

План лекции

1. Кондуктометрия и электрофорез - методы исследования и контроля состава растворов.
2. Диффузия электролита и диффузионный потенциал. Вывод основного уравнения, количественные модели и расчет.
3. Диафрагма, мембрана, ИСЭ. Некоторые виды равновесий, реализующихся на мембранах:
 - потенциал Доннана, доннановское равновесие, доннановское исключение электролитов
 - равновесие и потенциал на границе двух несмешивающихся жидких растворов
 - потенциал на пористой ионообменной мембране (теория Теорелла-Мейера-Сиверса)
 - уравнение Гольдмана-Ходжкина-Каца для потенциала покоя клеточной мембраны
4. Ионоселективные мембраны и электроды на их основе
 - стеклянная мембрана. Простая и обобщенная теории стеклянного электрода. Уравнение Никольского
5. Методы определения коэффициентов селективности

Метод кондуктометрии

Метод позволяет изучать свойства растворов электролитов в любых растворителях, в широком интервале температур, давлений и концентраций.

Для обеспечения высокой точности измерений сопротивление растворов должно измеряться с точностью не ниже 0,01%. Для этого обеспечивают

1) регулирование температуры не ниже 0,1°; 2) устранение поляризации электродов; 3) применение прецизионной аппаратуры;

Основное уравнение: $\kappa = (1/R) \cdot K$

где κ - удельная электропроводность раствора, R - сопротивление, K – постоянная ячейки.

Постоянную ячейки находят по растворам с известной величиной электропроводности.

Применяется для прямого определения концентрации электролитов и в варианте титрования.

Удельная электропроводность растворов KCl
(для градуировки кондуктометра), Ом⁻¹·м⁻¹

t, °C	Концентрация KCl, моль/л		
	0,0100	0,100	1,00
0,00	0,07751	0,7154	6,543
18,00	0,12226	1,1191	9,820
20,00	0,12757	1,1667	10,202
25,00	0,14114	1,2886	11,173

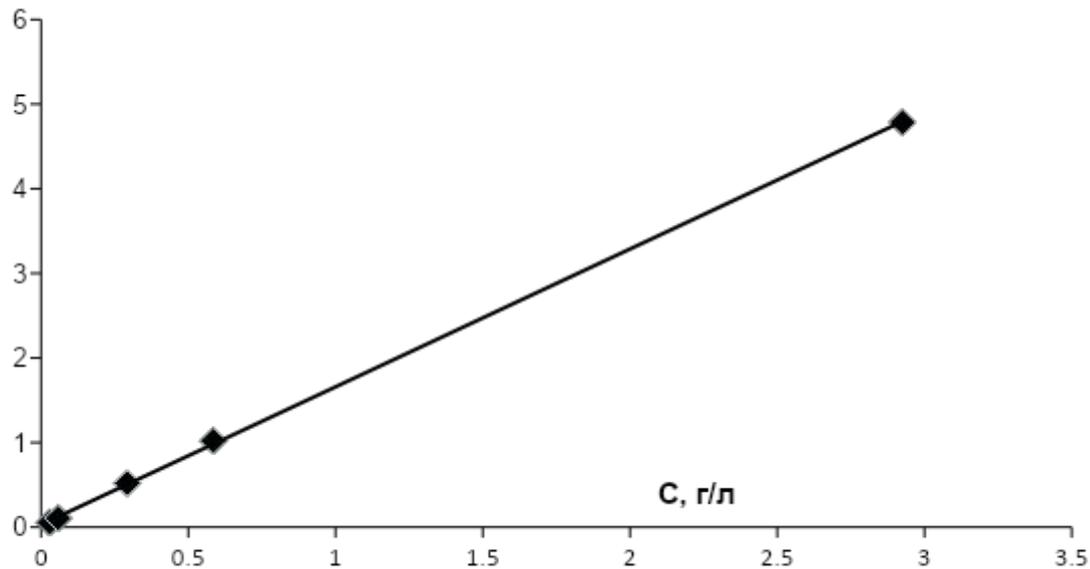
Примеры применения метода кондуктометрии

1. Определение удельной электропроводности воды и растворителей
2. Определение константы диссоциации слабого электролита
3. Определение растворимости труднорастворимой соли
4. Определение константы устойчивости и стехиометрического состава комплексных соединений
5. Измерения в неводных средах

Прямая кондуктометрия

Пример градуировочной зависимости для электролита NaCl в диапазоне концентраций 0 – 3,0 г/л

Уд. эл-ть, мСм*см-1



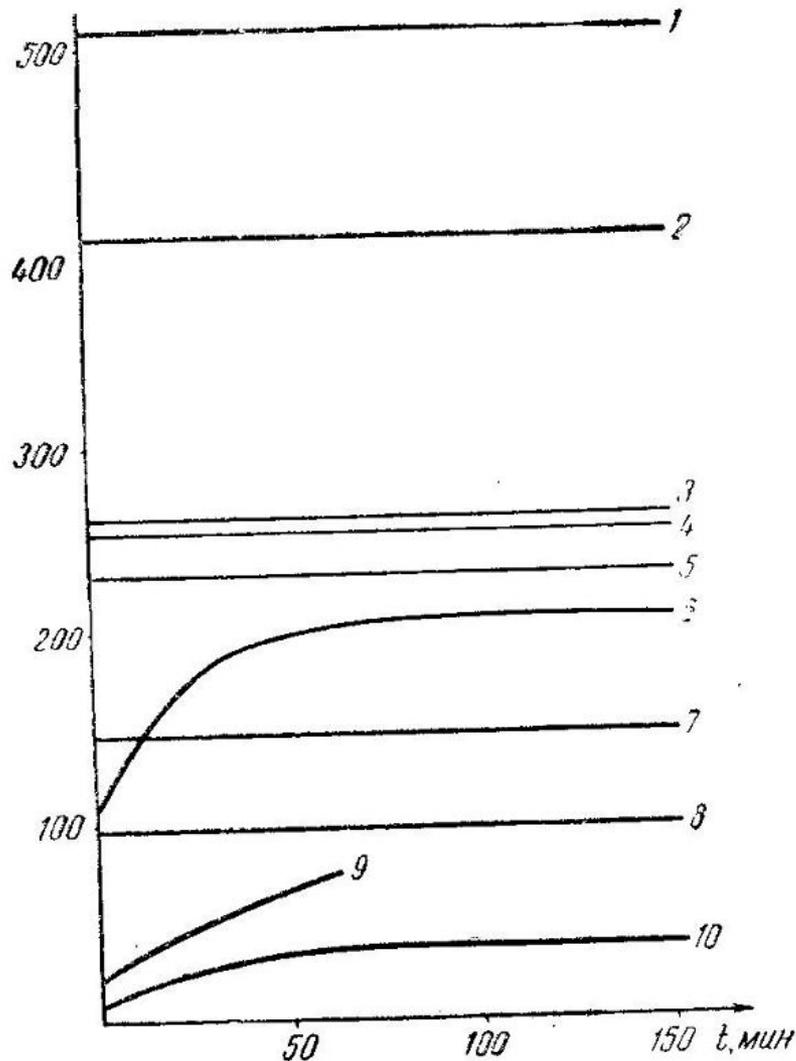
1. Определение электропроводности природных и техногенных вод
2. Установление полноты определения ионного состава по макрокомпонентам

Установление возможности ионизации комплексных соединений по величинам эквивалентной электропроводности их растворов, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Формула	125	250	500	1000	2000	4000
Пятиионные электролиты						
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	-	477	520	558	-	-
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$	-	433	458	528	-	-
Четырехионные электролиты						
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	343	378	401	426	442	-
AlCl_3	342	371	393	413	-	-
Трехионные электролиты						
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{Cl}_2$	204.9	218.8	225.6	196.5	-	-
$\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$	226	240	268	286	-	-
$(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$	240	248	254	258	-	-
Двухионные электролиты						
$\text{K}[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$	96.6	101.3	103.3	106.8	111.2	-
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Py}(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$	-	-	-	91.7	102.1	114
Электролиты, не диссоциирующие на ионы						
$(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2\text{ClONPt}$	-	-	-	1.35	3.37	3.75
$(\text{NH}_3 \text{NO}_2)_2\text{BrONPt}$	-	-	-	0.95	3.42	3.79

