

# 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  $\kappa$  - 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<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup>

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

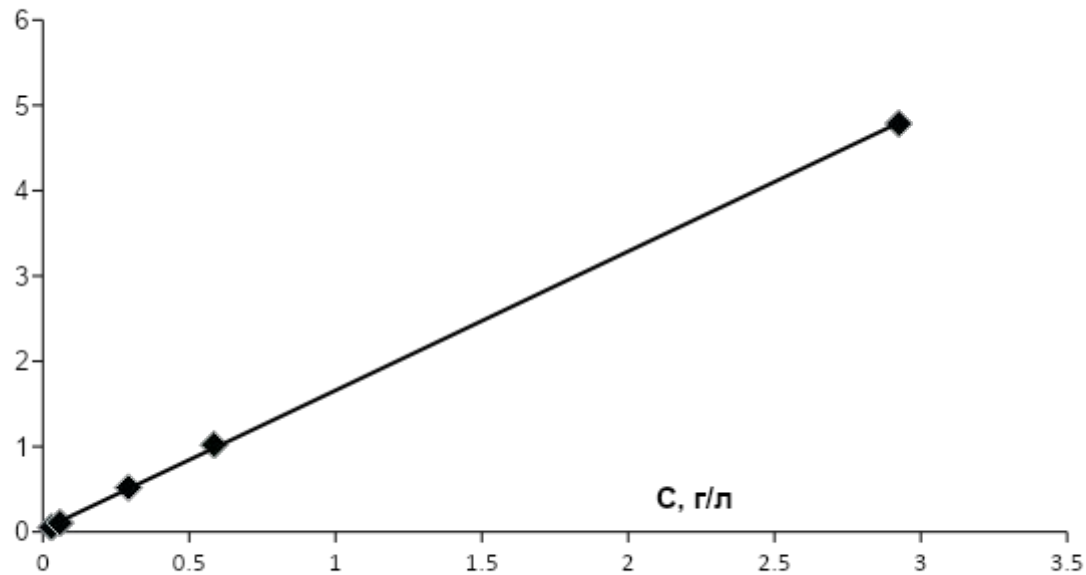
# Примеры применения метода кондуктометрии

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



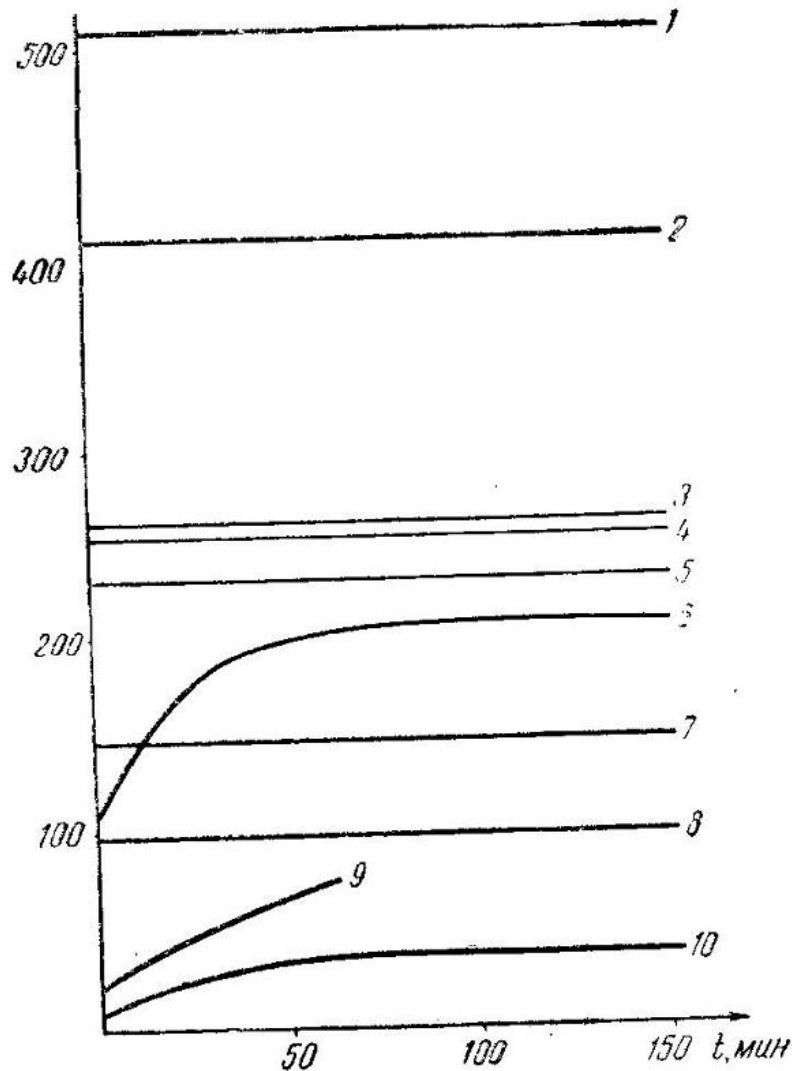
1. Определение электропроводности природных и техногенных вод
2. Установление полноты определения ионного состава по макрокомпонентам

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	-
$\text{AlCl}_3$	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

