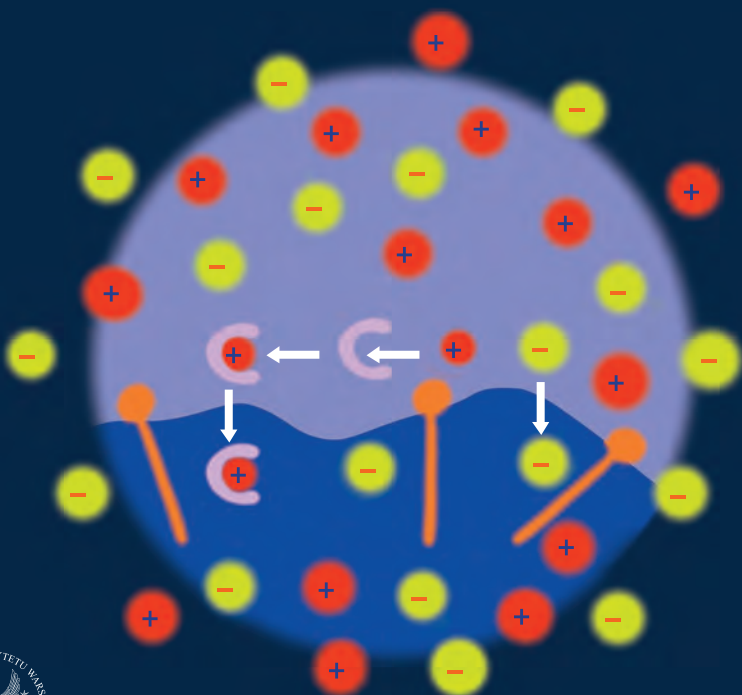


Zbigniew Koczorowski
Zbigniew A. Figaszewski
Aneta D. Petelska

Elektrochemia cieczowych granic fazowych



Elektrochemia cieczowych granic fazowych

Zbigniew Koczorowski
Zbigniew A. Figaszewski
Aneta D. Petelska

Elektrochemia cieczowych granic fazowych



Recenzenci

prof. dr hab. Patrycja Dynarowicz-Łątka

prof. dr hab. Zbigniew Stojek

Redakcja i korekta

Małgorzata Galus

Redakcja techniczna

Zofia Kosińska

Redaktor prowadzący

Małgorzata Yamazaki

Skład i łamanie

Raven

Projekt okładki

Katarzyna Jarnuszkiewicz

Publikacja dofinansowana przez Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego
i Instytut Chemii Uniwersytetu w Białymstoku

© Copyright by Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego 2011

ISBN 978-83-235-0734-5

ISBN 978-83-235-1005-5 PDF

Wydanie I

Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego

00-497 Warszawa, ul. Nowy Świat 4

<http://www.wuw.pl>; e-mail: wuw@uw.edu.pl

Dział Handlowy: tel (0 48 22) 55 31 333

e-mail: dz.handlowy@uw.edu.pl

Księgarnia internetowa: <http://www.wuw.pl/ksiegarnia>

Spis treści

Ważniejsze symbole i skróty	7
Rozdział 1. Wstęp	11
Rozdział 2. Zarys historii badań układów cieczowych	15
 Część I Właściwości równowagowe ITIES	
Rozdział 3. Cieczowe ogniwa galwaniczne	19
Rozdział 4. Elektryzacja ciekłych granic fazowych i ich potencjały elektryczne	22
Rozdział 5. Jonowe równowagi i potencjały podziałowe	27
Rozdział 6. Granice faz odwracalne względem jednego jonu	34
Rozdział 7. Badania energii podziału jonów i potencjałów Galvaniego	36
Rozdział 8. Metody pomiarowe stosowane w badaniach ITIES	42
Rozdział 9. Polaryzowalne granice faz	59

Rozdział 10. Struktura granic fazowych i adsorpcja	64
Rozdział 11. Cieczowe mikrogranice faz	74

