

ІІТМО

М.С. МАСАЛОВИЧ

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ЭЛЕКТРОХИМИИ И ОСНОВАМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**



**Санкт-Петербург
2026**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

М.С. Масалович
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО
ЭЛЕКТРОХИМИИ И ОСНОВАМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ПРАКТИКУМ

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ
ИТМО

по направлению подготовки 04.03.01, 18.03.01
в качестве практикума для реализации основных профессиональных
образовательных программ высшего образования бакалавриата

ИТМО

Санкт-Петербург
2026

Масалович М.С., ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО
ЭЛЕКТРОХИМИИ И ОСНОВАМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА—
СПб: Университет ИТМО, 2026. – 42 с.

Рецензент(ы):

Морозов Никита Андреевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории прикладных материалов для энергетики, Университета ИТМО.

Данное пособие содержит примеры лабораторных работ, направленных на закрепление знаний по материалам курса «Электрохимия». Большое внимание уделено процессам электролиза и электрохимической коррозии, а также отдельным методам электрохимического анализа, таким как потенциометрия, вольтамперометрия и хроноамперометрия. Предлагаемый для выполнения практикум позволит студентам применить его материалы для решения актуальных исследовательских задач, связанных с количественным и качественным анализом вещества. Пособие предназначено для студентов научно-образовательного центра инфохимии университета ИТМО, а также может быть рекомендовано студентам со специализацией в области естественных наук.



ИТМО (Санкт-Петербург) — национальный исследовательский университет, научно-образовательная корпорация. Альма-матер победителей международных соревнований по программированию. Приоритетные направления: IT и искусственный интеллект, фотоника, робототехника, квантовые коммуникации, трансляционная медицина, Life Sciences, Art&Science, Science Communication.

Лидер федеральной программы «Приоритет-2030», в рамках которой реализовывается программа «Университет открытого кода». С 2022 ИТМО работает в рамках новой модели развития — научно-образовательной корпорации. В ее основе академическая свобода, поддержка начинаний студентов и сотрудников, распределенная система управления, приверженность открытому коду, бизнес-подходы к организации работы.

© Университет ИТМО, 2026

© Масалович М.С., 2026

Содержание

Введение	4
Лабораторная работа №1. Электролиз водных растворов	5
Лабораторная работа №2. Потенциометрическое титрование ортофосфорной кислоты	11
Лабораторная работа №3. Изучение кинетики окислительно-восстановительных реакций в растворах гексацианоферратов калия методом циклической вольтамперометрии	20
Лабораторная работа №4. Определение скорости коррозии магниевой пластинки методом поляризационных кривых	25
Лабораторная работа № 5. Определение ионов меди методом анодной инверсионной вольтамперометрии в водопроводной воде	30
Лабораторная работа №6. Хроноамперометрическое определение концентрации пероксида водорода	35
Список литературы	40

Введение

Электрохимию относят к разделам физической химии, в котором изучаются свойства систем, содержащих подвижные ионы, а также явления, возникающие на границе двух фаз (например, металла и раствора электролита) вследствие переноса заряженных частиц (электронов и ионов) [1-5]. Существует целый класс химических процессов, непосредственным образом связанных с прохождением электрического тока. Такие процессы называют электрохимическими; они могут быть разделены на две группы по тому, что является первичным – электрическая энергия или химическая реакция: самопроизвольные (например, электрохимическая коррозия) и несамопроизвольные (электролиз). Электролиз используется в металлургии для извлечения металлов из руд и их очистки. На электрохимии основано крупнотоннажное производство многих веществ. Принципы электрохимии лежат в основе создания источников тока – батареек и аккумуляторов. С другой стороны, электрохимическая коррозия, по сути, возникающая вследствие работы множества короткозамкнутых гальванических элементов, обладает разрушительным действием и приводит к существенным материальным убыткам.

Электрохимические методы широко применяются в аналитической химии [6-12]. Особенность методов электрохимического анализа состоит в том, что аналитический сигнал зависит от одного или нескольких параметров: равновесного или неравновесного электродного потенциала, потенциала окисления или восстановления, тока электролиза или количества электричества, пошедшего на него и др.

Пособие предназначено для подготовки студентов к лабораторным работам по дисциплине «Электрохимия». Каждая лабораторная работа содержит краткие теоретические положения, ход работы, оборудование и реактивы, требования к отчету (допуску), контрольные вопросы и задачи.

Пособие направлено на формирование знаний о методах электроанализа, основ электрохимических процессов и принципов работы электрохимических устройств. В ходе выполнения работ практикума студенты формируют умения выполнения и интерпретации результатов электрохимического анализа, а также получают навыки работы с электрохимическим оборудованием.

Лабораторная работа №1. Электролиз водных растворов электролитов

Цель работы

Изучение электрохимического процесса – электролиза, катодных и анодных реакций, протекающих на электродах, рассмотрение последовательности восстановления и окисления веществ на электродах при электролизе водных растворов солей; экспериментальное исследование процессов, протекающих на нерастворимых и растворимых электродах при электролизе водных растворов электролитов.

Теоретические положения

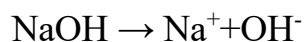
Электролизом называют совокупность процессов раздельного окисления и восстановления, осуществляемых на электродах в растворах или расплавах электролитов при пропускании через них постоянного электрического тока от внешнего источника. При электролизе электрическая энергия превращается в химическую.

Электролиз проводится в электролизерах, основными составными частями которых являются два электрода и ионный проводник (электролит) между ними. На отрицательном электроде электролизера (катоде) происходит процесс восстановления, на положительном электроде (аноде) – процесс окисления.

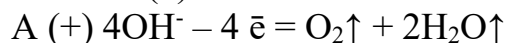
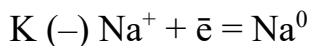
На катоде в первую очередь восстанавливаются наиболее сильные окислители – ионы металлов той электрохимической системы, которой отвечает наиболее положительное значение электродного потенциала. Так, если в электролите находятся ионы Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} , то при электролизе на катоде будут восстанавливаться ионы серебра Ag^+ , затем – Ni^{2+} никеля и последними – Cd^{2+} кадмия в порядке уменьшения их стандартных электродных потенциалов.

Различают электролиз расплавов и растворов [13]. Схематически процесс на примере расплава NaOH можно представить следующим образом:

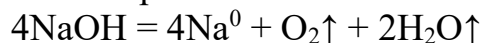
Ионный состав электролита:



1. Электродные процессы:



2. Полное уравнение электролиза:



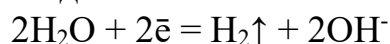
При электролизе растворов электролитов происходит конкуренция между растворенным веществом и растворителем за участие в электродном процессе. Поэтому состав продуктов окисления на аноде и восстановления на катоде зависит, в первую очередь, от концентрации раствора. Рассмотрим процессы электролиза разбавленных водных растворов электролитов, в которых концентрация ионов не превышает 1 моль/л.

Для объяснения электродных процессов, происходящих при электролизе разбавленных растворов, можно руководствоваться следующими правилами.

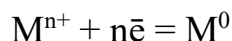
1) На катоде в первую очередь восстанавливаются катионы с наиболее высокими значениями E_0 . В нейтральной среде при стандартных условиях потенциал выделения водорода из воды равен -0,41 В:

$$E'_{H_2O/H_2} = -0,059pH = -0,41 \text{ (В)}.$$

Если значение E_0 катиона значительно ниже, чем -0,41 В (например, -1,0 В), то на катоде восстанавливаются молекулы воды с выделением водорода и накоплением в растворе гидроксид-ионов:



При E_0 катиона значительно выше, чем -0,41 В (например, -0,15 В) на катоде восстанавливаются только ионы металла:



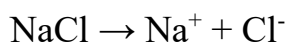
При промежуточных значениях E_0 катиона происходит восстановление и воды, и ионов металла;

2) На аноде в первую очередь окисляются простые анионы в порядке возрастания их E^0 , не превышающих +1,5 В. Кислородсодержащие анионы, характеризующиеся слишком высокими для восстановителей значениями E^0 , в водных растворах не окисляются; вместо них на аноде окисляется вода с выделением кислорода и накоплением в растворе ионов водорода. В щелочных растворах на аноде окисляются ионы OH^- , как и в расплаве NaOH.

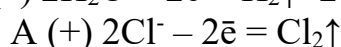
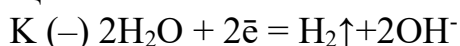
Рассмотрим электролиз растворов хлорида и сульфата натрия.

Электролиз раствора хлорида натрия NaCl

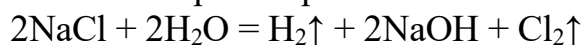
1. Ионный состав электролита:



2. Электродные процессы:



3. Полное уравнение электролиза:

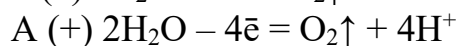
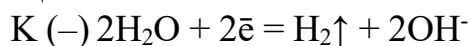


Электролиз раствора сульфата натрия

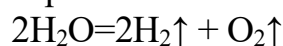
1. Ионный состав электролита:



2. Электродные процессы:



3. Полное уравнение электролиза:



Если анод изготовлен из металла, способного окисляться при напряжении, приложенном в ходе электролиза, происходит его растворение. Атомы металла теряют электроны, которые переходят в источник тока, замыкая таким образом электрическую цепь. Катионы металла, перешедшие в раствор, притягиваются к катоду и восстанавливаются на нем. Таким образом, на катоде происходит осаждение металла, перенесенного с анода. Подобная разновидность электролиза называется электролизом с растворимым анодом. Электролиз с растворимым анодом широко применяется в технике; это электролитическая очистка металлов от примесей, т. е. электрорафинирование металлов, а также гальваностегия и гальванопластика, являющиеся разновидностями гальванотехники.

С количественной стороны процесс электролиза впервые был изучен в 30-х годах XIX века М. Фарадеем, установившим следующие законы электролиза.

1) Масса образующегося при электролизе вещества пропорциональна количеству прошедшего через раствор электричества. При электролизе различных химических соединений равные количества электричества приводят к электрохимическому превращению эквивалентных количеств веществ.

2) При превращении одного моля эквивалентов вещества на электроде через него проходит 96484, или округленно 96500 Кл (А·с). Эта величина называется постоянной Фарадея F .

Первый и второй законы электролиза вместе описываются следующим выражением:

$$m_B = \frac{M_{Э(В)} \times I \times \tau}{F},$$

где m_B – масса вещества, окисленного или восстановленного на электроде, г; $M_{Э(В)}$ – масса одного моля эквивалентов, г/моль; I – ток, А; τ – продолжительность электролиза, с; F – число Фарадея, 96500 Кл/моль.

Законы электролиза относятся к электролизу растворов, расплавов и твердых электролитов с чисто ионной проводимостью.

При электролизе доля общего количества электричества (в процентах), которая расходуется на выделение одного из веществ, называется выходом по току этого вещества:

$$B_j = \frac{Q_j}{Q} \times 100,$$

где B_j – выход по току j -го вещества, Q_j – количество электричества, израсходованное на превращение j -го вещества; Q – общее количество электричества, прошедшее через электрод.

Итак, под действием электрического тока на электродах происходят процессы, называемые электролизом. Для проведения электролиза необходимо составить электролитическую ячейку из электролита и двух электродов. При

подключении к положительному полюсу источника тока (+) электрод становится анодом, а к отрицательному полюсу (-) – катодом. Такой способ поляризации называется поляризацией от внешнего источника электрической энергии: ΔE_k – катодная и ΔE_a – анодная.