$\Lambda, \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

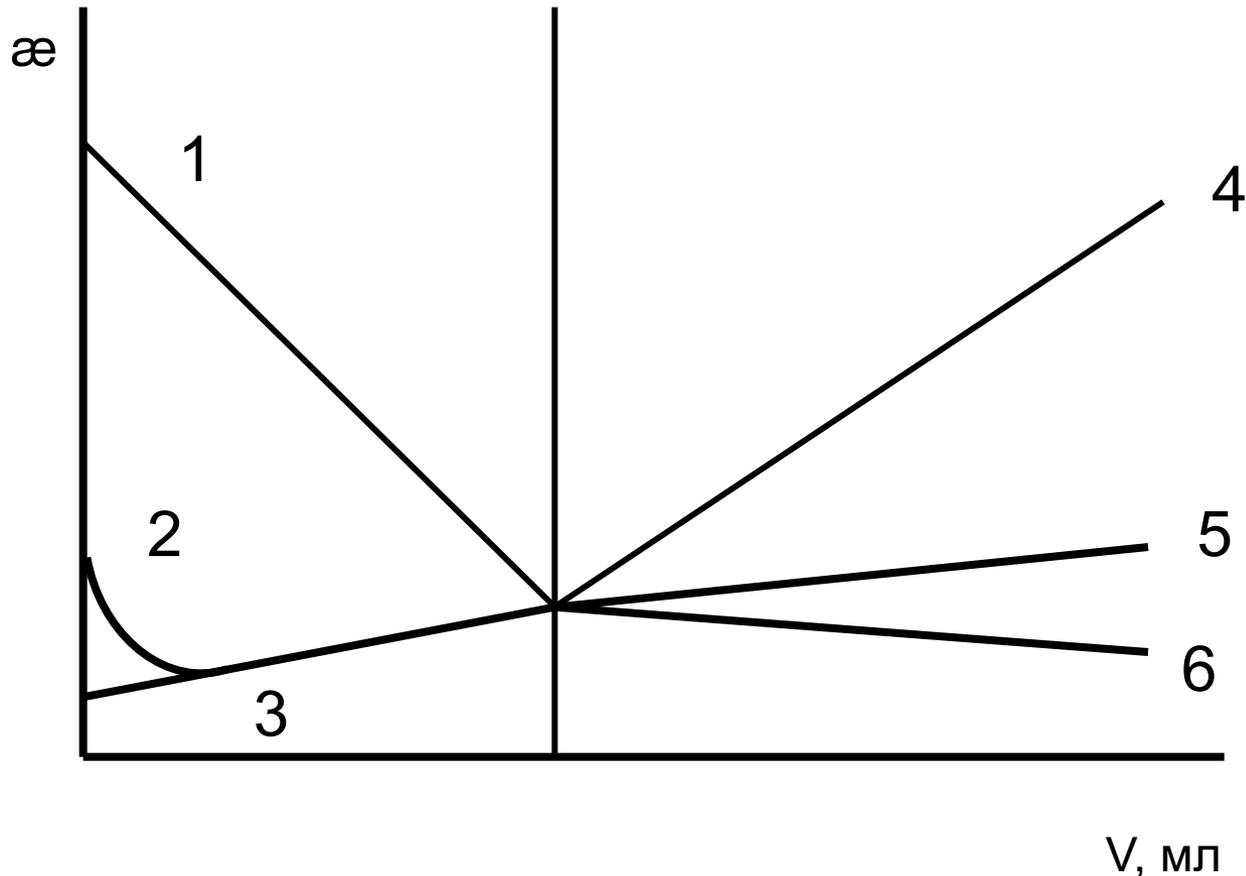
Растворитель- вода



2 иона – 100;
3 иона – 230-260;
4 иона – 400
5 ионов - 500

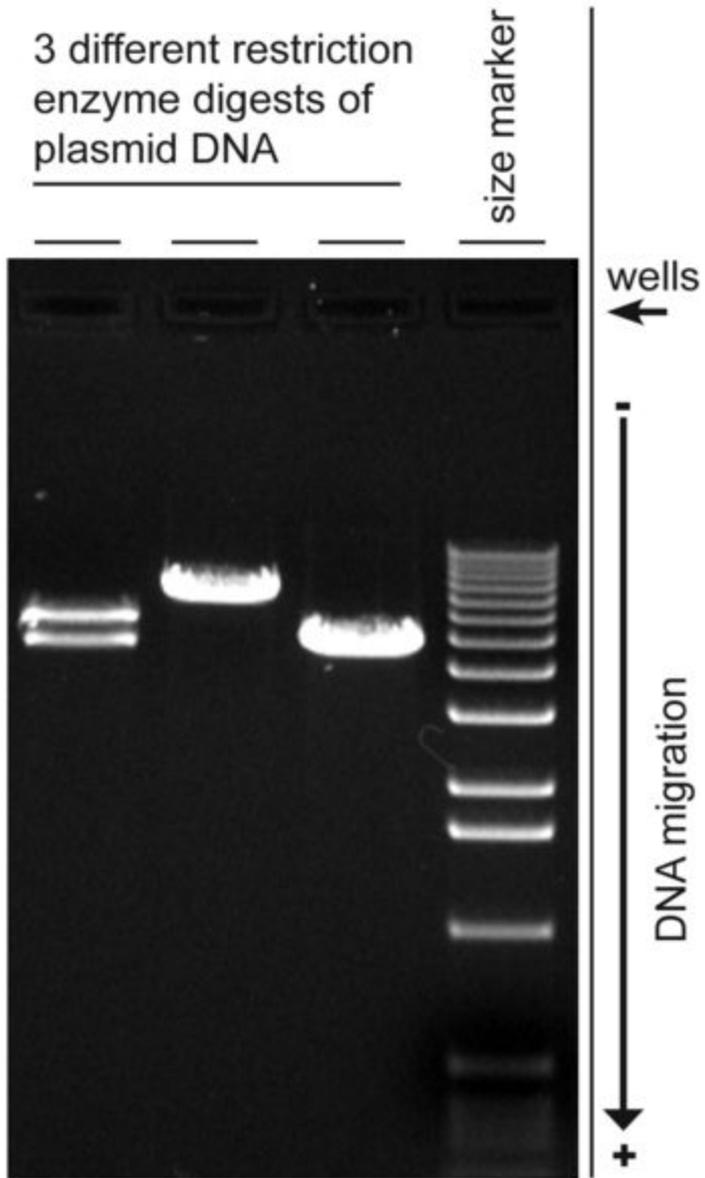
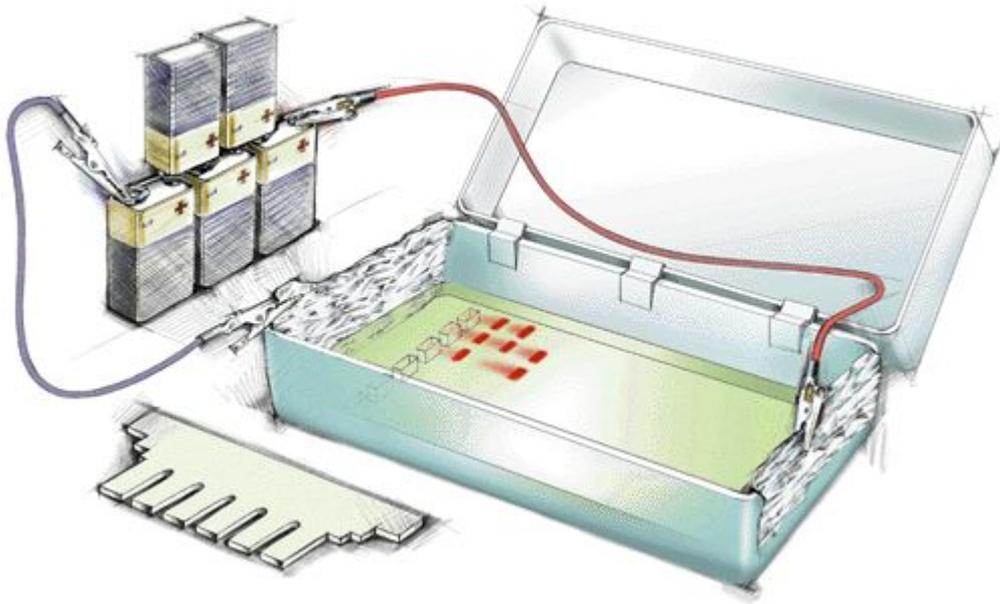
Зависимость Λ от числа ионов, находящихся во внешней сфере: 1 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$; 2 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$; 3 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$; 4 – K_2PtCl_6 ; 5 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$; 6 – $\text{K}[\text{NH}_3\text{Cl}_5\text{Pt}]$; 7 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}$; 8 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_3)$; 9 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$; 10 – $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ при разбавлении $V = 1000$, кроме кривой 6, где $V = 125$.

Примеры кондуктометрических кривых кислотно-основного титрования



1 и 4 – кислота и щелочь; 1 и 5 – титрант и продукт имеют низкую электропр.; 1 и 6 – титрант имеет низкую электропроводность; 2 и 4 – слабая кислота сильным основанием; 3 и 4 – очень слабая кислота сильным основанием 8