Część II Procesy międzyfazowe i zastosowania ITIES

Rozdział 12. Reakcje przejścia jonów przez granice faz	81
Rozdział 13. Jonoforowe przejścia jonów	85
Rozdział 14. Układy redoks i reakcje przeniesienia elektronu	89
Rozdział 15. Ekstrakcja cieczowa i międzyfazowa synteza organiczna	94
Rozdział 16. Elektroosadzanie na cieczowych granicach faz	96
Rozdział 17. ITIES w elektroanalizie	98
Rozdział 18. ITIES w farmacji	101

Część III Cieczowe ogniwa woltaiczne

Rozdział 19. Potencjał Volty i ogniwa woltaiczne	107
Rozdział 20. Ogniwa woltaiczne z ITIES	110
Rozdział 21. Potencjały adsorpcyjne związków dipolowych	114
Literatura	119
Skorowidz	138
O autorach	140

Ważniejsze symbole i skróty

a_i^w, a_i^o	— aktywność jonu i w fazie wodnej i fazie organicznej (mol m^{-3} , mol cm^{-3})
$a_{\pm}^w, a_{\pm}^o$	— średnia aktywność elektrolitu w fazie wodnej i fazie organicznej (mol m^{-3} , mol cm^{-3})
A	— powierzchnia granicy faz (m^2 , cm^2)
B_i, B_{MX}	— współczynnik podziału jonu i elektrolitu
c_i^w, c_i^o	— stężenie jonu i w fazie wodnej i organicznej (mol dm^{-3} , mol m^{-3})
C	— różniczkowa pojemność warstwy podwójnej (F m^{-2} , F cm^{-2})
C_d	— wypadkowa pojemność obu warstw rozmytych (F m^{-2} , F cm^{-2})
C_w	— pojemność Warburga (F m^{-2} , F cm^{-2})
D_i^w, D_i^o	— współczynnik dyfuzji jonu i w fazie wodnej i organicznej ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
$E_1^{o,o}, E_2^{w,o}$	— standardowy potencjał (SEM) jonu w fazie wodnej i organicznej (V, mV)
E_k	— napięcie kompensujące (V, mV)
ΔE_k	— różnica napięć kompensujących (V, mV)
F	— stała Faradaya ($96,485 \text{ kC mol}^{-1}$)
$\Delta_o^w G_i^o$	— standardowa energia podziału jonu i (J mol^{-1} , kJ mol^{-1})
ΔG_i^*	— elektrochemiczna energia aktywacji (J mol^{-1} , kJ mol^{-1})
$\Delta G_i^*(\text{ch})$	— część chemiczna elektrochemicznej energii aktywacji (J mol^{-1} , kJ mol^{-1})
$\Delta G_i^*(\text{el})$	— część elektryczna elektrochemicznej energii aktywacji (J mol^{-1} , kJ mol^{-1})
ΔG^f	— energia przeniesienia (formalna) elektronu (J mol^{-1} , kJ mol^{-1});
$g_o^w(\text{jon})$	— jonowa część potencjału Galvaniego (V, mV)
$g_o^w(\text{dipol})$	— dipolowa część potencjału Galvaniego (V, mV)

