

## 带电胶体离子扩散与交换动力学的比较

李 航

陈明树

(西南农业大学资源环境学院, 重庆 400716) (西南师范大学生物系, 重庆 400716)

关键词: 胶体, 粗分散体, 离子扩散, 离子交换, 动力学

离子扩散和离子交换是自然界普遍存在的一种物理化学过程, 因此成为很多学科(如土壤、环境、生物等)的极其重要的研究内容而一直受到人们的重视. 有关离子(或配位子)交换的动力学规律, 在很多学科领域已作了大量的研究. 结果表明, 离子(或配位子)交换过程本身是很快的, 扩散往往成为控制速度的步骤<sup>[1,2]</sup>. 但离子在带电胶体或带电粗分散体系中的“纯”扩散(即不含任何交换)过程的动力学规律如何? 由扩散控制的既含扩散又含交换的动力学规律又如何? 它与“纯”扩散动力学规律有何差异等? 这方面则少见报导. 因此本文以土壤胶体和水合二氧化硅(石英砂)为材料, 进行了带电胶体或带电粗分散体系中的离子扩散与离子交换动力学的比较研究.

## 1 有关理论

在满足有关假定的条件下, 笔者曾提出了带电胶体或带电粗分散体系的离子扩散运动的基本方程, 考虑适当的物理模型, 得到了带电胶体或带电粗分散体系中离子扩散动力学方程具有三种基本形式<sup>[3]</sup>, 其积分表达式分别为:

$$(1) \text{ 负一级动力学方程: } N = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{l^2}} \cdot N_{\infty} \cdot t^{1/2} \quad (1)$$

$$(2) \text{ 零级动力学方程: } N = \frac{D}{l^2} N_{\infty} \cdot t \quad (2)$$

$$(3) \text{ 一级动力学方程: } N = N_{\infty} \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{\pi^2 (2n+1)^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{4l^2} (2n+1)^2 t} \right] \quad (3)$$

$$\text{当 } t \text{ 较大时, (3) 式可近似成: } N = N_{\infty} \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{4l^2} t} \right) \quad (4)$$

式中,  $N$ ——时间  $t$  时扩散进入颗粒固定液膜中的离子数量,  $D$ ——离子在水溶液中的扩散系数,  $l$ ——固定液膜的平均厚度, 其中:

$$N_{\infty} = S c_0 \int_0^l e^{-\frac{\theta(x)}{RT}} dx \quad (5)$$

$N_{\infty}$ ——平衡时扩散进入固定液膜中的离子总量,  $\theta(x)$ —— $x$  处的离子摩尔电势能,  $R$ ——气体常数,  $T$ ——绝对温度,  $c_0$ ——本体溶液中的离子浓度,  $S$ ——固定液膜总表面积.

上述理论方程成立的条件是: 表面电荷密度不太大或本体溶液中离子浓度很低, 从而使离子在电场中的分布满足 Boltzmann 方程; 离子扩散的表现通量与离子活度梯度满足线性关系.

## 2 实验材料和方法

1997-05-19 收到初稿, 1997-10-24 收到修改稿. 联系人: 李 航.

(1) **石英样品的处理** 首先将石英磨细过 100 目筛, 取一部分用稀硝酸处理, 使  $\text{SiO}_2$  的水合氧化物表面被  $\text{H}^+$  饱和, 然后用去离子水反复淋洗. 该样品用于  $\text{Mg-H}$  之间的离子或配位子交换的动力学测定. 另一部分用  $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  溶液处理, 制成  $\text{Mg}^{2+}$  饱和样, 然后反复淋洗掉多余的  $\text{Mg}^{2+}$ , 风干. 该样品用于研究  $\text{Mg}^{2+}$  的扩散动力学.

