

# 土壤化学中的广义氧化还原反应\*

龚兆胜, 赵正平, 黄红苹  
(云南农业大学基础与信息工程学院, 云南 昆明 650201)

**摘要:** 土壤化学中的酸碱反应、沉淀溶解反应、配位反应和氧化还原反应都属于广义氧化还原反应。土壤化学反应中的某些性质可用广义氧化还原理论给出新的解释。

**关键词:** 土壤化学; 广义氧化还原; 反应

**中图分类号:** S 153.2    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1004-390X(2004)03-0349-04

## The Generalized Oxidation and Reduction Reactions in Soil Chemistry

GONG Zhao-sheng, ZHAO Zheng-ping, HUANG Hong-ping  
(College of Basic Science and Information Engineering, Y A U, Kunming 650201, China)

**Abstract:** The generalized oxidation and reduction reaction includes acid-base reaction, precipitation reaction, coordination reaction and ordinary oxidation reduction reaction. Some properties of those reactions are explained by new theory of generalized oxidation and reduction.

**Key words:** soil chemistry; generalized oxidation and reduction; reaction

土壤溶液中的化学反应基本上可以分为酸碱反应、沉淀溶解反应、配位反应(以前称为络合反应)和氧化还原反应<sup>[1~3]</sup>。根据广义氧化还原理论<sup>[4]</sup>上述 4 种反应都属于同一种反应,即广义氧化还原反应。从广义氧化还原反应的角度出发,这些反应都具有相应的电极电势。利用电极电势对这些反应可以给出新的更好的说明。

### 1 广义氧化还原理论简介

原子、分子中的电子具有波动性、微粒性<sup>[6~9]</sup>。在过去关于氧化还原反应的概念中,“得失电子”的观念只注意到电子的粒子性一面,而完全忽略了波动性。原子中电子的运动状态是用波函数  $\Psi_{a_0}$  来描述的,分子中电子的运动状态也是用波函数  $\Psi_{M_0}$  来描述的,而波函数都是用波函数的平方 ( $\Psi^2$ ) 表示电子在空间某微体积里出现的几率来解释的<sup>[10,11]</sup>。发生反应时,原子中的电子波函数

$\Psi_{a_0}$  变为分子中的电子波函数  $\Psi_{M_0}$  (或反之)。因此作者认为:凡原子或离子核外邻近区域里电子出现的几率发生改变的反应都叫氧化还原反应。“几率增大”的变化叫还原反应,“几率减小”的变化叫氧化反应。

该定义下的反应几乎包含所有的化学反应,故又称为广义氧化还原反应<sup>[4]</sup>。

土壤溶液中的酸碱反应、沉淀反应、配位反应、氧化还原反应都属于广义氧化还原反应。这些反应都可用来设计原电池。通过原电池可以得到相应的电极电势等信息,通过电极电势可以加强对土壤溶液性质的更深入一步的了解。

### 2 土壤溶液中难溶电解质(即沉淀)的广义氧化还原反应

土壤中的养分元素由于化学沉淀而降低其有效浓度,因此沉淀的溶解是影响养分利用率的一个

\* 收稿日期: 2004-03-04

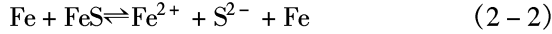
作者简介: 龚兆胜(1946-),男,湖南石门县人,副教授,主要从事理论无机化学和农业化学的研究和教学。

重要反应。这类反应就属于广义氧化还原反应。

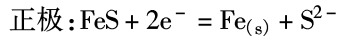
例如在土壤溶液中,在还原条件下可以生成 FeS 沉淀,FeS 的溶解度极低,但仍可以存在如下平衡:



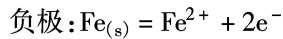
在上反应式的两边同时加上 Fe,即:



(2-1)和(2-2)的热力学性质是完全相同的,但这时(2-2)式可以看作是一个原电池的电池反应,因为可以把它拆分为两个半反应:



$$\phi_{\ominus} = -0.916 \text{ V}$$



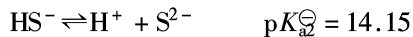
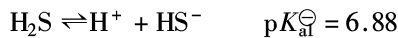
$$\phi_{\ominus} = -0.409 \text{ V}^{[5]}$$

$\phi_{\ominus}$ 由下式计算出<sup>[1]</sup>:

$$\lg K_{\text{sp}} = \frac{n(\phi_{\oplus} - \phi_{\ominus})}{0.0592 \text{ V}} \quad (2-3)$$

其中  $n = 2$ ,  $K_{\text{sp}} = 6.3 \times 10^{-18}$ ,  $\phi_{\ominus} = -0.409 \text{ V}$

由于  $\text{S}^{2-}$  的浓度受酸度的影响,在土壤溶液中常存在下列平衡:



