

土壤中离子扩散的基本方程与实验验证

李 航

(西南农业大学资源环境学院, 重庆 630716)

薛 家 骅

(南京农业大学基础部, 南京 210095)

摘 要 土壤是一个非均一的带电体系, 因此土壤中离子扩散的推动力来自两个方面: 一是浓度梯度, 二是电位梯度。同时土壤作为一个非均一的带电体系, 其离子的分布极为不均。可见土壤中的离子扩散不能直接用 Fick 扩散定律来描述, 有必要建立起适合于土壤这个不均一的带电体系的离子扩散的基本方程。本文从热力学及物质扩散动力学的基本原理出发, 导出了一组描述土壤中离子扩散的基本方程, 并在实验的给定条件下, 通过求解基本方程, 对土壤中的离子扩散规律作出了成功的预言, 初步验证了基本方程的正确性。

关键词 土壤, 离子扩散, 基本方程

中图分类号 S153.3

土壤中的离子扩散不同于无电场时的“自由”离子的扩散。首先, 溶液中“自由”离子的扩散通量是由离子本身的浓度梯度决定的, 而土壤溶液中离子流通量不仅受浓度梯度的作用而且受电位梯度的作用; 其次, 外电场导致离子在溶液中的不均匀分布, 从而产生离子流, 而浓度梯度试图又要恢复离子分布的均匀性, 这两方面导致的离子流动在同一体系里是不可分割的^[1]; 第三, 在外电场体系里, 这两种推动力的强度对比的结果, 表面上会出现离子从低浓度向高浓度的自发流动。因此在这样的体系里直接用 Fick 扩散定律来处理离子扩散问题是不合适的, 有必要建立起适合于土壤体系的离子扩散的基本方程。

从热力学角度看, 不论是浓度梯度还是电位梯度的作用, 它们都可以统一为自由能梯度推动下的运动。根据这一原理, 可先将浓度表示的原物质扩散方程转变成自由能形式, 再将自由能形式表示的扩散方程推广到外力场体系中, 就可得到外力场中离子扩散的基本方程。

1 Fick 扩散定律的自由能表示

从热力学可以知道, 溶液中的离子浓度是与离子的自由能相联系的, 它们之间存在如

下关系^[2]:

$$c(x) = e^{\frac{\mu(x) - \mu_0}{RT}} \quad (1)$$

式中, $\mu(x)$ 代表坐标为 x 处的离子自由能, $c(x)$ 代表坐标为 x 处的离子浓度, μ_0 为离子标准自由能, R 为气体常数, T 为绝对温度。

式(1)是热力学平衡态时的关系式, 对于离子扩散的非平衡态的情况, 在无限小的时间间隔(此时可认为体系处于热力学平衡态), 可认为式(1)仍然成立^[3], 这时式(1)可表达为:

$$c(x, t) = e^{\frac{\mu(x, t) - \mu_0}{RT}} \quad (2)$$

式中, t 代表时间。

将此式代入 Fick 第一, 第二扩散定律得:

$$j = -D \nabla \left[e^{\frac{\mu(x, t) - \mu_0}{RT}} \right] \quad (3)$$

$$\frac{\partial \left[e^{\frac{\mu(x, t) - \mu_0}{RT}} \right]}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ D \nabla \left[e^{\frac{\mu(x, t) - \mu_0}{RT}} \right] \right\} \quad (4)$$

式中, j 是通量, 即单位时间通过单位面积的离子数量; D 是离子扩散系数, 其它符号意义同前。这就是 Fick 扩散定律的自由能表示。

2 溶液中的离子运动速度

如果设离子运动的平均速度为 v (单位时间内离子运动的平均路程), 则单位时间内通过曲面 S 的离子数量应是 $S \cdot v \cdot c(x, t)$ 。即有关系式:

$$\frac{dN}{dt} = S \cdot v \cdot c(x, t) \quad (5)$$

式中 N 是离子数量。此式可写成:

$$\frac{dN}{S dt} = v \cdot c(x, t) \quad (6)$$

另一方面, 由(3)式可得:

$$\frac{dN}{S dt} = -\frac{D}{RT} c(x, t) \nabla \mu(x, t) \quad (7)$$

比较(6)式(7)式得离子运动速度:

$$v = -\frac{D}{RT} \nabla \mu(x, t) \quad (8)$$

同时由(6)式可得通量方程的另一种形式:

$$j = c(x, t) \cdot v \quad (9)$$

3 土壤中离子扩散的基本方程

土壤是一个带电体系,因而土壤中离子自由能除了一定温度压力下由离子浓度决定的自由能 $\mu(x, t)$ 外,还包括外电场产生的超额位势 $\theta(x, t)$ 。即总自由能为^[4]:

