成树脂体系中的中和反应偶尔应用热化学的方法以外,大多数的工作是应用间接方法。根据前面叙述的各节可以看到,这些能量关系的计算中的主要数据,是来自离子活度和平衡常数(或反应比速)的测定。关于前一个问题,有两条途径可循,一条是根据溶解的离子对于溶剂的活度(化学位)的影响,通过对水的化学位(冰点降低法,渗透压法等)的测定来间接计算离子的活度^[29,69]。但是由于缺乏专性,所以这种方法在土壤化学研究中的应用不多。另一条途径是根据电极电位和离子活度的关系的 Nernst 公式,来直接测定电位。这也是这方面的研究重心。但是在这方面有两个重要障碍或者意义不清的地方。一个是,除了象氯化银电极对氯离子和玻璃电极对氢离子等少数情况以外,大多数电极在复杂的土壤体系中都缺乏必要的专性;另一个是,当测定个别离子的活度时,需要使土壤通过一个盐桥与参比电极连成一个电池;而这,就产生了盐桥与土壤悬液之间的所谓接触(扩散)电位的争论问题。考虑到土壤体系中离子的迁移数随土壤条件而异^[70],所以牵涉到盐桥的应用的个别离子的活度测定,不能够认为是热力学上严格的。在这里,不拟讨论关于离子活度的测定的所有技术问题,但是从以上的简单叙述可以看到,根据离子活度所计算出的能量数值,具有相当大的条件性。这也是文献上很多能量数据之间不能进行严格比较的主要原因之一。

关于平衡常数和反应比速的测定问题,严格性就差得更多。首先,在计算浓度时,同样碰到离子活度的问题,在这方面所通常采用的根据离子强度加以修正的办法,就是在极稀的悬液中,也不能认为是严格的。其次,各个作者在计算时往往做出各种各样的假定,以使能够从实验数据中得出一个接近于常数的“平衡常数”,所以这个常数数值,就更缺乏理论基础。更何况,在很多情况下,特别对于不同价的离子和在广泛的浓度范围内,并不能得到一个常数。所有这些,都使根据平衡常数或反应比速计算出的能量关系,在绝对数值上不是很严格的。从这个意义来看,离子代换反应特别是多价离子的代换反应的理论的进一步发展,也应该有助于能量关系的阐明。

参 考 文 献

- [1] Babcock, K. L.: 1960. Some characteristics of a model Donnan system. *Soil Sci.*, **90**, 245—252.
- [2] Chaussidon, J.: 1958. Rappel de quelques notions thermodynamiques relatives a l'activite des ions dans le sol. *Ann. Agron.*, **9**, 5—22.
- [3] Schuffelen, A. C. and Bolt, G. H.: 1958. Ionic equilibria in soils. IBG Kom. II und IV, Hamburg, **2**, 132—146.
- [4] Wiklander, L.: 1955. Cation and anion exchange phenomena. *Chemistry of the Soil*, ed. by F. E. Bear, pp. 107—148.
- [5] Bolt, G. H.: 1960. Cation in relation to clay surfaces. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci.*, **2**, 321—327.
- [6] Low, P. F.: 1951. Force field and chemical equilibrium in heterogeneous systems with special reference to soils. *Soil Sci.*, **71**, 409—418.
- [7] Low, P. F.: 1954. Ionic activity measurements in heterogeneous systems. *Soil Sci.*, **77**, 29—41.
- [8] Low, P. F.: 1960. Influence of adsorbed water on electrochemistry of clays. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci.*, **2**, 328—336.
- [9] Babcock, K. L., Davis, L. E. and Overstreet, R.: 1951. Ionic activities in ion-exchange systems. *Soil Sci.*, **72**, 253—260.
- [10] Wiklander, L.: 1960. Influence of liming on adsorption and desorption of cations in soils. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci.*, **2**, 283—291.
- [11] Marshall, C. E. and Krinbill, C. A.: 1942. The clays as colloidal electrolytes. *J. Phys. Chem.*, **46**, 1077—1090.
- [12] Marshall, C. E. and Barber, S. A.: 1949. The calcium-potassium relationships of clay minerals as revealed by activity measurements. *Proc. SSSA*, **14**, 86—88.
- [13] Marshall, C. E.: 1950. The electrochemistry of the clay minerals in relation to pedology. *Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci.*, **1**, 71—82.
- [14] Marshall, C. E.: 1953. The activities of cations held by soil colloids and the chemical environment of plant roots. *Mineral Nutrition of Plants*, ed. by E. Truog, pp. 57—77.
- [15] McLean, E. O. and Barber, F. E.: 1954. Cationic activities as indexes for characterizing five Arkansas soils occurring in the Southern region. *Proc. SSSA*, **18**, 143—147.
- [16] McLean, E. O. and Adams, D.: 1955. Further characterization of Arkansas soils by cationic activity measurements. *Proc. SSSA*, **19**, 151—155.
- [17] Woodruff, C. M.: 1955. Ionic equilibria between clay and dilute salt solutions. *Proc. SSSA*, **19**, 36—40.
- [18] Woodruff, C. M.: 1955. Cation activities in the soil solution and energies of cationic exchange. *Proc. SSSA*, **19**, 98—99.
- [19] Woodruff, C. M.: 1955. The energies of replacement of calcium by potassium in soils. *Proc. SSSA*, **19**, 167—171.
- [20] Lisanti, L. E.: 1962. Nährstoffpotentiale und Enthalpie in Salzböden, mit besonderer Berücksichtigung der Kaliumversorgung. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenk.*, **97**, 132—138.
- [21] Davis, L. E.: 1942. Significance of Donnan equilibria for soil colloidal systems. *Soil Sci.*, **54**, 199—219.
- [22] Vervelde, G. L.: 1953. The Donnan-principle in the ionic relations of plant roots. *Plant and Soil*, **4**, 309—322.
- [23] Overbeek, J. T.: 1956. The Donnan equilibrium. *Progr. Biophys. Biophys. Chem.*, **6**, 57—84.
- [24] Peech, M. and Scott, A. D.: 1950. Determination of ionic activities in soil-water systems by means of the Donnan membrane equilibrium. *Proc. SSSA*, **15**, 115—119.
- [25] Coleman, N. T. and Jakobi, W. J.: 1954. Ion activities and osmotic pressures in clay-water systems. *Proc. SSSA*, **18**, 19—21.
- [26] Schuffelen, A. C.: 1952. Soil fertility, ion intake, ion activity and ion exchange. *Trans. Intern. Soc. Soil Sci. Dublin*, **1**, 180—188.
- [27] Bolt, G. H. and Peech, M.: 1953. The application of the Gouy theory to soil-water systems. *Proc. SSSA*, **17**, 210—213.
- [28] 松尾英俊: 1959. 土壌中のイオン置換に関する諸理論 (主として Gouy 説の紹介) 日本土壌肥科学杂志, **30**, 307—321.

