

# 离子扩散与交换的一级动力学方程中 平衡吸附量的讨论与确定

李航

薛家骅

(西南农业大学资源环境学院, 重庆 630716) (南京农业大学基础科学学院, 南京 210095)

## 摘 要

在应用一级动力学方程来拟合土壤离子吸附动力学数据时,其关键是确定准确的平衡吸附量  $N_{\infty}$  的值,错误的或不符合方程本身在数学上要求的  $N_{\infty}$  的值,均会使拟合结果得出错误的结论。本文从理论上对化学机制与扩散机制的一级动力学方程进行了分析,提出了确定  $N_{\infty}$  值的方法,并在离子扩散与交换的动力学实验中得到了验证。

**关键词** 一级动力学, 平衡吸附量

在土壤离子吸附(扩散机制或交换机制)动力学研究中,经常应用一级动力学方程来处理动力学实验数据,而在处理过程中遇到的最大麻烦是确定平衡时的离子吸附量,特别是在离子吸附量很大的土壤上很难在有限的时间段里看到平衡的迹象,就是在离子吸附量很小的红壤上也难以达到真正的平衡。在数学上平衡吸附量  $N_{\infty}$  是一个很抽象的概念,它代表时间  $t$  为无限长时的离子吸附量。当然我们可以通过延长反应时间或其它方法来得到一个近似的  $N_{\infty}$  值。单从化学平衡的角度讲,用这个值代表真实的  $N_{\infty}$  值可能是很精确的了,但若用这个值来处理动力学实验数据,则不一定能得出正确的结果。

## 1 关于化学机制与扩散机制的一级动力学方程

土壤中的离子吸附实际上是通过两个过程来实现的:一是物理的扩散过程;二是化学的(或物理化学的)吸附过程。关于化学的一级动力学过程,其动力学方程可表示为<sup>[1,2]</sup>:

$$N = N_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad (1)$$

式中,  $N$  是时间  $t$  时离子吸附量,  $N_{\infty}$  为平衡吸附量,  $t$  是时间,  $k$  为常数。

根据(1)式,若用  $\ln\left(1 - \frac{N}{N_{\infty}}\right)$  对时间  $t$  作图得到图 1(I)所示的直线。

另外,笔者还发现,离子在土壤中的扩散动力学也会出现一级动力学特征<sup>[3]</sup>,其动力学方程为:

$$N = N_{\infty} \left[ 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{4l^2}(2n+1)^2 t} \right] \tag{2}$$

式中,  $N_{\infty} = Sc_0 \int_0^l e^{-\frac{\theta(x)}{RT}} dx$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ ,  $S$  是土粒固定液膜的总表面积,  $c_0$  是平衡液离子浓度,  $l$  是离子运动的平均路程 (土粒固定液的平均厚度),  $\theta(x)$  是离子在电场中  $x$  处的摩尔电势能,  $D$  是离子在水溶液中的扩散系数, 其余符号含义同 (1) 式。

由于 (2) 式级数的收敛速度很快, 在  $t$  较大时仅需考虑  $n = 0$  的项, 此时 (2) 式变成:

$$N = N_{\infty} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{4l^2} t} \right) \tag{3}$$

根据 (2) 式, 用  $\ln \left( 1 - \frac{N}{N_{\infty}} \right)$  对时间  $t$  作图为图 1 (II) 所示的曲线, 并且在较大  $t$  时 (如

图中  $t > t_0$  时) 图形变成由 (3) 式确定的直线, 且直线与纵轴相截于  $\ln \frac{8}{\pi^2}$  这一点。

## 2 不准确的 $N_{\infty}$ 值所得到的拟合曲线

如果过程本身是一级动力学的, 若为化学吸附, 用  $\ln \left( 1 - \frac{N}{N_{\infty}} \right)$  对时间  $t$  作图为图 1 (I) 所示的直线, 若是扩散过程则得图 1 (II) 所示的曲线。但是, 如果在拟合过程中, 所用的  $N_{\infty}$  不准确, 或不符一级动力学方程数学上的要求, 即使过程是一级动力学也得不到图 1 (I) 和图 1 (II) 所示的曲线。

