

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Кафедра химии

И. В. Боднарь, А. П. Молочко, Н. П. Соловей

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум
для студентов специальностей

1-41 01 02 «Микро- и наноэлектронные технологии и системы»,
1-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,
1-36 04 01 «Электронно-оптические системы и технологии»
всех форм обучения

Минск 2008

УДК 544 (075.8)

ББК 24 я7

Б 75

Р е ц е н з е н т

доцент кафедры микро- и нанoeлектроники БГУИР, канд. техн. наук
Е. А. Уткина

Боднар, И. В.

Б 75 Физическая химия : лаб. практикум для студ. спец. 1-41 01 02 «Микро- и нанoeлектронные технологии и системы», 1-41 01 03 «Квантовые информационные системы», 1-36 04 01 «Электронно-оптические системы и технологии» всех форм обуч. / И. В. Боднар, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 2008. – 64 с.

ISBN 978-985-488-353-3

Содержит краткие теоретические сведения, методику эксперимента, варианты контрольных задач для самостоятельного решения, справочные данные, литературу, требования к составлению отчета.

В предлагаемом пособии в отличие от предыдущих изданий сделана попытка несколько иначе изложить задания эксперимента с целью направления активности студентов к самостоятельному осмыслению целей исследования, к анализу результатов. Поэтому в описании опытов поставлен ряд вопросов, помогающих совместить реальный лабораторный и мысленный эксперименты, даны указания, в каком направлении организовать поиск решения проблем эксперимента. Дополнительные вопросы в конце каждого опыта призваны помочь студентам освоить методологию анализа результатов работы при оформлении отчета.

УДК 544 (075.8)

ББК 24 я7

ISBN 978-985-488-353-3

© Боднар И. В., Молочко А. П., Соловей Н. П., 2008

© УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 2008

Содержание

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам	4
Лабораторная работа №1	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ СОЛЕЙ	6
Лабораторная работа №2	
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ	
ПЛАВКОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ	16
Лабораторная работа №3	
ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРНСТА – ШИЛОВА.	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ.....	23
Лабораторная работа №4	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ.....	30
Лабораторная работа №5	
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ	
ОТ КОРРОЗИИ.....	45
Лабораторная работа №6	
ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ	53
ПРИЛОЖЕНИЕ	62

Общие требования к составлению отчета по лабораторным работам

Отчет оформляется студентом индивидуально с учетом задания. Он должен быть составлен аккуратно, грамотно, с последовательным изложением материала. Графики выполняются на миллиметровой бумаге, нумеруются и подписываются (например «Рис. 1» и т.д.). Таблицы также подписываются и нумеруются (например «Табл. 1» и т.д.). Математические формулы, уравнения реакций записываются посередине строки с интервалом от текстовой части.

Отчет представляется по следующей схеме.

Цель работы (приводится для каждой лабораторной работы).

Экспериментальная часть

1. Название опыта (из методического пособия)

1.1. Ход и данные опыта, или ход опыта и результаты наблюдений
(для качественного опыта).

Из данного в пособии порядка выполнения опыта выбрать краткую информацию, отражающую:

- методику и условия проведения эксперимента;
- используемые измерительные приборы и установки и их схемы;
- основные этапы проведения опыта.

Исходные и опытные данные оформляются в виде таблиц.

Расчет и анализ данных, или анализ результатов наблюдений
(для качественного опыта)

Приводятся расчетные формулы и уравнения, их названия, необходимые преобразования. Численные значения всех величин подставляются в уравнения с учетом их размерностей.

При анализе результатов следует:

- установить причину и характер наблюдаемых зависимостей, используя теоретический материал;
- дать исчерпывающие ответы на поставленные в конце каждого опыта вопросы.

Выводы

Вывод делается по каждому опыту как обобщенное сообщение, исходя из анализа полученных результатов (например, установлено..., показано... и т. д.).

Ответы на контрольные вопросы

Приводятся в конце отчета в письменной форме. Вопросы или условия задач приводятся полностью или в сокращенном виде.

К защите допускаются студенты, выполнившие лабораторную работу и оформившие отчет в соответствии с требованиями.

Библиотека БГУИР

Лабораторная работа №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАСТВОРЕНИЯ СОЛЕЙ

Цель работы: определить изменение температуры калориметра при растворении солей в воде и вычислить тепловые эффекты.

1. Теоретическая часть

В технологии производства радиотехнических устройств широко используются различные физико-химические процессы, протекание которых сопровождается, как правило, выделением или поглощением энергии, чаще всего тепловой. Измеряя это количество теплоты, можно судить об изменении внутренней энергии системы.

Внутренняя энергия включает общий запас энергии системы, который складывается из кинетической и потенциальной энергий всех частиц, составляющих систему. Абсолютное значение внутренней энергии вычислить не представляется возможным, поэтому пользуются ее изменением, которое может осуществляться как в виде теплоты, так и в виде работы.

Теплота – мера передачи энергии от более нагретого тела к менее нагретому за счет разности температур. **Работа** – мера передачи энергии за счет перемещения масс под действием каких-либо сил.

На основании **первого закона термодинамики** теплота (Q) должна расходоваться на изменение внутренней энергии (DU) и на работу системы против внешних сил (A_M). Следовательно,

$$Q = DU + A_M, \quad (1.1)$$

где

$$A_M = PDV + A'_M. \quad (1.2)$$

Здесь PDV – работа системы против сил внешнего давления; A'_M – максимально полезная работа, которую может совершить система при протекании в ней самопроизвольных процессов. Для большинства физико-химических процессов A'_M принимают равной нулю, тогда соотношение (1.1) принимает вид

$$Q = DU + PDV. \quad (1.3)$$

Тепловым эффектом называется теплота, выделяемая или поглощаемая при протекании физико-химического процесса при условии, что процесс протекает необратимо при постоянном объеме или давлении.

Соотношение (1.3) позволяет определять тепловые эффекты различных процессов: при постоянном объеме ($V = \text{const}$) он равен изменению внутренней энергии; при постоянном давлении ($P = \text{const}$) – изменению энтальпии.

$$Q_V = DU, \quad (1.4)$$

$$Q_P = DH, \quad (1.5)$$

где

$$DH = DU + PDV. \quad (1.6)$$

Для конденсированных систем (жидкое и твердое состояние) изменение объема невелико, следовательно, $DH = DU$, для газообразных систем

$$DH = DU + DnRT, \quad (1.7)$$

где Dn – изменение числа молей газообразных веществ, участвующих в данном процессе;

R – газовая постоянная, 8,31 Дж/моль·К;

T – температура протекания процесса, К.

В термохимии для определения тепловых эффектов пользуются символами Q_V , Q_P , в термодинамике – DU , DH . Их численные значения равны, но противоположны по знаку.

Процессы, протекающие с выделением теплоты, называются **экзотермическими**: $DU (DH) < 0$, а с поглощением теплоты – **эндотермическими** $DU (DH) > 0$.

Единицей измерения тепловых эффектов в системе СИ является джоуль (килоджоуль), отнесенный к 1 молю вещества (Дж/моль, кДж/моль). Так как тепловой эффект зависит от агрегатного и фазового состояний, то в термодинамических уравнениях используются буквенные индексы данных состояний: кристаллическое ($кр$), жидкое ($ж$), газообразное ($г$). **Тепловой эффект**, определенный при стандартных условиях ($P = 101 \text{ кПа}$, $T = 298 \text{ К}$), записывается в виде DH_{298}^0 .

Энергетически состояние сложного вещества можно характеризовать тепловым эффектом его образования (**теплотой образования**, $DH_{обр}$) – количество энергии, выделяемое (реже поглощаемое) при образовании 1 моля сложного вещества из простых. Для большинства сложных веществ теплоты образования при стандартных условиях приведены в справочных таблицах, для простых веществ (O_2 , H_2 , N_2 и др.) – условно приняты равными нулю.

