

# 1. Устройства, работающие в условиях равновесия (или квази-равновесия) в электрохимической цепи (потенциометрические сенсоры)

- ЭДС электрохимической цепи как аналитический сигнал
  - проблема 1 - смешанный потенциал
  - проблема 2 - диффузионный скачок потенциала
- рН-метрия с мембранным (стеклянным) электродом
- другие ион-селективные электроды

## электроды сравнения (водные среды!)

Reference electrode	Potential versus SHE, V (aqueous systems, recommended values for 25°C)	Analogues	Media
<u>Стандартный водородный</u>			
<u>Каломельный</u>	Calomel electrodes	Mercurous bromide,	aqueous
<u>насыщенный</u>	saturated (SCE)	iodide, iodate, acetate,	and mixed (with
<u>нормальный</u>	normal (NCE)	oxalate electrodes	alcohols or dioxane)
<u>децинормальный</u>	decinormal		
<u>Хлорсеребряный</u>	Silver-chloride electrode (saturated KCl)	Silver cyanide, oxide, bromate, iodate, perchlorate;	aqueous, mixed, abs. alcoholic
<u>Ртутносульфатный</u>		nitrate	aprotic
	Mercury-mercurous sulphate electrode	Ag/Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Pb/Pb <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	aqueous, mixed
<u>Оксиднортутный</u>	Mercury-mercuric oxide electrode		aqueous, mixed
<u>Хингидронный</u>	Quinhydrone electrode	chloranil, 1,4- naphthoquinhydrone	any with sufficient solubility of components
	0.01 M HCl	0.586(8)	
	0.1 M HCl	0.641(4)	

4.1 – 4.4, 6.2

## диффузионный потенциал

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = -\frac{RT}{F} \int_I^II \sum_i \frac{t_i}{z_i} d \ln a_i$$

1-ый закон Фика

$$\frac{j_+}{c_+} = \frac{j_-}{c_-}; j_i = -D_i \text{grad} c_i - \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \text{grad} \varphi; \quad D_i \square \frac{RT}{|z_i| F} u_i$$

диффузия                      миграция

$$t_i = \frac{u_i}{\sum_i u_i}$$

Уравнение  
Нернста-Эйнштейна

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} \square \frac{RT}{F} \frac{D_- - D_+}{z_+ D_+ + |z_-| D_-} \ln \frac{c_{II}}{c_I} = -\frac{RT}{F} \left( \frac{t_-}{z_-} + \frac{t_+}{z_+} \right) \ln \frac{c_{II}}{c_I}$$

## 6.2

## диффузионный потенциал

- Во всей зоне изменения концентрации
- неизменны свойств растворителя
  - одинаковы подвижности ионов

M. Planck, 1890

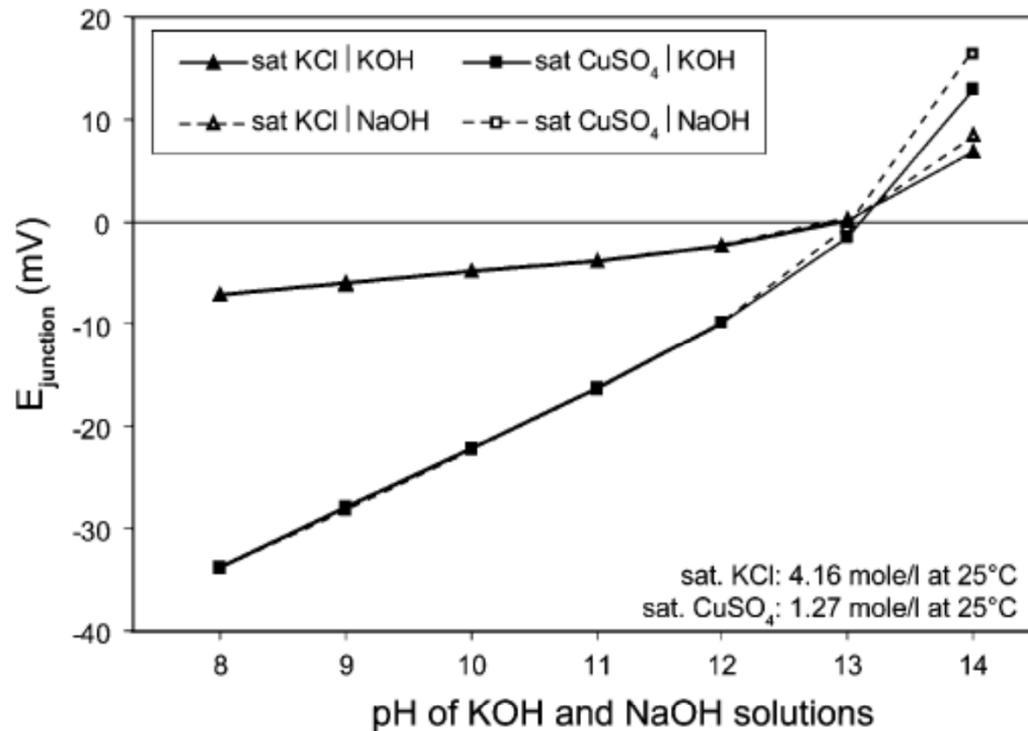
$$\frac{\xi \sum (\lambda_+^0 c_+'' - \sum (\lambda_+^0 c_+'))}{\sum (\lambda_-^0 c_-'' - \xi \sum (\lambda_-^0 c_-'))} = \frac{\ln \left( \frac{\sum c_i''}{\xi \sum c_i'} \right) \cdot (\xi \sum c_i'' - \sum c_i')}{\ln \left( \frac{\xi \sum c_i''}{\sum c_i'} \right) \cdot (\sum c_i'' - \xi \sum c_i')},$$

