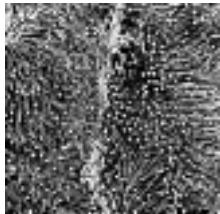


Глава XVIII

Транспорт ионов. Ионные равновесия



Существует несколько возможных механизмов прохождения ионов через мембрану: 1) растворение иона в липидной фазе мембранны, диффузия и последующий переход из мембранны в раствор; 2) движение по ионным каналам, являющимся структурными компонентами мембранны; 3) транспорт с участием переносчиков. Эти механизмы переноса установлены как для биологических мембранны, так и для бислойных липидных мембранны. Отдельную категорию составляет транспорт через мембранные барьеры клетки по механизму пиноцитоза. □

Скорость проникновения ионов через мембрану определяется такими ее свойствами, как толщина, значение диэлектрической проницаемости, наличие фиксированных электрических зарядов на ее поверхности, знак и плотность расположения этих фиксированных зарядов на мембранные, размеры и число пор в мембранны, наличие фиксированных зарядов в порах, и некоторыми другими. В данном разделе рассмотрены движущие силы пассивного транспорта ионов и ионные равновесия в мембранных системах.

§ 1. Электрохимический потенциал

Движущей силой диффузии служит разность химических потенциалов данного вещества в двух областях, между которыми происходит диффузия. Химический потенциал растворенного вещества μ для условий, при которых вкладом гидростатического давления можно пренебречь, равен [см. (V.2.13)]

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c, \quad (\text{XVIII.1.1})$$

где μ_0 — стандартный химический потенциал, зависящий от природы растворителя, а c — концентрация. При больших значениях концентраций c в (XVIII.1.1) заменяется активностью. Для ионов, движение которых зависит не только от концентрации, но и от электрического потенциала, соответствующим понятием является электрохимический потенциал [см. (V.3.12)]. Электрохимический потенциал $\bar{\mu}$ иона типа i для условий, при которых активность иона равна его концентрации, а вклад гидростатического давления пренебрежимо мал, равен

$$\bar{\mu} = \mu_0 + RT \ln c + zF\varphi, \quad (\text{XVIII.1.2})$$

где φ — электрический потенциал; z — валентность; T — абсолютная температура, К; R — газовая постоянная, равная примерно $8,31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

F — число Фарадея ($\approx 9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль). Электрохимический потенциал — мера работы, необходимой для переноса 1 моля (1 грамм-эквивалент) ионов из раствора с данной концентрацией и данным электрическим потенциалом в бесконечно удаленную точку в вакууме. Эта работа складывается из затрат на преодоление сил химического взаимодействия $\mu_0 + RT \ln c$ и работы по переносу зарядов в электрическом поле $zF\varphi$. Иногда работу по переносу ионов относят не к грамм-эквиваленту, а к одному иону. В этом случае в правую часть уравнения (XVIII.1.2) вместо констант R и F , относящихся к 1 молю ионов, входят постоянная Больцмана ($k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹) и заряд электрона ($e \approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл)

$$\bar{\mu} = \mu_0 + k_B T \ln c + z e \varphi. \quad (\text{XVIII.1.3})$$

Независимо от выбора определений (XVIII.1.2) или (XVIII.1.3) формулы, описывающие распределение потенциала и концентраций в равновесных и неравновесных системах, получаются эквивалентными, так как отношения RT/F и $k_B T/e$ равны и составляют при температуре 20° С примерно 25 мВ.

Пассивное движение ионов происходит из области с высоким электрохимическим потенциалом в область с более низким электрохимическим потенциалом. Движущей силой переноса ионов является градиент электрохимического потенциала $d\mu/dx$.

§ 2. Гидратация ионов

Взаимодействие иона с молекулами растворителя определяет значение стандартного химического потенциала μ_0 . В воде гидратация ионов приводит к изменению их эффективного радиуса. Радиус гидратированных ионов обычно оценивают с помощью соотношения Стокса—Эйнштейна [см. (XVII.1.7)]:

$$r = \frac{k_B T}{6\pi D\eta}. \quad (\text{XVIII.2.1})$$

При температуре 25° С радиус в нанометрах равен $0,245 \cdot 10^{-5}/D$, где D выражается в см² · с⁻¹. Рассчитанный таким способом радиус Na^+ равен 0,184 нм. Это значение в два раза больше ван-дер-ваальсова радиуса (см. § 1 гл. VIII), измеренного по дифракции рентгеновских лучей на кристаллах, и вызвано наличием вокруг иона молекул воды.

Применение соотношения (XVIII.2.1) к частицам атомных размеров ограничено, поскольку при размножении диффундирующих частиц, близком к размеру воды, среду нельзя рассматривать как гомогенную. Кроме того, диффундирующую частицу влияет на локальную структуру воды, в результате чего эффективная локальная вязкость может отличаться от макроскопической вязкости.

Зависимость от радиуса коэффициентов диффузии различных неэлектролитов (H_2 , O_3 , He , Ne , Ar , H_2S), мало изменяющих структуру воды, согласуется с уравнением Стокса—Эйнштейна. В соответствии с теорией малые частицы оказываются подвижнее больших. Однако зависимость подвижности ионов в воде от радиуса максимальна при 0,15 нм для одновалентных катионов и при 0,2 нм для одновалентных анионов (рис. XVIII.1).

Все ионы щелочных металлов располагаются слева от максимума. Это отражает известную аномалию — ионы металлов с большим порядковым номером диффундируют быстрее, чем ионы с меньшим порядковым номером. Обратную пропорциональность между радиусом иона и трением при диффузии можно объяснить, не привлекая представления об увеличении радиуса при гидратации малых ионов.

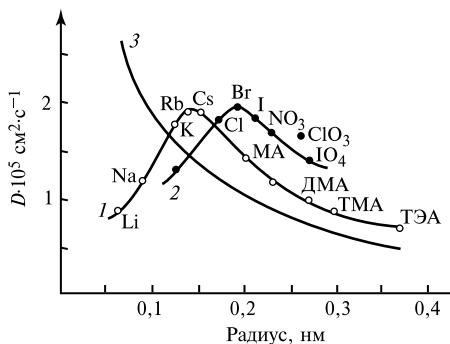


Рис. XVIII.1.