Расчеты тепловых эффектов основаны на двух законах:

1. **Закон Лавуазье–Лапласа** – теплота образования сложного вещества равна по абсолютной величине и обратна по знаку теплоте его разложения.

2. **Закон Гесса** – тепловой эффект процесса не зависит от пути его протекания и числа стадий, а зависит от начального и конечного состояния системы, или **суммарный тепловой эффект** многостадийного процесса ($\Delta H_{\text{сум}}$) равен алгебраической сумме тепловых эффектов отдельных стадий (ΔH_i), т.е.

$$\Delta H_{\text{сум}} = \sum \Delta H_i, \quad (1.8)$$

Из закона Гесса следует, что суммарный тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнении реакции, т.е.

$$\Delta H_{\text{x.p}}^0 = \sum n' \Delta H_{\text{кон}}^0 - \sum n'' \Delta H_{\text{исх}}^0, \quad (1.9)$$

где n' и n'' – стехиометрические коэффициенты, стоящие в уравнении реакции.

Численное значение теплового эффекта зависит от природы веществ, температуры и от числа молей участвующих в реакции веществ.

При растворении в жидкости твердых веществ также происходит выделение или поглощение теплоты, которую можно определить экспериментально путем непосредственного смешения компонентов в калориметре. **Растворение кристаллических веществ** с ионной структурой в воде – гетерогенный многостадийный процесс, состоящий из **разрушения кристаллической решетки** веществ, **гидратации** – взаимодействия ионов растворенных веществ с молекулами воды и **диффузии гидратированных ионов** по объему растворителя. Исходя из соотношения (1.8) и принимая во внимание, что тепловой эффект процесса диффузии $\Delta H_{\text{диф}} \gg 0$, выражение для **определения суммарного теплового эффекта** процесса растворения имеет вид

$$\Delta H_{\text{сум}} = \Delta H_{\text{p.p}} + \Delta H_2, \quad (1.10)$$

где $\Delta H_{\text{p.p}}$ – тепловой эффект разрушения кристаллической решетки, кДж/моль;

ΔH_2 – тепловой эффект процесса гидратации, кДж/моль.

Так как $\Delta H_{\text{p.p}} > 0$, $\Delta H_2 < 0$, то $\Delta H_{\text{сум}}$ определяется соотношением абсолютных величин $|\Delta H_{\text{p.p}}|$ и $|\Delta H_2|$. Для многих кристаллических веществ при гидратации выделяется меньше теплоты, чем поглощается в процессе разрушения решетки, поэтому суммарный тепловой эффект является положительным ($\Delta H_{\text{сум}} > 0$). При обратном соотношении теплот процесс растворения – экзотермический ($\Delta H_{\text{сум}} < 0$).

Суммарный тепловой эффект процесса растворения веществ зависит от температуры, количества растворителя и рассчитывается на 1 моль растворенного вещества (молярная теплота растворения).

Если растворителем является вода, то при растворении в ней 1 моля соли ($m_{H_2O} \gg m_{соли}$) образуется разбавленный раствор, молярную теплоемкость которого принимают равной молярной теплоемкости воды ($C_{P_{H_2O}} = 75,30$ Дж/моль·К).

Тепловой эффект процесса растворения соли (DH_c) с массой m_c можно рассчитать из соотношения

$$DH_c = - n C_{P_{H_2O}} \times Dt, \quad (1.11)$$

где n – число молей раствора, определяемое делением массы раствора на молярную массу воды:

$$\frac{m_C + m_{H_2O}}{M_{H_2O}},$$

где Dt – изменение температуры ($^{\circ}C$) при растворении соли в воде, и может быть как > 0 , так и < 0 .

Например, при растворении в воде солей KNO_3 , $NaNO_3$, NH_4NO_3 , а также кристаллогидратов температура понижается ($Dt < 0$); в то же время при аналогичном растворении солей Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CuSO_4$, $NaHPO_4$ происходит заметное повышение температуры ($Dt > 0$).

Для расчета суммарной молярной теплоты растворения соли используют выражение

$$DH_{сум} = - \frac{DH_c \times M_c}{m_c}, \quad (1.12)$$

где M_c – молярная масса соли, г/моль.

Объединив уравнения (1.11), (1.12) и подставив значения $M_{H_2O} = 18$ г/моль, $C_{P_{H_2O}} = 75,30$ Дж/моль·К, а также выражая тепловой эффект в кДж/моль, получим соотношение

$$DH_{сум} = - \frac{4,18 \times (m_C + m_{H_2O}) \times M_C \times Dt}{m_C \times 1000}, \text{ кДж/моль.} \quad (1.13)$$

Следует отметить, что направление протекания физико-химических процессов обусловлено двумя противоположными факторами: с одной стороны,

система стремится к упорядочению, к уменьшению энергии (энтальпийный фактор), с другой – к увеличению беспорядка, энтропии (энтропийный фактор). Оба этих фактора учитывает изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G). Ее изменение для процессов, протекающих при $P, T \text{ const}$, равно

$$DG = DH - TDS, \quad (1.14)$$

где DH – изменение энтальпии (кДж/моль), DS – изменение энтропии (Дж/моль·К).

Если $T = 298 \text{ K}$, DH_{298}^0 и DS_{298}^0 рассчитывают по следствию из закона Гесса (1.9):

$$DS_{298}^0 = \sum n S_{\text{кон}}^0 - \sum n S_{\text{исх}}^0, \quad (1.15)$$

где $S_{\text{кон}}^0$ и $S_{\text{исх}}^0$ – абсолютные энтропии конечных и исходных веществ, численные значения которых приведены в справочниках.

При растворении кристаллических веществ в воде изменение энтальпии невелико, а изменение энтропии значительно (всегда $\Delta S > 0$), поэтому при $\Delta H_{\text{сум}} > 0$ и $\Delta H_{\text{сум}} < 0$ определяющим является энтропийный фактор, т. е. $|TDS| \geq |DH|$. Следовательно, при растворении солей изменение свободной энергии Гиббса отрицательно ($\Delta G < 0$) и процессы протекают самопроизвольно.

2. Экспериментальная часть

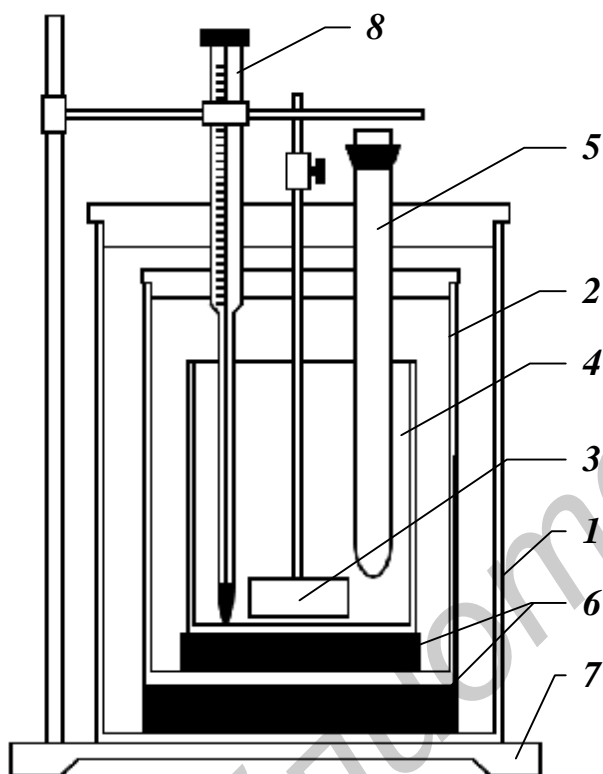
2.1. Определение суммарного теплового эффекта процесса растворения соли

Для выполнения опыта используют одну из солей (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), тепловой эффект растворения которых не менее 20 кДж/моль. Для определения теплового эффекта используют калориметр, схема которого представлена на рис. 1.1.

