

三、电化学研究中的难题

尽管在 20 世纪电化学取得了辉煌成就，然而由于某些客观原因难以突破，留下了许多难以解决的问题。

(一) 离子学科中精确测求基本物理量的困难

离子在溶液中的行为是用许多物理量来表征和描述的。例如，表征离子迁移性质的量有离子扩散系数、淌度、电导、迁移数等；描述离子热力学平衡性质的量有离子水化热、水化熵、水化自由能、活度系数等；离子微观结构性质方面的知识有水化壳层结构、水化数、水化离子半径、体积等。

在这些物理量中，有的可以用实验测定，如迁移性质；但有更多的量，无法直接测定，只能凭借某种模型或假设进行理论计算。加之，溶液中离子总是正、负同在，双双出现，给人们寻求单个离子的物理量增多额外的困难。于是，在离子学科的大厦中，留下众多的疑难。

1. 离子水化数的确定问题

溶液中的离子并不是光秃秃的自由离子，它和溶剂分子结合在一起形成溶剂化离子，在水溶液中就称为水化离子。每个离子周围究竟结合有多少水分子，即水化数等于多少？这是了解溶液中离子存在状态的重要课题。应该说，水化数是一个既可以测定又可以计算求得的量，其方法甚多。例如可以通过 X 射线分析、介电常数测定、吸收光谱、核磁共振、拉曼光谱等溶液结构分析法测定；也可以通过溶解热、活度系数、热溶、冰点降低、熵值、盐析、蒸汽压、分配系数、密度、粘度、淌度、压缩性、扩散等方法去确定；还可以借助于模型，用统计力学方法算出来。但是，所得到的数值大相径庭。如 Na^+ 离子的水化数有 1 到 5.7 等 10 种； H^+ 离子的水化数有 1 到 9 等 8 种之多。

一种物理量，可以用如此多的方法测定和计算，其结果又是如此分歧和令人迷惘，这在科学史上是不多见的。其所以如此，是因为人们对离子水化壳层的结构模型式至今还未取得统一的认识。美国电化学家 Bockris 给它们描绘的形象是这样的：紧挨离子的近旁，是一层按照离子电场取向排布的水分子，它们丧失了平动自由度，这一层称为初级水化层。在它的外面，是一层结构受到破坏的水分子，它们还保持着自己的独立运动，并不参与中心离子的运动，这一层称为次级水化层。再往外，便是具有正常结构的体相水。

如果真实的图景如此，其关键就在于如何区别这两种水化层？它们之间有无确定的界面？如何确定实测的水化数是初级水化数，还是次级水化数？这两种水化数如何随离子所处的环境而变化？如何设计一种实验，它只确定初级水化数，而不受次级水化层的影响？这是一个非常困难的问题。

2. 如何求单种离子的水化热力学函数

离子在溶液中的能量状态和平衡性质，需要用它们的热力学函数值去表示。例如离子水化热、离子水化熵和离子水化自由能等。

通常化合物的水化热是容易准确求得的，因为其数值等于晶格能和溶解热之和，而这两种量都有可靠的方法去确定。疑难之处在于如何把化合物的水化热分开为组成离子的水化热。由于溶液中的阴阳离子总是形影不离，无法单独分开，使我们无法对单独离子进行任何热力学量的实验测定。因为任

何把化合物水化热分开的工作，都必然带有某种人为的假定，从而有其不可靠性。

迄今，已有近百位学者进行此类工作。他们的方法可分为两类：一类是根据经验提出某种假设，以把盐的水化热分开。例如认为等半径离子 K^+ 和 F^- 的水化热相等；或认为等电子离子 Cs^+ 和 I^- 的水化热相等；或认为离子水化热和半径成反比，故外推到半径无限大的离子，其水化热应为零等。另一类是根据模型，导出公式进行计算。例如从静电作用出发导出的 Born 公式，或从水化离子的结构分析提出的计算公式等。

由于不同学者根据的假设或模型不同，故求得的结果相差颇大，哪一种可靠？我们还没有真正属于单个离子的客观数据加以证实。

3. 单个离子的活度系数如何测的问题

在计算电极电位、液接电位和某些与离子有关的热力学量时，需要知道单个离子的活度系数。这种量无法测定，其原因还是任何溶液必同时包含正、负离子，不能对单种离子进行单独的测定。

理论上的计算方法倒是有的，其中最具有代表性的是 Debye-Hückel 的离子互吸理论。他们导出的公式是

$$\log f_i = -AZ_i^2 \sqrt{I}$$

式中 f_i 为离子的活度系数， Z_i 为离子电荷， I 为离子强度， A 为特定系数。这个公式很少直接用于计算，因为即使算出单个离子的 f_i ，也没有办法进行直接验证。解决的办法是据此求出离子的平均活度系数 f_{\pm} ：

$$\log f_{\pm} = -A|Z_+Z_-|\sqrt{I}$$

f_{\pm} 有可能进行实验测定，故对上式的可靠性有可能做出一定的验证。事实证明，它可在极稀溶液中（小于 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）应用，故称为极限公式。