那么  $\text{S}^{2-}$  的浓度可表示为:

$$C(\text{S}^{2-}) = K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \frac{C(\text{H}_2\text{S})}{C^2(\text{H}^+)} \quad (2-4)$$

根据能斯特公式,正极的电极电势可表示为:

$$\phi_{+} = \phi_{\oplus} - \frac{RT}{nF} \ln C(\text{S}^{2-})/C^{\ominus}$$

$$= -0.916 \text{ V} - 0.0296 \text{ V} \lg K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \cdot \frac{C(\text{H}_2\text{S})/C^{\ominus}}{C^2(\text{H}^+)/C^{\ominus}}$$

$$= -0.294 - 0.0296 \text{ V} \lg \frac{C(\text{H}_2\text{S})/C^{\ominus}}{(\text{H}^+)^2/C^{\ominus}} \quad (2-5)$$

负极的电极电势为:

$$\phi_{-} = -0.409 \text{ V} + 0.0296 \text{ V} \lg C(\text{Fe}^{2+})/C^{\ominus} \quad (2-6)$$

电池电动势  $E$  为:

$$E = \phi_{+} - \phi_{-} \\ = 0.115 \text{ V} - 0.0296 \text{ V} \lg \frac{C(\text{H}_2\text{S})/C^{\ominus} \cdot C(\text{Fe}^{2+})/C^{\ominus}}{C^2(\text{H}^+)/C^{\ominus}} \quad (2-7)$$

欲使(2-1)反应向右进行,即欲增大溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度,就必须使:

$$\phi_{+} > \phi_{-} \quad (2-8)$$

由(2-5)知,  $\text{H}^+$  浓度增大,  $\text{H}_2\text{S}$  浓度减小,都

会使  $\phi_{+}$  增大,有利于 FeS 的溶解。

为了便于和以前的知识进行比较,由(2-7)可得:

$$\text{pFe}^{2+} = \frac{E - 0.115 \text{ V}}{0.0296 \text{ V}} + 2\text{pH} - \text{pH}_2\text{S} \quad (2-9)$$

与以往得出的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  浓度的关系式<sup>[1]</sup>:

$$\text{pFe}^{2+} = 2\text{pH} - 3.52 - \text{pH}_2\text{S} \quad (2-10)$$

在形式上基本相同,但(2-9)式的物理意义要清晰得多。

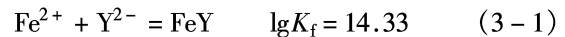
土壤溶液中其它沉淀溶解反应可以进行类似的分析。

笔者认为,从广义氧化还原反应出发,引出电极电势,然后进行土壤溶液中沉淀溶解的分析,理论性强,分析较透彻。

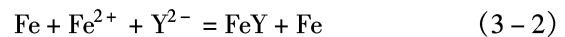
### 3 关于土壤溶液中配合物的广义氧化还原反应

土壤中复杂的天然有机物成份,很多都具有不同程度的活性螯合基,它们能与金属离子形成配位化合物。这些配位化合物的存在常常影响作物对养分元素的吸收。配位化合物的形成反应也是一个广义氧化还原反应。

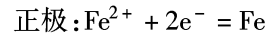
为了叙述的简便,不妨以铁和人工螯合剂 EDTA 的反应来进行说明。其反应可以表示如下:



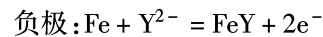
式中  $\text{Y}^{2-}$  表示 EDTA 的二价离子。上反应式可写成如下形式,两式的热力学性质是相同的。



(3-2)式就成为一个电池反应式,且



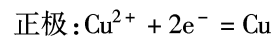
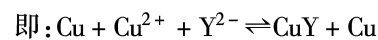
$$\phi_{\oplus} = -0.409 \text{ V}$$



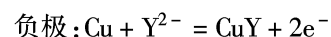
$$\phi_{\ominus} = -0.853 \text{ V}$$

$\phi_{\ominus}$ 可由  $\lg K_{\text{f}}$ ,  $\phi_{\oplus}$ , 利用(2-3)式计算知。

与此类似,铜与 EDTA 的反应也可以是一个电池反应:



$$\phi_{\oplus} = 0.167 \text{ V}$$



$$\phi_{\ominus} = -0.387 \text{ V}$$

铜电池的标准电动势  $E^\ominus(\text{Cu}) = 0.554 \text{ V}$ , 而铁电池的标准电动势  $E^\ominus(\text{Fe}) = 0.444 \text{ V}$ . 在标准条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Y}^{2-}$  反应的趋势比  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Y}^{2-}$  反应的要大得多。可以推想, 在相同 pH 值,  $\text{Y}^{2-}$  的浓度基本相同时,  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Y}^{2-}$  形成的配合物要多得多, 有时被螯合的铜往往有较强的活动性<sup>[1]</sup>, 其有效性高。在这种情况下螯合剂优先与  $\text{Cu}^{2+}$  反应, 而  $\text{Fe}^{2+}$  失去形成螯合物的机会。