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

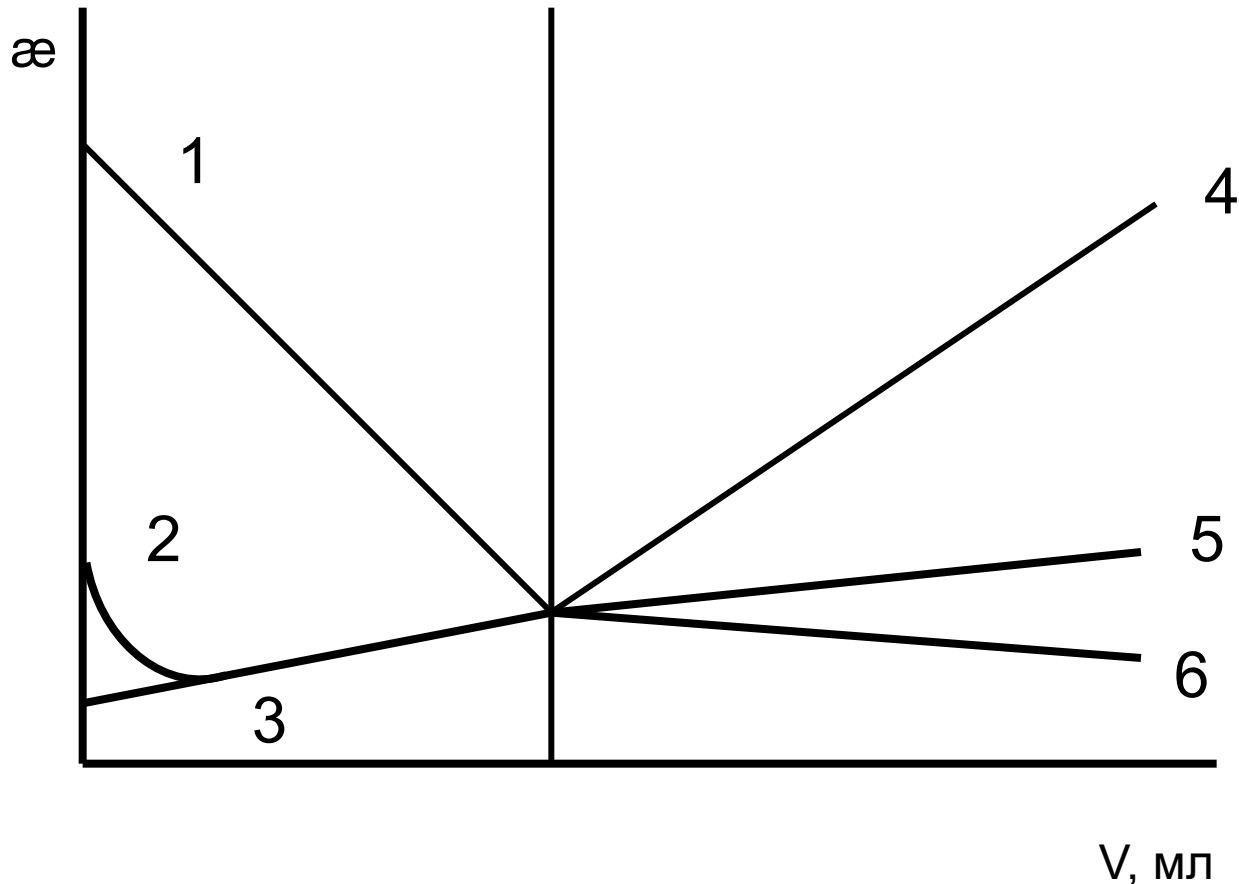
Растворитель- вода



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

Зависимость  $\Lambda$  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 –  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ; 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  $V = 125$ .

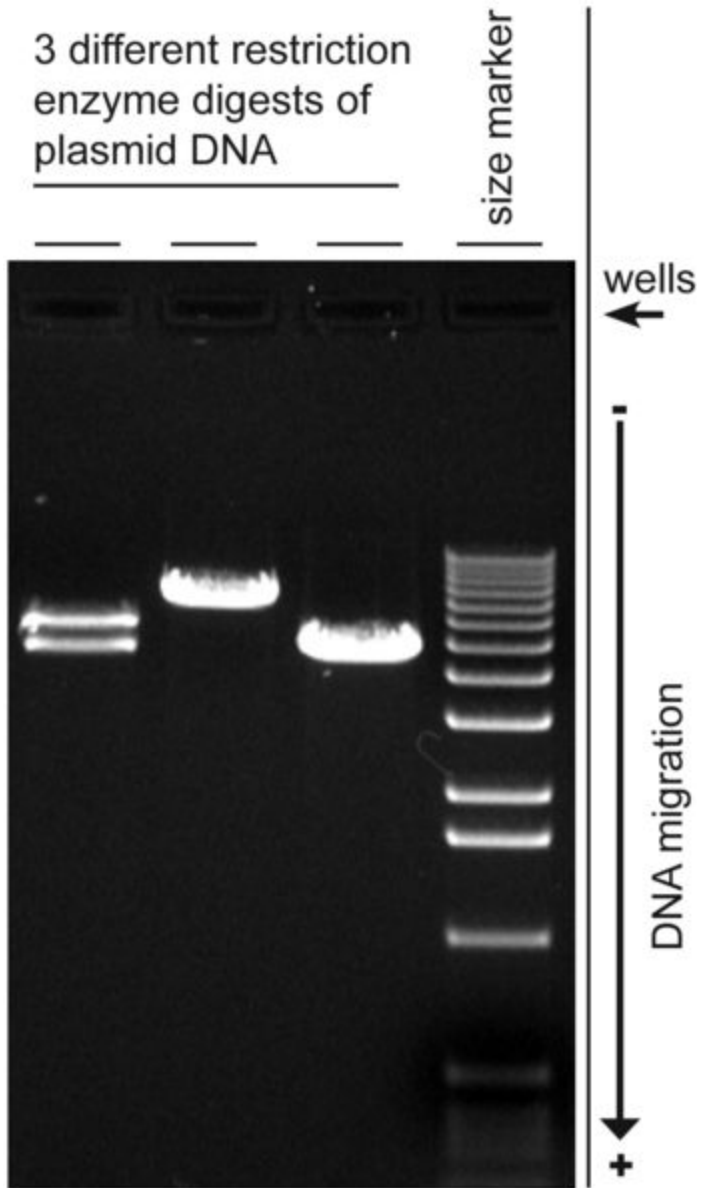
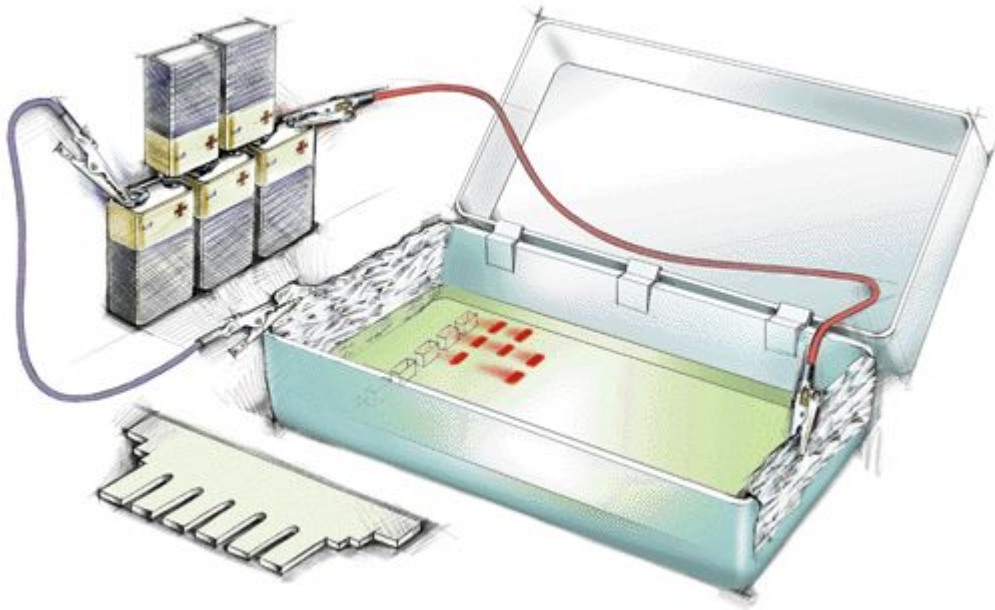
# Примеры кондуктометрических кривых кислотно-основного титрования



