

土壤水分热力学函数研究

张一平 白锦鳞

张君常 刘思春

(土壤与生物热力学研究室)

摘 要 研究了几种土壤在不同含水量条件下土壤水分热力学函数(相对偏摩尔自由能 $\Delta \bar{G}$, 相对偏摩尔焓 $\Delta \bar{H}$, 相对偏摩尔熵 $\Delta \bar{S}$)的结果表明:在不同含水量和温度条件下,供试样品各土壤水分热力学函数均为负值,且随水分含量增加绝对值趋于减小。温度与土壤水 $\Delta \bar{G}$ 呈显著正相关。吉布斯-亥姆霍茨方程在实验温度范围内适用于土壤水分 $\Delta \bar{G}$ 的计算。在相同含水量条件下,供试样品土壤水分的 $\Delta \bar{G}$, $\Delta \bar{H}$ 和 $\Delta \bar{S}$ 值,均是黑垆土、垆土>红油土,并呈规律性变化。

关键词 土壤水分,热力学函数,偏摩尔自由能,偏摩尔焓,偏摩尔熵

近代对土壤水分的研究,逐渐进入以“能量概念”为基础的领域。土壤水分的热力学函数表达形式,自本世纪60年代以来已愈来愈引人注目。特别是用热力学函数表述水分能量水平和状况,可以统一应用于土壤、植物和大气(水气),使统一处理它们之间的水分运动关系具有共同的量度基础,对生态平衡等方面的研究工作提供了有力的研究手段,因而近年来更为学者所重视^[1,2]。

但是至今土壤水分热力学函数的研究,多采用研究吸附水及粘土矿物悬液的水分热力学函数特征^[3-5],对于含水量较高,接近田间状态的土壤水分热力学函数的研究资料报道很少。本文利用现已较普遍运用于田间和研究工作的土壤水分势能测试仪器——张力计,侧重进行几种土壤在不同含水量条件下土壤水分热力学函数(相对偏摩尔自由能 $\Delta \bar{G}$, 相对偏摩尔焓 $\Delta \bar{H}$ 和相对偏摩尔熵 $\Delta \bar{S}$)特点的研究。

1 供试土样和方法

选择陕西省红油土、垆土、黑垆土3种土壤作为供试土样,供试土样的基本性质如表1。

用直径100mm,高130mm的有机玻璃筒,装入通过1mm筛孔的土样做成人工土柱,土柱容重 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$,每土样重复3次。将每个土样的土柱配成一定的含水量(18%, 21%, 24%, 27%, 33%),插入张力计(上海青浦制造,其长25cm)和温度计后,筒上下加盖密封。将有机玻璃筒放入可控制温度的容器内,并使张力计和温度计的上部露于控温容器外,测定在不同温度条件下,一定土壤含水量在达到平衡时的张力计数值。

文稿收到日期:1989-07-03。

• 本文系张君常教授主持的国家自然科学基金资助项目(原中科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;李宏安参加部分工作。

控温容器由WMZK-01型温度指示控制仪控温,在测定温度范围内,控制温度精度 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 。

表1 供试土样的基本性质

土壤 地 点	深 度 (cm)	有机质 (%)	阳离子 交换量 (m.e./100g)	比表面 (m ² /g)	各级颗粒含量 (%) (粒径mm)		
					<0.01	<0.005	<0.001
红 陕 西 油 杨 陵 土 坡	0~20	1.12	17.92	272	45.56	36.63	22.30
土 陕 西 渭南市	0~20	1.12	13.07	210	36.75	27.24	18.10
黑 陕 西 土 洛川县	0~20	0.92	15.51	180	34.49	27.10	16.67

注:有机质:重铬酸钾容量法;阳离子代换量:盐酸-醋酸钙法;颗粒含量:六偏磷酸钠为分散剂的吸管法;比表面:乙二醇乙醚吸附法。

土壤水分热力学函数 $\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{S}$ 依据下列各关系式求得:

$$\begin{aligned}\bar{G}_{p, \tau} &= \bar{G}_{p, \tau}^0 + \int_{p, \tau}^p \left(\frac{\partial \bar{G}^0}{\partial p} \right)_{\tau} dp \quad [6] \\ \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p} \right)_{\tau} &= \bar{V} \\ (\bar{G} - \bar{G}^0)_{p, \tau} &= \bar{V}^0 (p - p_{\tau}) \\ \tau &\equiv p_{\tau} - p \quad [5] \\ \Delta\bar{G} &= (\bar{G} - \bar{G}^0)_{p, \tau} = -\bar{V}^0 \tau \quad (1)\end{aligned}$$

