

可变电荷土壤表面 酸碱模型及其计算机模拟

胡 国 松

(中国科学院南京土壤研究所, 210008)

摘 要

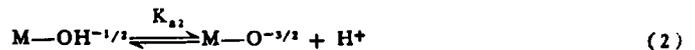
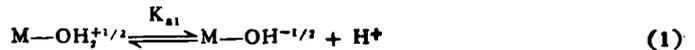
在假定土壤对酸碱的缓冲作用全由表面基团反应所控制的基础上, 建立了一个描述可变电荷土壤酸碱滴定曲线的模型, 并在计算机上对实验结果进行了模拟。结果表明, 本模型可以较好地描述土壤酸碱滴定曲线, 提供土壤的酸强度 (K_a) 和酸容量 (S_a), 并可进一步提供土壤的酸缓冲容量曲线。本模型对了解和认识土壤酸化和吸附等过程具有一定的意义。

关键词 模型, 酸碱滴定, 计算机模拟

土壤表面酸度是土壤固相的最重要性质之一, 它同吸附和絮凝等临界现象紧密相关^[1]。研究土壤表面酸度对了解土壤中的各种过程, 例如酸化过程, 吸附过程, 各种污染物在土壤中的迁移和运转机制具有十分重要的意义。土壤酸碱滴定曲线是用来描述土壤酸度的最常用方法之一, 它可以反应出土壤酸的强度、容量及其缓冲性能^[2,3], 因此, 为研究者所广泛采用^[2,4,5]。而用计算机模拟和预测土壤中的酸碱滴定, 基本没有人报道。而此方法具有直接提供土壤酸强度 K_a 和容量 S_a , 并进一步计算缓冲容量曲线等优点, 这是其它方法所不具备的。

一、原 理

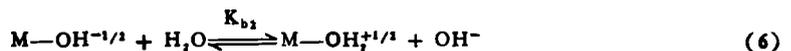
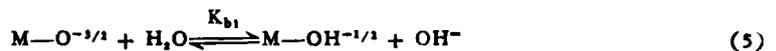
众所周知, 土壤对酸和碱都具有缓冲性, 作为酸:



$$K_{a1} = [M-OH^{-1/2}][H^+]/[M-OH_2^{+1/2}] \quad (3)$$

$$K_{a2} = [M-O^{-3/2}][H^+]/[M-OH^{-1/2}] \quad (4)$$

作为碱:



$$K_{b1} = [M-OH^{-1/2}][OH^-]/[M-O^{-3/2}] = K_w/K_{a2} \quad (7)$$

$$K_{b2} = [M-OH_2^{+1/2}][OH^-]/[M-OH^{-1/2}] = K_w/K_{a1} \quad (8)$$

式中, K_{a1} 和 K_{a2} 分别是土壤作为酸时的一级解离常数和二级解离常数, K_b 和 K_{b1} 是土壤作为碱时的解离常数, $[M-OH_2^{+1/2}]$, $[M-OH^{-1/2}]$ 和 $[M-O^{-2/2}]$ 分别是各种表面基团浓度, $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 为 H^+ 离子和 OH^- 离子平衡浓度, K_w 为水的解离常数。



$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}(25^\circ C)$$

假定三种表面基团的总浓度为 $S_s(\text{mol/g})$, 则有:

$$S_s = [M-OH_2^{+1/2}] + [M-OH^{-1/2}] + [M-O^{-2/2}] \quad (9)$$

由(3)式有:

$$[M-OH_2^{+1/2}] = [M-OH^{-1/2}][H^+]/K_{a1} \quad (10)$$

由(4)式有:

$$[M-O^{-2/2}] = [M-OH^{-1/2}]K_{a2}/[H^+] \quad (11)$$

将(10)和(11)代入(9), 有:

$$[M-OH^{-1/2}] = \frac{S_s K_{a1} [H^+]}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} \cdot [H^+] + [H^+]^2} \quad (12)$$

将(12)代入(10)和(11), 有:

$$[M-OH_2^{+1/2}] = \frac{S_s [H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} [H^+] + [H^+]^2} \quad (13)$$

$$[M-O^{-2/2}] = \frac{S_s K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{a1} \cdot K_{a2} + K_{a1} [H^+] + [H^+]^2} \quad (14)$$

