

Od polarografie k elektrochemii na rozhraní dvou kapalin

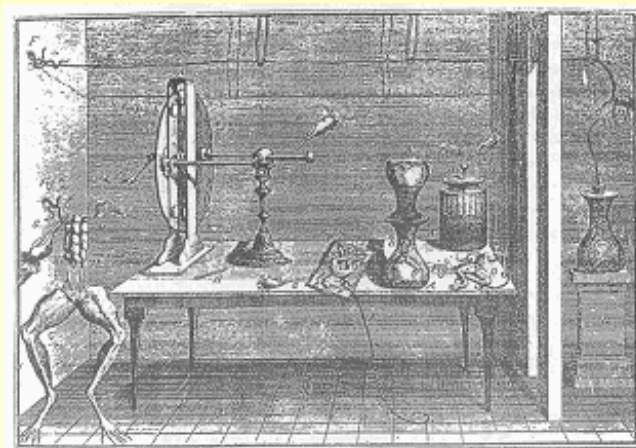
Vladimír Mareček

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR

1. Počátky elektrochemie
2. Rtuťová kapková elektroda
3. Polarografie
4. Rozhraní dvou roztoků elektrolytů
 - typy reakcí
 - směry výzkumu
 - příklady využití

Počátky elektrochemie

1786 - Luigi Galvani

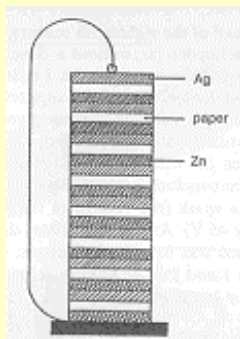


1. Vliv statické elektřiny na kontrakci svalu
2. Stejný efekt při propojení svalu a nervu pomocí „metallic arc“

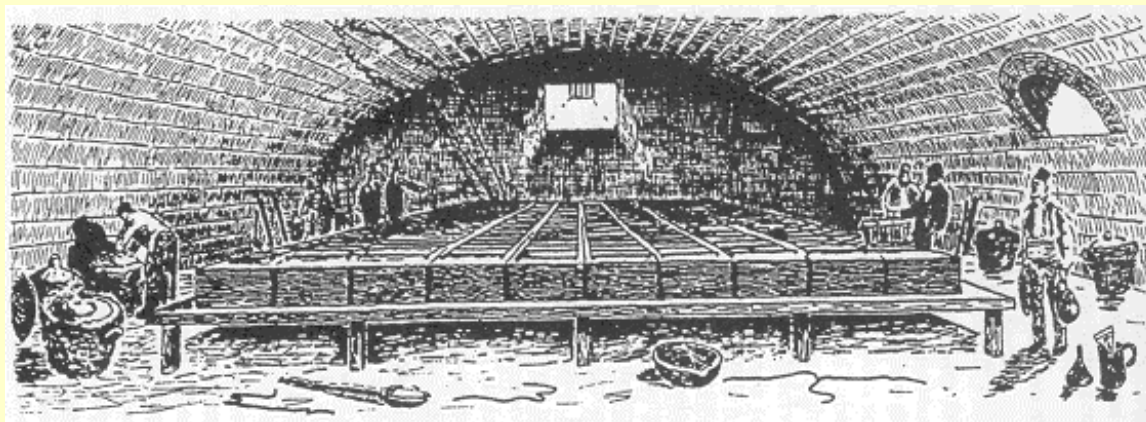
⇒ „animal electricity“

Elektřina vzniká v mozku,
nervy ji přenášejí do svalu

1800 – Alessandro Volta



Voltův „sloup“



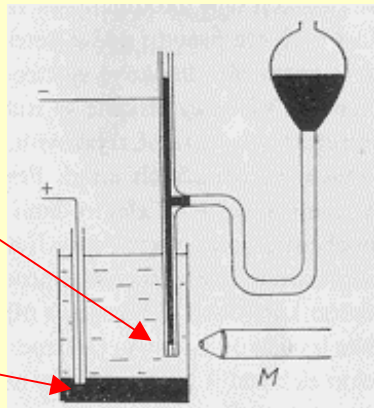
Baterie Voltových článků v Royal Institution (H. Davy)