$$G(x, t) = \mu(x, t) + \theta(x, t) \quad (10)$$

因此,若将方程(3),(4),(8)和(9)推广到外电场体系中,并令:

$$e^{-\frac{G(x, t) - \mu_0}{RT}} = \psi(x, t) \quad (11)$$

得:

$$J = -D \nabla \psi(x, t) \quad (12)$$

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \nabla \cdot [D \nabla \psi(x, t)] \quad (13)$$

$$v = -\frac{D}{RT} \nabla G(x, t) \quad (14)$$

$$J = \psi(x, t) \cdot v \quad (15)$$

原方程中的通量 j 在这里变成了 J ,是因为 $\psi(x, t)$ 已不代表真正的浓度,所以 J 不代表真正的通量。

结合(12)、(13)式得到:

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot J \quad (16)$$

由(11)式得到:

$$\psi(x, t) = c(x, t) e^{-\frac{\theta(x, t)}{RT}} \quad (17)$$

于是将(9)式除以(15)式并将(12)式代入后得:

$$j = -D \frac{c(x, t)}{\psi(x, t)} \cdot \nabla \psi(x, t) \quad (18)$$

再将(17)式代入此式得:

$$j = -D e^{-\frac{\theta(x, t)}{RT}} \cdot \nabla \psi(x, t) \quad (19)$$

这就是电场中离子扩散的通量方程。如果应用于均匀体系(19)式可以转换成人们熟知的Nernst-plank方程。但在土壤体系里的离子浓度在不同的位置是不同的,因此在土壤离子扩散中应采用什么浓度呢?而能够测得的浓度实际是一种平均浓度^[4]。所以方程(15)式

中的 $\psi(x, t)$ 和 $e^{-\frac{\theta(x, t)}{RT}}$ 都应是体系中的平均值,于是方程(19)式中的因子 $e^{-\frac{\theta(x, t)}{RT}}$ 不应该是某一点的值,而是整个空间的平均值,即:

$$e^{-\frac{\theta(x, t)}{RT}} = \frac{1}{V} \int_0^V e^{-\frac{\theta(x, t)}{RT}} dV^{[4]} \quad (20)$$

式中, V 代表体积。

所以土壤体系里离子扩散的流量方程为:

$$j = -\frac{D}{V} \int_0^V e^{-\frac{\theta(x,t)}{RT}} dV \cdot \nabla \psi(x,t) \quad (21)$$

现在看离子的非稳态扩散时的情况。与自由离子扩散的非稳态方程对照可知, 方程(13)式就应是此时离子的非稳态扩散方程。但这里的关键问题是方程(16)式是否仍满足质量守恒。可以证明, 尽管(16)式中的 $\psi(x,t)$ 不是浓度, J 也不是流量, 但该式却是外场中离子扩散的质量守恒定律的表达式。

由方程(15)和(16)式得:

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\partial(\psi \cdot v)}{\partial x} \quad (22)$$

将 $\psi = c \cdot e^{\frac{\theta}{RT}}$ 代入上式, 并考虑 $j = c \cdot v$ 得:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} - c \cdot v \frac{\partial \theta}{RT \partial x} - c \frac{\partial \theta}{RT \partial t} \quad (23)$$

因 v 是离子运动速度矢量:

$$v = \frac{\partial x}{\partial t} \cos \alpha \quad (24)$$

式中 α 是离子运动方向与一闭曲面的面元 dS 的法线方向的夹角。如果离子的净流量是通过这一闭曲面向内部运动, 则夹角 α 等于 180° , 所以:

$$v = \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \cos 180^\circ = -\frac{\partial x}{\partial t} \quad (25)$$

将这个结果代入(23)式求得:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial x} \quad (26)$$

此式两边同乘以体积元 dV 并积分得:

$$\iiint_V \frac{\partial c}{\partial t} dV = -\iiint_V \frac{\partial j}{\partial x} dV \quad (27)$$

应用 Gauss 定理得:

$$\iiint_V \frac{\partial c}{\partial t} dV = -\iint_S j \cdot dS \quad (28)$$

该式左边表示单位时间任意闭曲面 S 所围成的空间 V 内的离子数增量, 右边表示单位时间通过闭曲面 S 进入 V 内的离子数量, 两者相等, 表明(16)式是外场中离子扩散的质量守恒定律的表达式。

