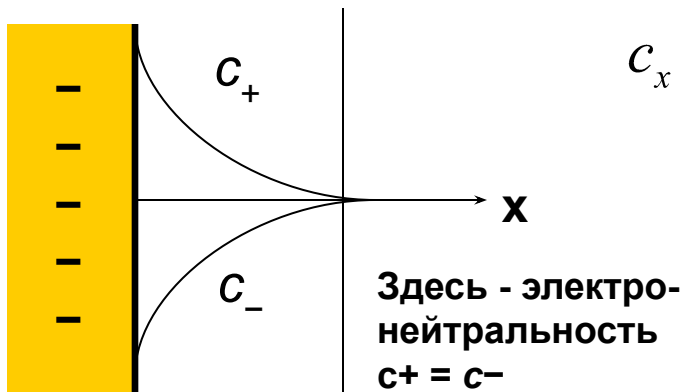


Двойной электрический слой (ДЭС)

Диффузное распределение ионов в ДЭС определяется их электростатическим взаимодействием с заряженной поверхностью и разупорядочивающим тепловым движением.

$$\lambda = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{RT\varepsilon\varepsilon_0}{2z^2F^2c_0}} \quad \text{При } T \rightarrow 0, \quad \lambda \rightarrow 0$$



$$c_x = c_0 \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right)$$

В случае тесно сближенных мембран – грани хлоропластов, стопки мембран в фоторецепторах, мембраны миелиновой оболочки, а также в случае мелких органелл – условие электронейтральности не соблюдается. Mitchell: «фикция электронейтральности» в применении к микрообъектам (их водной фазе).

Например, грани хлоропластов содержат мало Cl⁻ (3 мМ) и много K⁺ (100 мМ).

Теория Гуи-Чэпмена

- Бинарный симметричный электролит (KCl, MgSO₄)
- граница – плоская (поверхность с нулевой кривизной, одна координата x)
- заряд равномерно распределен по поверхности
- ионы рассматриваются как точечные заряды (без учета их размеров)
- диэл. проницаемость среды не зависит от расстояния x – однородна
- плотность зарядов σ не зависит от концентрации электролита

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{zF}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(c_o \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) - c_o \exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right) \quad \begin{array}{l} \text{Исходное ур-ие} \\ \text{Пуассона-Больцмана} \end{array}$$

Домножим обе части ур-ия на $2 \cdot d\varphi/dx$; $c \equiv c_o$

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)^2 = -\frac{2zFc}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) - \exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right) \frac{d\varphi}{dx}$$

Интегрируем от $x=0$ до ∞ . Потенциал при $x=0$ (φ_s) обозначим для краткости φ . Потенциал при $x \rightarrow \infty$ принимаем за ноль. Значение $d\varphi/dx$ при $x \rightarrow \infty$ равно 0.

$$\left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}^2 = \frac{2RTc}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(-1 + \exp\left(-\frac{zF\varphi}{RT}\right) - 1 + \exp\left(\frac{zF\varphi}{RT}\right) \right)$$

Справа в скобках – квадрат разности

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0}^2 = \frac{2RTc}{\varepsilon\varepsilon_0} \left(\exp\frac{-zF\varphi}{2RT} - \exp\frac{zF\varphi}{2RT} \right)^2$$

Плотность фиксир. зарядов равна сумме (интегралу) зарядов в диффузном слое

$$\sigma = - \int_{x=0}^{\infty} \rho dx = \varepsilon\varepsilon_0 \int_{x=0}^{\infty} \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = -\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0}$$

Из ур-ия Пуассона

$$\sigma = \sqrt{2RT\varepsilon\varepsilon_0 c} \left(\exp\frac{zF\varphi}{2RT} - \exp\frac{-zF\varphi}{2RT} \right)$$

Ур-ие Гуи-Чэпмена

$$\operatorname{sh} x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad \sigma = \sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 c} \cdot \operatorname{sh} \frac{zF\varphi}{2RT}$$

$$\frac{RT}{F} \approx 25 \text{ мВ} \quad \frac{zF\varphi}{2RT} = \frac{z\psi}{2}$$