(2) **土壤胶粒的处理** 首先将土壤胶粒团聚体磨细过 100 目筛, 采用上述同样方法分别制成  $\text{Ca}^{2+}$  饱和样和  $\text{Mg}^{2+}$  饱和样.  $\text{Ca}^{2+}$  饱和样用于研究  $\text{Mg-Ca}$  的交换动力学,  $\text{Mg}^{2+}$  饱和样用于研究  $\text{Mg}^{2+}$  扩散动力学.

(3) **实验方法** 实验采用流动法<sup>[3]</sup>, 实验温度为  $T=298\text{K}$ . 为使实验条件与理论假定相符, 实验中本体溶液的  $\text{Mg}^{2+}$  浓度恒定为  $2\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

### 3 结果与讨论

由于整个实验不可能出现零级动力学过程, 同时对于  $\text{Mg}^{2+}$  饱和样也难以出现负一级动力学过程, 所以对各样品的实验数据均采用一级动力学方程进行处理, 同时对于  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{H}^+$  饱和的样品还采用负一级动力学方程进行处理.

图 1 和图 2 是由  $\text{Mg-Ca}$  交换的动力学实验数据采用负一级动力学方程由  $N$  对  $t^{1/2}$  的图. 从图可看出, 由于石英样品颗粒无内部孔隙, 所以离子扩散距离很小, 离子流的前沿很快到达了颗粒表面, 而不出现“无界”空间中扩散的负一级动力学. 但对于土壤颗粒, 由于其内部由很多的胶粒所组成, 因而离子扩散的路程漫长而曲折, 所以初期阶段 (从图看出, 大约在 80 分钟以内) 出现了离子扩散的负一级动力学过程.

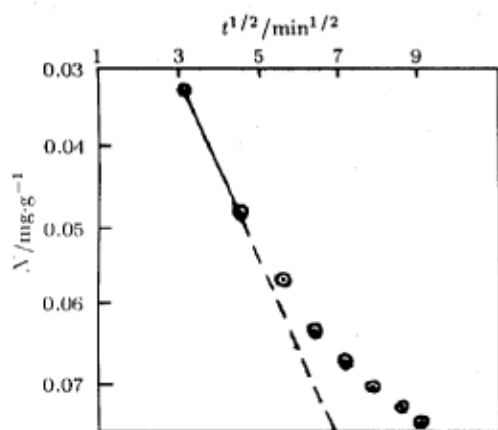


图 1 石英砂样  $\text{Mg-H}$  交换的负一级动力学处理

Fig.1 The negative first order kinetics of  $\text{Mg-H}$  exchange in quartz sand systems

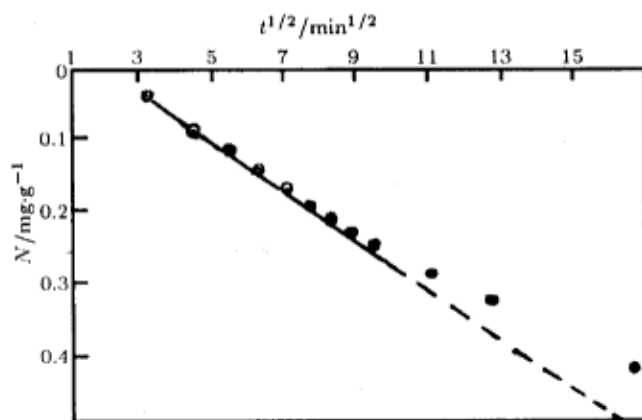


图 2 土壤胶体中  $\text{Mg-Ca}$  交换的负一级动力学处理

Fig.2 The negative first order kinetics of  $\text{Mg-Ca}$  exchange in soil colloid

图 3 是石英样品经  $\text{Mg}^{2+}$  饱和和处理后所得到的由实验数据直接绘制的  $\ln(1 - N/N_\infty)$  对时间  $t$  的图. 结合文献<sup>[3]</sup>的研究可看出, 不论是土壤胶体体系还是石英砂体系,  $\text{Mg}^{2+}$  在  $\text{Mg}^{2+}$  饱和样中的“纯”扩散过程的动力学, 其实验结果与方程 (3)、(4) 式的理论预言完全吻合. 并且在时间 ( $t$ ) 较大时, 用  $\ln(1 - N/N_\infty)$  对时间  $t$  的图形的直线段与纵轴  $\ln(1 - N/N_\infty)$  准确地相截于  $\ln(\frac{8}{27})$  (约 -0.2) 这一点.

