

УДК 631.416

Д. ФИЛЭП, И. ХАРГИТАИ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ КАТИОННОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ ПОЧВА — РАСТВОР

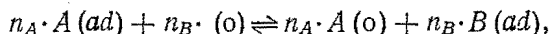
Рассмотрен термодинамический подход к изучению критериев равновесия обмена ионов Na—Ca, K—Ca и Mg—Ca на разных почвах. Показаны особенности реакций обмена в зависимости от свойств почвы, концентрации почвенного раствора и температуры.

Для описания обменного равновесия между катионами, адсорбированными почвенными коллоидами и катионами жидкой фазы (почвенного раствора), существует много уравнений, выведенных на основе различных принципов [3—5, 10, 12, 21, 22, 25, 26]. В уравнениях коэффициент равновесия для одной пары катионов принимают за постоянную величину (для данного катионита). Более подробные исследования показали, что коэффициенты можно принимать за постоянные только в определенных пределах, поэтому многие исследователи старались более подробно анализировать равновесное состояние.

Венслоу [Vanselow, 26], основываясь на законе действующих масс, предполагает, что при обмене почва ведет себя как идеальный твердый раствор и таким образом активность обменных катионов можно выразить мольными долями. Аргезингер с соавт. [Argesinger et al., 1], а также Екдаль, Хофельд и Силен [Ekedahl, Hogfeldt, Sillen, 9, 16] уже принимают ионообменную среду за неидеальный твердый раствор и равновесие этого процесса описывают в термодинамическом приближении. Гейне и Томас [Gaines, Thomas, 11], развивая дальше термодинамическую точку зрения, вывели уравнения, с помощью которых из результатов опыта можно рассчитать индивидуальные коэффициенты активности и постоянную термодинамического равновесия процесса обмена.

Этот принцип использовали многие исследователи для изучения процесса ионного обмена на ионообменных смолах, глинистых минералах и почвах [2, 6—8, 14, 15, 17, 23]. О применении вышеназванного принципа в системе почва — раствор имеется относительно мало данных, поэтому мы считали целесообразным совместно изучить возможности такого термодинамического подхода для важнейших катионных пар (Na—Ca, K—Ca и Mg—Ca) и для получения новых результатов, характеризующих обменные реакции.

Принцип подхода. Известно, что



изменение свободной энергии в ионно-обменной реакции (ΔG) выражается уравнением

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{X_B^{n_B}(ad) \cdot f_B^{n_B} \cdot X_A^{n_A}(o) \cdot \gamma_A^{n_A}}{X_A^{n_A}(ad) \cdot f_A^{n_A} \cdot X_B^{n_B}(o) \cdot \gamma_B^{n_B}}, \quad (1)$$

где ΔG_0 — изменение стандартной свободной энергии, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура в градусах Кель-

вина, A и B — обменивающиеся катионы, n_A и n_B — их стехиометрические числовые отношения, X_A и X_B — мольные доли катионов, участвующих в реакции, f — коэффициент активности адсорбированных катионов, γ — коэффициент активности катионов, находящихся в растворе, (ad) и (o) — обозначения адсорбированных или находящихся в растворе ионов.

При равновесии $\Delta G = 0$ и величина входящей в уравнение дроби является постоянной (K). Таким образом уравнение (1) примет вид

$$\Delta G^0 + RT \ln K = 0, \quad (2)$$

т. е.

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln K, \quad (3)$$

где K — постоянная термодинамического равновесия.

Если из уравнения, выражающего K (1) (из дробного выражения), обособить величины, определяемые опытным путем, то получим коэффициент селективности (K'), тождественный постоянной, входящей в уравнение Венслоу

$$K' = \frac{X_B^{n_B}(ad) \cdot X_A^{n_A}(o) \cdot \gamma_A^{n_A}}{X_A^{n_A}(ad) \cdot X_B^{n_B}(o) \cdot \gamma_B^{n_B}}. \quad (4)$$

Иными словами, постоянную термодинамического обмена можно выразить и таким образом:

$$K_{B-A} = K'_{B-A} \frac{f_B^{n_B}}{f_A^{n_A}}. \quad (5)$$

Значит, для расчета K_{B-A} необходимо знать коэффициенты индивидуальной активности связанных адсорбентом катионов. Для их определения можно исходить из заключения Гейнса и Томаса [Gaines, Thomas, 11], согласно которому, если проследить зависимость K' от количества (молярных долей) изученных адсорбированных катионов, можно вычислить коэффициенты активности катионов, связанных адсорбентом. С помощью диаграммы $\ln K' - X_B(ad)$ (так называемая селективная зависимость) можно определить и термодинамические константы.

