
Электрохимия

(лекции, #10)

Доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков

**Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
Институт химии**

Теория стеклянного электрода

Стекло содержит силикаты щелочных металлов, которые могут обмениваться с катионами раствора. На обеих сторонах мембраны устанавливается равновесие



Таким образом, граница стекло|раствор оказывается проницаемой только для катионов.

К этому равновесию применим закон действующих масс

$$K = \frac{a'_{\text{H}^+} a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+} a'_{\text{Na}^+}} \quad (\text{штрих – активность иона относится к стеклу})$$

причем число обменных мест на стеклянной поверхности постоянно, поэтому

$$a'_{\text{Na}^+} + a'_{\text{H}^+} = a$$

Эти два уравнения объединяем в одно

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a'_{\text{H}^+}} = \frac{a_{\text{Na}^+} + Ka_{\text{H}^+}}{Ka}$$

и подставляем в уравнение Доннана. Получаем уравнение Никольского для потенциала стеклянного электрода

$$E_{\text{ст}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(Ka_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+})$$

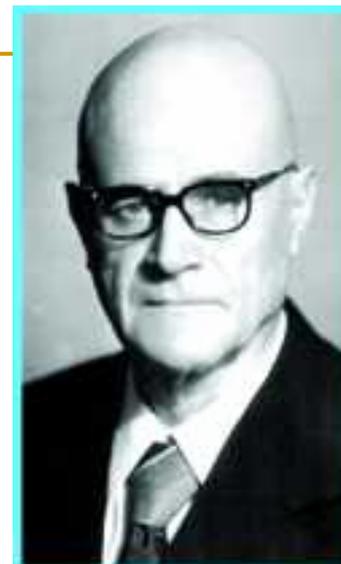
Б.П. Никольский, заведующий кафедрой физической химии СГУ в 1943–1944 гг., впоследствии академик Академии Наук СССР

Анализ уравнения Никольского

$$E_{\text{ст.}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(Ka_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+})$$

Если $Ka_{\text{H}^+} \gg a_{\text{Na}^+}$ (кислые и нейтральные растворы), то уравнение упрощается:

$$E_{\text{ст.}} \approx \text{const}_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}}$$



Никольский Б.П.

Стеклянный электрод измеряет активность a_{H} , а не концентрацию $[\text{H}^+]$!
Разность между точным и приближенным уравнениями дает щелочную ошибку стеклянного электрода

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{Ka_{\text{H}^+} + a_{\text{Na}^+}}{Ka_{\text{H}^+}} \right)$$

Если $a_{\text{Na}^+} \gg Ka_{\text{H}^+}$ (сильнощелочные растворы), то стеклянный электрод в этих условиях функционирует как натриевый электрод, т.к. его потенциал определяется только активностью ионов Na^+ в растворе и не зависит от pH:

$$E_{\text{ст.}} \approx \text{const}_2 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Na}^+}$$

Ионселективные электроды, чувствительные к определенному иону

Стеклянный электрод является селективным к ионам H^+ , а также Na^+ , K^+ , Li^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Tl^+ и др. (в зависимости от сорта стекла). Потенциал стеклянного электрода не искажается в присутствии любых примесей, окислителей, восстановителей, в мутных и окрашенных растворах.

В ионселективных электродах разных конструкций применяются мембраны из органических полимерных веществ. Создание электродов, избирательно селективных к определяемому веществу, считается одним из самых перспективных направлений аналитической химии.

Твердые и жидкие полимерные мембраны, а также гетерогенные (осадочные) мембраны широко используются как ионообменники и ионселективные электроды. При помощи ионселективных электродов можно определять ионы Ca^{2+} , $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$, Zn^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , F^- , ClO_4^- , NO_3^- и т. д.