Гель-электрофорез



Капиллярный электрофорез

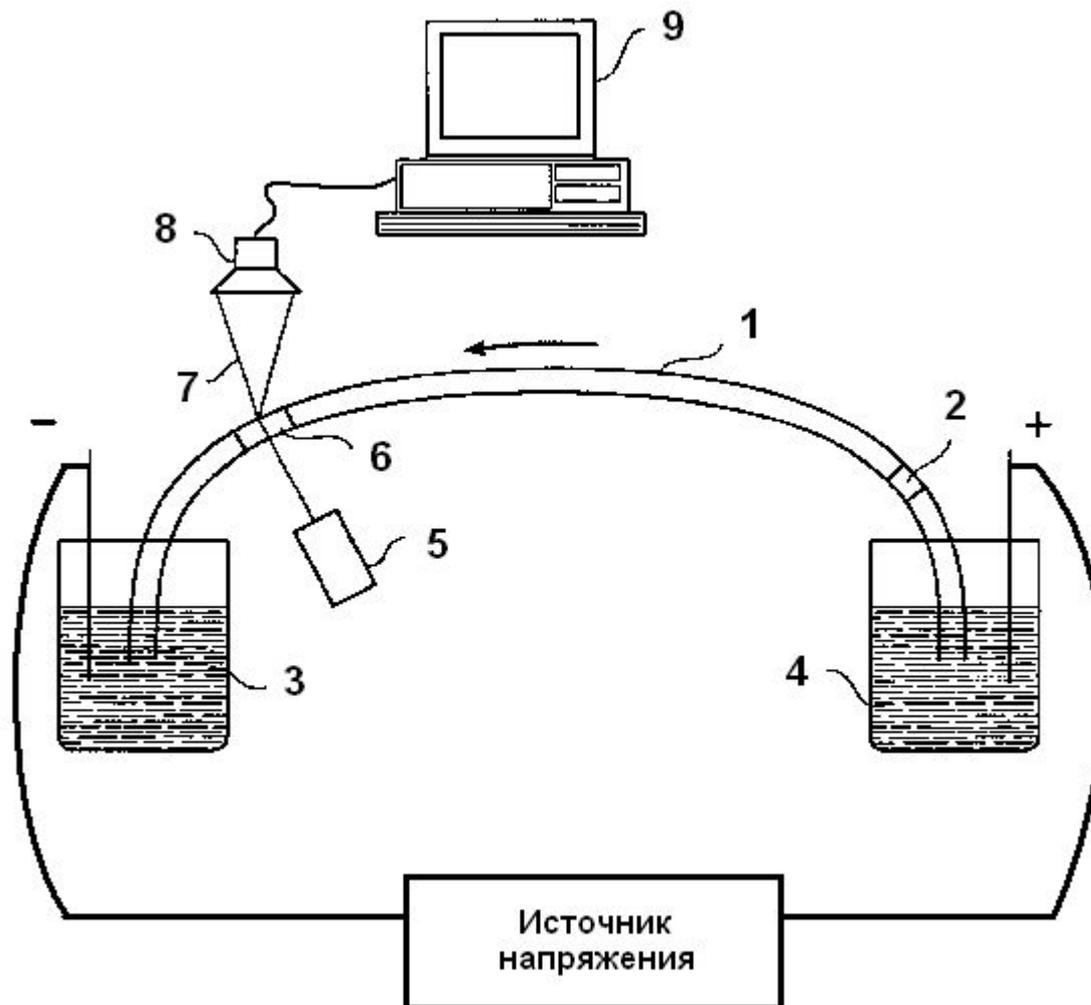


Схема движения потоков в капилляре

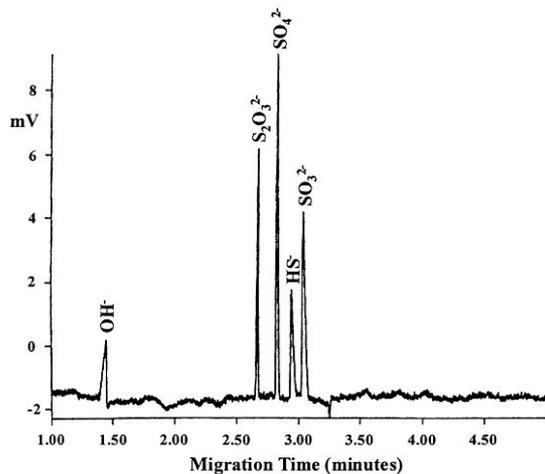
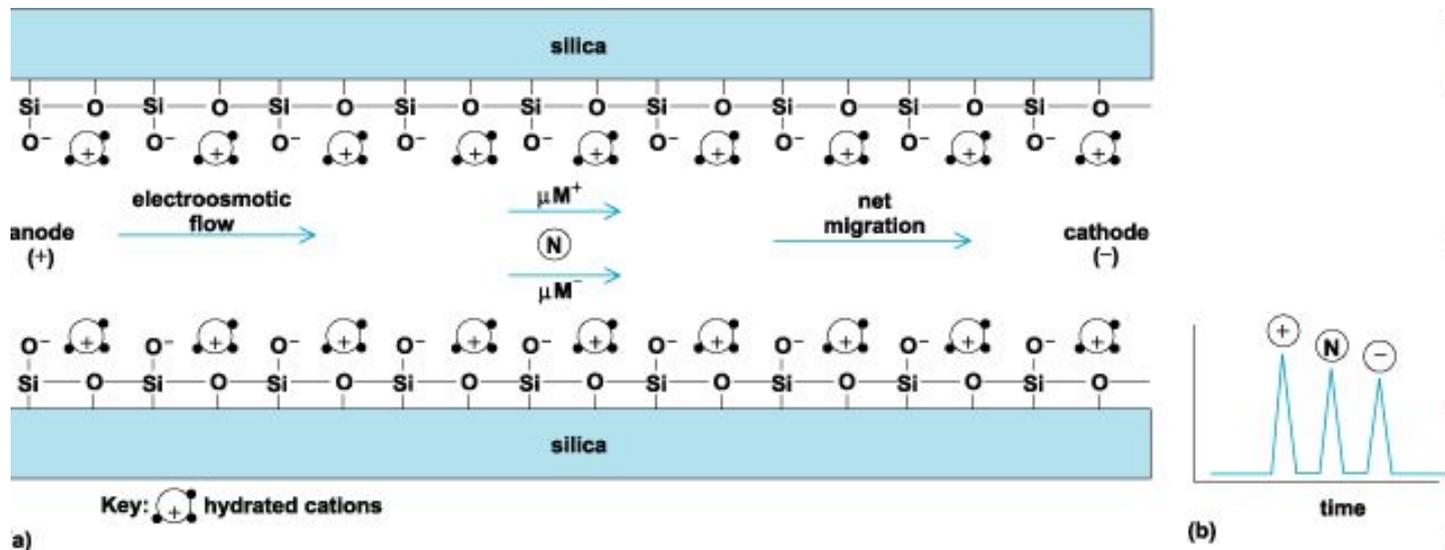


Fig. 7. Electropherogram of hydroxide, thiosulfate, sulfate, sulfide and sulfite with indirect UV detection. For separation conditions see the text. Reproduced from [108] with permission.

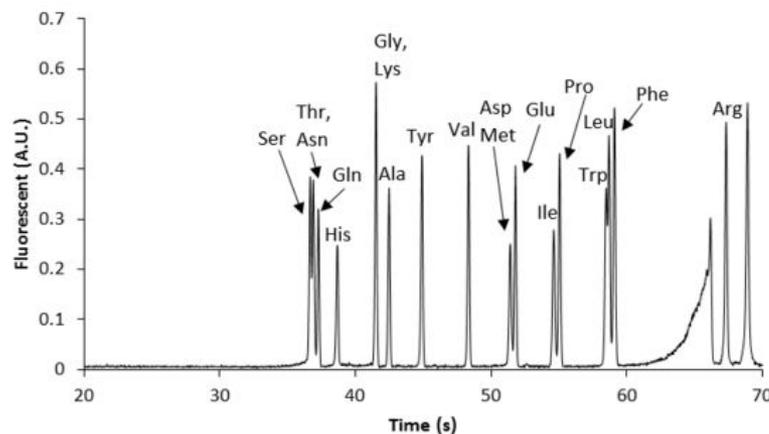
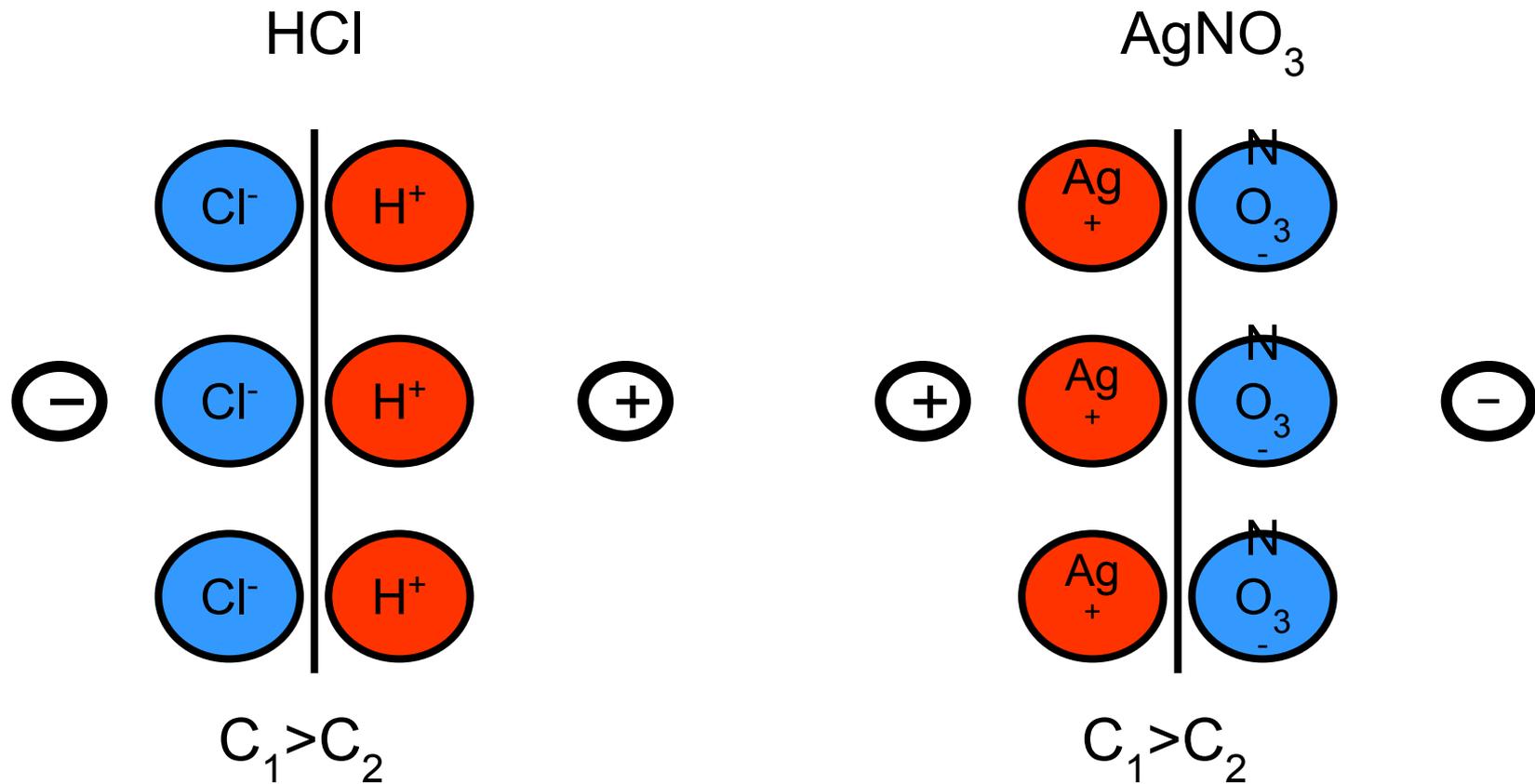


Figure 3. Electropherogram of 19 basic amino acids. Separations were obtained by using 15 cm effective separation length at an electric field of 1000 V/cm. The separation buffer consisted of 20 mM LiTB (lithium tetraborate) and 10 mM SDS (sodium dodecyl sulfate) at pH 9.26. Peak assignments are: Asp, Gln, Gly, Glu, Arg, Ala, His Met, Phe, Thr, Ser, Asn, Lys, Tyr, Val, Ile, Leu, Trp, Pro. Un-marked peaks are un-identified ones. Standard amino acids 2 μM each in aCSF.

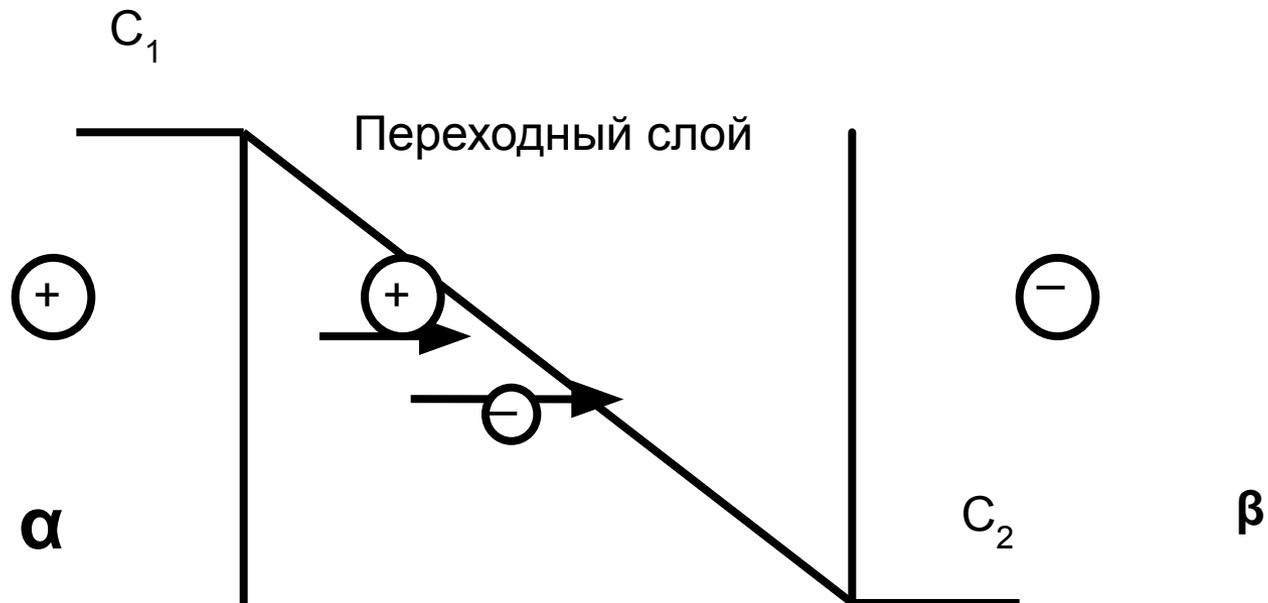
Диффузионный потенциал



Диффузионный потенциал не является равновесным, т.к. поддерживается направленно протекающим процессом диффузии.

