

关于“恒电位表面”概念的讨论

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 400715)

摘要 长期以来,人们认为水合氧化物型表面(可变电荷表面)的定位离子是 H^+ 和 OH^- , 所以表面电位(Φ_0)只是 pH 值的函数,而与电解质的浓度无关。所以把水合氧化物型表面又称恒电位表面。本文从理论上和实验上都表明,情况并非这样,可变电荷表面的电位强烈地依赖于电解质浓度,并且其表面电荷密度既依赖于溶液 pH 值也依赖于电解质浓度。所以,可变电荷表面并非恒电位表面。

关键词 恒电位表面, 表面电荷密度

中图分类号 S153.2

水合氧化物型表面的羟基具有路易斯酸碱行为,所以表面的羟基是缔合一个质子还是解离一个质子依赖于溶液的 pH 值,溶液的 pH 值高,表面就解离一个质子而带负电,当 pH 值低时,表面就结合一个质子而带正电荷,所以水合氧化物型表面具有可变电荷表面的特征,并且表面电位的大小只由 H^+ 和 OH^- 的活度决定,即只与 pH 值有关,而与电解质浓度无关,所以把可变电荷表面称之为恒电位表面^[1,2],且有关系式:

$$\Phi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)}{(H_0^+)} \quad (1)$$

式中, Φ_0 是表面电位, R 是气体常数, T 是绝对温度, F 是法拉第常数, (H_0^+) 是 $\Phi_0 = 0$ 时,即电荷零点(ZPC)时的 H^+ 活度。

那么是不是从(1)式就能判断可变电荷表面的表面电位仅与 pH 值有关而与电解质浓度无关呢?即可变电荷表面就可称作是恒电位表面呢?下面我们对此进行讨论。

1 方程(1)成立的条件

对于一个羟基化表面,当达到热力学平衡时,必有表面处的 H^+ 的自由能,等于溶液中的 H^+ 的自由能,即:

$$\mu_{\text{表}}^0 + RT \ln (H^+)_{\text{表}} + ZF\Phi_0 = \mu_{\text{液}}^0 + RT \ln (H^+) \quad (2)$$

式中, $ZF\Phi_0$ 代表 H^+ 在表面处因外电场作用产生的超额自由能, (H^+) 代表溶液中的 H^+ 活度, $(H^+)_{\text{表}}$ 代表表面处的 H^+ 活度。

现调节 pH 值,使其达到 ZPC,此时有 $\Phi_0 = 0$,即:

$$\mu_{\text{表}}^0 + RT \ln(H^+)_{\text{表}}^{\text{ZPC}} = \mu_{\text{液}}^0 + RT \ln(H_0^+) \quad (3)$$

式中, (H_0^+) 代表电荷零点时的溶液中 H^+ 活度, $(H^+)_{\text{表}}^{\text{ZPC}}$ 代表电荷零点时表面处的 H^+ 活度。

由(2)式减(3)式并考虑 $Z = 1$ 得:

$$\Phi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)}{(H_0^+)} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(H^+)_{\text{表}}}{(H^+)_{\text{表}}^{\text{ZPC}}} \quad (4)$$

显然, 要使(4)式转变成(1)式, 必要求 $(H^+)_{\text{表}} = (H^+)_{\text{表}}^{\text{ZPC}}$, 这就是说, 不管溶液中的 H^+ 活度如何改变, 表面处的 H^+ 活度不变。很明显这在事实上是不可能的, 溶液中的 H^+ 活度一定会影响表面处的 H^+ 活度, 而溶液中的 H^+ 活度不仅与 H^+ 浓度有关, 还与溶液中的其它电解质浓度有关。所以溶液中的电解质浓度改变, 溶液中的 H^+ 活度必发生改变, 表面中的 H^+ 活度也要发生相应的改变, 从而使表面电位发生改变。

2 可变电荷表面的表面电位和表面电荷密度与溶液电解质浓度的关系

(1) 如果可变电荷表面带净负电荷($\text{pH} > \text{ZPC}$ 时), 当 pH 值一定, 则溶液中的电解质浓度越高, 表面电位的负值就越小。原因是, 当表面带净负电荷时, 扩散层对阳离子产生正吸附, 当溶液中的电解质浓度越高, 扩散层中的阳离子必越多, 根据静电学原理, 此时表面电位的负值必下降。相反, 当 $\text{pH} < \text{ZPC}$ 时, 表面对阴离子产生正吸附, 所以电解质浓度越高, 表面电位的正值则下降。

(2) 如果可变电荷表面带净负电荷, 溶液中的电解质浓度越高, 表面的负电荷密度就越大。因为, 当 pH 值一定而电解质浓度增高时, 则表面附近的扩散层有更高的盐基(阳)离子浓度和更低的 H^+ 数量, 由于表面处 H^+ 活度(或浓度)下降, 表面负电荷密度必增加。相反, 如果 $\text{pH} < \text{ZPC}$, 则在 pH 一定时, 电解质浓度越高, 表面的正电荷密度增高。