При малых x $\text{sh } x \approx x$

$$\sigma = \sqrt{8RT\varepsilon\varepsilon_0 c} \cdot \frac{zF\varphi}{2RT}$$

$$\varphi = \sigma \sqrt{\frac{RT}{2\varepsilon\varepsilon_0 cz^2 F^2}}$$

Плотность фиксированных зарядов не зависит от конц-ии электролита, а поверхностный потенциал меняется пропорционально $1/\sqrt{c}$

Упражнение: оценить поверхностный потенциал мембраны в 10 мМ растворе KCl при плотности фиксированных зарядов 10 мКл/м².

Эл. емкость ДЭС

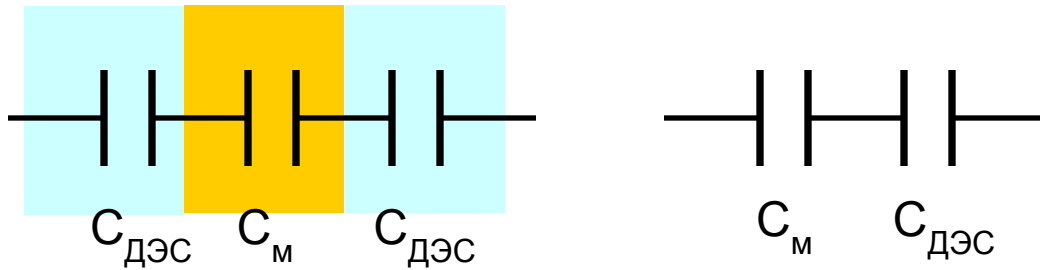
$$\sigma = \varphi_s C = \frac{\varphi_s \varepsilon \varepsilon_0}{\lambda} \quad C = \frac{\sigma}{\varphi_s} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\lambda} = \sqrt{\frac{2F^2 \varepsilon \varepsilon_0 c}{RT}}$$

Точнее: $C = dQ/d\varphi$. Дифференцируем ур-ие Гуи-Чэпмена. В ф-лу для C войдет множитель $\text{ch}(\psi/2) \approx 1$.

Упражнение: оценить эл емкость ДЭС при конц-ии KCl 100 мМ.

Общая емкость мембраны и двух ДЭС: чему равна?

$$C_m \sim 10^{-6} \text{ Ф/м}^2 \quad C_{\text{ДЭС}} \sim 10^{-4} \text{ Ф/м}^2$$



$$X_{\text{эф}} = X_m + X_{\text{ДЭС}}$$

$$\frac{1}{\omega C_{\text{эф}}} = \frac{1}{\omega C_m} + \frac{1}{\omega C_{\text{ДЭС}}} \quad \frac{1}{C_{\text{эф}}} = \frac{1}{C_m} + \frac{1}{C_{\text{ДЭС}}}$$

$$C_{\text{эф}} = \frac{C_m C_{\text{ДЭС}}}{C_m + C_{\text{ДЭС}}}; \quad C_{\text{эф}} \approx C_m$$

Упражнения

Во сколько раз отличается концентрация La^{3+} у поверхности мембраны от концентрации в объеме раствора при условии, что поверхностный потенциал φ_s составляет -50 мВ.

Как изменится скорость переноса электронов от воды на феррицианид калия в суспензии тилакоидных мембран хлоропластов при повышении концентрации KCl от 1 мМ до 100 мМ? Феррицианид – $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