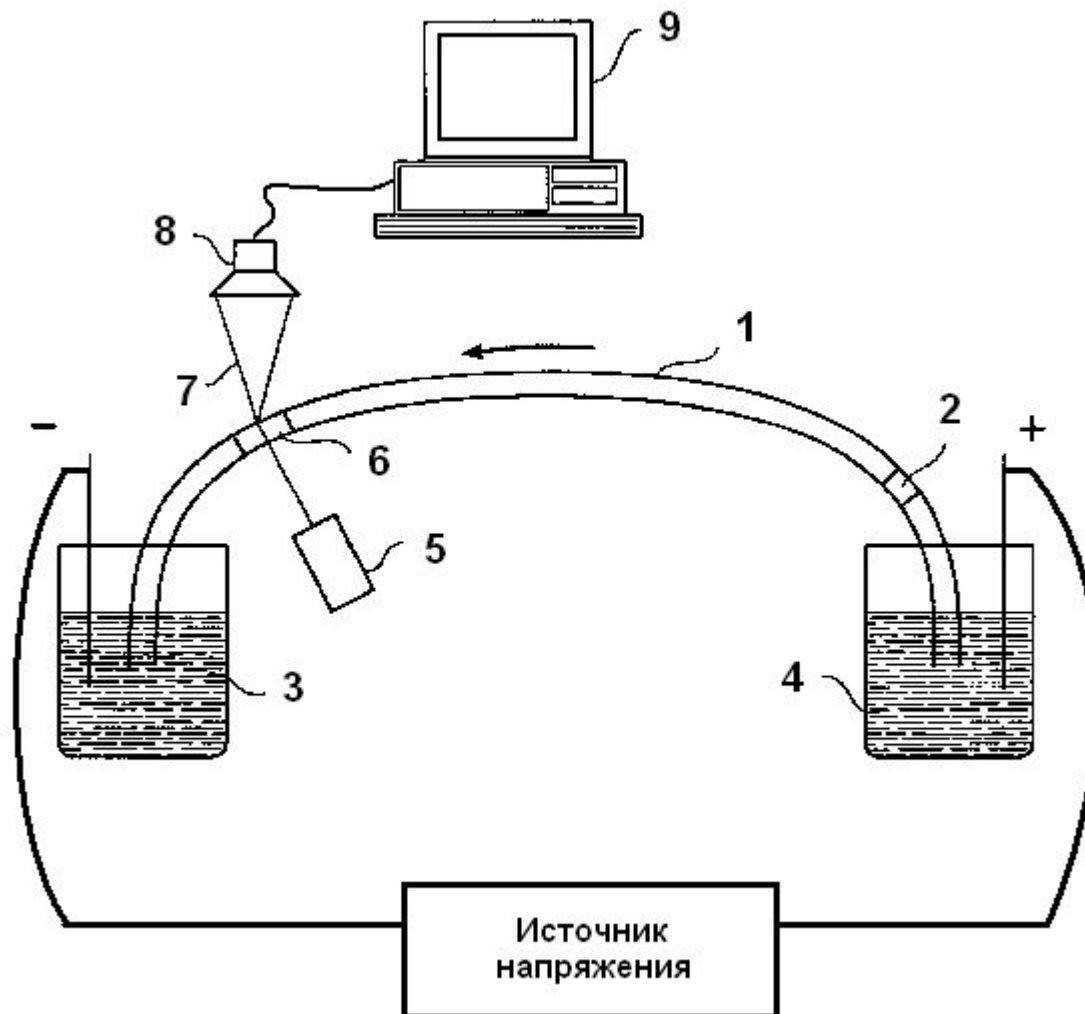
1 и 4 – кислота и щелочь; 1 и 5 – титрант и продукт имеют низкую электропр.; 1 и 6 – титрант имеет низкую электропроводность; 2 и 4 – слабая кислота сильным основанием; 3 и 4 – очень слабая кислота сильным основанием 8