图 4 和图 5 分别是由 Mg-H 和 Mg-Ca 交换的动力学实验数据应用一级动力学方程进行处理所得到的  $\ln(1 - N/N_\infty)$  对  $t$  的图。将这个图与  $Mg^{2+}$  的扩散动力学图比较可发现, 整个曲线所反映的动力学规律明显地属于扩散的一级动力学过程。但与扩散的动力学曲线不同的是, 这两个图形的直线段与纵轴  $\ln(1 - N/N_\infty)$  并不相交在  $-0.2$  这一点上, 且截点均低于这个值。那么出现这种情况的原因是什么呢? 直线段与纵轴的交点低于  $-0.2$ , 表明各观测点的  $N/N_\infty$  值过高, 即由实验得到的  $N/N_\infty$  值与理论上所要求的  $N/N_\infty$  值比较, 其值过高, 所以将  $N$  与  $N_\infty$  都同时减去一个常数后, 使各观测点的  $N/N_\infty$  值降低, 就可使截距变为  $-0.2$ 。图 6 和图 7 分别是石英  $H^+$  饱和样所得到的  $N$  和  $N_\infty$  同时减去  $0.040\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  和土壤胶体  $\text{Ca}^{2+}$  饱和样所得的  $N$  和  $N_\infty$  之值同时减去  $0.064\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  所得的图 (由于这个减数主要代表了前 10 分钟内进入样品中的  $Mg^{2+}$  量, 所以时间也相应减去 10)。从图 6 和图 7 可看出, 此时曲线的直线段与纵轴相截于  $-0.2$  这一点。那么这个差值代表了什么呢? 我们可作以下几点推论。

