

Rozdział 4

Elektryzacja ciekłych granic fazowych i ich potencjały elektryczne

Cząsteczki, atomy i jony znajdujące się na granicach faz podlegają działaniu różnych anizotropowych sił, zależnych od odległości. Działania te powodują różne zjawiska m.in. prowadzące do elektryzacji granic fazowych. Elektryzacja oznacza, że makroskopowo obserwuje się różnice gęstości ładunku, różnice potencjału elektrycznego, a w stanach nierównowagowych także przepływ prądu elektrycznego. „Elektryzacja” jest szerszym określeniem od pojęcia „ładowania” granicy faz związanego z przejściem ładunku elektrycznego, gdyż oprócz przejścia elektronu i/lub jonów obejmuje również efekty związane z adsorpcją i orientacją cząsteczek dipolowych.

Cieczowe granice faz zwykle są elektryzowane poprzez dysocjację jonową, niejednakowy rozdział jonów, ich adsorpcję oraz przez określoną orientację i adsorpcję dipoli molekularnych. Zjawiska te mogą występować także jednocześnie. Rozdział ładunku oraz cząsteczek polarnych opisuje się zwykle jako tworzenie odpowiednio jonowych i dipolowych warstw podwójnych.

Obecność potencjału międzyfazowego, tj. różnicy potencjałów elektrycznych między dwiema różnymi fazami skondensowanymi oraz na powierzchniach tych faz stykających się z obojętnym gazem, zwykle powietrzem (nazywanych swobodnymi powierzchniami), jest podstawową cechą, makroskopowo wykrywalną, każdej elektryzowanej granicy faz i swobodnej powierzchni.

Systematyka oraz terminologia termodynamicznych i elektrycznych potencjałów, rekomendowane do opisu typowych układów elektrochemicznych metal/roztwór [52, 53], są również bardzo użyteczne do opisu cieczowych granic fazowych woda-rozpuszczalnik organiczny [10, 14, 15, 24, 28–30, 54, 55].

Najważniejszym potencjałem międzyfazowym jest potencjał Galvaniego, $\Delta_o^w \varphi$. Jest to różnica potencjałów wewnętrznych φ^w i φ^o obu faz. $\Delta_o^w \varphi$ zależy od chemicznej natury faz. W stanie równowagi potencjały elektrochemiczne i -tych jonów obecnych w obu stykających się fazach są jednakowe

$$\bar{\mu}_i^w = \bar{\mu}_i^o \quad (1)$$

Korzystając z definicji potencjału elektrochemicznego, można tę równość zapisać w formie

$$\mu_i^{\circ,w} + RT \ln a_i^w + z_i F \varphi^w = \mu_i^{\circ,o} + RT \ln a_i^o + z_i F \varphi^o \quad (2)$$

$$\Delta_o^w \varphi = \varphi^w - \varphi^o = [-1/(z_i F)]_o^w \mu_i = [-1/(z_i F)] \Delta_o^w G_i^o \quad (3)$$

W zależnościach tych symbole $\mu_i^{\circ,w}$, $\mu_i^{\circ,o}$ oznaczają standardowe potencjały chemiczne jonów lub elektronu; a_i^w , a_i^o reprezentują ich aktywności w obu fazach, a R , F i T odpowiadają stałej gazowej, stałej Faradaya i temperaturze. Z równości (3) można łatwo uzyskać zależność Nernsta, określającą operacyjnie potencjał Galvaniego granicy faz:

$$\Delta_o^w \varphi = \varphi^w - \varphi^o = \Delta_o^w \varphi_i^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^o}{a_i^w} \quad (4)$$

Standardowy potencjał Galvaniego jest zdefiniowany wzorem

$$\Delta_o^w \varphi_i^o = -\Delta_o^w G_i^o / (z_i F) \quad (5)$$

Różnica energii $\Delta_o^w G_i^o$ określa stopień rozdziału jonów pomiędzy obie fazy i różnicę energii ich solwatacji w tych fazach.

Jest to fundamentalna zależność elektrochemiczna, której kluczową rolę w elektrochemii ciekłych granic fazowych docenili Randles i Karpfen [34], a w pełni wykorzystali Koryta i współprac. [5, 8, 9, 38]. Standardowa energia przejścia jonu z fazy wodnej do organicznej, $\Delta_o^w G_i^o$, jest różnicą standardowych potencjałów chemicznych jonów, a więc w istocie ich standardowych energii solwatacji w obu fazach:

$$\Delta_o^w G_i^o = \mu_i^{\circ,w} - \mu_i^{\circ,o} \quad (6)$$

Równanie (4) można zapisać także w formie

$$\Delta_o^w \varphi = \Delta_o^w \varphi_i^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{\gamma_i^o c_i^o}{\gamma_i^w c_i^w} \quad (7)$$

przy czym γ_i^w i γ_i^o reprezentują współczynniki aktywności.