Если применить уравнение Гиббса — Дюма для обменной фазы, а затем скомбинировать уравнение (5) с дифференциальным уравнением, полученным из логарифмической формы, после упрощения получим такие выражения, которые позволяют рассчитать коэффициенты активности (f) и константы K [6, 7, 11, 15].

Прежде всего при расчетах необходимо выбрать стандартное состояние для катионов обеих фаз. В стандартном состоянии активность ионов совпадает с мольными долями (концентрациями), таким образом, коэффициенты активности равнозначны. Для ионов жидкой фазы за стандартное состояние примем бесконечно разбавленный ионный раствор, для адсорбированных катионов — то состояние, когда адсорбент, насыщенный данными катионами, находится в равновесии с бесконечно разбавленным ионным раствором. Далее необходимо предположить, что в ходе реакции емкость поглощения адсорбента не изменяется и адсорбцией ионов можно пренебречь.

Зная постоянные термодинамического равновесия, в случае одной и той же пары катионов можно охарактеризовать катионно-обменные свойства различных почв или для одной данной почвы сравнить реакции обмена между различными катионными парами.

Далее, используя постоянные равновесия, можно дать такие термодинамические зависимости, с помощью которых получим более подробную картину об особенностях реакции.

Изменение стандартной свободной энергии (ΔG^0) можно вычислить по уравнению (3), изменение стандартной энтальпии (ΔH^0) вычисляется на основе уравнения Ван Гоффа:

$$\frac{\ln K'_T}{\ln K''_T} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T''} - \frac{1}{T'} \right), \quad (6)$$

где T'' — более высокая температура реакции, T' — более низкая температура реакции.

Материалы и методы, применяемые в опыте. Исследования проводили на образцах, взятых из верхних (0—20 см) горизонтов связанной аллювиально-луговой почвы, выщелоченного чернозема и среднегумусной песчаной почвы. Некоторые показатели этих почв приведены в табл. 1.

Таблица 1
Некоторые показатели изученных почв

Почва	Физическая глина, %	Гумус, %	Емкость поглощения, мг. экв./100 г
Аллювиально-луговая	80,5	3,44	41,0
Чернозем выщелоченный	47,5	2,01	24,4
Песчаная почва	10,0	0,96	10,1

Как видно из данных табл. 2, в аллювиально-луговой почве содержится большое количество иллита, значительное количество монтмориллонита и кварца. В черноземе господствующим минералом является иллит (>30%), затем следует монтмориллонит (10—20%). В илистой фракции песчаных почв доминируют иллит и кварц, но также заслуживает внимания содержание иллита — хлорита. Для определения общих свойств почв применяли обычные методы, а для анализа илестых фракций — рентгенодифракционный метод.

Таблица 2
Минералогический состав (%) илестой фракции почв

Почва	Иллит	Монтмориллонит	Хлорит	Кварц	Полевые шпаты	Иллит — хлорит	Иллит — монтмориллонит	Вермикулит
Аллювиально-луговая	20—30	10—20	5—10	10—20	5—10	Нет	5—10	Нет
Чернозем выщелоченный	30—40	10—20	5—10	10—20	5—10	»	Нет	»
Песчаная почва	20—30	5—10	5—10	10—20	Нет	10—20	»	5—10

Метод проведения опыта. Образцы воздушно-сухой почвы, подготовленной обычными методами, приводя в равновесие с 1 М раствором хлорида кальция, преобразовали в Са-почвы. Затем Са-почву промывали этиловым спиртом до потери реакции на хлор, высушивали на воздухе, снова растирали и просеивали через сито с отверстиями 2 мм. К 4 г почвы, подготовленной таким способом, прибавляли 40 мл раствора солей одинаковой ионной силы (ионная сила — $I = 0,05$ моль/л), но различного катионного состава: $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$, $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ или $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ (табл. 3), затем суспензию, выдержанную в термостате при температуре 25°, встряхивали в продолжение 4 часов. Другую серию образцов при тех же соотношениях почвы и

растворителя выдерживали при температуре 50°. В опытах, проводимых при температуре 25° (с черноземом), использовали серии растворов с ионной силой в 0,025.

