

М. М. ШУЛЬЦ

**СПЕЦИФИЧНОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ ФУНКЦИЙ
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА
В НИХ**

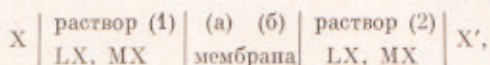
(Представлено академиком Б. П. Никольским 30 I 1970)

В общем случае противоионы в ионообменной мембране могут находиться как в отдиссоциированном, так и в связанном с фиксированными ионами состоянии. Это позволяет предположить, что заряды в мембране могут переноситься различными путями. Перенос может осуществляться как отдиссоциированными (сольватированными средой ионита) ионами непосредственно, так и противоионами из недиссоциированных ионогенных групп в результате перехода их в те или иные вакансии (вакансионный механизм).

В этом сообщении предполагается показать, что в величинах констант специфичности электродных функций мембран будут преимущественно проявляться или энергии сольватации противоионов в ионите, или их энергии связи с фиксированными ионами ионогенных групп, в зависимости от того, какой из названных выше механизмов является преобладающим.

Отметим, что некоторые положения, на которых основывается эта работа, уже обсуждались ранее (1).

Рассмотрим гальванический элемент, построенный по следующей схеме:



где X и X' — электроды, действующие обратимо по отношению к ионам X⁻ в растворах электролитов LX и MX. Примем предположение о том, что в мембране имеются потоки только ионов L⁺ и M⁺. В этом случае для э.д.с. элемента можно записать уравнение:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{LX}^{(2)}}{a_{LX}^{(1)}} + \frac{1}{F} \int_{(a)}^{(б)} t_{M^+}^* d(\mu_{M^+}^* - \mu_{L^+}^*), \quad (1)^*$$

в котором $a_{LX}^{(1)}$ и $a_{LX}^{(2)}$ — активности электролита LX в растворах (1) и (2) соответственно; $t_{M^+}^*$ — число переноса иона M⁺, $\mu_{L^+}^*$ и $\mu_{M^+}^*$ — химические потенциалы ионов L⁺ и M⁺ в мембране (1-6). В уравнении (1) фигурируют под знаком интеграла так называемые общие величины (их символы отмечены звездочкой), при введении которых не детализируются представления о способах переноса заряда и об энергетических состояниях ионов в мембране. Однако для того чтобы выполнить интегрирование, необходимо установить связь между переменными $t_{M^+}^*$, $\mu_{L^+}^*$ и $\mu_{M^+}^*$, что в свою очередь предполагает конкретизацию этих представлений. В дальнейшем рассматриваются два предельных случая, когда преобладает один из названных выше механизмов переноса заряда и при том условии, что ионогенные группы диссоциируют не полностью.

* В уравнении (1) символы катионов L и M можно поменять местами.

Если имеется равновесие реакции диссоциации ионогенных групп в каждом слое мембраны, то, как несложно показать, разность общих химических потенциалов ($\mu_{M^+}^* - \mu_{L^+}^*$) равна разности химических потенциалов отдиссоциированных ионов ($\mu_{M^+} - \mu_{L^+}$) и равна разности химических потенциалов недиссоциированных ионогенных групп ($\mu_{MR} - \mu_{LR}$). Таким образом, имеется некоторая свобода в выборе переменных, фигурирующих под знаком дифференциала в уравнении (1), при том и другом рассматриваемом механизме переноса заряда. Это позволяет ввести в уравнение, руководствуясь лишь соображениями удобства преобразований, любое из следующих концентрационных выражений для разностей химических потенциалов:

$$\mu_{M^+}^* - \mu_{L^+}^* = \mu_{M^+} - \mu_{L^+} = \mu_{M^+}^0 - \mu_{L^+}^0 + RT \ln \frac{C_{M^+}/f_{M^+}}{C_{L^+}/f_{L^+}}, \quad (2)$$

$$\mu_{M^+}^* - \mu_{L^+}^* = \mu_{MR} - \mu_{LR} = \mu_{MR}^0 - \mu_{LR}^0 + RT \ln \frac{C_{MR}/f_{MR}}{C_{LR}/f_{LR}}, \quad (3)$$

где μ_i^0 — стандартный химический потенциал i -го образования, C_i — его концентрация, f_i — коэффициент активности; L^+ и M^+ — отдиссоциированные ионы, LR и MR — недиссоциированные ионогенные группы.

Обратимся к концентрационным выражениям для чисел переноса, вид которых определяется механизмом процесса.

В случае преобладания сольватационного механизма переноса заряда:

$$t_{M^+}^* \approx t_{M^+} = \frac{u_{M^+} C_{M^+}}{u_{L^+} C_{L^+} + u_{M^+} C_{M^+}}, \quad (4)$$

где u_{M^+} и u_{L^+} — подвижности ионов M^+ и L^+ , C_{M^+} и C_{L^+} — концентрации отдиссоциированных ионов, как и в равенстве (2).