# Гель-электрофорез

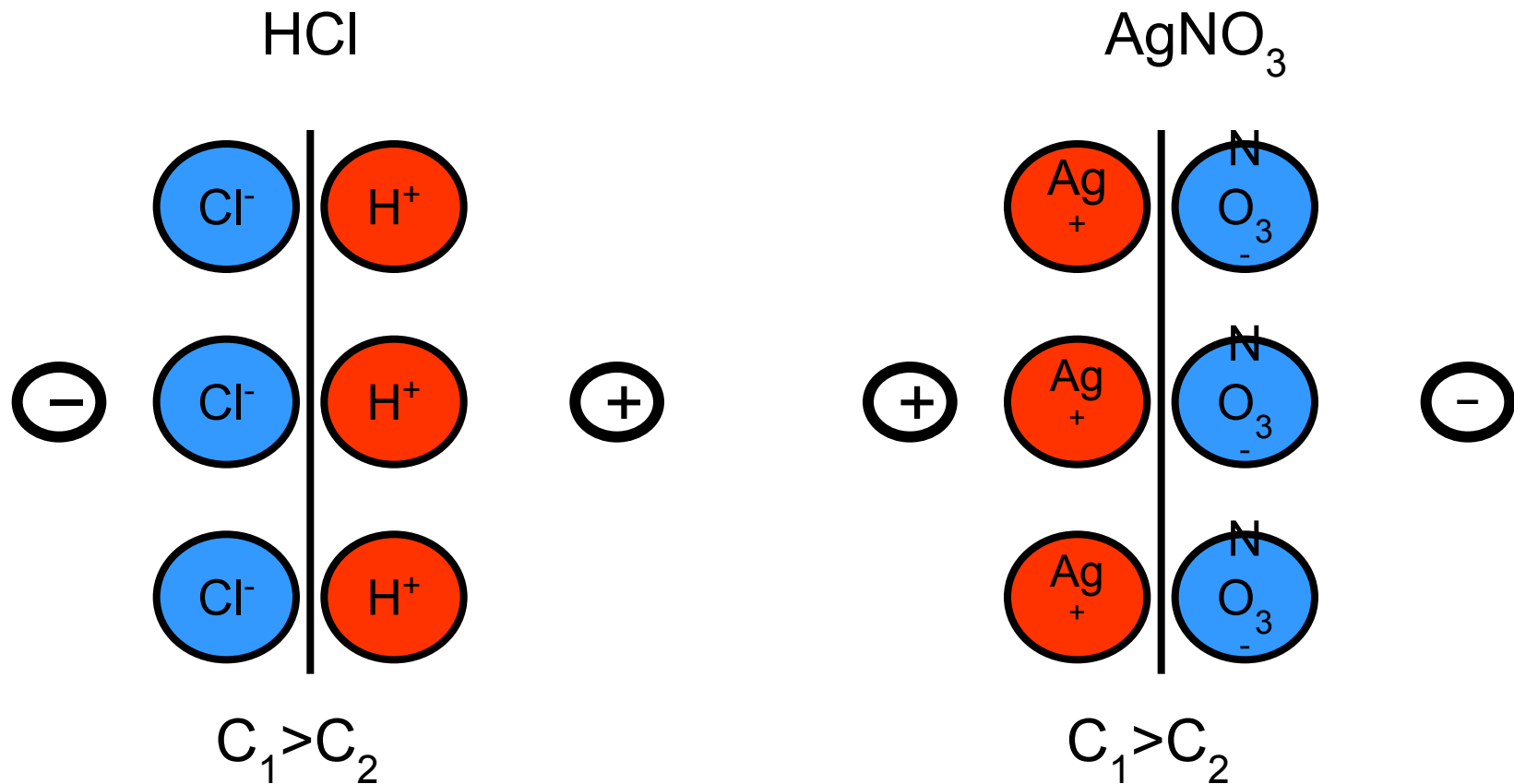


# Капиллярный электрофорез





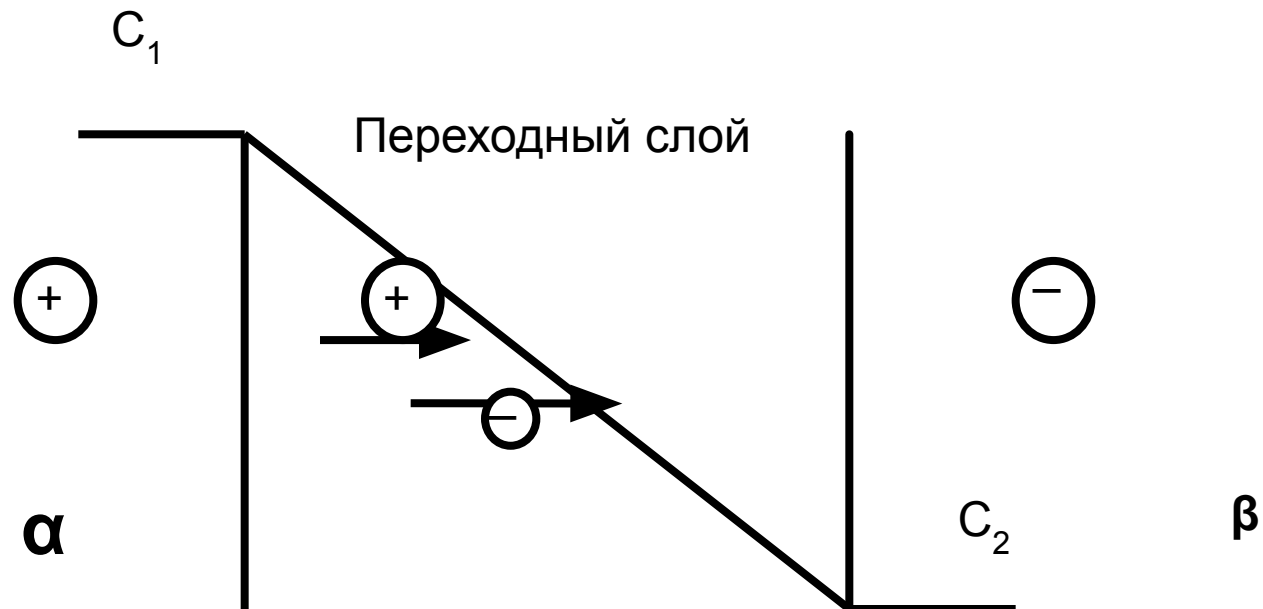
# Диффузионный потенциал



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

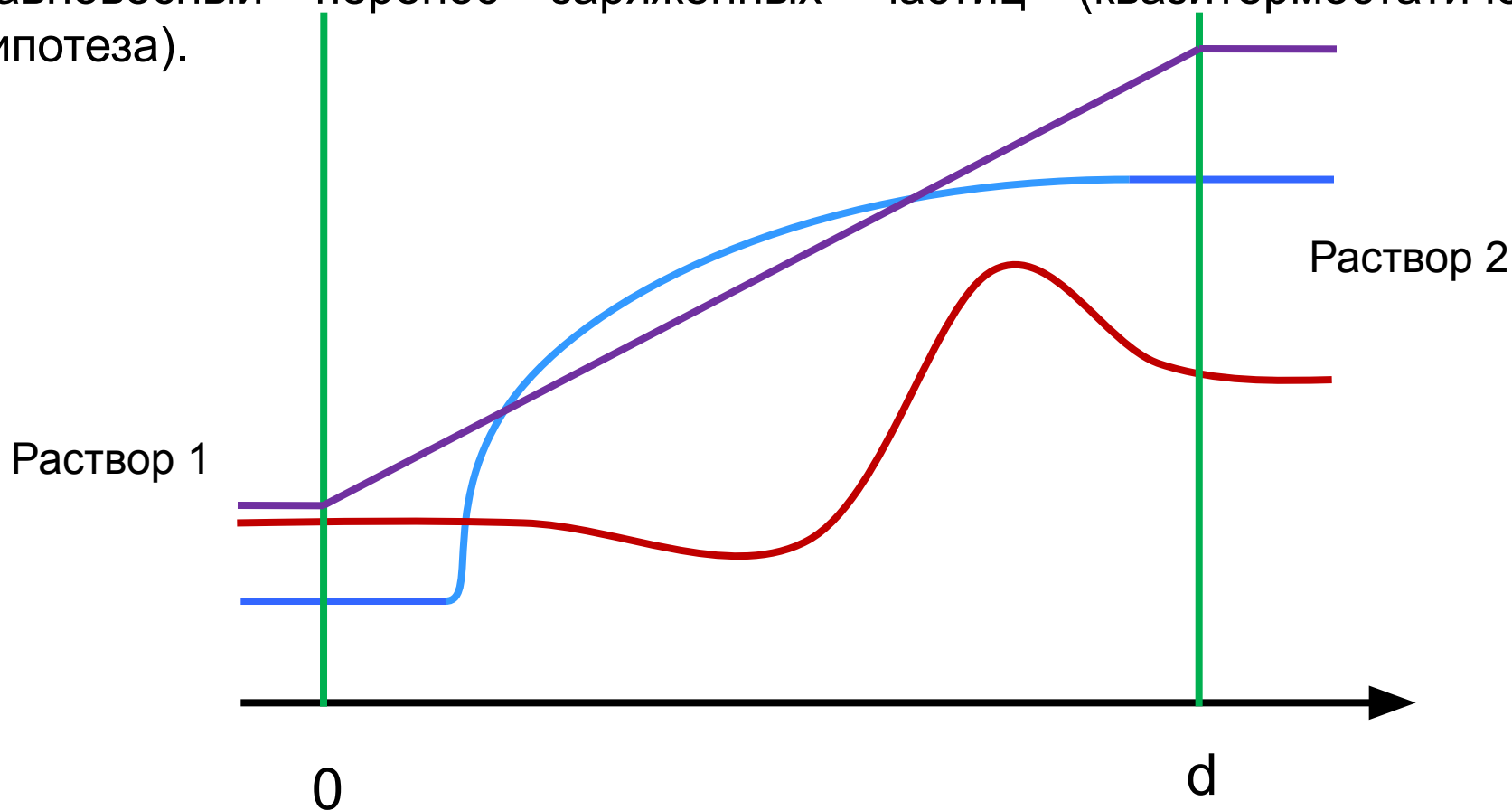
# Будем рассматривать диффузионный слой между растворами