式中 $\bar{G}_{p, \tau}^0$ ——大气压下土壤水的偏摩尔自由能;

$\bar{G}_{p, \tau}$ ——大气压下纯水的偏摩尔自由能;

$\bar{V}^0$ ——纯水的偏摩尔体积(摩尔体积)。由于纯水几乎不可压缩,故一定温度下 $\bar{V}^0$ 可当作常数^[6]。各温度下的 $\bar{V}^0$ 值分别为:18.03 (20℃), 18.05 (25℃), 18.08 (30℃), 18.11 (35℃), 18.14 (40℃)。

τ ——土壤基质吸力(张力计读数mmHg)。

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial (\bar{G} - \bar{G}^0)}{\partial T} \right]_{\tau} &= -(\bar{S} - \bar{S}^0) \\ \Delta\bar{S} &= (\bar{S} - \bar{S}^0) = \bar{V}^0 \left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right) \quad [4, 7] \\ \Delta\bar{H} &= \Delta\bar{G} + T \Delta\bar{S}\end{aligned} \quad (2)$$

(2) 式中 $\left(\frac{\partial \tau}{\partial T} \right)$ 表示 τ -T图的直线斜率,由 τ 和T的直线回归方程求出。在试验

各含水量范围内,各直线回归方程相关系数均达极显著水平($r = -0.9903 \sim -0.9996$)。

2 结果与讨论

2.1 土壤水分热力学函数的表述

本文采用相对偏摩尔自由能、焓和熵3种热力学函数,从不同侧面反映土壤水分的特征。相对偏摩尔焓反映土壤水以热的形式表现出的总能量变化;相对偏摩尔自由能反映土壤水有效能量的高低;相对偏摩尔熵反映土壤水分子的有序程度。

表2是供试土壤在不同含水量及不同温度时的水吸力,根据表2的数值,按照 $\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{S}$ 的关系式计算求得不同含水量土壤水分热力学函数(表3)。

表2 几种土壤不同含水量及不同温度时土壤水吸力

土 壤	温 度 (°C)	土 壤 含 水 量				
		18%	21%	24%	27%	33%
		水吸力 (mmHg)	水吸力 (mmHg)	水吸力 (mmHg)	水吸力 (mmHg)	水吸力 (mmHg)
红 油 土	20	601	408	256	196	74
	25	566	364	224	163	57
	30	520	326	193	130	41
	35	480	280	167	103	30
	40	452	246	142	79	20
垆 土	20	348	243	175	124	
	25	310	216	155	110	
	30	282	196	132	92	—
	35	243	174	114	78	
	40	218	146	96	56	
黑 垆 土	20	316	217	158	114	
	25	283	183	136	98	
	30	256	167	114	86	—
	35	230	143	93	68	
	40	203	128	71	47	