根据一级动力学方程, 只有当  $t \rightarrow \infty$  时,  $N$  才等于  $N_{\infty}$ , 并且当  $t \rightarrow \infty$  时,  $N$  一定等于  $N_{\infty}$ 。如果我们所用的  $N_{\infty}$  小于真实的  $N_{\infty}$  值, 则这个  $N_{\infty}$  值可以在有限的时间段内获得 (尽管这个  $t$  值可能较大), 这意味着  $\ln \left( 1 - \frac{N}{N_{\infty}} \right)$  的值将在有限的时间段里趋近无穷大, 用这样的  $N_{\infty}$

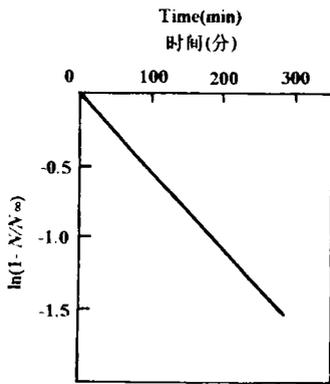


图1(I) 离子吸附的一级动力学曲线 (I)

Fig.1(I) The first-order kinetic curve of ion adsorption (I)

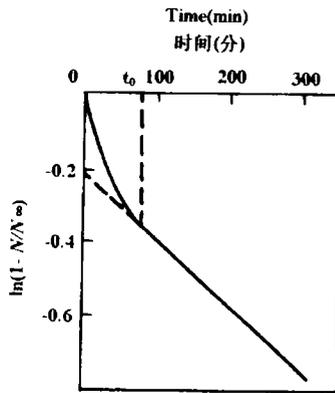


图1(II) 离子扩散的一级动力学曲线 (II)

Fig.1(II) The first-order kinetic curve of ion diffusion (II)

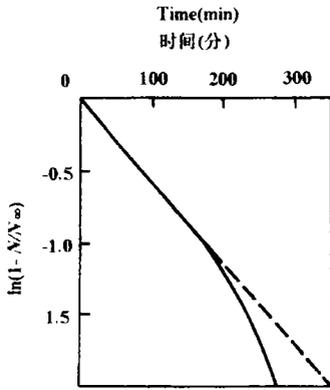


图1(III) 离子吸附的一级动力学拟合曲线(III)  
Fig.1(III) The fitting curve of first-order kinetic equation of ion adsorption (III)

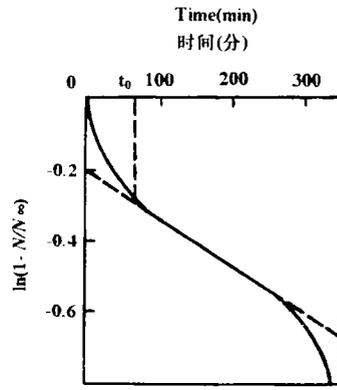


图1(IV) 离子扩散的一级动力学拟合曲线(IV)  
Fig.1(IV) The fitting curve of first-order kinetic equation of ion diffusion (IV)

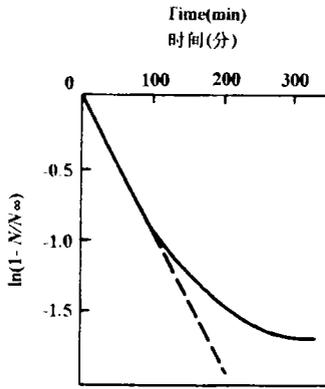


图1(V) 离子吸附的一级动力学拟合曲线(V)  
Fig.1(V) The fitting curve of first-order kinetic equation of ion adsorption (V)