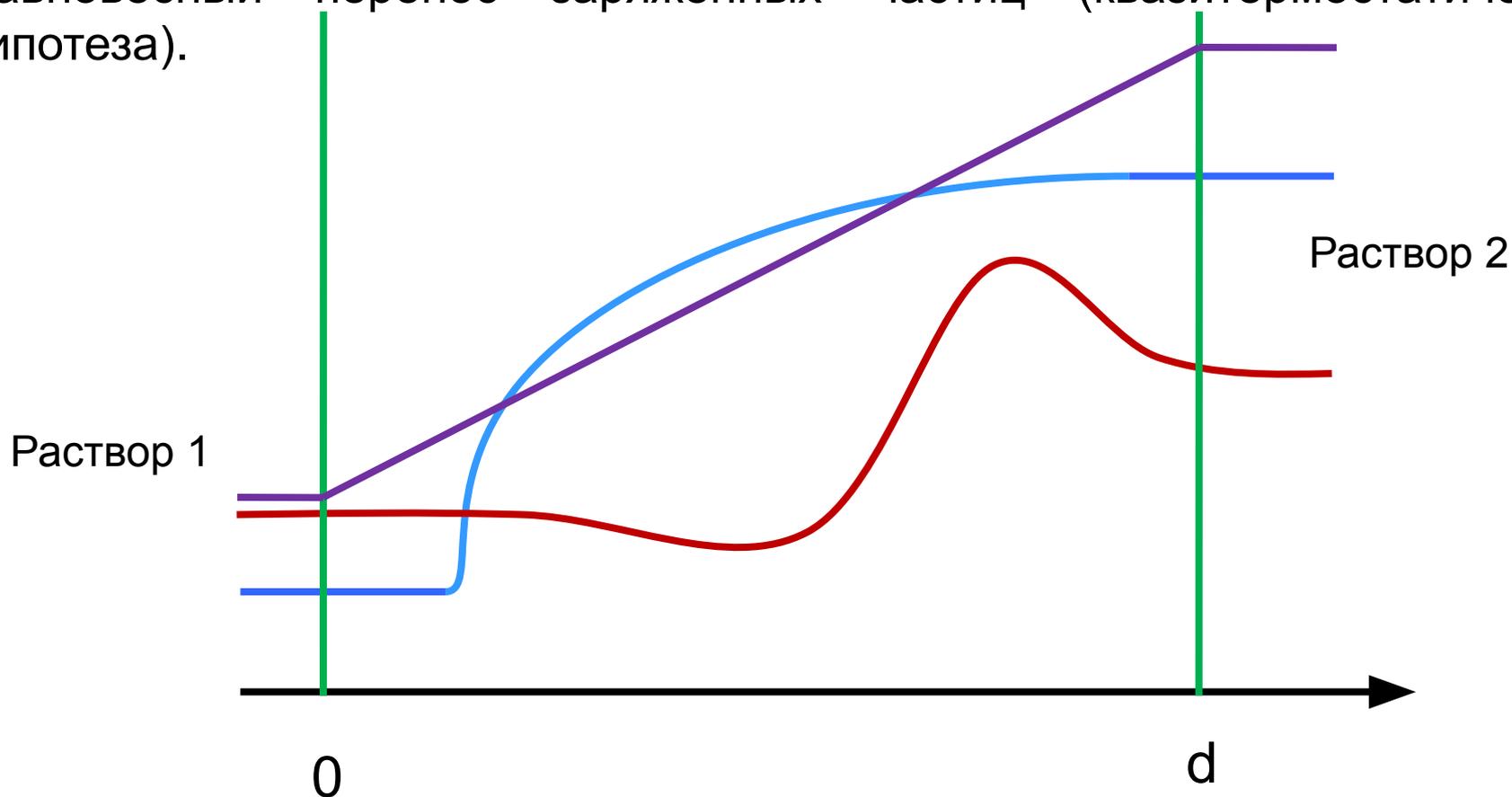
Будем рассматривать диффузионный слой между растворами

Движение ионов по градиенту концентрации электролита (хим. потенциала)



Диффузия электролита и диффузионный потенциал

На фоне неравновесного процесса диффузии можно рассматривать равновесный перенос заряженных частиц (квазитермостатическая гипотеза).



По предложению Гиббса при оценке диффузионного потенциала следует считать, что процесс идет в квазиравновесных условиях и его движущей силой является разность химических потенциалов.

Вывод уравнения для диффузионного потенциала

Пусть в пределах одного переходного слоя для иона i имеем $\bar{\mu}_i$, в следующем слое $\bar{\mu}_i + \Delta\bar{\mu}_i$. Тогда доля ионов i в переносе 1 F электричества:

$$\frac{t_i}{z_i} d\bar{\mu}_i$$

$$\Delta G = \sum_i \frac{t_i}{z_i} d\bar{\mu}_i$$

$$\varphi_{\text{дифф.}} = -\frac{RT}{F} \int_{(1)}^{(2)} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

Рассмотрим решения уравнения

1. Униполярная проводимость электролита
2. Электролит 1:1
3. Уравнение Гендерсона и его частные случаи
4. Элиминирование диффузионного потенциала

α | β

1. Униполярная проводимость электролита

После интегрирования получим

$$\varphi_{\text{дифф.}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C^\alpha}{C^\beta}$$

2. Электролит 1:1

После интегрирования получим

$$\varphi_{\text{дифф.}} = \frac{RT}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{|z_-|} \right) \ln \frac{C^\alpha}{C^\beta}$$

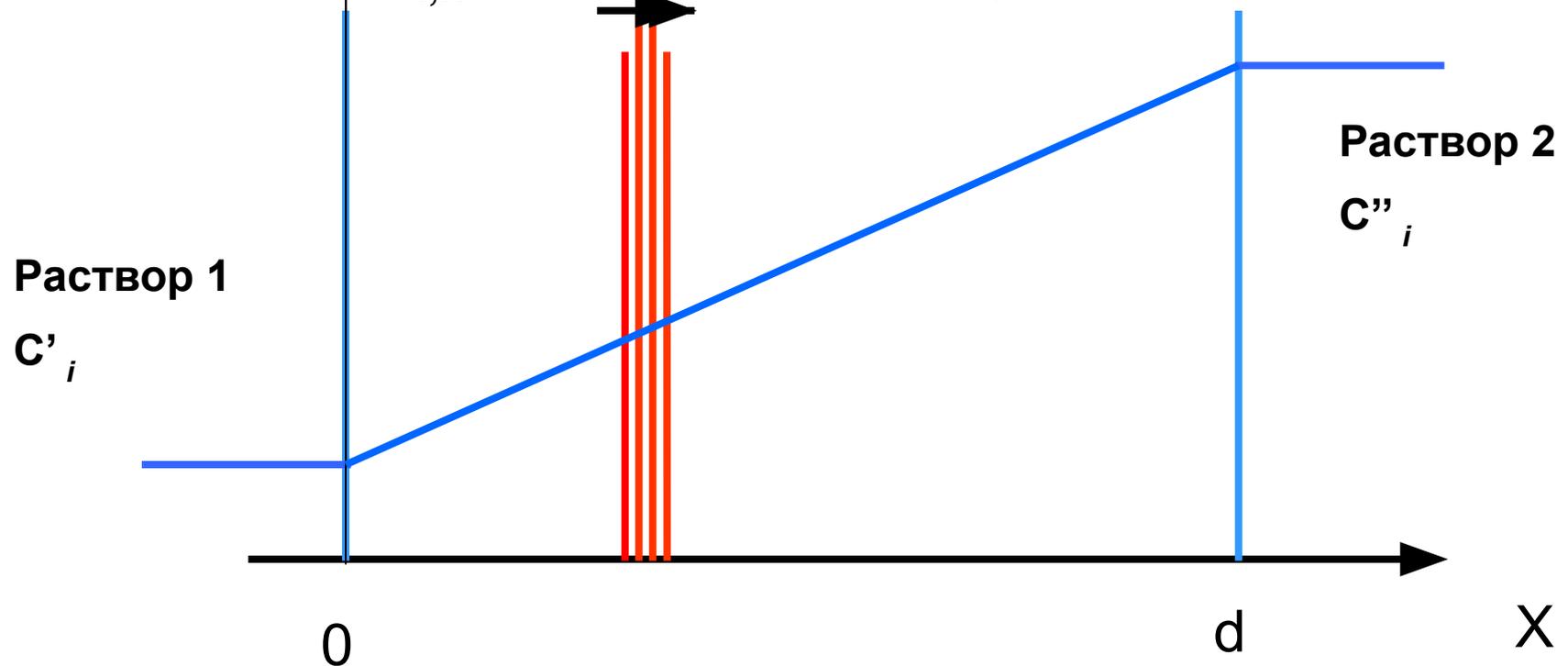
$$\Delta \varphi_{\text{дифф.}} = \frac{(D_- - D_+)}{D_+ z_+ + D_- |z_-|} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

3. Модель непрерывного ряда смесей Гендерсона

1. Считаем концентрационный градиент линейным.

2. Разделим область между 2-мя растворами на тонкие слои dx , в каждом из которых изменение активности считаем постоянным. Пусть k сортов ионов с зарядами z_i и числами переноса t_i диффундируют из 1 в 2.

$$C_{i,x} = C''_i \cdot (1-x) + C'_i \cdot x$$



3. При решении уравнения переходим от интегрирования по концентрации к интегрированию по пространственной координате.

$$\Delta\phi_{\text{диф}} = -\frac{RT}{F} \frac{\sum_i \frac{|z_i| u_i}{z_i} [C_i(\beta) - C_i(\alpha)]}{\sum_i |z_i| u_i [C_i(\beta) - C_i(\alpha)]} \ln \frac{\sum_i |z_i| u_i C_i(\beta)}{\sum_i |z_i| u_i C_i(\alpha)}$$

Сопоставление измеренных и рассчитанных по ур. Гендерсона значений $\phi_{\text{диф.}}$

Раствор 1	Раствор2	$\phi_{\text{диф.}}$	
		Эксп.	Расчет
0,1M HCl	0,1M KCl	-26,78	-28,52
0,1M HCl	0,1M NaCl	-33,08	-33,38
0,1M KCl	0,1M NaCl	-6,42	-4,86
0,1M NaCl	0,1M NH ₄ Cl	+4,21	+4,81
0,01M HCl	0,01M KCl	-25,73	-27,48
0,01M KCl	0,01M NaCl	-5,65	-4,54

Частные случаи ур. Гендерсона

1. Контактуют 2 раствора одного электролита с разными концентрациями

$$\varphi_{\text{дифф.}} = \frac{RT}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{|z_-|} \right) \ln \frac{C^\alpha}{C^\beta}$$

2. Контактуют 2 раствора различных однозарядных электролитов с одинаковой концентрацией и одним общим ионом (Уравнение Льюиса-Саржента)

$$\Delta\varphi_{\text{дифф.}} = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{\Lambda^\beta}{\Lambda^\alpha}$$

Λ - молярная электропроводность электролита, α и β разделяемые фазы. Знак «+» ставится при наличии общего катиона, знак «-» при общем анионе.