Минимальное напряжение электрического тока, приложенное к электродам электролизера, при котором начинается электролиз, называется потенциалом (напряжением) разложения вещества. Однако на практике, чтобы начался электролиз, к электродам приходится прикладывать напряжение, заметно превышающее потенциал разложения вещества.

Последовательность электродных процессов при электролизе растворов определяется значениями потенциалов этих процессов и перенапряжениями при их протекании. Перенапряжением называется отклонение потенциала электрода от его равновесного значения. Например, перенапряжение к катодному восстановлению водорода называется водородным перенапряжением.

Перенапряжение обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. Любая электрохимическая реакция протекает минимум в три стадии: а) подвод реагентов к электроду; б) собственно электрохимическая реакция; в) отвод продуктов реакции от электрода. Изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока называется концентрационным перенапряжением. В зависимости от типа замедленной стадии перенапряжение может быть снижено перемешиванием раствора, применением катализаторов, увеличением температуры, концентрации реагентов, площади поверхности электродов.

Оборудование и реактивы

Оборудование: портативный потенциостат-гальваностат Elins P150-X; электрохимическая установка для изучения электролиза (электролизер), состоящая из U-образной трубки и двух электродов – платиновых проволочек или платиновой и медной проволочек.

Реактивы: растворы солей сульфата меди, сульфата натрия, иодида калия, фенолфталеина, лакмусовая бумага или полоски универсального индикатора, крахмал.

Методика и порядок выполнения работы

1) Познакомиться с описанием устройства потенциостата Elins P150-X.

Устройство потенциостата. Потенциостат – это электронный прибор, автоматически контролирующий потенциал электрода и поддерживающий заранее заданную его величину. Разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом измеряется электронным вольтметром, каждый раз, когда возникает отклонение потенциала от заранее заданного нужного значения, потенциостат генерирует ток такого направления и величины, что отклонение потенциала от заданного очень быстро

компенсируется.

Настройка потенциостата. Потенциостат перед измерением подключают через программу Elins (кнопка Подключиться), а затем задают следующие настройки: раздел Стационарные режимы, режим потенциостатический (хроноамперометрический), значение потенциала $E_0 = 9$ В, время анализа 300 с, диапазон определяемых значений тока – максимальный.

Сборка двухэлектродной ячейки. После настройки потенциостата электроды для подключения соединяются между собой в следующем порядке: один электрод, условно рабочий, соединяется с выводом для электрода Work и второй, условно вспомогательный электрод - с выводом для электрода Counter. Вывод для электрода сравнения (Ref) замыкают на вспомогательном электроде, а вывод для дополнительного электрода (Comp) на рабочем электроде с помощью крокодильчиков. Проволочки погружаются на одинаковую глубину в раствор электролизёра и фиксируются лапками штатива. Измерение запускается после нажатия клавиши «Пуск».

2) Провести опыты по электролизу водных растворов солей (опыты №1–4).

Опыт №1. Электролиз раствора сульфата меди

В электролизер налить 0,25 М раствор сульфата меди. Опустить в оба колена электролизера платиновые электроды, присоединить их к потенциостату и пропускать ток при описанных выше настройках. К раствору на анодном участке опустить полоску лакмусовой бумаги. Составить уравнения реакций, протекающих на электродах. После окончания работы платиновый катод восстановить до изначального состояния, собрав двухэлектродную ячейку из рабочего платинового электрода и противоэлектрода – стальной пластинки (или гвоздя). Электроды погрузить в 0,1 М HCl и пропустить ток в хроноамперометрическом режиме (значение потенциала $E_0 = 9$ В, время – 300 с, диапазон определяемых значений тока – максимальный). После этого промыть оба платиновых электрода и электролизёр.

Опыт №2. Электролиз раствора сульфата натрия

В электролизер налить 0,25 М раствор сульфата натрия и пропускать ток, в течение времени эксперимента проверять pH с помощью лакмусовой бумаги и фенолфталеина.

Как изменится окраска раствора на катодном и анодном участках? Какие газы выделяются на электродах? Написать уравнения электродных процессов.

Опыт №3. Электролиз раствора сульфата натрия с растворимым анодом

Заменить анод (платиновая проволочка) на медную. В электролизер налить 0,25 М раствор сульфата натрия и пропускать ток, в течение времени эксперимента проверять pH обоих колен с помощью лакмусовой бумаги и фенолфталеина.

Как изменится окраска раствора на катодном и анодном участках? Какие

газы выделяются на электродах? Какие происходят изменения на электродах? Написать уравнения электродных процессов.

Опыт №4. Электролиз раствора иодида калия

В электролизер налить 0,25 М раствор иодида калия, прибавить в оба колена сосуда по 3-4 капли раствора фенолфталеина. Наблюдать выделение пузырьков газа и окрашивание раствора у катода в течение всего эксперимента. К раствору в анодной части прибавить небольшое количество раствора крахмала. Отметить наблюдения. Составить уравнения химических реакций, протекающих на электродах.

Задание к допуску

Составить подробные схемы электролиза растворов солей с указанием продуктов электролиза и объяснением электродных процессов. Знать ход работы. Ответить на вопросы:

Что называют электролизом? При каких условиях возможен электролиз?

Какова последовательность электродных процессов на катоде электролизера?

Какова последовательность электродных процессов на аноде электролизера?

Форма отчета

Отчет о работе должен включать:

- а) название выполняемой работы, цель;
- б) перечисление оборудования и реактивов;
- в) краткое теоретическое введение;
- г) порядок выполнения работы;
- д) схемы электролиза растворов из опытов №1–4: иодида калия, сульфата меди, сульфата натрия;
- е) решение задач: рассчитайте массы выделившихся на электродах меди и иода и объемы газов для соответствующих опытов (№1,2,4), если электролиз проводили при силе тока $I=1,8$ мА и времени 6 минут. Выход по току считать 100%.

ж) выводы.

Контрольные вопросы и задачи

1. Какие электроды при электролизе называются катодом и анодом? Какие процессы протекают на этих электродах при электролизе?

2. Чем отличается электролиз водных растворов электролитов от электролиза их расплавов?

3. Написать уравнения электродных процессов при электролизе разбавленных растворов: а) хлорида магния; б) сульфата магния; в) нитрата калия на угольных электродах.

4. Составить схемы электролиза водного раствора хлорида цинка, если: а) анод цинковый; б) анод угольный.

5. Почему для электролиза не применяется переменный ток?

6. При электролизе каких водных растворов (KCl , NaNO_3 , ZnSO_4 , H_2SO_4) происходит разложение воды?

7. Приведите обобщенную формулировку законов Фарадея для процесса электролиза и ее математическое выражение.

Лабораторная работа №2. Потенциометрическое титрование ортофосфорной кислоты

Цель работы

Изучение потенциометрических методов количественного анализа на примере кислотно-основного титрования ортофосфорной кислоты, построение кривых титрования разными способами и определение конечной точки титрования, овладение навыками работы на автоматическом титраторе, повторение свойств слабых многоосновных кислот, повторение закона эквивалентов.

Теоретические положения

Потенциометрия – раздел электрохимии, посвященный измерению разности потенциалов между двумя электродами, погруженными в электропроводящий раствор [14-17]. Такая конструкция называется гальваническим элементом. В качестве электродов, как правило, выступают металлы, но это могут быть и другие проводящие электрический ток материалы: углерод, некоторые оксиды металлов и полимеры. Потенциал электрода возникает при протекании на его поверхности электрохимической реакции окисления или восстановления с переносом электронов, а также вследствие ионного обмена или адсорбции. Разность потенциалов определяется материалом электродов и участвующими в реакциях компонентами раствора. Комбинируя различные электроды и растворы, можно составить бесчисленное множество гальванических элементов, однако в аналитической химии обычно используются те, где от анализируемого компонента зависит потенциал только одного из электродов. Такой электрод называется индикаторным, а электрод, потенциал которого практически не меняется в ходе анализа – электродом сравнения. Потенциал индикаторного электрода описывается уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \alpha,$$

где E^0 – стандартный потенциал, обусловленный природой электрода и электрохимической реакции, В; α – активность анализируемого компонента, моль/л; n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; T – абсолютная температура, К; $R = 8,314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; $F = 96\,485 \text{ Кл моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея. Активность связана с концентрацией C через коэффициент активности γ : $\alpha = \gamma C$. При концентрациях

менее 0,001 моль/л γ стремится к единице, и активность становится тождественной концентрации. При 25°C уравнение приобретает вид:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \alpha.$$

Различают прямую и косвенную потенциометрию. Наиболее известное применение прямой потенциометрии состоит в измерении активности ионов водорода (a_{H^+}), или pH растворов с использованием в качестве индикаторного стеклянного электрода.

Широкое применение в практике аналитической химии нашел другой раздел потенциометрии, известный под названием потенциометрическое титрование, который представляет собой один из физико-химических методов титриметрического анализа.

С помощью потенциометрического титрования решают как аналитические, так и физико-химические задачи:

- определение концентрации одного или нескольких веществ, присутствующих в растворе;
- определение констант диссоциации слабых кислот и оснований;
- определение константы нестойкости комплексных ионов;
- определение произведения растворимости;
- определение нормальных окислительно-восстановительных потенциалов.

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Вблизи точки эквивалентности происходит резкое изменение (скачок) потенциала. Это наблюдается лишь тогда, когда хотя бы один из реагентов (или один из продуктов реакции) является участником электродного процесса.

Таким образом, потенциометрическое титрование представляет объемный метод анализа и отличается от классического титриметрического метода тем, что эквивалентную точку титрования определяют не по изменению окраски индикатора, а по скачку потенциала в процессе титрования.

При определении концентрации вещества методом потенциометрического титрования могут быть использованы все типы химических реакций: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексообразования. К подобным реакциям применяются следующие требования:

- титруемое вещество и титрант должны реагировать между собой в стехиометрическом соотношении;
- должен применяться доступный индикаторный электрод;
- реакция должна протекать количественно (константа равновесия должна быть большой).

Потенциометрическое титрование удобно для определения очень слабых кислот и оснований, когда применение цветных индикаторов, меняющих

окраску в интервале двух единиц рН, приводит к значительным ошибкам, а также для определения смесей слабых кислот (оснований) или многоосновных кислот, если соответствующие константы диссоциации компонентов отличаются друг от друга по меньшей мере на четыре порядка. Точное определение сильной кислоты в смеси сильной и слабой кислот возможно, если константа кислотности K_a слабой кислоты меньше или равна 10^{-5} .

Выбор индикаторного электрода определяется типом химической реакции и природой определяемого вещества и титранта. Так, в реакциях кислотно-основного взаимодействия в качестве индикаторного электрода используют стеклянный или хингидронный электрод, потенциал которых реагирует на изменение концентрации ионов водорода при проведении титрования:

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} pH.$$

Аппаратура для проведения потенциометрического титрования – та же, что и для прямой потенциометрии, то есть в схему потенциометрических измерений входит индикаторный электрод, электрод сравнения и потенциал-измеряющий прибор. Как и в других видах титриметрии, в ходе анализа к раствору при перемешивании постепенно добавляется титрант. Записав показания прибора в единицах рН или мВ, строят график их зависимости от объема титранта (кривую титрования), определяют точку эквивалентности и объем титранта, израсходованный на титрование. Для определения точки эквивалентности используют различные подходы. Форма кривой титрования, положение точки эквивалентности, величина скачка потенциала (рН) на кривой титрования зависят от силы кислоты и основания и состава раствора.

Широкие возможности анализа многокомпонентных смесей без разделения открывает применение неводных растворителей. Например, раздельное определение соляной и монохлоруксусной кислот невозможно в водном растворе из-за отсутствия двух скачков титрования, но его удастся провести в ацетоне.