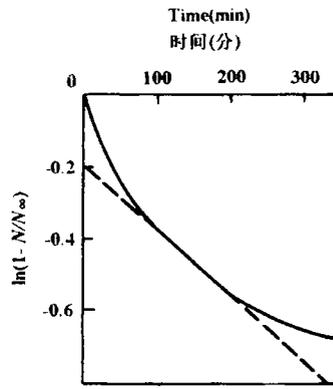


图1(VI) 离子扩散的一级动力学拟合曲线(VI)  
Fig.1(VI) The fitting curve of first-order kinetic equation of ion diffusion (VI)

值来拟合实验数据,则图 1(I)和图 1(II)所示的曲线变成了图 1(III)和图 1(IV)所示的曲线。

反之,如果我们用的  $N_{\infty}$  值大于真实的  $N_{\infty}$  值,那么即使无限地延长反应时间,离子吸附量也达不到这个  $N_{\infty}$  值,于是当  $t \rightarrow \infty$  时,  $\ln\left(1 - \frac{N}{N_{\infty}}\right)$  的值将趋近于一个常数,这时图 1(I)和图 1(II)所示的曲线就分别变成图 1(V)和图 1(VI)所示的曲线。

这里要特别指出的是,不论是在国外还是在国内文献上经常可以看到用一级动力学方程拟合得到的图 1(III)和图 1(IV)所示的曲线,不管这些实验的真实的动力学过程是什么,这两个图形反映的动力学常数无限增大的趋势是无法理解的。出现这种情况的根本原因是所用的  $N_{\infty}$  值小于真实的  $N_{\infty}$  值。

### 3 $N_{\infty}$ 值的确定方法与验证

从前面的讨论可知,不管是化学吸附机制还是物理扩散机制,在过程进行到一定时间后,其一级动力学方程都可统一表示成:

$$N = N_{\infty}(1 - \beta e^{-kt}) \quad (4)$$

式中,  $\beta$  为一常数,显然对化学机制  $\beta = 1$ , 对扩散机制  $\beta = \frac{8}{\pi^2}$ 。

将(4)式对时间  $t$  微分后得:

$$\frac{dN}{dt} = k(N_{\infty} - N) \quad (5)$$

由于动力学测定在时间上是连续进行的,测定的时间间隔  $\Delta t = t_{i+1} - t_i$  是很小的,于是在动力学的  $N \sim t$  曲线上取任意相邻两点:  $(t_i, N_i)$  和  $(t_{i+1}, N_{i+1})$ 。根据方程(5)式和数学上的微分中值定理可得如下近似方程<sup>1)</sup>:

$$\frac{N_{i+1} - N_i}{t_{i+1} - t_i} = k \left\{ N_{\infty} - \left[ N_i + \frac{1}{2} (N_{i+1} - N_i) \right] \right\} \quad (6)$$

根据(6)式的任意性,可令:

$$y = \frac{N_{i+1} - N_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (7)$$

$$x = N_i + \frac{1}{2} (N_{i+1} - N_i) \quad (8)$$

则得:

$$y = kN_{\infty} - kx \quad (9)$$

进一步设:  $a = kN_{\infty}$ ,  $b = -k$ , 得:

$$y = a + bx \quad (10)$$

于是可以应用动力学实验数据(对扩散机制来说,应取过程进行了一段时间后的实验数据),得出一系列的  $x$  值和它对应的  $y$  值,应用最小二乘法就可确定出常数  $a$  及  $b$  之值,进一步可确定出  $N_{\infty}$ :

$$N_{\infty} = -\frac{a}{b} \quad (11)$$

应用这个方法,我们对  $Mg^{2+}$  在石英砂样品中的扩散动力学数据和  $Cu^{2+}$  在红壤中的吸附动力学数据进行了处理。表 1 是动力学实验数据,表中的  $N_{\infty}$  值是由前述方法所获得的,  $N'_{\infty}$  是当仪器已测不出但过程还在发生(在仪器误差范围内认为已经平衡)而由实验直接得出的平衡吸附量的值。