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

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

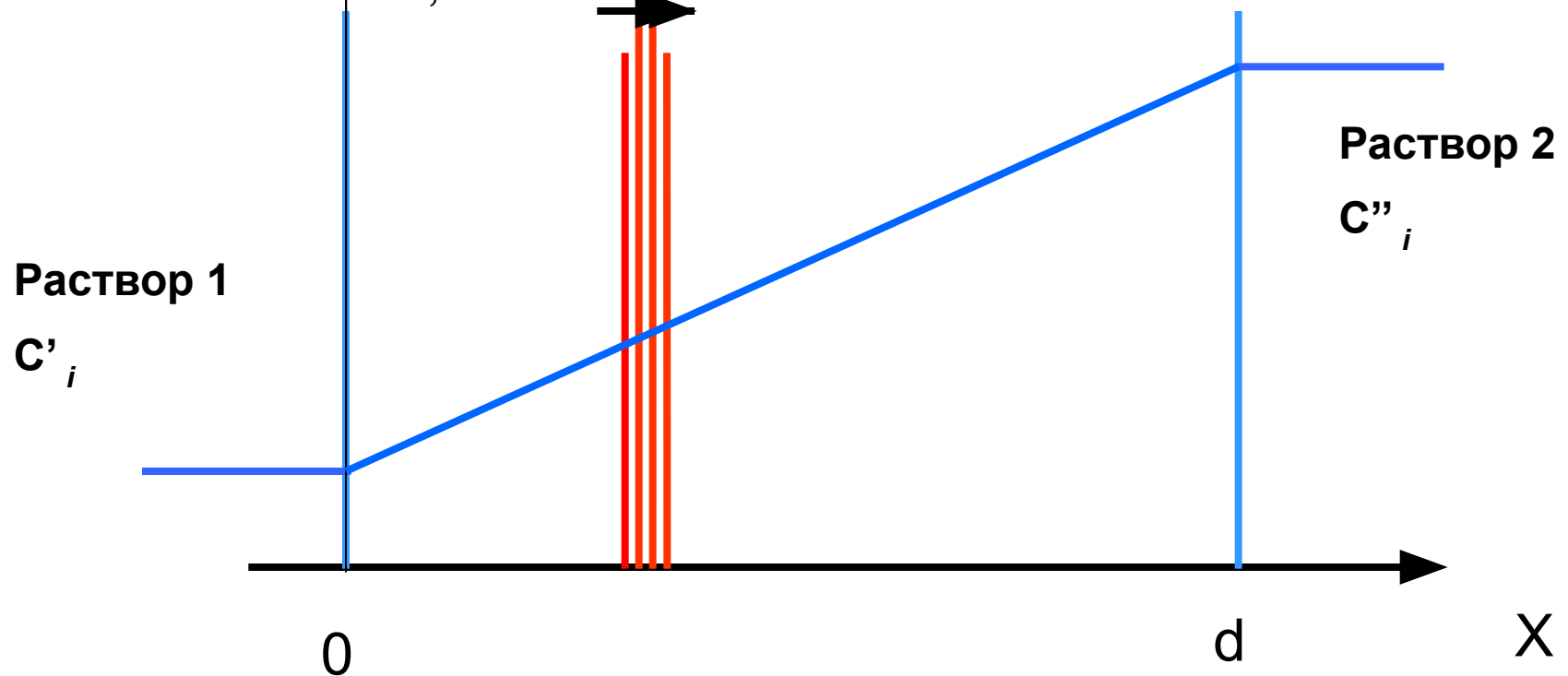
$$\Delta \varphi_{\text{дифф.}} = \frac{(D_- - D_+)}{D_+ z_+ + D_- |z_-|} \frac{RT}{F} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

### 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 <sub>4</sub> 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. Контактируют 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. Контактируют 2 раствора различных однозарядных электролитов с одинаковой концентрацией и одним общим ионом (Уравнение Льюиса-Саржента)

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

$\Lambda$  - молярная электропроводность электролита,  $\alpha$  и  $\beta$  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).

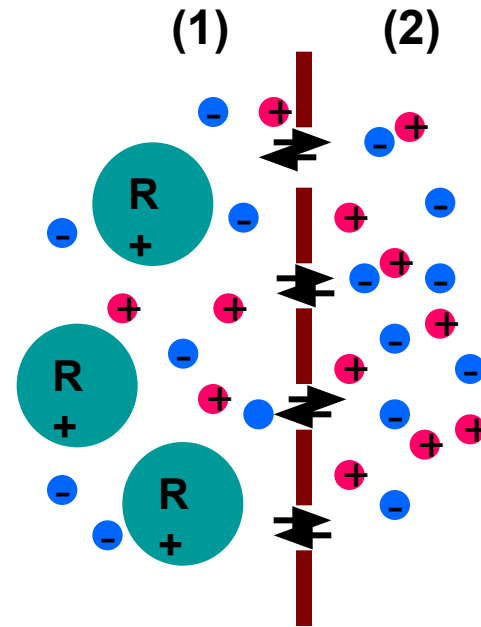
# Некоторые виды мембранных равновесий:

## 1. Доннановское равновесие

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

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

R  
+ 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<sup>-</sup>)



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

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

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

## 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 <sup>+</sup> ; A <sup>-</sup> C <sub>1</sub> ; C <sub>1</sub>	M <sup>+</sup> ; A <sup>-</sup> C <sub>2</sub> ; C <sub>2</sub>
--	--

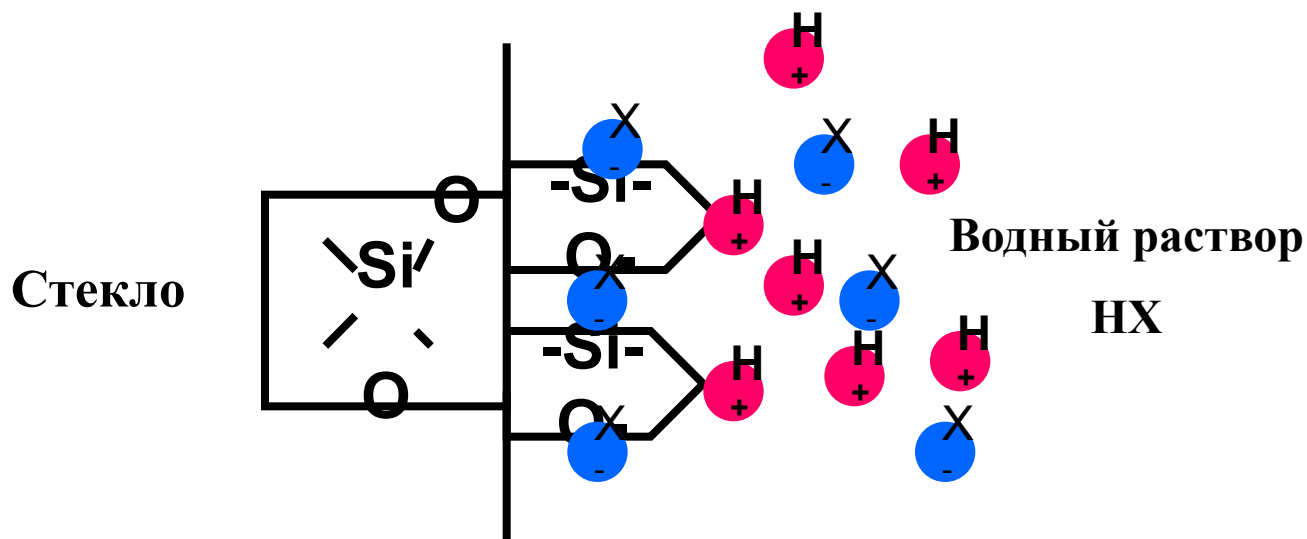
Конечное состояние

R <sup>+</sup> ; A <sup>-</sup> ; M <sup>+</sup> C <sub>1</sub> ; C <sub>1</sub> +x; x	M <sup>+</sup> ; A <sup>-</sup> C <sub>2</sub> -x; C <sub>2</sub> -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  $\Delta G^0$  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:**

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



## Теория Теорелла – Мейера - Сиверса для пористой ионообменной мембраны

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

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:

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

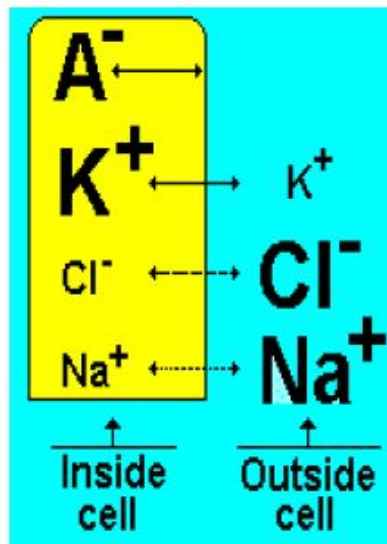
## Следствия из уравнения:

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

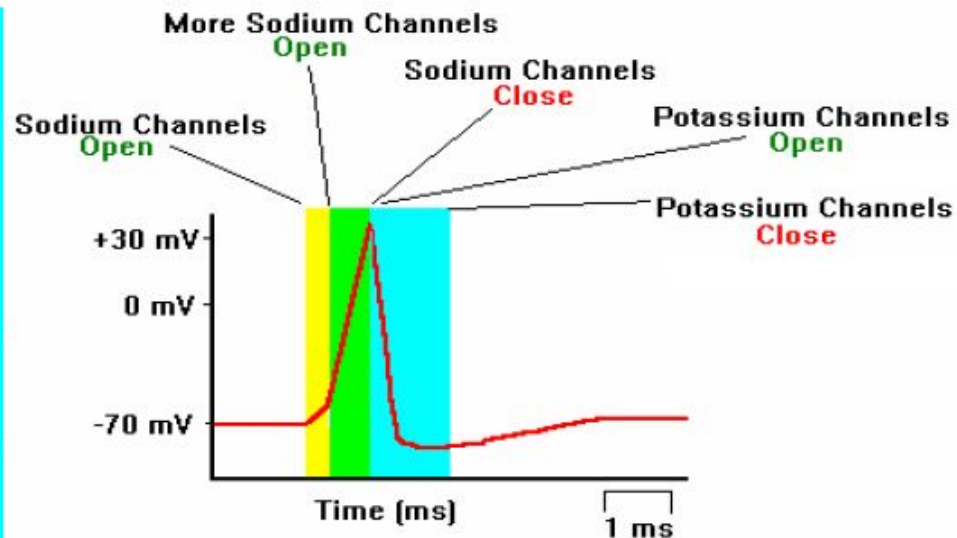
# Механизмы внутренней активности биологических организмов

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)

