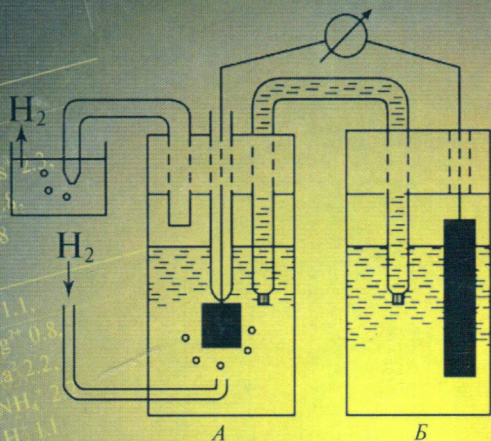




А. А. Белюстин

# 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 ионоselectивными 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
<b>Глава 1. Основные понятия: заряд и потенциал.</b>	
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 «Электрохимический потенциал».</i> . . . . .	15
1.3. Происхождение свободного заряда на границе фаз. Двойной электрический слой (ДЭС) . . . . .	15
<i>Дополнение 1В. Детальное рассмотрение Гальвани-потенциала ДЭС</i> . . . . .	21
<i>Дополнение 1Г. Механизм появления внутреннего потенциала фазы.</i> . . . . .	21
<b>Глава 2. Некоторые сведения о свойствах растворов электролитов</b> . . . . .	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 <math>M_{\nu^+}A_{\nu^-}</math></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>
<b>Глава 3. Гальванические ячейки и электродвижущие силы.</b>	
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>
<b>Глава 4. Классификация гальванических ячеек, их реакции и ЭДС . . . . .</b>	<b>76</b>
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>
<b>Глава 5. Метод ЭДС в физической химии . . . . .</b>	<b>100</b>
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
<b>Глава 6. Потенциометрическое определение рН (рН-метрия)</b> . . . . .	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. Стекланный электрод . . . . .	121
6.4.1. Устройство и некоторые свойства . . . . .	122
6.4.2А. Стекланный электрод 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
<b>Глава 7. Ионоселективные мембранные электроды</b> . . . . .	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. Стекланный электрод (теория) . . . . .	158
7.3.1Г. Развитие теории . . . . .	158
7.3.2Г. Строение и свойства поверхностных слоев стекланных электродов. . . . .	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
<b>Глава 8. Потенциометрические методы анализа . . . . .</b>	<b>226</b>
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
<b>Глава 9. Оксредметрия</b> . . . . .	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: $E_H$ , $p_e$ , $\varepsilon$ , $rH_2$ (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

---