Obok potencjału Galvaniego istotne znaczenie ma także inny międzyfazowy potencjał nazywany potencjałem Volty (lub dawniej potencjałem kontaktowym), $\Delta_w^o \Psi$. Jest to różnica zewnętrznych potencjałów obu faz znajdujących się w elektrochemicznej równowadze względem naładowanych i -tych cząstek, tj. przede wszystkim jonów lub elektronu. Dla wszystkich elektrochemicznych układów dwufazowych, a więc także dla układów typu w/o, istnieje relacja

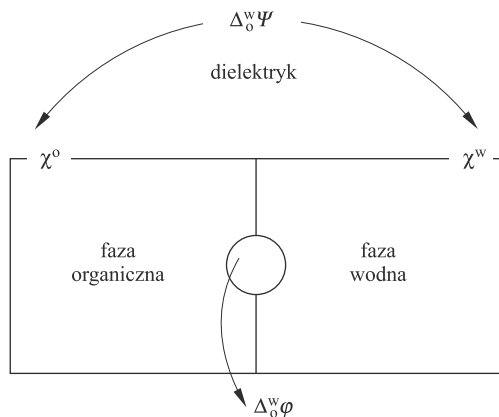
$$\Delta_w^o \Psi = -z_i F (\alpha_i^w - \alpha_i^o) \quad (8)$$

w której α_i^w i α_i^o reprezentują rzeczywiste potencjały naładowanych cząstek. Potencjał rzeczywisty jest zdefiniowany jako suma potencjału chemicznego oraz członu

elektrycznego zawierającego potencjał powierzchniowy fazy, χ^o , np. roztworu organicznego:

$$\alpha_i^o = \mu_i^o + z_i F \chi^o \quad (9)$$

Elektryczne potencjały występujące na granicach dwóch ciekłych faz, z uwzględnieniem obojętnych chemicznie — zwykle gazowego lub ciekłego otoczenia dielektrycznego, przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Elektryczne potencjały występujące na granicach dwóch ciekłych faz

Zależności (1) i (2) razem ze związkiem potencjału Volty z potencjałem Galwaniego

$$\Delta_0^w \Psi = \Delta_0^w \varphi - \Delta_0^w \chi \quad (10)$$

umożliwiają uzyskanie różnych istotnych informacji elektrochemicznych (p. cz. III).

Potencjał Volty zależy nie tylko od chemicznej natury faz, lecz także od stanu ich powierzchni, reprezentowanych przez różnicę potencjałów powierzchniowych [zależności (8) i (9)]. W odróżnieniu od napięcia Galwaniego jest on wielkością mierzalną.

Potencjał Galwaniego, przy braku adsorpcji specyficznej, może być przedstawiony jako suma dwóch składowych; ładunkowej i dipolowej [10, 52–55]:

$$\Delta_0^w \varphi = g_o^w(\text{jon}) + g_o^w(\text{dipol}) \quad (11)$$

Przy czym $g_o^w(\text{jon}) \neq \Delta_0^w \Psi$ i $g_o^w(\text{dipol}) \neq \Delta_0^w \chi$, gdyż rozkład jonów i dipoli na granicy faz w/o jest zwykle różny od ich rozkładu na swobodnych powierzchniach roztworu wodnego i organicznego. Jest to spowodowane wzajemnym wpływem stykających się faz na orientację i adsorpcję cząsteczek w przestrzeni międzyfazowej. W typowych warunkach doświadczalnych potencjały χ^w i χ^o praktycznie nie zależą od stanu naładowania powierzchni, tj. od potencjału Volty. Natomiast potencjał $g(\text{jon})$ wpływa na zmianę składowej dipolowej $g(\text{dipol})$, co wyraźnie obserwuje się w przypadku granicy faz metal/roztwór [52, 53].

Podobnie jak w innych układach elektrochemicznych, np. na granicach fazowych metal-roztwór, również w układach ciecz–ciecz można osiągnąć stan polaryzowalnej granicy faz, tj. stan, w którym nie ma przejścia ładunku (jonów i elektronu) pomiędzy

fazami. Na takich zachowujących się kondensatorowo granicach faz, z przyczyn termodynamicznych lub kinetycznych, w określonym zakresie potencjałów zablokowane są przejścia jonów i elektronu. W tym zakresie potencjałów, zależnym od rozpuszczalników i elektrolitów tworzących dany układ cieczowy, zachodzi jedynie ładowanie jonowej warstwy podwójnej. Zakresy potencjałów polaryzacji, a więc i stopień „nieprzepuszczalności” jonów przez granicę faz, wyznacza się doświadczalnie (p. rozdz. 8 i 9). Można je również ocenić teoretycznie (p. rozdz. 5).

Ważną wielkością charakterystyczną dla każdej granicy faz jest punkt, a ściślej potencjał zerowego ładunku (zcp), znajdujący się zwykle w zakresie jej polaryzowalności. Jego wartość zależy od składu obu faz. W układach cieczowych, podobnie jak w przypadku granicy faz metal/roztwór, potencjały zerowego ładunku mogą być dwojakiego typu: termodynamicznego i swobodnego [55]. Termodynamiczny potencjał zerowego ładunku odpowiada idealnie kondensatorowemu zachowaniu warstwy podwójnej. Natomiast określenie „swobodny” odnosi się do sytuacji, w której zachodzi częściowe przejście przez granicę faz ładunku specyficznie zaadsorbowanych jonów.