Метод построения интегральной потенциометрической кривой в координатах E-V

Наиболее простым способом определения точки эквивалентности является построение кривой титрования – графика зависимости потенциала электрода (E) от объема титранта (V , мл) (интегральная кривая титрования) (рис. 1) [17].

Точку эквивалентности определяют, находя среднюю точку участка, соответствующую вертикальному подъему кривой.

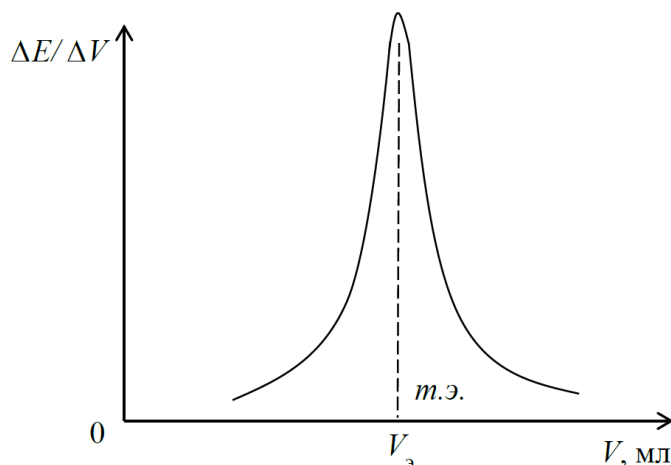


Рисунок 1 – Нахождение точки эквивалентности по исходной кривой потенциометрического титрования: *ab* – участок до скачка титрования; *bc* – скачок титрования; *cd* – участок после скачка титрования; *т.э.* – точка эквивалентности; $V_{э}$ – эквивалентный объем титранта

Метод построения дифференциальной потенциометрической кривой

Для определения точки эквивалентности часто используют не исходную кривую титрования, а рассчитывают изменение потенциала на единицу изменения объема ($\Delta E/\Delta V$), то есть строят кривую титрования в дифференциальной форме в координатах $\Delta E/\Delta V - V$. Точка максимума кривой соответствует точке эквивалентности (рис. 2). Используя компьютерные программы (*Excel*, *Mathcad* и др.), можно построить дифференциальную кривую титрования более точно в координатах $\partial E/\partial V$ [17].

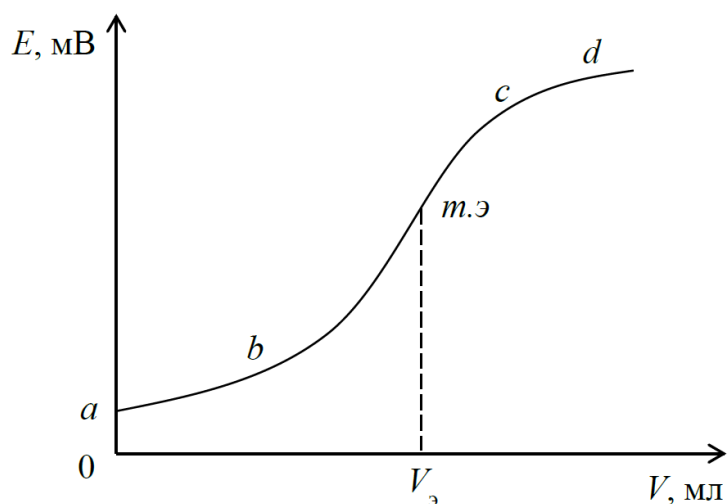


Рисунок 2 – Нахождение точки эквивалентности по первой производной потенциала по объему титранта

Для более точного способа определения точки эквивалентности определяют точку, когда вторая производная потенциала по объему ($\Delta E^2/\Delta V^2$) будет равна нулю (рис. 3).

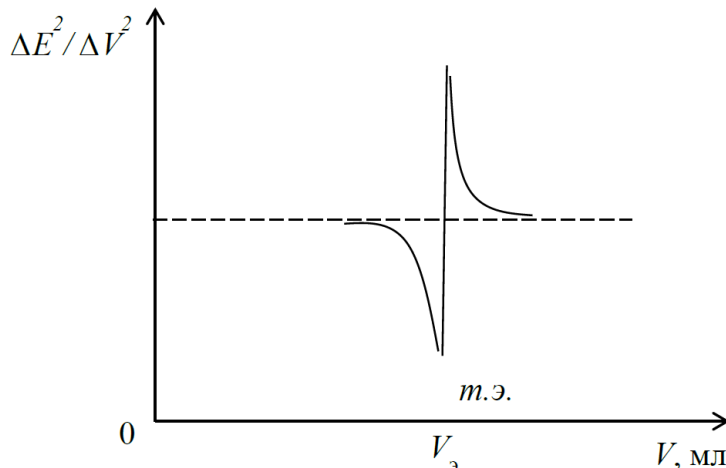


Рисунок 3 – Нахождение точки эквивалентности по второй производной потенциала по объему титранта

Очевидно, что формы кривых на рис. 2 и 3 имеют обратное изображение, если ЭДС гальванического элемента не увеличивается, а уменьшается в ходе титрования.

Расчетно-графический метод. Метод Грана

К методам, позволяющим успешно анализировать разбавленные растворы (содержащие $<10^{-5}$ моль/л вещества) и вводить титрант сравнительно большими порциями, относят расчетно-графический способ обработки экспериментальных данных потенциометрического титрования по методу Грана [17]. В методе Грана точку эквивалентности определяют, используя график в координатах $\Delta V/\Delta E - V, \text{ мл}$. (рис. 4). Точка минимума соответствует точке эквивалентности.

Автоматический потенциометрический титратор АТП-02.

Общие указания

Автоматический потенциометрический титратор АТП-02 предназначен для проведения потенциометрического титрования в водных растворах и в ряде неводных растворителей [18].

Общий вид титратора представлен на рис. 5. Титратор состоит из блока титрования (1), бюретки (2), жидкостного тракта (3), комбинированного электрода для рН-метрии (4), термометра сопротивления (5), магнитной мешалки (6), якоря магнитной мешалки (7) и штатива (8). Электрод, термометр и носик жидкостного тракта (9) погружены в стакан с пробой (10). Титрант находится в бутылки (11).

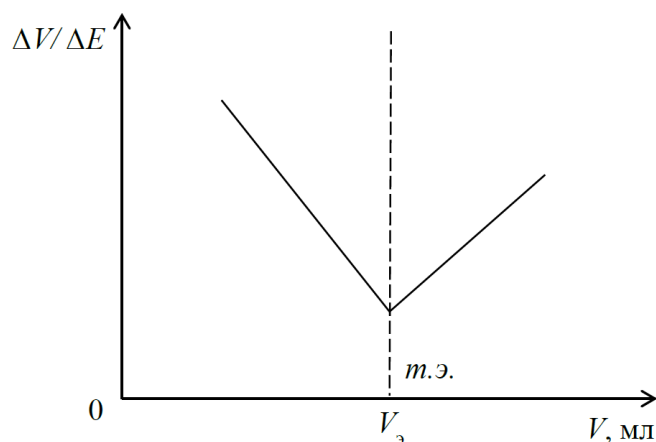


Рисунок 4 – Нахождение точки эквивалентности кривой потенциометрического титрования по методу Грана

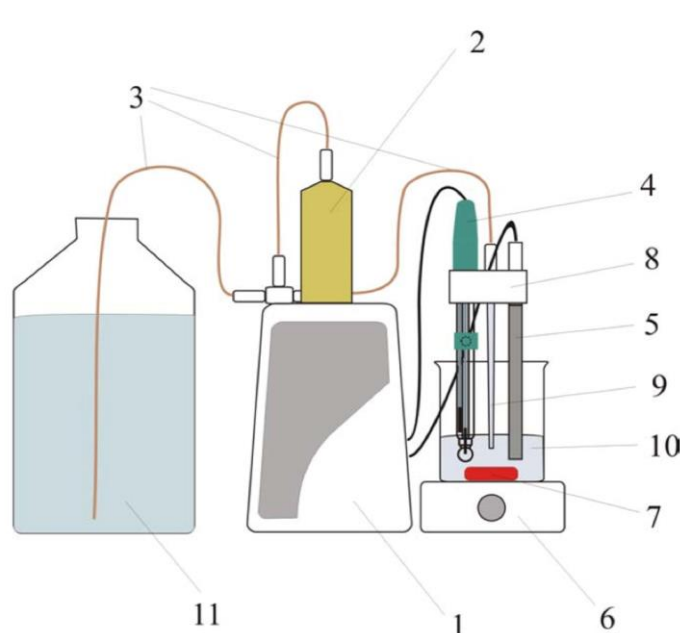


Рисунок 5 – Автоматический потенциометрический титратор АТП-02: 1 – блок титрования, 2 – бюретка, 3 – жидкостной тракт, 4 – комбинированный электрод для рН-метрии, 5 – термометр сопротивления, 6 – магнитная мешалка, 7 – якорь магнитной мешалки, 8 – штатив, 9 – носик жидкостного тракта, 10 – стакан с пробой, 11 – бутылка с титрантом

Минимальная порция титранта, которая может быть добавлена в раствор, составляет 0,02 мл. Точность отсчета объема титранта при титровании составляет 0,001 мл.

Перед началом измерения титратор промывают раствором титранта. Для этого активируют опцию «Промывка» в программе «Titrate». После того как

бюретка и жидкостной тракт промыты, освобождены от пузырьков воздуха и заполнены раствором титранта, прибор готов к работе.

В разделе «Исследователь» формируется методика измерения, где подробно задаются все параметры измерения:

- Способ титрования – прямое или обратное.
- Режим подачи титранта (с постоянной скоростью или с уменьшением скорости по мере приближения к точке эквивалентности, непрерывная подача титранта или подача титранта порциями с задержкой во времени после подачи каждой порции).
- Скорость подачи титранта (1–36 мл/мин для бюретки объемом 20 мл и 1–90 мл/мин для бюретки объемом 50 мл).
- Способ нахождения конечной точки титрования (по точке экстремума на графике первой производной кривой титрования либо по достижении заданного значения pH или заданного потенциала).
- Количество скачков титрования, которые будут обрабатываться (от 1 до 5).
- Формула для расчета концентрации определяемого вещества.

Когда методика готова, пользователь активирует процесс измерения. По окончании титрования программа автоматически может выполнять следующие действия:

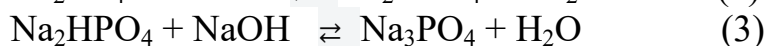
- Обработка кривой титрования (сглаживание шума, дифференцирование).
- Поиск точек эквивалентности.
- Расчет концентрации определяемого вещества в пробе.
- Запись протокола измерения в память компьютера.
- Распечатка протокола измерения.
- Формирование сводного протокола измерения за смену (в среде MS Excel).
- Заполнение бюретки титрантом.

Протокол измерения содержит следующие разделы:

- График кривой титрования.
- График первой производной кривой титрования.
- Эквивалентный объем титранта.
- Концентрация определяемого вещества.
- Параметры измерения.

Кисотно-основные свойства ортофосфорной кислоты

Количественное определение фосфорной кислоты в растворе проводят методом кислотно-основного титрования, титрант – стандартизированный раствор гидроксида натрия. В основе процесса, протекающего в потенциометрической ячейке, лежит кислотно-основное взаимодействие фосфорной кислоты с гидроксидом натрия:



Поскольку $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15$; $pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7,21$; $pK_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 12,33$, то

при титровании фосфорной кислоты щелочью на кривой титрования будут наблюдаться два скачка титрования, соответствующие I и II ступеням (реакции 1, 2). Для реакции (1) $f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1$, для реакции (2) $f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/2$.