1835 – M. Faraday, transformace chemické energie v elektrickou

Rtuťová kapková elektroda

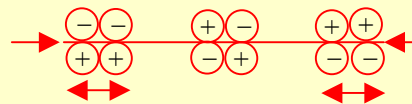
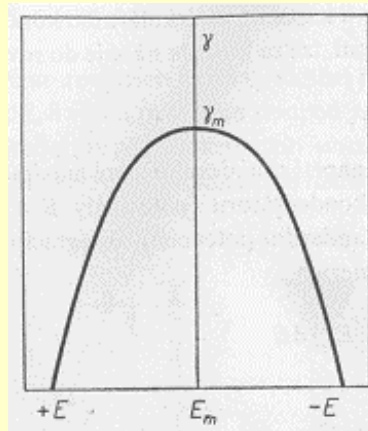
Elektrokapilarita – závislost povrchového napětí rtuti na vloženém napětí

1873 – G. Lippmann Statická metoda



Polarizovatelná elektroda

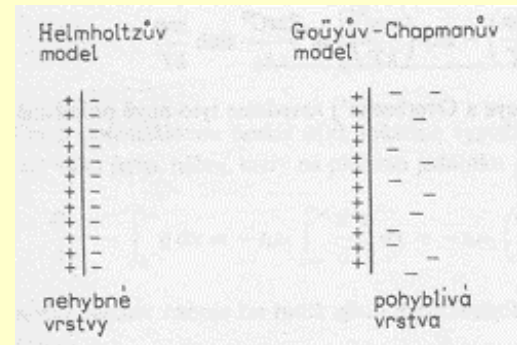
Nepolarizovatelná elektroda



Modely elektrické dvojvrstvy

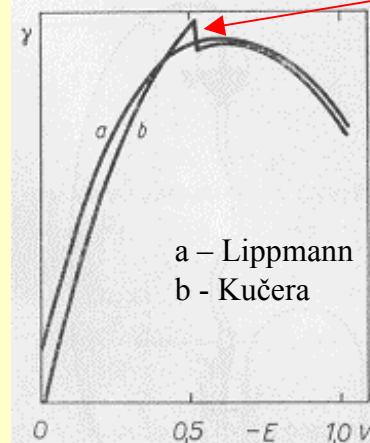
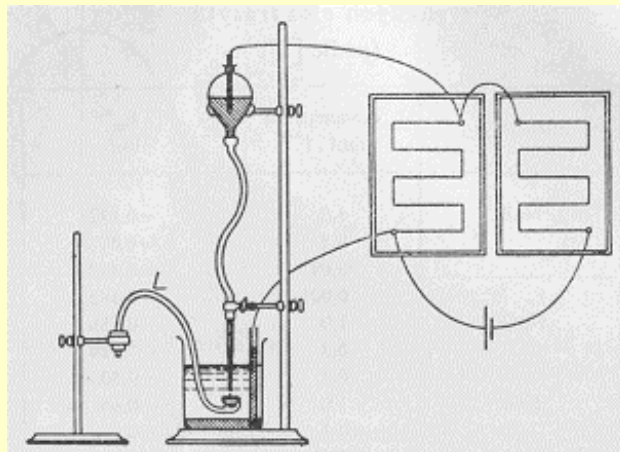
1879

1910 - 1913



1903 – B. Kučera

Dynamická metoda



anomální maximum

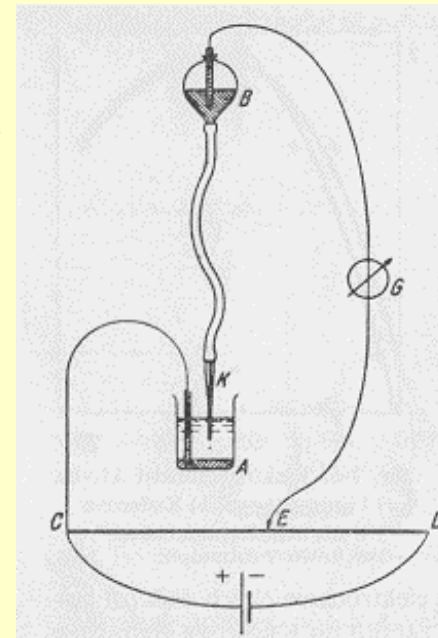


1918 - úkol pro J. Heyrovského

Polarografie

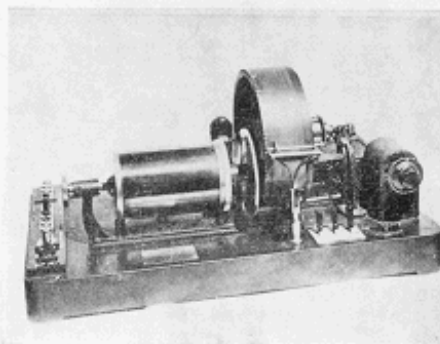
1922 - J. Heyrovský „All must be made with the galvanometer“

1925 - J. Heyrovský a M. Shikata ⇒ Polarograf



Dr. V. NEJEDLÝ
MANUFACTURER OF PHYSICO-CHEMICAL INSTRUMENTS
PRAGUE XIX., Husova tř. 76, Czechoslovakia.