表3 不同含水量土壤水分热力学函数

土 壤	温 度 °C	含水量18%			含水量21%			含水量24%			含水量27%			含水量33%		
		$\Delta\bar{G}$	$\Delta\bar{H}$	$\Delta\bar{S}$	$\Delta\bar{G}$	$\Delta\bar{H}$	$\Delta\bar{S}$	$\Delta\bar{G}$	$\Delta\bar{H}$	$\Delta\bar{S}$	$\Delta\bar{G}$	$\Delta\bar{H}$	$\Delta\bar{S}$	$\Delta\bar{G}$	$\Delta\bar{H}$	$\Delta\bar{S}$
红 油 土	20	-1.44	-6.71		-0.98	-6.84		-0.62	-4.72		-0.47	-4.57		-0.18	-1.94	
	25	-1.36	-6.72		-0.88	-6.84		-0.54	-4.71		-0.39	-4.56		-0.14	-1.93	
	30	-1.25	-6.70	-0.018	-0.79	-6.85	-0.020	-0.47	-4.71	-0.014	-0.31	-4.55	-0.014	-0.10	-1.92	-0.00
	35	-1.16	-6.70		-0.68	-6.84		-0.40	-4.71		-0.25	-4.56		-0.07	-1.92	
	40	-1.09	-6.72		-0.59	-6.85		-0.34	-4.72		-0.19	-4.57		-0.05	-1.93	
垆 土	20	-0.84	-5.53		-0.58	-3.80		-0.42	-3.35		-0.30	-2.64				
	25	-0.75	-5.52		-0.52	-3.80		-0.37	-3.35		-0.26	-2.64				
	30	-0.68	-5.53	-0.016	-0.47	-3.80	-0.011	-0.32	-3.35	-0.010	-0.22	-2.64	-0.008			
	35	-0.59	-5.52		-0.42	-3.81		-0.28	-3.36		-0.19	-2.65				
	40	-0.53	-5.54		-0.35	-3.79		-0.23	-3.36		-0.14	-2.64				
黑 垆 土	20	-0.76	-4.57		-0.52	-3.45		-0.38	-3.31		-0.27	-2.61				
	25	-0.68	-4.55		-0.44	-3.42		-0.33	-3.31		-0.24	-2.62				
	30	-0.62	-4.56	-0.013	-0.40	-3.43	-0.010	-0.27	-3.30	-0.010	-0.21	-2.63	-0.008			
	35	-0.56	-4.56		-0.35	-3.43		-0.22	-3.30		-0.16	-2.62				
	40	-0.49	-4.56		-0.31	-3.44		-0.17	-3.30		-0.11	-2.61				

注: $\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$ 单位: J/mol; $\Delta\bar{S}$ 单位: J/mol·K。

2.2 土壤水分含量与水分热力学函数关系

由表3可见,3种土壤不同含水量,不同温度下的土壤水分热力学函数值皆为负值。这表明土壤水的相对偏摩尔焓、自由能和熵均较纯水低,这与Low等人的结论是一致的^[4]。

3种土样水分热力学函数与土壤含水量的关系,总的趋势是随水分含量增加 $\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{S}$ 的绝对值减少。各热力学函数的绝对值与土壤含水量的相关分析结果如表4。由表4中相关系数可见,3种土样土壤水分的 $\Delta\bar{G}$ 、 $\Delta\bar{H}$ 与土壤水分含量(w%)均呈显著的负相关。土壤水分的 $\Delta\bar{S}$ 与w%除黑垆土r值略低外,红油土、垆土也均呈显著负相关。因此,在研究的含水量范围内,土壤水分的 $\Delta\bar{G}$ 、 $\Delta\bar{H}$ 、 $\Delta\bar{S}$ 热力学函数可较好地反映土壤水分状态。

表4 不同温度下土壤水分热力学函数与土壤含水量(W%)的相关系数(r)

土 壤	20~40℃		20℃		25℃		30℃		35℃		40℃	
	$\bar{S}$ -W%	$\bar{G}$ -W%	$\bar{H}$ -W%	$\Delta\bar{G}$ -W%	$\bar{H}$ -W%	$\bar{G}$ -W%	$\Delta\bar{H}$ -W%	$\bar{G}$ -W%	$\bar{H}$ -W%	$\Delta\bar{G}$ -W%	$\bar{H}$ -	
红油土	-0.930 0	-0.957 7	-0.965 7	-0.947 9	-0.966 0	-0.943 7	-0.965 2	-0.931 9	-0.965 3	0.916 0	0.965 7	
垆 土	-0.948 3	-0.984 3	-0.957 4	-0.986 3	-0.957 8	-0.987 3	-0.957 4	-0.990 1	-0.958 2	0.987 8	0.955 8	
黑垆土	-0.939 3	-0.983 2	-0.957 9	-0.970 9	-0.952 9	-0.967 0	-0.954 4	-0.969 6	-0.955 0	0.978 3	0.957 4	