Оборудование и реактивы

Автоматический титратор; комбинированный электрод (стеклянный/хлорсеребряный); мерная колба с раствором фосфорной кислоты «задачей» объемом 100 мл; стакан-ячейка для титрования объемом 100 мл; магнитная мешалка; якорь для магнитной мешалки; стандартный раствор NaOH; фильтровальная бумага; промывалка с дистиллированной водой; стакан для слива.

Порядок выполнения работы

1. Исследуемый раствор H_3PO_4 («задачу») отбирают с помощью градуированной пипетки в мерную колбу на 100 мл. К полученному раствору добавляют до метки дистиллированную воду и тщательно перемешивают.

2. В стакан для титрования отбирают пипеткой аликвотную часть анализируемого раствора (20 мл), добавляют 20–30 мл дистиллированной воды. Погружают в стакан комбинированный электрод (индикаторный – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный) и термометр сопротивления.

3. Заполняют бюретку автоматического титратора раствором титранта (раствором NaOH). Удаляют воздушный пузырь из носика бюретки.

4. Устанавливают носик жидкостного тракта таким образом, чтобы раствор титранта свободно поступал в стакан для титрования.

5. Измеряют исходное значение ЭДС без добавления титранта, дожидаясь установления постоянного значения pH. Далее к раствору H_3PO_4 добавляют раствор NaOH в автоматическом режиме и регистрируют кривые титрования.

6. Полученные данные представляют в графическом виде, строя интегральную потенциометрическую кривую в координатах pH- V и дифференциальную потенциометрическую кривую в координатах $\Delta\text{pH}/\Delta V$ - V . Заполняют таблицу 1.

Таблица 1. Результаты титрования раствора фосфорной кислоты раствором NaOH

Номер раствора	V (NaOH), мл	pH	ΔpH	ΔV , мл	$\Delta\text{pH}/\Delta V$
1					
2					
3					
...					

7. На основании кривых титрования определяют точку эквивалентности и эквивалентный объем титранта.

8. По закону эквивалентов рассчитывают эквивалентную и молярную

концентрацию фосфорной кислоты, используя первую и вторую точки эквивалентности для сопоставления.

9. Результаты эксперимента, представленные в виде таблиц и графиков, а также все расчеты оформляют в виде отчета о проделанной работе.

Задания к допуску

Уметь формулировать определения потенциометрии и потенциометрического титрования.

Знать конструкцию стеклянного электрода и уравнение, описывающее его потенциал, а также особенности его эксплуатации.

Для чего необходима калибровка стеклянного электрода по стандартным буферным растворам? Можно ли обойтись без калибровки? В каком случае?

Рассчитать pH в первой и второй точках эквивалентности при титровании 0,1 М раствора фосфорной кислоты 0,1 н гидроксидом натрия. Для расчетов воспользоваться формулой pH кислых солей.

Можно ли подобрать цветной индикатор для определения точек эквивалентности как альтернативу потенциометрии?

Форма отчета

Отчет должен содержать: название работы; формулировку цели работы; методику эксперимента (кратко); результаты эксперимента и расчеты (заполненные таблицы, графики зависимостей $\text{pH}-V$, $\Delta\text{pH}/\Delta V-V$). Необходимо также указать на графиках точки эквивалентности; отобразить зоны изменения цвета соответствующих кислотно-основных индикаторов; сравнить экспериментальные значения pH с расчетными; выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем заключается сущность потенциометрического метода анализа?
2. Что такое прямая потенциометрия? Принцип, применение, достоинства метода.
3. Какие электроды используют в потенциометрии?
4. В чем преимущества стеклянного электрода? Какова его конструкция?
5. Каков принцип работы хлорсеребряного электрода? Почему используется комбинированный электрод?
6. В чем заключается потенциометрическое титрование?
7. Как строятся интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования?
8. Почему при титровании ортофосфорной кислоты щелочью на кривой титрования наблюдаются только два скачка титрования?

**Лабораторная работа №3. Изучение кинетики
окислительно-восстановительных реакций в растворах
гексацианоферратов калия
методом циклической вольтамперометрии**

Цель работы: исследование кинетики окислительно-восстановительной реакции в гексацианоферратах калия методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) при разных значениях скорости развёртки потенциала, определение характера обратимости и лимитирующей стадии электрохимического процесса.

Теоретические положения

Термодинамика рассматривает изменения энергии и энтропии в ходе реакции и отвечает за возможность протекания электрохимических процессов в прямом или обратном направлении ($\Delta G < 0$, самопроизвольное протекание, ЭДС > 0 , по принципу работы гальванического элемента; $\Delta G > 0$, несамопроизвольное протекание при условии получения электрической энергии извне, ЭДС < 0 , по принципу электролиза). При этом термодинамика учитывает только равновесные состояния анода и катода, на которых протекают соответствующие полуреакции окисления-восстановления, и ничего не говорит о скорости, с которой состояние равновесия может быть достигнуто, и механизме протекания реакции.

При прохождении тока через ячейку на поверхности электродов протекают электрохимические реакции, вследствие чего нарушается равновесие и изменяется электродный потенциал. Это изменение тем больше, чем выше скорость электродной реакции. Отклонения от равновесных условий и перенапряжения, необходимые для протекания электродных реакций с заметными скоростями, а также обратимость процессов рассматриваются в другом разделе электрохимии, называемом кинетикой [19].

Обратимыми реакции можно назвать в том случае, когда они протекают с высоким током обмена (ток обмена характеризует равные по величине скорости катодного и анодного процессов при равновесном электродном потенциале E_p). Кроме токов обмена, для характеристики обратимости электродных процессов используют константы скорости, как в химической кинетике.

В электрохимии электродный процесс называется необратимым, когда стадия переноса заряда протекает медленно. В этом случае анодная и катодная реакции одновременно практически не протекают. Для появления тока необходимо, чтобы реакция переноса заряда в том или ином направлении была ускорена увеличением перенапряжения.

Если константы скорости прямой и обратной реакций обозначить $k_{пр}$ и $k_{обр}$, то реакцию можно назвать необратимой в том случае, когда $k_{пр} > 100k_{обр}$. Для обратимых реакций $k_{пр} \approx k_{обр}$.

Если электродный процесс не является ни обратимым, ни необратимым,

то говорят о квазиобратимости.

Детальную информацию о кинетике и термодинамике многих химических систем позволяет получить циклическая вольтамперометрия – один из наиболее востребованных электрохимических методов исследования. Вольтамперометрия подразумевает под собой наблюдение за изменением (при изменениях состава контролируемого раствора) вольтамперной характеристики (вольтамперограммы), т.е. зависимости электрического тока через электрохимическую ячейку от приложенного напряжения. В методе циклической вольтамперометрии приложенное к электродам напряжение сначала линейно нарастет, а после достижения максимального значения – линейно убывает до исходного значения. Относительно быстрая "треугольная" развертка потенциала во времени на индикаторном (рабочем) электроде позволяет изучать кинетику и механизм электродных процессов с участием интересующих пользователя ионов. Суть заключается в измерении силы тока от потенциала индикаторного электрода. При наличии в растворе электроактивных ионов или молекул на цикловольтамперограммах (ЦВА) регистрируются отдельные пики, характеризующие процессы окисления или восстановления. Если изначально образуется продукт окисления (или восстановления), то при обратной развертке потенциала он восстанавливается (или соответственно окисляется). Кривая зависимости тока от приложенного потенциала, соответствующая окислению, называется анодной волной, а кривая, соответствующая восстановлению, катодной.

Для регистрации цикловольтамперограммы контролируемый раствор заливают в электрохимическую ячейку с двумя или тремя электродами. Один из них, индикаторный, имеет относительно небольшие размеры. Площадь поверхности второго (вспомогательного) выбирают больше, чтобы при протекании через него тока не происходило заметного отклонения потенциала. Как правило, в контролируемый раствор добавляют индифферентный (фоновый) электролит большой концентрации, чтобы уменьшить омическое падение напряжения в объеме раствора электролита. Для полной компенсации омического падения напряжения в электролите применяют третий электрод (электрод сравнения).

Вид циклической вольтамперограммы зависит от всех особенностей происходящих в ячейке электрохимических реакций. Если электрохимические превращения возле электродов обратимы, то среднее арифметическое значение от потенциалов, при которых достигаются максимумы катодного и анодного электрического тока, равняется электродному потенциалу ячейки. Если же реакции являются частично или полностью необратимыми, то вышеуказанное равенство не выполняется, а один из максимумов тока может вообще отсутствовать. Форма циклической вольтамперограммы зависит и от скорости изменения потенциала индикаторного электрода. В данной работе будут исследоваться критерии обратимости и способы определения лимитирующей

стадии электрохимического процесса на примере одноэлектронной окислительно-восстановительной системы $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ с применением ЦВА при разных скоростях развёртки потенциала.

Основными критериями обратимости являются следующие:

– отношение величины анодного и катодного сигналов стремится к единице и не зависит от скорости сканирования потенциала;

– разница между потенциалами пиков окисления/ восстановления не зависит от скорости сканирования и для одноэлектронного процесса составляет 0,057 В при 25 °С;

– разность потенциала пика тока и потенциала полуволны не зависит от скорости сканирования.

При неполном соблюдении этих критериев реакцию можно отнести ко «квазиобратимым». Основной причиной «квазиобратимости» являются ограничения, связанные со сложностью массопереноса вещества в приэлектродном пространстве. Выделяют два возможных лимитирующих фактора: диффузию реагентов к поверхности электрода и адсорбцию, т.е. ограниченное количество доступных участков на поверхности.

В диффузионно-контролируемых процессах ток пика прямо пропорционален корню квадратному из скорости развёртки потенциала, тогда как в адсорбционно (поверхностно) зависимом процессе ток пика пропорционален скорости развёртки. Режим лимитирующей стадии можно также определить, построив зависимость десятичного логарифма тока пика от логарифма скорости развёртки. При этом для диффузионного режима будет характерен угол наклона прямой 0,5, а для адсорбционного режима – 1.

Для обратимых реакций, скорость определяющей стадией которых является диффузия реагентов к поверхности электрода, величина тока пика пропорциональна квадратному корню из скорости сканирования потенциала электрода в соответствии с уравнением Рэндлса – Шевичика:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{\frac{3}{2}} \times A \times D^{\frac{1}{2}} \times v^{\frac{1}{2}} \times C$$

где I_p – ток пика (экстремума), A – электроактивная площадь электрода, см^2 ; D – средний коэффициент диффузии окисленной и восстановленной формы в системе $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в растворе, численно равный $6,975 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; v – скорость развёртки потенциала, В/с; C – концентрация гексацианоферратов калия в фоновом электролите; $n = 1$ – количество электронов, участвующих в редокс процессе.

Оборудование и реактивы

– одноканальный потенциостат-гальваностат Р-150Х (Electrochemical Instruments, Россия);

– рабочий электрод – платиновая проволока с диаметром сечения 0,05 мм;

– вспомогательный электрод – платиновая проволока с диаметром сечения 0,07 мм;

– электрод сравнения – хлорсеребряный электрод ЭСр-10108 (Измерительная техника, Россия). При 25° С потенциал насыщенного хлорсеребряного электрода равен +0,199 В относительно стандартного водородного электрода;

- химический стакан ёмкостью 50 мл;
- лабораторный штатив;
- гексацианоферрат (II) калия ($K_4[Fe(CN)_6]$);
- гексацианоферрат (III) калия ($K_3[Fe(CN)_6]$);
- нитрат калия (KNO_3);
- вода деионизированная.

