

几种土壤吸附气态水的特性 及其热力学函数的研究*

白锦麟 张一平 戴万宏
(西北农业大学)

摘 要

用平衡水气压法测定几种土壤对气态水的吸附量,进而推求吸附气态水的热力学函数。结果表明,土壤吸附气态水的机制类似 BET 多分子吸附。供试土样的实验最大平衡吸附量顺序:表土为黄泥巴>盐碱土>红油土>垆土>黑垆土;同一土壤不同层次为粘化层>表层。实验最大平衡吸附量与土壤阳离子代换量、比表面和物理性粘粒含量呈正相关。在含水量为 5.3% 时,几种土壤相对偏摩尔焓值顺序:表土为黑垆土>垆土>盐碱土>红油土;同一种土壤(黑垆土),表层>粘化层。相对偏摩尔自由能和熵的大小顺序基本与相对偏摩尔焓相同。土壤吸附气态水的相对偏摩尔焓、自由能、熵与土壤比表面呈反相关,相对偏摩尔焓与土壤阳离子代换量亦成反相关,并皆与温度有密切关系。

用热力学方法研究土壤水分热力学性质,是土壤水分研究工作的重要内容之一。本世纪 40、50 年代国外有一些学者从事这方面的研究工作。他们采用平衡水气压法,量热法或接触角测定法等测定吸附热、润湿热、粘附功等数据,求算土壤水的有关热力学函数,作为选择、确定粘粒-水相互作用的合理机制的参考。Low 于 1961 年发表的“粘粒-水的相互作用的物理化学”^[3]一文,反映了这一时期研究成果。

近年来,在粘粒吸附水的热力学性质研究方面,国外虽陆续发表了一些文章,但关于吸附水的热力学性质与土壤性状关系的研究资料仍较少。为此,本工作用平衡水气压法研究了不同土壤对气态水的吸附特性,并利用吸附等温线推求各土壤吸附气态水的热力学函数(偏摩尔焓、自由能、熵等),进而研讨诸热力学函数与土壤性状的关系。为土壤水分能量状态的广泛和深入研究提供资料。

一、供试土样及方法

供试土样为分布于陕西境内的黄泥巴、垆土、红油土、红油土粘化层、黑垆土、黑垆土粘化层和盐碱土。基本性状列于表 1。

平衡水气压法^[1,2]:称取过 1 毫米筛孔的风干土样 5.00 克,放入小铝盒中(铝盒直径 4 厘米,高 1.5 厘米),放在 105℃—110℃烘箱中烘干至恒重,放入扩散皿(Conway 皿)的内室,外室加入 20 毫升

* 本文系张君常教授主持的中国科学院科学基金资助课题“土壤-植物-大气连续体系中水分运行力能关系的理论分析”的部分研究内容。

不同浓度的氯化钾溶液以维持一定的相对湿度¹⁾密封后放在恒温培养箱中使土壤逐渐吸湿,每隔 24 小时称重,待前后两次称量之差 < 0.005 克^[9]时,则认为土样吸附气态水达到平衡,此时土壤含水量(烘干基)即为土壤吸附气态水的平衡吸附量。

用此法分别测定土样在 20℃、30℃ 时的吸附量,绘出等温吸附线,根据热力学公式计算被土壤吸附的气态水的热力学函数^[1-3],相对偏摩尔焓用 Clausius-clapeyron 方程式计算,即:

$$\Delta \bar{H} = (\bar{H}_1^0 - \bar{H}_2^0) + \left(\frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \right) \ln P_2 / P_1 \quad (1)$$

式中 P_1 和 P_2 为当含水量保持不变时在温度 T_1 和 T_2 条件下土壤上的平衡水蒸气压力, \bar{H}_1^0 和 \bar{H}_2^0 分别为纯水蒸气和纯水的偏摩尔焓。