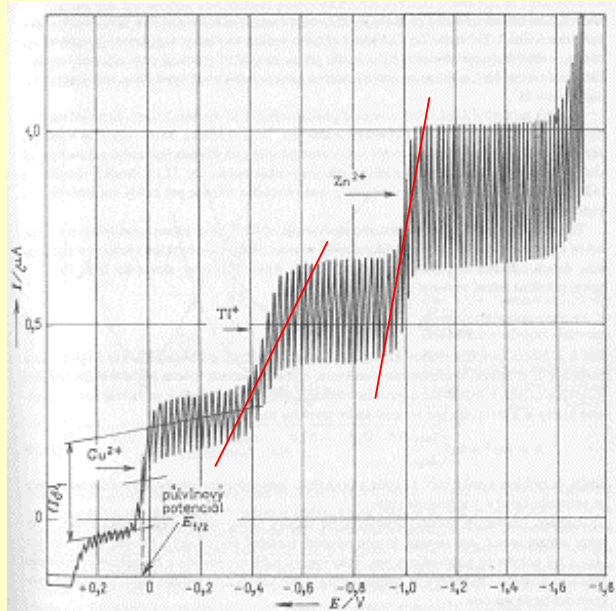
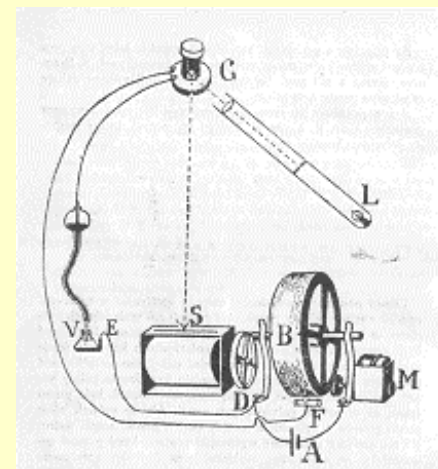
The POLAROGRAPH
SYSTEM HEYROVSKÝ-SHIKATA



A Self-recording Machine for Current-Voltage Curves.
New Type VI driven by electric motor (for 100-200 volt, direct or alternating current).

Supply of all apparatus for analysis with the dropping mercury kathode.
The complete outfit including the polarograph, a highly sensitive galvanometer, shunt, illuminating lamp, vessels, stands, etc.

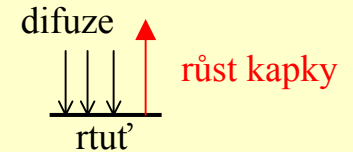
Prospectus on request obtainable from Dr. V. NEJEDLÝ,
MANUFACTURER OF PHYSICO-CHEMICAL INSTRUMENTS,
PRAGUE XIX., HUSOVA TR. 76 - CZECHOSLOVAKIA.
Telegrams: Polarograph, Praha.



Teoretický popis polarografické vlny

1934 – D. Ilkovič \Rightarrow lineární difuze k rostoucí kapkové elektrodě \Rightarrow