Порядок выполнения работы

1. Взвешивают и переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 мл гексацианоферраты калия и нитрат калия в таком количестве, чтобы конечная концентрация каждого из гексацианоферратов составляла бы 5 ммоль/л, а нитрата – 0,1 моль/л при доведении раствора до метки деионизированной водой.

2. Собирают трёхэлектродную ячейку следующим образом: в химический стакан переносят 50 мл рабочего раствора. К потенциостату с помощью проводов подключают все три электрода и фиксируют держателями лабораторного штатива (важно: рабочий (индикаторный) электрод подключается к прибору двумя проводами – Working и Comparative, вспомогательный электрод соединяется с выводом потенциостата Counter, электрод сравнения – выводом Reference). Электроды размещают в стакане таким образом, чтобы электрод сравнения находился как можно ближе к рабочему электроду, но при этом в стороне от силовых линий электрического поля между рабочим и вспомогательным электродами.

3. В программе к потенциостату выставляют настройки для проведения экспериментов. Потенциостат подключается к рабочему компьютеру через программное обеспечение ES8. Затем в программе выбирается режим циклической развёртки со следующими параметрами измерения:

- стартовое значение потенциала – 0 В;
- максимум потенциала – +0,8 В;
- минимум потенциала – -0,4 В;
- количество циклов – 5 (при отсутствии холостых циклов).

В данной работе электрохимические характеристики рабочего раствора будут исследоваться при варьировании скорости развёртки потенциала. Поэтому для каждой вольтамперограммы будет выставляться отдельное значение параметра. Используются следующие значения в порядке возрастания – 10, 25, 50, 75, 100 и 200 мВ/с.

4. Далее регистрируют ЦВА. Определяют максимумы анодного и катодного тока, а также потенциалы пиков для пятого цикла каждой серии ЦВА. Сравнивают по величине значения анодного и катодного тока пиков.

Равны ли они?

5. По разнице потенциалов пиков тока, а также по величине тока анодного и катодного пиков делают вывод об обратимости окислительно-восстановительного процесса.

6. Рассчитывают равновесный (средний) потенциал окислительно-восстановительной системы $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ относительно хлорсеребряного электрода сравнения и относительно стандартного водородного электрода. Заполняют таблицу 2.

Таблица 2. Сводная таблица наблюдаемых токов и потенциалов, характеризующих редокс реакцию

Скорость развертки, мВ/с	Потенциал анодного пика, Еа, мВ	Ток анодного пика, Ia, мкА	Потенциал катодного пика, Ек, мВ	Ток катодного пика, Ik, мкА	Разница потенциалов пиков, ΔЕ мВ	Равновесный окислительно-восстановительный потенциал, Еeq, мВ	Равновесный окислительно-восстановительный потенциал отн. стандартного водородного электрода Е'eq, мВ
10							
25							
50							
75							
100							
200							

7. Строят зависимость анодного тока пика от скорости развертки потенциала рабочего электрода. Можно ли описать данную зависимость линейным уравнением?

8. Строят зависимость анодного тока пика от корня квадратного из скорости развертки потенциала рабочего электрода. Можно ли описать данную зависимость линейным уравнением?

9. Строят зависимость десятичного логарифма тока от десятичного логарифма скорости развертки потенциала и оценивают угол наклона кривой.

10. Делают вывод о том, является ли изучаемый

окислительно-восстановительный процесс контролируемым диффузией или адсорбцией.

11. Рассчитывают электроактивную площадь поверхности рабочего электрода с использованием уравнения Рендлса – Шевчика при самой низкой скорости развёртки.

Форма отчета

Необходимо представить отчет о проделанной работе в формате doc или pptx с основными теоретическими положениями, целью и ходом работы, результатами, оформленными в виде таблицы и графиков, и выводами.

Дополнить отчет иллюстрациями с цикловольтамперограммами (ЦВА) при различных скоростях развертки потенциала.

Контрольные вопросы

1. В чем суть метода циклической вольтамперометрии?
2. По каким критериям оценивают обратимость электрохимического процесса?
3. Какие электрохимические процессы относят ко квазиобратимым?
4. В чем причины отклонения потенциалов окисления и восстановления от равновесных значений?
5. Назовите способы определения лимитирующей стадии электродного процесса.
6. Как можно рассчитать коэффициент диффузии электроактивных ионов при условии протекания обратимого электрохимического процесса с диффузионным контролем?

Лабораторная работа №4. Определение скорости коррозии магниевой пластинки методом поляризационных кривых

Цель работы: изучить метод поляризационных кривых как инструмент оценки скорости коррозионных процессов на поверхности металлов на примере магниевой пластинки.

Задачи: ознакомиться с инструментальной базой выполнения эксперимента, зарегистрировать поляризационную кривую в выбранном диапазоне потенциалов, построить график зависимости тока от потенциала в полулогарифмических координатах, экстраполировать прямолинейные участки кривой до пересечения, определить коррозионный потенциал и ток, рассчитать скорость коррозии.

Теоретические положения

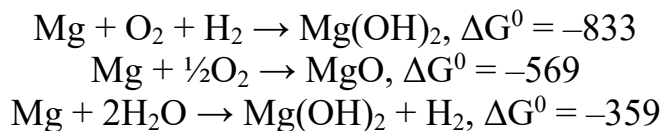
Метод поляризационных кривых является мощным инструментом для изучения коррозии магниевых сплавов и имеет ряд преимуществ: обладает высокой чувствительностью к изменениям электрохимических характеристик материала, что позволяет обнаруживать даже небольшие изменения в его коррозионном поведении; относительно прост в исполнении и не требует сложного оборудования, что делает его доступным для широкого круга

исследователей и инженеров; позволяет анализировать кинетику коррозионных процессов, включая определение скорости коррозии, энергетических барьеров и механизмов реакций на металлической поверхности.

Область применения этого метода огромная: метод поляризационных кривых используется для изучения различных типов коррозии металлов и сплавов в различных средах, включая водные растворы, почвенные среды, атмосферные условия и др.

Кривые поляризации представляют собой зависимость силы (плотности) тока от потенциала рабочего электрода. Их получают путем линейного изменения потенциала образца во времени в потенциодинамическом режиме. Иногда этот режим называют линейной поляризацией. Ячейка, в которой будет происходить коррозия, должна быть заполнена электролитом. Обычно в качестве электролита берут растворы солей. Какой электролит выбрать - зависит от области применения и реальных условий, в которых находится образец. Распространенным электролитом является раствор хлорида натрия (NaCl) с различными концентрациями.

Магний – термодинамически нестабильный материал, корродирующий в чистой воде. Значения изменения стандартной свободной энергии Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль) для соответствующих реакций окисления магния являются отрицательными, что указывает на высокую вероятность быстрого окисления Mg до $Mg(OH)_2$ [20]:



Коррозия является процессом окисления, при котором могут образоваться различные окисленные формы магния в зависимости от среды, в которой Mg выдерживается. В большинстве используемых сред магний термодинамически нестабилен, так как в своих окисленных формах Mg^{2+} , MgO, $Mg(OH)_2$ имеет более низкие значения химического потенциала (μ_0) по сравнению с неокисленной формой.

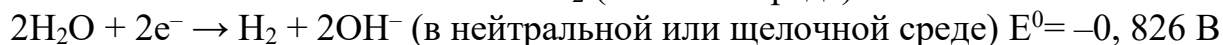
Магний защищен от коррозии при потенциалах более отрицательных в сравнении с равновесным потенциалом, а также в щелочной среде при $pH > 10,5$, где находится в пассивном состоянии, что проявляется выходом поляризационной кривой на плато. К сожалению, большинство сред не являются достаточно щелочными для пассивирования Mg.

Для любого металла с отрицательным стандартным электродным потенциалом (например, $E^{\circ}_{Mg^{2+}/Mg} = -2,363$ В) коррозия во внешней среде с любым типом деполяризации (водородной, кислородной) является термодинамически разрешенным процессом, протекающим самопроизвольно, т. к. $\Delta G < 0$. Движущую силу процесса характеризует разность потенциалов катодной и анодной реакций. В соответствии с диаграммой Пурбе потенциалоопределяющими анодными реакциями при коррозии Mg являются

реакции:

$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	$E_0 = -2,363 \text{ В}$
$\text{Mg} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	$E_0 = -2,689 \text{ В}$
$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^+ + \text{e}^-$	$E_0 = -2,659 \text{ В}$
$\text{Mg} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MgOH} + \text{e}^-$	$E_0 = -3,140 \text{ В}$
$\text{Mg}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{e}^-$	$E_0 = -2,067 \text{ В}$
$\text{Mg}^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{e}^-$	$E_0 = -2,702 \text{ В}$
$\text{Mg}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + \text{e}^-$	$E_0 = -1,065 \text{ В}$
$\text{MgOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{e}^-$	$E_0 = -2,240 \text{ В}$
$\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$E_0 = -1,114 \text{ В}$
$\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^+ + \text{H}_2 + \text{e}^-$	$E_0 = -2,304 \text{ В}$
$\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$	$E_0 = -2,168 \text{ В}$
$\text{MgH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$E_0 = -1,256 \text{ В}$
$\text{MgH}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 + 2\text{e}^-$	$E_0 = -2,512 \text{ В}$
$\text{MgH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{MgOH} + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E_0 = -0,928 \text{ В}$

Принято, что для коррозии магния растворенный кислород не играет важной роли, а выделение водорода является главным катодным процессом. Электрохимические эксперименты также свидетельствуют о том, что скорость реакции магниевого электрода не влияет на импедансный спектр, следовательно, диффузия кислорода не существенна для катодных процессов на магнии. Поэтому на практике процессом восстановления кислорода можно пренебречь, а как единственно важный катодный процесс рассматривать выделение водорода.



Стационарный потенциал $E_{\text{корр}}$ корродирующего магния принимает значения от $-1,7 \text{ В}$ до $-2,0 \text{ В}$ по отношению к стандартному водородному электроду (с.в.э.) в нейтральных и слабокислых растворах, где происходит анодное растворение и выделение водорода.

Коррозионным потенциалом называют потенциал открытой цепи, при котором скорость анодного растворения металла равна скорости реакций катодного восстановления (восстановление кислорода или выделение водорода), что сопровождается сплошным и, как правило, равномерным окислением поверхности металла.

Кинетические параметры коррозии (коррозионный ток и коррозионный потенциал) на практике определяются графически по поляризационной диаграмме, на которой поляризационные кривые изображены в полулогарифмических координатах.

Коррозионный ток определяется экстраполяцией линейных участков кривых в области $E_{\text{корр}}$, исходя из приближения $IR \rightarrow 0$ (омическое падение потенциала стремится к нулю при данном значении тока) (рис. 6).

Аналитические вольтамперные зависимости для анодного и катодного

процессов согласуются с уравнением Тафеля, которое отражает зависимость перенапряжения от плотности тока и может быть выражено следующим образом:

$$E_a = (E_a)_{обр} + \Delta E_a = (E_a)_{обр} + (c_a + b_a \lg i_a)$$

$$E_k = (E_k)_{обр} - \Delta E_k = (E_a)_{обр} - (c_k + b_k \lg i_k),$$

где b_a и b_k – коэффициенты наклона экстраполированных линейных участков, E_a , E_k – потенциалы анодного и катодного процессов; $E_{обр}$ – обратимый потенциал анодного и катодного процессов ($E_{корр}$), ΔE – величины поляризации, c_a и c_k – перенапряжения анодного и катодного процессов; i_a и i_k – плотность анодного и катодного тока. Все приведенные количественные характеристики можно определить графически при помощи коррозионной диаграммы (рис. 6).

Для получения экспериментальных поляризационных кривых собирают трехэлектродную ячейку, в которой магний выполняет роль рабочего электрода. В качестве противоиэлектрода используют инертный электрод (например, платина, стеклоуглерод), в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный или каломельный электроды.