Ионселективные электроды

Все ионселективные электроды основаны на принципе полупроницаемости мембран. Так, в кальциевом ионселективном электроде используется жидкая мембрана, содержащая 0,1 М раствор кальциевой соли додецилфосфорной кислоты в диоктилфенилфосфонате. Эфиры фосфорной кислоты выбраны потому, что фосфатные и полифосфатные ионы образуют с ионами кальция прочные комплексы. Таким образом, мембрана оказывается проницаемой преимущественно для ионов Ca^{2+} . Во фторидном ионселективном электроде использована мембрана из монокристалла фторида лантана, который при комнатной температуре обладает чистой фторидной проводимостью. Особый интерес вызывают ионселективные электроды, действие которых основано на связывании катионов нейтральными макроциклическими молекулами, например молекулами антибиотиков (валиномицин) или полиэфиров.

Ферментные электроды (биоэлектрохимические сенсоры)

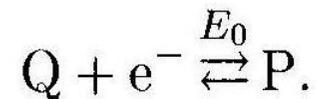
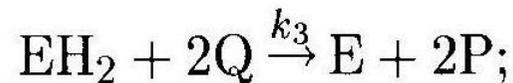
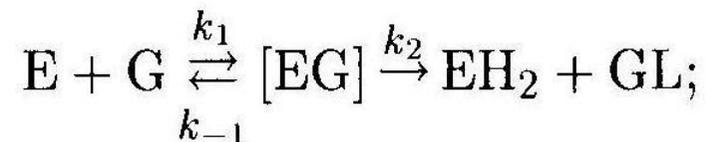
В последние годы благодаря использованию ферментов функции ионселективных электродов удалось существенно расширить и сделать их применимыми для быстрого клинического анализа на глюкозу, мочевины, аминокислоты и другие метаболиты. Ферменты обладают чрезвычайной специфичностью и катализируют превращение одного-единственного вещества из многих сотен похожих веществ.

Если, например, фермент катализирует реакцию, в ходе которой изменяется рН среды, то рН-чувствительный электрод, покрытый пленкой геля или полимера, содержащей этот фермент, позволяет провести количественное определение только того вещества, которое превращается под действием данного фермента. Из мочевины в присутствии фермента уреазы образуются ионы NH_4^+ . Если ионселективный электрод, чувствительный к ионам NH_4^+ , покрыть пленкой, содержащей уреазу, то при помощи его можно количественно определять мочевины.

Разработано более 100 различных ферментных электродов.

Наиболее типичный пример относится к сенсорам на глюкозу, которые работают с ферментом глюкозооксидазой (ГОД), пришитой к электроду, и редокс-медиатором, действующим как ко-фактор фермента.

ГОД действует в соответствии с нижеприведенным механизмом:

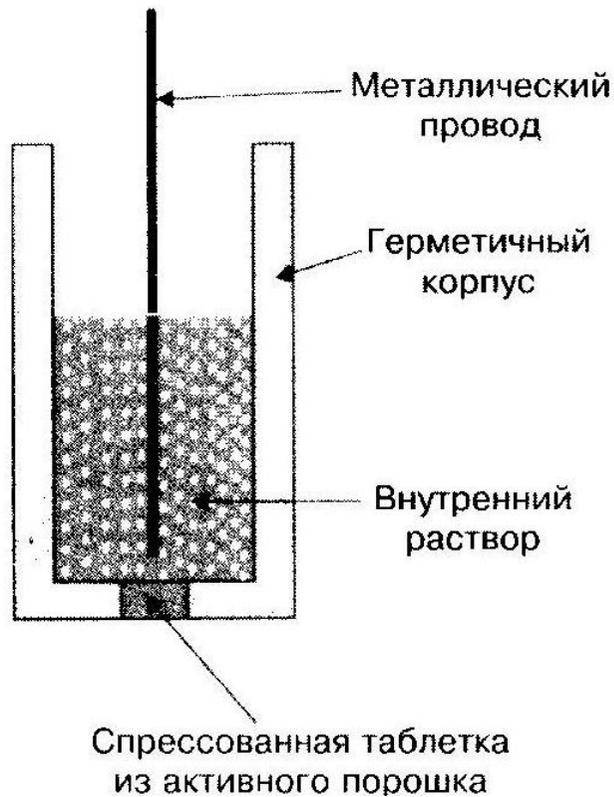


Здесь E — фермент; G — глюкоза; EG — аддукт фермент-глюкоза; GL — глюконолактон; EH₂ — восстановленная форма фермента; P и Q — соответственно восстановленная и окисленная формы медиатора.