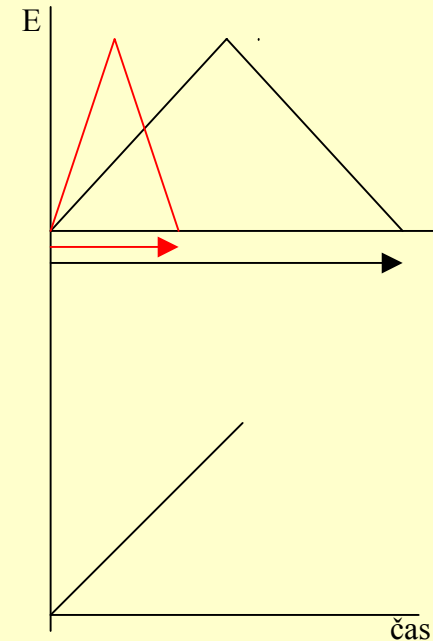
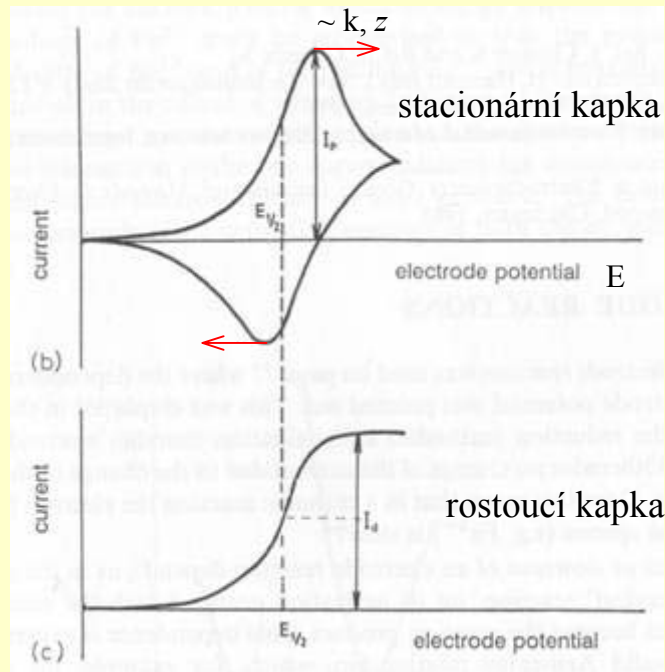
1952 – J. Koutecký \Rightarrow korekce na sférickou difuzi \Rightarrow 



Obrovský rozvoj polarografie a její využití v řadě dalších oborů vedl k udělení Nobelovy ceny Jaroslavu Heyrovskému v roce 1959

Využití polarografie: elektrodové reakce $M^{z+} + z e^- \xrightleftharpoons{k} M...(Hg)_x$
povrchové reakce (adsorpce), předřazené nebo následné chemické reakce
 \Rightarrow analytická chemie, studium reakčních mechanismů, fyzikální chemie, biofyzikální chemie

Voltametrie: 1948 – A. Ševčík
1950 – J. Randles



Elektrochemie na rozhraní dvou kapalin

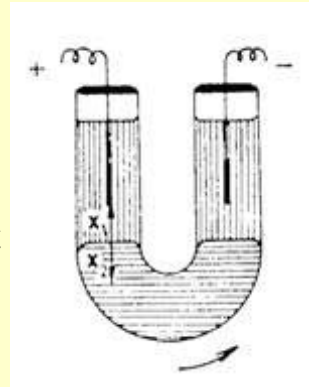
1902 – W. Nernst, E.H. Riesenfeld

R. Beutner

R.R. Dean

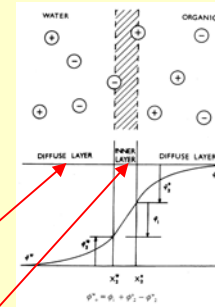
K.F. Bonhoeffer, M. Kahlweit

F.M. Karpfen, J. Randles



Vodná fáze | organická fáze

Změny koncentrace iontů při průchodu proudu

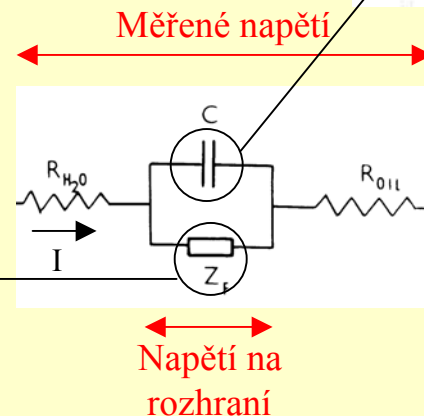
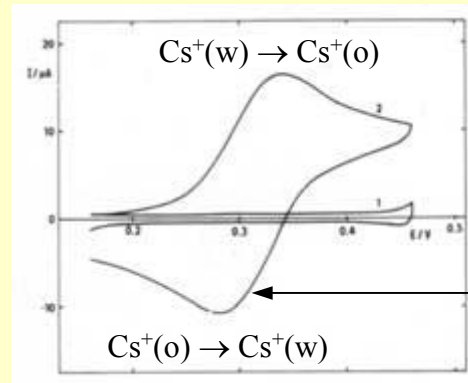
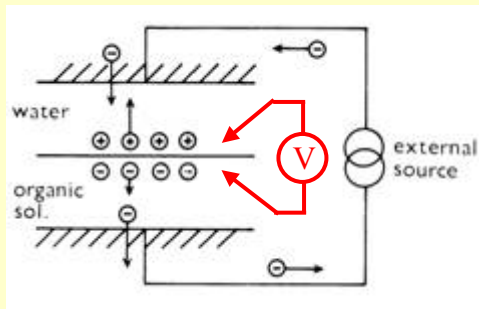
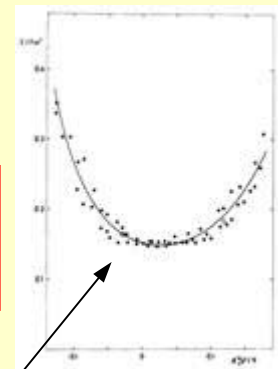