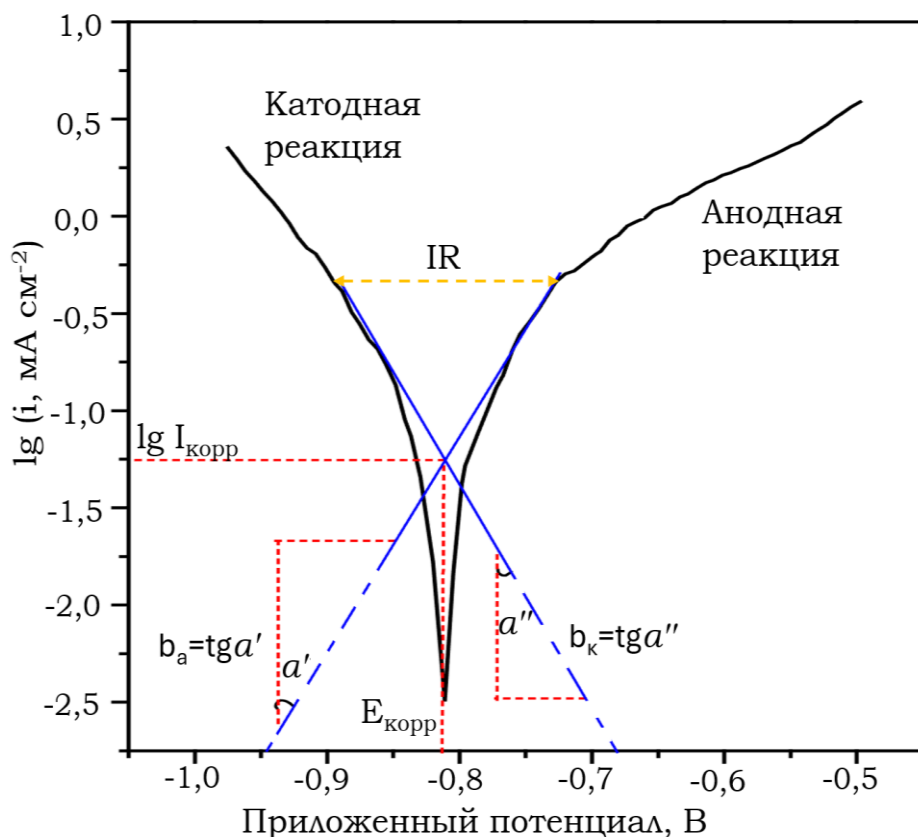


Рисунок 6 – Схематическая поляризационная кривая в полулогарифмических координатах с экстраполяцией Тафеля для анодной и катодной ветвей

Оборудование и реактивы

– одноканальный потенциостат-гальваностат с программным обеспечением

- рабочий электрод – магниевая пластина с фиксированной площадью экспозиции электролиту ($0,5 \text{ см}^2$), помещенная в тефлоновый корпус держателя
- тефлоновый держатель
- вспомогательный электрод – платиновая проволока
- электрод сравнения – хлорсеребряный электрод
- штатив и держатели
- стакан, 75 мл
- раствор NaCl 3,5% масс. в воде в качестве электролита

Порядок выполнения работы

1. Собрать электрохимическую ячейку и подключить электроды к выводам потенциостата по схеме на рис. 7.
2. Установить параметры съемки поляризационной кривой: потенциодинамический режим, скорость сканирования потенциала электрода 10 мВ/с , диапазон потенциалов от $-2,0$ до $-0,4 \text{ В}$ отн. хлорсеребряного электрода сравнения.
3. Зарегистрировать поляризационную кривую, сохранить данные в числовом формате.

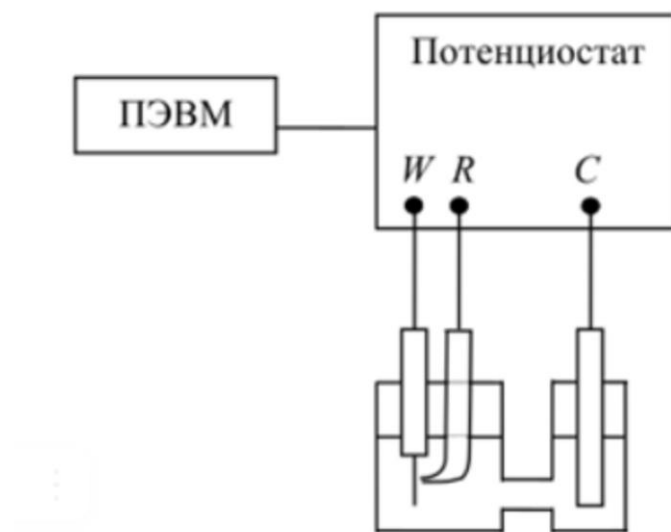


Рисунок 7 – Схема подключения электродов к потенциостату, где W–рабочий электрод, C– вспомогательный электрод, R– электрод сравнения

4. С помощью пакета программ для научной графики и численного анализа (OriginLab, Excel) обработать вольтамперную зависимость и представить графически в полулогарифмических координатах $E = f(\lg i)$ в виде коррозионной диаграммы (рис. 6).

5. Выбрать линейные участки анодной и катодной ветвей вблизи $E_{\text{корр}}$ и экстраполировать их на ось потенциала, по точке пересечения определить величину коррозионного тока $I_{\text{корр}}$.

6. Рассчитать скорость коррозии (скорость убыли массы) [г/см²·с] по формуле:

$$v_m = \frac{I_{\text{корр}} \cdot M}{S \cdot nF},$$

где $I_{\text{корр}}$ – сила коррозионного тока, А; M – молярная масса металла, г/моль; n – валентность металла; F – константа Фарадея 96500 А·с/моль; S – площадь электрода, см².

7. Получить значение скорости коррозии в единицах [г/см²·год]. Оценить возможности потенциального применения металла.

Форма отчета

Необходимо представить отчет о проделанной работе в формате doc или pptx с основными теоретическими положениями, целью, ходом работы, расчетами, результатами и выводами.

Дополнить отчет иллюстрациями с поляризационной кривой магния в обычных (1) и полулогарифмических координатах (диаграмма Тафеля) (2), отметить количественные параметры коррозии на графике (2).

Контрольные вопросы

1. Что такое коррозия? Что такое коррозионный потенциал?
2. Какими физико-химическими методами можно определить скорость коррозионного процесса?
3. В чем сущность метода поляризационных кривых для оценки скорости коррозии?
4. Какие кинетические параметры коррозионного процесса можно извлечь из диаграмм Тафеля? Каким образом необходимо обработать исходную поляризационную кривую, чтобы получить значения этих параметров?
5. Как интерпретируются участки поляризационных кривых справа и слева от коррозионного потенциала?

Лабораторная работа № 5. Определение ионов меди методом анодной инверсионной вольтамперометрии в водопроводной воде

Цель работы: методом анодной инверсионной вольтамперометрии провести анализ водопроводной воды и установить количественное содержание ионов меди.

Задачи: изучить теоретические основы инверсионной вольтамперометрии и метода добавок, подготовить и проверить работу электрода, провести анализ реального образца водопроводной воды, построить калибровочную кривую и установить концентрацию меди в образце.

Теоретические положения

Тяжелые металлы, которые могут быть найдены в питьевой воде, очень вредны для здоровья человека. Их длительное воздействие на организм может

привести к развитию рака, повреждению органов, нервной системы, а в крайних случаях, к смерти. К тяжелым металлам относят свинец, кадмий, ртуть и мышьяк.

Несмотря на то, что цинк и медь являются жизненно важными микроэлементами, которые необходимы для ежедневного потребления организмом, превышение их содержания может привести к таким нежелательным последствиям, как желудочные боли, диарея, тошнота, рвота, неврологические отклонения, пожелтение слизистой и кожи либо бледный внешний вид, быстрая утомляемость, общая слабость во всем теле, одышка и раздутие печени.

Присутствие меди в системе водоснабжения может негативно сказываться на использовании воды в бытовых целях – увеличивать коррозию гальванизированной и стальной арматуры, придавать окраску воде и горький привкус (в концентрациях выше 5 мг/л), вызывать окрашивание тканей (в концентрациях выше 1 мг/л). Именно с бытовой точки зрения величина предельно-допустимой концентрации (ПДК) меди устанавливается равной 1,0 мг/л. Для цинка величина ПДК в питьевой воде 5,0 мг/л определена с эстетических позиций с учетом представлений о привкусе, поскольку при более высоких концентрациях вода имеет вяжущий привкус и может опалесцировать. Для сравнения следует отметить, что у кадмия и ртути она значительно ниже – 0,001 мг/л и 0,0005 мг/л соответственно.

На сегодняшний день определить тяжелые металлы в воде можно двумя способами: электрохимическим и спектрометрическим.

При применении последнего способа особая роль отводится атомно-абсорбционной спектрометрии: FAAS (плазменная атомизация) и GFAAS (электротермическая атомизация в графитовой ванночке). Основа электрохимического способа – анализ вольтамперных характеристик. В данной лабораторной работе будет использован электрохимический метод.

Анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВ) используется для анализа следовых количеств аналита (ионов металлов или органических соединений). Определение методом АИВ основано на растворении концентрата на аноде, что приводит к появлению пика тока, высота которого зависит от концентрации металла на электроде.

В данной работе для установления содержания ионов тяжелых металлов будет использован метод добавок.

Метод добавок

Регистрируют вольтамперограмму исследуемого раствора, а затем добавляют в этот раствор определенное количество стандартного раствора и снова регистрируют вольтамперограмму (рис. 8).

Расчет исходной концентрации осуществляется следующим образом:

$$\frac{C_x}{C_x + C_{доб}} = \frac{I_x}{I_{x+доб}}$$

$$\text{или} \quad \frac{C_x}{C_{доб}} = \frac{I_x}{I_{доб}},$$

где

$$I_{доб} = I_{x+доб} - I_x,$$

$$C_{доб} = \frac{C_{ст} V_{ст}}{(V_x + V_{ст})}.$$

Тогда

$$C_x = \frac{C_{ст} V_{ст} I_x}{(V_x + V_{ст}) \times (I_{x+доб} - I_x)},$$

где C_x – искомая концентрация, г/л; $C_{доб}$ – концентрация добавляемого раствора, г/л; I_x – сила тока, мА; $I_{доб}$ – сила тока после добавки, мА.

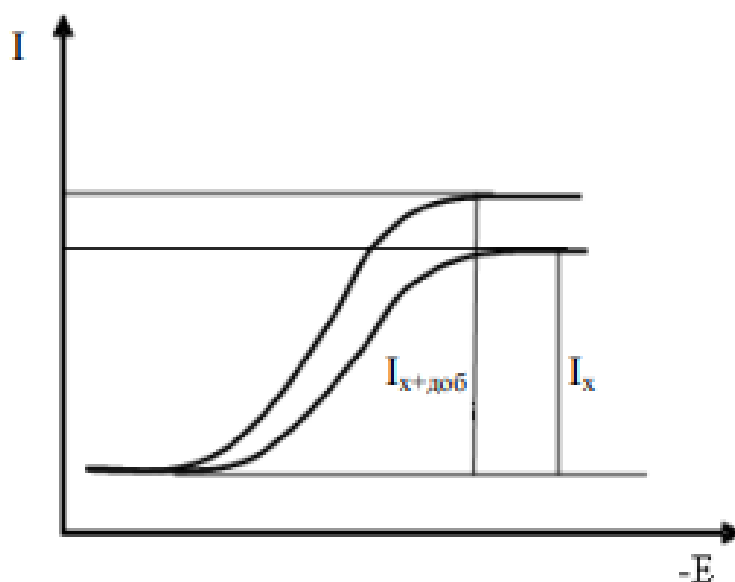


Рисунок 8 – Вольтамперограммы исследуемого раствора и введенной стандартной добавки

Электрохимическая ячейка представляет собой электролизер (химический стакан) вместимостью до 50 см³ с погруженными в него тремя электродами – рабочим, сравнения и вспомогательным. В условиях вольтамперометрических измерений ток, протекающий через электрохимическую ячейку, зависит от потенциала рабочего электрода, который измеряется относительно электрода сравнения, имеющего постоянный потенциал. Поляризация рабочего электрода от внешнего

источника тока производится с помощью вспомогательного электрода. Трехэлектродная конструкция позволяет избежать влияния сопротивления раствора на потенциал рабочего электрода. Через электрод сравнения ток не протекает. Поскольку в растворе возникает омическое падение потенциала, необходимо измерять потенциал в точке, максимально близко расположенной к поверхности исследуемого электрода.