Элиминирование диффузионного потенциала

$$\varphi_{\text{дифф.}} = -\frac{RT}{F} \int_{(1)}^{(2)} \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln C_i = 0$$

$$t_{\text{Cl}^-} = 0,5$$

$$z = -1$$

$$t_{\text{K}^+} = 0,5$$

$$z = +1$$

1. Диффузионные потенциалы на жидкостной границе контакта растворов электролитов:
 - модель непрерывно изменяющейся смеси растворов (модель Гендерсона)
 - модель с затрудненной диффузией электролита (модель Планка)
 - модель свободной диффузии электролитов
2. Потенциалы на границе контакта растворов электролитов
 - через диафрагму ограничивающую диффузию крупных ионов (модель Доннана)
 - несмешивающиеся друг с другом растворители (модель потенциала распределения)
3. Мембранные потенциалы
 - дискриминация переносу по размеру иона (простейший тип мембранных равновесий)
 - пористые ионообменные мембраны (Нафион и др.)
 - «сплошные» мембраны
 - стеклянные мембраны
 - модель Никольского
 - модель Никольского-Шульца
 - жидкостные мембраны (пластифицированные мембраны)
 - модель жидких ионообменников
 - модель нейтральных переносчиков
 - осадочные мембраны

2. Диафрагмы, мембраны и ИСЭ. Термины и определения

История развития мембранных электродов связана с исследованиями физиологических процессов. В середине XIX века физиологи обнаружили возникновение между отдельными частицами организмов разности электрических потенциалов. Для понимая действия сложных биологических мембран химиками в конце XIX были созданы простейшие модели мембран.

В 1890 году Оствальд воспользовался понятием полупроницаемой мембраны для создания модели биологической мембраны и показал, что значение разности потенциалов в такой мембране можно считать предельным в случае жидкостного потенциала, когда подвижность одного из ионов равна нулю.

В начале XX столетия была обнаружена способность стеклянной мембраны реагировать на изменение концентрации ионов водорода. Первые основные исследования потенциалов стеклянных мембран проведены Кремером и Габером. Ими же созданы и первые прототипы стеклянных и других электродов с твердыми и жидкими мембранами.

Диафрагма – это перегородка между двумя растворами, которая препятствует свободному перемешиванию растворов, ионы (частицы) могут проникать через нее свободно.

Мембрана – это любая фаза, разделяющая две других и препятствующая переносу массы между этими фазами, но позволяющая переход с различными степенями ограничения одного или нескольких сортов ионов (частиц).

Ионоселективные электроды (ИСЭ) – это датчики, которые содержат мембрану, представляющую собой твердый электролит или жидкий раствор, не смешивающийся с водой. Такая мембрана с обеих сторон контактирует с водными растворами (иногда с одной). ИСЭ имеет внутренний токоотводящий электрод, в некоторых случаях мембрана контактирует с твердым электронным проводником (твердоконтактные ИСЭ).

Некоторые виды мембранных равновесий:

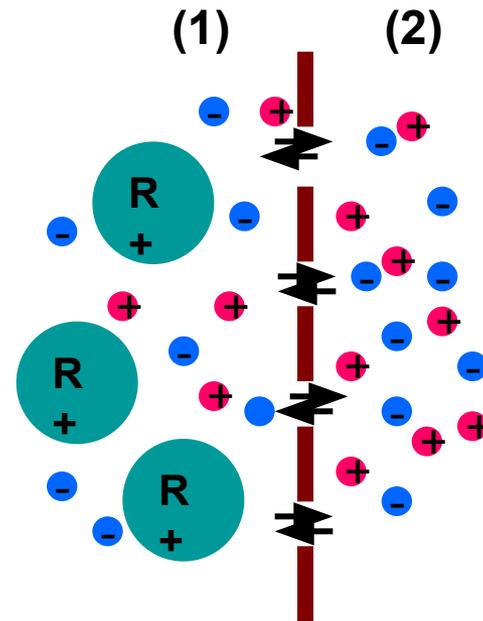
1. Доннановское равновесие

Считаем растворы (1) и (2) разбавленными, осмотическое давление ($p^{(1)}$, $p^{(2)}$) растворителя одинаковым

Проницаемыми через диафрагму являются только K^+ и X^- . + -



Через мембрану не проходят



Равновесие устанавливается только для проницаемых ионов:

1) Равновесие для катионов K^+ +

$$\bar{\mu}_{K^+}^{(1)} = \bar{\mu}_{K^+}^{(2)}$$

$$\begin{aligned} \mu_{K^+}^{0(1)} + RT \ln a_{K^+}^{(1)} + p^{(1)} V_{K^+} + F\phi^{(1)} &= \\ = \mu_{K^+}^{0(2)} + RT \ln a_{K^+}^{(2)} + p^{(2)} V_{K^+} + F\phi^{(2)} \end{aligned}$$

$$\Delta\phi = \phi^{(2)} - \phi^{(1)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{K^+}^{(2)}}{a_{K^+}^{(1)}} + (p^{(2)} - p^{(1)}) V_{K^+}$$

2) Равновесие для анионов (X⁻)



$$\bar{\mu}_{X^-}^{(1)} = \bar{\mu}_{X^-}^{(2)}$$

$$\begin{aligned} \mu_{X^-}^{0(1)} + RT \ln a_{X^-}^{(1)} + p^{(1)} V_{X^-} - F\varphi^{(1)} &= \\ = \mu_{X^-}^{0(2)} + RT \ln a_{X^-}^{(2)} + p^{(2)} V_{X^-} - F\varphi^{(2)} \end{aligned}$$

$$\Delta\varphi = \varphi^{(2)} - \varphi^{(1)} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{a_{X^-}^{(1)}}{a_{X^-}^{(2)}} - (p^{(1)} - p^{(2)}) V_{X^-}$$

3) Доннановское исключение электролитов

$$\Pi = p^{(1)} - p^{(2)}$$

$$\frac{\Pi V}{RT} = 0; \quad \exp \frac{\Pi V}{RT} = 1$$

$$\frac{a_{K^+}^{(1)} \cdot a_{X^-}^{(1)}}{a_{K^+}^{(2)} \cdot a_{X^-}^{(2)}} = \exp \frac{\Pi V}{RT}$$

4) Расчет доннановского потенциала из условий начального состояния системы

Начальное состояние

R ⁺ ; A ⁻ C ₁ ; C ₁	M ⁺ ; A ⁻ C ₂ ; C ₂
--	--

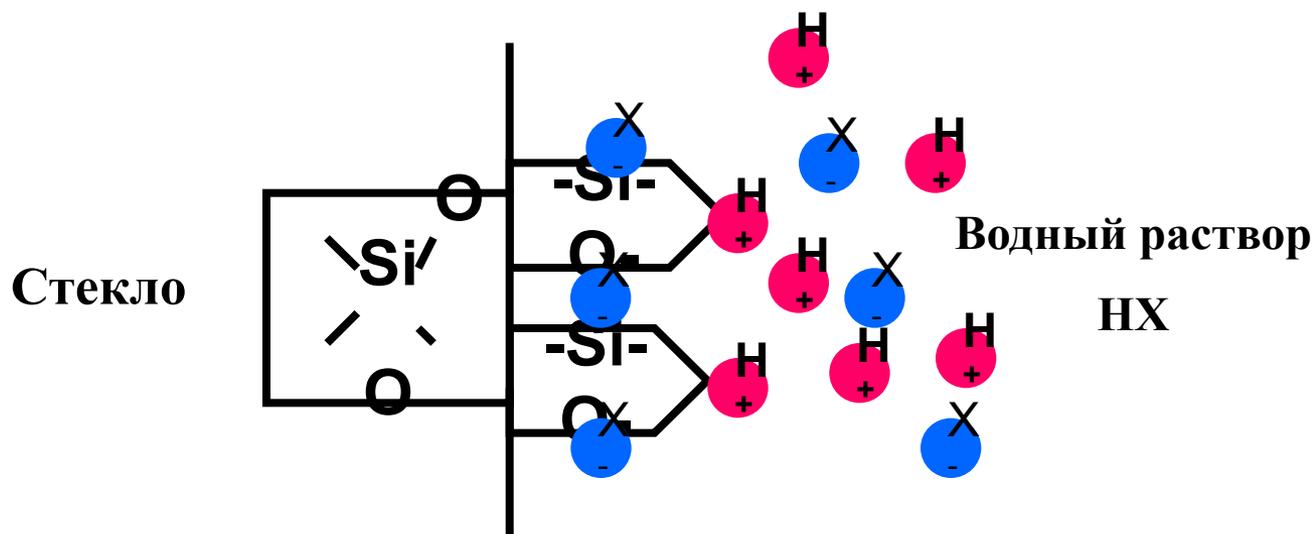
Конечное состояние

R ⁺ ; A ⁻ ; M ⁺ C ₁ ; C ₁ +x; x	M ⁺ ; A ⁻ C ₂ -x; C ₂ -x
---	---

Расчет доннановского потенциала из начальных условий мембранной системы

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_2}{C_1 + C_2}$$

Такая ситуация может иметь место и в твердых ионообменниках, в частности, в стеклянной мембране. Проникновение анионов в поверхность стекла регулируется равновесием Доннана.



Оценка потенциалов на границе двух несмешивающихся жидкостей из величин ΔG^0 переноса

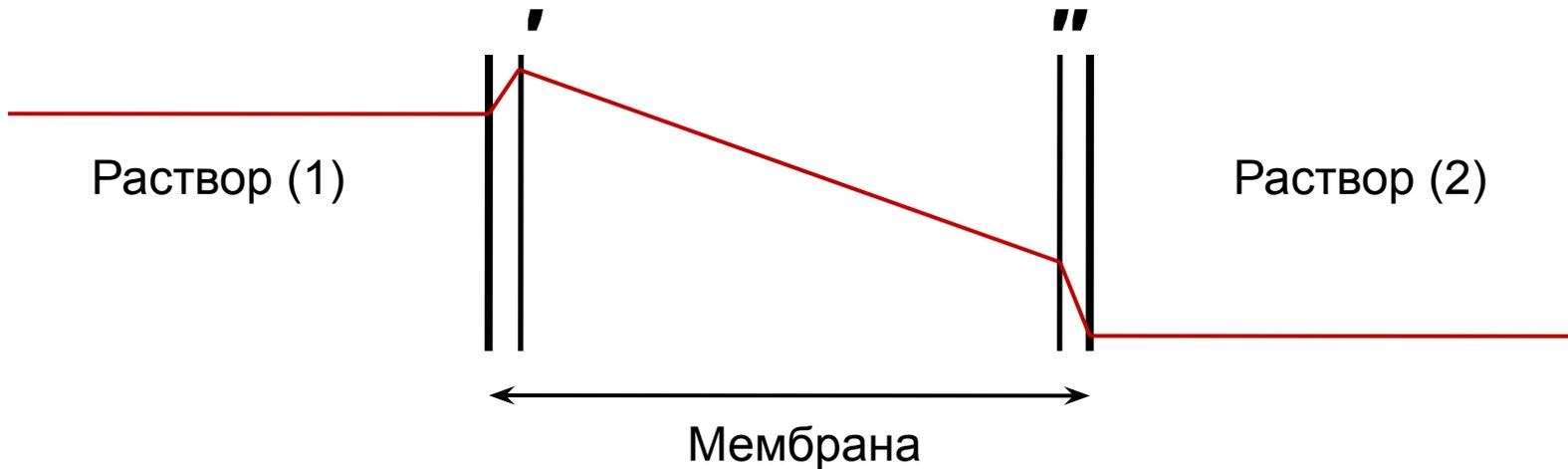
$$\Delta\varphi = \frac{1}{2F} (\Delta G_{K^+}^{0,2 \rightarrow 0,1} - \Delta G_{A^-}^{0,2 \rightarrow 0,1}) + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{K^+}^{(1)} a_{A^-}^{(2)}}{a_{K^+}^{(2)} a_{A^-}^{(1)}}$$

