

Matematicko-fyzikálny časopis

Jaroslav Heyrovský; A. A. Vlček
Význam Ilkovičovy rovnice v elektrochemii

Matematicko-fyzikálny časopis, Vol. 7 (1957), No. 1, 3--6

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/127020>

Terms of use:

© Mathematical Institute of the Slovak Academy of Sciences, 1957

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

VÝZNAM ILKOVIČOVY ROVNICE V ELEKTROCHEMII

J. HEYROVSKÝ, A. A. VLČEK

Polarografický ústav ČSAV, Praha

K PADESÁTINÁM AKADEMIE DIONÝZA ILKOVIČE

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

$$i_d = 0,627n FCD^{\frac{1}{2}}m_1^{\frac{2}{3}}t_1^{\frac{1}{6}},$$

kde i_d je střední proud zaznamenávaný tlumeným galvanometrem, n je elektrovalence depolarisátoru, F Faradayův ekvivalent, C koncentrace depolarisátoru v grammolekulách v ml, D difusní konstanta depolarisátoru, m_1 střední průtoková rychlost rtuťi kapilárou a t_1 doba kapky; všechny tyto hodnoty jsou vyjádřeny v absolutních jednotkách. Pro okamžitý difusní proud i_t , procházející v čase t po ukápnutí kapky je numerický koeficient místo 0,627 číslo $7/6$ krát větší.

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

$$i = 0,627n FCD^{\frac{1}{2}}m_1^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}(C - C_0),$$

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 částecek depolarisátoru. Předpokládá dále, že se při pohybu částecek 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. Tvrdívá se, že moderní fyzikální teorie nepřežívají zpravidla 20 let. Ilkovičův teoreticky odvozený zákon je však nyní — 22 let po svém zrození — pevněji zakotven než kdy předtím, neboť prošel ohněm diskusí, kritik a podrobných experimentálních výzkumů, které dokonale osvětlily jeho základní význam. Při jeho odvození učinil Ilkovič několik zjednodušujících předpokladů: na př. že kapka rtuti po ukápnutí předešlé začne růst od velikosti povrchu rovné nule, a dále, že tloušťka vrstvičky roztoku vyčerpaného na depolarisátor je proti průměru kapky zanedbatelně malá, takže depolarisátor difunduje ke kapece lineárně jako k rovinné elektrodě. Přesné respektování skutečného poměru tloušťky vyčerpané vrstvičky k poloměru kapky vedlo k přidání korekčních členů, které jsou uvedeny níže.

Polarografické zkušenosti posledních 35 let ukázaly dále, že na difusní proud rušivě působí různé okolnosti, na př. přítomnost povrchově aktivních látek — zejména gelatiny — která modifikuje kinetiku elektrolytických dějů, a že opět naprostým nedostatkem takových látek vznikají maxima I. a II. druhu, která difusní 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 vztaku proti výtokové rychlosti rtuti, 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 difusní proud pozorovatelný vliv. Zato je prokázáno stanovisko M. v. Stackelberga [5] a W. Hanse a W. Henneho [6], že v praktické polarografii čerstvá kapka rtuti nekape vždy do téhož nezměněného čerstvého roztoku, nýbrž že se koncentrační polarisace částečně přenáší s kapky na kapku, takže nová kapka přichází ve styk s roztokem částečně ochuzeným 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. křivek $i-t$, zkoumá v Polarografickém ústavu ČSAV také I. Smoleř a hledá empirickou hodnotu exponentu $t^{\frac{1}{2}}$. Z jeho měření plyne, že gelatina zabraňuje svou adsorpcí u ústí kapiláry přenášení koncentrační polarisace s kapky 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 difuzi. 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 additivní členy, nelze očekávat zcela parabolický průběh křivek $i-t$, které se však čisté parabole velmi blíží. Na druhé kapce se křivky $i-t$ následkem přenášení koncentrační polarisace v roztocích 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 difusi u krčku 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 platnost Ilkovičova zákona s korekcí Kouteckého na sférickou difusi bez rozdílu mezi první a druhou kapkou.

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

$$i_d = 0,627n F C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \left(1 + A \frac{D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{6}}}{m^{\frac{1}{3}}} \right).$$

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. Strehlow a M. v. Stackelberg [11]). Přesné řešení sférické difuse ke kapkové elektrodě podal J. Koutecký [8] ve tvaru:

$$i_d = 0,627n F C D^{\frac{1}{2}} m^{\frac{2}{3}} t^{\frac{1}{6}} \left(1 + 3,4 \frac{D^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{6}}}{m^{\frac{1}{3}}} + \frac{D t^{\frac{1}{3}}}{m^{\frac{2}{3}}} \right).$$

Konstanta A se tedy v korekci Kouteckého rovná 3,4. Ve všech těchto korekcích konstanty a svou additivitou jsou odvoditelné s malou přesností, čímž podstatně porušují jednoduchost podání Ilkovičovy formule. Uvedená hodnota korekce dosahuje na „první“ kapce až 10% hodnoty difusního proudu, na dalších kapkách — patrně vlivem kompenzací odchylek — kolem 3%.

Množství prací, v nichž se autoři v posledních letech snaží přičinit korekce k Ilkovičovu zákonu, připomíná záplavu forem, jimiž fyzikové minulého století zlepšovali nebo zevšeobecňovali stavovou rovnici plynů. Ačkoliv u plynů stavová rovnice se velmi odchyluje od původní Boyle—Gay-Lussacovy formule, zůstává tvar $PV = RT$ takřka filosofickým základem fyzikálního pojetí plynů. 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. Communs 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. Vlček A. A., Chem. listy 47, 1953, 1428—1439. — 5. Stackelberg M. v., Z. Elektrochemie 57, 1953, 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 54, 1950, 51—62.

Došlo 10. 10. 1956.