图 2 与图 3 是根据两个不同的  $N_{\infty}$  拟合  $Mg^{2+}$  在英砂中扩散的动力学实验数据所得到

1) 这个方程的意思是:  $N \sim t$  曲线上任意相邻两点的连线的斜率  $\frac{N_{i+1} - N_i}{t_{i+1} - t_i}$  近似等于这两点间的曲线上  $N = N_i + \frac{1}{2} (N_{i+1} - N_i)$  这一点的切线的斜率  $\frac{dN}{dt}$ 。

表1 动力学实验数据 ( $T=298\text{K}$ )

Table 1 Data of kinetic experiment

Cu <sup>2+</sup> 吸附动力学 <sup>1)</sup>				Mg <sup>2+</sup> 扩散动力学			
Kinetics of Cu <sup>2+</sup> adsorption				Kinetics of Mg <sup>2+</sup> diffusion			
时间 $t$ (分)	Cu <sup>2+</sup> 吸附量	时间 $t$ (分)	Cu <sup>2+</sup> 吸附量	时间 $t$ (分)	Mg <sup>2+</sup> 吸附量	时间 $t$ (分)	Mg <sup>2+</sup> 吸附量
Time $t$ (min)	$N(\text{g/kg})$	Time $t$ (min)	$N(\text{g/kg})$	Time $t$ (min)	$N(\text{g/kg})$	Time $t$ (min)	$N(\text{g/kg})$
(min)	Cu <sup>2+</sup> adsorbed	(min)	Cu <sup>2+</sup> adsorbed	(min)	Mg <sup>2+</sup> adsorbed	(min)	Mg <sup>2+</sup> adsorbed
10	0.0990	100	0.767	10	0.0067	100	0.0307
20	0.207	110	0.816	20	0.0120	110	0.0323
30	0.302	120	0.860	30	0.0160	120	0.0330
40	0.386	130	0.900	40	0.0190	130	0.0350
50	0.460	140	0.932	50	0.0210	140	0.0353
60	0.531	150	0.959	60	0.0240	150	0.0363
70	0.596	160	0.981	70	0.0257	160	0.0373
80	0.657	170	0.997	80	0.0280	170	0.0380
90	0.713	180	1.01	90	0.0297	180	
$N_{\infty}=1.282 \quad N'_{\infty}=1.047$				$N_{\infty}=0.0450 \quad N'_{\infty}=0.0420$			

1) Cu<sup>2+</sup> 的吸附动力学实验数据取自于高善民1992年的硕士学位论文《土壤中的Cu的吸持与解析动力学》。

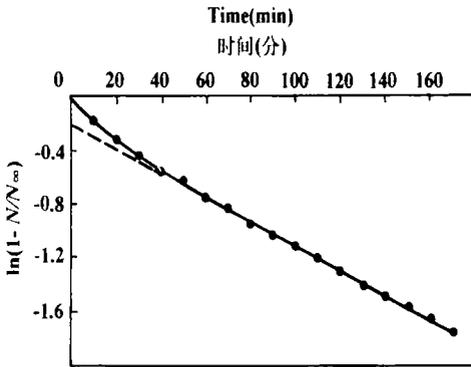
图2 Mg<sup>2+</sup> 扩散的一级动力学拟合曲线 ( $N_{\infty}=0.045$ )

Fig.2 The first-order kinetic fitting curve of Mg<sup>2+</sup> diffusion ( $N_{\infty}=0.045$ )

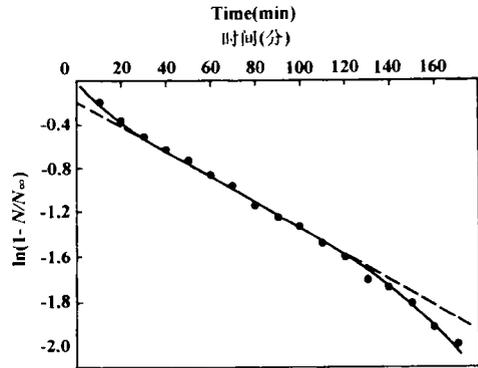
图3 Mg<sup>2+</sup> 扩散的一级动力学拟合曲线 ( $N_{\infty}=0.042$ )