由于  $\text{Y}^{2-}$  浓度受  $\text{H}^+$  的影响, 可以仿照  $\text{FeS}$  沉淀溶解反应的处理方法, 得出电势(或电动势)与  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  的关系式(限于篇幅, 此处略)。

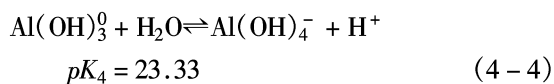
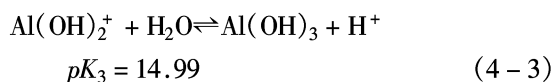
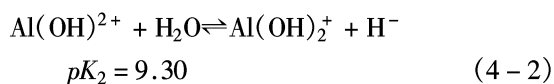
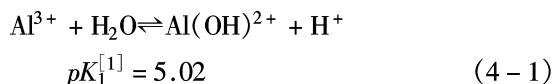
#### 4 关于土壤溶液中酸、碱的广义氧化还原反应

土壤中存在各种酸碱物质, 酸碱反应是土壤中主要的化学反应之一, 这类反应也属广义氧化还原反应。

##### 4.1 土壤中的酸反应

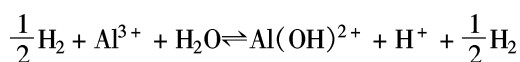
土壤中酸的来源有多种多样, 例如无机酸、有机酸的离解、金属离子的水解、矿物风化、生物有机体的代谢和胶体表面反应等。其中铝离子水解是土壤中酸的重要来源之一。铝在土壤中存在的形式比较复杂, 下面仅就  $\text{Al}^{3+}$  水解过程进行讨论。

$\text{Al}^{3+}$  的水解过程中形成一系列铝羟基化合物。这些不同形式的羟基化合物的平衡反应式是<sup>[1]</sup>:

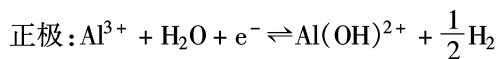


.....

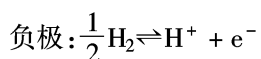
对于(4-1)反应, 写作如下反应时, 并不改变它的热力学性质:



那么, 就有:



$$\phi_{\ominus,1} = -0.297 \text{ V}$$



$$\phi_{\ominus,1} = 0.00 \text{ V}$$

其中  $\phi_{\ominus}$  由  $\phi_{\ominus}$ 、 $pK_1$ , 用(2-3)式计算知。

对(4-2), (4-3), (4-4)反应式, 作同样的处理, 可得到相应的电极电势:

$$\phi_{\ominus,2} = -0.551 \text{ V}$$

$$\phi_{\ominus,3} = -0.887 \text{ V}$$

$$\phi_{\ominus,4} = -1.38 \text{ V}$$

负极的标准电势都是  $0.00 \text{ V}$ . 在纯水中,  $\text{pH} = 7$ , 当  $\text{H}_2$  的压力为一个标准大气压时, 由能斯特公式计算知, 纯水中负极的电势为  $-0.414 \text{ V}$ .

在纯水中, 其它条件处于标准状态时, 只有(4-1)反应能发生, 在其它 pH 值条件下呢? 这可通过简单计算便知。

例如  $\text{pH} = 5$  时, 即  $C(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  对于反应(4-1), 根据平衡常数关系式:

$$K_{\text{F}}^{\ominus} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Al}^{3+}]}$$

([]表示平衡时相对浓度)

$$\text{得: } \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{F}}^{\ominus}} = \frac{10^{-5}}{10^{-5.02}} = 10^{0.02}$$

根据能斯特方程:

$$\begin{aligned} \phi_{+,1} &= \phi_{\ominus,1} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{Al}(\text{OH})^{2+}]} \\ &= -0.297 + \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg 10^{0.02} \\ &= -0.296 \text{ V} \end{aligned}$$

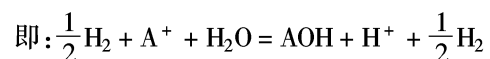
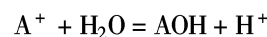
同理可计算出:

$$\phi_{+,2} = \phi_{+,3} = \phi_{+,4} = 0.296 \text{ V}$$

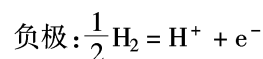
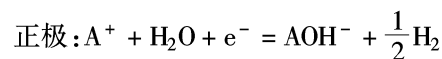
上述计算表明:

以各级水解反应为电池反应, 在相同 pH 值时其正极电势都相等。负极电势也相等, 因为负极的电极反应都相同, 在相同 pH 值下其电势必然相等, 这个道理很简单。正极电势相等可以简略证明如下:

设有一水解反应(离解反应也一样):



其水解平衡常数为  $K_h$ , 相应的电极电势分别为  $\phi_+$ ,  $\phi_-$ . 其电极反应分别是:



根据能斯特公式:

$$\phi_+ = \phi_{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A^+]}{[AOH^-]} \quad [\text{令 } P(H_2) = P^{\ominus}] \quad (4-5)$$

因为  $\ln K_h = \frac{nF(\phi_{\ominus} - \phi_{\oplus})}{RT}$ , 那么  $\phi_{\ominus} = \frac{RT}{nF} \ln K_h + \phi_{\oplus}$  代入上式:

$$\begin{aligned} \phi_+ &= \frac{RT}{nF} \ln K_h + \phi_{\oplus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A^+]}{[AOH^-]} \\ &= \frac{RT}{nF} \ln K_h \cdot \frac{[A^+]}{[AOH^-]} + \phi_{\oplus} \quad (\text{又 } K_h = \frac{[AOH^-][H^+]}{[A^+]}) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln [H^+] + \phi_{\oplus} \quad (\phi_{\oplus} = 0.00 \text{ V}) \\ &= \frac{RT}{nF} \ln [H^+] \\ &= -\frac{2.303RT}{nF} \text{pH} \end{aligned}$$

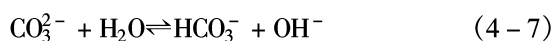
所以平衡时当 pH 一定时, 同电性的电极电势必相同。此结论对多元酸、多元碱的离解反应, 盐的多级水解反应所构成的电池的电极电势都适用。

从上述计算和证明还说明在平衡状态下, 正极、负极电势也相同。这是符合情理的, 在平衡状态下, 一个溶液中只可能存在一个电势。

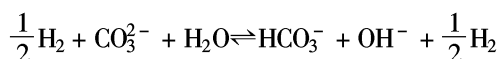
在土壤溶液中, 实际情况要复杂得多, 但上述结论对我们分析土壤中离子存在的状况, 多少还是有一定帮助的。

#### 4.2 关于土壤中的碱反应

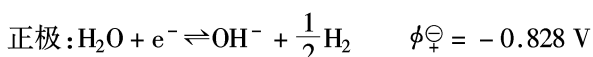
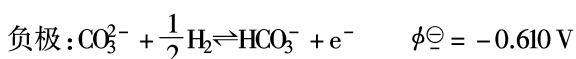
土壤溶液中存在的碱式盐是土壤碱的主要来源。其中碳酸盐起了主要作用。碳酸盐在水中往往易发生水解:



这也是一个广义氧化还原反应, 因为可改写为:



那么, 则有:



这样,  $\text{CO}_3^{2-}$  在上反应中, 就可以视为一种具有

还原性的物质, 而水在此反应中则是一种具有氧化性的物质(由电极反应可以容易分析出来)。

#### 5 土壤中的氧化还原反应

土壤中的氧化还原反应也属广义氧化还原反应(具体内容略)。

由前所述, 土壤溶液中的沉淀溶解反应、配位反应、酸碱反应和氧化还原反应都属广义氧化还原反应, 并且都能给出相应的电极电势。根据电极电势可以对土壤溶液的某些性质或土壤溶液中某些物质的性质, 从一个新的角度给出说明。

期望广义氧化还原理论能对土壤化学的研究起到一定的推进作用。

注: 文中引用数据如无额外说明, 均引自文献[5]。

#### [参 考 文 献]

- [1] 袁可能. 土壤化学[M]. 北京: 农业出版社, 1990.
- [2] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [3] 赵玉萍. 土壤化学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1991.
- [4] 龚兆胜, 赵正平. 广义氧化还原[J]. 化学通报, 2002, 65(8): 567-574.
- [5] 顾庆超, 楼书聪, 戴庆平, 等. 化学用表[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1979.
- [6] 徐光宪. 物质结构(上)[M]. 北京: 人民教育出版社, 1976.
- [7] 谢有畅, 邵美成. 结构化学(上)[M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [8] 金松寿. 量子化学基础及应用[M]. 上海: 上海科技出版社, 1980.
- [9] [美] Ira N. 赖文著, 宁世光, 余敬曾. 量子化学[M]. 刘尚长译. 北京: 人民教育出版社, 1980.
- [10] FRANK L. PILAR. Elementary quantum chemistry[M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.
- [11] DEKOCK R L, GRAY H B. Chemical Structure and Bonding[M]. London: The Benjamin/Cummings publishing company, 1980, 20.