

界面上的特异离子效应^{*}袁汝明^{**} 傅钢 韩国彬
(厦门大学化学化工学院 福建厦门 361005)

摘要 结合物理化学教科书的相关章节,介绍卤化钠在固/液和气/液界面中的特异离子效应,提出在物理化学基础教学过程中应适当地结合相关领域的最新进展,拓宽学生的知识视野,更好地激发学生的学习兴趣。

关键词 气液界面 电化学界面 特异离子效应 卤化钠 正吸附

现代物理化学的发展强调从宏观到微观,从体相到界面,从静态到动态。那么,什么是界面呢?根据定义,界面指的是相与相之间的交界面。在物质世界中,界面无处不在,在界面上发生的物理和化学过程也是不胜枚举(如吸附、催化、润湿、乳化等)。从微观角度看,界面不是指一个几何分界面,而是指一个薄层,它具有和两边基体不同的特殊性质,即界面效应。近年来,随着现代谱学方法的发展和理论模拟的广泛应用,人们对界面行为的认识也不断深入。

应该指出的是,目前国内大多数高校采用的物理化学教科书中,对于界面问题的介绍基本上是沿用传统的观点。在实际的教学过程中,我们尝试将相关领域的最新信息带进来,以满足学生对前沿知识的渴求,激发学生的学习兴趣,拓宽学生的知识视野。

1 液固界面(电极界面)的离子效应

电化学是物理化学的一个重要分支,而电极界面的研究又是电化学中的一个焦点问题。所谓电极界面,通常指用作电极的电子导体(如金属、某些金属氧化物、金属碳化物等)与离子导体(如电解质溶液、熔融电解质以及固体电解质)之间的界面。但在不少物理化学教科书中,对于电极-溶液界面的双电层结构的介绍相对较为简略。如天津大学物理化学教研室编写的《物理化学》^[1]、南京大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第4版)^[2]以及北京大学编写的《物理化学》^[3]都是只提到了固-液界面的双电层结构,而没有考虑双电层结构中离子溶剂化作用的影响。事实上,目前的双电层结构模型已从 Helmholtz 紧密层模型、Gouy-Chapman 分散层模型以及 Gouy-Chapman-Stern(GCS)双电层模型发展到对 Stern 层有更为详细描述的 BDM 双电层模型(图1)^[4]。由图1可见,与电极表面相接触的溶剂化离子层的结构较为复杂:具有较强溶剂化的离子,即大部分的溶剂化阳离子以及强溶剂化的阴离子形成外层的 Helmholtz 面(OHP);部分阴离子由于其溶剂化较弱(至少是与固体表面接触的一侧无溶剂分子),会远离溶剂化层而进入电极表面(表面的特性吸附),构成内部的 Helmholtz 面(IHP)。与前者相比,后者与电极表面的相互作用会导致更多的电荷聚集到表面,同时阳离子由于电荷补偿作用也会进入双电层。这种微观的双电层结构图像可以较好地解释一些 GCS 理论都无法说明的实验现象。在我校编的物理化学教科书^[5]以及南京大学物理化学教研室编写的《物理化学》(第5版)^[6]中已包含上述内容。

分子动力学方法模拟可以更为清晰地展示不同离子在电极界面上的分布情况。图2示意了 $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中 Na^+ 和 Cl^- 在电极表面的密度分布^[7]。研究表明,当电极表面带正电荷时,

* 基金资助:国家基础科学人才培养基金项目(No. J1210014)

** 通讯联系人, E-mail: yuanrm@163.com

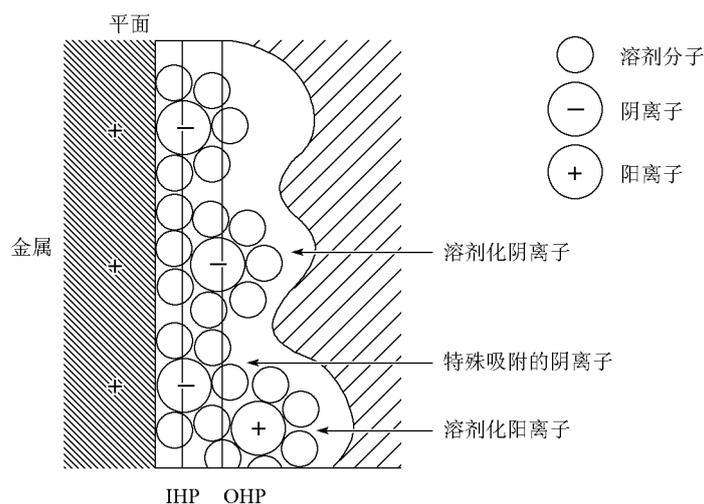


图 1 电极-溶液界面的 BDM 双电层模型^[4]

Cl^- 在离电极表面很短的距离内即会出现最大值,而 Na^+ 由于电荷之间的相互排斥作用而远离电极表面。值得一提的是,与水分子中 O 原子相比, Cl^- 在电极表面密度分布的峰值出现得更早,说明 Cl^- 的溶剂化程度相对较弱,可与电极表面直接作用而发生特性吸附。而当电极表面带负电荷时, Na^+ 比 O 原子的密度峰值要靠后,这意味着 Na^+ 的溶剂化作用强,处于外层的 Helmholtz 面上。由此可见,理论模拟很好地支持了 BDM 双电层模型。当然,这并不是说电极-溶液界面理论可以盖棺定论了。随着更深入的实验和理论研究,双电层理论也将不断地发展完善。