1939 – E.J.W. Verwey, K.F. Niessen: Struktura rozhraní

1956 – J. Guastalla, C. Gavach: Povrchové napětí, polarizace rozhraní

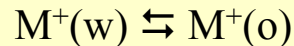
1977 – J. Koryta: Koncept ideálně polarizovaného rozhraní - ITIES

1979 – Z. Samec, J. Weber, V. Mareček: Reversibilní voltamogram přenosu Cs⁺

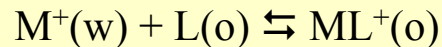


Typy reakcí

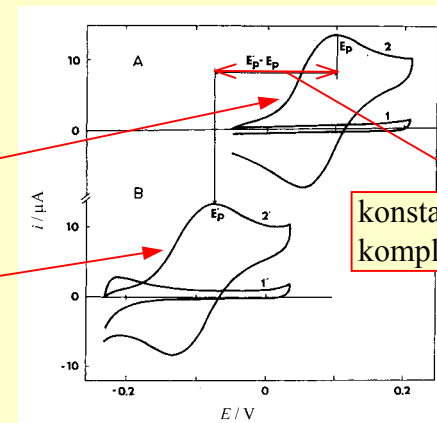
1. Jednoduchý přenos iontů



2. Usnadněný přenos iontů



3. Přenos elektronu mezi redox páry ve vodné a organické fázi

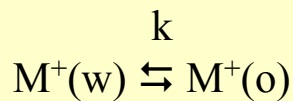


Složitější reakční mechanismy zahrnují předřadné nebo následné chemické reakce, adsorbované vrstvy na rozhraní, polymerace adsorbovaných vrstev atd.

Směry výzkumu elektrochemických procesů na kapalném rozhraní

1. Vlastnosti a struktura rozhraní, dynamika reakce přenosu náboje
2. Využití
 - stanovení koncentrace reaktantů (př. stanovení monensinu)
 - modelování procesů iontově selektivních elektrod
 - studium extrakčních procesů (př. selektivita ligandů)
 - řízení chemických reakcí napětím vloženým na rozhraní (homogenní a povrchové, př. polymerní a křemičitanové filmy)
 - jednoduchý model biologické membrány (př. adsorpce fosfolipidů)