Зависимость коэффициентов свободной диффузии D одновалентных катионов и анионов от кристаллографического радиуса иона (1, 2); кривая 3 изображает теоретическую зависимость, описываемую уравнением Стокса—Эйнштейна:

МА — метиламмоний, DMA — диметиламмоний, TMA — trimetilammonий, ТЭА — тетраэтиламмоний

Согласно современной теории, на движущийся ион действует не только гидродинамическая сила трения, пропорциональная радиусу, но и так называемая диэлектрическая сила трения. Гидродинамическая сила трения F , действующая на сферические частицы, движущиеся в жидкости со скоростью v , описывается законом Стокса:

$$F = 6\pi\eta rv. \quad (\text{XVIII.2.2})$$

Эта сила пропорциональна радиусу частицы и не зависит от заряда. В отличие от нее диэлектрическая сила трения пропорциональна квадрату заряда и обратно пропорциональна кубу ионного радиуса. Результирующая этих двух сил имеет минимум при радиусе порядка 0,2 нм. Наличие диэлектрической силы трения объясняет и малую подвижность многовалентных ионов.

Происхождение диэлектрического трения можно представить, рассмотрев однородный диэлектрик, обтекающий заряженную сферу. Диэлектрик поляризуется при приближении к заряду и теряет поляризацию при удалении от него. Если бы изменение поляризаций происходило так же быстро, как изменение электрического поля при приближении или удалении заряда, то поляризация была бы сферически симметричной и не создавала суммарной силы, действующей на ион. Однако в реальных диэлектриках одна из составляющих вектора поляризации релаксирует достаточно медленно (для воды время релаксации $\sim 10^{-11}$ с). Из-за этого запаздывания поляризация среды, приближающейся к заряженной сфере, оказывается меньше, чем поляризация удаляющейся среды, где поляризация уже завершилась. Поляризация не является сферически симметричной, и движение иона тормозится тем больше, чем быстрее он движется. \square

Энергия гидратации щелочных ионов Cs, K, Na лежит в пределах от -280 до -400 кДж/моль, т. е. приближается к энергии CH-связи в углеводородах. По сравнению с энергией тепловых колебаний ($RT \sim 2,5$ кДж/моль) энергия гидратации

громадна. Поэтому дегидратация любого иона щелочных металлов является энергетически невыгодной. Энергия гидратации равна энергии поляризации диэлектрика сильным локальным полем иона. Чем выше значение диэлектрической проницаемости среды, тем сильнее поляризация и более стабилен ион.

Согласно электростатической теории Борна, энергия иона радиусом r в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ определяется формулой

$$W = \frac{z^2 e^2}{8\pi r \epsilon \epsilon_0}, \quad (\text{XVIII.2.3})$$

где ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, равная примерно $8,85 \cdot 10^{-12} \Phi/\text{м}$. Формула (XVIII.2.3) для энергии электрического поля иона получена путем интегрирования по объему так называемого максвеллова напряжения $\left(\frac{\epsilon \epsilon_0}{2} E^2\right)$:

$$W = \int \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} E^2 dV. \quad (\text{XVIII.2.4})$$

Напряженность поля на произвольном расстоянии R от центрального иона с зарядом Ze численно равна силе, действующей на единичный заряд:

$$E = \frac{F}{e} = \frac{Ze}{4\pi \epsilon \epsilon_0 R^2}. \quad (\text{XVIII.2.5})$$

При интегрировании рассматривают объем тонкого сферического слоя диэлектрической среды радиусом R и толщиной dR : $dV = 4\pi R^2 dR$. При подстановке в (XVIII.2.4) выражений для E^2 и dV и последующем интегрировании в пределах от $R = r$ до $R = \infty$ получают (XVIII.2.3).

Изменение свободной энергии при переходе иона из воды в мембрану можно приближенно оценить по формуле

$$\Delta W = \frac{Z^2 e^2}{8\pi \epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right), \quad (\text{XVIII.2.6})$$

где ϵ_1 и ϵ_2 — относительные диэлектрические проницаемости воды и неполярного растворителя ($\epsilon_1 \approx 80$, а $\epsilon_2 \approx 2-3$).

В расчете на 1 моль ионов изменение свободной энергии составит

$$\Delta W = \frac{Z^2 e^2 N}{8\pi \epsilon_0 r} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right), \quad (\text{XVIII.2.7})$$

где N — число Авогадро.

Рассчитанные по теории значения свободной энергии для перехода ионов Cs, K и Na из вакуума в воду составляют примерно -412 , -517 и -727 кДж/моль соответственно, что превышает экспериментальные значения. Электрические поля вблизи ионов настолько велики (10^6 — 10^7 В/см), что ближайшие к иону молекулы воды ориентированы практически полностью. Такое состояние называют диэлектрическим насыщением. Упорядоченность воды в гидратной оболочке является более полной вблизи меньших по размеру ионов, которые создают наиболее интенсивные локальные электрические поля. Как только упорядоченность становится

полной, дальнейшая поляризация делается невозможной. Это эквивалентно понижению эффективной диэлектрической проницаемости, и общая энергия поляризации в реальных системах оказывается меньше, чем в случае идеально поляризуемого диэлектрика.

§ 3. Ионное равновесие на границе раздела фаз

Ионное равновесие между двумя водными растворами, разделенными мембраной, описывается наиболее просто. В случае равновесия по ионам одного типа электрохимические потенциалы иона в обоих растворах одинаковы:

$$RT \ln c_1 + zF\varphi_1 = RT \ln c_2 + zF\varphi_2,$$

откуда [см. (V.3.13)]

$$\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (\text{XVIII.3.1})$$

Уравнение Нернста (XVIII.3.1) показывает, что в условиях электрохимического равновесия разность потенциалов на мемbrane определяется соотношением концентраций данного иона в двух соприкасающихся растворах. После перехода в (XVIII.3.1) к десятичным логарифмам и подстановке $2,3RT/F \approx 58$ мВ (при температуре 20° С) уравнение Нернста для одновалентных ионов принимает вид:

$$\Delta\varphi = 58 \lg(c_1/c_2). \quad (\text{XVIII.3.2})$$

В биологических системах распределение K⁺ между цитоплазмой животных клеток и средой достаточно хорошо соответствует уравнению Нернста. Однако распределение Na⁺ в большинстве клеток резко отличается от равновесного.

Рассмотрим ионное равновесие на границе вода–неполярный растворитель. Такая система может рассматриваться как модель границы раздела вода–липидная мембрана с диэлектрической проницаемостью 2–3.

Представим систему из двух несмешивающихся жидкостей, например масло–вода, в которой растворен электролит A⁺B⁻. Вследствие неодинаковой липофильности ионов A⁺ и B⁻ между объемами фаз возникает так называемая межфазная разность потенциалов.