- [29] 岩田进午: 1961. 土壤水のエネルギー概念について 日本土壤肥科学杂志, **32**, 572—580.
- [30] Schofield, R. K.: 1955. Can a precise meaning be given to "available" phosphorus? *Soils and Fertilizers*, **18**, 373—375.
- [31] Schofield, R. K. and Taylor, A. W.: 1955. Measurements of the activities of bases in soils. *J. Soil Sci.*, **6**, 137—146.
- [32] Schofield, R. K. and Taylor, A. W.: 1955. The measurement of soil pH. *Proc. SSSA*, **19**, 164—167.
- [33] Taylor, A. W.: 1960. The significance of ratios of ion activities. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci.*, **2**, 342—346.
- [34] Ulrich, B.: 1961. Die Wechselbeziehungen von Boden und Pflanze in Physikalischchemischer Betrachtung. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- [35] Turner, R. C. and Nichol, W. E.: 1962. A study of the lime potential: 2. Conditions for the lime potential to be independent of salt concentration in aqueous suspensions of negatively charged clays. *Soil Sci.*, **93**, 374—382.
- [36] Larsen, S. and Court, M. N.: 1960. The chemical potentials of phosphate ions in soil solutions. *Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci.*, **2**, 413—421.
- [37] Ulrich, B.: 1961. Das Kalkpotential des Bodens. *Landw. Forschung*, **14**, 225—228.
- [38] Dixon, M.: 1951. Multi-enzyme systems. Cambridge Univ. Press, pp. 57—78.
- [39] Hewitt, L. F.: 1950. Oxidation-reduction Potentials in Bacteriology and Biochemistry. Livingstone Ltd. pp. 8—12.
- [40] Coleman, N. T.: 1952. A thermochemical approach to the study of ion exchange. *Soil Sci.*, **74**, 115—125.
- [41] Slabough, W. H.: 1952. The heat of neutralization of hydrogen-bentonite. *J. Amer. Chem. Soc.*, **74**, 4462—4464.
- [42] Ragland, J. L.: 1962. The use of thermometric titrations in soil chemistry studies. *Proc. SSSA*, **26**, 133—138.
- [43] Boyd, G. E., Schubert, J. and Adamson, A. W.: 1948. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites: I. Ion exchange equilibria. *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 2818—2829.
- [44] Griessbach, R.: 1957. Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Akad. Verl. Berlin, s. 142—150.
- [45] Kressman, T. R. E. and Kitchener, J. A.: 1949. Cation exchange equilibria with a synthetic phenol-sulfonate resin: I. *J. Chem. Soc.*, 1190—1201.
- [46] Поляков, Ю. А.: 1947. Термодинамика обменной ионов калия и аммония в почвах. *Колл. Журн.*, **9**, 439—446.
- [47] Поляков, Ю. А.: 1955. Применение радиоизотопной методики для изучения обменной адсорбции ионов Са и NH_4 на почвах. *Почвоведение*, № 7, 59—66.
- [48] Поляков, Ю. А.: 1956. Температурные и энергетические характеристики ионообменных реакций в почвах. Доклады 6 Междун. Конг. Почвоведов Втор. Ком. 187—197.
- [49] Поляков, Ю. А.: 1959. О поглощении ионов стронция и кальция почвами. *Колл. Журн.*, **21**, 221—225.
- [50] Dawson, J. E. and Danielson, R. E.: 1951. A study of the exchange of calcium for hydrogen in wood peat by activity method. *Proc. SSSA*, **15**, 292—297.
- [51] Banerjee, G.: 1956. Temperature dependence of free energy change of exchange reactions in clays. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, **4**, 221—223.
- [52] Dickel, G. und Hübner, E.: 1961. Kinetische Untersuchungen an stark- und schwachsauren Ionenaustauscher. *Koll. Z.*, **179**, 60—66.
- [53] Low, P. F.: 1958. The apparent mobilities of exchangeable alkali metal cations in bentonite-water systems. *Proc. SSSA*, **22**, 395—398.
- [54] Dutt, G. R. and Low, P. F.: 1962. Diffusion of alkali chlorides in clay-water systems. *Soil Sci.*, **93**, 233—240.
- [55] Boyd, G. E. and Soldano, B. A.: 1953. Self-diffusion of cations in and through sulfonated polystyrene cation exchange polymers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 6091—6099.
- [56] Lai, T. M. and Mortland, M. M.: 1961. Diffusion of ions in bentonite and vermiculite. *Proc. SSSA*, **25**, 353—357.
- [57] Keay, J. and Wild, A.: 1961. The kinetics of cation exchange in vermiculite. *Soil Sci.*, **92**, 54—60.
- [58] Davis, L. E.: 1961. The instability of neutralized H,Al-bentonite. *Proc. SSSA*, **25**, 25—27.