Таблица 3

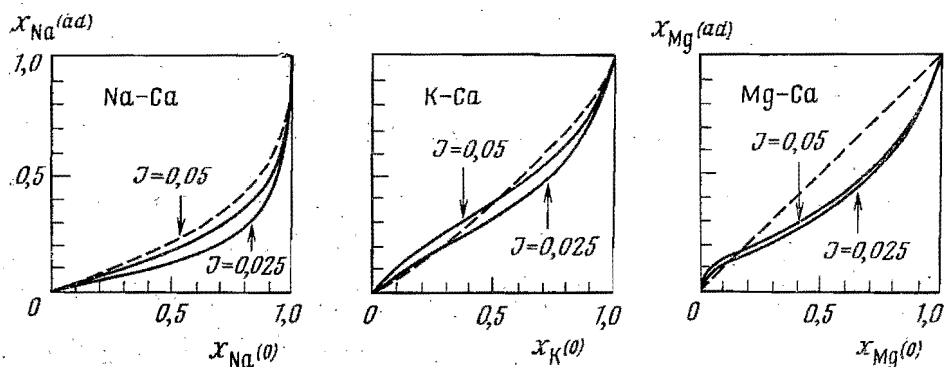
Состав растворов для обмена 0,05 моль/л ионной силы, использованных в опыте

Поряд- ковый номер	NaCl	CaCl ₂	Na/Ca	KCl	CaCl ₂	K/Ca	MgCl ₂	CaCl ₂	Mg/Ca
	моль/л			моль/л			моль/л		
1	0,005	0,015	0,33	0,005	0,015	0,33	0,001	0,016	0,06
2	0,017	0,011	1,5	0,017	0,011	1,5	0,003	0,014	0,2
3	0,029	0,007	4,1	0,029	0,007	4,1	0,007	0,010	0,7
4	0,035	0,005	7,0	0,035	0,005	7,0	0,010	0,007	1,4
5	0,041	0,003	13,7	0,041	0,003	13,7	0,012	0,005	2,4
6	0,047	0,001	47,0	0,047	0,001	47,0	0,015	0,002	7,5
7	0,0485	0,0005	97,0	0,0485	0,0005	97,0	0,016	0,001	16,0

Равновесные почвенные суспензии, полученные после встряхивания, центрифугировали в течение 10 мин при 4000 оборотах, затем декантировали жидкую фазу. Порции растворов, оставшиеся в почве после декантации, удаляли 3-разовой промывкой этиловым спиртом и последующим центрифугированием. При центрифугировании в каркасе центрифуги циркулировала вода определенной температуры.

После разделения твердой и жидкой фазы определяли состав катионов в почве и растворе. Обменные катионы в почве определили в ацетатно-аммонийной вытяжке [24]. Содержание ионов натрия и калия определили на пламенном фотометре, ионы кальция и магния — на атомно-адсорбционном спектрофотометре. На основании результатов измерений построили адсорбционные (обменные) изотермы и, исходя из них, провели необходимые расчеты.

1. Адсорбционные изотермы. Изотермы обмена выщелоченного чернозема, обработанного растворами различной ионной силы, приведены на рис. 1. Начальные и конечные отрезки линий изотерм экстраполировали таким образом, что изменения при малых и больших мольных долях принимали за линейные.



Изотермы обмена черноземной почвы при обработке ее раствором разной ионной силы при $t = 25^\circ$. Пунктиром показаны теоретические изотермы при $I = 0,05$

На рис. 1 хорошо видно, что при обмене ионов одинаковой валентности (система Mg—Ca) мольная доля катионов, адсорбированных твердой фазой, в основном не зависит от ионной силы раствора. В системах, содержащих ионы различной валентности (Na—Ca и K—Ca), адсорбция одновалентных ионов увеличивается при возрастании ионной силы раствора.

Для того чтобы решить, какими ионами в первую очередь будут вытесняться ионы кальция из поглощающего комплекса почвы, надо выбрать величины, пригодные для оценки изотерм. Поскольку валентность или ионная сила ионообменного раствора в пределах используемых концентраций не оказывают значительного влияния на обмен между катионами одинаковой валентности, линейную изотерму магния (диагональная пунктирная линия) можно принять за предельную изотерму отрицательной адсорбции. (Линейная изотерма, как известно, характерна для таких процессов, при которых вероятность адсорбции обоих изученных ионов одинакова). Если измеренная изотерма адсорбции ионов магния располагается ниже теоретической предельной изотермы, означающей отрицательную адсорбцию, значит почва будет активнее адсорбировать ионы кальция, чем ионы магния. Наши исследования показали, что незначительная насыщенность ионами магния соответственно нижнему отрезку линии изотермы благоприятствует адсорбции ионов магния, но этого уже не наблюдается при соотношении $Mg:Ca$, превышающем определенную величину. Подобную «обратную селективность» для отдельных почв наблюдали и другие исследователи [8]. При обмене катионов различной валентности линейную изотерму нельзя принимать за основу для определения положительной и отрицательной адсорбции изученных ионов, поскольку ионная сила оказывает на адсорбцию большое влияние.

