

VÝZNAM ILKOVIČOVY ROVNICE V ELEKTROCHEMII

J. HEYROVSKÝ, A. A. VLČEK

Polarografický ústav ČSAV, Praha

K PADESÁTINÁM AKADEMICKÁ DIONÝZA ILKOVIČE

Roku 1934 uveřejnil D. Ilkovič, [1] jako 28letý, odvození své rovnice pro mezní difusní proud na rtuťové kapkové elektrodě, které se stalo brzo světově známým. Tato rovnice zní:

$$i_d = 0,627n FCD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}$$

kde i_d je střední proud zaznamenaný tlumeným galvanometrem, n je elektrovalence depolarisátoru, F Faradayův ekvivalent, C koncentrace depolarisátoru v gramo-molekulách v ml, D difusní konstanta depolarisátoru, m , střední průtoková rychlost rtuťi kapilárou a t doba kapky; všechny tyto hodnoty jsou vyjádřeny v absolutních jednotkách. Pro okanzitý difusní proud i_d , procházející v čase t po ukápnutí kapky je numerický koeficient místo 0,627 číslo $\frac{7}{6}$ krát větší.

Veškeré faktory Ilkovičovy rovnice jsou veličiny známé, fyzikálně snadno měřitelné, nebo vyplývající z geometrie koule, takže autor mohl ihned teoreticky vypočítat hodnotu mezního difusního proudu, který prochází kapkovou elektrodou. Nalezl velmi dobrou shodu s proudy zaznamenanými polarograficky. Ilkovič ukázal, že jeho zákonitost platí nejen pro mezní (limitní) difusní proud, nýbrž že i každý proud daný rychlostí difuze depolarisátoru k povrchu kapkové elektrody je roven

$$i = 0,627n FCD^{\frac{1}{2}}m^{\frac{2}{3}}(C - C_0),$$

kde C_0 je koncentrace depolarisátoru těsně na povrchu elektrody; tato forma Ilkovičovy rovnice je velmi důležitá pro odvození tvaru polarografických křivek. Ilkovičova rovnice platí pro elektrolytické děje jak reversibilní, tak i irreversibilní za předpokladu, že rychlost elektrolytického děje je velká proti rychlosti difuze částicek depolarisátoru. Předpokládá dále, že se při pohybu částicek neuplatňuje migrace, neboť je pečováno o nadbytek základního elektrolytu.

Úspěch uvedené Ilkovičovy zákonitosti byl naprostý, zejména když o tři léta po jejím uveřejnění odvodili D. Mac Gillavry a proslulý cambridgeský fyzikální chemik Sir E. K. Rideal [2, 3] tento Ilkovičův zákon poněkud jiným postupem, ale s výsledkem numericky zcela shodným. V elektrochemii jsou přesné a matematicky odvoditelné zákonitosti vzácné. Po prvních exaktních zákonech Faradayových z let 1833–1834 přináší teprve Ilkovič o sto let později dosud nejexaktnější elektrochemický zákon 20. století. Tvrdí se, že moderní fyzikální teorie nepřevyšují zpravidla 20. století. Tvrdí se, že odvozený zákon je však nyní — 22 let po svém zrození — pevněji zakotven než kdy předtím, neboť prošel ohnům diskusí, kritik a podrobných experimentálních výzkumů, které dokonale osvětlily jeho základní význam. Při jeho odvození učinil Ilkovič několik zjednodušujících předpokladů: na př. že kapka rtuť po ukápnutí předtím začne růst od velikosti povrchu rovné nule, a dále, že tloušťka vrstvičky roztoku vyčerpání na depolarisátor je proti průměru kapky zanedbatelně malá, takže depolarisátor difunduje ke kapece lineárně jako k rovinné elektrodě. Přesné respektování skutečného poměru tloušťky vyčerpání vrstvičky k poloměru kapky vedlo k přidání korekcí členů, které jsou uvedeny níže.

Polarografické zkušenosti posledních 35 let ukázaly dále, že na difúzní proud rušivě působí různé okolnosti, na př. přítomnost povrchově aktivních látek — zejména gelatiny — která modifikuje kinetiku elektrolytických dějů, a že opět difúzní proud zvětšují. Velmi pravděpodobný předpoklad Ilkovičův, že plocha rtuťové kapkové elektrody po ukápnutí klesne prakticky na nulu, je dnes všeobecně uznáván a korekce v tomto směru nemá význam. Rovněž respektování vztlaku proti výtokové rychlosti rtuť, který se uplatňuje v prvních setinách vteřiny po ukápnutí, nemá při delším trvání kapky ($> 0,5$ s) — jak propočítal A. A. Vlček [4] — na celkový střední difúzní proud pozorovatelný vliv. Zato je prokázáno stanoviště M. v. Stackelberga [5] a W. Hanse a W. Henneho [6], že v praktické polarografii čerstvá kapka rtuť nekape vždy do téhož nezměněné čerstvého roztoku, nýbrž že se koncentrací polarisace částečně přenáší s kapkou na kapku, takže nová kapka přichází ve styk s roztokem částečně ocluzeným na depolarisátor. Pak může Ilkovičova formule přesně platit jen při nasazení vnějšího napětí na t , zv. „panenskou“ kapku, která předtím ještě nebyla zpolarisována. Takováto měření křivek závislosti proudu i na čase t , t. zv. křivky $i-t$, zkoumá v Polarografickém ústavu ČSAV také I. Smoleř a hledá empirickou hodnotu exponentu $t^{\frac{1}{2}}$. Z jeho měření plyne, že gelatina zabírá svou adsorpci u ústí kapiláry přenášením koncentrací polarisace s kapkou na kapku. W. Hans, W. Henne a E. Meurer [7] ukázali, že na první kapece platí Ilkovičova rovnice s korekcí J. Kouteckého [8] na sférickou difúzi. Podle I. Smoleře, se za těchto podmínek získá průměrná hodnota pro teoretický exponent $t^{\frac{1}{2}}$ číslo 0,185