При условии $C_{K^+}^{(2)} = C_{A^-}^{(2)}$; $C_{K^+}^{(1)} = C_{A^-}^{(1)}$; $\gamma_i = 1$, получим

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2F} (\Delta G_{K^+}^{0,2 \rightarrow 0,1} - \Delta G_{A^-}^{0,2 \rightarrow 0,1})$$

Разделение свободных энергий переноса электролитов на составляющие проводится на основе различного рода нетермодинамических допущений, например:

$$\Delta G_{T\Phi A^+}^{0,орг. \rightarrow 0, H_2O} = \Delta G_{T\Phi B^-}^{0,орг. \rightarrow 0, H_2O}$$



Межфазный 1 Внутримем-
 бранный
 диффузи-
 онный Межфазный 2

$$E = \phi^{р-р 2} - \phi^{р-р 1} = (\phi^{р-р 2} - \phi^{М''}) + (\phi^{М''} - \phi^{М'}) + (\phi^{М'} - \phi^{р-р 1}) =$$

$$\Delta\phi_{Дон}'' + \Delta\phi_{Диф} - \Delta\phi_{Дон}'$$

$$\Delta\phi_{Дон}'' = \phi^{р-р 2} - \phi^{М''}$$

$$\Delta\phi_{Дон}' = -(\phi^{р-р 1} - \phi^{М'})$$

Теория Теорелла – Мейера - Сиверса для пористой ионообменной мембраны

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i^{(1)} &= \bar{\mu}_i^{M'}; \bar{\mu}_i^{(2)} = \bar{\mu}_i^{M''} & \bar{\mu}_+^{(1)} &= \bar{\mu}_+^{M'}; \bar{\mu}_-^{(1)} = \bar{\mu}_-^{M'} \\ \bar{\mu}_+^{(2)} &= \bar{\mu}_+^{M''}; \bar{\mu}_-^{(2)} = \bar{\mu}_-^{M''} & \bar{m}_+ \bar{\gamma}_+ \bar{m}_- \bar{\gamma}_- &= a_{\pm}^2 \end{aligned}$$

Для (например) отрицательно заряженной мембраны ЗДМ будет иметь вид:

$$\varphi^{(2)} - \varphi^{(M'')} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_+^{(M'')}}{a_+^{(2)}} \right) + V_+ (p^{(M'')} - p^{(2)})$$

$$-(\varphi^{(2)} - \varphi^{(M'')}) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_-^{(M'')}}{a_-^{(2)}} \right) + V_- (p^{(M'')} - p^{(2)})$$

$$-(\varphi^{(1)} - \varphi^{(M')}) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_+^{(M')}}{a_+^{(1)}} \right) + V_+ (p^{(1)} - p^{(M')})$$

$$\varphi^{(1)} - \varphi^{(M')} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_-^{(M')}}{a_-^{(1)}} \right) + V_- (p^{(1)} - p^{(M')})$$

\bar{X} - концентрация ионогенных групп в мембране; полагая

$$\bar{m}_+ = \bar{m}_- + \bar{X}$$

$$\bar{\gamma}_+ = \bar{\gamma}_- = 1$$

Решением уравнения будет:

$$\bar{m}_+ = \frac{\bar{X}}{2} + \sqrt{\frac{\bar{X}^2}{4} + a^2}; \bar{m}_- = -\frac{\bar{X}}{2} + \sqrt{\frac{\bar{X}^2}{4} + a^2}$$

В предположении, что внутримембранный диффузионный потенциал отождествляется с потенциалом жидкостного соединения с затрудненной диффузией:

$$\varphi_{\text{дифф.}} = \varphi^{(M''')} - \varphi^{(M')} = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{F} \ln \frac{u_+ m^{(M')} + u_- m^{(M')}_-}{u_+ m^{(M''')} + u_- m^{(M''')}_-}$$

Обозначив:
$$U = \frac{(\bar{u}_+ - \bar{u}_-)}{(\bar{u}_+ + \bar{u}_-)}$$

Получим:

$$E = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{a'' \left(4a'^2 + \bar{X}^2\right)^{1/2} + \bar{X}}{a' \left(4a''^2 + \bar{X}^2\right)^{1/2} + \bar{X}} + \bar{U} \ln \frac{\left(4a'^2 + \bar{X}^2\right)^{1/2} + \bar{U} \cdot \bar{X}}{\left(4a''^2 + \bar{X}^2\right)^{1/2} + \bar{U} \cdot \bar{X}} \right]$$

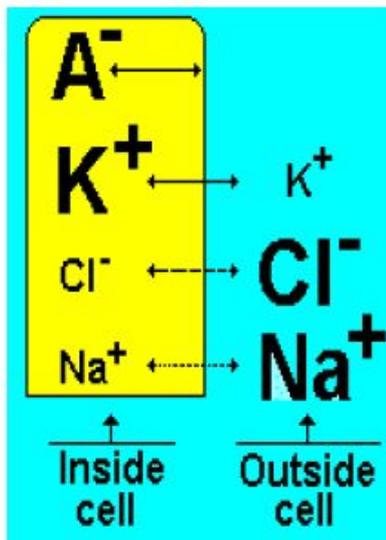
Следствия из уравнения:

1. $a \ll \frac{\bar{X}}{2}; E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a''}{a'}$ Получаем уравнение Нернста
2. $a \gg \frac{\bar{X}}{2}; E = (t_- - t_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1}$ Дифф. потенциал между растворами.
Нет чувствительности к наличию ионообменных групп в мембране
3. $a \cong \frac{\bar{X}}{2}; E = (\bar{t}_- - \bar{t}_+) \frac{RT}{F} \ln \frac{a'}{a''}$ Уравнение дает оценку дифф. потенциала в мембранной фазе

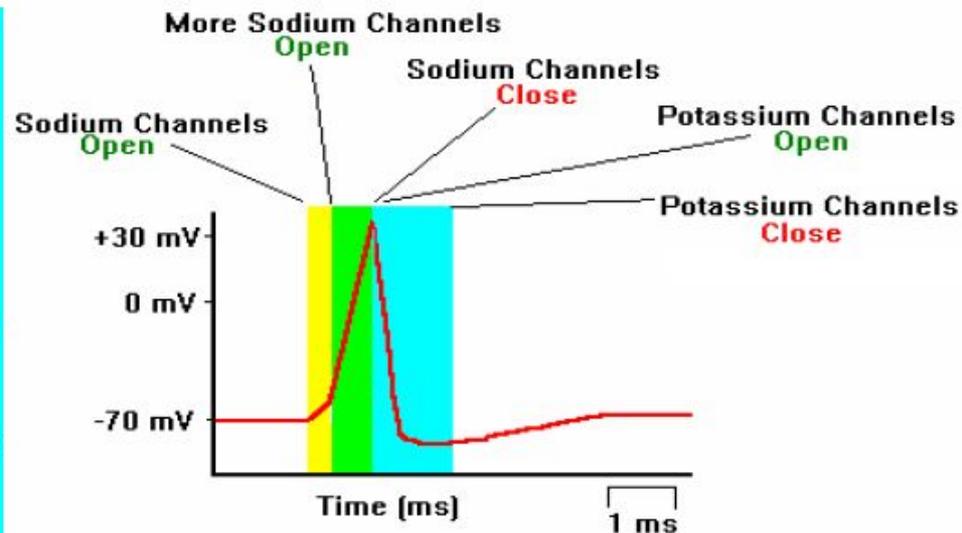
Механизмы внутренней активности биологических организмов

Для биологических мембран по обе стороны клеточной мембраны находятся растворы примерно равных концентраций $C_1=C_2$
(Вывод уравнения Гольдмана-Ходжкина-Каца)

Схемы проницаемости клеточной мембраны и активности каналов, связанной с динамикой градиента потенциала



A)

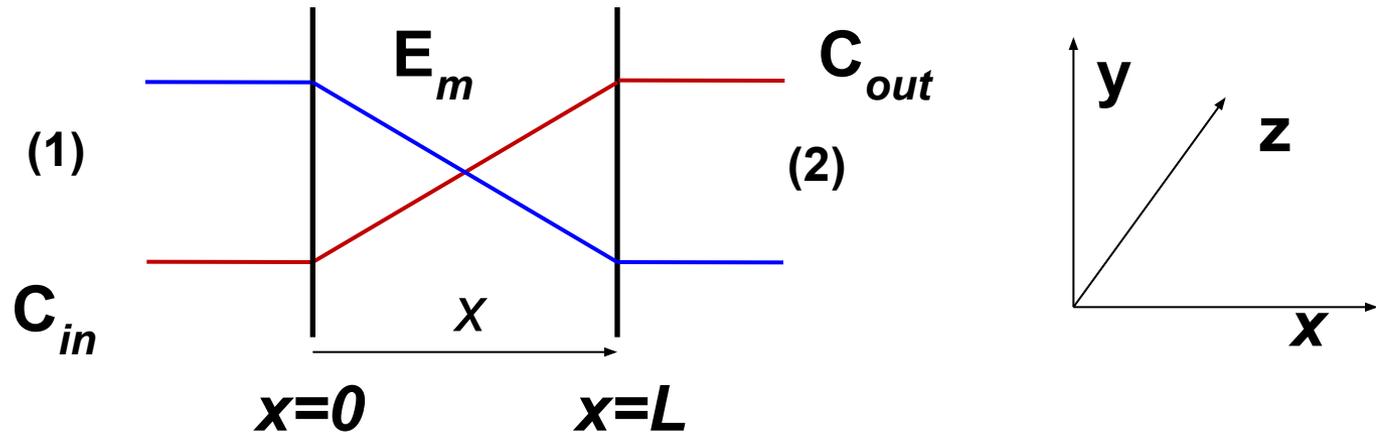


B)

Допущения, принятые при выводе уравнения:

- Мембрана является гомогенной
- Электрическое поле в мембране постоянно, поэтому трансмембранный потенциал внутри мембраны изменяется линейно
- Доступ ионов в мембрану как из внутреннего, так и внешнего растворов осуществляется мгновенно
- Проницаемые ионы не взаимодействуют
- На поток ионов через мембрану влияют как концентрация, так и разность потенциалов

Вывод уравнения Гольдмана-Ходжкина-Каца



$$j_A = -D_A \left(\frac{d[A]}{dx} - \frac{n_A F E_m}{RT} \frac{[A]}{L} \right)$$

j_A – ПОТОК ИОНОВ А,
 n_A – заряд ионов

$$\frac{d[A]}{-\frac{j_A}{D_A} + \frac{n_A F E_m}{RT L} [A]} = dx$$

Интегрирование от $x=0$ (in) до $x=L$ (out) приводит к результату:

$$j_A = \mu n_A P_A \frac{[A]_{\text{out}} - [A]_{\text{in}} e^{n_A \mu}}{1 - e^{n_A \mu}}$$

$$\mu = \frac{F E_m}{RT} \quad \text{Безразмерный параметр} \quad P_A = \frac{D_A}{L} \quad \text{Проницаемость}$$

Переходим от потока к току (q_A – заряд иона):

$$J_A = q_A j_A$$

В предположении, что общий ток равен нулю и все ионы имеют заряд, равный «+1» или «-1», то при приложенном потенциале E :

$$J_{\text{tot}} = \sum_A J_A = 0$$

$$w - v e^{\mu} = 0$$

Решение дает: $\frac{F E_m}{RT} = \mu = \ln \frac{w}{v}$

$$w = \sum_{\text{cations } C} P_C [C^+]_{\text{out}} + \sum_{\text{anions } A} P_A [A^-]_{\text{in}}$$

$$v = \sum_{\text{cations } C} P_C [C^+]_{\text{in}} + \sum_{\text{anions } A} P_A [A^-]_{\text{out}}$$

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\sum_i^N P_{M_i^+} [M_i^+]_{out} + \sum_j^M P_{A_j^-} [A_j^-]_{in}}{\sum_i^N P_{M_i^+} [M_i^+]_{in} + \sum_j^M P_{A_j^-} [A_j^-]_{out}} \right)$$

Если мембрана разделяет 2 раствора равных концентраций $K_x Na_{1-x} Cl$:

$$E_{m, K_x Na_{1-x} Cl} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{Na^+} [Na^+]_{out} + P_{K^+} [K^+]_{out} + P_{Cl^-} [Cl^-]_{in}}{P_{Na^+} [Na^+]_{in} + P_{K^+} [K^+]_{in} + P_{Cl^-} [Cl^-]_{out}} \right)$$

Расчет величины потенциала в простейшем случае:

$$E_{m, Na} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{Na^+} [Na^+]_{out}}{P_{Na^+} [Na^+]_{in}} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[Na^+]_{out}}{[Na^+]_{in}} \right)$$

Для 37 °C

$$E_X = 61.5 \text{ mV} \log \left(\frac{[X^+]_{out}}{[X^+]_{in}} \right) = -61.5 \text{ mV} \log \left(\frac{[X^-]_{out}}{[X^-]_{in}} \right)$$

**Концентрации ионов в клетке скелетной мышцы и во
внеклеточной среде**

Ионы	Концентрация в саркоплазме (ммоль)	Концентрация вне клетки (ммоль)
K⁺	140	2,5
Na⁺	10	120
Cl⁻	3-4	120
Ca²⁺	<0,001	2
A⁻ (полипептиды)	140	0

Для 37 °C

$$E_X = 61.5 \text{ mV} \log \left(\frac{[\text{Na}^+]_{\text{out}}}{[\text{Na}^+]_{\text{in}}} \right) = 66 \text{ мВ}$$

Основные типы ИСЭ

Ионоселективные электроды – это датчики на основе ионоселективных мембран, позволяющие определять активность (концентрацию) потенциалопределяющих ионов.

Основные виды ионоселективных электродов:

1. Электроды с твердыми стеклянными или кристаллическими (поликристаллическими) мембранами
2. Электроды с жидкостными (пленочными) мембранами

Требования к материалу мембраны:

- Химическая инертность (отсутствие растворимости в ионогенных растворителях)
- Наличие собственной проводимости (электронной и/или ионной)
- Обратимость и относительно высокая скорость ионного обмена на границе раздела фаз мембрана/раствор
- Технологичность в изготовлении электродов из материала мембран

Ионоселективные электроды (ИСЭ).

Одним из первых был «открыт» стеклянный электрод около 1907 г.

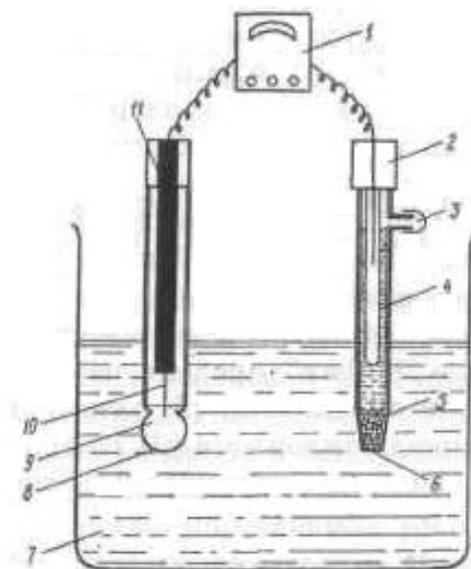
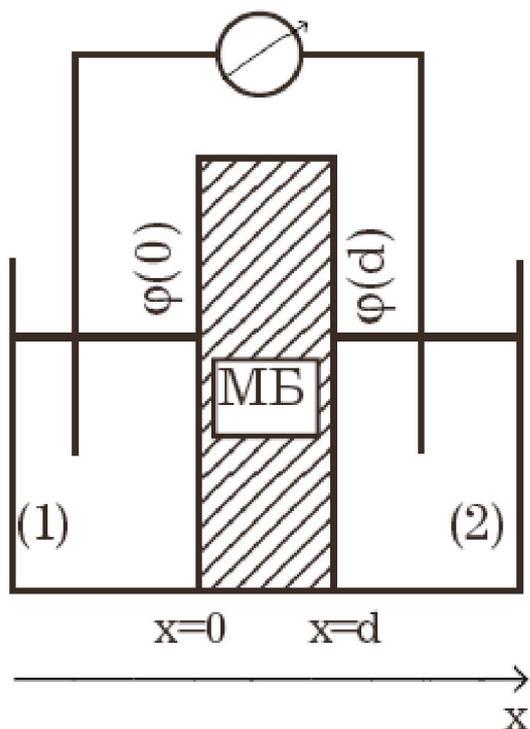
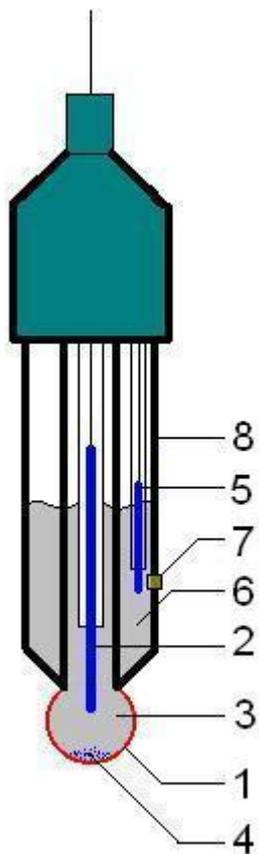


Рис. Стеклянный электрод и электрод сравнения:
1 — измерительный прибор; 2 — электрод сравнения;
3 — отверстие для заполнения электрода хлоридом калия;
4 — каломель (Hg/HgCl_2 в насыщенном растворе хлорида калия);
5 — кристаллы хлорида калия; 6 — пористая мембрана;
7 — раствор; 8 — стекло, проницаемое для ионов водорода;
9 — 0,1-молярный раствор соляной кислоты; 10 — серебряная проволока, покрытая хлоридом серебра; 11 — стеклянный электрод

Современный вариант измерительной установки для определения pH



Комбинированный электрод

- 1- стеклянная мембрана
- 2- токоотводящий электрод
- 3- внутреннее заполнение электрода
- 4- осадок для создания нас. раствора
- 5- токоотводящий электрод эл. сравн.
- 6- внутреннее заполнение электрода
- 7- диафрагма
- 8- корпус электрода