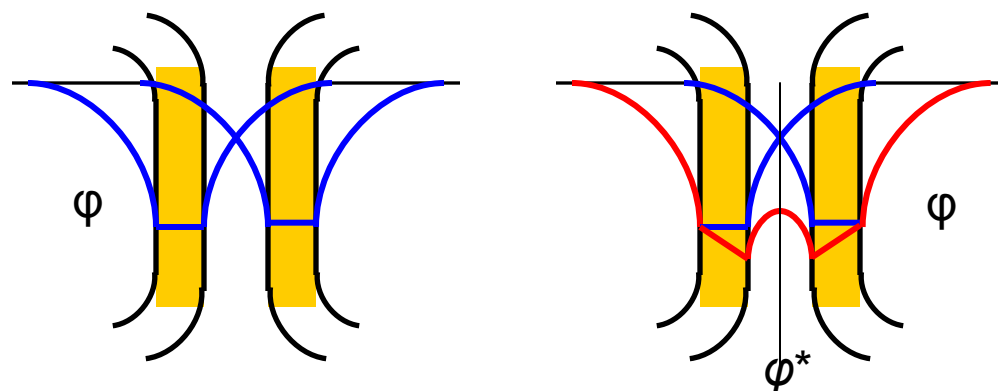
Что можно сказать о величине pH на поверхности мембраны при потенциале $\varphi_s = -60$ мВ по сравнению с pH в объеме раствора?

Как скажется сорбция ионов La^{3+} на мембранах везикул, несущих отрицательные фиксированные заряды, на устойчивости суспензии?

Мембраны с отриц. фиксир. зарядом сближены на расстояние меньшее (дебаевской) длины экранирования. Что можно сказать об эл. потенциале и концентрации катионов в люмена (в зазоре между мембранами) при отсутствии разности эл. потенциалов между объемными водными фазами?

Взаимодействие двойных слоев: теория DLVO (Дерягин, Ландау, Фервей, Овербик)

Учитывают ван-дер-ваальсовы силы межмол. притяжения для двух плоскостей, разделенных расстоянием H при толщине мембран hm , а также силы электростатич. отталкивания, к-рые определяются величиной эл потенциала в плоскости симметрии.



- Потенциал в зазоре не равен 0.
- В мембранах возникает внутримембранное эл. поле.
- Конц-ии катионов в зазоре выше, чем в объеме раствора.
- Избыточное давление

Избыток осмотически активных частиц по сравнению с объемной фазой:

$$c_+ + c_- - 2c_0 = c_0 \left(\exp \frac{F\phi}{RT} - 2 + \exp \left(-\frac{F\phi}{RT} \right) \right) =$$

$$= c_0 \left(\exp \frac{F\phi}{2RT} - \exp \left(-\frac{F\phi}{2RT} \right) \right)^2 \approx c_0 \left(\frac{F\phi}{RT} \right)^2$$

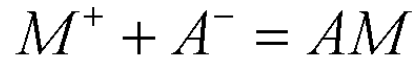
$$P = RTc \quad \Delta P = RT\Delta c$$

$$F = RTc_0 \left(\frac{F\phi^*}{RT} \right)^2$$

7

Связывание ионов с мембраной вызывает изменение σ

Один из постулатов теории Гуи-Чэпмена – ионы металлов не оказывают влияния на σ . Связывание ионов с фиксированными зарядами можно учесть:

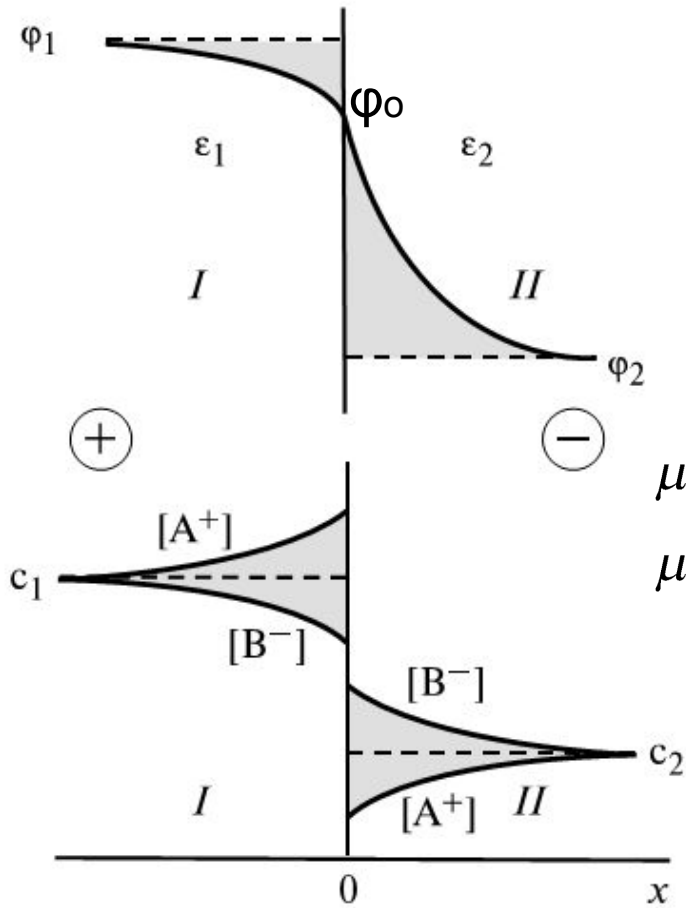


$$\sigma = \sigma_{\max} \frac{A^-}{A^- + AM} = \sigma_{\max} \frac{1}{1 + [AM]/[A^-]}$$

$$K = \frac{[AM]}{[A^-][M^+]_s}, \quad [M^+]_s = [M^+] \exp\left(-\frac{zF\varphi_s}{RT}\right)$$

$$\sigma = \sigma_{\max} \frac{1}{1 + K[M^+] \exp\left(-\frac{zF\varphi_s}{RT}\right)}$$

Ионное равновесие на границе раздела фаз “вода–масло”



Профили распределения потенциала и концентрации ионов (A^+ и B^-) на границе раздела фаз (I и II):

В объеме $c_1^A = c_1^B = c_1$, $c_2^A = c_2^B = c_2$

$$\mu_{0A}^{(1)} + RT \ln c_1 + F\varphi_1 = \mu_{0A}^{(2)} + RT \ln c_2 + F\varphi_2; (z = 1)$$

$$\mu_{0B}^{(1)} + RT \ln c_1 - F\varphi_1 = \mu_{0B}^{(2)} + RT \ln c_2 - F\varphi_2; (z = -1)$$

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2; \Delta\mu_{0A} = \mu_{0A}^{(1)} - \mu_{0A}^{(2)} \text{ ; так же для B}$$

$$\ln(c_2/c_1) = \frac{\Delta\mu_{0A} + \Delta\mu_{0B}}{2RT}$$

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta\mu_{0B} - \Delta\mu_{0A}}{2F}$$

Разность потенциалов и распределение концентраций между объемами фаз

Из условия равенства $\bar{\mu}$ и φ
справа и слева на границе раздела фаз:

$$\gamma = c_0^{(2)} / c_0^{(1)} \quad \ln \gamma_A = \frac{\Delta\mu_{0A}}{RT} \quad \text{и} \quad \ln \gamma_B = \frac{\Delta\mu_{0B}}{RT}$$

$$\gamma = c_0^{(2)} / c_0^{(1)} = \exp(\Delta\mu_0 / RT)$$

$$\ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{\ln \gamma_A + \ln \gamma_B}{2}$$

$$\frac{c_2}{c_1} = \sqrt{\gamma_A \cdot \gamma_B}$$

Распределение концент-ий
электролита в объеме

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_B}{\gamma_A}$$

Межфазная разность
эл. потенциалов

Упражнение: рассчитать межфазную РЭП при условии $\gamma_B / \gamma_A = 100$.

В какой пропорции делится межфазная РЭП между фазами

$$-\int_{-\infty}^0 \rho dx = \int_0^{\infty} \rho dx \quad \frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad \varepsilon_1 \int_{-\infty}^0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = -\varepsilon_2 \int_0^{\infty} \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx$$

$$\varepsilon_1 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}^{(1)} = \varepsilon_2 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}^{(2)}$$

$$\varepsilon_1 \frac{\varphi_1 - \varphi_0}{\lambda_1} = \varepsilon_2 \frac{\varphi_0 - \varphi_2}{\lambda_2}$$

$$\varphi = \varphi_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{\varphi_0}{\lambda} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$$