i	— gęstość prądu ($A\ m^{-2}$, $mA\ cm^{-2}$)
I	— natężenie prądu (A , mA)
J^{wo}	— szybkość międzyfazowego strumienia ekstrakcyjnego ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$)
k_i^{wo}, k_i^{ow}	— efektywne (formalne) stałe szybkości przejścia z fazy wodnej do organicznej i na odwrót
K_i	— stała podziału
m_i	— liczba moli jonów w fazie wodnej i organicznej
N_A	— stała Avogadra ($6,023 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$)
p_{ef}	— efektywny moment dipolowy ($C\ m$)
q^w	— powierzchniowa gęstość ładunku (nadmiar gęstości ładunku) na granicy faz od strony wodnej ($C\ m^{-2}$, $C\ cm^{-2}$)
R	— stała gazowa ($8,314\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)
R_s	— opór (rezystancja) elektrolitu, elektrody i połączeń (Ω)
R_{tr}	— opór przejścia ładunku przez granicę faz ($\Omega\ m^{-2}$, $\Omega\ cm^{-2}$)
R_W	— opór Warburga ($\Omega\ m^{-2}$, $\Omega\ cm^{-2}$)
T	— temperatura (K)
V_w, V_o	— objętości fazy wodnej i organicznej (m^3 , cm^3)
W	— impedancja Warburga ($\Omega\ m^{-2}$, $\Omega\ cm^{-2}$)
w_r, w_p	— energie przeniesienia elektronów do optymalnych położenia substratu i produktu ($J\ mol^{-1}$, $kJ\ mol^{-1}$)
z_i	— liczba ładunkowa jonu i
α_i^w, α_i^o	— rzeczywiste potencjały naładowanych cząstek (jonów i elektronów) w fazie wodnej i organicznej ($J\ mol^{-1}$, $kJ\ mol^{-1}$)
β	— stała równowagi procesu adsorpcji
Θ	— stopień pokrycia
χ^o, χ^w	— potencjały powierzchniowe fazy organicznej i wodnej (V , mV)
λ	— energia reorganizacji ($J\ mol^{-1}$, $kJ\ mol^{-1}$)
$\varepsilon^o, \varepsilon^w$	— względna przenikalność elektryczna (stała dielektryczna) fazy wodnej i organicznej
ε_0	— przenikalność elektryczna próżni ($8,854 \cdot 10^{-12}\ F\ m^{-1}$)
$\varepsilon_{ef}^w, \varepsilon_{ef}^o$	— efektywna względna przenikalność elektryczna fazy wodnej i organicznej
φ^w, φ^o	— potencjały wewnętrzne fazy wodnej i organicznej (V , mV)
$\Delta_o^w \varphi$	— potencjał Galvaniego (V , mV)
$\Delta_o^w \varphi(zcp)$	— potencjał Galvaniego zerowego ładunku (V , mV)
$\Delta_o^w \varphi_i^o$	— standardowy potencjał Galvaniego jonu i (V , mV)
Ψ^w, Ψ^o	— potencjał zewnętrzny fazy wodnej i organicznej (V , mV)
$\Delta_o^w \Psi$	— potencjał Volty (V , mV)
η	— lepkość roztworu ($N\ s\ m^{-2}$)
Γ_i	— nadmiar powierzchniowy zaadsorbowanego składnika i roztworu ($mol\ m^{-2}$)
γ	— napięcie międzyfazowe i powierzchniowe ($J\ m^{-2}$, $N\ m^{-1}$)
γ_i^w, γ_i^o	— współczynniki aktywności jonu i w fazie wodnej i organicznej
μ_i^w, μ_i^o	— potencjały chemiczne składnika i w roztworze wodnym i organicznym ($J\ mol^{-1}$)
$\overline{\mu}_i^w, \overline{\mu}_i^o$	— potencjały elektrochemiczne składnika i w roztworze wodnym i organicznym ($J\ mol^{-1}$)

$\mu_i^{\circ,w}, \mu_i^{\circ,o}$	— standardowe potencjały chemiczne jonu i w fazie wodnej i organicznej (J mol^{-1})
π	— ciśnienie powierzchniowe (J m^{-2} , N m^{-1})
σ	— współczynnik Warburga ($\Omega \text{ m}^2 \text{ s}^{-1/2} \text{ rad}^{1/2}$, $\text{F}^{-1} \text{ m}^2 \text{ s}^{1/2} \text{ rad}^{-1/2}$)
ω	— częstość (rad s^{-1})