Оборудование и реактивы

1. Потенциостат – Ivium (рис. 9).



Рисунок 9 – Потенциостат

2. Трафаретно распечатанный (печатный, screen printed) электрод, содержащий:

- рабочий электрод – из углеродного материала (модификатор – нерастворимая соль ртути);
- вспомогательный – из углеродного материала;
- электрод сравнения – серебро (серебряное напыление) (рис. 10).

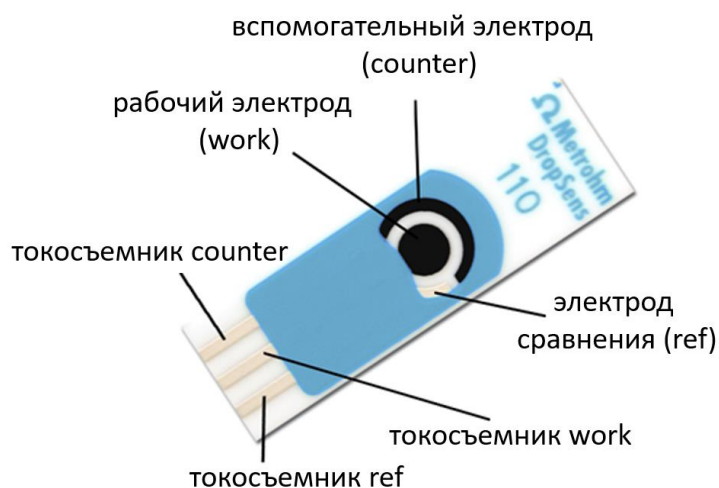


Рисунок 10 – Схематическое изображение печатного *screen-printed* «электрода», представляющего трехэлектродную систему

3. Растворы: электролит 0,5 М HCl (теоретическая часть); 5 М HCl

(анализ реального объекта); рабочий раствор сульфата меди с концентрацией 1 г/л, рассчитанной на безводную соль (приготовить из кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$).

4. Стакан на 50–100 мл, мешалка, якорек.

Порядок выполнения работы

Подготовка электрода к работе: собрать электрохимическую ячейку, предварительно добавив 1 мл рабочего раствора сульфата меди к 0,5 М раствору соляной кислоты, подключить к потенциостату. Далее провести три этапа измерений.

I этап. Накопление и релаксация.

Накопление при потенциале –800 мВ в течение 120 секунд при перемешивании.

Релаксация при потенциале –800 мВ в течение 30 секунд без перемешивания.

Режим: Electroanalysis → Amperometric. Условия: interval time 1 сек, N samples 120 или 30 (зависит от количества необходимых секунд), E start –0,8 В, current range 1мА.

II этап. Линейная развертка.

Линейная развертка потенциала от –800 до 0 мВ со скоростью 300 мВ/сек.

Режим: LinearSweep → Standard. Условия E start –0,8 В, E end 0 В, E step 5 мВ, Scanrate 300 мВ/сек, Current range 1мА.

III этап. Регенерация: 30 секунд при перемешивании при 0 мВ.

Режим: Electroanalysis → Amperometric. Условия: interval time 1 сек, N samples 30, E start 0 В, current range 1мА.

Анализ реального образца методом добавок:

– 5 мл 5 М HCl разбавить до 50 мл водопроводной водой. Провести три этапа измерений по п.1 для холостого образца;

– далее проводить добавки по 100 мкл раствора сульфата меди к образцу, после каждой добавки совершать действия, указанные в п. 1 (этап I–III).

– зарегистрировать не менее шести вольтамперных зависимостей как на (рис. 11) в порядке увеличения концентрации;

– построить калибровочную кривую зависимости тока от концентрации ионов меди [г/л] или [мг/л] (при расчете концентрации учесть все разбавления, а также пересчет с сульфата на ионы меди), сделать линейную аппроксимацию;

– экстраполяцией прямой на ось x получить исходное значение концентрации ионов меди в образце;

– сделать вывод о пригодности такой водопроводной воды для питья.

Форма отчета

Необходимо представить отчет о проделанной работе в формате doc или rptx с основными теоретическими положениями, целью, ходом работы, расчетами, результатами и выводами.

Дополнить отчет рисунками с вольтамперными зависимостями и

калибровочным графиком.

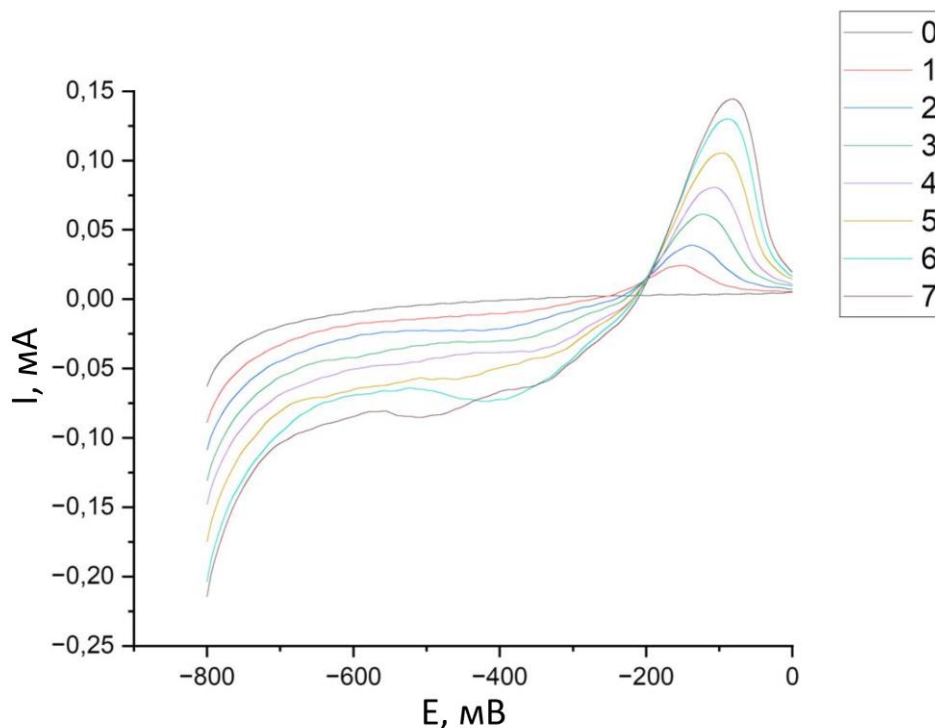


Рисунок 11 –Вольтамперные зависимости, демонстрирующие рост пиков тока при увеличении концентрации ионов меди в результате добавок: цифрой обозначен номер добавки

Контрольные вопросы

1. Что такое инверсионная вольтамперометрия? В чем ее отличие от классической вольтамперометрии? Назовите этапы проведения анализа методом АИВ.
2. Какие электроды используются в методе?
3. На чем основан метод добавок? В чем его целесообразность?
4. Как определяют следовые количества анализируемых ионов металлов по калибровочному графику?

Лабораторная работа №6. Хроноамперометрическое определение концентрации пероксида водорода

Цель работы: определение концентрации пероксида водорода хроноамперометрическим методом на электроде, модифицированном берлинской лазурью.

Задачи: получить пленку берлинской лазури, исследовать ее окислительно-восстановительные свойства и формы существования при различных потенциалах электрода методом циклической вольтамперометрии, зарегистрировать хроноамперограммы при потенциале, соответствующему пику окисления берлинской лазури без добавления и с добавками пероксида

водорода, построить калибровочную зависимость тока от концентрации пероксида, определить концентрацию пероксида водорода в задаче.

Теоретические положения

Берлинская лазурь является наиболее перспективным материалом для конструирования сенсоров на пероксид водорода, так как обладает высокой каталитической активностью к данному анализу и обеспечивает высокую селективность в присутствии кислорода [21].

Берлинская лазурь $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ (БЛ) представляет собой гексацианоферрат(II) железа(III), в котором атом железа (III) координирован с атомами азота, а атом железа(II) – с атомом углерода цианидной группы.

Под общим термином «берлинская лазурь» понимают набор смешанно-валентных ферри-ферроцианидных комплексов различной степени полимеризации. Строго говоря, берлинская лазурь должна быть отнесена к олигомерам. Рассматривают две основные формы существования берлинской лазури: так называемая «нерастворимая» форма $\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ и «растворимая» форма $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$. Однако, по-видимому, эти формы являются отражением предельных доминирующих случаев состава, а в реальности берлинская лазурь является соединением переменного состава, зависящего от условий синтеза.

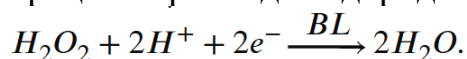
Осажденная на поверхность электрода БЛ может быть охарактеризована методом циклической вольтамперометрии (рис. 12).

На вольтамперограмме видно наличие двух пар пиков редокс-активности электрокатализатора. Положение первой пары соответствует формальному потенциалу 0,15 В и характеризует переход БЛ в полностью восстановленную бесцветную форму, берлинский белый (соль Эверитта).

В ходе восстановления берлинской лазури до берлинского белого на электроде процесс переноса электронов сопровождается компенсацией заряда электрода путем поглощения катионов калия из рабочего раствора. Эвериттова соль крайне неустойчива на воздухе. Она быстро поглощает кислород и окисляется, превращаясь в берлинскую лазурь. Именно поэтому «белый осадок» эвериттовой соли на практике часто выглядит зеленоватым или голубым.

Формальный потенциал второй пары пиков равен примерно 0,8 В и соответствует переходу БЛ в полностью окисленную форму, берлинский зеленый. В интервале потенциалов от +0,2 до +0,8 В неорганический поликристалл существует в виде яркоокрашенной берлинской лазури.

Пленка БЛ, нанесенная на электрод (часто золотой или углеродный), катализирует реакцию электровосстановления пероксида водорода, при этом величина тока, возникающего при восстановлении, прямо пропорциональна концентрации пероксида водорода в растворе.