(3) 对于 1:1 型电解质, Gouy-Chapman 公式为:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\varepsilon RT}{\pi}} \cdot \sqrt{n} \cdot \sinh \frac{F\Phi_0}{2RT} \quad (5)$$

式中 ε 为介质介电常数, $\varepsilon = 8.9 \times 10^{-9} \text{C}^2/\text{J} \cdot \text{m}$, R 为气体常数, $R = 8.3143 \text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$, T 是温度, 设 $T = 298 \text{K}$, n 是溶液中电解质浓度, 单位是 mol/m^3 , F 是法拉第常数, $F = 96500 \text{C}/\text{mol}$, Φ_0 是表面电位, 单位是 V , σ 是表面电荷密度, 单位是 C/m^2 。

如果将(4)式代入(5)式可得:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\varepsilon RT}{\pi}} \cdot \sqrt{n} \cdot \sinh 1.15 (\text{ZPC} - \text{ZPC}_{\text{表}} + \text{pH}_{\text{表}} - \text{pH}) \quad (6)$$

式中: ZPC 为电荷零点时溶液的 pH 值, $\text{ZPC}_{\text{表}}$ 为电荷零点时表面的 pH 值, $\text{pH}_{\text{表}}$ 为某一电解质浓度和溶液 pH 值下, 胶体表面的 pH 值。

从前面讨论可看出, 当 $\text{pH} > \text{ZPC}$ 时, 电解质浓度越高, $\text{pH}_{\text{表}}$ 必增大, 由于 $\text{ZPC} - \text{ZPC}_{\text{表}}$

为一常数,所以(6)式中的 $(ZPC - ZPC_{表} + pH_{表} - pH)$ 的负值必减小。反之,当 $pH < ZPC$ 时,电解值浓度越高, $pH_{表}$ 必降低,所以 $(ZPC - ZPC_{表} + pH_{表} - pH)$ 的正值必减小。而当 $(ZPC - ZPC_{表} + pH_{表} - pH)$ 的绝对值很小时,可有:

$$\sinh 1.15(ZPC - ZPC_{表} + pH_{表} - pH) \doteq 1.15(ZPC - ZPC_{表} + pH_{表} - pH) \tag{7}$$

于是将(7)式代入(6)式得:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\varepsilon RT}{\pi}} \cdot \sqrt{n} \cdot 1.15(ZPC - ZPC_{表} + pH_{表} - pH) \tag{8}$$

此时, σ 与 pH 满足线性关系。表明随着电解质浓度的增高, σ 与 pH 值间的双曲线型关系将转变成线型关系。

显然,如果表面电位与电解质浓度无关,即把(1)式代入(5)式,可看出在任意电解质浓度条件下, σ 与 pH 值的关系都不能转变成线性关系,除非 pH 值非常接近 ZPC 。

3 表面电位、表面电荷密度与电解质浓度的关系的实验验证

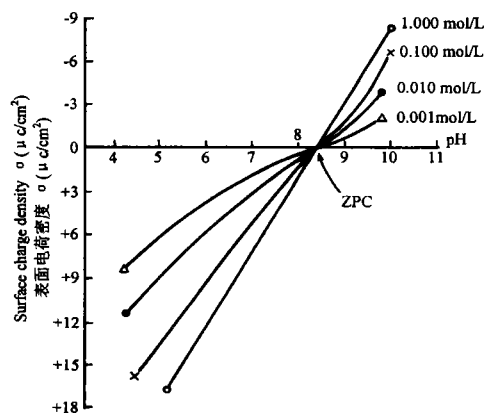
3.1 表面电位 Φ_0 、表面电荷密度 σ 与电解质浓度的关系的验证

如果将(5)式中的 σ 的单位变为 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, n 的单位为 mol/L ,并将各参数的值代入(5)式得:

$$\sigma = 11.84\sqrt{n} \cdot \sinh 19.5\Phi_0 \tag{9}$$

当 $-0.1 < \Phi_0 < 0.1$ 时,(9)式可近似成:

$$\sigma = 230.88\sqrt{n} \cdot \Phi_0 + 1235.8\sqrt{n} \cdot \Phi_0^3 \tag{10}$$



这里采用 Breeuwsma 等人的研究资料^[3]来验证。该实验研究了人工合成赤铁矿表面电荷密度与 pH 值和电解质浓度(KCl 溶液)的关系,结果见图1。

从图1可看出, $ZPC = 8.4$,所以为使 Φ_0 大约在 $-0.1 \sim 0.1\text{V}$ 之间,我们取 $pH = 9$ 和 $pH = 7.5$ 两点来分析电解质浓度对表面电位与表面电荷密度的影响。由图1可得出不同电解质浓度时的 σ 值,结果列于表1。

将表1的数据带入方程(10)式,可得出不同电解质浓度下的表面电位 Φ_0 ,其结果列于表2。

从表1、表2可看出,可变电荷表面的表面电荷密度,表面电位与电解质浓度的关系与前面的理论分析是一致的,即在一定 pH 值条件下,当 $pH > ZPC$ 时,电解质浓度越高,表面电