Енсен [Jensen, 18], предполагая селективность однозначной, показал, что для гетеровалентного обмена, принимая во внимание ионную силу и соотношение активности катионов, можно дать такие теоретические изотермы, которые в значительной мере отличаются от линейных. Выведенное им уравнение (основанное на эквивалентных долях) нельзя использовать в случае мольных долей, поэтому мы модифицировали вывод уравнения, исходя из мольных долей катионов твердой и жидкой фазы. Вычисленные теоретические изотермы также приведены на рис. 1.

Видно, что при обмене $Na-Ca$ изотерма, определенная опытным путем, приходится ниже теоретической кривой, рассчитанной на ионную силу в 0,05 моль/л, и, таким образом, показывает адсорбцию, неблагоприятную для ионов натрия. При обмене $K-Ca$ видно, что чернозем лучше адсорбирует калий, чем кальций. Это объясняется минералогическим составом изученного чернозема, в первую очередь высоким содержанием иллиты и монтмориллонита. В этом случае необходимо отметить, что селективная адсорбция ионов калия выражена не в такой мере, как это получили другие авторы [19, 20] на чистых глинистых минералах.

На основании полученных данных можно сравнить ионообменные свойства различных почв. В системах, не содержащих K (обмен $Na-Ca$, $Mg-Ca$), самую незначительную обменную адсорбцию наблюдали в аллювиально-луговой почве, самые большие величины получили для песчаных почв. Это явление можно объяснить различной емкостью поглощения этих почв.

В равновесных системах, содержащих ионы K ($K-Ca$), изотермы обмена по отдельным почвам отличаются не только по их форме, но и по порядку расположения. Самая высокая обменная адсорбция наблюдалась в черноземах, самая низкая — в песчаных почвах.

Характер обмена, проходящего при температуре 50° , был подобен обмену, проходящему при температуре 25° , хотя в последнем случае изгиб изотермических линий был выражен сильнее; значит, обменная адсорбция ионов натрия, калия и магния была меньше.

2. Коэффициенты селективности. Коэффициенты селективности обмена между изученными парами катионов вычисляли по следующему уравнению:

$$K'_{\text{Na}-\text{Ca}} = \frac{X_{\text{Na}}^2(\text{ad}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{Ca}}}{X_{\text{Na}}^2(\text{o}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{ad}) \cdot \gamma_{\text{Na}}} \quad (7)$$

Величину $K'_{\text{Na}-\text{Ca}}$ можно определить по формуле, подобной уравнению (7):

$$K'_{\text{Mg}-\text{Ca}} = \frac{X_{\text{Mg}}(\text{ad}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{o}) \cdot \gamma_{\text{Ca}}}{X_{\text{Mg}}(\text{o}) \cdot X_{\text{Ca}}(\text{ad}) \cdot \gamma_{\text{Mg}}} \quad (8)$$

Коэффициенты активности ионов, находящихся в растворе (γ_{Ca} , γ_{Na} , γ_{K} , γ_{Mg}), получили на основании модифицированной теории Дебая — Хюкеля [13].

Для каждой пары катионов и для почвы рассчитали величину K' при различном составе катионов. Для этого величины 6 пар мольных долей подставляли в соответствующие уравнения. Так, для каждой почвы и ионной пары получили шестизначный ряд селективности, затем, изобразив его натуральные логарифмы в зависимости от мольных долей, получили функции селективности.

Было установлено, что коэффициент селективности (или относительной аффинности) изменяется в меньшей или большей мере в зависимости от мольной доли адсорбируемых ионов. Исследования показали, что на ход кривых функций селективности оказывает влияние состав катионных пар; свойства почвы в меньшей мере влияли на селективность. Кривые селективности для отдельных типов почвы располагаются в таком же порядке, как и отнесенные друг к другу изотермы обмена.

Коэффициент селективности, определенный при температуре 25°, в случае обмена Mg—Ca в пределах 0,35—1,0 мольных долей адсорбируемого магния остается приблизительно постоянным. Это указывает на то, что в данных условиях в адсорбции магния доминируют электростатические силы большого радиуса действия. Таким образом, в случае этой пары катионов, в довольно широком интервале мольных долей, изученные почвы ведут себя почти как идеальные иониты.