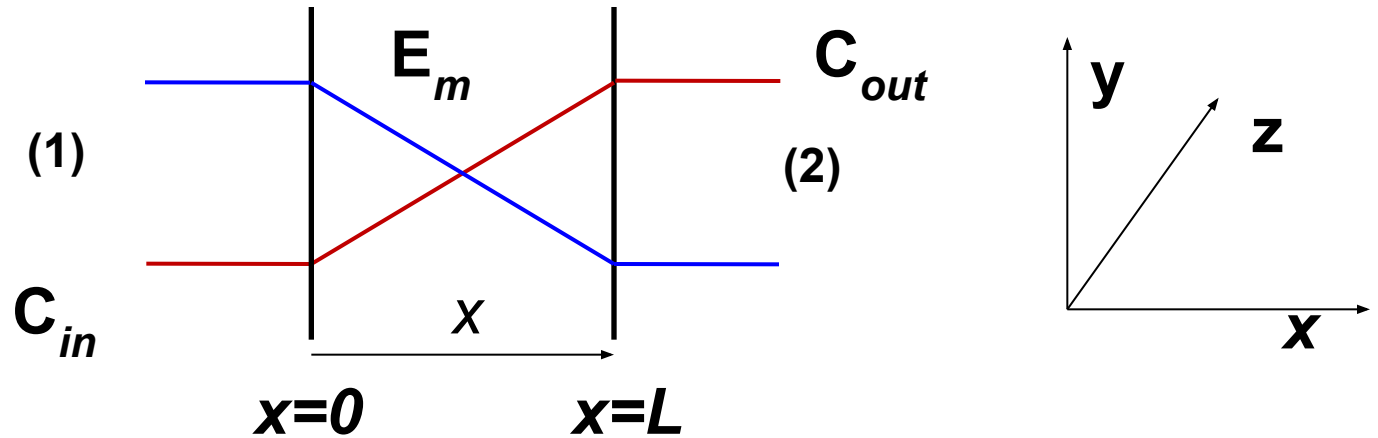


B)

## 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**

<b>Ионы</b>	<b>Концентрация в саркоплазме (ммоль)</b>	<b>Концентрация вне клетки (ммоль)</b>
<b>K<sup>+</sup></b>	<b>140</b>	<b>2,5</b>
<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>10</b>	<b>120</b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>3-4</b>	<b>120</b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>&lt;0,001</b>	<b>2</b>
<b>A<sup>-</sup></b> <b>(полипептиды)</b>	<b>140</b>	<b>0</b>

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.

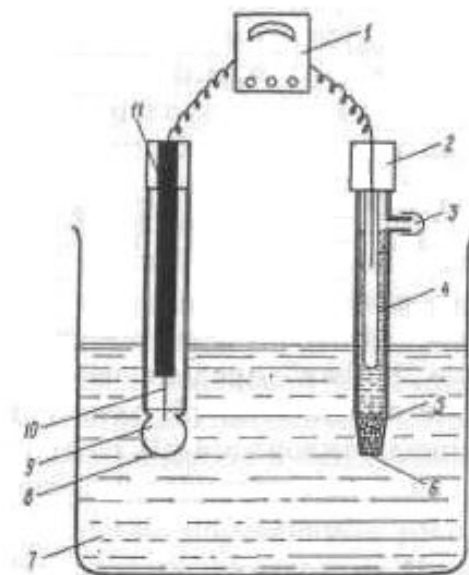
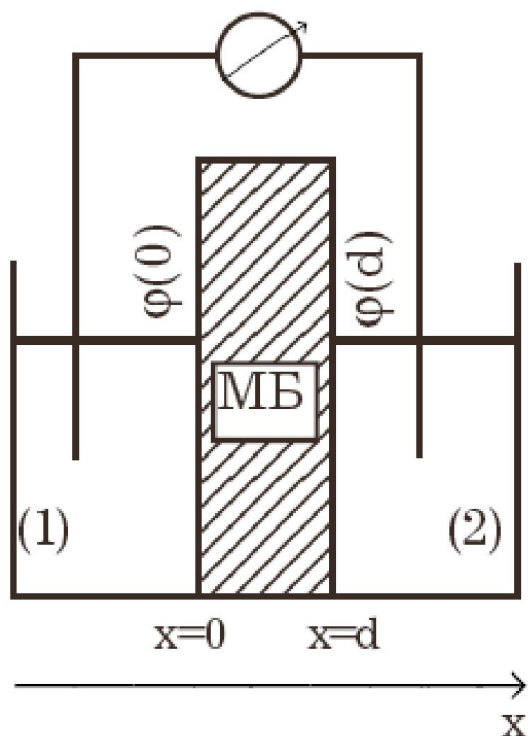
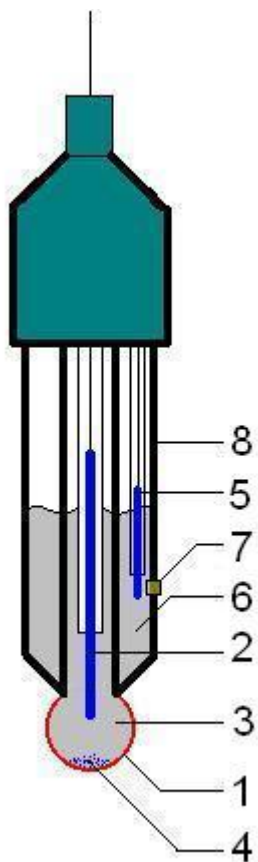


Рис. Стеклянный электрод и электрод сравнения:  
1 — измерительный прибор; 2 — электрод сравнения;  
3 — отверстие для заполнения электрода хлоридом калия;  
4 — каломель ( $\text{Hg}/\text{HgCl}_2$  в насыщенном растворе хлорида калия);  
5 — кристаллы хлорида калия; 6 — пористая мембрана;  
7 — раствор; 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