$$\xi = \exp \frac{F \Delta \varphi_{\text{дифф}}}{RT}$$

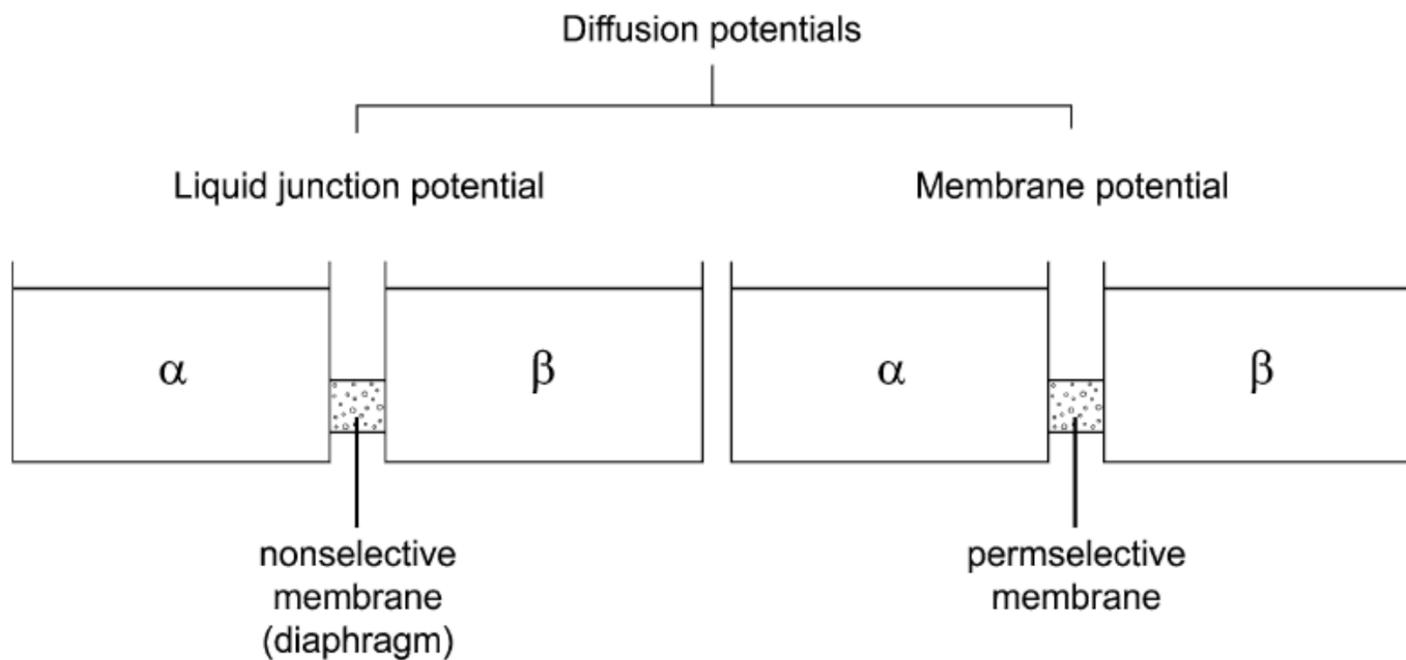
P. Henderson 1907-1908

Упрощенные варианты для  
1,1-электролитов: (6.2.17),  
(6.2.19), (6.2.20)