При обмене Na—Ca в песчаной почве величина K' изменяется в полном пределе мольных долей. Для чернозема и аллювиально-луговой почвы величину K' можно принимать за постоянную только в пределах $X_{\text{Na}}(\text{ad}) = 0,4—0,8$. Таким образом, можно предполагать, что в этом процессе играют значительную роль и электростатические силы с малым радиусом действия (взаимовлияние между ионами и молекулами растворителя, дипольное влияние и т.д.). В случае пары катионов K—Ca, K' не являлась константой даже в более узких интервалах $X_{\text{K}}(\text{ad})$, в этих случаях почву нельзя принимать за идеальный ионно-обменный субстрат.

С увеличением температуры величина коэффициента селективности уменьшается, а с увеличением концентрации раствора для обмена (при обмене между катионами различной валентности) величина коэффициента селективности возрастает. В системе Mg—Ca величина K' практически не зависела от ионной силы.

3. Коэффициенты активности адсорбируемых ионов. Для расчета коэффициентов активности адсорбируемых ионов мы применяли следующие уравнения

Обмен Na—Ca

$$\ln f_{\text{Na}}^2 = X_{\text{Ca}}(\text{ad}) \cdot (1 - \ln K'_{\text{Na}-\text{Ca}}) + \int_{X_{\text{Na}}(\text{ad})}^1 \ln K'_{\text{Na}-\text{Ca}} \cdot dX_{\text{Na}}(\text{ad}), \quad (9)$$

$$\ln f_{\text{Ca}} = -X_{\text{Na}}(\text{ad}) \cdot (1 - \ln K'_{\text{Na}-\text{Ca}}) - \int_0^{X_{\text{Na}}(\text{ad})} \ln K'_{\text{Na}-\text{Ca}} \cdot dX_{\text{Na}}(\text{ad}). \quad (10)$$

В случае обмена К—Са можно использовать уравнения подобного вида.

Обмен Mg—Ca

$$\ln f_{Mg} = -X_{Ca}(ad) \cdot \ln K'_{Mg-Ca} + \int_{X_{Mg}(ad)}^1 \ln K'_{Mg-Ca} \cdot dX_{Mg}(ad), \quad (11)$$

$$\ln f_{Ca} = X_{Mg}(ad) \cdot \ln K'_{Mg-Ca} - \int_0^{X_{Mg}(ad)} \ln K'_{Mg-Ca} \cdot dX_{Mg}(ad). \quad (12)$$

Интегралы решали графическим интегрированием кривых селективности, приведенных на рис. 3. Молярные доли, служащие пределами интегрирования, и в этом случае определяли с помощью изотерм.

Хотя величины коэффициентов активности адсорбируемых катионов зависят от выбора стандартного состояния, изменения, наступающие в величинах f в то время, как Са-почва превращается в натриевую, калиевую или магниевую почвы, все же дают основу для сравнения процессов, поскольку отражают относительную свободу подвижности ионов.

Из полученных данных видно, что коэффициенты активности адсорбируемых ионов Са во всех случаях были выше в чистой (моноионной) Са-почве, т.е., исходя из дефиниции стандартного состояния, были равны единице. В ходе замены ионов кальция эта величина обычно уменьшается на 0,2—0,4, и в отдельных случаях кривая имеет незначительный минимум. По всей вероятности, это явление указывает на то, что в начале обмен ионов Са, адсорбированных на коллоидах, проходит в специфических для вытесняющих ионов (К, Na, Mg) местах (где ионы Са связаны относительно слабо) или в слое Goqu. В этих местах подвижность ионов Са, а значит, и коэффициенты активности выше по сравнению со слоем Stern, близко расположенным к поверхности. По мере прохождения реакции обмена возрастает роль ионов с более низким коэффициентом активности (связанные в слое Stern).

Повышение температуры неодинаково влияло на коэффициенты активности. В случае обмена К—Са и Mg—Са при более высоких температурах коэффициент активности увеличивался, в случае обмена Na—Са самые низкие коэффициенты активности получены при температуре 50°. И в литературе нет единых взглядов на это влияние. Хутген [Hutchison, 17] увеличение коэффициента активности при увеличении температуры связал с влиянием термической энергии. Дайс и Талибин [Diest и Talibudeen, 6, 7] видят причину уменьшения коэффициентов активности в снижении высокой температуры в межслоевых пространствах глинистых минералов.