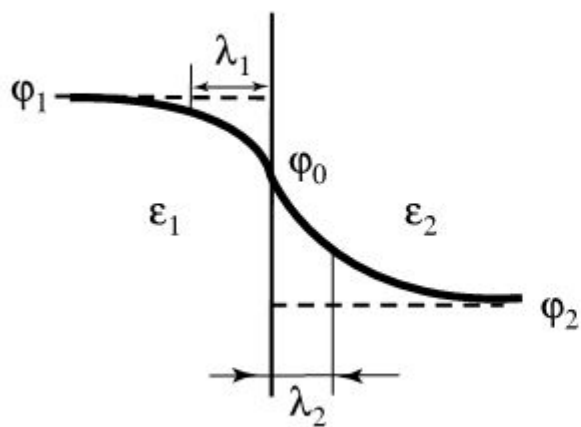
$$\text{При } x=0, \quad \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} = -\frac{\varphi_0}{\lambda}$$

$$\frac{1}{\lambda_1} \sim \sqrt{\frac{c_1}{\varepsilon_1}} \quad \frac{1}{\lambda_2} \sim \sqrt{\frac{c_2}{\varepsilon_2}}$$

$$\frac{\varphi_1 - \varphi_0}{\varphi_0 - \varphi_2} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2 c_2}}{\sqrt{\varepsilon_1 c_1}}$$

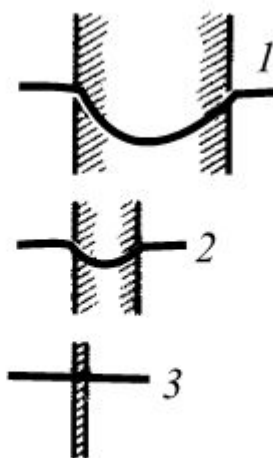
Вся межфазная РЭП падает
в неполярной фазе
||

Межфазная разность потенциалов проявляется только на мембранах большой толщины. В тонких мембранах (БЛМ) – эта разность потенциалов отсутствует



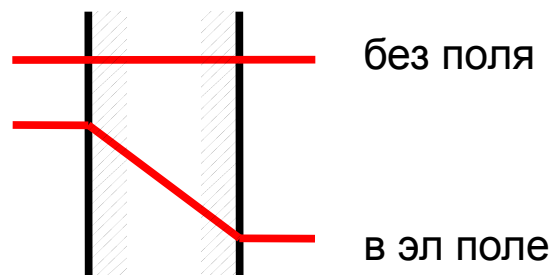
I

Общий вид распределения потенциала



II

Распределение потенциала в слоях разной толщины



III

Распределение эл. потенциала в тонкой м-не (БЛМ) в отсутствии и при наложении поля

Транспорт ионов: теория электродиффузии

$$J = -uc \frac{d\bar{\mu}}{dx}$$

J – поток ионов ~ движущей силе $d\mu/dx$;

x – координата (расстояние)

$$J = -RTu \frac{dc}{dx} - zFuc \frac{d\varphi}{dx}$$

после дифференцирования электрохим. потенциала по координате x получаем **ур-ние Нернста-Планка**