$$\Delta \varphi_{\text{дифф}} = \frac{RT}{F} \frac{\sum \left[ \frac{\lambda_i^0}{z_i} (c_i'' - c_i') \right]}{\sum [\lambda_i^0 (c_i'' - c_i')]} \cdot \ln \frac{\sum (\lambda_i^0 c_i')}{\sum (\lambda_i^0 c_i'')}$$



← Элиминирование хлоридным мостиком (не полное!)

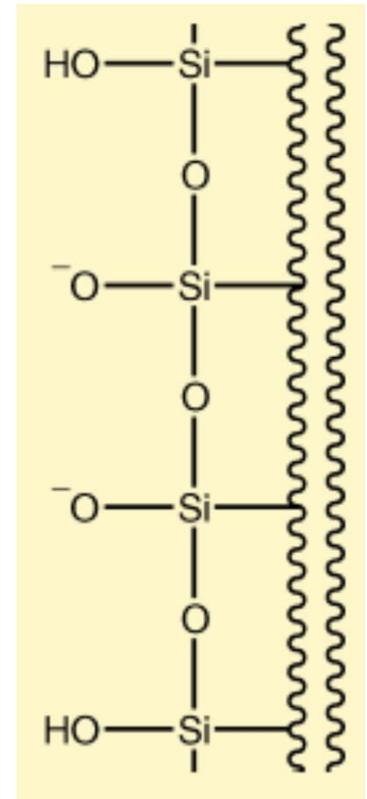


# мембранное равновесие

F. Donnan, 1911 - мембрана между растворами (1) и (2),  
проницаемая по ионам  $+$  и  $-$

$$E_D = \varphi^{(1)} - \varphi^{(2)} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_-^{(1)}}{a_-^{(2)}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_+^{(2)}}{a_+^{(1)}}$$

Уравнение Никольского для стеклянного электрода:



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

Если  $Ka_{\text{H}^+} \gg a_{\text{Na}^+}$  (кислые и нейтральные растворы),  
то уравнение упрощается:  $E_{\text{ст.}} \approx \text{const}_1 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}}$

Щелочная  
ошибка:

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

$$\text{pH} = -\lg(a_{\text{H}^+})$$

*Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 3, pp. 531–542, 1985.

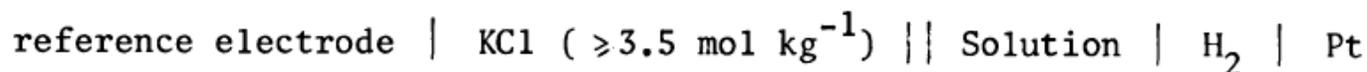
# DEFINITION OF pH SCALES, STANDARD REFERENCE VALUES, MEASUREMENT OF pH AND RELATED TERMINOLOGY

(Recommendations 1984)

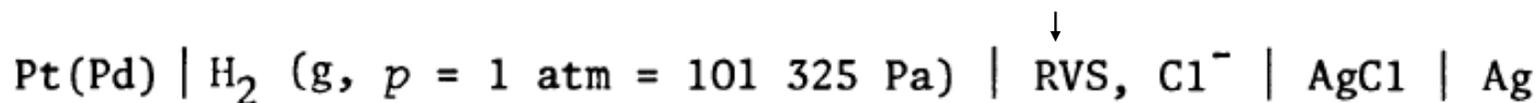
(ref. 2) in that, in terms of its (notional) definition