На рис. XVIII.2 схематично показаны профили равновесного распределения концентраций A⁺ и B⁻ и профиль электрического потенциала вблизи поверхности раздела двух фаз с различными диэлектрическими проницаемостями ($\epsilon_1 > \epsilon_2$) для случая, когда растворимость анионов в неполярной среде выше, чем растворимость катионов. Плоскость $x = 0$ соответствует границе раздела фаз, слева от которой находится среда с диэлектрической постоянной ϵ_1 , а справа — с диэлектрической постоянной ϵ_2 . Если анионы обладают большей липофильностью, то общее их содержание в органической фазе несколько превышает содержание катионов, вследствие чего неполярная органическая фаза несет избыточный отрицательный заряд и имеет более низкий потенциал, чем водная фаза. Избыток ионов одного знака в каждой из соприкасающихся фаз настолько мал, что не может быть обнаружен современными аналитическими методами. В областях, далёких от поверхности

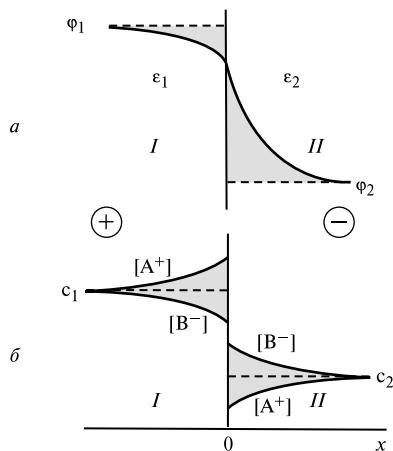


Рис. XVIII.2.

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

I — водный раствор ($\epsilon_1 = 80$), II — масло ($\epsilon_2 = 2 \div 3$);
 а — распределение потенциала (φ), б — распределение концентраций (c) катионов и анионов; c_1 , c_2 — концентрации электролитов в объеме фаз I и II; графики относятся к случаю, когда анионы лучше растворимы в неполярной фазе, чем катионы

раздела, концентрации катионов и анионов одинаковы, т. е. соблюдается условие электронейтральности объемов фаз $c_A = c_B$. Электрический потенциал в объеме фаз постоянен и принимает значения φ_1 и φ_2 в водной фазе и органическом растворителе соответственно. Концентрация ионов в фазе с низкой диэлектрической проницаемостью c_2 ниже, чем концентрация в водной фазе c_1 , поскольку переход заряженных частиц из фазы с высоким ϵ в фазу с низким значением диэлектрической проницаемости связан с повышением электростатической энергии заряженной частицы.

Вблизи поверхности раздела, справа и слева от границы, расположены диффузные слои (см. рис. XVIII.2), в каждом из которых концентрации катионов и анионов неодинаковы. Условие электронейтральности для этих областей не выполняется: в одной из фаз содержится небольшой избыток отрицательных зарядов, а в другой — положительных. В этой области потенциал не постоянен, а зависит от пространственной координаты x . Таким образом, потенциал на границе раздела двух фаз меняется не скачком, а постепенно на некотором расстоянии от границы.

Формулы, описывающие разность электрических потенциалов и распределение концентраций между объемами фаз, могут быть получены из условия электрохимического равновесия в системе. При равновесии электрохимический потенциал для каждого из ионов одинаков в любой точке системы (не зависит от координаты x). В связи с этим $\bar{\mu}_A^{(1)} = \bar{\mu}_A^{(2)}$ и $\bar{\mu}_B^{(1)} = \bar{\mu}_B^{(2)}$, т. е.

$$\begin{aligned} \mu_{0A}^{(1)} &= RT \ln c_1^A + F\varphi_1 = \mu_{0A}^{(2)} + RT \ln c_2^A + F\varphi_2 \quad (z = +1), \\ \mu_{0B}^{(1)} &= RT \ln c_1^B - F\varphi_1 = \mu_{0B}^{(2)} + RT \ln c_2^B - F\varphi_2 \quad (z = -1), \end{aligned} \quad (\text{XVIII.3.3})$$

где индексы 1 и 2 относятся к первой и второй фазе, а индексы А и В — к катиону A^+ и аниону B^- . □

Уравнения (XVIII.3.3) после перегруппировки имеют вид

$$\begin{aligned}-F\Delta\varphi &= -\Delta\mu_{0B} + RT \ln(c_2^B/c_1^B), \\ F\Delta\varphi &= -\Delta\mu_{0A} + RT \ln(c_2^A/c_1^A),\end{aligned}\quad (\text{XVIII.3.4})$$

где $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$; $\Delta\mu_{0A} = \mu_{0A}^{(1)} - \mu_{0A}^{(2)}$. В объеме фаз концентрации катионов и анионов одинаковы: $c_1^A = c_1^B = c_1$ и $c_2^A = c_2^B = c_2$. Решая уравнения относительно c_2/c_1 или $\Delta\varphi$, получаем формулы, отражающие зависимости разности потенциалов между объемами фаз и распределения ионов между объемами фаз от стандартных химических потенциалов ионов A^+ и B^- в водной и органической средах:

$$\ln(c_2/c_1) = \frac{\Delta\mu_{0A} + \Delta\mu_{0B}}{2RT}, \quad \Delta\varphi = \frac{\Delta\mu_{0B} - \Delta\mu_{0A}}{2F}. \quad (\text{XVIII.3.5})$$

Соотношения (XVIII.3.5) становятся более наглядными, если выразить разность стандартных химических потенциалов для каждого иона $\Delta\mu_0$ через межфазный коэффициент распределения γ , который, по определению, равен отношению концентраций иона в соприкасающихся фазах у самой границы раздела:

$$\gamma = c_0^{(2)}/c_0^{(1)}. \quad (\text{XVIII.3.6})$$

В этой формуле $c_0^{(1)}$ и $c_0^{(2)}$ обозначают концентрации иона у самой границы раздела (плоскость $x = 0$) слева и справа от границы соответственно.

Для того чтобы выразить $\Delta\mu_0$ через коэффициенты распределения, запишем условие равновесия для границы раздела фаз:

$$\mu_{0A}^{(1)} + RT \ln c_{0A}^{(1)} = \mu_{0A}^{(2)} + RT \ln c_{0A}^{(2)}. \quad (\text{XVIII.3.7})$$

Члены $F\varphi$ в левой и правой частях этого уравнения отсутствуют, поскольку электрический потенциал на границе фаз непрерывен и значения $\varphi_0^{(1)}$ и $\varphi_0^{(2)}$ вблизи плоскости $x = 0$ одинаковы. Учитывая, что $c_0^{(2)}/c_0^{(1)} = \gamma$, получим из (XVIII.3.7)

$$\ln \gamma_A = \frac{\Delta\mu_{0A}}{RT} \quad \text{и} \quad \ln \gamma_B = \frac{\Delta\mu_{0B}}{RT}. \quad (\text{XVIII.3.8})$$

Возвращаясь к уравнениям (XVIII.3.5), можно выразить межфазную разность потенциалов и соотношение концентраций электролита в двух фазах в виде:

$$\ln(c_2/c_1) = \frac{1}{2}(\ln \gamma_A + \ln \gamma_B) \quad \text{или} \quad c_2/c_1 = \sqrt{\gamma_A \gamma_B}; \quad (\text{XVIII.3.9})$$

$$\Delta\varphi = \frac{RT}{2F} \ln(\gamma_B / \ln \gamma_A). \quad (\text{XVIII.3.10})$$