方程式(12)至(14)给出了任意 pH 下三种表面基团的浓度。

酸碱滴定过程中, 随着酸的加入, 体系中 $M-OH_2^{+1/2}$ 基团逐渐增加, $M-O^{-2/2}$ 基团数量减少, 但基团总数 S_s 保持不变, 即方程式(9)永远成立。设滴定过程中, 加入任意量 $y \text{ mol L}^{-1}$ 的 HCl, 则平衡时, 方程式(9)仍成立, 且体系中的电荷保持平衡:

$$[H^+] + \frac{1}{2} [M-OH_2^{+1/2}] = [OH^-] + [Cl^-] + \frac{1}{2} [M-OH^{-1/2}] + \frac{3}{2} [M-O^{-2/2}] \quad (15)$$

式中, $[H^+]$ 是平衡时氢离子浓度, $[OH^-]$ 是平衡时 OH^- 离子浓度, $[Cl^-]$ 是体系中 Cl^- 离子含量, 即加入的酸量 Y :

$$Y = \frac{1}{2} S_s \frac{[H^+]^2 - K_{a1} [H^+] - 3K_{a1} \cdot K_{a2} + [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2}} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad (16)$$

由方程(16)即可得到要达到任意 pH 时所加的酸量, 可用来描述可变电荷表面的酸碱滴定曲线。

同理, 在加入碱时, 体系中的 $M-OH_2^{+1/2}$ 基团数量逐渐减少, $M-O^{-2/2}$ 基团数量逐渐增加, 但方程(9)仍成立。设加入 $X \text{ mol L}^{-1}$ 的 NaOH, 则平衡时除(9)式仍然成立外, 电荷保持平衡:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} [M-OH_2^{+1/2}] + [H^+] + [Na^+] \\ &= \frac{1}{2} [M-OH^{-1/2}] + \frac{3}{2} [M-O^{-2/2}] + [OH^-] \end{aligned} \quad (17)$$

式中, $[Na^+]$ 即为加入的碱量 x , 也即平衡时体系中 Na^+ 离子总量, 解出 x :

$$X = \frac{1}{2} S_s \frac{K_{a1} [H^+] + 3K_{a1} \cdot K_{a2} - [H^+]^2}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1} [H^+] + [H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]} - [H^+] \quad (18)$$

由方程式(18)可以求出要达到任意 pH 时所加的碱量, 可用来描述可变电荷表面的碱滴定曲线。

二、模型参数的讨论

方程式(16)和(18)中, X 或 Y 与 $[H^+]$ 是两个变量, K_w 是水的解离常数, S_s , K_{a1}

和 K_{a2} 是本模型三个参数,下面讨论这三个参数在本模型中的作用以及它们对酸碱滴定曲线的影响。

图 1 至图 3 分别模拟了参数 K_{a1} 、 K_{a2} 和 S_i 对酸碱滴定曲线的影响。

由图 1 可以看出, K_{a1} 值越大时,加入同等量的酸时 pH 变化越小,即缓冲能力越强。加入酸量为零时的 pH 为表面本身固有的解离酸度。非常明显, K_{a1} 值越大,表面酸度越强。

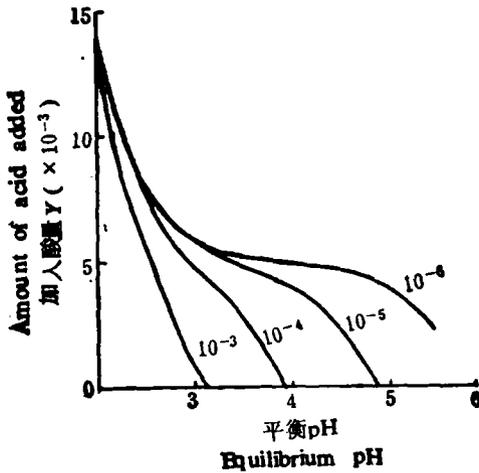


图 1 参数 K_{a1} 对酸滴定曲线的影响

Fig.1 The effect of K_{a1} on acid titration curves ($S_i = 10^{-1}$, $K_{a2} = 10^{-1}$)