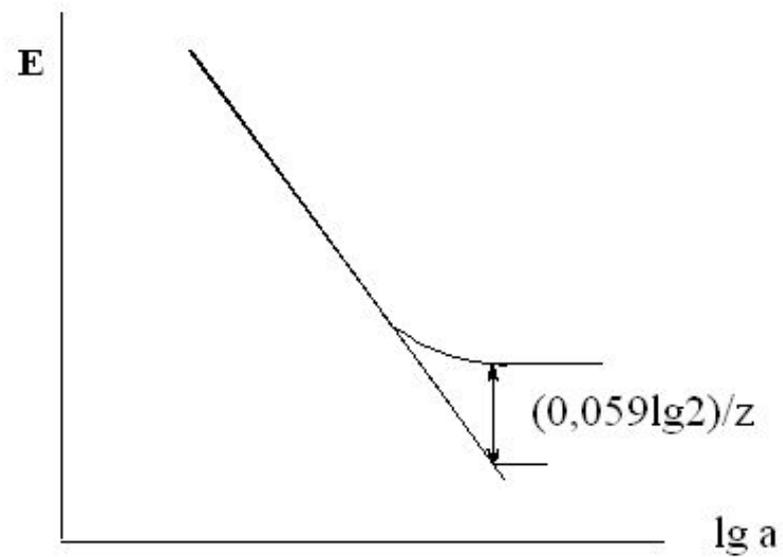


Электродная функция

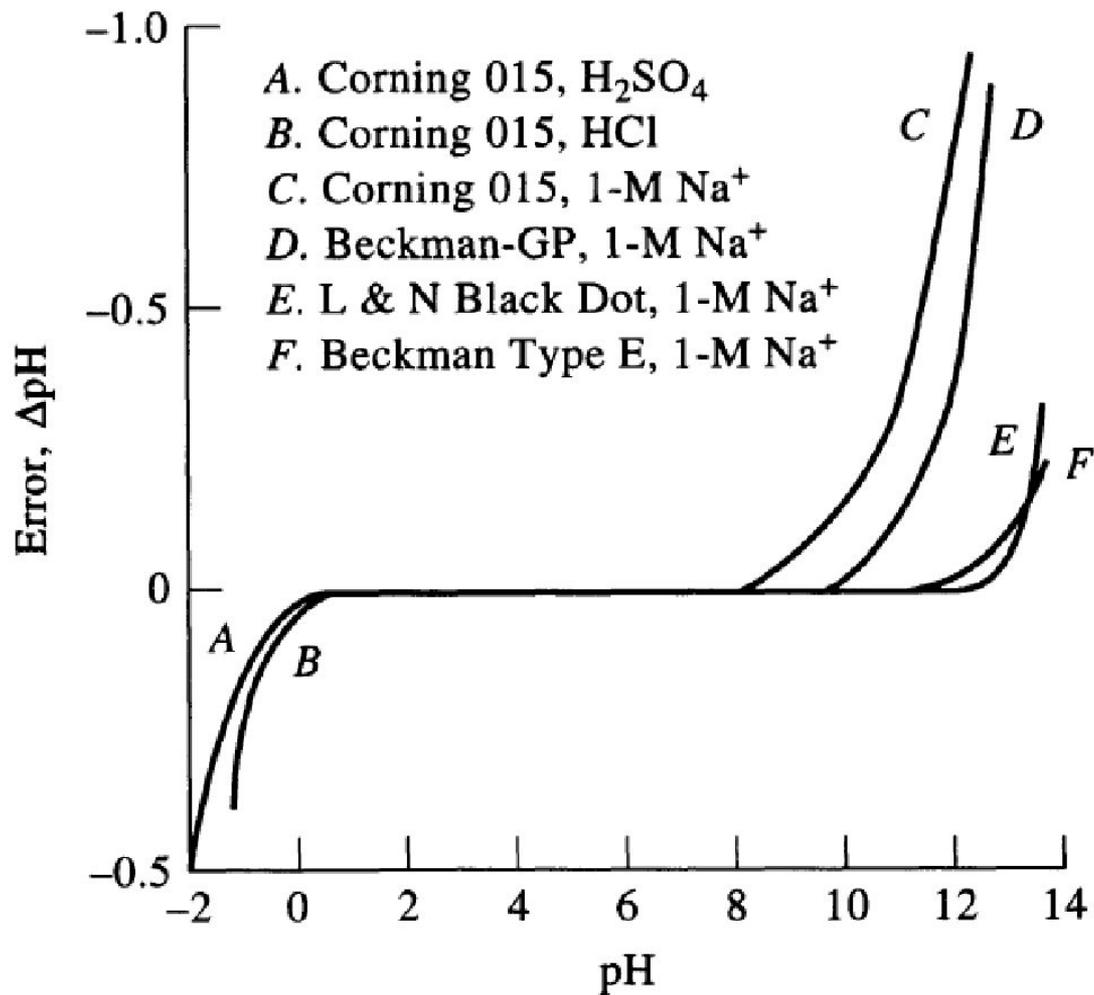


$$E = E^{0'} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = E^{0'} - 0,059 \text{ pH}$$

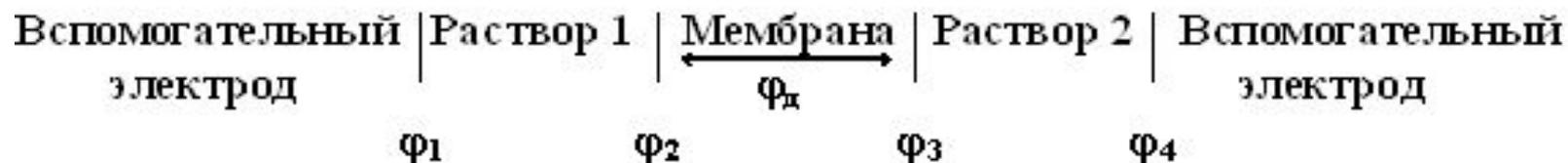
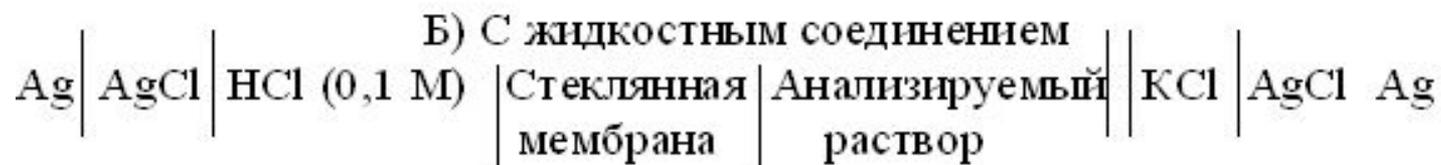
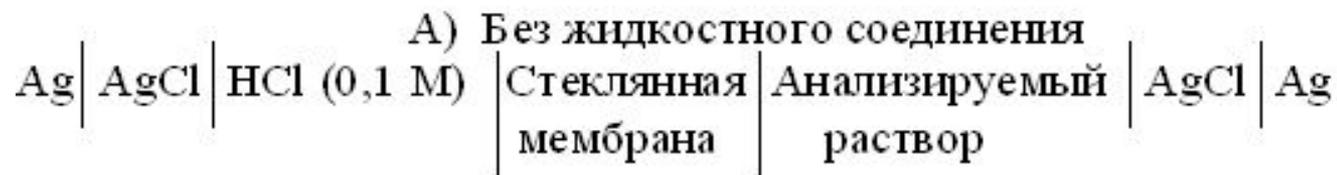
Предел обнаружения ИСЭ



Кислотная и щелочная ошибка стеклянного электрода



Принятая запись ячейки



$$E = \varphi_4 - \varphi_3 + \varphi_2 - \varphi_1 + \varphi_{\text{д}}$$

Принято, что $\varphi_4 = \varphi^{\text{В.Э.}} - \varphi^{\text{Р-р 2}}$; $-\varphi_3 = \varphi^{\text{Р-р 2}} - \varphi^{\text{М-на}}$; $\varphi_2 = \varphi^{\text{М-на}} - \varphi^{\text{Р-р 1}}$; $-\varphi_1 = \varphi^{\text{Р-р 1}} - \varphi^{\text{М-на}}$;

$$\Delta\varphi = \varphi^{\text{ст.}} - \varphi^{\text{Р-р}}$$

Основная задача теории ИСЭ

Выразить в явной форме зависимость ЭДС ГЦ от состава внешнего (или анализируемого) раствора, т.е. от активностей (концентрации) электролитов в растворе.

Трудность в том, что имеем дело с термодинамически неопределенными величинами: 1) межфазными разностями потенциалов и 2) диффузионным внутримембранным потенциалом.

Однако, при правильно поставленных условиях можно получить термодинамически строгое выражение.

Основные положения теории стеклянного электрода

- 1) Ионная природа проводимости (стекла);
- 2) При повышении рН стеклянный электрод приобретает металлическую (натриевую) функцию.

Впервые объяснение поведения стеклянного электрода было сделано Б.П. Никольским в 1937 г.

Никольский Б.П. // ЖФХ. 1937. Т. 10. С. 495–504.

Простая ионообменная теория стеклянного электрода

$$H_{\text{стекло}}^+ = H_{\text{раствор}}^+$$

$$\bar{\mu}_{H^+}^{\text{стекло}} = \bar{\mu}_{H^+}^{\text{раствор}}$$

$$\mu_{H^+}^{\text{стекло}} + F\varphi^{\text{стекло}} = \mu_{H^+}^{\text{раствор}} + F\varphi^{\text{раствор}}$$

$$\varphi^{\text{стекло}} - \varphi^{\text{раствор}} = \frac{1}{F} (\mu_{H^+}^{\text{раствор},0} - \mu_{H^+}^{\text{стекло},0}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+}^{\text{cm}}}$$

$$Na_{\text{стекло}}^+ = Na_{\text{раствор}}^+$$

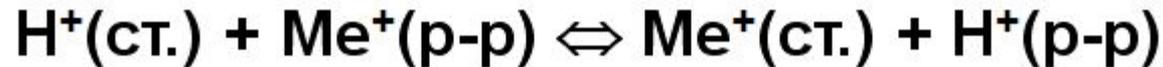
$$\bar{\mu}_{Na^+}^{\text{стекло}} = \bar{\mu}_{Na^+}^{\text{раствор}}$$

$$\mu_{Na^+}^{\text{стекло}} + F\varphi^{\text{стекло}} = \mu_{Na^+}^{\text{раствор}} + F\varphi^{\text{раствор}}$$

$$\varphi^{\text{стекло}} - \varphi^{\text{раствор}} = \frac{1}{F} (\mu_{Na^+}^{\text{раствор},0} - \mu_{Na^+}^{\text{стекло},0}) + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Na^+}}{a_{Na^+}^{\text{cm}}}$$

Простая ионообменная теория стеклянного электрода

Между поверхностным слоем и раствором устанавливается ионообменное равновесие (рассмотрим случай однозарядных ионов)



Закон действия масс (з.д.м.) для равновесия:

$$K_{\text{H-M}} = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{M}}^{\text{ст.}}}{a_{\text{M}} a_{\text{H}}^{\text{ст.}}}$$

Разность электрических потенциалов между стеклом и раствором

$$\Delta\varphi = \varphi^{\text{ст.}} - \varphi^{\text{р-р}}$$

определяется химической работой переноса ионов из стекла в раствор.

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{H}}^0 + S \lg (a_{\text{H}}/a_{\text{H-ст.}}) = \varphi_{\text{Me}}^0 + S \lg (a_{\text{Me}}/a_{\text{Me-ст.}})$$

$S = 2,303 \cdot R \cdot T / F$; φ^0 – стандартные значения потенциалов.

В простой теории принимаются следующие положения:

Активности ионов H^+ и Me^+ в стекле равны их общим концентрациям

$$a_H = N_H; \quad a_{Me} = N_{Me}$$

Отсюда константа обмена запишется:

$$K = a_H N_{Me} / a_{Me} N_H;$$

Суммарная концентрация ионов H^+ и Me^+ в стекле равна постоянной величине – концентрации фиксированных ионов N_0 :

$$N_H + N_{Me} = N_0$$

Из уравнения для з.д.м. получим:

$$\frac{a_H}{N_H} = K_{H-Me} \frac{a_{Me}}{N_{Me}} = \frac{a_H + K_{H-Me} a_{Me}}{N_H + N_{Me}} = \frac{a_H + K_{H-Me} a_{Me}}{N_0}$$

$$\varphi = \varphi^{0_{ст.}} + S \lg \frac{a_H}{N_Y} = \varphi^0 + S \lg(a_H + K_{H-Me} a_{Me})$$

Частные случаи:

1) $a_{\text{H}^+} \gg K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}^+} \Rightarrow \varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$ - система ведет себя так же, как газовый водородный электрод;

2) $a_{\text{H}^+} \ll K_{\text{обм}} \cdot a_{\text{M}^+} \Rightarrow \varphi = \varphi^{0'} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{M}^+}$ $\varphi^{0'} = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln K_{\text{обм}}$ - электрод с металлической функцией.

Для стекол коэффициент селективности меняется в пределах $10^{-1} \leftrightarrow 10^{-15}$.

Уравнение Никольского в общем виде

$$E = E^0 + 2,303 \frac{RT}{z_i F} \lg(a_i + K_{ij} a_j^{z_i/z_j})$$