Если осуществляется в основном вакансионный механизм, то парциальные электропроводности ионов κ_L и κ_M связаны с концентрациями недиссоциированных ионогенных групп (C_{LR} и C_{MR}) и вакансий (C_0) уравнениями: $\kappa_L = u_L' C_{LR} C_0$ и $\kappa_M = u_M' C_{MR} C_0$. Поэтому для числа переноса получается выражение:

$$t_{M^+}^* \approx t_{M^+}' = \frac{\kappa_M}{\kappa_L + \kappa_M} = \frac{u_M' C_{MR}}{u_L' C_{LR} + u_M' C_{MR}}, \quad (5)$$

где u_L' и u_M' — подвижности ионов при вакансионном механизме.

Основываясь на зависимостях (2) — (5) и на уравнении (1), найдем теперь явные выражения э.д.с. через активности электролитов в растворе элемента при сольватационном и вакансионном механизме переноса заряда в мембране.

Если преобладает сольватационный механизм, то в уравнение (1) следует подставить выражение для числа переноса (4). Разность химических потенциалов естественно отнести к отдиссоциированным ионам и использовать выражение (2). Тогда для э.д.с. элемента получим:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{LX}^{(2)}}{a_{LX}^{(1)}} + \frac{RT}{F} \int_{(a)}^{(b)} \frac{u_{M^+} C_{M^+}}{u_{L^+} C_{L^+} + u_{M^+} C_{M^+}} d \ln \frac{C_{M^+}/f_{M^+}}{C_{L^+}/f_{L^+}}. \quad (6)$$

Произведем интегрирование в правой части уравнения (6), принимая предположение о независимости отношений u_{M^+}/u_{L^+} и f_{M^+}/f_{L^+} от отношений концентраций ионов в каждом слое мембраны. В полученном уравнении заменим отношение концентраций C_{M^+}/C_{L^+} их выражением через отношение активностей ионов в растворе (a_{M^+}/a_{L^+}), основываясь на уравнении:

$$K_{обм} = \frac{a_{L^+} C_{M^+}/f_{M^+}}{a_{M^+} C_{L^+}/f_{L^+}} = \exp \frac{(\mu_{L^+}^0 - \mu_{M^+}^0) - (\mu_{L^+}^0(p-p) - \mu_{M^+}^0(p-p))}{RT}, \quad (7)$$

которое выражает з.д.м. реакции обменного замещения отдиссоциированных в фазе ионита ионов на ионы из раствора. Кроме того, примем во внимание, что $a_L^+ a_X^- = a_{LX}$ и $a_M^+ a_X^- = a_{MX}$. В результате этих преобразований получим:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{(a_{LX}^{(2)} + K_{\text{сп}} a_{MX}^{(2)})}{(a_{LX}^{(1)} + K_{\text{сп}} a_{MX}^{(1)})} \right\}, \quad (8)$$

где постоянная

$$K_{\text{сп}} \equiv \frac{u_{M^+} f_{L^+}}{u_{L^+} f_{M^+}} K_{\text{обм}} \quad (9)$$

— константа специфичности электродной функции мембраны при сольватационном механизме переноса заряда. Чем больше эта константа, тем специфичней M -функция (при наличии в растворе ионов L^+ и M^+ , способных проникать в мембрану).

При вакансионном механизме число переноса определяется выражением (5); для разности химических потенциалов удобно применить выражение (3), что позволяет привести уравнение (1) к следующему виду:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{LX}^{(2)}}{a_{LX}^{(1)}} + \frac{RT}{F} \int_{(a)}^{(b)} \frac{u'_M C_{MR}}{u'_L C_{LR} + u'_M C_{MR}} d \ln \frac{C_{MR} f_{MR}}{C_{LR} f_{LR}}. \quad (10)$$

Выполним интегрирование, принимая предположение о постоянстве отношений u'_M / u'_L и f_{MR} / f_{LR} . В полученном уравнении выразим отношение концентраций (C_{MR} / C_{LR}) через отношение активностей (a_{M^+} / a_{L^+}) на основе применения з.д.м. к реакции обменного замещения противоионов недиссоциированных ионогенных групп ионами раствора

$$K'_{\text{обм}} = \frac{a_{L^+} C_{MR} f_{MR}}{a_{M^+} C_{LR} f_{LR}} = \exp \frac{(\mu_{LR}^0 - \mu_{MR}^0) - (\mu_{L^+}^{0(p-p)} - \mu_{M^+}^{0(p-p)})}{RT} \quad (11)$$

и получим в конечном итоге уравнение:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{(a_{LX}^{(2)} + K'_{\text{сп}} a_{MX}^{(2)})}{(a_{LX}^{(1)} + K'_{\text{сп}} a_{MX}^{(1)})} \right\}, \quad (12)$$

где постоянная

$$K'_{\text{сп}} \equiv \frac{u'_M f_{LR}}{u'_L f_{MR}} K'_{\text{обм}} \quad (13)$$

— константа специфичности электродной функции мембраны при вакансионном механизме переноса заряда.