(přibližně 1/5,5). Poněvadž korigovaná rovnice Kouteckého obsahuje ještě aditivní členy, nelze očekávat zcela parabolický průběh křivek $i-t$, které se však čisté parabole velmi blíží. Na druhé kapece se křivky $i-t$ následkem přenášení koncentrací polarisace v roztočích bez gelatiny přibližují hyperbolám a po přidání gelatiny mají opět parabolické exponenty.

Uvažuje se též o vlivu „stínění“ kapky kapilárou (H. Matsuda [9]), které může brzdit difúzi u křku kapky. Je-li tomu tak, pak kapilára ohnutá s kapkou rostoucí od jejího ústí směrem vzhůru by měla být tohoto vlivu zbavena. Vskutku při tomto uspořádání nalézá I. Smoleř planost Ilkovičova zákona s korekcí Kouteckého na sférickou difúzi bez rozdílu mezi první a druhou kapkou.

Ilkovičův předpoklad lineární difúze k povrchu kapkové elektrody je totožný s předpokladem, že tloušťka vyčerpání difúzní vrstvičky je malá proti poloměru kapkové elektrody, takže lze zanedbat její křivost. V tom spatřují mnozí autoři příčinu odchylek od Ilkovičovy formule a vyjadřují difúzi k elektrodě jako sférickou difúzi ke kulové elektrodě, čímž dospívají k rovnici

$$i_A = 0,627n F C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{2}} \left(1 + A \frac{D t^{\frac{1}{2}}}{m^{\frac{2}{3}}} \right).$$

Hodnota konstanty A se u jednotlivých autorů liší od $A = 3,9$ (J. J. Lingane a B. A. Loveridge, [10]) k $A = 1,7$ (H. v. Srehlow a M. v. Stackelberg [11]). Přesné řešení sférické difúze ke kapkové elektrodě podal J. Koutecký [8] ve tvaru:

$$i_A = 0,627n F C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{2}} \left(1 + 3,4 \frac{D t^{\frac{1}{2}}}{m^{\frac{2}{3}}} + \frac{D t^{\frac{1}{2}}}{m^{\frac{2}{3}}} \right).$$

Konstanta A se tedy v korekcí Kouteckého rovná 3,4. Ve všech těchto korekcích konstanty a svou aditivitou jsou odvoditelné s malou přesností, čímž podstatně porušují jednodušeost podání Ilkovičovy formule. Uvedená hodnota korekce dosahuje na „první“ kapece až 10 % hodnoty difúzního proudu, na dalších kapkách — patrně vlivem kompenzací odchylek — kolem 3 %. Množství prací, v nichž se autoři v posledních letech snaží přičinit korekce století zlepšovali nebo zevšeobecňovali stavovou rovnici plynu. Ačkoliv u plynu stavová rovnice se velmi odchyluje od původní Boyle–Gay-Lussacovy formule, zůstává tvar $PV = RT$ takřka filosofickým základem fyzikálního pojetí plynu. Tím spíše jsme oprávněni psát Ilkovičův zákon v původní formě s jednoduchými celistvými čísly a bezrozměrnou konstantou jako základ polarografického dění a vidět v Ilkovičově originálním způsobu přesného vyjadřování okamžitých proudů vzor pro další odvozování polarografických dějů.

LITERATURA

1. Ilkovič D., Collection Czechosl. chem. Communis 6, 1934, 498-513. — 2. Gillavry D. Mac., Rideal E. K., Recueil Trav. chim. 56, 1937, 1013-1021. — 3. Gillavry D. Mac., Recueil Trav. chim. 56, 1937, 1039-1046. — 4. Višek A. A., Chem. listy 47, 1953, 1428-1439. — 5. Stackelberg M. v., Z. Elektrochemie 67, 1963, 338-342. — 6. Hans W., Henne W., Naturwissenschaften 40, 1953, 524. — 7. Hans W., Henne W., Meurer E., Z. Elektrochemie 58, 1954, 836-849. — 8. Koutecký J., Čs. čas. fys. 2, 1952, 117-121. — 9. Matsuda H., Bull. chem. Soc. Japan 26, 1953, 342-348. — 10. Lingane J. J., Loveridge B. A., J. amer. chem. Soc. 66, 1944, 1425-1431. — 11. Strehlov H. v., Stackelberg M. v., Z. Elektrochemie 64, 1960, 61-62.

Došlo 10. 10. 1956.