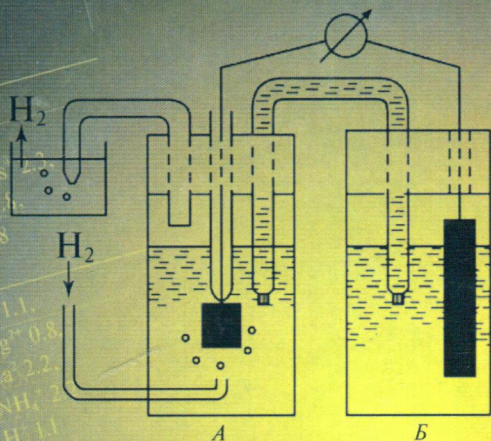




А. А. Белюстин

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЯ



А. А. БЕЛЮСТИН

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

ДОПУЩЕНО

*УМО по классическому университетскому образованию
в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся
по направлению подготовки «Химия»
и специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2019

ББК 24.5я73

Б 43

Белюстин А. А.

Б 43 Потенциометрия: физико-химические основы и применения: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 336 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-1838-1

Потенциометрия — измерение электродвижущей силы (ЭДС) равновесной разности потенциалов между электродами гальванической ячейки. Потенциометрия включает в себя рН-метрию, ионометрию с ионоселективными электродами и оксидометрию.

В учебном пособии описаны теоретические основы потенциометрии и применение потенциометрического метода в физической, аналитической химии, электрохимии, биологии, медицине, химическом производстве.

Предмет изложен на двух уровнях сложности: первичное знакомство с основами (первый уровень); углубление и детализация сведений (второй уровень). В книге представлены последние достижения в рассматриваемой области науки.

Настоящее учебное пособие предназначено для обучения бакалавров (первый уровень) и магистров, а также аспирантов (второй уровень) на естественно-научных (в частности, химическом и биологическом) факультетах университетов. Пособие полезно специалистам химикам-аналитикам и физико-химикам, биологам и геологам, инженерно-техническим работникам, измеряющим рН и окислительно-восстановительные потенциалы на химическом, фармацевтическом и т. п. производствах.

ББК 24.5я73

Издается в авторской редакции

Рецензенты:

В. В. ГУСАРОВ — доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), член-корреспондент РАН;

А. А. ПРОНКИН — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);

Ю. А. ЗОЛотов — академик РАН, председатель Научного совета РАН по аналитической химии.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019

© А. А. Белюстин, 2019

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	3
Глава 1. Основные понятия: заряд и потенциал.	
Двойной электрический слой	7
1.1. Заряд и потенциал	7
<i>Дополнение 1А. Кулоновские взаимодействия</i>	10
1.2. Термодинамические потенциалы	10
<i>Дополнение 1Б. Уточнение понятия</i> «Электрохимический потенциал».	15
1.3. Происхождение свободного заряда на границе фаз. Двойной электри- ческий слой (ДЭС)	15
<i>Дополнение 1В. Детальное рассмотрение Гальвани-потенциала</i> ДЭС	21
<i>Дополнение 1Г. Механизм появления внутреннего потенциала</i> фазы	21
Глава 2. Некоторые сведения о свойствах растворов электролитов	25
2.1. Термодинамические свойства	25
2.1.1. Химический потенциал	25
2.1.2. Термодинамическая активность	27
2.1.3. Электрохимический потенциал. Средняя активность сильного электролита	30
<i>Дополнение 2А. Общий случай — электролит типа $M_{\nu^+}A_{\nu^-}$</i>	32
2.1.4. Средняя активность электролита в смесях. Ионная сила	34
2.1.5. Активность отдельных ионов	36
<i>Дополнение 2Б. Реальная активность отдельного иона</i>	39
2.2. Транспортные характеристики электролитов и ионов в растворе	41
2.2.1. Диффузия и миграция — основные понятия	42
2.2.2. Диффузионный потенциал (первое приближение)	43
2.2.3. Электропроводимость	44