4. Постоянные термодинамического равновесия. Постоянные равновесия рассчитали по следующим уравнениям:

Для обмена Na—Са и К—Са

$$\ln K_{Na-Ca} = 1 + \int_0^1 \ln K'_{Na-Ca} \cdot dX_{Na}(ad). \quad (13)$$

Для обмена Mg—Са

$$\ln K_{Mg-Ca} = \int_0^1 \ln K'_{Mg-Ca} \cdot dX_{Mg}(ad). \quad (14)$$

Интегральные выражения и в этом случае означают интегралы кривых селективности, и они решались, как и в предыдущем случае, графически.

Получив из предыдущих расчетов коэффициенты индивидуальной активности адсорбируемых ионов и коэффициенты селективности и используя уравнение (5), мы рассчитали постоянные термодинамического равновесия.

В табл. 4 в столбцах, обозначенных a , приведены средние данные, рассчитанные по формулам (13) и (14), а обозначенных b по уравнению (5). Видно, что величины K , полученные двумя способами, хорошо совпадают, что подтверждает логичность математической теории.

Таблица 4

Постоянные термодинамического равновесия (концентрация раствора 0,05 моль/л)

Катионные пары	Температура, °С	K					
		аллювиально-луговая почва		чернозем		песчаная почва	
		a	b	a	b	a	b
Na—Ca	25	0,181	0,180	0,251	0,258	0,478	0,472
	50	0,115	0,116	0,153	0,153	0,298	0,282
K—Ca	25	1,540	1,52	1,770	1,75	1,240	1,24
	50	0,828	0,847	1,036	1,035	0,677	0,684
Mg—Ca	25	0,574	0,574	0,704	0,691	0,828	0,819
	50	0,327	0,320	0,396	0,397	0,481	0,483

Опыты, проведенные на черноземе с растворами различной ионной силы, дали возможность рассчитать термодинамическую постоянную при использовании растворов с ионной силой в 0,025 моль/л. Результаты показали, что величины K в незначительной степени зависят от ионной силы раствора (при обмене Na—Ca с использованием раствора ионной силы в 0,025 моль/л при температуре 25° $K=0,184$, а при обмене K—Ca $K=1,74$).

Зная константы, полученные для трех катионных пар, можно рассчитать постоянные обмена, проходящего между катионными парами, не изученными в опыте, или оценить постоянные обменных процессов, проходящих в обратном направлении. С одной стороны, известно, что

$$K_{1-2} = \frac{1}{K_{2-1}}, \quad (15)$$

с другой стороны, по правилу треугольника,

$$K_{1-2} = \frac{K_{1-3}}{K_{2-3}}. \quad (16)$$

Часть полученных таким образом данных, естественно, является ориентировочными величинами, поскольку в результате гистерезиса зависимость (15) действительна только в некотором приближении. Константы обменных процессов, важных с почвенной точки зрения, получили из измеренных и рассчитанных величин следующим образом:

$$K_{Ca-Na} = \frac{1}{K_{Na-Ca}} \quad \text{или} \quad K_{Na-Mg} = \frac{K_{Na-Ca}}{K_{Mg-Ca}} \quad \text{и т. д.}$$

Рассчитанная постоянная равновесия обмена Ca в натриевых почвах (K_{Ca-Na}) при температуре 25° для аллювиально-луговой почвы равна 5,524, для чернозема — 3,984, для песчаной почвы — 2,092, а при обмене K_{Na-Mg} для аллювиально-луговой почвы — 0,315, для чернозема — 0,356, для песчаной почвы — 0,577. Таким образом, в одинаковых условиях самый значительный обмен на ионы кальция надо ожидать в связан-

ных аллювиально-луговых почвах, насыщенных ионами натрия. В свою очередь, ионы натрия в большей мере засоляют магниевую песчаную почву с относительно малой емкостью поглощения.

5. Изменение стандартной свободной энергии. Изменение стандартной свободной энергии, рассчитанное по уравнению (3), дает представление о направлении обменных реакций.