Kinetika reakce přenosu iontů

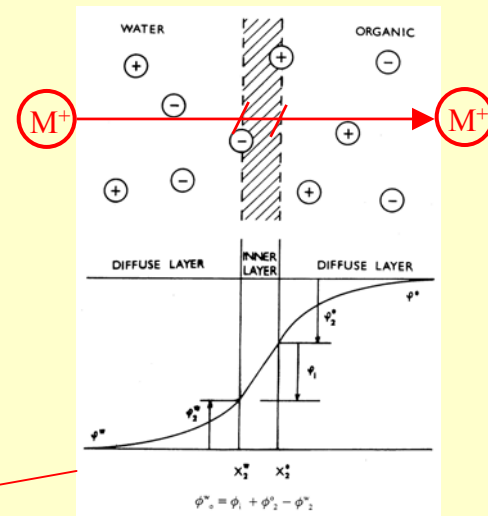


Hodnota rychlostní konstanty přenosu tetraetylamonného iontu /cm s⁻¹

1975
k = 2.3x10⁻³

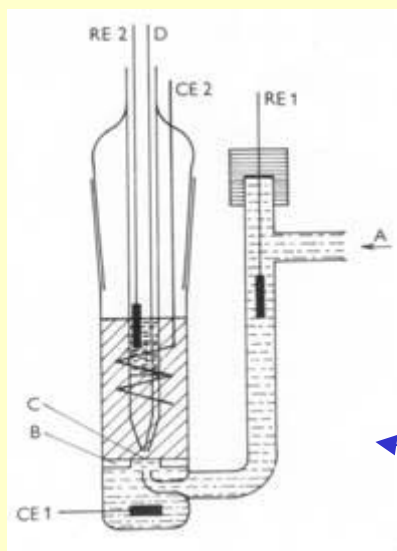
1986
k = 3.7x10⁻²

1996
k = 2.75x10⁻¹

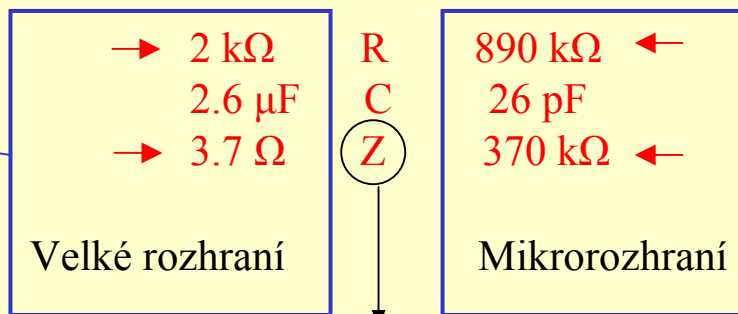
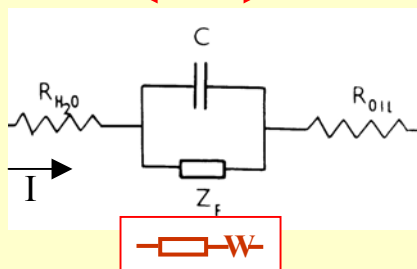


← měřené napětí →

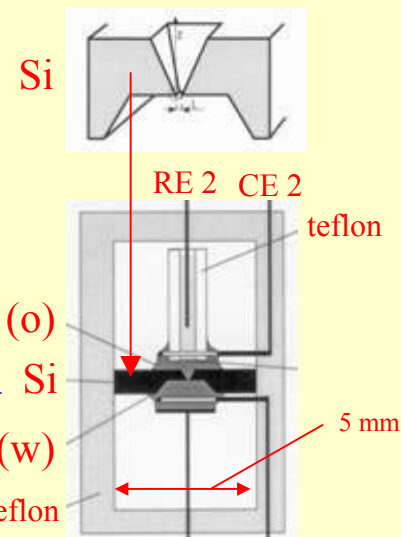
← napětí na rozhraní →



Plocha rozhraní
13 mm²



~ k



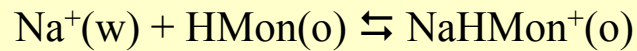
Plocha rozhraní
133 μm²

Stanovení monensinu

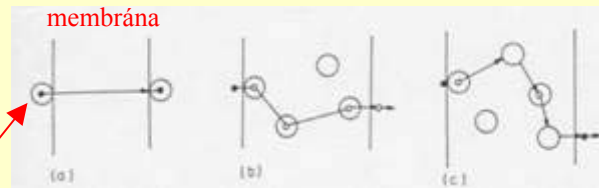
Ionofor (přenašeč iontů přes membrány)

Coccidiostatikum, přidává se do krmných směsí (drůbež)

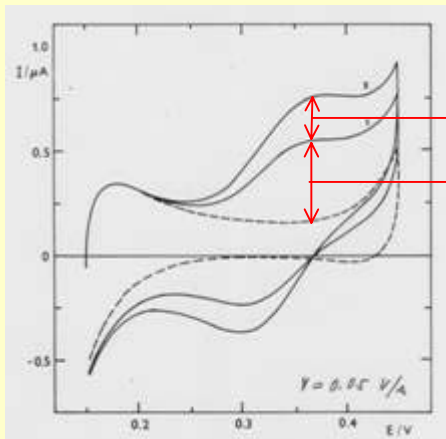
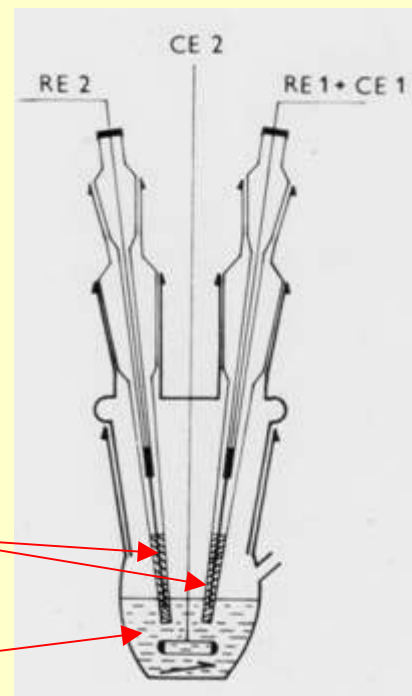
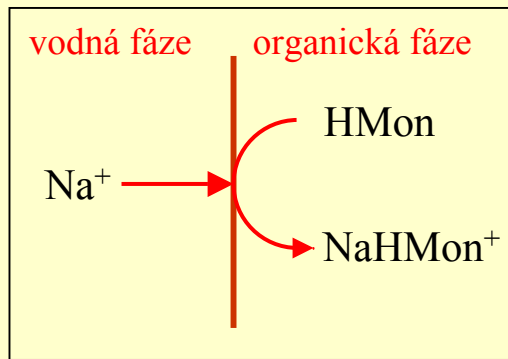
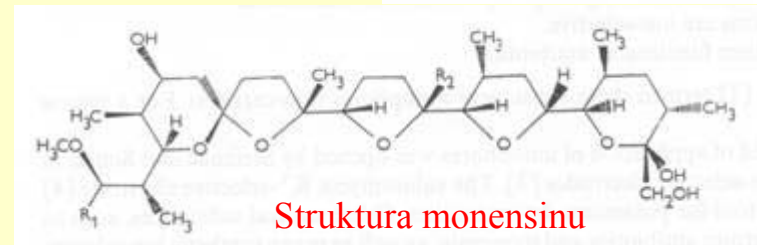
Fermentační proces, kultura *Streptomyces cinnamomensis*