Fig.3 The first-order kinetic fitting curve of Mg<sup>2+</sup> diffusion ( $N_{\infty}=0.042$ )

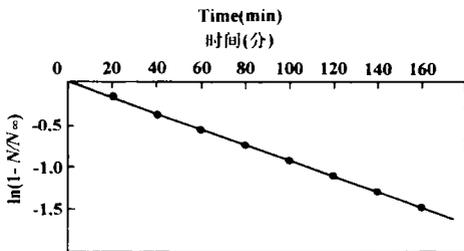
图4 Cu<sup>2+</sup> 吸附的一级动力学拟合曲线 ( $N_{\infty}=1.282$ )

Fig.4 The first-order kinetic fitting curve of Cu<sup>2+</sup> adsorption ( $N_{\infty}=1.282$ )

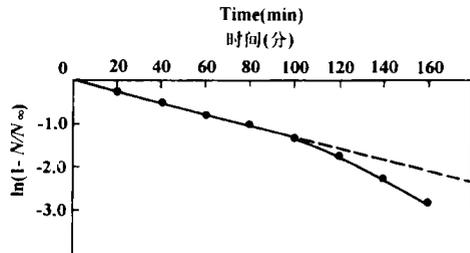
图5 Cu<sup>2+</sup> 吸附的一级动力学拟合曲线 ( $N_{\infty}=1.047$ )

Fig.5 The first-order kinetic fitting curve of Cu<sup>2+</sup> adsorption ( $N_{\infty}=1.047$ )

的图形,图 4 和图 5 是根据两个不同的  $N_{\infty}$  值拟合  $\text{Cu}^{2+}$  在红壤中的吸持动力学实验数据所得到的图形。分别将图 2、3 与图 1(II)和图 4、5 与图 1(I)相比较可发现前述方法所获得的  $N_{\infty}$  值能得出正确的结果。由于测定  $N_{\infty}$  时,实验并未达到真正的平衡,所得到的  $N_{\infty}$  值低于真实的  $N_{\infty}$  值(虽然这个差值很小),从而使拟合结果出现类似于图 1(III)和图 1(IV)所示的曲线,这样从拟合结果就可能得出错误的结论。对于  $\text{Mg}^{2+}$  的扩散实验,由于石英表面少量的一些吸附点在实验前已被  $\text{Mg}^{2+}$  占据,因此它是一个真正的扩散实验,其动力学曲线本应是图 1(II)所示的扩散一级动力学曲线,图 3 的“S”型曲线显然是错误的。

### 参 考 文 献

1. 林玉锁, 薛家骅, 1989: 几种动力学方程用于描述土壤中锌吸持动力学特征比较。南京农业大学学报, 第 1 期, 111—117 页。
2. Sparks, D. L., 1990: Kinetics of Soil Chemical Processes, Academic Press, San Diego, California, pp. 30—60.
3. 李 航, 薛家骅, 1996: 土壤中离子扩散的动力学研究。土壤学报, 第 33 卷 4 期, 327—336 页。

## DETERMINATION OF THE ADSORBED QUANTITY AT EQUILIBRIUM ABOUT THE FIRST-ORDER KINETIC EQUATION OF ION ADSORPTION

Li Hang

(The College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University, Chongqing 630716)

Xue Jiahua

(Basic Course Department, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095)

### Summary

In the use of first-order kinetic equation to fit the kinetic data of ion adsorption, the crux is how to determine the value of  $N_{\infty}$  (the adsorbed quantity at equilibrium). Both erroneous  $N_{\infty}$  value and unsuited  $N_{\infty}$  value to the mathematical equation would lead to a wrong conclusion. In this work, based on a theoretical analysis of the first-order kinetic equation of chemical adsorption mechanism and physical diffusion mechanism, a way to determine the value of  $N_{\infty}$  was advanced and verified by the ion diffusion and ion adsorption experiments.

**Key words** Ion adsorption, First-order kinetics, Adsorbed quantity at equilibrium