Из данных табл. 5 видно, что изменение стандартной свободной энергии при обмене Na—Ca и Mg—Ca при обоих значениях темпера-

направлен

Таблица 5
Изменение стандартной свободной энергии обменных реакций (ΔG^0)

Катионные пары	Температура, °C	ΔG^0 , кал/моль		
		аллювиально-луговая	чернозем	песчаная почва
Na—Ca	25	1231	819	437
	50	1386	1206	815
K—Ca	25	-245	-331	-121
	50	121	-22	250
Mg—Ca	25	328	208	112
	50	715	594	469

туры было положительным. Иначе говоря, переход в Na- или Mg-почву сопровождается увеличением свободной энергии (ΔG^0). Поэтому реакция в обоих случаях идет в направлении образования Ca-почвы. Поскольку при обмене Mg—Ca величина ΔG^0 меньше, чем для ионной пары Na—Ca, ясно, что изученные почвы лучше связывают магний по сравнению с натрием. Величины изменения стандартной свободной энергии соответствуют порядку адсорбции, показанному изотермами, т. е. легче всего Ca-песчаная почва переходит в Na-песчаную ($\Delta G^0 = -437$ кал/моль) и в Mg-песчаную почву ($\Delta G^0 = -112$ кал/моль), трудно переходит аллювиально-луговая Ca-почва в Na- или Mg-почву.

В процессе обмена K—Ca при температуре 25° для всех почв получили отрицательные величины ΔG^0 . Это в соответствии с вышеприведенным показывает, что реакция в данных условиях самопроизвольно идет в направлении образования K-почвы. При высоких температурах величина ΔG^0 была отрицательной только для черноземов, селективность K двух других почв в это время уже не проявляется, т. е. повышенная температура создает более благоприятные условия для образования Ca-почвы.

ВЗ

Поскольку изменение стандартной энергии должно подчиняться аддитивности, следует

$$\Delta G_{Na-Ca}^0 = \Delta G_{Mg-Ca}^0 + \Delta G_{Na-Mg}^0,$$

а из этого

$$\Delta G_{Na-Mg}^0 = \Delta G_{Na-Ca}^0 - \Delta G_{Mg-Ca}^0. \quad (17)$$

Исходя из тех же соображений

$$\Delta G_{K-Mg}^0 = \Delta G_{K-Ca}^0 - \Delta G_{Mg-Ca}^0. \quad (18)$$

Таким образом, из ΔG^0 , полученных опытным путем, можно рассчитать изменения свободной стандартной энергии обмена Na—Mg и K—Mg. На основе этого ΔG_{Na-Mg}^0 для аллювиально-луговой почвы равно 903, для чернозема —611, для песчаной почвы —325 кал/моль. В слу-

чае ΔG^0_{K-Mg} для аллювиально-луговой почвы равно 573, для чернозема — 539, для песчаной почвы — 233 кал/моль. Часть приведенных данных подтверждает, что почва, насыщенная ионами магния, легко преобразовывается в Na-почву по сравнению с похожей Ca-почвой (в этом случае характерны меньшие величины $+\Delta G^0$). Самые большие возможности образования Na-почвы были у Mg-песчаной почвы. С другой стороны, наблюдали известную закономерность, по которой адсорбция K проходит более энергично в Mg-почвах по сравнению с Ca-почвами. Между величинами ΔG^0_{K-Mg} в аллювиально-луговой почве и черноземе в отличие от Ca-почвы больших различий не наблюдали. Величина ΔG^0 для данной пары катионов и для данной почвы практически не зависела от ионной силы.

6. Изменение стандартной энтальпии (ΔH^0)

По изменению стандартной энтальпии можно судить о прочности связей.

Из данных табл. 6 видно, что для всех трех пар катионов изменение энтальпии было отрицательным, таким образом, реакция экзотермическая. Поскольку более полное прохождение реакции сопровождалось снижением энтальпии, следовательно, низкие величины ΔH^0 могли бы обозначать адсорбцию, благоприятную для ионов Na, K и Mg, а для Ca — более прочную связь. Но это не подтверждается (за исключением обмена K—Ca) ни литературными данными, ни полученными нами результатами.

Таблица 6

Изменение общей энтальпии обменных реакций

Катионная пара	ΔH^0 , кал/моль		
	аллювиально-луговая	чернозем	песчаная почва
Na—Ca	—3445	—3806	—3776
K—Ca	—4603	—4015	—4585
Mg—Ca	—4283	—4398	—4152

По нашему предположению, кажущееся противоречие объясняется тем, что ΔH^0 полученная из уравнения (6), дает изменение общей энтальпии реакции. Но она при катионном обмене складывается из энтальпии гидратации ионов, из энтальпии смешения, из энтальпии разбавления, сопровождающей переход ионов между двумя фазами, и, наконец, из энтальпии обмена. Показателем прочности связи при обмене может быть изменение частной энтальпии, сопровождающее переход катионов из одной фазы в другую, но ее расчет можно провести только на основе изменения энтальпии других стадий процесса (изменение энтальпии этих стадий процесса в настоящее время неизвестно). Исходя из этого кажется обоснованным тот вывод, что изменение свободной общей энтальпии обмена не пригодно для оценки силы связи адсорбируемых катионов.