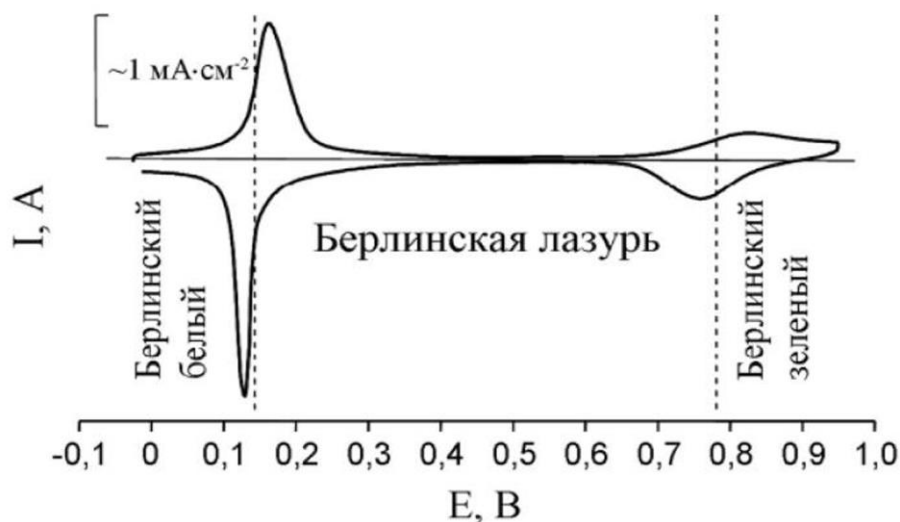
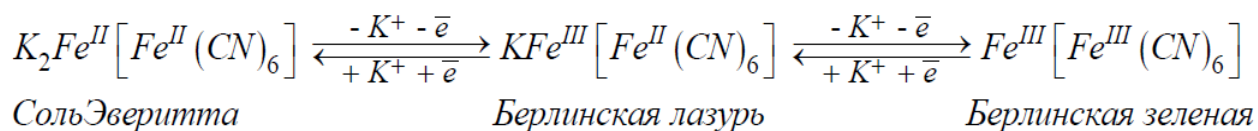


Рисунок 12 – Циклическая вольтамперограмма электрода, модифицированного берлинской лазурью, и схема реакций, сопровождающих переходы восстановленной и окисленной форм

В этой связи для определения концентрации пероксида удобен хроноамперометрический метод. Хроноамперометрия основана на получении и интерпретации временной зависимости фарадеевского тока, вызванного скачкообразным изменением потенциала электрода ΔE (обычно стационарного) от начального значения E_0 до некоторого постоянного значения E , при котором протекает электрохимическая реакция.

Оборудование и реактивы

Потенциостат (Elins, Россия); электроды: рабочий – платиновая проволока, вспомогательный – платиновая проволока, сравнения – хлорсеребряный; калий гексацианоферрат(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$); хлорид железа(III) ($FeCl_3$); хлорид калия (KCl); хлористоводородная кислота (HCl); буферный раствор KH_2PO_4 –KCl (0,05 М KH_2PO_4 + 0,1 М KCl, pH 6,0); перекись водорода (H_2O_2 , 35-40%).

Порядок выполнения работы

1. Проведение электрохимического синтеза берлинской лазури на поверхности платинового электрода в трёхэлектродной системе с использованием потенциодинамического режима. Приготовить ростовой раствор, содержащий 20 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$ и 4 мМ $FeCl_3$ в 0,1 М KCl – 0,1 М HCl. В программе к потенциостату установить потенциодинамический режим, диапазон сканирования потенциала от +0,4 до +0,75 В, скорость развертки потенциала 20 мВ/с, 5 циклов. После осаждения электрод следует вынуть из ростового раствора и тщательно промыть водой.

2. Исследование электрохимического поведения модифицированного электрода в фосфатном буфере (pH 6,0). Модифицированный электрод поместить в буферный раствор 0,05 М KH_2PO_4 – 0,1 М KCl (pH 6,0). Установить потенциодинамический режим, диапазон сканирования потенциала от – 0,6 до +0,8 В, скорость развертки потенциала 50 мВ/с, 5 циклов. Получить цикловольтамперограммы.

3. При потенциале, соответствующему пику окисления гексацианоферрат-ионов ($\approx 0,16$ В), зарегистрировать хроноамперограмму. Установить потенциостатический режим, $E=0,16$ В, время 250 сек (рис. 13).

4. Зарегистрировать хроноамперограммы после добавления пероксида водорода. Для этого из концентрированной перекиси (37 %, 15,77 М) приготовить раствор с молярной концентрацией 0,79 М. Брать по 25 мкл разбавленного раствора перекиси 0,79 М и добавлять к 100 мл буферного раствора для получения соответствующих концентраций $2 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-4}$, $8 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рис. 13).

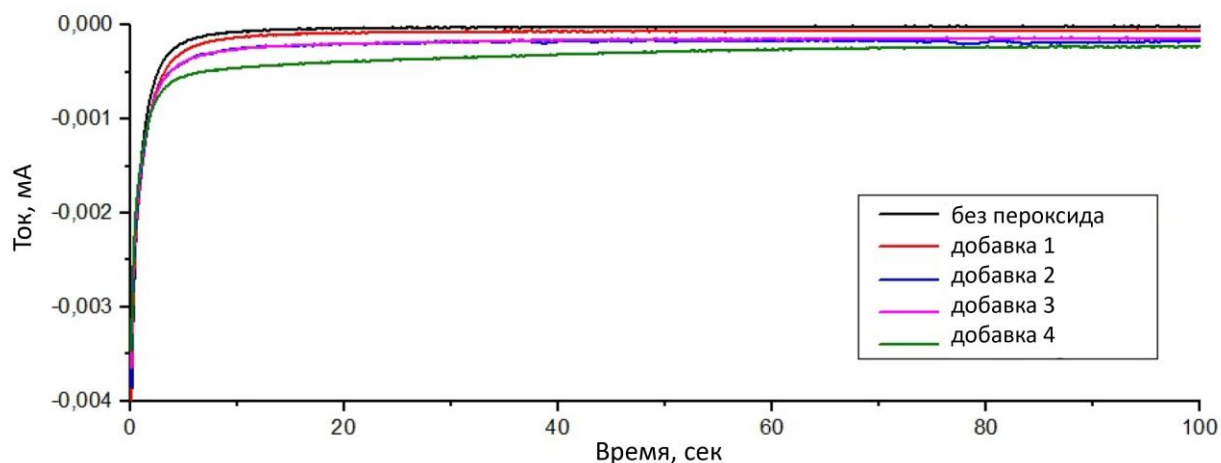


Рисунок 13 – Хроноамперограммы платинового электрода, модифицированного берлинской лазурью, полученные в буферном фосфатном растворе с pH=6, с добавками пероксида водорода по 25 мкл 0,79 М раствора и без пероксида

5. В графическом редакторе построить калибровочный график зависимости амперометрического отклика от концентрации пероксида водорода (рис.). Сделать линейную аппроксимацию.

6. Получить задачу. Измерить амперометрический отклик. По уравнению линейной зависимости рассчитать концентрацию пероксида водорода в задаче.

Форма отчета

Необходимо представить отчет о проделанной работе в формате doc или pptx с основными теоретическими положениями, целью, ходом работы, расчетами, результатами и выводами.

Дополнить отчет рисунками с экспериментальными

цикловольтамперограммами, характеризующими редокс свойства берлинской лазури в фосфатном буферном растворе, хроноамперограммами при добавлении пероксида водорода и калибровочным графиком.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой берлинская лазурь? Строение, формы существования, свойства.
2. Какова роль берлинской лазури в амперометрическом определении концентрации пероксида водорода?
3. Что такое хроноамперометрия? Как определяют неизвестную концентрацию аналита по хроноамперограммам?

Список литературы

1. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. Электрохимия. М., 2001.
2. Bard, Allen J. Electrochemical methods: fundamentals and applications / Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, 2001— 2nd ed., John Wiley&Sons, Inc. – pp 833
3. Миомандр Ф. Электрохимия / Ф. Миомандр, С. Садки, П. Одебер, Р. Меалле-Рено; пер. с фр. В.Н. Грасевича; под ред. Ю.Д. Гамбурга, В.А. Сафонова. М.: Техносфера, 2008. – 359 с.
4. Березина С.Л., Двучичанская Н.Н., Фадеев Г.Н. Основы электрохимии — Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2006 — 72 с. — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/58561>
5. Булидорова Г.В., Галяметдинов Ю.Г и др. Физическая химия книга 2, Электрохимия, химическая кинетика. / Г.В. Булидорова, Ю.Г. Галяметдинов, Х.М. Ярошевская, В.П. Барабанов. / М.: «КДУ», «Университетская книга», 2020. – 456 с.
6. Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. Основы современного электрохимического анализа. – М., Мир: Бином ЛЗ, 2003. –592 с.
7. Сибирцев В.С. Основы электрохимических процессов. Практикум. Часть 3 — Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2015 — 93 с. — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/70981>
8. Сибирцев В.С. Основы электрохимических процессов. Практикум. Часть 2 — Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2015 — 78 с. — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/70980>
9. Сибирцев В.С. Основы электрохимических процессов. Практикум. Часть 1 — Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2015 — 89 с. — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/70979>
10. Нечипоренко А.П. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. Электрохимические методы. Потенциометрия и кондуктометрия — Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2013 — 34 с. — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/71156>

11. Горячева В. Н., Березина С. Л., Медных Ж. Н., Смирнов А. Д. Электрохимические методы анализа — Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 2019 — 52 с. — ISBN 978-5-7038-5163-0 — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/205535>
12. Микилева Г.Н., Мельченко Г.Г., Юнникова Н.В. Аналитическая химия. Электрохимические методы анализа — Кемеровский государственный университет, 2010 — 184 с. — ISBN 978-5-89289-643-6 — Текст: электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/4590>
13. Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г. Электрохимия расплавленных солей — Издательство "Лань", 2023 — 176 с. — ISBN 978-5-507-47016-7 — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/322559>
14. Жерин, И.И. Основы электрохимических методов анализа.: учебное пособие. Часть 1 / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко, Ф.А. Ворошилов; Томский политехнический университет.- Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. —101 с
15. Потенциометрические и вольтамперометрические методы исследования и анализа: учеб.-метод. пособие / [Н.А. Малахова, А.В. Ивойлова, Н.Н. Малышева, С.Ю. Сараева, А.В. Охохонин; под общ. ред. С.Ю. Сараевой]; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 160 с
16. Электрохимические методы анализа: учеб. пособие / [А.Н. Козицина, А.В. Иванова, Ю.А. Глазырина, Е.Л. Герасимова, Т.С. Свалова, Н.Н. Малышева, А.В. Охохонин; под общ. ред. А.И. Матерна]; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. — 128 с.
17. Лысова, С. С. Потенциометрия. Потенциометрическое титрование.: учеб. пособие / С. С. Лысова, Т. А. Скрипникова, Ю. Э. Зевацкий. — СПб.: ФГБОУВО «СПбГУПТД», 2017. — 62 с.
18. Масалович М. С., Уласевич С. А., Балдина А. А., Зырянова П. И., Кривошапкина Е. Ф., Скорб Е. В. Введение в качественный и количественный анализ химических веществ — Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2023 — 43 с. — Текст : электронный // ЭБС Лань — URL: <https://e.lanbook.com/book/460130>
19. Жерин, И.И. Основы электрохимических методов анализа: учебное пособие. Часть 2. Неравновесные методы анализа / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина, А.Н. Страшко, Ф.А. Ворошилов; Томский политехнический университет.- Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. —175 с

20. А. С. Гнеденков DOI: 10.22184/978-5-94836-661-6
Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов / А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, В. С. Филонина, В. И. Сергиенко, С. В. Гнеденков; под общ. ред. С. В. Гнеденкова. – Москва : ТЕХНОСФЕРА, 2022. – 424 с.: илл. 287, библиогр. 877 назв. ISBN 978-5-94836-661-6.

21. УМО для подготовки кадров по программам высшего профессионального образования для тематического направления ННС «Композитные наноматериалы», Том 15, «Электроактивные нанокompозитные материалы», 2008

Масалович Мария Сергеевна

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО
ЭЛЕКТРОХИМИИ И ОСНОВАМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Практикум

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, литер А