

液体接界电势公式分析

胡光辉* 潘湛昌

(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 以不同浓度的硝酸银接触为例, 讨论了液体接界电势产生的原因, 阐明了正负离子迁移的吉布斯总能量变化与过剩电荷的吉布斯能量差异, 推导了液体接界电势的计算公式, 并说明了液体接界电势与电势正负侧的活度比关系。

关键词: 液体接界电势; 硝酸银; 化学势; 电荷过剩; 吉布斯函数

中图分类号: O6; G64

Analysis of the Formula of Liquid Junction Potential

HU Guang-Hui* PAN Zhan-Chang

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China)

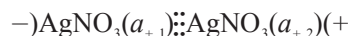
Abstract: In this paper, the cause of liquid junction potential was analyzed with example of two different concentrations of silver nitrate. Here, we point out the difference between the total Gibbs energy and the excess charge Gibbs energy and deduce the formula of liquid junction potential. At last, the relationship between liquid junction potential and activity ratio is discussed.

Key Words: Liquid junction potential; Silver nitrate; Chemical potential; Excess charge; Gibbs energy

在大学物理化学课程的教学当中, 液体接界电势公式是教学的难点。为适应不同院校对该知识的要求, 不同教材对该公式的分析详细程度不同^[1-3]。对普通本科大学生而言, 液体接界电势公式不好理解, 教学过程也不好开展。为了便于教学, 本文尝试从另一个角度对液体接界电势进行讨论, 期望为液体接界电势的教与学提供一定的参考。

1 液体接界电势的产生

液体接界电势是两种不同溶液的界面上存在电势差所引起的, 电势差产生的原因在于溶液中离子的扩散速度不同。以硝酸银(AgNO_3)为例, 假如两不同浓度的 AgNO_3 溶液进行接触, 我们可以把它们示意为:



其中两溶液的平均离子活度分别为 $a_{\pm,1}$ 和 $a_{\pm,2}$, 假设右侧的电势为正, 左侧的电势为负。由于不同种类的金属盐、酸、碱等溶液阴阳离子的扩散速度不同, 只要不同浓度的同种溶液相接触, 即会发生阴阳离子的迁移。若确定了左、右电势的正负, 即可知阴阳离子迁移的方向, 从而可以推导液接电势计

*通讯作者, Email: qhxy123@126.com

基金资助: 2014年广东省“质量工程”建设项目(ZYGX012)

算公式。

由25 °C无限稀释水溶液中离子的摩尔电导率可知，NO₃⁻的摩尔电导率为71.42 × 10⁻⁴ S·m²·mol⁻¹，Ag⁺的摩尔电导率为61.9 × 10⁻⁴ S·m²·mol⁻¹。即在溶液中NO₃⁻的迁移速度快于Ag⁺的迁移。这样会在两溶液的界面上产生阴、阳离子的过剩，从而产生电场，如图1所示。

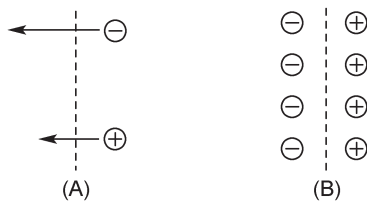


图1 扩散过程图示

(A) 阴、阳离子从高浓度扩散至低浓度的过程；(B) 扩散平衡后界面处的离子过剩

在图1(A)中，NO₃⁻和Ag⁺都往低浓度方向扩散，但是NO₃⁻扩散得更快，所以会导致左侧出现负电荷过剩，而右侧正电荷过剩，这样就产生了电场，如图1(B)所示。电场的存在，会阻碍NO₃⁻向左迁移，而会加速Ag⁺向左迁移，于是阴、阳离子的迁移速度会逐渐趋于相同。当二者的迁移速度相同时，界面两侧的电荷量达到稳定，此时电场会稳定。于是阴、阳离子以相同的速度向低浓度方向扩散，直至液体接界面两侧离子的化学势相同。

2 过剩电荷形成液体接界电势

离子发生扩散的根本动力，在于液体接界面两侧离子的化学势不同。因此，液体接界面电势的推算需要归结到化学势的计算。假如单位时间内通过界面的总电荷量为 n mol，阳离子通过量为 t_+n ，阴离子通过量为 t_-n ，则 $n = t_+n + t_-n$ 。