注:红油土:n=5;垆土、黑垆土:n=4

2.3 温度对土壤水分热力学函数的影响

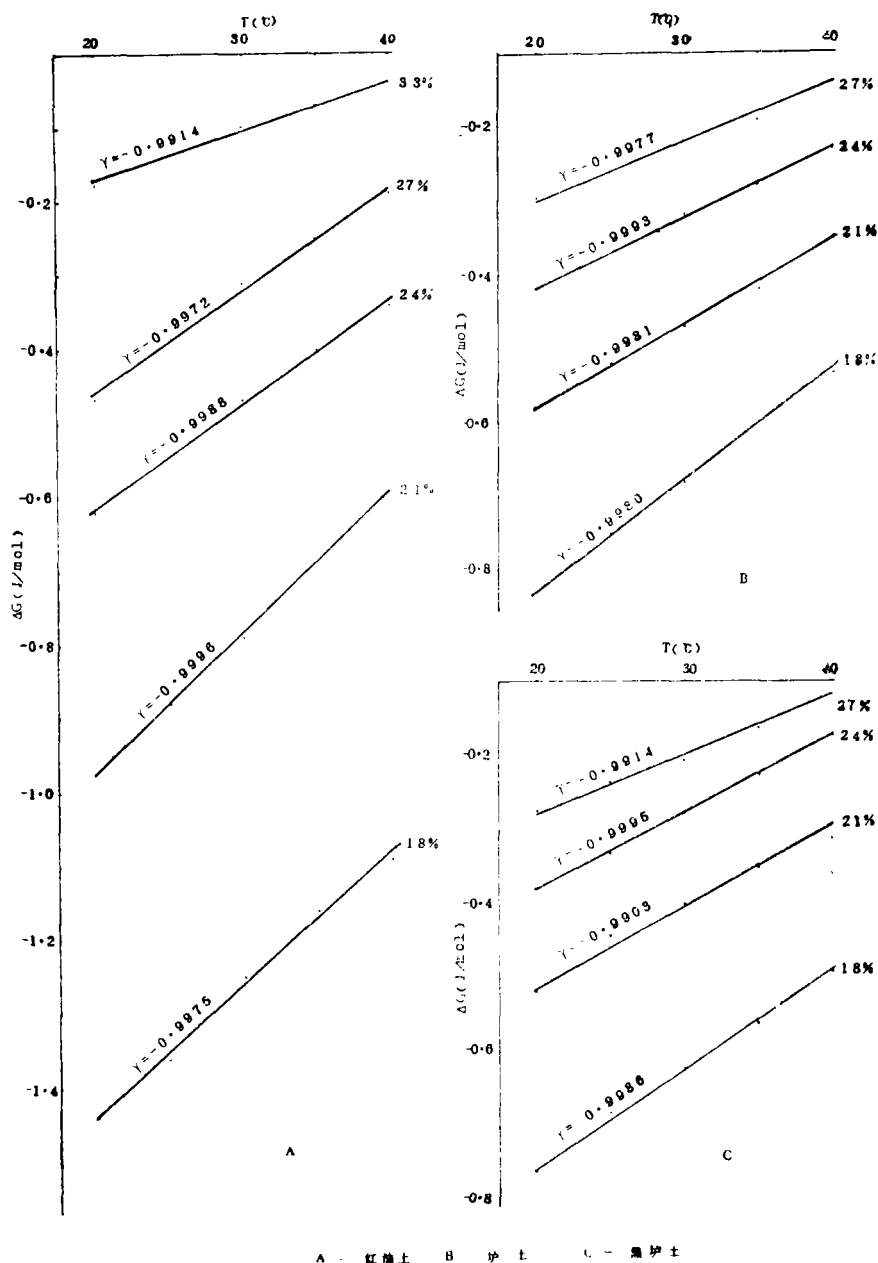
在土壤水分热力学函数与温度的关系上,由图1可见,温度对 $\Delta\bar{G}$ 具有明显影响,在不同含水量时,3种土壤皆呈现随温度升高土壤水分 $\Delta\bar{G}$ 的绝对值减小,即土壤水分偏摩尔自由能增大的特点,这是由于温度升高时,水的粘滞度和表面张力降低所致^[8]。在测定的含水量范围内,温度与 $\Delta\bar{G}$ 之间呈极显著负相关,相关系数在-0.990 3~-0.999 6之间(n=5)。在测试的温度范围内,温度对偏摩尔焓没有显示影响,各含水量下,不同温度时的 $\Delta\bar{H}$ 值基本相同。这与焓变与温度关系的一般结论相符。