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}$$

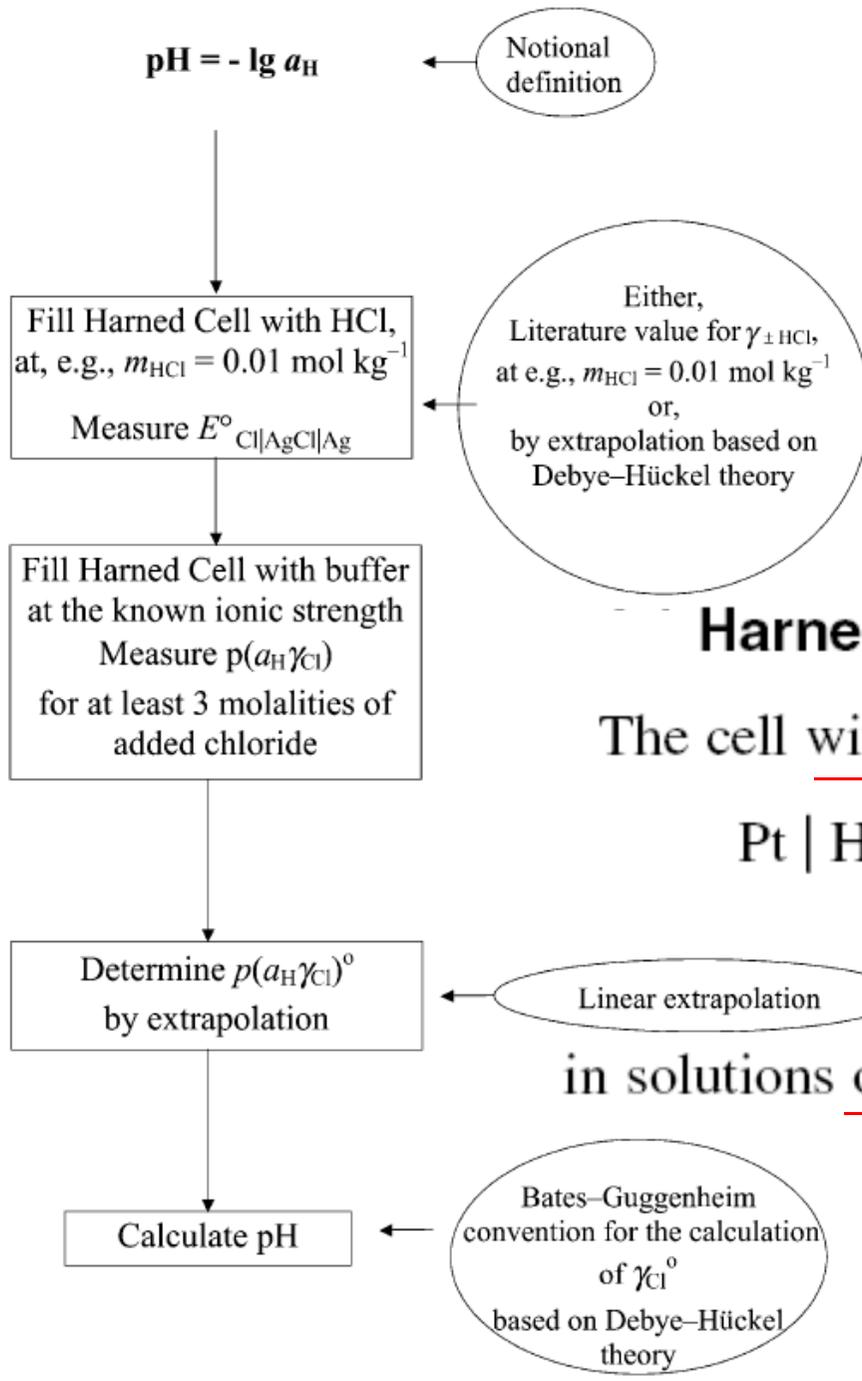
involving as it does a single ion activity, it is immeasurable. It is therefore defined operationally in terms of the *operation* or method used to measure it, that is, by means of the cell or variants of it:



Reference value standard



Учет коэффициента активности хлорида  
в среднем коэффициенте активности – сверхтермодинамический.