Литература

1. Argensinger W. J., Davidson A. W., Bonner D. D. Thermodynamics and ion exchange phenomena. Trans. Kansas Acad. Sci. v. 53, 1950.
2. Babcock K. L. Theory of the chemical properties of soil colloidal systems at equilibrium. Hilgardia, v. 34, № 11, 1963.
3. Bolt G. H. Cation exchange equations used in soil science. Rev. Neth. J. Agric. Sci., v. 15, 1967.
4. Davis L. E. Ionic exchange and statistical thermodynamics. I. Equilibria in simple exchange systems. J. Colloid Sci., v. 5, 1950.

5. *Davis L. E.* Ionic exchange and statistical thermodynamics. II. Equilibria in irregular systems. *J. Colloid Sci.*, v. 5, 1950.
- ✓ 6. *Diest J., Talibudeen O.* Ion exchange in soils from the ion pairs K—Ca, K—Rb and K—Na. *J. Soil Sci.*, v. 18, 1967.
- ✓ 7. *Diest J., Talibudeen O.* Thermodynamics of Ka—Ca ion exchange in soils. *J. Soil Sci.*, v. 18, 1967.
- ✓ 8. *El-Sayed M. H., Burau R. G., Babcock K. L.* Thermodynamics of copper. II. Calcium exchange on bentonite clay. *Soil Sci. Amer. Proc.*, v. 34, 1970.
9. *Ekedahl E., Hogfeldt E., Sillen L.* Ion exchange equilibria. *Acta Chem. Scand.*, v. 4, 1950.
10. *Eriksson E.* Cation exchange equilibria on clay minerals. *Soil Sci.*, v. 74, 1952.
11. *Gaines G. L., Thomas H. G.* Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of thermodynamics of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.*, v. 21, 1953.
12. *Gapon E. N.* К теорим обменног адсорпции в поcsvah. *Zs. Obs. Him.*, 1933.
13. *Garrels R. M., Ghrist C. L.* Solutions, minerals and equilibrium. Harper and Brothers Publ. New York, 1965.
14. *Gilbert M. van Bladel R.* Thermodynamics and thermochemistry of the exchange reaction between NH_4^+ and Mn^{2+} in montmorillonite clay. *J. Soil Sci.*, v. 21, 1970.
15. *Helferich F.* Ion exchange. Ser. in Adv. Chem. McGraw Hill. New York, 1962.
16. *Hogfeldt E., Ekedahl E., Sillen L.* On ion exchange equilibria. *Acta Chem. Scand.*, v. 4, 1950.
- ✓ 17. *Hutcheon A. T.* Thermodynamics of cation exchange on clay Ca—K montmorillonite. *Soil Sci.*, v. 17, 1966.
18. *Jensen H. E.* Cation absorption isotherm derived from mass action theory. *Roy. Vet. Agr. Univ., Copenhagen*, 1972.
- ✓ 19. *Jensen H. E.* Potassium-calcium exchange equilibria on a montmorillonite and a kaolinite clay. I. *Agrochimica*, Pisa, 1973.
20. *Jensen H. E., Rabcock K. L.* Cation exchange equilibria on a Yolo Loam. *Hilgardia*, v. 41, 1973.
21. *Kerr H. W.* Nature of base exchange and soil acidity. *J. Amer. Soc. Agron.*, v. 20, 1928.
22. *Krisnamoorthy C., Davis L. E., Overstreet R.* Ion exchange equations derived from statistical thermodynamics. *Soil Sci.*, v. 108, 1949.
23. *Levy R., Hillel D.* Thermodynamics equilibrium constants of sodium-calcium exchange in some Israel soils. *Soil Sci.*, v. 106, 1968.
24. *Richards L. A.* Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. US Dept. Agr. Handbook 60, 1954.
25. *Rothmund A., Kornfeld G.* Basenaustausch im Permutit. *Ztschr. Anorg. Chem.*, v. 103, 1918.
26. *Vanselow A. P.* Equilibria of base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. *Soil Sci.*, v. 33, 1932.

Аграрный университет
г. Дзбрзцн, БНР

Дата поступления
27.V.1976 г.

D. FILEP, I. KHARGITAU

ТHERMODYNAMIC ANALYSIS OF CATION EXCHANGE PROCESSES IN SOIL-SOLUTION SYSTEMS

A thermodynamic approach to studying equilibrium criteria of the Na—Ca, K—Ca, and Mg—Ca ions exchange in different soils is discussed.