 Как следует из уравнения (XVIII.3.10), межфазный скачок потенциала возникает только в том случае, когда коэффициенты распределения катионов и анионов различны. При одинаковых коэффициентах межфазная разность потенциалов равна нулю. □

Коэффициент распределения иона можно в первом приближении оценить из уравнения (XVIII.3.8), показывающего, что коэффициент связан экспоненциальной

зависимостью с работой по переносу иона из водной фазы 1 в неполярную фазу 2. Эта работа равна энергии дегидратации иона и может быть оценена по формуле Борна [см. (XVIII.2.3)]. Если принять, что радиус иона равен 0,2 нм, а диэлектрическая постоянная мембранны $\epsilon = 3$, то коэффициент распределения окажется равным 10^{-20} . В таком случае проводимость бислойных липидных мембран была бы существенно ниже реально измеряемых значений ($\sim 10^{-8} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-2}$ для немодифицированных мембран).

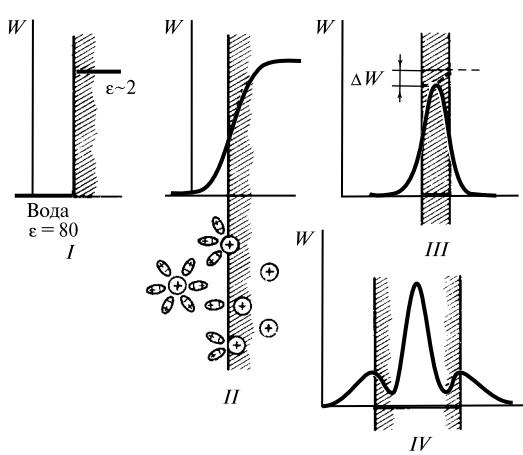


Рис. XVIII.3.

Профили свободной энергии иона на границе несмешивающихся жидкостей и в мембранах:

I — без учета краевых эффектов; II — на малых расстояниях вблизи границы раздела; III — в тонкой незаряженной мемbrane; IV — в мемbrane с фиксированными зарядами:

$$W = \frac{\epsilon \epsilon_0}{2} \int_r^{\infty} E^2 dV,$$

где W — энергия иона, E — напряженность поля, dV — элементарный объем, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, r — радиус иона.

Расхождение расчетных и экспериментальных значений мембранный проводимости указывает, что энергия ионов в тонких липидных и биологических мембранах должна быть несколько ниже, чем следует из формулы Борна. Такое понижение электростатической энергии иона в мембране может быть обусловлено рядом причин. Прежде всего электростатическая энергия иона при переходе его из водной фазы в органический растворитель меняется не скачком, а постепенно на некотором расстоянии справа и слева от границы раздела (рис. XVIII.3). Расчеты по приведенной в подписи к рис. XVIII.3 формуле показывают, что основное изменение свободной энергии иона по координате x происходит на расстоянии порядка ионного радиуса от границы раздела. В связи с этим энергия иона в тонкой мемbrane, сравнимой по толщине с размерами ионов, несколько ниже, чем энергия иона в сплошной среде (рис. XVIII.3, III), т. е. энергетический барьер для прохождения ионов через мембрану понижен. Однако для клеточных и бислойных липидных мембран, имеющих толщину 7,0–10,0 нм, понижение энергетического барьера (ΔW , см. рис. XVIII.3, III) составляет не более 5% и такой небольшой сдвиг можно не учитывать при оценке коэффициентов распределения.

Существенное снижение энергии иона в мембране может быть обусловлено другими факторами: 1. Ионы могут образовывать ионные пары внутри мембранны; 2. Мембраина может содержать поры с высокой диэлектрической постоянной, проход через которые требует более низкой энергии активации, чем переход иона из раствора в липид; 3. Ион может быть «завернут» в нейтральную молекулу «переносчика»

с высокой поляризуемостью, которая сольватирует его (увеличивает эффективный радиус r), чем способствует растворению его в мембране.

Следует отметить приближенный характер оценок коэффициентов распределения по формуле Борна. Такие оценки неприменимы в отношении жирорастворимых ионов, высокое сродство которых к липидной фазе обусловлено спецификой их химической структуры. Кроме того, при использовании формулы Борна не учитывается наличие на поверхности мембран заряженных групп полярных головок фосфолипидов (см. § 1 гл. XV). Наличие фиксированных отрицательных зарядов способствует адсорбции катионов и существенно сказывается на концентрации ионов в мембране.

Взаимодействие ионов с фиксированными зарядами мембранны приводит также к изменению профиля энергии иона в мембране. Для гомогенной незаряженной мембранны (см. рис. XVIII.3, III) существует один барьер, величина которого отражает работу по переносу заряженной частицы внутрь слоя с низкой диэлектрической проницаемостью. Для фосфолипидных мембран, имеющих на поверхностях фиксированные заряды, в энергетическом профиле возникают дополнительные барьеры на краях мембранны, соответствующие энергии активации адсорбции–десорбции иона в участках с фиксированными зарядами (см. рис. XVIII.3, IV).

§ 4. Профили потенциала и концентраций у границы раздела фаз

Уравнения (XVIII.3.9) и (XVIII.3.10) относятся к скачку потенциала и соотношению концентраций между объемами фаз. Распределение концентраций ионов в двойном слое вблизи границы раздела определяется статистическим уравнением Больцмана, которое может быть получено из условия равенства электрохимического потенциала в любой точке по оси x (см. рис. XVIII.2). Для произвольно взятой плоскости x в фазе 1 имеем (полагая $\bar{\mu}_x = \bar{\mu}_0$):

$$RT \ln c_x + zF\varphi_x = RT \ln c_0 + zF\varphi_0,$$

где c_x , φ_x — концентрация иона и электрический потенциал на расстоянии x ; c_0 , φ_0 — концентрация и потенциал в объеме фазы 1; Отсюда следует, что

$$c_x = c_0 \exp(-zF\varphi/RT), \quad (\text{XVIII.4.1})$$

где $\varphi = \varphi_x - \varphi_0$ — потенциал в плоскости x , отсчитанный от уровня потенциала в объеме раствора. Уравнение (XVIII.4.1) показывает, что по мере приближения к отрицательно заряженной фазе (см. рис. XVIII.2) локальная концентрация катионов возрастает, а локальная концентрация анионов снижается. Десятикратное изменение концентрации одновалентного иона достигается на участке, где потенциал изменяется на 58 мВ.