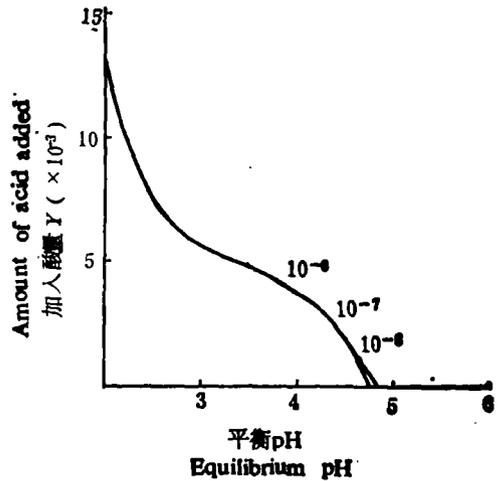


图 2 参数 K_{a2} 对酸滴定曲线的影响

Fig.2 The effect of K_{a2} on acid titration curves ($S_i = 10^{-1}$, $K_{a1} = 10^{-1}$)

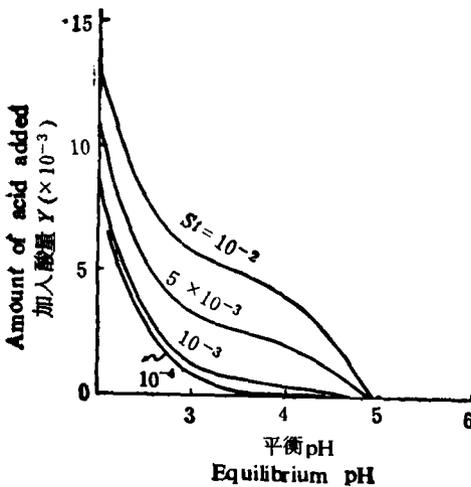


图 3 参数 S_i 对酸滴定曲线的影响

Fig.3 The effect of S_i on acid titration curves ($K_{a1} = 10^{-1}$, $K_{a2} = 10^{-1}$)

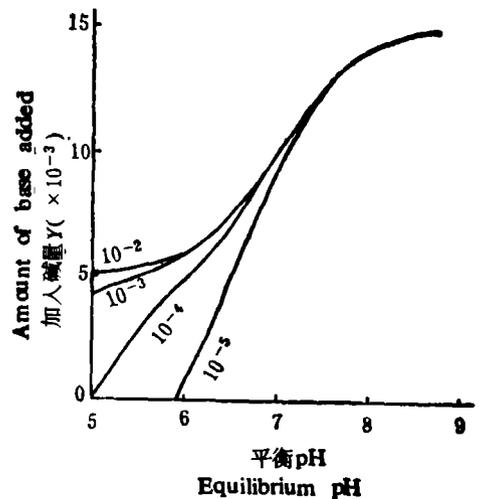


图 4 参数 K_{a1} 对碱滴定曲线的影响

Fig.4 The effect of K_{a1} on base titration curves ($S_i = 10^{-1}$, $K_{a2} = 10^{-1}$)

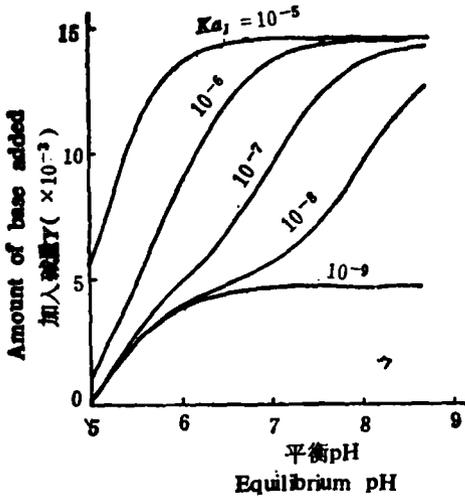


图 5 参数 K_{a2} 对碱滴定曲线的影响

Fig. 5 The effect of K_{a2} on base titration curves ($S_1 = 10^{-2}$, $K_{a1} = 10^{-5}$)

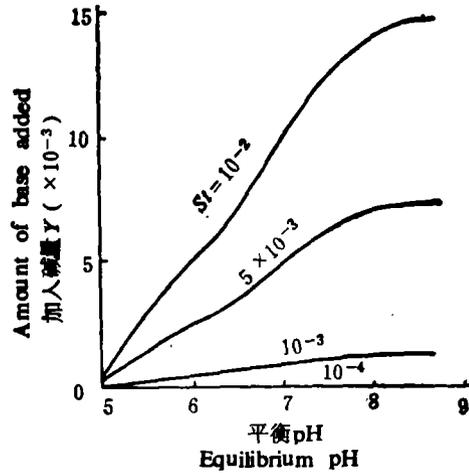


图 6 参数 S_1 对碱滴定曲线的影响

Fig. 6 The effect of S_1 on base titration curves ($K_{a1} = 10^{-5}$, $K_{a2} = 10^{-6}$)