对于硝酸银，由于阴、阳离子的价态相同，故 $a_{\pm}^2 = a_+a_-$ ，又 $a_+ \approx a_-$ ，所以 $a_{\pm} = a_+ = a_-$ 。

在未发生迁移前，左右两侧的阳离子电势差为：

$$\Delta\mu_+ = RT \ln \frac{a_{+1}}{a_{+2}} \quad (1)$$

若有 t_+n mol的阳离子发生迁移，则迁移的阳离子吉布斯能量变化为：

$$\Delta G_+ = t_+nRT \ln \frac{a_{+1}}{a_{+2}} = t_+nRT \ln \frac{a_{+1}}{a_{+2}} \quad (2)$$

同样，未发生迁移前，左右两侧的阴离子电势差为：

$$\Delta\mu_- = RT \ln \frac{a_{-1}}{a_{-2}} \quad (3)$$

若有 t_-n mol的阴离子发生迁移，则迁移的阴离子吉布斯能量变化为

$$\Delta G_- = t_-nRT \ln \frac{a_{-1}}{a_{-2}} = t_-nRT \ln \frac{a_{-1}}{a_{-2}} \quad (4)$$

由热力学公式

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (5)$$

可知，当温度、压力恒定时，

$$dG = \sum \mu_i dn_i$$

故

$$\Delta G = \Delta\mu_+ n_+ + \Delta\mu_- n_- = (t_+ + t_-)nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} \quad (6)$$

式(6)表明,正、负离子迁移过程中,吉布斯能量发生的总变化,但是不能反映出形成液体接界电势时的吉布斯能量变化。因为液体接界电势由过剩的电荷引起,而迁移过程中电性中和的正、负离子没有贡献,所以需要推导电荷过剩时的吉布斯能量变化。

在本例中,阴离子迁移较阳离子迁移快,故过剩的正负电荷的吉布斯能量可按下式计算,即:

$$\Delta G_j = \Delta G_- - \Delta G_+ = t_- nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} - t_+ nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} = (t_- - t_+)nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} \quad (7)$$

因为等温、等压下吉布斯函数变可转变为可逆非体积功,即 $\Delta G = -nFE$, 所以

$$\Delta G_j = -nFE_j = (t_- - t_+)nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} \quad (8)$$

可得液体接界电势

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} \quad (9)$$

3 液体接界电势与活度比的关系

式(9)中液体接界电势(E_j)与活度比($\frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}}$)是有关的,如何确定活度比呢?回答该问题之前,我们先来看一个不同浓度盐酸互相接触的例子。



25 °C时, H^+ 的摩尔电导率为 $349.65 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, Cl^- 的摩尔电导率为 $76.31 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。虽不告知该体系中两溶液的活度,但根据液接电场方向可知,两溶液一接触, H^+ 以更快的速度向右迁移, Cl^- 也向右迁移,但速度慢得多,于是在左右两侧形成了过剩电荷。此时过剩电荷的吉布斯能量变化为:

$$\Delta G_j = \Delta G_+ - \Delta G_- = t_+ nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} - t_- nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} = (t_+ - t_-)nRT \ln \frac{a_{\pm 1}}{a_{\pm 2}} \quad (10)$$

因为 $\Delta G = -nFE$, 所以

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm 2}}{a_{\pm 1}} \quad (11)$$

从式(9)和式(11)的推导过程发现:液体接界电势计算过程中的活度比,由负电荷过剩一侧的活度比正电荷过剩一侧的活度得到。

为了确定液体接界电势与电势正负侧活度的关系,在上述公式中,可以对正负电势侧的平均活度进行标示,即

$$E_j = (t_+ - t_-) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\pm}(-)}{a_{\pm}(+)} \quad (12)$$

本文对液体接界电势的推导是从简单的1:1价态化合物展开的,对于其他价态化合物的推导,需要进一步探索。

参 考 文 献

- [1] 胡 英,吕瑞东,刘国杰,黑恩成.物理化学.第5版.北京:高等教育出版社,2007:626.
- [2] 李松林,周亚平,刘俊吉.物理化学.第5版.北京:高等教育出版社,2009:333.
- [3] 傅献彩,沈文霞,姚天杨,侯文华.物理化学.第5版.北京:高等教育出版社,2005:74.