BLM	— dwuwarstwa lipidowa
BTPHPA ⁺	— kation bis(trifenylfosforanodiylo)amoniowy
CE	— prądowe elektrody pomocnicze
CTAB	— bromek cetyltrimetyloamoniowy
CV ⁺	— kation fioletu krystalicznego
DAH ⁺	— kation protonowanej dopaminy
DCC ⁻	— anion bis(dikarba- <i>nido</i> -undekaboranylo)kobaltanowy(III)
DCE, d	— 1,2-dichloroetan
DPPC, PC	— dipalmitoylofosfatydylocholina, lecytyna
DLPC	— dilaurylofosfatydylocholina
Fc	— ferrocen
GCh	— teoria Gouy i Chapmana
ITIES	— granica faz dwóch niemieszających się roztworów elektrolitów
MO	— oranż metylowy
MVN	— zmodyfikowany model Verweya i Nielsena
NB, n	— nitrobenzen
NPOE	— eter <i>o</i> -nitrofenylowo-oktylowy
o	— rozpuszczalnik organiczny, faza organiczna
OOH	— <i>n</i> -oktanol
Ph	— fenyl
Pi ⁻	— pikrynian
RE	— elektroda odniesienia
SCE	— nasycona elektroda kalomelowa
VN	— model Verweya i Niessena
w	— woda, faza wodna
TBA ⁺	— kation tetrabutylamoniowy
TDA ⁺	— kation tetradodecylamoniowy
TEA ⁺	— kation tetraetylamoniowy
TFPhB ⁻	— tetrakis[3,5-bis(trifluorometylo)fenylo]boran
TMA ⁺	— kation tetrametylamoniowy
TPA ⁺	— kation tetrapentylamoniowy
TPhA ⁺	— kation tetrafenylamoniowy
TPhAs ⁺	— kation tetrafenylarsoniowy
TPhClB ⁻	— tertakis(4-chlorofenylo)boran
TPrA ⁺	— kation tetrapropylamoniowy

Rozdział 1

Wstęp

Cieczowe granice faz niemieszących się ze sobą roztworów elektrolitów występują w przyrodzie w różnych formach. W pierwszych, historycznie udokumentowanych, badaniach elektrycznych i elektrochemicznych wykorzystywano przede wszystkim tkanki żywych organizmów, a więc układy zawierające właśnie takie granice faz. Cienka warstwa roztworu w rozpuszczalniku organicznym rozdzielająca dwa niemieszące się z nią roztwory wodne jest przykładem najprostszej membrany, nazywanej membraną cieczową lub ciekłą. Cieczowe granice faz odgrywają również istotną rolę w wielu naturalnych i technologicznych procesach fizykochemicznych.

Cieczowe granice fazowe i powierzchnie są elektryzowane wskutek przejścia jonów lub elektronu, adsorpcji jonów i cząsteczek dipolowych bądź dzięki tym wszystkim procesom jednocześnie. Obecność w tych układach wodnych i niewodnych roztworów elektrolitów jest czynnikiem decydującym o elektrochemicznej naturze wielu cieczowych granic fazowych. Wynikający stąd elektrodowy charakter takich układów umożliwił zastosowanie do ich badania prawie wszystkich klasycznych metod elektrochemicznych. W dotychczasowych badaniach elektrochemicznych jedną z faz cieczowych praktycznie zawsze był roztwór wodny.

Badania elektrochemiczne cieczowych granic fazowych przyniosły olbrzymi postęp w ostatnim ćwierćwieczu XX wieku i w latach bieżących. Wykorzystanie dobrze opracowanych teoretycznych podstaw, znanych metod i technik eksperymentów elektrochemicznych wniosło wielki wkład do obecnego rozumienia zjawisk występujących w tych układach i doprowadziło w latach osiemdziesiątych XX wieku do powstania odrębnego działu elektrochemii — elektrochemii granic fazowych pomiędzy niemie-

szającymi się roztworami elektrolitów. Jest to więc stosunkowo nowa, fascynująca i interdyscyplinarna dziedzina elektrochemii o dużym znaczeniu, zarówno poznawczym jak i praktycznym. Wiąże ona elektrochemię z chemią koloidów, chemią analityczną, fizykochemią membran, fizykochemią różnych procesów rozdzielania, fotochemią i farmakologią oraz ich zastosowaniami przemysłowymi.