$$\text{pH} < 5, \quad c_{\text{Na}^+} \gg c_{\text{HMon}}$$



	R ₁	R ₂
A	CH ₂ (Me) CO ₂ H	Et
B	CH ₂ (Me) CO ₂ H	Me
C	(CH ₂) ₃ CO ₂ H	Me



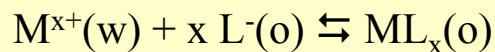
standardní přídavek
vzorek

Gelové elektrody
(3% agar, vodná fáze)

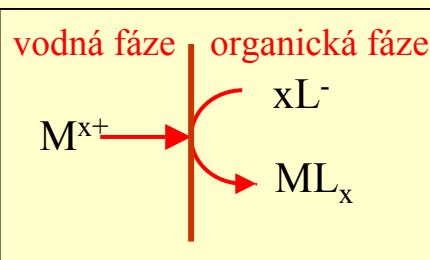
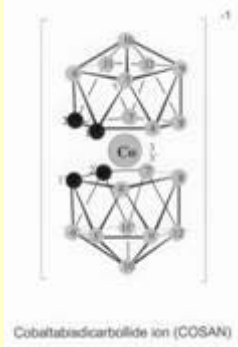
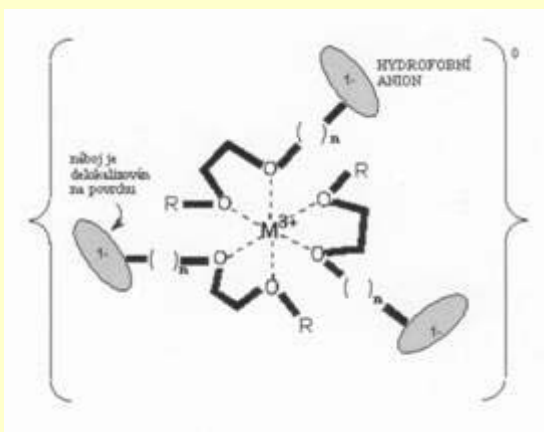
Organická fáze
(vzorek)