2.4 吉布斯-亥姆霍茨方程的适应性

土壤水分的热力学函数表述,其优点不仅在于各热力学函数($\Delta\bar{G}$, $\Delta\bar{H}$, $\Delta\bar{S}$)可分别从不同角度更好地反映水分能量状态和存在特点,而且还有利于作温度的换算。因为如果所研究体系是在定温的均温体时,则不论用势值的能量表述形式或用热力学函数的能量表述形式都能同样说明土壤水分的状态和运动规律。但土壤不是均温体,更非定温不变,用势值概念难以反映因温度变化而引起的水分状态变化。而热力学函数,如 $\Delta\bar{G}$ 可通过吉布斯-亥姆霍茨方程将一个温度下的 $\Delta\bar{G}$ 换算为另一温度的度下 $\Delta\bar{G}$,这显然有利于在变温条件下的体系研究。因而在非定温条件下,常需借助于水分的热力学函数来进行水分状态及运动特点的判断,这是水分热力学函数表达形式胜过势值概念的又一优点^[11]。

为检验 $\Delta\bar{G}$ 随温度变化的吉布斯-亥姆霍茨方程(4)(简作吉-亥氏方程)的适应性,对在各相应温度下3种土壤水分 $\Delta\bar{G}$ 的理论值进行了计算,表5列举了含水量为18%时的数值。

$$\left(\frac{\Delta\bar{G}}{T}\right)_{T_2} - \left(\frac{\Delta\bar{G}}{T}\right)_{T_1} = \Delta\bar{H} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (4)$$

图1 温度对土壤水 ΔG 的影响

其中 5°C 间隔计算值是指利用已知温度下的 ΔG 值,按方程求相距 5°C 的另一温度下 ΔG 值。例如利用 20°C 的 ΔG 值计算 25°C 的 ΔG 值,利用 25°C 的 ΔG 值计算 30°C 的 ΔG 值等。 10°C 间隔计算值则是利用 20°C 的 ΔG 值求 30°C 的 ΔG 值,利用 30°C 的 ΔG 值求 40°C 的 ΔG 值; 15°C 和 20°C 间隔的计算类同。方程中的 ΔH 利用各土壤不同温度下 ΔH 的平均值。

由表5可见不同温度间隔内的理论计算值与测定计算值差异很小,3种土壤 5°C ,

表5 土壤水分 $\Delta\bar{G}$ 与温度关系的测定值和理论值比较

土壤 类型	温度 °C	$\Delta\bar{G}$ 测定值 (J/mol)	$\Delta\bar{G}$ 的理论值及其与测定值之差(J/mol)				$\Delta\bar{G}$ 测定值的温度变化率(J/mol.K)			
			5°C间隔	10°C间隔	15°C间隔	20°C间隔	5°C间隔	10°C间隔	15°C间隔	20°C间隔
红 油 土	20	-1.44								
	25	-1.36	-1.35 -0.01				0.016			
	30	-1.25	-1.27 +0.02	-1.26 +0.01			0.022	0.019		
	35	-1.16	-1.16 0.00	-1.18 +0.02	-1.17 +0.01		0.020	0.020	0.019	
	40	-1.09	-1.06 -0.03	-1.07 -0.02	-1.09 0.00	-1.08 -0.01	0.012	0.016	0.018	0.018
垆 土	20	-0.84								
	25	-0.75	-0.76 +0.01				0.020			
	30	-0.68	-0.66 -0.02	-0.68 0.00			0.012	0.016		
	35	-0.59	-0.60 +0.01	-0.58 -0.01	-0.60 +0.01		0.020	0.016	0.017	
	40	-0.53	-0.50 -0.03	-0.52 -0.01	-0.50 -0.03	-0.52 -0.01	0.012	0.016	0.015	0.016
黑 垆 土	20	-0.76								
	25	-0.68	-0.70 +0.02				0.016			
	30	-0.62	-0.61 -0.01	-0.63 +0.01			0.014	0.014		
	35	-0.56	-0.55 -0.01	-0.55 -0.01	-0.57 +0.01		0.012	0.012	0.013	
	40	-0.49	-0.49 0.00	-0.48 -0.01	-0.48 -0.01	-0.05 +0.01	0.012	0.013	0.013	0.014