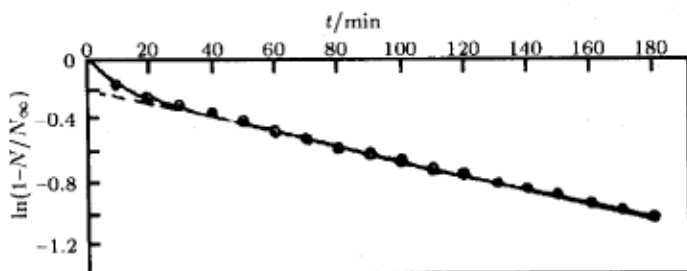


图 3 石英  $Mg^{2+}$  饱和样的  $Mg^{2+}$  扩散的一级动力学处理

Fig.3 The first order kinetics of  $Mg^{2+}$  diffusion in quartz sand systems

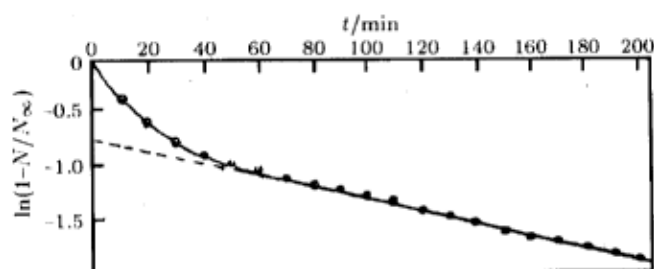


图 4 石英样品 Mg-H 交换的一级动力学处理

Fig.4 The first order kinetics of Mg-H exchange in quartz sand systems

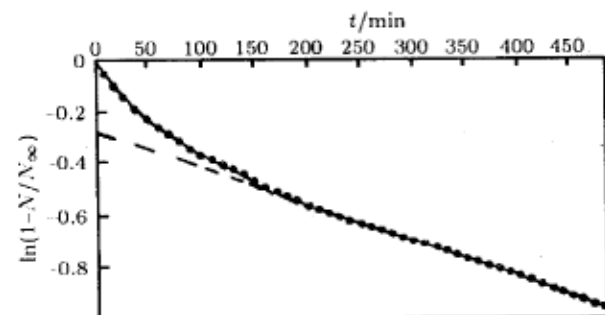


图 5 土壤胶体 Mg-Ca 交换的一级动力学处理

Fig.5 The first order kinetics of Mg-Ca exchange in soil colloid

(1) 这个差值可能正好代表了那一部分进入 Helmholtz 内层的  $Mg^{2+}$ 。原因是: 根据方程 (3) 和方程 (5) 不难得出, 方程中的  $N$  和  $N_\infty$  只能是满足 Boltzmann 分布的离子 ( $c = c_0 \exp[-\theta(x)/RT]$ ), 而只有在 Helmholtz 外层的离子才严格满足这个关系, 所以减去的那部分离子是进入了 Helmholtz 内层的离子。

(2) 实验研究发现, 对于石英砂样品, 当温度为  $298\text{K}$  时, 这个差值是  $0.040\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 这个值占总吸附量 ( $N_\infty = 0.11\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 36%。但当温度为  $308\text{K}$  时, 这个差值就变为  $0.047\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 这个值占总吸附量 ( $N_\infty = 0.092\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 51%<sup>[3]</sup>。从  $N_\infty$  的变化可看出, 温度升高,  $N_\infty$  变小, 由方程 (5)

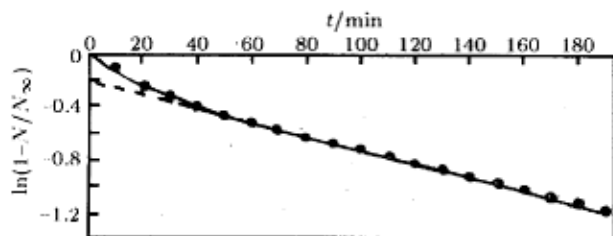


图 6 石英样品 Mg-H 交换的一级动力学处理  
Fig.6 The first order kinetics of Mg-H exchange in quartz sand systems

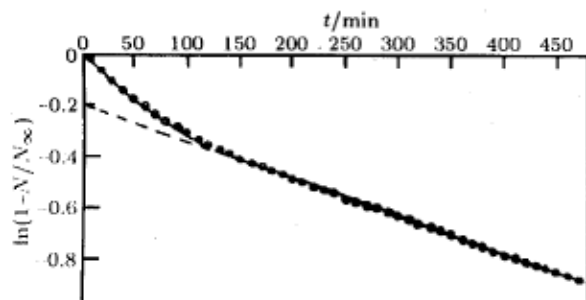


图 7 土壤胶体 Mg-Ca 交换的负一级动力学处理  
Fig.7 The first order kinetics of Mg-Ca exchange in soil colloid

当然这些推论还有待于实验的进一步证实。

从前面的讨论可看出,带电胶体或带电粗分散体系中离子交换动力学符合离子在有界空间中扩散的一级动力学规律,对此可有以下两种解释:(1)扩散是控制速度步骤。(2)静电力作用的离子交换过程的本质就是一个物理的混合过程,只不过其推动力是活度梯度而不是浓度梯度。

致谢: 该项研究曾得到薛家骅教授的指导,在此表示衷心感谢。

#### 参 考 文 献

- 1 Sparks D L. Kinetics of Soil Chemical Processes, Academic Press, 1990. p30-150
- 2 Li Manni (李曼尼), Yang Wenbin (杨文斌), Xin Min (新民). *Wuli Huaxue Xuebao* (物理化学学报), 1997, 13:224
- 3 Li Hang (李 航), Xue Jiahua (薛家骅). *Turang Xuebao* (土壤学报), 1996, 33:327

### Study on the Comparison of the Kinetics of Ion Diffusion and Ion Exchange in Charged Colloid

Received 1997-05-19, revised 1997-10-24. Correspondent: Li Hang.