综前所述, 土壤中离子扩散的基本方程式为: 流量方程为式(21); 质量守恒方程为式(16); 非稳态扩散方程为式(13); 离子运动速度方程为式(14)。

4 基本方程的实验验证

本实验研究了 298K 和 308K 两种温度条件下, 镁离子在土壤体系里的扩散。

4.1 实验方法

供试样品首先制成镁饱和(以消除扩散实验中存在的离子交换作用), 然后在恒温下, 用 $2\text{mg} / \text{kg}$ 的 Mg^{2+} 溶液以 $1\text{ml} / \text{min}$ 的恒定流速通过样品, 用自动部分收集器按设定时间间隔(10 分钟)收集从样品中流出的流动液, 用 HITACHI80-80 型偏振塞曼原子吸收分光光度计测定流出液的镁离子浓度, 从而计算不同时间因扩散进入样品中的镁离子数量。为保证实验精度和基本方程易于求解, 实验必须做到以下两点:

(1) 在流动液通过土壤样品之前, 应先用去离子水按设定流速通过样品, 使样品形成一层固定液膜。

(2) 为了使离子扩散运动近似成一维扩散, 这就要求克服纵向上的浓度梯度, 因此样品层要求很薄^[5]。本实验设计的样品层厚度为 0.2mm 。

4.2 求解基本方程确定模型

设坐标原点取在固定液与流动液界面处, 固定液膜的平均厚度为 l , 固定液与流动液界面的总面积为 S , 流动液离子浓度为 c_0 , 同时假定电场与时间无关。于是离子通过 $x=0$ 的界面的通量方程根据式(6), (9)和(21)有:

$$\frac{\partial N}{S \partial t} = j = -\frac{D}{l} \int_0^l e^{-\frac{\theta(x)}{RT}} dx \cdot \left. \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (29)$$

由方程(13)式及实验条件所确定的非稳态扩散的定解条件为:

$$\begin{cases} \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} \\ \psi(0, t) = \psi_0 \approx c_0 \\ \psi(l, 0) = 0 \\ \psi(l, t) = f(t) \neq 0 \end{cases} \quad (30)$$

式中 ψ_0 是 $x=0$ 处的 ψ 值, 由于 $x=0$ 处的 $\theta(x)$ 值近似为 0, 所以 $\psi_0 \approx c_0$ 。 $\psi(l, t) = f(t)$ 是指在土粒表面 ($x=l$) 处, ψ 是随时间变化的。这里只求满足前面两个条件的特解:

$$\psi(x, t) = c_0 \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4}{(2n+1)\pi} e^{\left[-\frac{\pi^2 D}{4l^2} (2n+1)^2 t\right]} \cdot \sin \left[\frac{x}{l} (2n+1) \frac{\pi}{2} \right] \right\} \quad (31)$$

式中, $n=0, 1, 2, \dots$

将(17)式代入此式得:

$$c(x, t) = c_0 e^{-\frac{\theta(x)}{RT}} \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4}{(2n+1)\pi} e^{\left[-\frac{\pi^2 D}{4l^2} (2n+1)^2 t\right]} \cdot \sin \left[\frac{x}{l} (2n+1) \frac{\pi}{2} \right] \right\} \quad (32)$$

显然, 这就是土壤中离子的动态分布方程, 从该方程可看出, 当平衡时, 即 $t \rightarrow \infty$ 时, 离子分布就变成平衡态的 Boltzmann 分布方程:

$$c(x) = c_0 e^{-\frac{\theta(x)}{RT}} \quad (33)$$

若将(31)式代入(29)式后再对时间 t 积分得:

$$N = Sc_0 \int_0^l e^{-\frac{\theta(x)}{RT}} dx \cdot \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{4l^2} (2n+1)^2 t} \right] \quad (34)$$

于是,平衡时扩散进入土壤中的离子总量为:

$$N_{\infty} = Sc_0 \int_0^l e^{-\frac{\theta(x)}{RT}} dx \quad (35)$$

因此,(34)式可写成:

$$N = N_{\infty} \left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{4l^2} (2n+1)^2 t} \right] \quad (36)$$

对此方程,用 $\ln(1 - N/N_{\infty})$ 对时间 t 作图为图 1 所示的曲线:

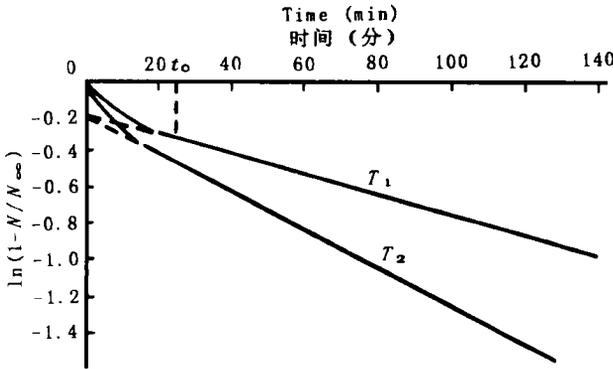


图 1 不同温度下 $\ln(1 - N/N_{\infty}) \sim t$ 的理论曲线
(温度, $T_2 > T_1$)

Fig. 1 The theoretical curves of $\ln(1 - N/N_{\infty})$ vs. time t at different temperatures
(temperature, $T_2 > T_1$)

由于(36)式右端级数的收敛速度很快,所以在 t 较大时(如图 1 中的 $t > t_0$ 时),仅需考虑 $n = 0$ 的项,此时(36)式近似成:

$$N = N_{\infty} \left(1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{4l^2} t} \right) \quad (37)$$

用 $\ln(1 - N/N_{\infty})$ 对 t 作图应为一一直线,且直线应与坐标轴 $\ln(1 - N/N_{\infty})$ 相截于 $\ln \frac{8}{\pi^2}$ (约为 -0.2) 这一点(如图 1)。同时温度越高, D 值越大,所以直线的斜率越大。

4.3 结果与讨论

由实验数据直接绘制的 $\ln(1 - N/N_{\infty})$ 对时间 t 的图形为图 2 所示。从图 2 可以看出,实验得到的土壤中 Mg^{2+} 扩散规律与求解基本方程所得到的该实验条件下的理论模型(图 1)是一致的。从图 2 还可看出两种温度下所得图形的直线均与纵坐标相截 $\ln \frac{8}{\pi^2}$ (约等于 -0.2) 这一点,并且 308K 时的直线的斜率明显大于 298K 时直线的斜率。这些都表

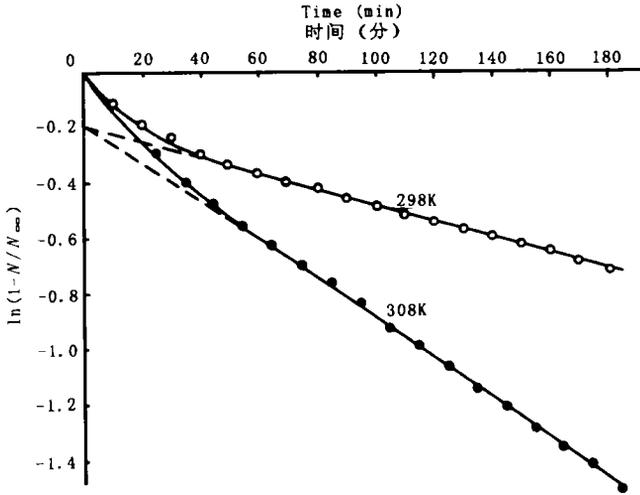


图 2 不同温度下 $\ln(1 - N / N_{\infty}) \sim t$ 的实测曲线

Fig.2 The experimental curves of $\ln(1 - N / N_{\infty})$ vs. time t at different temperatures

明实验结果与理论预言相符。所以基本方程在该实验中的应用是成功的。

参 考 文 献

1. P. C. 乔丹著,宋心琦译. 化学动力学与传递. 清华大学出版社,1985. 65—69
2. 傅献彩,陈瑞华. 物理化学. 人民教育出版社,1979. 225
3. 李如生. 非平衡态热力学与耗散结构. 清华大学出版社,1986. 51—55
4. P. F. 劳著,薛家骅等译. 土壤物理化学. 农业出版社,1985. 19—20,150—154
5. Skopp J, McCallister D. Chemical kinetics from a thin disc flow system: Theory. Soil Sic. Soc. Am. J., 1986, 50:617—623

FUNDAMENTAL EQUATIONS AND EXPERIMENTAL VERIFICATION OF ION DIFFUSION IN SOILS

Li Hang

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

Xue Jia-hua

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

Summary

The motive forces of ion diffusion in soils as a non-uniform electric-field system come from two aspects: concentration gradient and electric potential gradient. So the Fick's diffusion laws is unsuitable for describing ion diffusion in soils directly. It is necessary to advance new fundamental equations for describing ion diffusion in soils. Based on the fundamental theory of thermodynamics and dynamics of material diffusion, a set of fundamental equations describing ion diffusion in soils has been obtained under the given conditions of experiment and through solving the fundamental equations, successful prediction of ion diffusion in soils has been made.

Key words Soil, Ion diffusion, Fundamental equation