Выражения для констант специфичности (9) и (13) включают кинетические множители — отношение подвижностей ионов (u_{M^+} / u_{L^+} или u'_M / u'_L) и множители, которые можно назвать равновесными — произведения отношений коэффициентов активности и констант обмена ионов. Вполне очевидно, что кинетические множители в этих двух случаях различны, так как они относятся к разным процессам переноса. Различными будут и равновесные множители, как это следует из всего сказанного выше. В уравнении (9) в выражении для $K_{\text{сп}}$ фигурирует константа обмена ионов $K_{\text{обм}}$, связанная со стандартными химическими потенциалами отдиссоциированных ионов (7); она может быть поставлена в зависимость от энергий их сольватации в ионите. Постоянная $K'_{\text{сп}}$ в уравнении (13) включает константу $K_{\text{обм}}$, величина которой зависит от разности стандартных химических потенциалов недиссоциированных ионогенных групп (11), и которой, в свою очередь, может измеряться разность свободных энергий ионов в ионогенных группах при стандартных условиях. Поэтому лишь при вакансионном механизме переноса можно специфичность электродных функций мембранных электродов поставить непосредственно в зави-

симость от энергий связи противоионов с фиксированными ионами в поните, что не отмечалось специально ранее (⁷⁻⁹), см. также (⁵), Ch. 7).

Соотношение между равновесными сомножителями, как это следует из равенства (7) и (11), определяется выражением

$$[K_{обм}(f_{L^+}/f_{M^+})]/[K'_{обм}(f_{LR}/f_{MR})] = \frac{C_{M^+}C_{LR}}{C_{L^+}C_{MR}}, \quad (14)$$

которое показывает, что в общем случае при различной склонности к диссоциации поногенных групп в L- и в M-форме, когда $(C_{M^+}/C_{L^+}) \neq (C_{MR}/C_{LR})$, равновесные сомножители будут различными, как бы не выбирались стандартные состояния для ионов и поногенных групп. Можно соответствующей нормировкой, например, приравнять постоянное $K_{обм}$ и $K'_{обм}$, но отношения (f_{L^+}/f_{M^+}) и (f_{LR}/f_{MR}) останутся разными.

Нетрудно заметить, что отношения $K_{обм}$ и $K'_{обм}$ равны отношениям констант диссоциации поногенных групп в M- и L-форме:

$$(K_{обм}/K'_{обм}) = (K_M/K_L) = \exp \frac{(\mu_{MR}^0 - \mu_{M^+}^0) - (\mu_{LR}^0 - \mu_{L^+}^0)}{RT}. \quad (15)$$

Из изложенного следует, во-первых, что при теоретическом расчете или оценке величин не только кинетических, но и равновесных сомножителей констант специфичности необходимо учитывать механизм переноса заряда в мембране. Это же, очевидно, надо принимать во внимание при интерпретации найденных экспериментально величин констант. Во-вторых, при получении для практических применений мембранных электродов со специфической электродной функцией важно не только ввести в структуру мембраны функциональные группы, сорбирующие избирательно соответствующий ион, но и обеспечить такой механизм переноса заряда (например, вакансионный), при котором в электродном поведении мембран могли бы проявиться заданные свойства этих групп.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
8 I 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. К. Стефанова, М. М. Шульц и др., Вести. Ленингр. унив., 4, 93 (1963).
² G. Scatchard, J. Am. Chem. Soc., 75, 2883 (1953). ³ Ф. Гельферих, Иониты. ИЛ, 1962, § 8, 4. ⁴ G. Karreman, G. Eisenman, Bull. Math. Biophys., 24, 413 (1962). ⁵ F. Conti, G. Eisenman, Biophys. J., 5, 247 (1965). ⁶ G. Eisenman, Glass Electrodes for Hydrogen and other Cations, N.Y., 1967, Ch. 5. ⁷ Б. П. Никольский, М. М. Шульц, Вести. Ленингр. унив., 4, 73, 1963. ⁸ М. М. Шульц, там же, 4, 174 (1963). ⁹ Дж. Эйзенман, Вопросы биофизики. Матер. I международн. биофизич. конгр., «Наука», 1964, стр. 215.