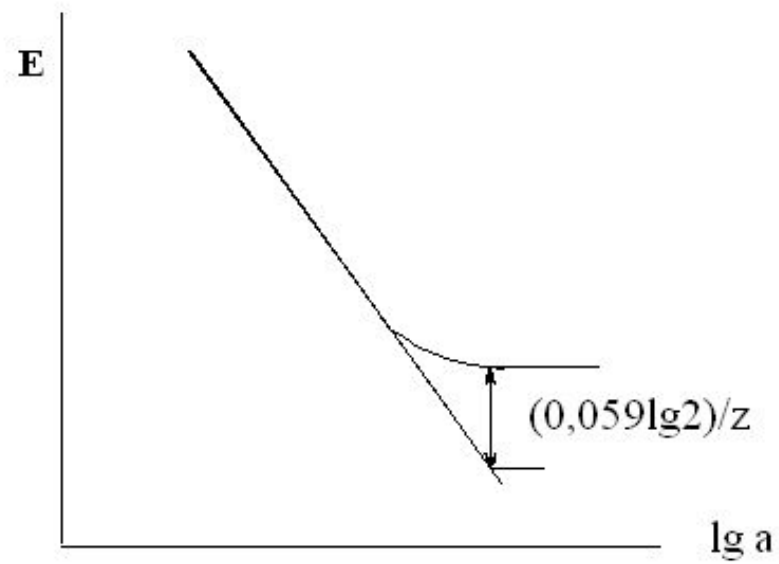


# Электродная функция

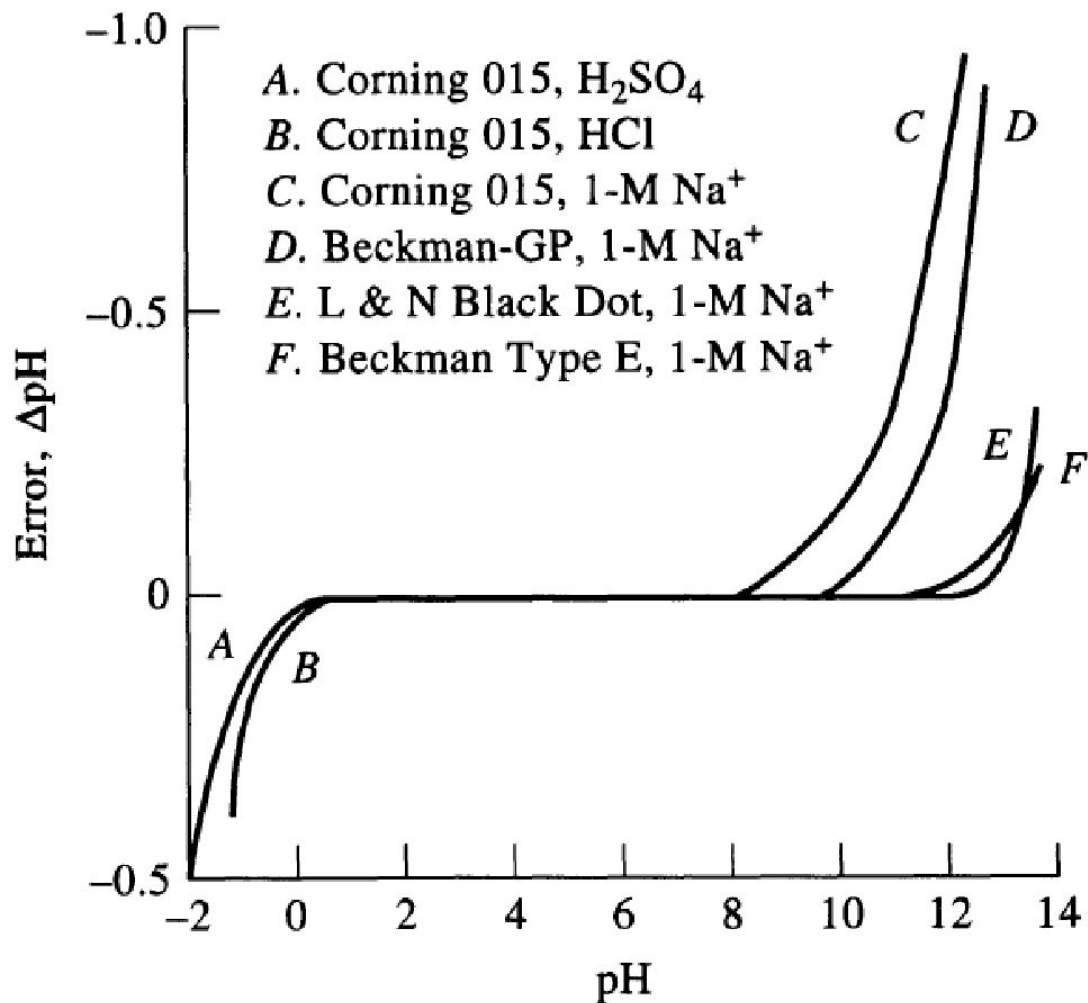


$$E = E^{0'} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = E^{0'} - 0,059 \text{ pH}$$

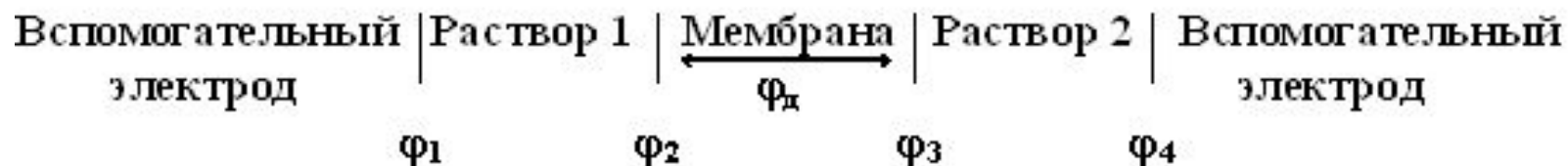
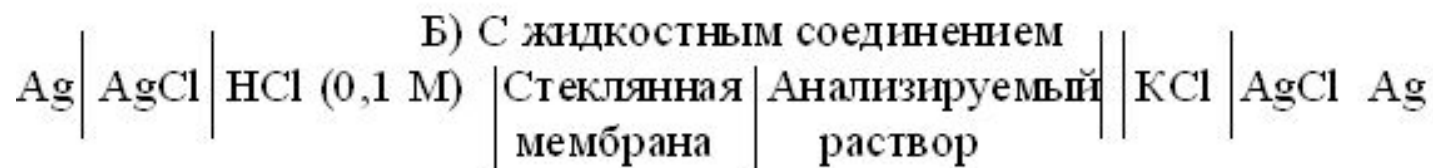
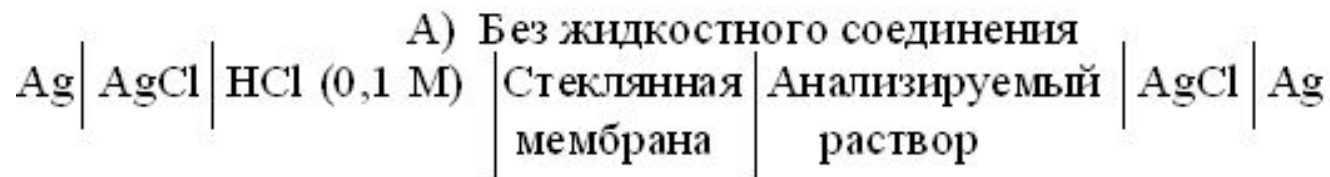
# Предел обнаружения ИСЭ



# 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

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

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

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

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

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

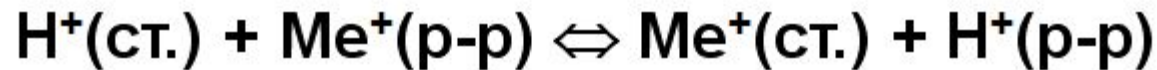
$$\bar{\mu}_{Na^+}^{\text{стекло}} = \bar{\mu}_{Na^+}^{\text{раствор}}$$

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

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

## 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.

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

$S = 2,303 \cdot R \cdot T / F$ ;  $\varphi^0$  – 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

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