

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.