Порядок выполнения опыта. В мерную колбу (до метки) налейте 250 мл дистиллированной воды и взвесьте на технотехнических весах с точностью до 0,01 г (m_1). Перелейте воду в стеклянный калориметрический стакан 4 (см. рис. 1.1), а колбу снова взвесьте (m_2). Определите массу воды ($m_6 = m_1 - m_2$).

Навеску исследуемой соли (в количестве 0,06 моль) взвесьте на технотехнических весах с точностью до 0,1 г, затем тщательно разотрите ее в ступке, поместите в сухую пробирку, закройте пробкой и взвесьте с точностью до 0,01 г (m_3).

Соберите **калориметрическую установку**, как показано на рис. 1.1. Для этого в стеклянный калориметрический стакан 4, заполненный водой, опустите мешалку 3, закройте крышками внутренний 2 и наружный 1 стаканы. Через отверстие крышки наружного стакана 1 поместите внутрь калориметра пробирку с исследуемой солью. При этом следует учесть, что пробирка должна быть в воде только той частью, в которой находится исследуемая соль. Лопастки мешалки должны быть расположены у дна пробирки. Через другое отверстие крышки наружного стакана 1 поместите внутрь калориметра термометр Бекмана таким образом, чтобы его ртутный резервуар был полностью покрыт водой. Так как процесс растворения исследуемой соли эндотермический, ртутный столбик термометра должен находиться между 3–4 °С.



1 – наружный полиэтиленовый стакан с крышкой;
 2 – внутренний полиэтиленовый стакан с крышкой;
 3 – мешалка;
 4 – стеклянный стакан для воды;
 5 – пробирка с исследуемой солью;
 6 – полиэтиленовые подставки;
 7 – подставка с кронштейном для калориметра;
 8 – дифференциальный термометр Бекмана, позволяет наблюдать изменение температуры с точностью до 0,001 °С. Благодаря наличию запасного ртутного резервуара термометр можно настраивать на любую заданную температуру. (Термометр настраивается лаборантом!)

Рис. 1.1. Схема калориметра

Включите мешалку и спустя 1–2 мин записывайте показания термометра Бекмана с точностью до 0,001 °С через каждую минуту в течение 10 мин (**начальный период**). На одиннадцатой минуте, не выключая мешалку, достаньте пробирку из калориметра и высыпьте соль в воду через сухую воронку. Поставьте пробирку с пробкой на то же место и продолжайте записывать показания термометра. После полного растворения соли (**главный период**) начинается равномерное повышение (понижение) температуры (**конечный период**). Запишите не менее 5–6 значений показаний термометра для конечного периода. Результаты измерений занесите в табл. 1.1.

Форма записи результатов измерения температуры

Время, мин	Показания термометра, t °С	Время, мин	Показания термометра, t °С
1		11	
2		12	
3		13	
4		14	
5		15	
6		16	
7		17	
8		18	
9		19	
10		20	

Закончив измерения, отключите мешалку, достаньте пробирку с пробкой из калориметра, тщательно протрите ее салфеткой и в сухом виде взвесьте с точностью до 0,01 г (m_4). Определите массу соли ($m_c = m_3 - m_4$). Разберите калориметр, термометр Бекмана поместите в цилиндр, заполненный водой, вылейте раствор соли и тщательно промойте стеклянный калориметрический стакан.

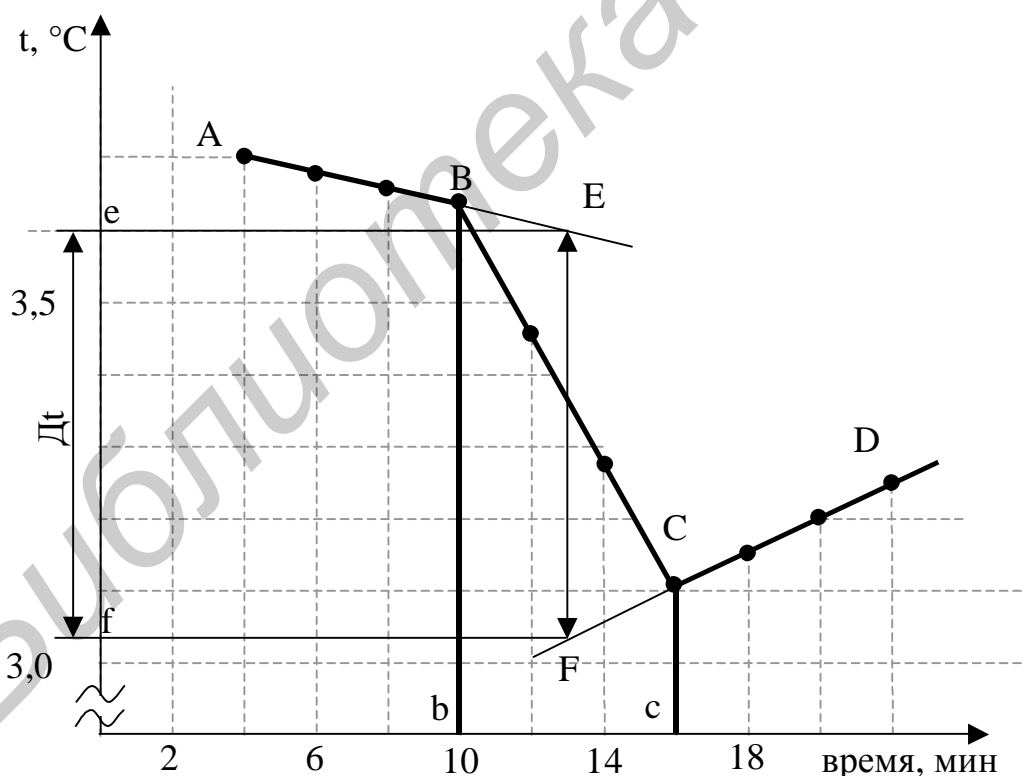


Рис. 1.2. Графическое определение изменения температуры калориметра Δt при растворении соли:

AB – начальный период; BC – главный период; CD – конечный период; EF – перпендикуляр к середине отрезка bc – проекции главного периода на ось абсцисс; ef – отрезок, определяющий значение Δt

По данным табл. 1.1 постройте на миллиметровой бумаге график в координатах «температура – время». Для этого по оси абсцисс откладывайте время в масштабе: 1 см – 1 мин; по оси ординат – температуру в масштабе: 1 см – 0,1 °С. Нанесите на график все экспериментальные точки и соедините их. Полученная кривая содержит начальный, главный и конечный периоды. Пример построения графика представлен на рис. 1.2.

Для определения изменения температуры (Dt) необходимо продолжить отрезки **AB** и **CD**, определяющие начальный и конечный периоды, до пересечения с перпендикуляром **EF**, возведенным к середине отрезка **bc**, проекции главного периода на ось абсцисс. Проекция точек **E** и **F** на ось температур определит отрезок **ef**, длина которого равна Dt .

$$Dt = t_{кон} - t_{нач}, \quad \text{т.е.} \quad Dt = t_f - t_e. \quad (1.14)$$

Наклон линий **AB** и **CD** может отличаться от представленного на рис. 1.2, что зависит от характера теплообмена с окружающей средой.

Определите значение Δt и занесите все данные опыта в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Форма записи результатов опыта

Исследуемая соль	Масса соли, m_C , г	Масса воды, m_{H_2O} , г	Мольная масса соли, M_C , г/моль	Изменение температуры, Δt °С

При оформлении анализа результатов опыта выполните задание и ответьте на вопросы:

1. **Рассчитайте** суммарный мольный тепловой эффект процесса растворения соли, используя выражение (1.13).

2. **Сравните** полученные значения $\Delta H_{сум}$ с данными табл. П. 1 и **рассчитайте** абсолютную и относительную погрешности опыта.

3. **Установите** тепловой эффект разрушения решетки $\Delta H_{р.р.}$, принимая во внимание, что исследуемая соль при растворении в воде не образует устойчивых кристаллогидратов.