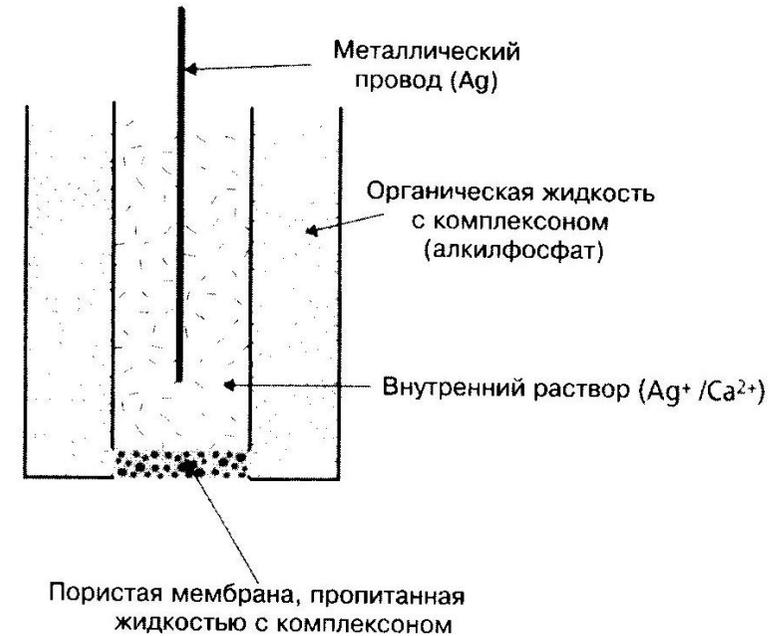
Первое уравнение определяет действие самого фермента, а второе — его регенерацию окисленной формой редокс-медиатора. Последнее уравнение показывает, как медиатор регенерируется на электроде.

Конструкции ионселективных электродов и сенсоров

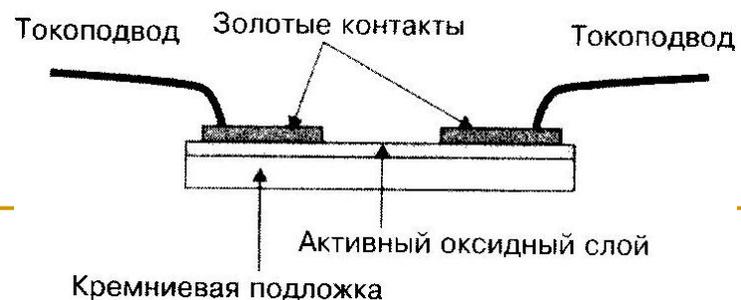
■ Электрод с твердой мембраной



■ Электрод с жидкой мембраной

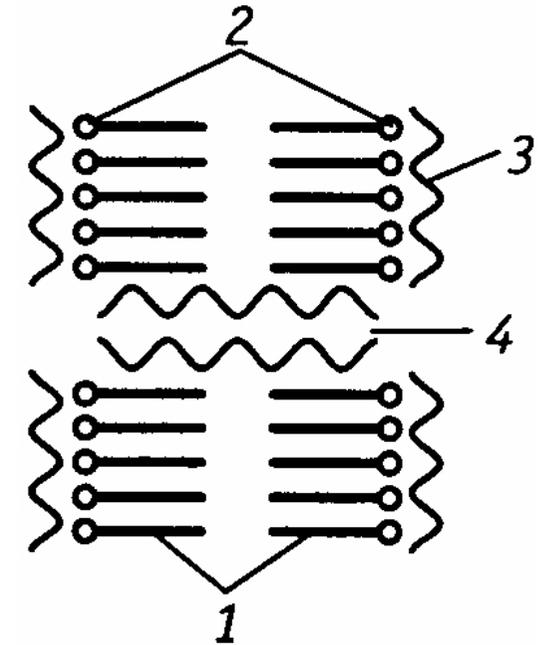


■ Электрод для анализа газов



Электрохимические свойства клеточных мембран

Мембраны клеток живых организмов состоят из липидного бислоя *1* (полярные группы *2* макромолекул обращены наружу) и белкового слоя *3* и пронизаны липопротеиновыми каналами *4*. По каналам происходит селективный ионный транспорт ионов K^+ и Na^+ . Внутриклеточный раствор содержит избыток K^+ и недостаток Na^+ и Cl^- , внешеклеточная среда – наоборот. В поддержании электронейтральности участвуют органические ионы, для которых мембрана непроницаема.