Jeśli w danym układzie nie występuje adsorpcja specyficzna, potencjał Galvaniego w punkcie zerowego ładunku równy jest składowej dipolowej [52–54]:

$$\Delta_o^w \varphi(\text{zcp}) = \Delta_o^w g(\text{dipol}) \quad (12)$$

Specyficzna adsorpcja jonów na cieczowych granicach faz polega prawdopodobnie na chemicznej adsorpcji dużych jonów i asocjatów jonowych [14]. Wnosi ona dodatkowy wkład do potencjału Galvaniego, a więc również do potencjału zerowego ładunku.

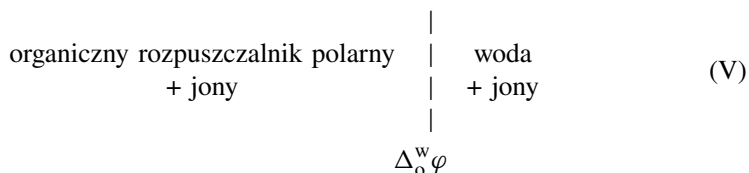
Potencjał powierzchniowy ciekłego, np. organicznego rozpuszczalnika, χ^o , jest zdefiniowany jako różnica elektrycznych potencjałów pomiędzy wnętrzami tej fazy i otaczającego ją obojętnego gazu, przy zerowej wartości potencjału zewnętrznego fazy ciekłej [52–54]. Źródłem potencjału powierzchniowego ciekłego roztworu jest określona orientacja, dominująca w strefie powierzchniowej, dipoli rozpuszczalnika oraz dipoli ewentualnych innych molekularnych składników tej fazy, a także jonowa warstwa podwójna.

Potencjał powierzchniowy χ^o jest wielkością niemierzalną, gdyż, podobnie jak potencjał wewnętrzny, jest różnicą potencjałów elektrycznych między dwiema różnymi fazami; w tym przypadku ciekłą i gazową. Natomiast względne zmiany bądź różnice potencjału χ^o , spowodowane zmianą składu roztworu, mogą być zmierzone za pomocą odpowiednich ogniów voltaicznych (p. cz. III).

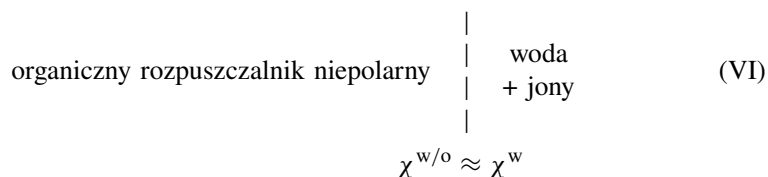
Określenie „potencjał powierzchniowy” bardzo często jest niefortunnie używane jako synonim potencjału jonowej warstwy podwójnej, tj. jonowej części potencjału Galvaniego, $g_o^w(\text{jon})$, występującej na fazowych granicach membran, cząstek mikroemulsji oraz miceli. Wielkość tego potencjału jest zwykle oceniana za pomocą miareczkowań kwasowo-zasadowych (p. rozdz. 11).

Jak wskazano we Wstępie, bardzo użyteczne jest rozróżnienie dwóch grup ciekłych granic fazowych, a mianowicie: woda–polarny rozpuszczalnik, np. nitrobenzen i 1,2-dichloroetan, oraz woda–niepolarny rozpuszczalnik (często w skrócie woda/olej), np. heptan, oktan i dekan.

W układach pierwszej grupy mogą ustalać się międzyfazowe równowagi elektrochemiczne (ITIES) i można, za pomocą ogniw galwanicznych, badać potencjały Galvaniego oraz ich zmiany (p. rozdz. 7 i 8). Natomiast w układach grupy drugiej można, z użyciem ogniw woltaicznych, wyznaczać różnice potencjałów powierzchniowych i potencjały adsorpcyjne (p. rozdz. 24), co ilustrują schematy (V) i (VI). Informacje o układach typu (VI) zawarto w cz. III.



oraz



Podstawowa różnica elektrochemiczna obu układów polega na obecności w układzie (V) zdysocjowanego elektrolitu w fazie organicznej i braku jonów w tej fazie w przypadku układu (VI). Davies i Rideal definitywnie wykazali [1], że to decyduje o naturze mierzonego potencjału międzyfazowego. Jeśli faza organiczna jest roztworem zawierającym zdysocjowany elektrolit, na granicy jej styku z roztworem wodnym ustala się równowaga termodynamiczna i powstaje, podobnie jak w przypadku wodnego roztworu elektrolitu graniczącego z metalem, jonowa warstwa podwójna (p. rozdz. 10).