4. **Объясните**, почему растворение исследуемой соли происходит с поглощением теплоты. Ответ должен быть обоснованным.

2.2. Определение теплоты гидратации безводной соли

Для проведения опыта используйте одну из солей Na_2CO_3 , $CaCl_2$, $CuSO_4$, Na_2HPO_4 .

Повторите эксперимент, как описано в опыте 2.1. Учитывая, что растворение указанных солей сопровождается выделением теплоты, ртутный столбик в термометре Бекмана должен быть между 1–2°С. Результаты измерений зане-

сите в таблицу аналогичную табл. 1.1.

По данным результатов измерений постройте на миллиметровой бумаге график в координатах «температура – время» (рис. 1.3 аналогично рис. 1.2) и определите изменение температуры калориметра Δt при растворении исследуемой соли. Все данные опыта запишите в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Форма записи результатов опыта

Исследуемая соль	Масса соли, m_C , г	Масса воды, m_{H_2O} , г	Мольная масса соли, M_C , г/моль	Изменение температуры, Δt , °C	$\Delta H_{p,p}$, кДж/моль

При оформлении анализа результатов опыта выполните задание и ответьте на вопросы:

1. **Рассчитайте** суммарный тепловой эффект растворения исследуемой соли ($\Delta H_{сум}$), используя выражение (1.13). **Сравните** полученные значения с данными табл. П. 1 и **рассчитайте** абсолютную и относительную погрешность эксперимента.

2. **Выпишите** из табл. П. 1 численные значения $\Delta H_{p,p}$ исследуемой соли и внесите в табл. 1.3. При этом следует учитывать, что $\Delta H_{p,p}$ безводной соли (например Na_2CO_3) равно $\Delta H_{сум}$ ее кристаллогидрата ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$).

3. **Рассчитайте** теплоту гидратации безводной соли (ΔH_2) исходя из выражения (1.10). **Сравните** полученные значения со значениями ΔH_2 , рассчитанными по данным табл. П. 1, и объясните различия.

4. **Объясните**, почему растворение исследуемой соли происходит с выделением теплоты. Ответ должен быть обоснованным.

По результатам первого и второго опытов **напишите** вывод, указав, от каких факторов зависит тепловой эффект растворения солей, **эндо-** или **экзотермическими являются процессы растворения?** Объясните, почему растворение исследуемых солей протекает самопроизвольно. Укажите знак ΔG . Какой фактор (энтальпийный или энтропийный) является определяющим?

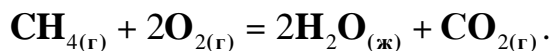
Контрольные вопросы

1. Что называется тепловым эффектом и от каких факторов зависит его численное значение? Запишите термодинамическое уравнение реакции взаимодействия 3 моль $N_2O_{(г)}$ и 2 моль $NH_{3(г)}$ с образованием азота и паров воды. Вычислите стандартную теплоту образования $N_2O_{(г)}$, если тепловой эффект указанной реакции равен $(- 877$ кДж).

2. Учитывая стадии растворения кристаллических веществ в воде, объясните, почему энтальпия растворения медного купороса $CuSO_4$ имеет отрицательное значение $(- 66,46$ кДж/моль), а энтальпия растворения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ –

положительное значение (11,7 кДж/моль).

3. Вычислите массу метана, при полном сгорании которого выделяется теплота, достаточная для нагревания 100 г воды от 293 до 303 К. Мольную изобарную теплоемкость воды примите равной 75,30 Дж/моль·К. Реакция протекает по уравнению



Литература

1. Краткий курс физической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. С. Н. Кондратьева. – М. : Высш. шк., 1978.
2. Даниэльс, С. Ф. Физическая химия / С. Ф. Даниэльс, Р. Олберти; пер. с англ. – М. : Мир, 1978.
3. Химия : учеб.-метод. пособие для студ. всех спец. БГУИР заоч., веч. и дист. форм обуч.. В 2-х ч. Ч. 2 / И. В. Боднар [и др.]. – Минск : БГУИР, 2005.

Лабораторная работа №2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ПЛАВКОСТИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ

Цель работы: снять кривые охлаждения для чистых компонентов Pb и Sn и их сплавов, построить диаграмму состояния (плавкиости) системы Pb-Sn.

1. Теоретическая часть

1.1. Фазовые равновесия в гетерогенных системах

Равновесие в системе, состоящей из нескольких фаз, называется гетерогенным или фазовым. Такие равновесия наблюдаются при кипении жидкостей, плавлении кристаллов, выделении кристаллов из насыщенного раствора соли и т.д. При равновесии химический потенциал каждого из компонентов, а также давление и температура во всех фазах одинаковы.

Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее, называются **составляющими системы**. **Наименьшее число составляющих**, с помощью которых может быть выражен состав любой фазы, называется **числом независимых компонентов**. Если составляющие систему вещества не взаимодействуют друг с другом, то их число равно числу компонентов. Для систем, в которых происходит химическое взаимодействие, число компонентов равно **числу составляющих минус число реакций между ними**. Так, в системе, состоящей из смеси газов водорода, аргона и гелия, химическое взаимодействие не происходит, поэтому число компонентов равно общему числу составляющих (три). В системе, состоящей из газообразных веществ, реагирующих между собой, например, водорода, иода, иодистого водорода, число компонентов равно числу составляющих (три) минус число реакций между ними (один), т.е. $3 - 1 = 2$.

По числу компонентов системы бывают: однокомпонентные, двухкомпонентные и т.д., по числу фаз – однофазные, двухфазные и т.д.

Равновесие в гетерогенной системе существует при строго определенных внешних параметрах (P, T). Изменение их приводит к нарушению равновесия, при этом изменяется концентрация веществ, а также количество и тип фаз.

Независимые параметры системы (внешние P, T и внутренние – концентрация), которые можно изменять в определенных пределах, не изменяя числа и природы фаз, называются степенями свободы.

Для гетерогенных равновесных систем, состоящих из любого числа фаз и компонентов, справедливо соотношение, выражающее основной закон фазового равновесия, **правило фаз Гиббса**:

$$C = K - \Phi + n, \quad (2.1)$$

где C – число степеней свободы;

K – число независимых компонентов;

Φ – число фаз, находящихся в равновесии при данных условиях;

n – число внешних параметров, определяющих состояние системы.

Правило фаз Гиббса неприменимо к неравновесным состояниям.

Максимальное число фаз, которое может находиться в равновесии при данных условиях, определяется минимальным числом степеней свободы ($C = 0$).

Для **конденсированных систем** (отсутствие газовой фазы), состояние которых не зависит от внешнего давления ($n = 1$), правило фаз имеет вид

$$C = K - \Phi + 1. \quad (2.2)$$

Из этого соотношения следует, что в 2-компонентной системе максимальное число фаз, находящихся в равновесии, равно трем, при этом $C = 2 - 3 + 1 = 0$. Такое состояние системы называется **безвариантным** (инвариантным). Если в равновесии находятся две фазы, то система одновариантна ($C = 1$), одна фаза – двухвариантна ($C = 2$).

1.2. Термографический анализ. Диаграммы состояния двухкомпонентных (бинарных) систем

Термографический анализ является частным случаем комплексного физико-химического анализа, **основной задачей которого является установление зависимостей физико-химических свойств системы от ее состава**. Характеристику этих зависимостей чаще всего осуществляют графическим построением диаграмм состояния «состав – свойство».

В основе термографического анализа лежит экспериментальное определение температур фазовых превращений при медленном охлаждении (нагревании) изучаемой равновесной системы. **Графическая зависимость температуры системы от времени** при ее медленном охлаждении называется **кривой охлаждения**. Ее строят в координатах «температура – время» и используют при построении диаграмм состояния (плавкости).