土壤吸附气态水达到平衡时,被吸附水的偏摩尔自由能与其平衡水蒸气中水的偏摩尔自由能相等。因此,可用下式计算吸附水的相对偏摩尔自由能的变化:

$$\Delta \bar{G} = \bar{G} - \bar{G}_0 = RT \ln P / P_0 \quad (2)$$

式中 \bar{G} 和 \bar{G}_0 分别为吸附水和纯水的偏摩尔自由能, P 和 P_0 分别为与土壤处于平衡的水的蒸气压和纯水的蒸气压。

相等偏摩尔焓用(3)式计算:

$$\Delta \bar{S} = \Delta \bar{H} / T \quad (3)$$

土样基本性质测定中,有机质测定采用重铬酸钾容量法;阳离子代换量采用盐酸-醋酸钙法;各级颗粒含量分析采用 NaOH 为分散剂的吸管法;比表面采用乙二醇乙醚吸附法。

二、结果及讨论

(一) 土壤吸附气态水的等温吸附线

表 2 为供试土样在不同温度、不同相对湿度 (P/P_0) 下,吸附气态水的平衡吸附量,图 1、2 为其等温吸附线。

从图 1、2 可看出,即使在实验所用的高相对湿度 (0.9664—0.9964) 条件下,供试土样的平衡吸附量仍在随相对湿度的增大而显著增大,并未出现 Langmuir 等温吸附线在趋于最大吸附量时呈现渐近线的特点。等温吸附线的这一特征,充分表明土壤吸附气态水的机制远比 Langmuir 的单分子吸附复杂,不属于单分子吸附;同时也相应表明它与 BET 多分子吸附特征相类似。因此,土壤对气态水的吸附属多分子吸附,这与 Orchiston 的研究结果相同^[6]。

(二) 实验最大平衡吸附量和平衡时间

土壤对气态水的吸附量随吸附持续时间的延长而增加,且增量越来越小,当达到某一时间后,吸附量不再随时间增加,此时吸附达到平衡,这一时间称平衡时间;此时土壤含水量即平衡吸附量。

吸附量依赖于固体和被吸附分子的特性,它是压力(或浓度)和温度的函数^[4]。本试验也表明(图 1、2),土壤对气态水的吸附量随相对湿度的增大而增大,随温度的升高而减小。

1) 本实验采用 KCl 溶液浓度分别为 0.1M、0.3M、0.5M、0.7M、0.9M;形成相对湿度(P/P_0)分别为 0.9964, 0.9891, 0.9816, 0.9741, 0.9664。

表 1 供试土样

Table 1 Basic properties of

土壤名称 Soil	采样地点 Locality	采样深度 (cm) Depth	有机质 (%) O. M.	全氮 (%) Total N	pH (H ₂ O)	代换量 (meq/100g) CEC
红油土	陕西杨陵	0—20	1.05	0.073	8.32	12.79
红油土粘化层	陕西杨陵	110—140	0.68	0.062	7.92	18.83
黑垆土	陕西洛川	0—20	1.40	0.085	8.15	12.09
黑垆土粘化层	陕西洛川	80—100	0.86	0.060	7.92	13.78
垆土	陕西渭南	0—20	0.88	0.065	8.08	11.01
黄泥巴	陕西城固	0—20	0.78	0.055	7.00	19.42
盐碱土	陕西蒲城	0—20	0.87	0.054	8.22	10.10

表 2 土样吸附气态水的平衡吸附量

Table 2 Equilibrium adsorption capacity of water vapor of soil samples

土壤 Soil	温度 ℃ Temperature	含水量 (%) Moisture content				
		相对湿度 (P/P ₀) Relative moisture				
		0.9664	0.9741	0.9816	0.9891	0.9964
红油土	20	5.341	5.656	5.967	6.378	6.652
	30	5.000	5.312	5.692	6.116	6.427
红油土粘化层	20	8.052	8.446	8.708	9.066	9.468
	30	7.798	8.221	8.472	8.928	9.189
黑垆土	20	4.204	4.424	4.682	5.037	5.402
	30	3.946	4.172	4.452	4.879	5.289
黑垆土粘化层	20	5.468	5.723	5.876	6.231	6.528
	30	5.054	5.338	5.514	5.992	6.324
垆土	20	4.375	4.644	4.834	5.250	5.574
	30	4.099	4.379	4.664	5.096	5.312
黄泥巴	20	9.101	9.524	9.782	10.169	10.490
	30	8.798	9.322	9.424	10.000	10.284
盐碱土	20	5.401	5.852	6.100	6.635	6.814
	30	5.285	5.638	5.950	6.518	6.599