 Возникновение межфазной разности потенциалов, определяемой уравнением (XVIII.3.10), связано с разделением зарядов в окрестностях границы раздела и с образованием двойного электрического слоя. Вопрос о характере распределения электрического потенциала в двойном слое, в частности вблизи границы раздела вода—неполярный растворитель, решается на основании одного из основных уравнений электростатики — уравнения Пуассона. Для рассматриваемого одномерного случая (одна пространственная координата — x) это уравнение имеет

вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (\text{XVIII.4.2})$$

где $\rho(x)$ — плотность электрических зарядов в плоскости x :

$$\rho(x) = F \sum_i z c_x, \quad (\text{XVIII.4.3})$$

ϵ — абсолютная диэлектрическая постоянная, принимающая значения ϵ_1 при $x < 0$ и ϵ_2 при $x > 0$. Уравнение Пуассона связывает вторую производную потенциала в плоскости x с плотностью зарядов в этой плоскости. Если концентрацию электролита в объеме фазы принять равной c , то, учитывая уравнение Больцмана (XVIII.4.1), плотность зарядов может быть записана в виде

$$\rho = zF(c_{A+} - c_{B-}) = zFc \left(\exp \frac{-zF\varphi}{RT} - \exp \frac{zF\varphi}{RT} \right), \quad (\text{XVIII.4.4})$$

где $\varphi = \varphi(x) - \varphi(\infty)$ — потенциал в плоскости x относительно потенциала в объеме фазы $\varphi(\infty)$, а $z = z_+ = -z_-$. Для случая, когда значение потенциала на границе раздела $\varphi(0)$ относительно потенциала в объеме фазы невелико, экспоненциальные члены в уравнении (XVIII.4.4) могут быть разложены в ряд. \square

После введения подобных упрощений уравнение Пуассона—Больцмана принимает вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \chi^2 \varphi, \quad (\text{XVIII.4.5})$$

где

$$\chi^2 = \frac{2cz^2F^2}{\epsilon\epsilon_0 RT}. \quad (\text{XVIII.4.6})$$

Решение уравнения (XVIII.4.5) имеет вид (приближение Дебая, или модель Гуи)

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-\chi|x|), \quad (\text{XVIII.4.7})$$

где φ_0 и φ — значения электрического потенциала на границе раздела и в плоскости x , измеряемые относительно потенциала в объеме фазы: $|x|$ — абсолютное значение координаты x . Уравнение (XVIII.4.7) показывает, что электрический потенциал изменяется экспоненциально с изменением расстояния от границы раздела (рис. XVIII.4). Двойной электрический слой распространяется в глубь обеих фаз, по обе стороны от поверхности раздела. Крутизна изменения потенциала в зависимости от расстояния определяется величиной χ , которая зависит от концентрации ионов в данной фазе и диэлектрической проницаемости. Величина χ принимает значение χ_1 и χ_2 для фаз 1 и 2 соответственно. Основное изменение потенциала вблизи границы раздела происходит на расстоянии, равном $1/\chi$. Величина $\lambda = 1/\chi$ характеризует толщину каждой обкладки диффузного двойного слоя и называется длиной экранирования или дебаевской длиной.

Из формулы (XVIII.4.7) видно, что при $x = 1/\lambda$ потенциал φ принимает значение φ_0/e , т. е. примерно на 63% меньше, чем разность потенциалов между границей раздела и объемом фазы. Области с длиной λ_1 и λ_2 справа и слева от поверхности раздела несут избыток ионов разного знака.

Длина экранирования существенно зависит от концентрации электролита в данной фазе:

$$\lambda = \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 R T}{2 c z^2 F^2} \right)^{1/2}. \quad (\text{XVIII.4.8})$$

 В разбавленных водных растворах длина экранирования, т. е. область диффузного двойного слоя, достигает десятков нанометров, а в концентрированных растворах — десятых долей нанометра. В присутствии в растворе двухвалентных ионов двойной электрический слой становится более плотным, т. е. длина экранирования уменьшается.

Длина экранирования зависит главным образом от числа носителей зарядов в данной фазе. Так как концентрация неорганических ионов в неполярном растворителе на несколько порядков меньше, чем в водном растворе, то длина экранирования в неполярной органической фазе намного превосходит длину экранирования в водном растворе. □

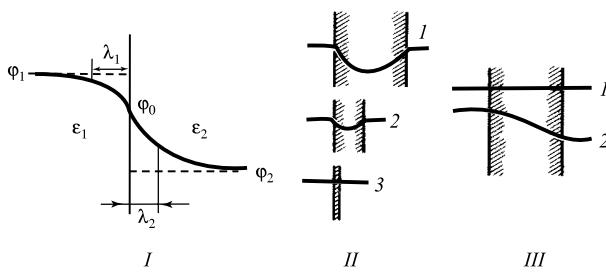


Рис. XVIII.4.

Профили распределение потенциала на границе раздела фаз (I), в мембранах разной толщины (II), в тонкой мемbrane в отсутствие внешнего поля (III, 1) и при наложении разности электрических потенциалов (III, 2):

φ_1, φ_2 — электрические потенциалы в объеме фаз; φ_0 — электрический потенциал на границе раздела, ϵ_1, ϵ_2 — диэлектрическая проницаемость двух фаз, λ_1, λ_2 — длина экранирования для первой и второй фаз

Важно представлять, в какой пропорции делится полный скачок межфазной разности потенциалов между фазами, т. е. какая часть от суммарной разности потенциалов приходится на водный раствор и какая — на неполярную фазу (рис. XVIII.4). Избыток зарядов, содержащийся в диффузном слое по одну сторону границы раздела, уравновешивается избытком зарядов другого знака во второй фазе. Это условие записывается в виде

$$-\int_{-\infty}^0 \varphi dx = \int_0^\infty \varphi dx. \quad (\text{XVIII.4.9})$$

Выразив ρ по формуле (XVIII.4.2), получим

$$\varepsilon_1 \int_{-\infty}^0 \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = -\varepsilon_2 \int_0^\infty \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx,$$

или

$$\varepsilon_1 (d\varphi/dx)_{x=0}^{(1)} = \varepsilon_2 (d\varphi/dx)_{x=0}^{(2)}. \quad (\text{XVIII.4.10})$$

Угол наклона кривой потенциала при переходе через границу раздела изменяется пропорционально отношению диэлектрических проницаемостей фаз (рис. XVIII.4). Физический смысл соотношения (XVIII.4.10) состоит в том, что напряженность электрического поля является непрерывной функцией и не претерпевает разрыва на границе раздела фаз. Так как

$$(d\varphi/dx)_{x=0}^{(1)} = (\varphi_1 - \varphi_0)/\lambda_1 \quad \text{и} \\ (d\varphi/dx)_{x=0}^{(2)} = (\varphi_0 - \varphi_2)/\lambda_2,$$

то из соотношения (XVIII.4.10) можно получить выражение, показывающее, в какой пропорции делится межфазная разность потенциалов:

$$\frac{\varphi_1 - \varphi_0}{\varphi_0 - \varphi_2} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2 c_2}}{\sqrt{\varepsilon_1 c_1}}, \quad (\text{XVIII.4.11})$$

где c_1 и c_2 — концентрации электролита в объемах фаз. Поскольку для неполярной фазы (фаза 2) характерны низкие значения диэлектрической постоянной и низкая концентрация носителей заряда, очевидно, что $\frac{\varphi_1 - \varphi_0}{\varphi_0 - \varphi_2} \ll 1$, т. е. основной скачок потенциала локализован в гидрофобной фазе, а не в водном растворе.