2.2.4. Числа переноса ионов	45
<i>Дополнение 2В. Диффузия и миграция в реальных растворах . . .</i>	<i>46</i>
Глава 3. Гальванические ячейки и электродвижущие силы.	
Электроды и электродные потенциалы	50
3.1. Термодинамические закономерности равновесных электрохимических процессов в гальванических ячейках	50
3.2. Термодинамические закономерности равновесных электрохимических процессов на границе электрод/раствор	56
3.3. Стандартный водородный электрод. Электродные потенциалы	60
3.4. Классификация электродов	67
<i>Дополнение 3А. Газовые электроды: альтернатива</i>	<i>71</i>
<i>Дополнение 3Б. Кислородный электрод</i>	<i>72</i>
<i>Дополнение 3В. Электроды 3-го рода</i>	<i>74</i>
Глава 4. Классификация гальванических ячеек, их реакции и ЭДС	76
4.1. Гальванические ячейки без переноса	77
4.1.1. Химические ячейки без переноса.	77
4.1.2. Концентрационные ячейки (цепи) без переноса	79
<i>Дополнение 4А. Общий случай химической ячейки без переноса</i>	<i>81</i>
<i>Дополнение 4Б. Общий случай концентрационной ячейки без переноса</i>	<i>82</i>
4.2. Диффузионный потенциал.	82
<i>Дополнение 4В. Уравнение Нернста–Планка и диффузионный потенциал</i>	<i>90</i>
4.3. Гальванические ячейки (цепи) с переносом	92
4.3.1. Химические ячейки (цепи) с переносом	92
4.3.2. Концентрационные ячейки (цепи) с переносом	93
<i>Дополнение 4Г. Вывод выражений для ЭДС ячеек с переносом: общий подход.</i>	<i>96</i>
Глава 5. Метод ЭДС в физической химии	100
5.1. Термодинамические характеристики химических реакций	100
<i>Дополнение 5А. Примеры определения термодинамических характеристик реакции методом ЭДС</i>	<i>102</i>
5.2. Определение стандартной ЭДС ячейки, константы равновесия электродной реакции и коэффициентов активности электролита	104

<i>Дополнение 5Б. Определение константы диссоциации слабой кислоты</i>	108
5.3. Произведение растворимости (константа равновесия реакции осаждения)	110
Глава 6. Потенциометрическое определение рН (рН-метрия)	112
6.1. Водородный показатель, рН (pondus Hydrogenii, рН)	112
6.2. Стандартизация измерений рН, первичные и вторичные буферные стандарты. Прослеживаемость (traceability) измерений рН	113
6.3. Потенциометрическое определение рН.	119
6.3.1. Общие принципы потенциометрического определения концентрации ионов.	119
6.3.2. Определение рН	120
6.4. Стеклоэлектрод	121
6.4.1. Устройство и некоторые свойства	122
6.4.2А. Стеклоэлектрод с твердым внутренним контактом	125
6.4.2Б. Стекла для рН- и рМ-СтЭ	126
6.4.3В. Зависимость электродных свойств стекол от их состава	128
6.5. Другие индикаторные на ион H^+ электроды	130
6.5.1. Хингидронный электрод	130
6.5.2. Металл-оксидные и другие электроды	132
<i>Дополнение 6Г. Альтернатива для реакции сурьмяного электрода</i>	133
<i>Дополнение 6Д. Реакции других металл-оксидных электродов</i>	134
6.6Е. Показатель рО как мера кислотности оксидных систем и его потенциометрическое определение в расплавах.	134
Глава 7. Ионоселективные мембранные электроды	142
7.1. Мембранный потенциал. Уравнение Никольского	142
<i>Дополнение 7А. Мембрана</i>	148
<i>Дополнение 7Б. Потенциалопределяющая реакция</i>	148
<i>Дополнение 7В. Вывод уравнения Никольского для мембранного потенциала</i>	149
7.2. Оценка селективности ИСЭ	155
7.3Г. Стеклоэлектрод (теория)	158
7.3.1Г. Развитие теории	158
7.3.2Г. Строение и свойства поверхностных слоев стеклоэлектродов.	160
7.3.2.1Г. Профили концентрации ионов и методы их исследования.	160
7.3.2.2Г. Процессы, идущие в поверхностных слоях	164