但是，这样做并没有回答单种离子的活度系数的确定问题。因此，人们并没有满足，他们尝试着用种种办法去求 f_i 。

J. Kielland 用下面修正的 Debye-Hückel 公式进行过计算：

$$\log f_i = -\frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}}$$

和前式相比，此式多了离子有效直径 a 和另一系数 B 。苏联学者

从水化角度提出另一含有更多修正系数的计算公式：

$$\log f_i = -\frac{AZ_i^2 \sqrt{C}}{1 + Ba\sqrt{C}} + BC + DC^2$$

这些计算都由于缺乏直接的实验数据进行验证，因而没有引起多少注意。

中国化学家江琳才曾把离子互吸理论导出的活度系数公式和电导公式联系起来，提出利用离子迁移数 t_i 和摩尔电导 Λ_m 计算单个离子活度系数的公式：

$$-\log f_i = -dt_i \Lambda_m$$

这是个经验公式， t_i 和 Λ_m 都是实验可测量的，因而求得的 f_i 似有一定的实验根据。

然而，这些计算的物理本质是什么？不明确。单个离子的活度系数，究竟有可能测定吗？当前看来，似乎是无法回答的疑难。或许，有一天，人们魔术般地用某种办法，得到只含单种离子的带电溶液，从而测出单种离子的

活度系数。然而，一旦想起所有溶液必然是电中性的这种铁一般的事实时，又有可能会陷于迷惘和失望，这就需要建立新概念、新方法和新技术以及勇气。

(二) 电极学科里的难题

电极学是电化科学中最本质、最丰富、最有吸引力的部分。电极学的起步是很早的。1800年伏打已构成实用的伏打电池。1834年法拉第提出精确的法拉第电解定律。1839年W.Grove构想了燃料电池。然而，一个多世纪过去了，真正的燃料电池寥若晨星。电极学依旧名不见经传，甚至在大学物理化学中也占不上多少篇幅。这和那些后起之秀的科学宠儿，诸如核科学、微电子学、激光学、遗传工程等相比，真是望尘莫及。什么原因？使电化学进展迟缓，难关重重。

1. 关于电子导体和离子导体界面的真实图景

电极和溶液的界面是一个很奇特的场所。这里是两相分界线又是两相的连接处，有和溶液本体不同的溶剂分子和过剩的正负离子。这里有高达 $10^8 \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ 的场强。反应物和电极间的电子交换就在这里进行。然而，它的真实图景究竟怎样呢？人们描绘了一百多年，依然很不清楚。

第一幅图景是 Helmholtz 在 1853 年描绘的 [图 7-1(a)] 是一幅平行板电容器的图景。他把表面和溶液中电荷组成双电层的行为比拟作电容器的行为。这图景强调正负电荷层间的静电吸引力，部分反映了双电层的面目；但却无法解释双电层电容随电位而变化的根本事实。

半个世纪后，Gouy 和 Chapmann 改画了上述图景。他们注意到溶液一边的离子，除受表面电荷的静电作用以外，还有分子热运动的作用，因而应是扩散分布的。他们的模型乃称为扩散层模型 [图 7-1(b)]。他们根据这一模型导出了方程式，定性地解释了一些实验事实。但因把离子看作是点电荷，故在更多的事实面前碰到了困难。

20 世纪 20 年代，Stern 吸收上述两家之长，提出一个既有紧密层，又有扩散层模型 [图 7-1(c)]，更多地解释了有关的实验事实。后来，

和 Grahame 等人，也在双电层的结构方面做过许多颇有成效的理论和实验工作。

60 年代，Bockris、Devanathan 和 Müller 综合了最新的科学实验数据，给双电层描绘了一幅现代图景 [图 7-2(d)]。这里，既有水分子在界面上的定向排列，还有阴离子在负电的金属表面上的特性吸附。水的介电常数在双电层区也改变了。溶液中的离子分别构成内 Helmholtz 平面 (IHP) 和外 Helmholtz 平面 (OHP)。

BDM 模型仍然面临着许多值得探讨的问题。如双电层中水分子的结构怎样？这里有没有冰晶的结构的存在呢？吸附在电极表面的阴离子或中性分子对双电层行为的影响怎样？它们和金属表面的结合力本质是什么？金属的过剩电荷都集中在表面上吗？它们的分布和能量状态，如何受到溶液一方的影响？人们有没有可能直接利用工具去直接摄取或观察真实的双电层结构呢？等等。