Мембранные потенциалы нервных и мышечных волокон подчиняются уравнению Доннана и в состоянии покоя составляют 60 – 95 мВ.

Действие раздражителя на нервное или мышечное волокно приводит к изменению проницаемости мембраны: поток ионов Na^+ устремляется внутрь клетки, поток ионов K^+ – наружу. Изменившаяся электрическая разность потенциалов (так называемый *потенциал действия*) распространяется вдоль волокна.

Электрохимический механизм окисления в живых организмах (П. Митчел, 1961 г.)

Субстрат AH_2 – донор водорода – окисляется на активном центре внешней стороны мембраны с образованием 2H^+ и двух электронов, которые переносятся сквозь мембрану и на внутренней стороне мембраны восстанавливают кислород с поглощением 2H^+ и образованием воды (в общем случае восстанавливают В – любой акцептор водорода).

Перепад концентраций ионов H^+ генерирует мембранный потенциал ≈ 200 мВ, достаточный для протекания реакции фосфорилирования $\text{АДФ} + \text{Ф} \rightarrow \text{АТФ}$.

Толщина мембраны ≈ 10 нм, поэтому напряженность электрического поля огромна: $0,2 \text{ В} / 10^{-8} \text{ м} = 2 \cdot 10^7 \text{ В/м!}$

Искусственные липидные мембраны имеют более простое строение, но сходные свойства.

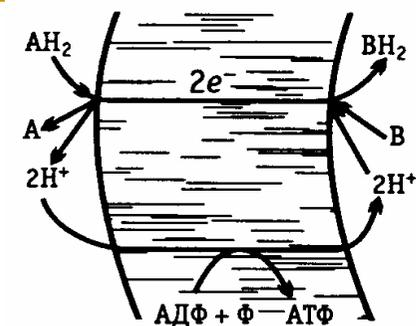


Рис. 6.13. Принцип хемиосмотического сопряжения по Митчелу

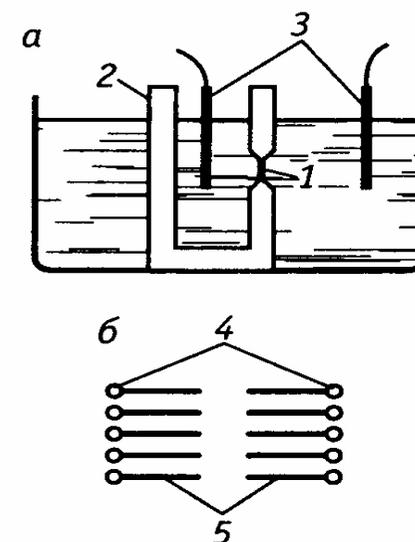


Рис. 6.14. Схема установки для исследования электрохимических свойств липидных бислоев (а) и структура липидного бислоя (б):

1 – отверстие, на котором формируется липидная мембрана; 2 – тефлоновый стакан; 3 – электроды; 4 – полярные группы фосфолипидных молекул; 5 – углеводородное бислоеядро

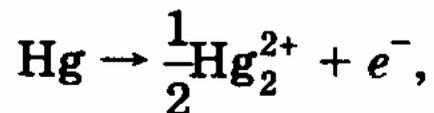
Классификация электрохимических цепей

Электрохимические цепи обычно классифицируют по двум признакам: 1) по источнику электрической энергии (физические, концентрационные, химические); 2) по наличию или отсутствию в цепи границы двух различных растворов (соответственно, цепи с переносом и без переноса).