Профиль электрического потенциала в мембранах, омываемых электролитом, существенно зависит от толщины мембранны. Если толщина намного превышает длину экранирования, то ситуация не отличается от случая бесконечно протяженных фаз. Профиль потенциала в такой мемbrane показан на кривой 1 (рис. XVIII.4, II). Основная часть межфазной разности потенциалов падает в мембране, причем длина экранирования в мембране намного больше длины экранирования в растворе электролита. Так как значения диэлектрической проницаемости в водном растворе и мембране резко отличаются, то из условия (XVIII.4.10) следует, что кривая изменений потенциала претерпевает излом на границе раздела.

 В другом предельном случае размер мембранны по толщине намного меньше длины экранирования. Именно такая ситуация возникает в клеточных и бислойных липидных мембранных, толщина которых составляет 7–10 нм. В этом случае скачок потенциала внутри мембранны практически отсутствует (кривая 3 на рис. XVIII.4, II). Можно считать, что в отсутствие внешнее приложенное поле потенциал внутри мембранны постоянен по всей ее толщине. Распределение потенциала в такой тонкой мембране при наложении внешнего поля показано на рис. XVIII.4, III. Потенциал внутри тонкой мембранны меняется линейно, а градиент потенциала постоянен по всей ее толщине: $d\varphi/dx = \text{const}$. Предположение о постоянстве электрического поля в биомембранных лежит в основе уравнений, используемых для описания транспорта ионов через биомембранны и для оценки значения мембранного потенциала [уравнения Гольдмана; см. (XIX.2.4)]. □

§ 5. Двойной электрический слой

В § 4 отмечалось, что значения потенциала в мембранах малой толщины, сформированных из неполярного растворителя, при отсутствии внешнего поля не отличаются от уровня потенциала в окружающих растворах. На рис. XVIII.4 схематично показано, что для таких незаряженных мембран электрический потенциал одинаков на любом удалении от мембранны. Этот вывод не распространяется на мембранны, в структуре которых находятся фиксированные заряды.

Наличие фиксированных поверхностных зарядов клеточных мембран приводит к образованию около мембранны двойного электрического слоя, который является важным фактором в протекании многих биоэлектрохимических процессов.

 Согласно представлениям, развитым в работах Г. Гуи и Д. Л. Чэлмена (1910) распределение ионов в области заряженной поверхности определяется двумя факторами: электростатическим притяжением, удерживающим противоионы у поверхности, и тепловым движением этих ионов, стремящимся, наоборот, к выравниванию их концентраций в поверхностном слое и объеме. В устанавливающемся равновесии плотность распределения ионов около заряженной поверхности убывает с увеличением расстояния от поверхности. Равновесные концентрации катионов c^+ и анионов c^- в поверхностном слое и в объеме раствора представлены схематически на рис. XVIII.5. Слой раствора с измененными концентрациями вблизи поверхности называется диффузным. В зависимости от условий его толщина изменяется на несколько порядков — от десятых нанометров до микрометров. 

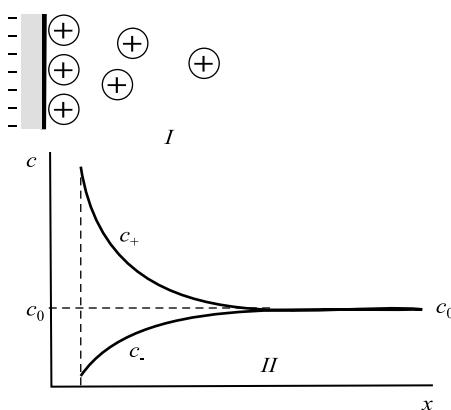


Рис. XVIII.5.

Распределение ионов в двойном электрическом слое:

I — избыточные катионы; II — концентрация ионов на разных расстояниях от поверхности; c_0 — концентрация электролита в объеме; c_+ и c_- — концентрации катионов и анионов; по оси абсцисс отложено расстояние от границы раздела, по оси ординат — концентрация электролита

Концентрация ионов вблизи заряженной поверхности определяется законом Больцмана [см. (XVIII.4.1)]. Профиль потенциала в области двойного слоя (рис. XVIII.6) определяется уравнением Пуассона—Больцмана, которое получается при объединении уравнения Пуассона [см. (XVIII.4.2)] с учетом определения плотности зарядов в плоскости x [см. (XVIII.4.3)] и уравнения Больцмана [см. (XVIII.4.1)]. Уравнение Пуассона—Больцмана имеет вид

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{F}{\epsilon\epsilon_0} \sum z c_0 \exp(-zF\varphi/RT). \quad (\text{XVIII.5.1})$$

В § 4 приведено решение уравнения Пуассона—Больцмана для случая малых потенциалов. Если ограничиться случаем бинарного симметричного электролита, для которого $c_{0+} = c_{0-} = c$ и $z_+ = -z_-$, то уравнение (XVIII.5.1) после некоторых преобразований упрощается и преобретает следующий вид:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RTc}{\varepsilon\varepsilon_0}} (\exp(zF\varphi/2RT) - \exp(-zF\varphi/2RT)). \quad (\text{XVIII.5.2})$$

Потенциал часто выражают через безразмерные величины:

$$\psi = zF\varphi/RT. \quad (\text{XVIII.5.3})$$

В этом случае

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2RTc}{\varepsilon\varepsilon_0}} (\exp(\psi/2) - \exp(-\psi/2)). \quad (\text{XVIII.5.4})$$

Условие электронейтральности двойного электрического слоя выражается равенством поверхностного заряда σ и суммарного заряда диффузного слоя:

$$\sigma = - \int_0^\infty \rho dx. \quad (\text{XVIII.5.5})$$

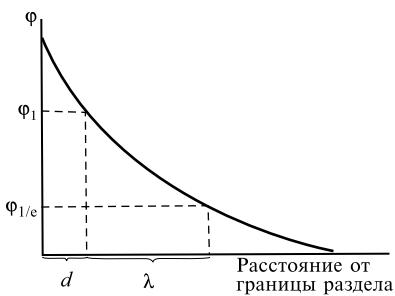


Рис. XVIII.6.