由图 2 可见, K_{a2} 比 K_{a1} 小一个数量级时的滴定曲线与 K_{a2} 比 K_{a1} 小 4 个数量级时的酸滴定曲线没有多少差别, 说明 K_{a2} 对酸滴定曲线的贡献极小, 基本上可以忽略不计。

由图 3 可以看出, S_1 值由较大(10^{-2})变为较小(10^{-3})时, 曲线变化较大, 而进一步由 10^{-3} 变为 10^{-4} 时, 同样减少 10 倍, 曲线差别却较小。由图还可以看出, S_1 越大, 缓冲性能越强, 即加入同等酸量时, 体系 pH 变化越小。

图 4 至图 6 是模拟参数变化对碱滴定曲线的影响。可以看出, K_{a1} 对碱滴定曲线影响较小, 土壤对碱的缓冲作用主要由 K_{a2} 及 S_1 所决定。 K_{a2} 越大, 表面基团总数 S_1 越大, 对碱的缓冲作用也越大, 这些都与前人的结果是一致的。这表明作为定性模型, 本模型是成功的。

三、模型同实验结果的拟合

前面参数讨论时已经谈到, K_{a2} 对酸滴定曲线的影响很小, 可以忽略不计, 此时, 方程(16)可以演变为下式:

$$Y = \frac{1}{2} S_1 \frac{[H^+] - K_{a1}}{[H^+] + K_{a1}} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \quad (19)$$

为了验证上述方程, 设计了下述实验。称取一定量的土壤与一定的酸平衡, 测定平衡时体系的 pH, 得到不同加酸量的体系平衡 pH。

得到结果后, 利用牛顿高斯法寻优^[6], 将实验结果与方程(19)进行拟合。

图 8、图 9 和图 10 是利用方程(19)描述实验结果的情况。图中, 点是实验结果, 线是由方程(19)所绘的理论曲线。所用参数列于下表 1 中。

表 1 用于描述图7至图9结果的方程(19)中的参数

Table 1 Parameters for modelling the results of Fig. 7 — Fig.9

Soil	S_1	K_{a1}	K_{a2}
砖红壤	4.95E-3	3.81E-5	0
赤红壤	4.16E-3	4.01E-5	0
红壤	4.61E-3	9.52E-5	0

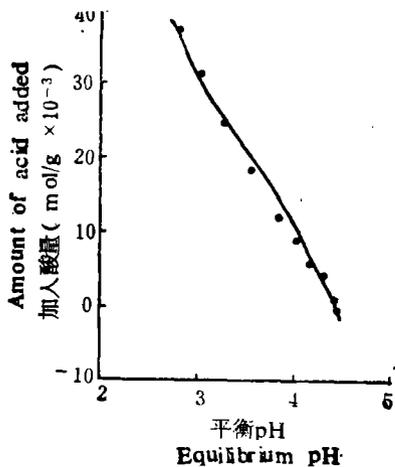


图 7 砖红壤酸滴定曲线实验点
同理论模型的拟合
(点是实验值,线由模型所绘)

Fig.7 The fitting between experimental values and the model in laterite soil. The points are the values measured, and the line is given out by the model

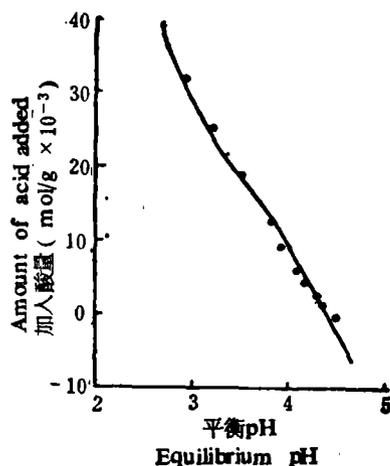


图 8 赤红壤酸滴定曲线实验点
同理论模型的拟合
(图中点是实验值,线由模型所绘)

Fig.8 The fitting between experimental values and the model in lateritic red soil. The points are the values measured, and the line is given out by the model