我们将本试验最高相对湿度 (0.9964) 时土壤对气态水的平衡吸附量称为实验最大平衡吸附量。经过多重比较表明: 除垆土与黑垆土之间, 红油土和黑垆土粘化层、盐碱土之间的实验最大平衡吸附量差异不显著外, 其余土样之间差异均达到显著水准; 总的来说, 土壤样品实验最大平衡吸附量是有差异的。对表土其大小顺序为: 黄泥巴 > 盐碱土 > 红油土 > 垆土 > 黑垆土; 对同一种土壤来说, 粘化层实验平衡吸附量大于表层。土壤最大平衡吸附量大, 表明土壤吸附气态水的能力强, 反之, 则弱。

的基本性质

soils used in experiment

比表面 (m ² /g) Specific surface	全盐量 (%) Total salt content	各级颗粒含量%(粒径: mm) Content of different particle sizes				
		>0.01	0.01-0.005	0.005-0.001	<0.001	<0.01
102.42		39.28	6.44	16.14	23.81	46.39
140.03		37.11	5.56	14.61	36.22	56.39
67.59		59.55	1.61	8.62	20.48	30.78
101.83		59.04	3.20	7.41	24.91	35.53
68.32		49.74	3.44	10.88	23.11	37.43
152.66		35.97	10.54	11.99	38.26	60.80
92.10	0.63	53.71	7.26	—	18.68	34.29

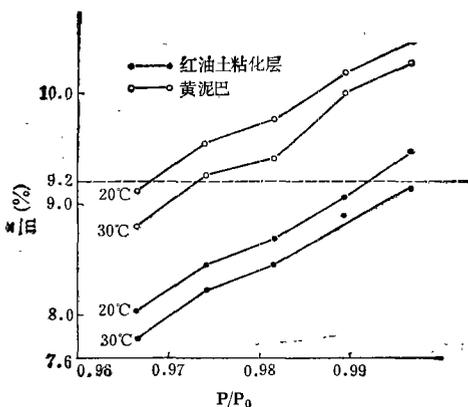


图 1 吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms

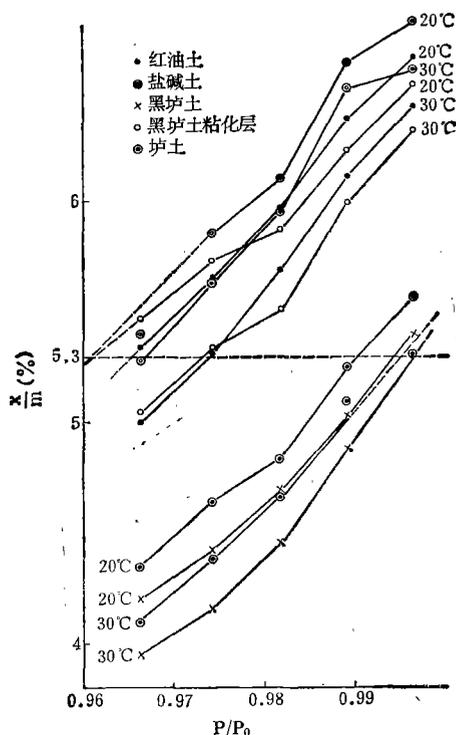


图 2 吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherms

实验最大平衡吸附量与土壤一些性状的相关分析结果表明，随着阳离子代换量 (CEC)，比表面 (S) 和土壤物理性粘粒 (<0.01mm) 含量的增加，土壤对气态水的最大平衡吸附量也有明显增加，相关系数 (n = 7) 分别为：20°C 时：0.9130**、0.9761**、0.9269**；30°C 时：0.9146**、0.9751**、0.9225**；土壤有机质与最大平衡吸附量在本试验土样条件下，无相关关系。因此，CEC，S 和 <0.01mm 颗粒含量的差别，是导致试验各土样最大平衡吸附量不同的重要因素。