$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}}$$

Notional definition

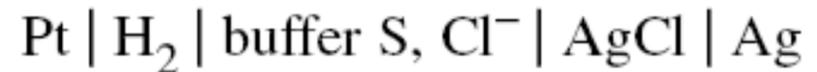
Fill Harned Cell with HCl, at, e.g.,  $m_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$   
Measure  $E^{\circ}_{\text{Cl}|\text{AgCl}|\text{Ag}}$

Either,  
Literature value for  $\gamma_{\pm \text{HCl}}$ , at e.g.,  $m_{\text{HCl}} = 0.01 \text{ mol kg}^{-1}$   
or,  
by extrapolation based on Debye-Hückel theory

Fill Harned Cell with buffer at the known ionic strength  
Measure  $p(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})$  for at least 3 molalities of added chloride

### Harned cell

The cell without transference defined by



Determine  $p(a_{\text{H}}\gamma_{\text{Cl}})^{\circ}$  by extrapolation

Linear extrapolation

### Bates-Guggenheim convention

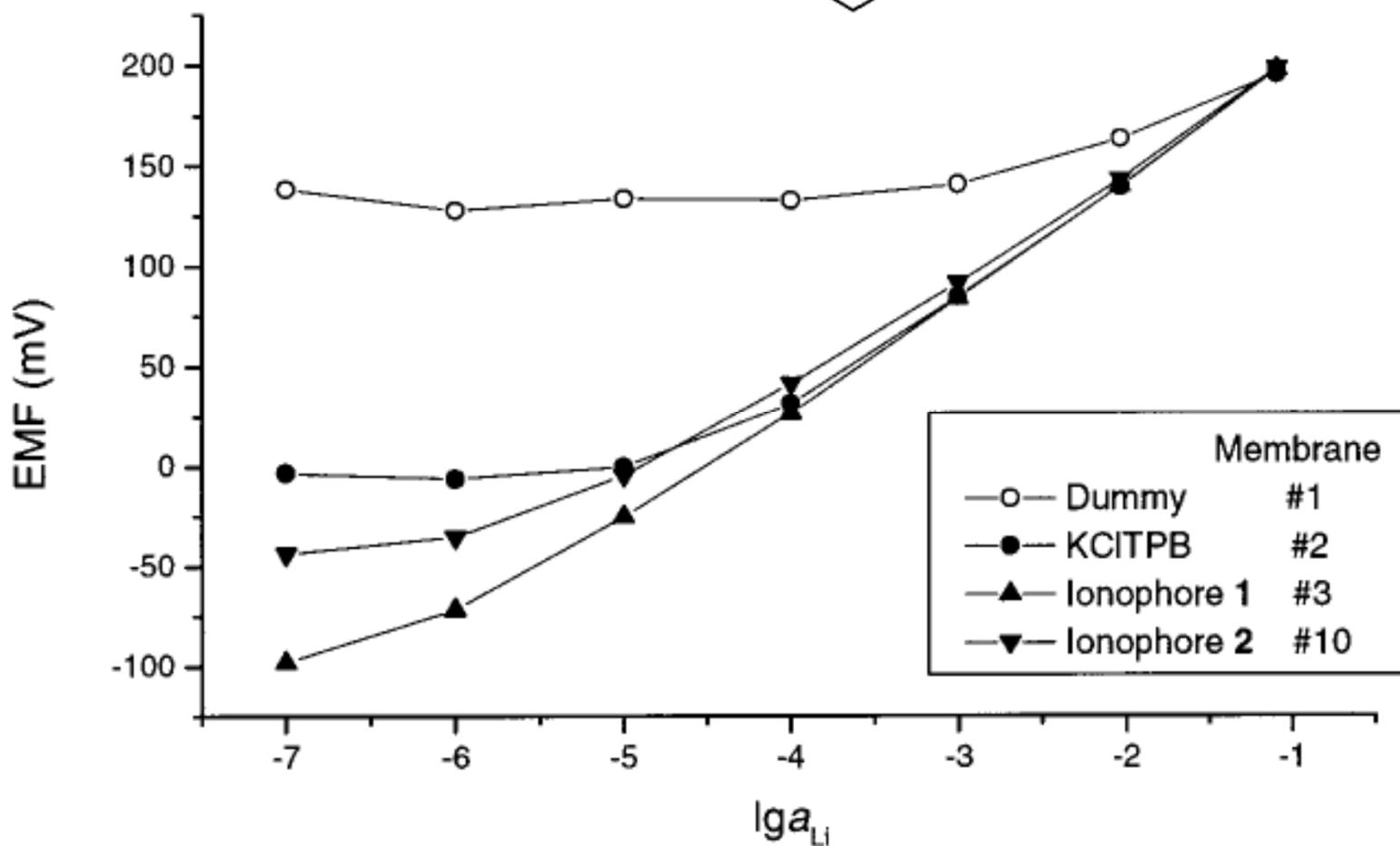
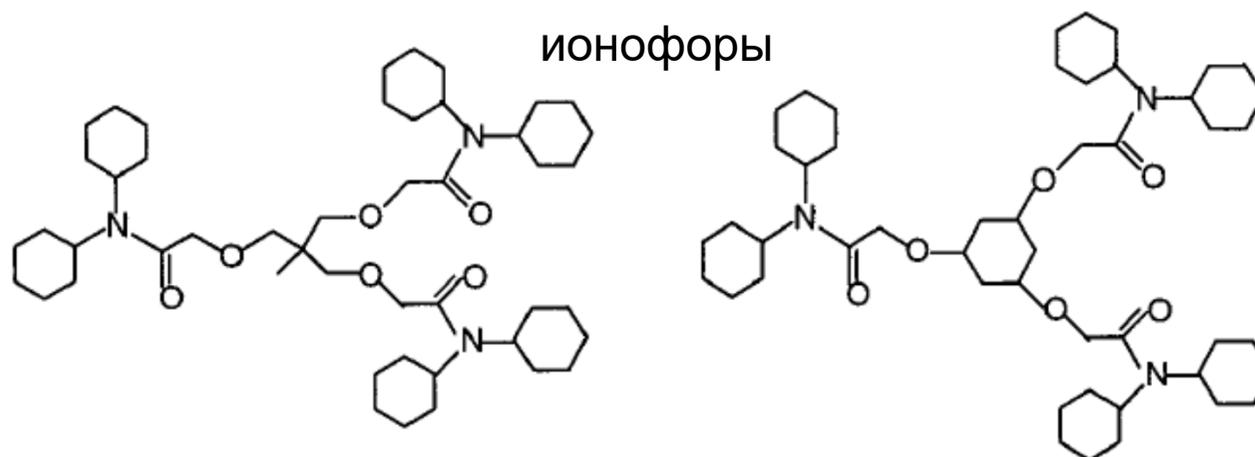
in solutions of low ionic strength ( $I < 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ )

$$\lg \gamma^{\circ}_{\text{Cl}} = -A I^{1/2} / (1 + Ba I^{1/2})$$

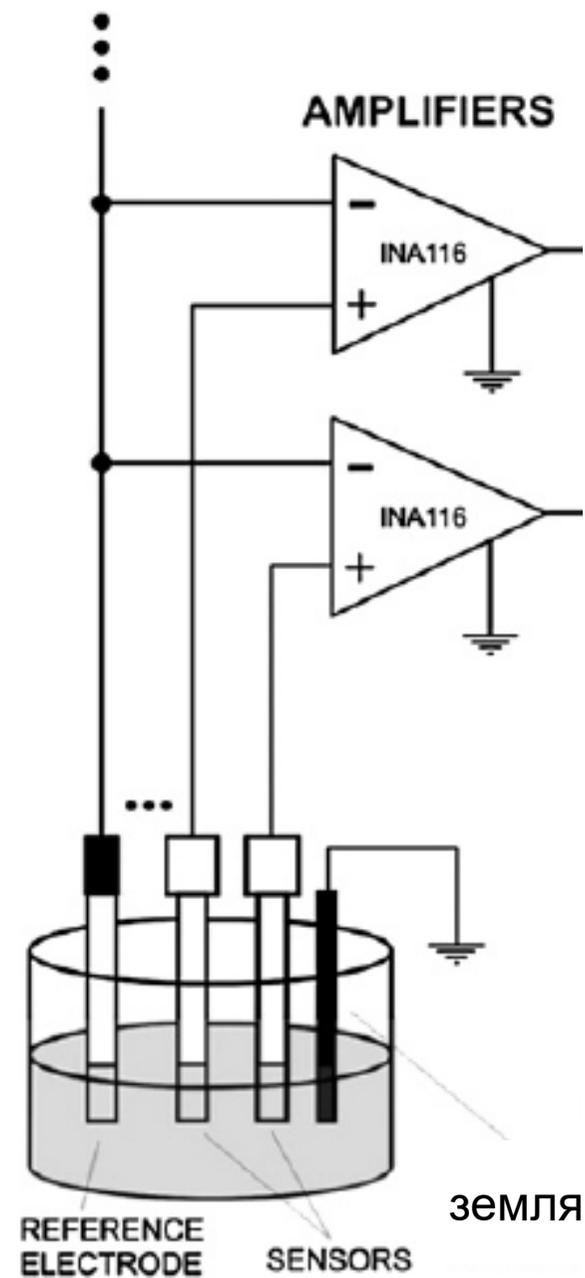
Calculate pH

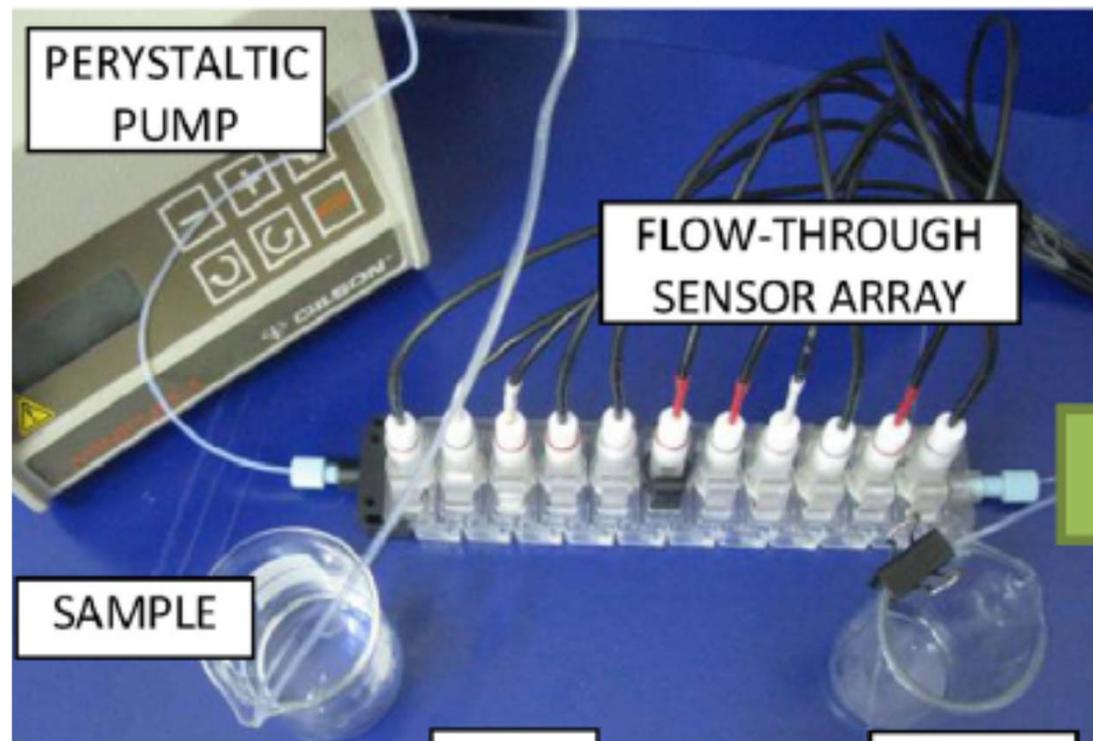
Bates-Guggenheim convention for the calculation of  $\gamma_{\text{Cl}}^{\circ}$  based on Debye-Hückel theory