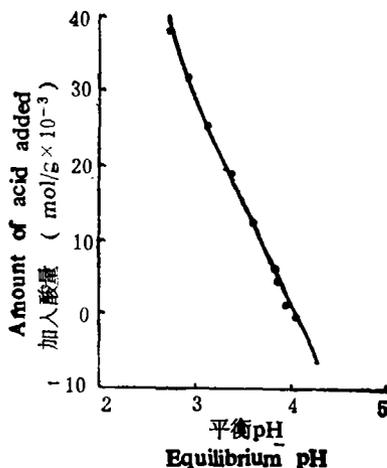


图 9 红壤酸滴定曲线实验点同模型的拟合
(图中点是实验值,线由模型所绘)

Fig.9 The fitting between experimental values and the model in red soil. The points are the values measured, and the line is given out by the model

由图7、图8和图9可以看出,实验点几乎都落在理论曲线上,表明方程可以很好地拟合实验结果。这说明本模型的假定是合理的,即可变电荷表面对酸的缓冲作用主要是由表面基团反应所控制的,同时说明将 K_{a2} 忽略是可行的,即 K_{a2} 在对酸的缓冲作用中不起很大的作用。这是因为本实验采用的土壤样品为电渗析样品,电析平衡时,样品要保持电中性,表面基团以 $M-OH_2^+$ 和 $M-OH^+$ 为主, $M-O^-$ 基团比例几乎为零,由方程(4)

$$K_{a2} = [M-O^-][H^+]/[M-OH^+]$$

可以看出,当 $[M-O^-]$ 趋于零时, K_{a2} 也趋于零。

四、酸碱缓冲容量曲线

土壤酸碱缓冲容量是每改变单位 pH 时,所需添加的酸量和碱量,即 dy/dpH , y 是加入的酸量和碱量。

酸滴定曲线由(19)式来描述,由(19)式可以求得缓冲容量为:

$$\frac{dy}{dpH} = 2.303S_0 \frac{K_{a1}10^{pH}}{(1 + K_{a1}10^{pH})} - 2.303 \times 10^{-pH} + K_w 10^{2pH} \quad (20)$$

图10和图11是表面酸强度 K_{a1} 和表面酸容量 S_0 对缓冲容量的影响。可以看出: S_0 主要是影响缓冲容量的大小,而 K_{a1} 主要是影响最大缓冲容量的位置。 S_0 越大,土壤的缓冲容量越大,但最大缓冲容量 pH 并不改变。最大缓冲容量 pH 总是同 pK_{a1} 相对应,低于或高于 pK_{a1} 对应的 pH 时,土壤缓冲容量都减小。 pK_{a1} 越大时,最大缓冲容量越大,但影响幅度却很小。

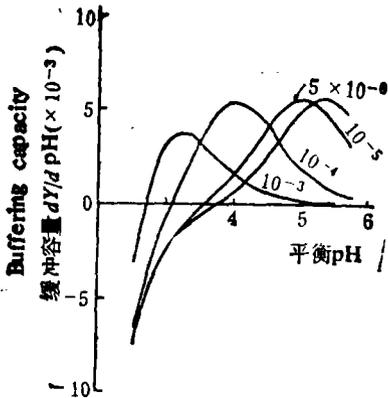


图10 K_{a1} 对酸缓冲容量的影响
Fig.10 The effect of K_{a1} on the acid buffering capacity. ($S_0 = 0.01$)

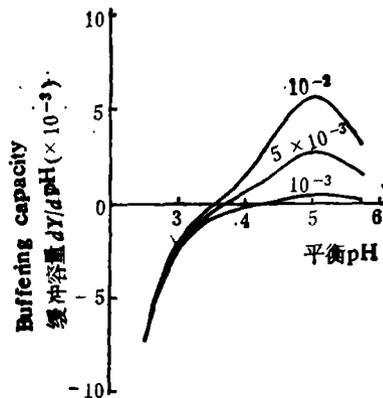
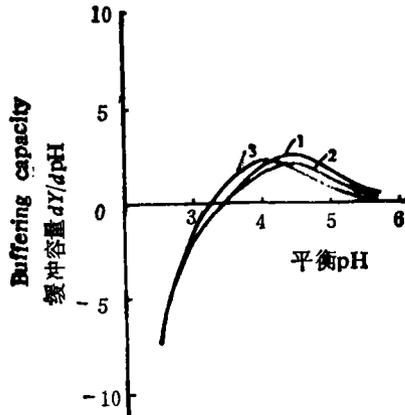


图11 S_0 对酸缓冲容量的影响
Fig.11 The effect of S_0 on the acid buffering capacity. ($K_{a1} = 10^{-5}$)