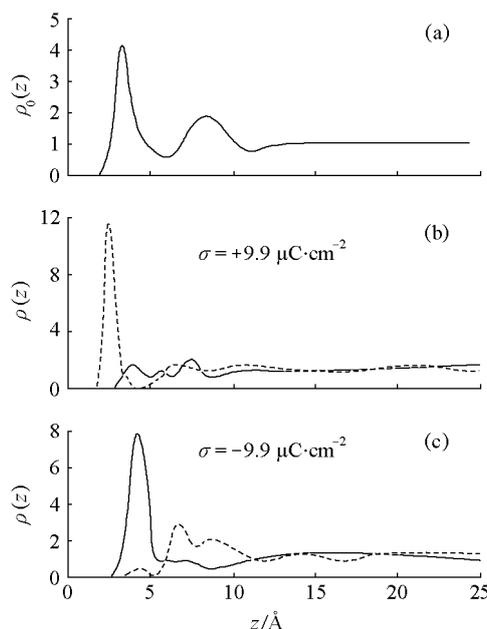


图 2 NaCl 溶液中各原子或离子在电极表面的密度分布

(a) O 原子在电极表面的密度分布; (b)、(c) 分别为表面电荷为 $+9.9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $-9.9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时 $2.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中 Na^+ (—) 和 Cl^- (---) 在电极表面的密度分布^[7]。

2 离子在气液界面的分布

溶液的表面吸附同样也是界面现象中的一个非常重要的概念,它指的是溶质在溶液表面层中与在本体溶液中浓度不同的现象。在目前所采用的教科书中,几乎一致认为无机盐类在溶液表面表现为负吸附。例如,南京大学的《物理化学》^[2-6]认为“无机强电解质和高度水化的有机物(如蔗糖等)都有负吸附的行为,其原因在于离子极易水化,将这些高度水化的物质从本体移到表面层需要相当大的能量才能脱去一部分水。”而在天津大学的《物理化学》^[1]中指出“无机酸、碱、盐类,在水中可解离为正、负离子,使溶液中分子之间的相互作用增强,使溶液的表面张力升高,进而使表面吉布斯函数增高。为了降低这类物质的影响,使溶液的表面张力升高得少一些,这类物质会自动减小在表面的浓度,使得它在表面层的浓度低于本体浓度,这种现象称为负吸附。”

最近的分子动力学模拟研究对教科书上的“传统”观点提出了挑战。Jungwirth等^[8]模拟了 $1.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 卤化钠(NaF、NaCl、NaBr和NaI)水溶液的气液界面中阴阳离子的分布情况,发现对于NaF溶液,不管是 Na^+ 还是 F^- 都与气液界面相排斥,形成一个几乎是无离子的表面层,表明NaF在表面层的浓度要与比本体溶液中的浓度低,表现为负吸附,这与“经典”的图像相符。令人惊奇的是,其他3种重卤素离子(Cl^- 、 Br^- 和 I^-),则在接近溶液表面层出现一个浓度峰,甚至比水分子中氧原子峰更前(对于 Br^- 和 I^-)。也就是说,重卤素离子在表面层中并不完全水化,仅仅保持一个基本的溶剂化外壳,这与电极界面中离子的特性吸附非常类似。同时为了满足溶液电中性的条件,阴离子会将配位的阳离子 Na^+ 拉至溶液的表面,使得NaCl、NaBr和NaI在表面的浓度高于本体溶液的浓度,这种情况在NaBr和NaI溶液中表现得更为明显。Ghosal等^[9]将分子动力学模拟和高压X射线光电谱(HPPES)实验相结合,研究了溴化钾和碘化钾溶液的表面吸附,亦得出了一致的结论。但也应该指出的是,模拟仅仅反映了最外层吸附特性,而界面层实际上有一定的厚度,其整体离子浓度的分布还需要更深入的研究。

由此可见,不管是在固液电极界面还是气液界面,离子溶剂化程度是影响界面中浓度分布的重要因素。根据最新的理论模拟研究,离子的溶剂化程度小(如 Cl^- 、 Br^- 和 I^-),则比较倾向富集于最外层的界面上;而溶剂化程度大的离子(如 Na^+ 和 F^-),则倾向存在于溶液的内部。值得一提的是,现有的理论图像仍有一定的不确定性,新的界面理论的确立还需要更多确凿的实验和理论证据。

通过上述两个例子可以看出,在实际教学过程中,教师不能只限于讲授经典的观点,还应该结合目前科研的最新成果,引入质疑,拓宽学生的视野,为他们今后的工作和科研打下扎实的基础。

参 考 文 献

- [1] 天津大学物理化学教研室. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2009
- [2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [3] 韩德刚, 高执棣, 高盘良. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 2001
- [4] Spohr E. *J Electroanal Chem*, 1998, 450: 327
- [5] 孙世刚, 王野, 陈良坦, 等. 物理化学. 厦门: 厦门大学出版社, 2008
- [6] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2009
- [7] Kolb D M. *Angew Chem Int Ed* 2001, 40: 1162
- [8] Jungwirth P, Tobias D J. *Chem Rev* 2006, 106: 1259
- [9] Ghosal S, Hemminger J C, Bluhm H *et al. Science* 2005, 307: 563