可知,这是与 Boltzmann 分布原理或静电吸附原理相符的;但温度升高,这个差值却增加,即温度升高,进入 Helmholtz 内层的离子数增加。表明,这部分离子所受到的作用力是静电力所不能解释的。

(3) 前人的大量研究表明,水合氧化物表面比土壤胶体更易发生非静电吸附。从这里的实验也可看出,在温度为 298K 时,土壤胶体中进入 Helmholtz 内层的  $Mg^{2+}$  量仅占总吸附量 ( $N_{\infty}=0.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 的 7.5%,远低于石英样品的值。同时由于在这个实验条件下,土壤胶体(红壤)的表面电位约为  $-140\text{mV}$ ,所以表面处的  $Mg^{2+}$  浓度为  $0.1088\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,而石英砂的表面电位约为  $-45\text{mV}$ ,其表面处的  $Mg^{2+}$  浓度为  $6.6\times 10^{-5}\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。在这种浓度条件下,Boltzmann 方程的应用是合理的,所以这里所得到的进入 Helmholtz 内层的  $Mg^{2+}$  将以非静电力的方式被吸持。

Li Hang

(College of Resources and Environment, Southwest Agricultural University, Chongqing 400716)

Chen Mingshu

(Biology Department, Southwest Teachers University, Chongqing 400716)

**Abstract** Taking soil colloid and hydrated silica (quartz sand) as the experimental material, the comparative study has been made on the kinetics of ion diffusion and ion exchange in charged colloid and charged coarse disperse systems. The results showed that ion exchange kinetics in the two systems conform to the kinetic law of ion diffusion. Besides, through this comparative study on the kinetics of ion exchange and ion diffusion, a method has been advanced theoretically to estimate the quantity of adsorbed ion that is located in the inner of the Helmholtz layer. As far as hydrated silica is concerned, there were about 33 per cent of the total adsorbed quantity of  $Mg^{2+}$  that were located in the inner of the Helmholtz layer under the given experimental conditions, but for soil colloid the percentage was only 7.5.

**Keywords:** Colloid, Coarse dispersion, Ion diffusion, Ion exchange, Kinetics

#### 第九届全国电化学会议暨全国锂离子蓄电池研讨会在山东泰安隆重举行

1997年10月19日至24日,第九届全国电化学会议暨全国锂离子蓄电池研讨会在山东省泰安市隆重举行,并取得了圆满成功。

出席这次大会的代表247人,录用论文346篇。大会就生物电化学与传感器、波谱电化学、纳米及有序组装体系的电化学、锂离子蓄电池、镍氢电池、铅酸及其它电池、电合成与电催化、电沉积、腐蚀电化学、其它电极与电化学过程等进行了交流。

本届会议论文涉及面广,内容新颖,逐步接近国际电化学发展的前沿领域。另外对于解决生产和应用研究方面的论文数量明显增加,一大批中青年学者脱颖而出。

会议期间,美国CH公司,英国Solartron公司,美中互利工业公司以及国内的一些生产厂家等参加了仪器展览并进行了技术交流会。

中国化学会电化学委员会、《电化学》编委会等在大会期间还分别召开了会议,研究讨论了电化学委员会换届工作、电化学学科发展、任务和刊物出版等重大问题。与此同时,中国电工学会和中国电子学会先后召开了“中国电工学会氢能发电装置专业委员会”成立大会和“中国电子学会第五届化学与物理电源专业委员会”换届工作会议,会议就1998年将在河南新乡召开的第23届全国化学与物理电源学术年会和如何搞好未来学会学术活动等问题进行了讨论。受国家自然科学基金委员会的委托,会议还在基金委资助的项目中评选出了14篇优秀论文。

经电化学委员会讨论决定,将于1999年在杭州由武汉大学、浙江工业大学和南都电源有限公司承办第十届全国电化学会议。

(第九届全国电化学会议组委会秘书处供稿)