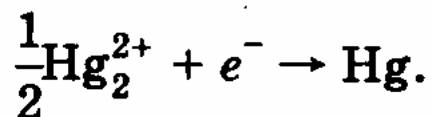
В *физических цепях* источником электрической энергии служит различие в физическом состоянии двух одинаковых по своему химическому составу электродов. Эти электроды погружены в один и тот же раствор и при работе цепи электрод, находящийся в менее устойчивом состоянии, переходит в более устойчивое состояние. Физические цепи — цепи без переноса — подразделяются на аллотропические и гравитационные.

Гравитационные цепи интересны, но практического значения не имеют из-за ничтожного запаса энергии

При работе цепи на левом электроде происходит растворение ртути:



а на правом, наоборот, разряд ионов Hg_2^{2+}



В результате ртуть переносится через раствор слева направо до выравнивания уровней. ЭДС такой цепи равна

$$E = \frac{M_{\text{Hg}} g \Delta h}{1000F}$$

где $M_{\text{Hg}} g \Delta h / 1000$ – потенциальная энергия системы. При $\Delta h = 760$ мм давление составляет 1 атм, а ЭДС = 0,000015 Вольт.

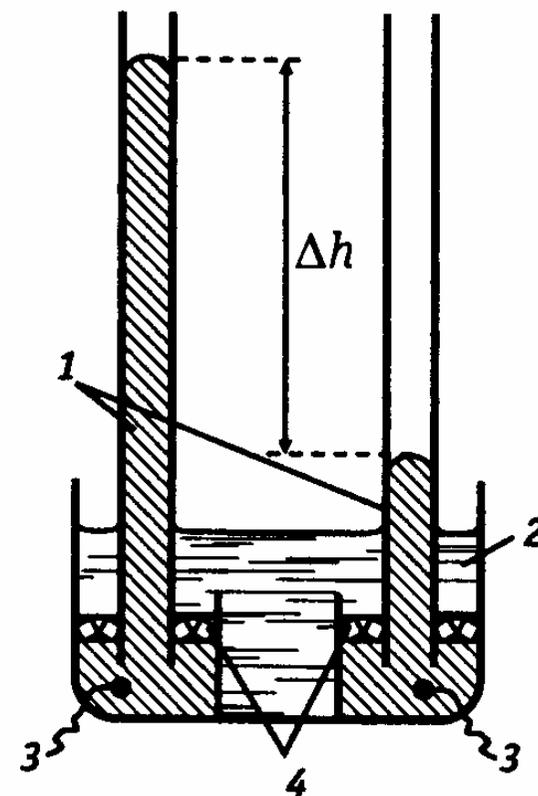


Рис. 6.7. Схема гравитационной электрохимической цепи:
 1 – ртуть; 2 – раствор соли ртути;
 3 – впаиваемые в стекло токоотводы; 4 – керамические диафрагмы, проницаемые для ионов Hg_2^{2+} и непроницаемые для металлической ртути

Цепи, которые встречались нам ранее, были *химические* и *концентрационные*.

В *концентрационных цепях* оба электрода идентичны как по физическому состоянию, так и по химической природе участников окислительно-восстановительных процессов; они отличаются только концентрацией компонентов Ox или Red. Источником электрической энергии является разность свободных энергий Гиббса, обусловленная различными активностями одних и тех же химических компонентов. Концентрационные цепи можно приготовить из амальгам разных концентраций в одном и том же растворе; из одинаковых электродов первого, второго или третьего рода, находящихся в растворах разной концентрации; из одинаковых газовых электродов, работающих при разных давлениях газов.

Концентрационные цепи без переноса (без границы двух растворов)

Результатом работы концентрационной цепи всегда является выравнивание концентраций растворов (энтропийный фактор). ЭДС таких цепей очень мала (обычно $\sim 1 - 100$ мВ).

Амальгамная цепь $\text{Pt} \mid \underset{a_1}{\text{Zn(Hg)}} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \underset{a_2}{\text{Zn(Hg)}} \mid \text{Pt} ,$

где a_1 и a_2 — активности цинка в амальгамах

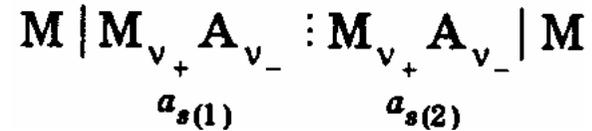
Амальгама — раствор (твердый или жидкий), сплав металла и ртути. ЭДС амальгамной цепи аналогична мембранной разности потенциалов

$$E = -E_1 + E_2 = -\left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_1} \right) + \left(E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_2} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

Если активности различаются в 10 раз, то $E = 33,4$ мВ.