Studium extrakčních procesů

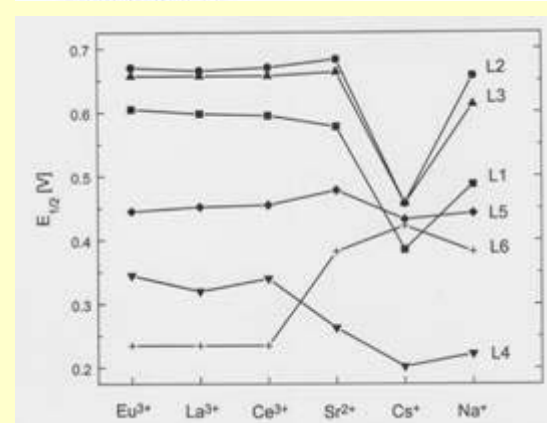
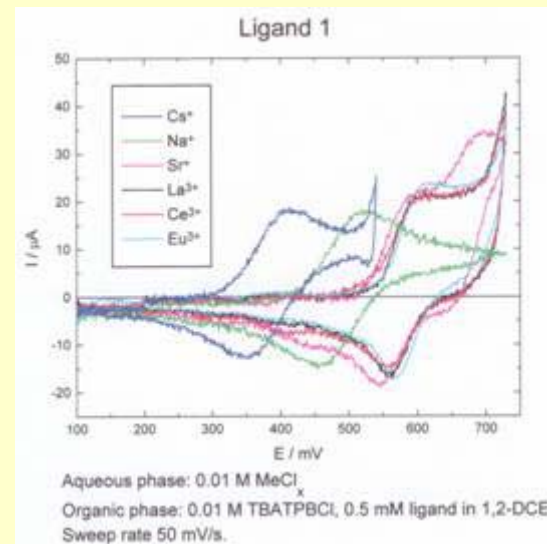
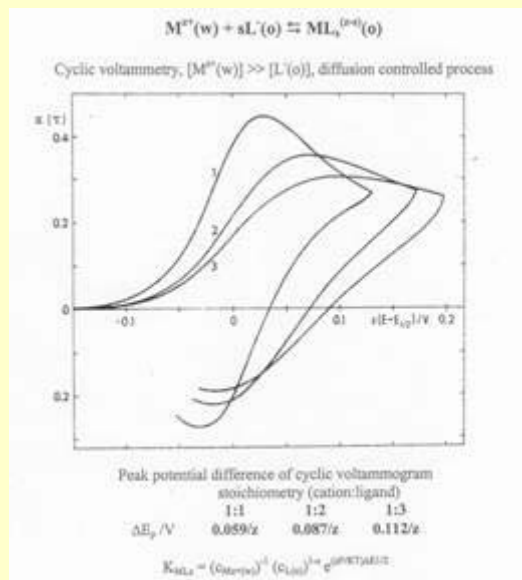
Separace Cs, Sr a aktinidů z jaderných odpadů na základě usnadněného přenosu iontů z vodné do organické fáze pomocí ligandů odvozených z kobaltabisdikarbolidového aniontu



ÚACh AVČR – syntéza ligandů



Teorie



Řízení chemických reakcí

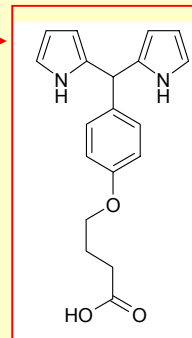
1. Tvorba kovových nanočástic na kapalném rozhraní: $Ox(o) \rightarrow Ox(w) + M^+(w) \rightarrow M(s) + Red(w)$

řídící reakce

homogenní reakce

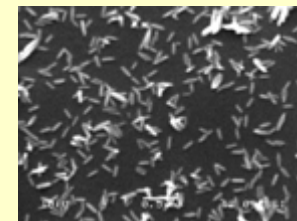
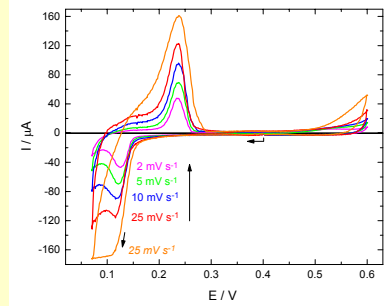
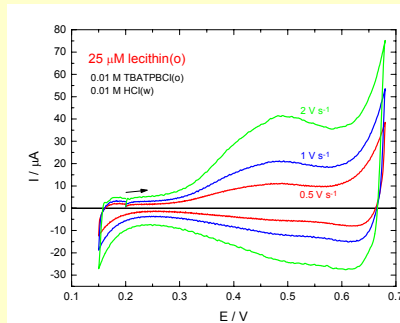
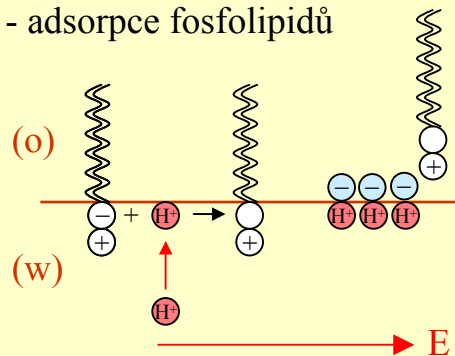
2. Tvorba povrchových filmů – využití rozdílných vlastností vodné a organické fáze, adsorpce

- organických: polymerace povrchově aktivních monomerů
- anorganických: potenciálem řízený přenos templátového kationtu z organické do vodné fáze, následná reakce s křemičitanovými ionty vodního skla (sol-gel metoda)



trimetyloctadecylammonium kation

- adsorpce fosfolipidů



Polarografie s elektrolytovou kapkovou elektrodou

1979