Niezwykle ważną rolę w rozwoju elektrochemii cieczowych granic fazowych oraz wzrostu zainteresowania tą dziedziną odegrał Jiří Koryta — wybitny czeski elektrochemik drugiej połowy XX wieku. Propagował m. in. koncepcję cieczowej granicy faz jako bardzo użytecznego modelu „połowy biologicznej membrany”.

Szybki i znaczący rozwój tej dziedziny potwierdzają, w stosunku do wcześniejszych opracowań [1, 2], liczne artykuły przeglądowe i rozdziały w monografiach. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują prace opublikowane w ostatnim dwudziestoleciu [3–25]. Są tam również prace Koryty [3, 5, 8, 9]. Bardzo bogate tematycznie są prace zbiorowe [10, 21–23], zawierające przeglądy różnych aspektów badań i zastosowań elektrochemii cieczowych granic fazowych. Jednym z redaktorów i autorów tych opracowań jest Aleksander Volkov, który jest także współautorem monografii na ten temat [24]. Rozdziały dotyczące tych zagadnień znajdują się również w niektórych podręcznikach elektrochemii, np. [26, 27]. W ostatnim dwudziestoleciu prace z elektrochemii niemieszących się roztworów elektrolitów były prezentowane na wielu konferencjach elektrochemicznych, w tym na wszystkich zjazdach International Society of Electrochemistry* (ISE), także na ubiegłorocznym sześćdziesiątym pierwszym zjeździe w Nicei oraz na konferencjach „Heyrovsky Discussion” w Czechach.

Prezentację zarysu tematyki elektrochemii cieczowych granic fazowych powinny ułatwić następujące wyjaśnienia definiujące różne typy cieczowych układów. Cieczowe granice fazowe występują jako makro-, mikro- i nanoheterogeniczne układy. Ostatnimi dwiema grupami, w skrócie nazywanymi mikroukładami, zajmuje się głównie chemia koloidalna. Wśród tych mikroukładów wymienić należy przede wszystkim micelle, liposomy i mikroemulsje [1, 2, 12, 17, 24] (p. rozdz. 11). Dotychczas zdecydowanie największe postępy badawcze dotyczą makroukładów, tj. układów o grubości $> 100\ \mu\text{m}$, obejmujących także różne typy naturalnych i sztucznych membran. Nasza książka dotyczy przede wszystkim tych układów.

Bardzo użyteczne jest rozróżnienie dwóch grup niemieszących się ze sobą cieczy, a mianowicie: woda–polarny rozpuszczalnik, np. nitrobenzen i 1,2-dichloroetan, oraz woda–niepolarny rozpuszczalnik, np. oktan i dekan [1]. Układy pierwszej grupy obejmują rozpuszczalniki organiczne o względnej przenikalności elektrycznej zapewniającej przynajmniej częściową dysocjację elektrolitów na jony. Na granicach faz jonowych układów pierwszej grupy mogą dzięki temu ustalać się międzyfazowe równowagi elektrochemiczne. Umożliwia to bezpośrednio, tj. przy użyciu cieczowych ogniw galwanicznych, pomiary potencjałów Galvaniego oraz ich zmian bądź różnic. Natomiast w układach grupy drugiej generowane są tylko potencjały powierzchniowe. Ich różnice oraz zmiany wywołane adsorpcją można badać za pomocą ogniw voltaicznych.

*Międzynarodowe Towarzystwo Elektrochemiczne.

W anglojęzycznej literaturze, dominującej w dziedzinie elektrochemii, popularny jest zaproponowany przez Korytę skrót ITIES*. W tekście naszego przeglądu będziemy się posługiwać tym skrótem, a także wymiennie terminami: „jonowe układy cieczowe”, „cieczowe granice faz” i „granice faz ciecz–ciecz”. Stosowane jest także określenie „miękkie granice faz”. Określenia te są jednak bardziej szerokie i nie są tak jednoznaczne jak ITIES, gdyż obejmują one również granice faz roztworów nie-elektrolitów oraz roztworów elektrolitów z cieczami niepolarnymi i ich roztworami nieelektrolitów. Te ostatnie układy przedstawiliśmy w części III.