7.3.2.3Г. Поверхностные слои и электрические измерения	166
7.3.3Г. Время отклика и динамика потенциала СтЭ	169
7.3.3.1Г. Динамика потенциала в области функции одного иона	169
7.3.3.2Г. Динамика потенциала в области перехода от функции одного катиона к функции другого, включая установление функции нового иона. Многослойная модель СтЭ	171
7.3.3.3Г. Эксперименты с участием ионов Ag^+	174
<i>Дополнение 7Д. Диссоциационный механизм образования межфазного потенциала стеклянного электрода по Ф. Г. К. Бауке</i>	175
7.4. Классификация мембранных ИСЭ и их свойства	181
7.4.1. Твердые (кристаллические и стеклянные) мембраны	182
7.4.1.1. Другие примеры ИСЭ с гомогенными твердыми мембранами	182
7.4.1.2. Гетерогенные твердые мембраны	185
7.4.2. Полимерные пластифицированные мембраны (ППМб)	185
<i>Дополнение 7Е. Растворители — пластификаторы</i>	186
7.4.2.1. ППМб, содержащие ионообменники	187
7.4.2.2. ППМб, содержащие нейтральные переносчики	193
<i>Дополнение 7Ж. Мультисортовое приближение Михельсона</i>	197
<i>Дополнение 7И. Полимеры, заменяющие ПВХ</i>	199
<i>Дополнение 7К. Перспективы развития.</i>	199
7.4.3. Некоторые свойства мембранных ИСЭ	200
7.4.3.1. ИСЭ с внутренним твердым контактом.	200
7.4.3.2. Время отклика ИСЭ	202
<i>Дополнение 7Л. Время отклика (формулы).</i>	203
7.4.3.3. Температурный коэффициент, время жизни и дрейф потенциала ИСЭ	204
7.5. Сложные устройства на основе ИСЭ	205
7.5.1. Газочувствительные электроды	207
7.5.2. Ферментные электроды	209
7.5.3М. Потенциометрические газовые сенсоры на основе твердых электролитов	211
7.5.4Н. Ионоселективные полевые транзисторы (ИСПТ)	213
7.5.5П. Газочувствительные полевые транзисторы (ГЧПТ).	215
7.5.6Р. Мультисенсорные системы. «Электронный язык»	219
Глава 8. Потенциометрические методы анализа	226
8.1. Прямая потенциометрия	228
8.1.1. Метод градуировочного графика.	228

<i>Дополнение 8А. Буферный раствор для установления ионной силы (БРУИС)</i>	230
8.1.2. Методы добавок	230
<i>Дополнение 8Б. Вывод расчётных формул для метода добавок</i>	232
<i>Дополнение 8В. Метод многократных добавок</i>	233
8.2. Потенциометрическое титрование	234
Глава 9. Оксредметрия	239
<i>Предисловие</i>	239
<i>Введение</i>	242
9.1. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП): термодинамический смысл, свойства. Стандартный и формальный ОВП	243
9.1.1. Термодинамический смысл. Таблица стандартных ОВП	243
9.1.2. Зависимость ОВП от рН раствора	249
9.1.3. Формальный ОВП и его свойства	250
9.1.4А. Влияние на ОВП взаимодействия ОВ системы с другими компонентами	251
9.1.5. Зависимость ОВП от концентрации компонентов. Буферная ёмкость	253
9.2. Особенности оксредметрии	254
9.2.1. Обратимые и условно необратимые ОВ системы. Роль скорости гомогенных реакций электронного обмена	254
9.2.2Б. Внешнесферный и внутрисферный механизмы электронного обмена	256
9.2.3. Гетерогенные реакции обмена электронами (электродные процессы)	257
9.2.4. Взаимодействия ОВ системы с растворителем (водой) и газами	261
<i>Дополнение 9В. О причинах кинетической заторможенности</i>	262
9.2.5. ОВ селективность индикаторного электрода	263
9.2.6Г. Коэффициент ОВ селективности $\Delta_{\alpha\phi}^B$	265
9.2.7. Индифферентность индикаторного электрода. Электродные материалы	266
9.2.8Д. Оксредметрические стеклянные электроды (ОРСтЭ)	269
9.2.9Е. Альтернативные меры ОВП: E_H , p_e , ε , rH_2 (rH)	270
9.3. Применения оксредметрии	274
9.3.1. Применения в физической химии	275
9.3.2Ж. Метод изучения протолитических равновесий реакций в растворах обратимых ОВ систем (метод Кларка–Никольского)	275
9.3.3. Применения в аналитической химии.	278

9.3.3.1. Прямая оксрeдметрия	279
9.3.3.2. Особенности оксрeдметрического потенциометрического титрования	279
9.3.3.3. Метод Грана — пример применения в оксрeдметрии	281
9.3.3.4И. Устройство для потенциометрического определения ХПК	283
9.3.3.5К. Определение активного хлора (АХ), озона, суммы окислителей	284
9.3.4. Применения при контроле технологических процессов . .	286
9.3.5. Измерения в сложных средах	290
9.3.5.1Л. ОВ процессы в биологии и медицине	291
Фотосинтез	296
Гликолиз	297
Дыхание клетки. Окислительное фосфорилирование. Дыхательная цепь	299
Кислородная недостаточность (гипоксия).	303
Гипероксия	305
Биологические способы регулирования уровня АФК . .	306
ОВ реакции с участием органических веществ	310
9.3.5.1М. ОВ процессы в микробиологии	311
Заключение	320
<i>Предметный указатель</i>	321
<i>Предметный указатель биологических терминов</i>	326