本试验以相隔 24 小时的前后两次称量之差 <0.005 克作为吸附过程达到平衡的标

表 3 土壤吸附气态水的平衡时间

Table 3 Equilibrium time of water vapor adsorbed on soil samples

土 壤 Soil	温 度 ℃ Temperature	平 衡 时 间 (小 时) Equilibrium time (hour)				
		相 对 湿 度 (P/P_0) Relative moisture				
		0.9664	0.9741	0.9816	0.9891	0.9964
红油土	20	120	144	144	168	192
	30	—	120	120	120	120
红油土粘化层	20	168	192	168	192	192
	30	120	120	144	144	144
黑垆土	20	96	120	144	144	168
	30	84	84	84	108	132
黑垆土粘化层	20	144	144	168	168	168
	30	84	84	108	108	132
垆 土	20	144	168	168	168	168
	30	96	96	96	144	144
黄泥巴	20	168	168	168	168	192
	30	96	120	144	144	144
盐碱土	20	144	168	168	192	192
	30	96	120	120	120	144

准。实验表明,不同土壤在不同温度、不同相对湿度下,平衡时间不同(表3)。总的来说,30℃的平衡时间均短于20℃,在同一温度下,平衡时间随 P/P_0 增大而延长。

(三) 土壤吸附气态水的热力学函数及其与土壤性质的关系

本文采用相对偏摩尔焓、自由能和熵三种热力学函数从不同侧面反映土壤吸附气态水的能量状态。相对偏摩尔焓反映吸附过程中以吸附热形式表现的吸附气态水的能量变换;相对偏摩尔自由能反映被土壤吸附的气态水自身水势的高低;相对偏摩尔熵反映被吸附气态水分子的有序程度。

研究结果(表4)表明,陕西境内的几种土壤在同一含水量(5.3%)条件下,土壤吸附气态水的能量是有差异的,而且3种热力学函数值均为负值。说明吸附气态水的偏摩尔焓,自由能、熵均比纯水低,这与Kolaian和Low, Martin的结论是一致的^[2]。并表明土壤吸附气态水的过程是一个放热过程,被吸附的水分子较纯水分子更有秩序一些。三个热力学函数的负绝对值愈大,表明气态水吸附过程放热愈多,被吸附气态水自身水热愈低,其水分子排列更为有序。

对相对偏摩尔焓值大小进行多重比较(利用其绝对数值),结果表明,盐碱土和垆土之间,黑垆土粘化层和红油土之间焓值差异不显著,其余土样之间焓值差异均达到显著或极显著水准。其相对偏摩尔焓大小顺序,就表土而言,黑垆土>垆土>盐碱土>红油土;就

表 4 几种土壤在 5.3% 含水量条件下吸附气态水的热力学函数值

Table 4 Values of thermodynamic function of water vapor adsorbed on soil samples under the condition of moisture content of 5.3%

土 壤 Soil	相对偏摩尔焓 $\Delta \bar{H}$ (cal/mol) Relative partial molar enthalpy	相对偏摩尔自由能 $\Delta \bar{G}$ (cal/mol) Relative partial molar free energy		相对偏摩尔熵 $\Delta \bar{S}$ (cal/mol·K)	
		20°C	30°C	20°C	30°C
红油土	-174.64	-20.52	-15.13	-0.60	-0.58
黑垆土	-40.60	-3.33	-1.99	-0.14	-0.13
黑垆土粘化层	-196.95	-22.33	-16.25	-0.67	-0.65
垆 土	-78.53	-5.68	-3.06	-0.27	-0.26
盐碱土	-85.89	-22.58	-20.28	-0.29	-0.28