Если в охлаждаемой системе не происходит никаких фазовых превращений, то температура понижается плавно и на кривых охлаждения отсутствуют изломы (точки перегиба) или температурные остановки (площадки). Появление кристаллов в расплаве сопровождается выделением теплоты (скрытая теплота плавления), в результате чего падение температуры замедляется (точка перегиба на кривой охлаждения) или на время прекращается (температурная площадка на кривой охлаждения). Следовательно, каждая особенность формы кривой охлаждения позволяет судить об изменениях, происходящих в системе по мере ее охлаждения.

Рассмотрим кривые охлаждения чистых веществ и их смесей, отличающихся друг от друга составом. Исходные компоненты системы хорошо растворимы в жидком и нерастворимы в твердом состоянии, т.е. при кристаллизации образуются две твердотельные фазы (смесь кристаллов чистых компонентов).

Если охлаждается чистое вещество, способное переходить в данном интервале температур из одного фазового состояния в другое (например из жидкого в кристаллическое), то на кривой охлаждения при температуре фазового превращения появляется горизонтальный участок – температурная остановка (рис. 2.1, а, кривые 1, 6). Согласно правилу фаз Гиббса однофазному состоянию соответствует одна степень свободы ($C = 1 - 1 + 1 = 1$), что указывает на произвольное изменение одного параметра (температуры) в определенных пределах; двухфазному – безвариантное состояние ($C = 1 - 2 + 1 = 0$). При дальнейшем охлаждении система становится однофазной и состоит из кристаллов чистого компонента ($C = 1 - 1 + 1 = 1$).

При охлаждении сплавов, состоящих из двух компонентов, вид кривой охлаждения определяется числом и характером образующихся при кристаллизации фаз. Вначале понижение температуры таких сплавов происходит монотонно. Однофазному состоянию соответствует две степени свободы

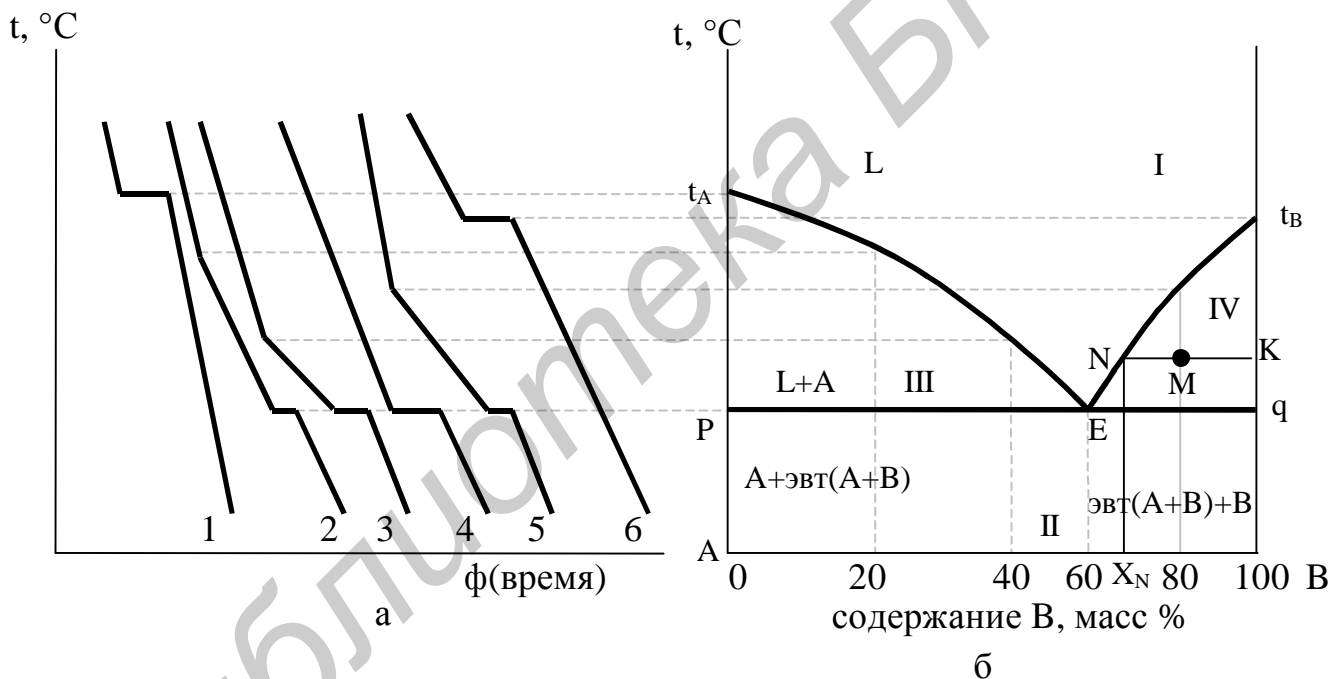


Рис. 2.1. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) бинарной системы с простой эвтектикой.

($C = 2 - 1 + 1 = 2$), т.е. произвольно можно менять два параметра (температуру и состав). При достижении некоторой температуры расплав становится насыщенным относительно одного из компонентов, который и начинает выпадать из расплава в виде кристаллов. Выделяющаяся при этом теплота кристаллизации несколько замедляет охлаждение системы, вследствие чего на кривых охлаждения наблюдаются изломы, за которыми следуют участки кривых с другим наклоном (рис. 2.1, а, кривые 2, 3, 5). Такому состоянию соответствует одна степень свободы ($C = 2 - 2 + 1 = 1$), т.е. произвольно можно изменять только тем-

пературу; состав расплава изменяется в строгом соответствии с температурой, обогащаясь другим компонентом. При дальнейшем охлаждении наступает такой момент, когда расплав становится насыщенным относительно обоих компонентов: происходит одновременное выделение их кристаллов из расплава, а на кривой охлаждения имеет место температурная остановка.

Упорядоченная смесь кристаллов двух компонентов называется эвтектической смесью (эвтектикой), а температура, при которой кристаллизуется эта смесь, называется эвтектической. В этом случае в равновесии находятся три фазы: расплав, кристаллы обоих компонентов, что соответствует безвариантному состоянию ($C = 2 - 3 + 1 = 0$). Значение $C = 0$ указывает на то, что три фазы могут находиться в равновесии при вполне определенных условиях: температура равна эвтектической, а состав расплава соответствует эвтектическому.

При охлаждении расплава эвтектического состава кристаллизация обоих компонентов начинается одновременно и на кривой охлаждения имеет место только температурная площадка при эвтектической температуре (рис. 2.1, б, кривая 4).

После завершения кристаллизации система становится двухфазной (смесь кристаллов двух компонентов) и одновариантной ($C = 2 - 2 + 1 = 1$).

На основании полученных кривых охлаждения чистых компонентов и их смесей строят **диаграмму состояния (плавкости) в координатах «температура – состав»**. Температуру кристаллизации откладывают по оси ординат. Состав сплавов откладывают по оси абсцисс в виде отрезка АВ, длину которого принимают за 100 массовых, молярных или атомных процентов. Концы этого отрезка, точки А и В соответствуют чистым компонентам, т.е. 100 % А и 100 % В. На практике на ось концентраций наносят только количества одного из компонентов, количества другого находят по разности. Характерные точки, определяющие температуру начала и конца кристаллизации (изломы или площадки на кривых охлаждения), переносят в соответствии с составом на диаграмму. Соединив точки начала кристаллизации чистых компонентов и их сплавов, получим линии, которые называются **линиями ликвидуса** (рис. 2.1, б, линии t_{AE} , t_{BE}). Пересечение линий ликвидуса происходит в **точке Е, называемой точкой эвтектики**, положение которой определяется температурами плавления чистых компонентов. **Точка эвтектики всегда смещена в сторону более легкоплавкого компонента**, в пределе сливаясь с температурой его плавления (**вырожденная эвтектика**). Выше линии ликвидуса система находится только в жидком состоянии, $\Phi = 1$ (рис. 2.1, б, область I).