Podstawowym celem naszej książki, jednej z niewielu w literaturze światowej książek dotyczących elektrochemii cieczowych granic fazowych, jest przedstawienie i popularyzacja tej dziedziny, zarysu jej rozwoju, zasadniczych koncepcji, stosowanych metod, ważniejszych wyników badań, także dostarczenie informacji o wkładzie polskich badaczy oraz obecnego stanu badań w tej dziedzinie. Książka ta, mimo niewielkiej objętości, zawiera również opis najważniejszych praktycznych zastosowań cieczowych układów, zarówno już stosowanych jak i potencjalnych.

Zagadnienia zawarte w tej książce staraliśmy się przedstawić w taki sposób i w takim zakresie, aby mogła ona być wykorzystywana zarówno jako podręcznik dla studentów i początkujących badaczy (doktorantów) — nie tylko elektrochemików, ale także jako podstawowa monografia z dziedziny elektrochemii cieczowych granic fazowych. Służą temu duże liczby odnośników literaturowych oraz zamieszczonych rysunków, szczególnie w rozdz. 8, pochodzących** z prac różnych autorów. Rysunki te mają na celu ilustrację niektórych modeli, zależności, metod badawczych, ważniejszych wyników badań i ich zastosowań.

Główne źródło naszego opracowania stanowią przede wszystkim wymienione wcześniej opracowania przeglądowe, zwłaszcza w dużym stopniu artykuły jednego z nas [4, 28–30] oraz cytowane dalej w tekście różne, w tym także nasze publikacje oryginalne. Liczne odsyłacze do rozdziałów powinny ułatwić lekturę wybranych, szczególnie interesujących Czytelnika, fragmentów książki.

Część I książki zawiera przede wszystkim opis termodynamicznych podstaw elektrochemicznych równowag jonowych oraz źródeł międzyfazowych potencjałów elektrycznych. W jej kolejnych rozdziałach omówiono najważniejsze typy cieczowych ogniw galwanicznych, potencjałów podziałowych oraz badania energii podziału jonów. W części I przedstawiono również dane dotyczące właściwości fizykochemicznych najważniejszych rozpuszczalników organicznych oraz główne pomiarowe metody elektrochemiczne stosowane w badaniach ITIES. Część ta zawiera także informacje dotyczące polaryzowalnych granic cieczowych oraz struktury i adsorpcji na tych granicach. Ostatni rozdział części I dotyczy właściwości mikrogranicy fazowych niemieszających się roztworów elektrolitów.

Część II prezentuje procesy przejścia jonów i elektronu przez ITIES oraz ich praktyczne zastosowania. Wśród głównych zastosowań należy wymienić cieczową ekstrakcję różnych substancji, katalizę międzyfazową ułatwiającą syntezę wielu zwią-

*Jest to akronim określenia w języku angielskim *the interfaces between two immiscible liquid electrolyte solutions*.

**Za zgodą wydawców.

ków organicznych, elektroanalizę jonów i cząsteczek (także bioorganicznych), elektroosadzanie nanocząstek metali i polimerów na cieczowych granicach faz, reakcje fotoelektrochemiczne oraz farmakodynamikę. Dwie ostatnie wymienione dziedziny są ściśle związane z bioelektrochemiczną problematyką membranową. Cieczowe granice faz umożliwiają m.in. zastąpienie toksycznych elektrod, np. rtęciowych, w badaniach analitycznych, a w zakresie farmakodynamiki badania właściwości biochemicznych i fizjologicznej aktywności leków.

W części III przedstawiono właściwości potencjałów Volty i ogniów voltaicznych oraz ich wykorzystanie zarówno w badaniach ITIES, jak i cieczowych granic fazowych woda–niepolarny rozpuszczalnik organiczny. Szczególne znaczenie i szerokie zastosowania mają, przeprowadzane również metodą ogniów voltaicznych, badania adsorpcji różnych związków chemicznych, przede wszystkim surfaktantów i fosfolipidów.