Пример:  
Li-селективные  
электроды



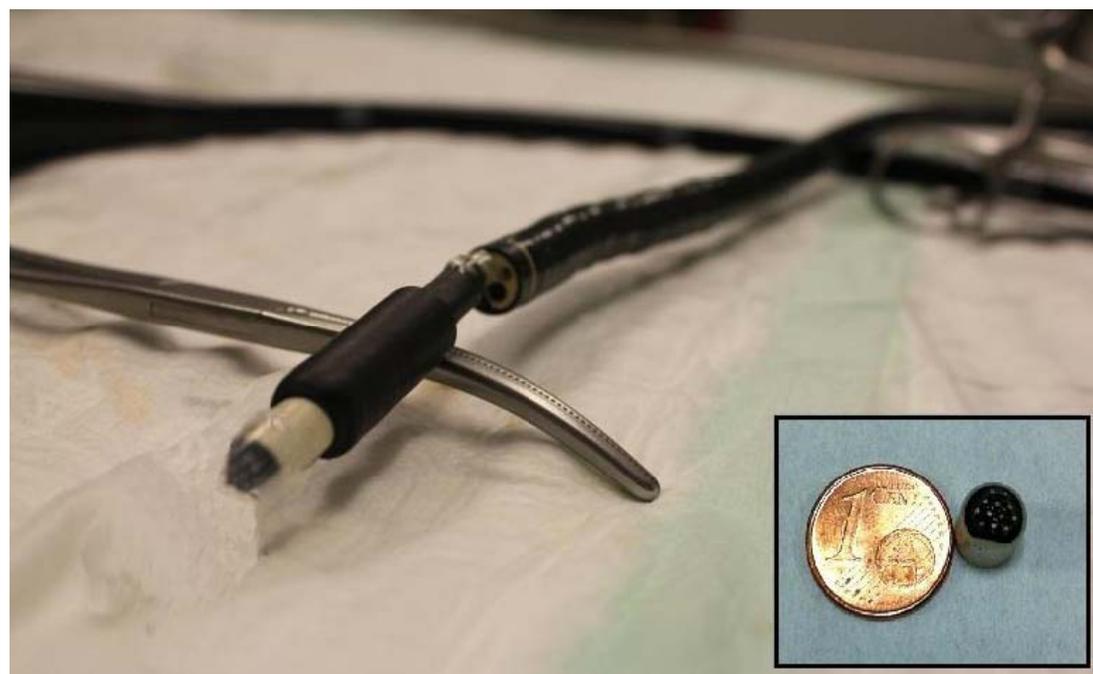
Sensor	PVC (%)	Plasticizer (%)	Ionophore (%)
Cd <sup>2+</sup>	34	ETH 264 (65)	N,N',N'-Tetrabutyl-3,6-dioxaoctanedi (thioamide) (1) <sup>a</sup>
Cu <sup>2+</sup>	57.2	NPOE (34.3)	<i>o</i> -Xylylenebis(N,N-diisobutyldithiocarbamate) (6.9) <sup>a</sup>
Pb <sup>2+</sup> (1)	37.2	NPOE (49.6)	S,S'-Methylenebis(N,N-diisobutyldithiocarbamate) (11.2)
Pb <sup>2+</sup> (2)	33	NPOE (65.65)	<i>tert</i> -Butylcalix[4]arene-tetrakis(N,N-dimethylthioacetamide) (1) <sup>a</sup>
Zn <sup>2+</sup> (1)	40.22	NPOE (53.62)	Tetrabutylthiuram disulfide (2.3) <sup>a</sup>
Zn <sup>2+</sup> (2)	55.25	DBBP (41.4)	3,7,12,17-Tetramethyl-8,13-divinyl-2,18-porphinedipropionic acid disodium salt (2.76) <sup>b</sup>
H <sup>+</sup>	32.8	DOS (65.6)	tri-N-dodecylamine (1) <sup>a</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	33	BPA (66)	Nonactin (1)
K <sup>+</sup>	30	DOS (66)	Valinomycin (3)
Na <sup>+</sup>	22	NPOE (70)	CMDMM (6) <sup>a</sup>
H <sup>+</sup>	32.8	DOS (65.6)	TDDA (1) <sup>a</sup>





**Главные прикладные направления**

**Проточные мультисенсорные системы**



**Миниатюризация**

## Полезные ссылки

M.Pourbaix, *Atlas d'Equilibres Electrochimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1963

R.Parsons, *Redox Potentials in Aqueous Solutions: a Selective and Critical Source Book*, Marcel Dekker, New York, 1985;

A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Marcel Dekker, New York, 1985.

CRC Handbook of Physics

“HSC Chemistry” database

---

Потенциометрические коэффициенты селективности (IUPAC).  
Pure&Appl Chem 72 (2000) 1851-2082; 74 (2002) 923-994, 995-1099.

J. Sánchez & M. del Valle, Determination of Anionic Surfactants Employing Potentiometric Sensors—A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 35 (2005) 15–29.

F.Bratov et al., Recent trends in potentiometric sensor arrays—A review. *Analytica Chimica Acta* 678 (2010) 149–159.

D.J.Graham et al., Development of the Glass Electrode and the pH Response, *J. Chem. Educ.* 90 (2013) 345–351.