Соединив точки конца кристаллизации и продолжив полученный отрезок до пересечения с ординатами t_{AA} и t_{BB} , получают **линию солидуса** (рис. 2.1, б, прямая pq). Ниже линии солидуса система находится только в твердом состоянии $\Phi = 2$ (рис. 2.1, б, область II). Между **линиями ликвидуса и солидуса** в равновесии находятся **две фазы: кристаллы одного из компонентов и жидкая фаза, состав которой определяется вдоль линий ликвидуса t_{AE} , t_{BE}** (рис. 2.1, б, области III и IV).

Любая точка на диаграмме, задающая состав и температуру сплава, называется **фигуративной**. Для определения состава фаз при любой температуре необходимо через точку, задающую состав сплава (**точка М**), провести **изотерму (конноду) KN** до пересечения с линией ликвидуса с одной стороны (**точка N**) и ординатой с другой стороны (**точка К**). Проекция точек **N** и **K** на ось составов определяет процентное содержание компонентов в жидкой и твердой фазах.

С помощью диаграмм состояния можно определять не только состав равновесных фаз, но и их **количество (массу)**. Для этого используется **геометрическое правило рычага**: фигуративная **точка М**, отвечающая суммарному составу системы, делит **изотерму KN**, соединяющую фигуративные точки равновесных фаз, на отрезки, обратно пропорциональные количеству (массам) этих фаз, т.е.

$$\frac{m_s}{m_L} = \frac{MN}{MK},$$

где m_s – количество (масса) кристаллической фазы;

m_L – количество (масса) жидкой фазы.

Рассмотренная диаграмма состояния называется диаграммой с **простой эвтектикой** и является основой для изучения других более сложных диаграмм.

Изучение диаграмм состояния позволят выяснить характер взаимодействия компонентов системы, судить о химическом составе существующих в равновесии различных фаз. Особенно большое значение имеет изучение диаграмм состояния для синтеза новых веществ.

2. Экспериментальная часть

Порядок выполнения опыта:

1. Взвесьте на теххимических весах с точностью до 0,1 г навески чистых металлов **Pb**, **Sn** и их смесей в соответствии с табл. 2.1.

Таблица 2.1

Форма записи результатов опыта

Номер сплава	Химический состав мас, %		Температура начала крист., °С		Температура конца крист., °С	
	Sn	Pb	эксп.	табл.*	эксп.	табл.*
1	100	0				
2	80	20				
3	64	36				
4	40	60				
5	20	80				
6	0	100				

* Данные фазовых превращений соответствующих составов выпишите из табл. П. 2.

2. Поместите взвешенные навески в корундизовые тигли и поставьте с помощью щипцов в нагретую до 400 ± 10 °С электрическую муфельную печь. Температуру в печи контролируйте с помощью ХА термопары, подключенной к измерительному прибору.

3. Расплавьте содержимое тиглей в течение 10–15 мин. Для предохранения от выгорания веществ при высоких температурах поверхность расплава необходимо держать под слоем угля.

4. Достаньте с помощью щипцов тигель с расплавом из муфельной печи и поместите его в специальную ячейку жаростойкой керамической подставки.

5. Быстро погрузите в расплав спай термопары, подключенной к автоматическому потенциометру КСП-4. Термопара не должна касаться стенок и дна тигля.

6. Включите потенциометр. Охлаждение расплава автоматически фиксируется потенциометром с изображением кривой охлаждения на ленте диаграммы.

7. Отметьте на ленте диаграммы характерные точки, связанные с фазовыми превращениями. Определите температуры начала и конца кристаллизации и занесите в табл. 2.1.

8. После полной кристаллизации расплава выключите диаграммную ленту, не выключая потенциометра.

9. Поставьте с помощью щипцов тигель вместе с термопарой на электроплитку и выплавьте термопару.

10. Поместите тигель с изученным сплавом в керамическую подставку для охлаждения.

11. Повторите опыт в той же последовательности для всех исследуемых составов и данные внесите в табл. 2.1.

12. Выключите муфельную печь.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Пользуясь экспериментальными данными (см. табл. 2.1), **вычертите** на миллиметровой бумаге в координатах «температура – время» кривые охлаждения **чистых Pb; Sn и их сплавов**, расположив их последовательно по мере увеличения содержания **Pb**.

2. **Постройте диаграмму состояния Sn–Pb** в координатах «температура – состав». Для этого по оси абсцисс отложите состав в мас.%, по оси ординат – температуру в °С. Перенесите температуры фазовых превращений на координатную сетку в соответствии с составом и соедините температуры начала кристаллизации всех составов, включая чистые **Pb** и **Sn**. Затем соедините температуры конца кристаллизации. Кривые охлаждения и диаграмма состояния **Sn–Pb** должны быть расположены последовательно.

3. На полученной диаграмме пунктирными линиями **постройте** линии ликвидуса и солидуса по табличным данным (см. табл. П. 2).

4. **Обозначьте** фазовые поля на диаграмме состояния и, используя правило фаз Гиббса, укажите области, в которых система двухвариантна, одновариантна, безвариантна.

Напишите вывод, указав полное название полученной диаграммы. **Объясните**, почему диаграмма **Sn–Pb** относится к данному типу. **Укажите** состав эвтектики и эвтектическую температуру. Каким компонентом обогащен эвтектический состав? Из каких кристаллических фаз состоят закристаллизованные смеси?

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятиям *фаза, компонент, степени свободы*. Запишите правило фаз Гиббса и установите максимальное число степеней свободы и количество фаз, которые могут находиться в равновесии в одно- и двух-компонентных системах.

2. Что называется диаграммой состояния? Какие задачи можно решить с помощью диаграмм состояния?

3. Вычертите диаграмму состояния для системы **Au–Si**, учитывая, что $t_{пл}(Au) = 1063\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{пл}(Si) = 1412\text{ }^{\circ}\text{C}$, координаты эвтектики $t_e = 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ и **30 мас % Si**. Постройте кривую охлаждения для состава, содержащего **50 % Si**, рассчитайте число степеней свободы на каждом участке кривой и опишите, как изменяются составы фаз. Пользуясь правилом рычага, рассчитайте для указанного состава количество жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, если общая масса сплава равна 1 кг.

Литература

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высш. шк., 1988.

2. Краткий курс физической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. С. Н. Кондратьева. – М. : Высш. шк., 1978.

3. Боднар, И. В. Метод. пособие по курсу «Общая и физическая химия». Раздел «Физико-химический анализ, диаграммы состояния бинарных систем» / И. В. Боднар, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 1992.

4. Химия : учеб.-метод. пособие для студ. всех спец. БГУИР заоч., веч. и дист. форм обуч. В 2 ч. Ч. 2 / И. В. Боднар [и др.]. – Минск : БГУИР, 2005.

Лабораторная работа №3

ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НЕРНСТА–ШИЛОВА.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Цель работы: определить коэффициент распределения иода между органическим и неорганическим растворителями.

1. Теоретическая часть

Для получения материалов с определенными и контролируемыми свойствами исходные компоненты подвергаются различным методам очистки. Наиболее эффективные методы очистки, осуществляемые при фазовых превращениях исходных веществ из одного агрегатного состояния в другое, основаны на различной растворимости компонентов системы (примесей) в двух равновесных фазах. Это различие количественно характеризуется **коэффициентом распределения** – отношением активностей (концентраций) данного компонента в существующих равновесных фазах.

Этот пример является частным случаем общей закономерности, которая носит название **закона распределения Нернста–Шилова**: **отношение активностей (концентраций) вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями или газами, является при каждой данной температуре величиной постоянной**. В растворах или гетерогенных системах, состоящих из двух и более компонентов, изменение состава (вследствие химических реакций, испарения, конденсации, фазовых переходов компонента из одной фазы в другую и т. д.) влияет на условия существования каждого компонента и соответственно на их термодинамические свойства. Для характеристики состояния компонента в фазе данного состава при определенных внешних условиях в термодинамике используют понятие **химического потенциала** (m). Эта величина определяется равенством

$$m_K = \left(\frac{\partial G}{\partial n_K} \right)_{P, T, \hat{n}} \quad (3.1)$$

и представляет собой частную производную свободной энергии Гиббса по числу молей K – компонента при постоянных давлении, температуре и числу молей остальных компонентов.