Уравнение Нернста-Планка решают при разных допущениях о св-вах мембран

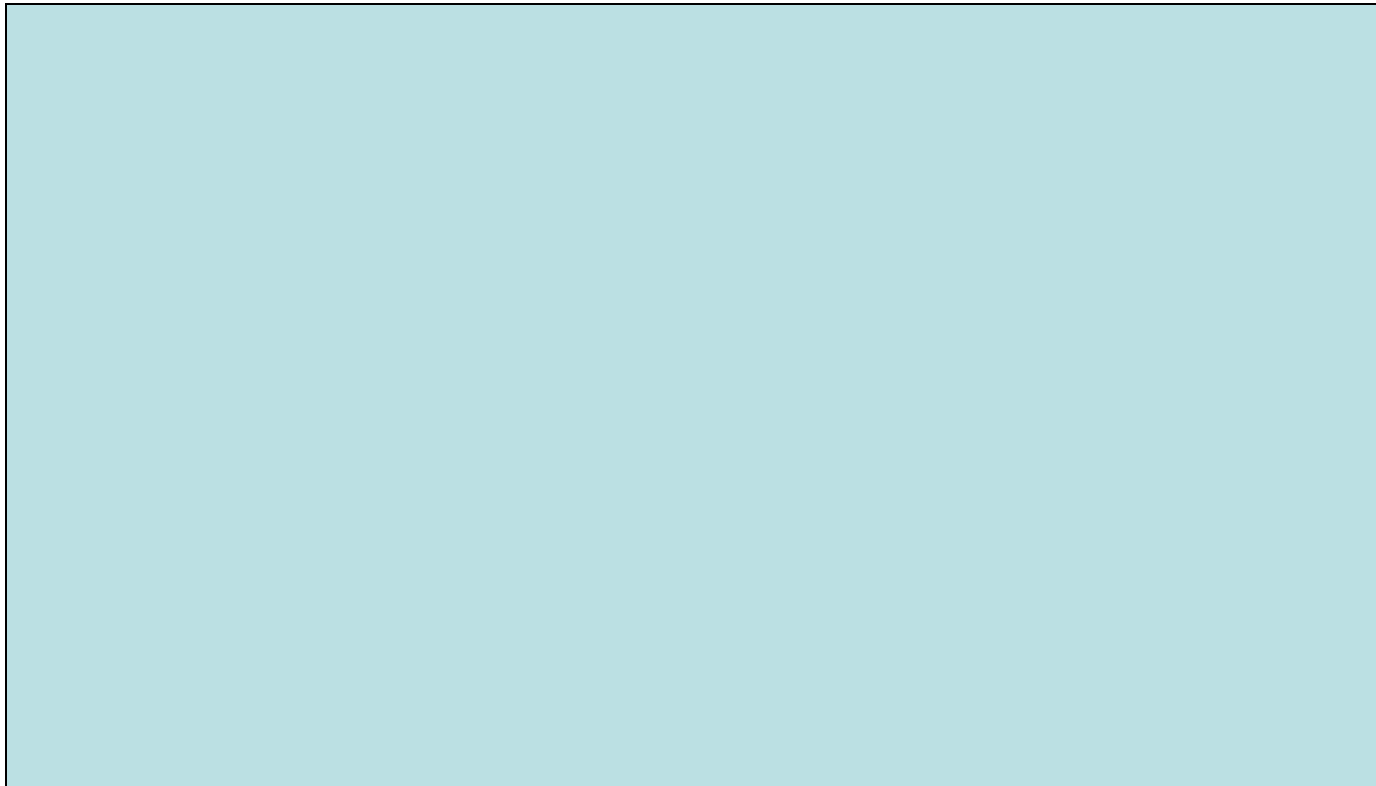
- (1) Неселективная мембрана (крупнопористый фильтр). Предполагают, что концентрации c_+ и c_- одинаковы при любом x . Это означает, что $J_+ = J_-$, $c_+ = c_-$

Диффузионный потенциал:

$$\Delta\varphi = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

Потенциал жидкостного контакта (в эл-де сравнения), потенциал кончика микропипеток

Упражнение: вывести уравнение для диффузионного потенциала (ур-ие Гендерсона), предполагая, что потоки катионов и анионов равны и, соответственно, градиенты концентрации $dc_+/dx = dc_-/dx = dc/dx$.



Упражнение: вывести уравнение для диффузионного потенциала (ур-ие Гендерсона), предполагая, что потоки катионов и анионов равны и, соответственно, градиенты концентрации $dc_+/dx = dc_-/dx = dc/dx$.

$$-RTu_+ \frac{dc}{dx} - zFu_+ c \frac{d\phi}{dx} = -RTu_- \frac{dc}{dx} + zFu_- c \frac{d\phi}{dx}$$

$$\frac{d\phi}{dx} zF (u_+ + u_-) = \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} RT (u_- - u_+)$$

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{RT}{zF} \frac{u_- - u_+}{u_+ + u_-} \frac{d \ln c}{dx}$$

$$\Delta\phi = \frac{u_- - u_+}{u_+ + u_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{u_+ - u_-}{u_+ + u_-} \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}$$