注:土壤含水量18%, $\bar{G}$ 的温度变化率=相邻温度 $\bar{G}$ 的差值(J/mol)/相邻温度差值(K)。

10°C, 15°C和20°C间隔差异绝对值平均仅为0.014, 0.011, 0.0011和0.01, 变化范围为0.01~0.014。其他含水量计算结果类同, 21%到33%土壤含水量在5°C到20°C间隔, 其差异绝对值平均范围分别为0.01~0.003 (21%), 0.01~0.003 (24%), 0.01~0.007 (27%), 0.010~0.008 (33%), 差异也很小。这说明在试验温度范围, 不同温度间隔内, 吉-亥氏方程均可应用。这显然对计算不同温度下的土壤水分 $\Delta \bar{G}$ 提供了极其有利的条件。

吉-亥氏方程是基于推求 $\Delta \bar{G}$ 随温度的变化率 $\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} \right)_p$ 而推导出来的, 显然只有在不同温度间隔区间, $\left(\frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial T} \right)_p$ 相同或近似, $\Delta \bar{G}$ 的理论计算值才会与测定计算值较好吻合, 否则会产生较大差异。表5可见, 从 $\Delta \bar{G}$ 测定计算值推求的不同温度间隔下 $\Delta \bar{G}$ 的温度变化率值变化很小在0.012~0.022范围内。因而可近似的看作一个定值。这就是吉-亥氏方程在试验温度区间各温度间隔内良好适应性的原因。

2.5 土样间水分热力学函数的差异

比较供试3种土样, 在同一含水量条件下, $\Delta \bar{G}$, $\Delta \bar{H}$, $\Delta \bar{S}$ 值呈规律性的顺序变化, 皆是黑垆土、垆土>红油土。这表明, 在同一含水量条件下, 黑垆土水分自由能最高, 土壤水分的总能量也最高, 相应的土壤水分子混乱程度较大, 有序性较小。相反红油土水分自由能最低, 总能量也最低, 水分子混乱程度较小, 有序性较好, 这显然与红油土粘粒含量较高, 比表面较大是密切相关的。

参 考 文 献

- 1 朱祖祥. 土壤水分的能量概念及其意义. 土壤学进展, 1979 (1): 1~21
- 2 张君常. 土壤-植物-大气连续系统中水分能量运转平衡热力学函数的初探. 西北农学院学报, 1983, (3): 1~18
- 3 白锦麟, 张一平等. 几种土壤吸附气态水的特性及其热力学函数的研究. 土壤学报, 1988, 25 (2): 132~138
- 4 Kolaian J H, Low P F. Thermodynamic properties of water in suspensions of montmorillonite. *clays and clay minerals*, 1962, 9: 71~84
- 5 Sposito G The thermodynamics of soil solutions N Y, oxford clarendon press, 1981. 187~208
- 6 劳 P F 著, (薛家骅等译), 土壤物理化学. 北京: 农业出版社, 1985, 41~45
- 7 Low P F, Anderson D M. Osmotic pressure equations for determining thermodynamic properties of soil water. *Soil Sci*, 1985, 86: 251~253
- 8 袁剑舫. 土壤水分特征曲线和土壤水分的滞后现象. 土壤通讯, 1986, 17 (1): 43~47
- 9 Глозуса А М. Термодинамика Почвенной Влагы Ленинград: Гидрометеониздат 1966, 420~433

A Study on the Thermodynamic Functions of Soil Water

Zhang Yiping Bai Jingling

Zhang junchang Liu Sichun

(*Research Lab of Soil and Biology Thermodynamics*)

Abstract The thermodynamic functions of soil water (relative partial molar free energy $\Delta\bar{C}$, enthalpy $\Delta\bar{H}$ and entropy $\Delta\bar{S}$) were studied under different water contents in several soils. The results showed that all of the thermodynamic functions ($\Delta\bar{C}$, $\Delta\bar{H}$, and $\Delta\bar{S}$) of soil water in soil samples used were negative values under different water contents and temperatures, and the absolute values tended to reduce with water content increase. Temperature was in extremely positive correlation with $\Delta\bar{C}$ of soil water. Gibbs Helmboltz equation is also applicable to the calculation of $\Delta\bar{C}$ of soil water within the limits of the experimental temperature. Under the same water content, all of the $\Delta\bar{C}$, $\Delta\bar{H}$ and $\Delta\bar{S}$ values in soil samples used were as follows: Heilu soil, Lutu soil Hongyou soil and also appeared to have a regular change.

Key words soil water, thermodynamic function, partial molar free energy, partial molar enthalpy, partial molar entropy