图12是根据方程(20)绘制的砖红土壤、赤红土壤和红壤的酸缓冲曲线,可以看出,三种土壤的最大缓冲容量是: 砖红壤 > 红壤 > 赤红壤, 而最大缓冲容量 pH 都是: 砖红壤 > 赤红壤 > 红壤。这可能同上述三种土壤粘粒含量(砖红壤 49% > 红壤 27% > 赤红壤)

壤 18%)、土壤比表面积(砖红壤 $122\text{m}^2/\text{g}$ > 红壤 $97\text{m}^2/\text{g}$ > 赤红壤 $69\text{m}^2/\text{g}$)、氧化铁含量(砖红壤 17.2% > 赤红壤 5.65% > 红壤 4.86%)有关。即缓冲容量是由粘粒总量和比表面积大小所决定,而最大缓冲容量 pH 主要由氧化铁含量多少决定。这是因为粘粒含量和比表面积决定了土壤 S_0 的大小,而氧化铁含量的多少与 K_{a1} 密切相关。



1. 砖红壤, 2. 赤红壤, 3. 红壤

图 12 三种可变电荷土壤的酸缓冲曲线

Fig.12 The buffering capacity curves of three variable charge soils
(1.latosol 2.lateritic red soil 3. red soil)

五、结 语

由表面反应所建立的酸碱模型可以较好地定量和定性地描述可变电荷土壤的酸碱反应和酸滴定曲线,并可以通过计算机模拟求出土壤的酸强度 K_a 和酸容量 S_0 , 进一步给出土壤的酸碱缓冲容量曲线。

参 考 文 献

- [1] 于天仁等, 1976: 土壤电化学性质及其研究法, 科学出版社。
- [2] Atkinson, R. J. et al, 1967: Adsorption of potential determining ions at ferric oxide aqueous electrolyte interfaces. *J. Phys. Chem.*, 71: 550.
- [3] Huang, C. P., 1981: "The surface acidity of hydrous solids" in *The Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces* by M. C. Anderson and A. J. Rubin. Ann Arbor Sci. Publisher.
- [4] Mitra, R. P. and Kapoor, B. S., 1969: Acid character of montmorillonite: titration curves in water and some non aqueous solvents. *Soil Sci.*, 108: 11-23.
- [5] Parks, G. A. and Bruyn, P. L. de, 1962: The zero point of charge of oxides. *J. Phys. Chem.*, 66: 967.
- [6] Szidarovszky, F. and akowitz, S., 1978: principle and procedures of numerical analysis. Plenum Press, New York and London.

SURFACE ACID-BASE MODEL OF VARIABLE CHARGE SOILS AND COMPUTER MODELLING OF SOIL ACID-BASE TITRATION CURVES

Hu Guosong

(*Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing, 210008*)

Summary

Soil surface acidity, as one of the most important characteristics of soil solids, is very closely related with adsorption, flocculation and other interface phenomena, and acid-base titration curve technique is widely used to describe the acidity. A model to describe the acid-base titration curves of variable charge soils was established on the assumption that all the H^+ or OH^- added into soils were buffered by soil surface groups $M-OH_2^{+\frac{1}{2}}$, $M-OH^{-\frac{1}{2}}$, and $M-O^{-\frac{1}{2}}$ and equations concerning the relationship between equilibrium suspension pH and amount of acid or base added were derived according to the principle of mass balance and charge balance. The acid and base titration curves and buffering curves were modelled using the model on computer and the results showed that K_{a1} has great effect on both acid and base titration curves, but K_{a2} influenced the base titration curves only with no effect on acid titration curves. The model could well describe the acid titration curves of 3 variable charge soils. The model could provide soil acid intensity (K_{a1} and K_{a2}), soil acid capacity (St), buffering capacity pH of soil acid and base at different pH, and greatest buffering capacity pH of soil. The acid capacity (St) was mainly determined by the content of soil clays and soil special surface, the acid intensity was mainly determined by the content of iron oxide. Buffering capacity of soils to acid and base was correspondance with K_{a1} and K_{a2} . The experimental results of acid titration of 3 variable charge soils, red soil, lateritic red soil and latosol, could fitted well with the model. The model will be helpful in understanding the acidification mechanism, adsorption process and other surface processes.

Key words Soil surface, Soil acidbase Titration curve, Model, Computer modelling