- [59] Dutt, G. R. and Low, P. F.: 1962. Relationship between the activation energies for deuterium oxide diffusion and exchangeable ion conductance in clay systems. *Soil Sci.*, **93**, 195—203.
- [60] Eeckman, J. P. and Laudelout, H.: 1961. Chemical stability of hydrogen-montmorillonite suspensions. *Koll. Z.*, **178**, 99—107.
- [61] Laudelout, H. et Eeckman, J. P.: 1958. La stabilité chimique des suspensions d'argile saturée par l'ion hydrogène. IBG Kom. II und IV, Hamburg, II, 194—199.
- [62] Osthaus, B.: 1956. Kinetic studies on montmorillonites and nontronite by the acid-dissolution technique. *Clays and Clay Minerals*, **456**, 301—321.
- [63] Chaussidon, J. et Vilain, N.: 1962. Etude cinétique de la dissolution acide d'une vermiculite. *Ann. Agron.*, **13**, 5—19.
- [64] Granquist, W. T. and Sumner, G. G.: 1957. Acid dissolution of a Texas bentonite. *Clays and Clay Minerals*, Proc. 6th Nat. Conf., 292—308.
- [65] Marshall, C. E. and Upchurch, W. J.: 1953. Chemical factors in cation exchange between root surfaces and nutrient media. *Proc. SSSA*, **17**, 222—227.
- [66] Marshall, C. E. and Upchurch, W. J.: 1953. Free energy in cation interchange as illustrated by plant root-substrate relationships. *J. Phys. Chem.*, **57**, 618—621.
- [67] Marshall, C. E.: 1958. Physico-chemical properties of solid-liquid interfaces in soil systems. *Proc. SSSA*, **22**, 486—489.
- [68] Blanchet, R.: 1959. Énergie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes. III. Nutrition minérale des plantes, activités ioniques et énergies d'adsorption. *Ann. Agron.*, **10**, 267—307.
- [69] Marshall, C. E.: 1956. Thermodynamic, quasithermodynamic, and nonthermodynamic methods as applied to the electrochemistry of clays. *Clays and Clay Minerals*, **456**, 288—300.
- [70] Letey, J. and Klute, A.: 1960. A modified Hittorf method of measuring transference numbers of ions in soil and clay paste. *Soil Sci.*, **90**, 121—128.