Распределение потенциала φ в двойном электрическом слое:

d — толщина плотного слоя, λ — длина экранирования;
 φ_1 — потенциал в плоскости максимального приближения свободных катионов

Выразив ρ из (XVIII.4.2) и подставляя в (XVIII.5.5), находим

$$\sigma = \int_0^\infty \varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d^2\varphi}{dx^2} \right) dx = -\varepsilon\varepsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}. \quad (\text{XVIII.5.6})$$

Подставляя значение $d\varphi/dx$ из (XVIII.5.4), получаем уравнение Гуи—Чэпмена

$$\sigma = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 RTc} (\exp(\psi/2) - \exp(-\psi/2)) \quad \text{или} \quad \sigma = (8\varepsilon\varepsilon_0 RTc)^{1/2} \operatorname{sh}(\psi/2). \quad (\text{XVIII.5.7})$$

Формула (XVIII.5.7) выражает соотношение между плотностью поверхностного заряда σ , поверхностным потенциалом ψ и равновесной концентрацией электролита в растворе c .

Согласно теории Гуи—Чэпмена, потенциал убывает с увеличением расстояния от мембранны в соответствии с уравнением:

$$\varphi(x) = \frac{2RT}{F} \ln \frac{1 + \alpha \exp(-\chi x)}{1 - \alpha \exp(-\chi x)}, \quad \alpha = \frac{\exp \frac{F\varphi_s}{2RT} - 1}{\exp \frac{F\varphi_s}{2RT} + 1}, \quad (\text{XVIII.5.8})$$

где x — расстояние от границы раздела, χ — обратная дебаевская длина [см. (XVIII.4.6)], а φ_s — поверхностный потенциал, т. е. потенциал на границе раздела мембранны с раствором. В случае малых поверхностных потенциалов уравнение (XVIII.5.8) упрощается и принимает вид (XVIII.4.7).

Уравнение (XVIII.5.7) учитывает лишь кулоновские взаимодействия противоионов с фиксированными зарядами и не учитывает специфической адсорбции противоионов под действием некулоновских (ван-дер-ваальсовых) сил. Это специфическое взаимодействие, характерное для адсорбции многовалентных ионов, заряженных красителей, алкалоидов, поверхностно-активных веществ, рассматривается в теории Штерна (1924).

Измеряя с помощью различных методов поверхностный потенциал, удается определить плотность поверхностных зарядов в мембранных. Учет поверхностного потенциала и электростатических взаимодействий ионов с фиксированными зарядами позволил, например, объяснить влияние солей на интенсивность флуоресценции хлорофилла (см. § 3, 4 гл. XXVII), взаимодействие заряженных красителей и редокс-медиаторов с фотосинтетической мембранны.

 Катионы щелочных металлов и двухвалентные катионы оказывают влияние на поверхностный потенциал в основном посредством экранирования фиксированных зарядов мембранны. В отличие от этого ионы H^+ оказывают свое действие преимущественно путем связывания — протонирования соответствующих группировок, т. е. путем влияния на плотность фиксированных зарядов σ . По этой причине H^+ и другие ионы, способные к специфической адсорбции на мембранных, называются потенциалопределяющими ионами в отличие от индифферентных, которые участвуют лишь в экранировании фиксированных зарядов. □

Поверхностный потенциал мембранны не может быть экспериментально измерен прямыми методами. Можно, однако, изменить другую, близкую к φ величину — электрокинетический потенциал ζ , называемый дзета-потенциалом. Дзета-потенциал определяют как потенциал границы скольжения, также отсчитываемый от уровня потенциала в объеме раствора. Граница скольжения определяется первым слоем ионов с их гидратными оболочками и первым слоем молекул воды, смачивающих твердую фазу. Этот слой не перемещается относительно заряженной поверхности и увлекается вместе с мембранный частицей при ее движении относительно жидкости. Поэтому обычно полагают, что $\zeta \leq \varphi_1$ (рис. XVIII.6). Различие между ζ и φ должно быть тем менее заметным, чем меньше $d\varphi/dx$, т. е., согласно (XVIII.5.2), уменьшаться в области разбавленных растворов.

Величину дзета-потенциала можно рассчитать, измеряя скорость движения заряженных мембранных частиц в электрическом поле по формуле Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon \epsilon_0 E}, \quad (\text{XVIII.5.9})$$

где η — вязкость среды, v — скорость перемещения частиц, E — градиент потенциала внешнего электрического поля. Отношение v/E называют электрофоретической подвижностью.

Наличие на поверхности фиксированных электрических зарядов лежит в основе электрокинетических явлений, открытых в 1808 г. профессором Московского университета Ф. Ф. Рейсом. Он обнаружил явление переноса жидкости под действием внешнего электрического поля, возникающее как в капиллярно-пористых телах, так и в одиночных капиллярах. Это явление получило название электроосмоса; перемещение частиц дисперской фазы в электрическом поле названо электрофорезом. Позже, во второй половине XIX в., было обнаружено возникновение разности потенциалов на пористой мембране при фильтрации через нее воды: разность потенциалов была пропорциональна давлению, под которым протекала жидкость. Это явление, обратное электроосмосу, называется потенциалом течения. Явление, обратное электрофорезу, называется потенциалом оседания и состоит в том, что при оседании заряженных частиц регистрируется разность потенциалов между двумя электродами, расположенными на разной высоте.

На основе кинетических представлений о механизме электрокинетических явлений удается установить между ними количественные связи. Величина объёма жидкости, переносимого электроосмосом через капилляр в единицу времени, или величина объемного электроосмотического потока J , определяется следующим выражением:

$$J_{\Delta p=0} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta I}{\eta \lambda}, \quad (\text{XVIII.5.10})$$

где I — сила тока, проходящего через капилляр, λ — удельная электропроводность жидкости, ϵ — диэлектрическая постоянная, η — коэффициент вязкости, ζ — электрокинетический потенциал. Можно показать, что отношение потенциала течения $\Delta\varphi$ к разности давлений Δp в состоянии, когда $I = 0$, задается выражением

$$(\Delta\varphi/\Delta p)_{I=0} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta \lambda}. \quad (\text{XVIII.5.11})$$

Сравнивая два последних выражения, можно найти количественную связь между явлениями электроосмоса и потенциала течения:

$$(J/I)_{\Delta p=0} = (\Delta\varphi/\Delta p)_{I=0} = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta \lambda}. \quad (\text{XVIII.5.12})$$

Соотношение (XVIII.5.12) может быть получено на основе представлений Онзагера без привлечения данных о молекулярно-кинетических механизмах наблюдаемых явлений.