荷密度的负值越高,表面电位的负值越低,而 $pH < ZPC$ 时,电解质浓度越高,表面电荷密度的正值越高,表面电位的正值越低。

图1 人工合成赤铁矿表面电荷密度与 pH 和电解质浓度的关系

Fig.1 Relationship between the surface charge density of synthetic hematite and pH or electrolyte concentration

表1 在一定pH下, σ 值与电解质浓度的关系

Table 1 Relationship between the values of σ and the concentration of electrolyte under a given pH

n(mol/L)	0.001	0.01	0.1	1
$\sigma(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ (pH=9)	-0.600	-1.28	-1.93	-3
$\sigma(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$ (pH=7.5)	1.00	2.10	3.38	5.1

表2 在pH不变时, Φ_0 与电解质浓度的关系

Table 2 Relationship between the values of Φ_0 and the concentration of electrolyte under a given pH

m(mol/L)	0.001	0.01	0.1	1
$\Phi_0(\text{mV})$ (pH=9)	-81	-55	-26	-13
$\Phi_0(\text{mV})$ pH=7.5	+125	+86	+46	+22

3.2 高电解质浓度时,在任意 pH 下 σ 与 pH 间的线性化关系的验证

从图 1 可以清楚地看出,随着电解质浓度的提高, σ 与 pH 间的双曲型函数所代表的曲线渐渐转变成了由方程 (8) 所确定的直线,而当电解质浓度为 1mol/L 时, σ 与 pH 的关系已非常接近直线了。这与前面的理论分析是一致的。说明表面电位与 pH 的关系应由 (4) 式来表示,而不能用 (1) 式来表示。除非溶液 pH 非常接近 ZPC, 否则 (1) 式是不成立的。

4 小结

从以上讨论可以看出,可变电荷表面的电位强烈地依赖于电解质的浓度,所以把可变电荷表面称为恒电位表面是不正确的。而可变电荷表面的电荷密度不仅与 pH 有关,而且也与电解质浓度有关。要特别指出的是,我们对前人的大量实验数据进行处理,所得结果与这里的分析也是完全符合的。

自从 Van Olphen 于 1963 年提出恒电位表面概念以来,这个概念已在我国土壤学界广泛被采用,并出现在丛多的土壤学专著之中。根据这个概念所得到一个重要的结果就是,将 Gouy-Chapman 方程应用于恒电荷(永久电荷)表面与可变电荷表面时,将得到两个分离的表达式^[4],从而使 Gouy-Chapman 方程无法处理混合型表面(如土壤)的有关问题^[5]。从这里看来,这个障碍是人为造成的。因为一方面, Gouy-Chapman 公式的推导过程是不管电荷产生的方式的;另一方面,一个既有可变电荷表面又有永久电荷表面的土壤,在一定 pH 值和一定电解质浓度下,实验只能得到一个总的平均的表面电位 Φ_0 (或 σ), 根据 Gouy-Chapman 公式也只能有一个且是唯一的一个 σ (或 Φ_0) 值与之对应,且都是总的平均的效应。从理论上讲,把一个土壤的表面电荷密度分成永久电荷和可变电荷两部分是可以的,但土壤是一个随机混合的体系,因此在实际操作上要把它们分开又是不可能的。而对于表面电位而言,可变电荷的贡献占多少,永久电荷的贡献占多少在理论上都难以区分。因为,从静电学可知,表面处任何一点的电位是空间中所有电荷的综合效应。因此,对于任何一个给定的土壤,在给定的 pH 和电解质浓度下,只存在“一个” Φ_0 值和与之对应的 σ 值(当然都是总体平均值),并满足“一个” Gouy-Chapman 方程。我们认为树立这一观点必将对土壤或其它胶体、粗分散体系的界面化学研究产生有益的推动作用。

参 考 文 献

1. 熊 毅, 陈家坊等. 土壤胶体. 第三册. 北京: 科学出版社, 1990. 31
2. Van olphen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. N. Y.: John Wiley and Sons, 1963
3. Breeuwsma A, Lyklema J. Interfacial electrochemistry of haematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Disc Faraday Soc., 1971, 52: 324~333.
4. 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987. 189
5. 熊 毅等. 土壤胶体. 第二册. 北京: 科学出版社, 1985. 393

DISCUSSION ON THE CONCEPTION OF "CONSTANT
POTENTIAL SURFACE"

Li Hang

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

Chen Ming-shu

(Biology Department, Southwest Normal University, Chongqing 400715)

Summary

For a long time past, We all think that the potential-determining ions are H^+ and OH^- for hydrated oxide surface (variable charge surface). So the surface potential (Φ_0) is only the function of pH, and irrelative to the electrolyte concentration. Therefore, the surface of hydrated oxide is termed as constant potential surface. From the discussion in this paper, it is clear that the surface potential of variable charge surface is strongly dependent on the electrolyte concentration. So variable charge surface is not a constant potential surface.

Key words Constant potential surface, Surface charge density