Численно **химический потенциал** компонента (m_K) равен приращению свободной энергии Гиббса системы при добавлении одного моля этого компонента к такому большому объему системы, что при P и $T = \text{const}$ состав ее практически не изменяется. В отличие от свободной энергии Гиббса, которая характеризует отдельный компонент или систему в целом, **химический потен-**

циал характеризует компонент, входящий в состав системы и испытывающий воздействие всех остальных компонентов.

Изменение свободной энергии Гиббса всей системы равно сумме произведений числа молей каждого компонента на его химический потенциал, т. е.

$$dG = \sum m_K dn_K. \quad (3.2)$$

Если в гетерогенной системе происходит **самопроизвольное** перераспределение компонентов между фазами, то $dG < 0$ и неравенство

$$\sum m_K dn_K < 0 \quad (3.3)$$

выражает общее условие **возможности протекания процессов в открытых системах.**

Из выражения (3.3) следует, что **компонент будет переходить самопроизвольно из фазы (1), где он имеет более высокий химический потенциал, в фазу (2), где его химический потенциал ниже, т. е.**

$$m_K^1 > m_K^2. \quad (3.4)$$

Такой переход сопровождается уменьшением химического потенциала в первой фазе и увеличением его во второй фазе.

При достижении равновесия химические потенциалы данного компонента в обеих фазах при данной температуре равны между собой, т.е.

$$m_K^1 = m_K^2. \quad (3.5)$$

При этом его равновесные активности (концентрации) в обеих фазах остаются неизменными.

Химический потенциал зависит от природы веществ, их активностей (концентраций), от температуры и от давления (для газообразных веществ).

Зависимость химического потенциала компонента от концентрации выражается уравнением

$$m_K = m_K^0 + RT \ln c_K, \quad (3.6)$$

где c_K – концентрация компонента в данной фазе, моль/л или экв/л;

m_K^0 – стандартный химический потенциал компонента в данной фазе при 298 К, зависящий от природы компонента и природы фазы.

Исходя из уравнений (3.5) и (3.6) для двух равновесных фаз запишем

$$m_K^{0(1)} + RT \ln c_K^{(1)} = m_K^{0(2)} + RT \ln c_K^{(2)}, \quad (3.7)$$

при этом $m_k^{0(1)}$ и $m_k^{0(2)}$ и при $T = const$ являются величинами постоянными, тогда

$$\frac{m_K^{0(2)} - m_K^{0(1)}}{RT} = \ln \frac{c_K^{(1)}}{c_K^{(2)}}. \quad (3.8)$$

Так как все члены, входящие в левую часть уравнения, постоянны, то

$$\ln \frac{c_K^{(1)}}{c_K^{(2)}} = \ln K \quad \text{или} \quad \frac{c_K^{(1)}}{c_K^{(2)}} = K, \quad (3.9)$$

где K – термодинамическая константа (коэффициент) распределения. **Выражение (3.9) является математической записью закона Нернста–Шилова.**

Если распределяемый компонент диссоциирует или ассоциирует в данных фазах, то выражение (3.9) принимает вид

$$K = \frac{c_K^{(1)}(1 - a_1)}{c_K^{(2)}(1 - a_2)}, \quad (3.10)$$

где a_1 и a_2 – степени диссоциации или ассоциации компонента в первой и второй фазах соответственно.

Численное значение коэффициента распределения (K) зависит от природы равновесных фаз, природы распределяемого между ними компонента, от температуры и не зависит от относительного количества равновесных фаз и исходной концентрации распределяемого компонента.

Закон распределения Нернста–Шилова находит широкое применение в решении разнообразных практических задач.

Экстракцией называется физический процесс разделения гомогенной смеси (раствора) двух и более веществ на составляющие компоненты с помощью **вспомогательного растворителя – экстрагента**, добавление которого вызывает расслаивание раствора. **Экстрагент** выбирается с таким расчетом, чтобы он не смешивался с исходным раствором и хорошо растворял в себе экстрагируемый компонент. При этом экстрагирование будет тем полнее, чем больше коэффициент распределения отличается от единицы. Например, экстрагентом для извлечения иода из воды может служить четыреххлористый углерод (CCl_4), коэффициент распределения при этом равен

$$K = \frac{C_{I_2}^{CCl_4}}{C_{I_2}^{H_2O}}.$$

Следует заметить, что полноту экстрагирования можно увеличить, если имеющийся запас экстрагента использовать по частям, учитывая, что все процессы идут до установления равновесия.

Извлечение вещества жидкостью из жидкости называется жидкостной экстракцией, газа жидкостью или твердой фазой – газовой абсорбцией, твердого вещества жидкостью – выщелачиванием.

Различная растворимость примесей в расплаве и соприкасающейся с ним твердой фазе количественно характеризуется коэффициентом сегрегации (K_C):

$$K_C = C_S / C_L, \quad (3.11)$$

где C_S – концентрация примеси в твердой фазе; C_L – концентрация примеси в жидкой фазе (расплаве).

Например, при очистке полупроводниковых материалов от примесей методами направленной кристаллизации расплава или зонной плавки примеси, для которых $K_C < 1$ (Al, Ga в Ge: $K_C = 0,01$; In в Ge: $K_C = 0,001$; Te и Bi в Ge: $K_C = 4 \times 10^{-5}$), концентрируются в зоне расплава, а в зоне кристаллизации образуется слой вещества более чистого относительно указанных примесей. При этом чем меньше единицы значение коэффициента сегрегации, тем эффективнее очистка от примесей.

Примеси, для которых $K_C > 1$ (В в Ge: $K_C = 17,3$), концентрируются в твердой фазе, и эти методы очистки малоэффективны.

Очистка от примесей с $K_C = 1$ практически невозможна, например В в Si: ($K_C = 1$).

Учитывая исходные концентрации примеси в начальном участке очищаемого вещества и характер распределения ее по слитку, а также значение коэффициента сегрегации, можно получить материал с равномерным распределением примеси по слитку образца. Так, если в расплавленную зону германия ввести легирующую примесь с $K_C > 1$, например Zn, то прохождением зоны расплава вдоль всего слитка можно достигнуть равномерного распределения примеси и получить материал с дырочным механизмом проводимости.

Следует заметить, что по данным зонной плавки или направленной кристаллизации можно определить численное значение коэффициента сегрегации. Для этого слиток после очистки делят на равные части и в каждой аналитически определяют концентрацию исследуемой примеси. Зная первоначальное содержание примеси в материале, вычисляют коэффициент сегрегации.

Коэффициент сегрегации можно определить, используя диаграммы плавкости основного вещества и компонента-примеси как отношение концентрации примеси в твердой фазе C_S (проекция точки пересечения изотермы с линией солидус на ось составов) к концентрации примеси в жидкой фазе (расплаве) C_L (проекция точки пересечения изотермы с линией ликвидус на ось составов) при заданной температуре.

2. Экспериментальная часть

Порядок выполнения опыта. Приготовьте из четыреххлористого углерода, 0,05 н раствора иода в четыреххлористом углероде и воды смеси различ-

ных составов. Для этого отмерьте с помощью мерного цилиндра необходимые количества каждого из компонентов, как указано в табл. 3.1, и поместите в мерные колбы емкостью 200–250 мл.