注: 红油土粘化层和黄泥巴吸附气态水能力强,不能和其它土样采用同一含水量计算热力学函数,故未列入此表讨论。

黑垆土不同层次来说,表层>粘化层。相对偏摩尔自由能和熵的大小顺序基本上和相对偏摩尔焓相同,只是在相对偏摩尔自由能中,盐碱土相对较低,这可能是由于其含盐量高(0.63%),这些离子在吸附过程中发生水化,同时产生渗透势,使盐碱土相对偏摩尔自由能减少。

对土壤吸附气态水的热力学函数与土壤性质关系的分析结果表明,吸附气态水的相对偏摩尔焓和阳离子代换量,比表面有密切关系,相关系数为 $-0.9578^*(n=4)$ 、 $-0.8824^*(n=5)$,吸附气态水的相对偏摩尔自由能、熵与土壤比表面有密切关系,相关系数($n=5$)分别为: 20°C: -0.9535^* 、 -0.8796^* ; 30°C: -0.8911^* 、 -0.8801^* 。说明土壤吸附气态水的偏摩尔焓受阳离子代换量的影响,这与前人的研究结果^[2]相同,同时吸附气态水的偏摩尔焓、自由能和熵皆与比表面的大小有密切关系。此外,从表 4 中还可看出,30°C 时土壤吸附气态水的相对偏摩尔自由能较 20°C 时大,而相对偏摩尔熵却较 20°C 时小,这说明土壤吸附水的热力学函数值也受温度的影响。

参 考 文 献

- [1] 朱祖祥, 1979: 土壤水分的能量概念及其意义。土壤学进展, 第 1 期, 1—21 页。
- [2] 于天仁等, 1965: 土壤的电化学性质及其研究法。科学出版社。
- [3] Low, P. F. (邵宗臣译), 1965: 粘粒—水的相互作用的物理化学。土壤译丛, 第 1 期, 12—16 页。
- [4] 且尼尔斯, F. 等(曾国周等译), 1982: 物理化学。上海科学技术出版社。
- [5] 瓦久尼娜, A. Ф. 等(程云生等译), 1965: 土壤及土质物理性质测定法。科学出版社。
- [6] Orchiston, H. D., 1953: Adsorption of water vapor. I. Soils at 25°C. Soil Sci., 76: 453—465.
- [7] Sposito, G., 1981: The Thermodynamics of Soil Solutions. Oxford Clarendon Press.

STUDIES ON THE PROPERTIES OF WATER VAPOR ADSORBED ON SOILS AND ITS THERMODYNAMIC FUNCTIONS

Bai Jingling, Zhang Yiping and Dai Wanhong

(Northwestern Agricultural University)

Summary

Studies on the properties of water vapor adsorbed on some loessal soils were conducted by means of the method of equilibrium water vapor pressure, and the thermodynamic functions (relative partial molar enthalpy, entropy and free energy) were derived by using adsorption isotherm. The results obtained are summarized as follows:

1. The adsorption of water vapor on soils was similar to that of BET, belonging to multilayer sorption.

2. The greatest equilibrium sorption capacity of topsoil of the samples used in experiments was in the sequence of clayey loessal soil > salt-affected soil > old manured loessal soil > cultivated soil > dark cultivated loessal soil; but that for the different horizons in the same soil was in the sequence of argillic horizon > topsoil horizon. There was a positive correlation between the greatest equilibrium adsorption capacity and the CEC, specific surface and the physical clay content of soil.

3. The equilibrium time of water vapor adsorbed on soil samples was shortened as the temperature was raised, and it was prolonged as the relative moisture (P/P_0) was increased.

4. When the moisture content of soil was 5.3%, the sequence of values of the relative partial molar enthalpy of water vapor adsorbed on soils was: dark cultivated loessal soil > cultivated loessal soil > salt-affected soil > old manured loessal soil; that for the same soil (dark cultivated loessal soil) was: topsoil horizon > argillic horizon. And the sequence of the relative partial molar free energy and entropy was basically similar to that of the relative partial molar enthalpy.

5. There was a negative correlation between the relative partial molar enthalpy, free energy and entropy of water vapor adsorbed on soil and the specific surface of soil. And at the same time, a negative correlation could also be found between the relative partial molar enthalpy and CEC of soil, all being closely relative to temperature.