Действительно, используя (V.3.4) и (V.3.5), можно записать общие феноменологические уравнения переноса через мембрану при постоянной температуре вещества J под действием разности давлений и электрического тока I , обусловленного разностью потенциалов $\Delta\varphi$:

$$\begin{aligned} J &= L_{11}\Delta p + L_{12}\Delta\varphi, & L_{21} &= L_{12}. \\ I &= L_{21}\Delta p + L_{22}\Delta\varphi; & & \end{aligned} \quad (\text{XVIII.5.13})$$

Из этих соотношений в соответствии с данными выше определениями каждого электрохимического явления можно легко найти следующие выражения.

В случае электроосмоса ($\Delta p = 0$) имеем

$$(J/I)_{\Delta p=0} = L_{12}/L_{22}. \quad (\text{XVIII.5.14})$$

Для тока переноса ($\Delta\varphi = 0$)

$$(I/J)_{\Delta\varphi=0} = L_{21}/L_{11}. \quad (\text{XVIII.5.15})$$

Потенциал течения ($I = 0$) описывается как

$$(\Delta\varphi/\Delta p)_{I=0} = -L_{21}/L_{22}. \quad (\text{XVIII.5.16})$$

Для электроосмотического давления

$$(\Delta p/\Delta\varphi)_{J=0} = -L_{12}/L_{11}. \quad (\text{XVIII.5.17})$$

Сравнивая между собой выражения (XVIII.5.14)–(XVIII.5.16), находим два связывающих уравнения:

$$(\Delta\varphi/\Delta p)_{I=0} = -(J/I)_{\Delta p=0}, \quad (\text{XVIII.5.18})$$

$$(\Delta p/\Delta\varphi)_{J=0} = -(I/J)_{\Delta\varphi=0}. \quad (\text{XVIII.5.19})$$

Как видно, уравнение (XVIII.5.18) совпадает с (XVIII.5.12). Однако преимущество термодинамического вывода состоит в том, что он справедлив независимо от характера конкретной молекулярно-кинетической модели движения жидкости через капилляр, которая лежит в основе формулы (XVIII.5.12).

§ 6. Доннановское равновесие

Рассмотрим еще один вид ионного равновесия между двумя фазами, которое возникает, если одна из фаз несет заряды, не способные перейти в другую фазу. Такое ограничение подвижности ионов может быть обусловлено либо тем, что ионы фиксированы в объеме фазы, как, например, в ионообменных смолах, либо наличием между растворами мембранны, проницаемой для растворителя и малых ионов, но непроницаемой для ионов с размерами коллоидных частиц.

Пусть в системе из двух водных фаз растворен бинарный электролит A^+B^- . Предположим, что одна из фаз несет фиксированные положительные заряды и что значения стандартных химических потенциалов для обеих фаз одинаковы. Из условия равновесия (XVIII.3.1) получаем

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_{B_2}}{c_{B_1}}, \quad (\text{XVIII.6.1})$$

где c_{A_1} и c_{A_2} — концентрации подвижных катионов, c_{B_1} и c_{B_2} — концентрации подвижных анионов в двух фазах. Из уравнения (XVIII.6.1) непосредственно следует соотношение

$$c_{A_2}c_{B_2} = c_{A_1}c_{B_1} \quad (\text{XVIII.6.2})$$

В фазе 1, не содержащей фиксированных зарядов, концентрация электролита равна c , а концентрации катионов и анионов одинаковы: $c_{A_1} = c_{B_1} = c$. Следовательно,

$$c_{A_1}c_{B_1} = c^2, \quad c_{A_2}c_{B_2} = c^2. \quad (\text{XVIII.6.3})$$

Если плотность положительных фиксированных зарядов в фазе 2 равна Q , то условие электронейтральности для этой фазы имеет вид

$$c_{B_2} = c_{A_2} + Q. \quad (\text{XVIII.6.4})$$

Комбинируя уравнения (XVIII.6.3) и (XVIII.6.4), получим

$$c_{A_2}(c_{A_2} + Q) = c^2. \quad (\text{XVIII.6.5})$$

Решая это квадратное уравнение, находим концентрацию свободно диффундирующих ионов в фазе 2:

$$c_{A_2} = -Q/2 + (Q^2/4 + c^2)^{1/2}. \quad (\text{XVIII.6.6})$$

Из полученного решения видно, что распределение свободных ионов в системе существенно зависит от концентрации фиксированных зарядов и от концентрации ионов во внешней среде (фаза 1).

В том случае, когда плотность фиксированных зарядов мала ($Q \ll c$), концентрации свободных катионов и анионов в заряженной фазе равны

$$c_{A_2} = -Q/2 + c, \quad c_{B_2} = Q/2 + c. \quad (\text{XVIII.6.7})$$

Это означает, что заряд недиффундирующих катионов в фазе 2 компенсируется повышенным содержанием в ней анионов и более низким содержанием катионов. Доннановская разность потенциалов в этом случае равна

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{A_2}}{c_{A_1}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c - Q/2} = -\frac{RT}{F} \ln \left(1 - \frac{Q}{2c}\right),$$

или после разложения $\ln \left(1 - \frac{Q}{2c}\right)$ в ряд по формуле $[\ln(1 - x) \approx -x]$

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{F} \cdot \frac{Q}{2c}. \quad (\text{XVIII.6.8})$$

Если, например, $Q = 0,2c$, то $\varphi_2 - \varphi_1 \approx 2,5$ мВ.

В другом предельном случае, когда объемная плотность фиксированных зарядов велика по сравнению с концентрацией электролита во внешней среде ($Q \gg c$), получаем из уравнения (XVIII.6.6)

$$c_{A_2} = -\frac{Q}{2} + \frac{Q}{2} \left(1 + \frac{4c^2}{Q^2}\right)^{1/2} = \frac{Q}{2} \left[-1 + \left(1 + \frac{4c^2}{Q^2}\right)^{1/2}\right].$$

Разлагая в ряд $\left(1 + \frac{4c^2}{Q^2}\right)^{1/2}$ по формуле $(1 + x)^m \approx 1 + mx$ получаем

$$c_{A_2} = \frac{Q}{2} \left[-1 + \frac{1 + 2c^2}{Q^2}\right] = \frac{c^2}{Q}. \quad (\text{XVIII.6.9})$$

Таким образом, концентрация $2c_A$ свободных катионов в фазе в этом случае низка, т. е. катионы вытесняются из этой фазы. Заряд недиффундирующих катионов в этом случае полностью компенсируется анионами, которые аккумулируются в фазе 2 до концентрации $c_{B_2} = Q + c^2/Q$, намного превышающей концентрацию электролита в водном растворе. Скачок потенциала между фазами для этого случая равен

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{A_1}}{c_{A_2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{Q}{c}. \quad (\text{XVIII.6.10})$$

Из уравнения (XVIII.6.10) видно, что в разбавленных растворах ($c \ll Q$) равновесная разность потенциалов в доннановской системе может быть достаточно высокой.