В общем случае $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$

Концентрационные цепи с переносом (с границей двух растворов)



Для расчета ЭДС концентрационной цепи с переносом к общей формуле

$$E = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_1}{a_2}$$

нужно прибавить диффузионный потенциал на границе растворов $\Delta\varphi_{\text{дифф}} = \Delta \varphi_{\text{д1}}^{\text{р2}}$, который нельзя точно рассчитать или измерить. Если полагать, что числа переноса не зависят от концентрации, то

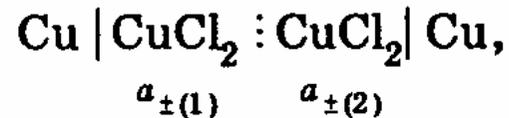
$$\Delta \varphi_{\text{д1}}^{\text{р2}} = -\frac{RT}{F} \left[-\frac{t_+}{z_+} \ln \left(\frac{a_{+(2)}}{a_{+(1)}} \right) + \frac{t_-}{|z_-|} \ln \left(\frac{a_{-(2)}}{a_{-(1)}} \right) \right]$$

Учитывая, что $t_+ = 1 - t_-$ и $z_+ = n/v_+$ и $|z_-| = n/v_-$, где $n = z_+v_+ = |z_-|v_-$, можно упростить полученную сумму

$$E = t_- \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{s2}}{a_{s1}} = t_- \frac{vRT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}} \right),$$

где $a_s = a_+^{v_+} a_-^{v_-}$ — активность соли; $a_{\pm} = \sqrt{a_s}$ — средняя активность

Пример концентрационной цепи с переносом

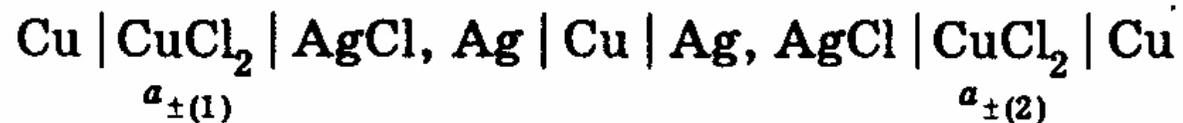


для которой $\nu = 3$, $n = 2$, а потому,

$$E = t_- \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}.$$

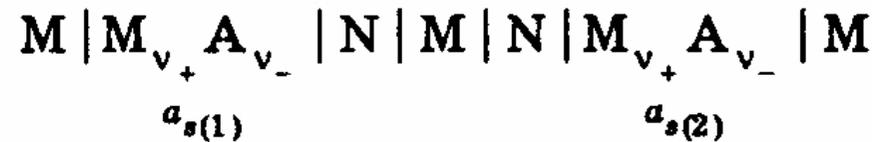
Если в растворе соли $M_{\nu+} A_{\nu-}$ может работать не только электрод первого рода, обратимый по катионам, но и электрод второго рода, обратимый по анионам, можно построить концентрационную цепь без переноса, содержащую два раствора соли $M_{\nu+} A_{\nu-}$ различной концентрации:

Например, для цепи



$$E = \frac{3RT}{2F} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}.$$

В общем случае такую цепь записывают в виде



Здесь N — электрод второго рода, обратимый по анионам A^{z-} , т.е. труднорастворимая соль с анионом A^{z-} и соответствующий металл.

ЭДС такой цепи рассчитывают, используя уравнения Нернста для электродов 2 рода

$$\begin{aligned} E &= E_1 - E_2 = \left(E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a_{\pm(1)} \right) - \left(E^0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln a_{\pm(2)} \right) = \\ &= \frac{\nu RT}{nF} \ln \frac{a_{\pm(2)}}{a_{\pm(1)}}. \end{aligned}$$