Таблица 3.1

Составы исследуемых смесей

Номер смеси	Объем 0,05 н раствора I ₂ в четыреххлористом углероде CCl ₄ , мл	Объем четыреххлористого углерода CCl ₄ , мл	Объем воды, мл
1	5	15	100
2	10	10	100
3	12	8	100
4	15	5	100

Закройте колбы плотно пробками и с помощью магнитной мешалки перемешайте содержимое в течение 30–40 мин. Отключите мешалку и оставьте колбы на 10–20 мин отстаиваться для расслоения жидкостей. Затем содержимое колбы со смесью №1 перелейте в делительную воронку для отделения органического слоя от неорганического (водного). Слейте органический слой (окрашенный в фиолетовый цвет) в пронумерованный стакан №1, водный – в стакан №2.

Концентрацию иода в экв/л (нормальность) определяют титрованием смесей растворами гипосульфита натрия. При этом протекает следующая окислительно-восстановительная реакция:



Для установления точки эквивалентности указанную реакцию проводят в присутствии крахмала, который является индикатором на I₂.

Заполните две бюретки для титрования растворами гипосульфита натрия различных концентраций: 0,05 н и 0,001 н.

Определите концентрацию иода в органическом слое: для этого из стакана №1 с помощью мерного цилиндра **возьмите 2 мл смеси**, перенесите в коническую колбу для титрования, **добавьте 25 мл дистиллированной воды** (гипосульфитом можно титровать только водный раствор) и **несколько капель крахмала** (индикатор на I₂). Постепенно, по каплям добавляя из бюретки **0,05 н раствор гипосульфита натрия**, оттитруйте содержимое конической колбы до обесцвечивания раствора. В процессе титрования колбу все время встряхивайте, чтобы иод постепенно внедрялся в водную часть раствора. Определите объем раствора гипосульфита, использованного для титрования, и запишите в табл. 3.2.

Каждую смесь **титруйте не менее трех раз** (до получения трех близких по значениям результатов), взяв для расчета среднее значение объема гипосульфита, использованного для титрования.

Определите концентрацию иода в водном слое: из стакана №2 с помощью мерного цилиндра **возьмите 20–25 мл смеси**, перенесите в коническую колбу для титрования и **добавьте несколько капель крахмала**. Оттитруйте содержимое конической колбы **0,001 н раствором гипосульфита натрия**, соблюдая все вышеуказанные условия титрования. Определите объем раствора гипосульфита, использованного для титрования водного слоя, и запишите в табл. 3.2.

Повторите эксперимент для составов №2, 3, 4. Результаты эксперимента и данные опыта занесите в табл. 3.2.

Так как концентрация растворов гипосульфита натрия выражена через нормальность (экв/л), то для расчета концентрации иода в титруемой смеси используйте закон эквивалентов: **объемы реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям**. Тогда

$$\frac{V_{\text{смеси}}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{C_{\text{I}_2}}, \quad (3.12)$$

где $V_{\text{смеси}}$ – объемы титруемых смесей, органического и водного слоев соответственно, мл;

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – объемы гипосульфита, использованные для титрования органического и водного слоев, соответственно мл;

C_{I_2} – концентрации (нормальности) иода в органическом или водном слоях, экв/л;

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ – концентрация (нормальность) растворов гипосульфита, используемых на титрование; для органического слоя $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,05 \text{ н}$, для водного $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0,001 \text{ н}$.

Таблица 3.2

Форма записи результатов опыта

Номер смеси	Органический слой CCl_4		Водный слой		Значение К	
	Объем титруемой смеси, V_1 , мл	Объем 0,05 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, используемый на титрование V_2 , мл	Концентрация I_2 в органическом слое, $C_{\text{I}_2}^{\text{CCl}_4}$, экв./л	Объем титруемой смеси, V_3 , мл		Объем 0,001 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, использованного на титрование V_4 , мл

При выполнении анализа результатов опыта выполните задания и ответьте на вопросы:

1. **Рассчитайте** для всех исследуемых смесей концентрации иода в четыреххлористом углероде ($C_{I_2}^{CCl_4}$), пользуясь данными табл. 3.2 и соотношением (3.12).

$$C_{I_2}^{CCl_4} = \frac{V_2 \times 0,05}{V_1}, \text{ экв./л.} \quad (3.13)$$

Данные занесите в табл. 3.2.

2. **Рассчитайте** для всех исследуемых смесей концентрации иода в водном слое:

$$C_{I_2}^{(H_2O)} = \frac{V_4 \times 0,001}{V_3}, \text{ экв./л.} \quad (3.14)$$

Данные запишите в табл. 3.2.

3. По полученным данным **рассчитайте** коэффициент распределения иода между двумя несмешивающимися жидкостями (вода – четыреххлористый углерод), используя соотношение (3.9):

$$K = \frac{C_{I_2}^{CCl_4}}{C_{I_2}^{H_2O}}.$$

4. **Сравните** коэффициенты распределения для всех смесей и **установите**, зависит ли коэффициент распределения от концентрации раствора. **Сделайте вывод**, указав, что установлено в результате выполнения опыта. В каких случаях четыреххлористый углерод может быть использован в качестве экстрагента?

Ответы должны быть полными и обоснованными.

Контрольные вопросы

1. Объясните физический смысл химического потенциала. От каких факторов зависит его численное значение? Укажите условия и предел самопроизвольного протекания процессов в открытых термодинамических системах.

2. Что называется коэффициентом распределения? От каких факторов зависит его численное значение?

3. Что называется экстракцией? Учитывая, что хлороформ хорошо растворяет иод, укажите какой из компонентов является экстрагентом в смеси иод, вода и хлороформ. Ответ необходимо обосновать.

4. В каких случаях используют понятие коэффициента сегрегации? Какие значения имеет $K_{сегр}$ при легировании материалов различными примесями?

Литература

1. Краткий курс физической химии : учеб. пособие для вузов / под ред. С. Н. Кондратьева. – М. : Высш. шк., 1978.

2. Голиков, Г. А. Руководство по физической химии : учеб. пособие для вузов / Г. А. Голиков. – М. : Высш. шк., 1988.

3. Угай, Я. А. Введение в химию полупроводников : учеб. пособие для вузов / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк. 1989.

Лабораторная работа №4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И ЯВЛЕНИЯ

Цель работы: на конкретных примерах изучить электрохимические процессы, протекающие в гальванических элементах и при электролизе водных растворов электролитов.

1. Теоретическая часть

Электрохимия имеет важное практическое значение для многих областей науки и техники. Исключительно велика роль электрохимических процессов и явлений в технологии изготовления и эксплуатации радиоэлектронных приборов и систем (электросинтез, электрохимическое травление, оксидирование, получение тонких пленок декоративного и специального назначения, антикоррозионные покрытия, создание контактов и др.).

Процессы прямого превращения химической энергии в электрическую или электрической в химическую называются **электрохимическими процессами**.

Электрохимические системы, в которых химическая энергия превращается в электрическую, называются **гальваническими элементами**; системы, в которых электрическая энергия превращается в химическую, называются **электролизными**.

В основе электрохимических процессов лежат **гетерогенные окислительно-восстановительные реакции**, протекающие на границе раздела фаз: электрод–раствор (расплав) электролита.

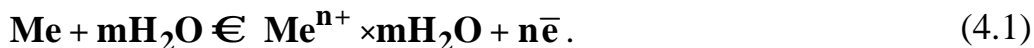
Скорость электрохимических процессов зависит как от **природы электролита, его концентрации, величины pH** (для водных растворов электролитов), **внешних условий (T, P)**, **наличия катализатора**, так и от **природы электродов**, которая численно характеризуется величиной электродного потенциала.

1.1. Электродные потенциалы

Электроды делятся на **инертные**, не участвующие в окислительно-восстановительном процессе, например графитовые или платиновые, и **активные**, выполненные из любого металла, кроме благородного, способные сами окисляться. Наряду с металлическими к активным электродам относятся и газовые, в частности **водородный и кислородный**.

Рассмотрим систему: **активный металлический электрод–водный раствор**. Под действием полярных молекул воды ионы металла поверхностного слоя в гидратированном состоянии переходят в раствор. В результате на поверхности металла остается нескомпенсированный отрицательный заряд, в растворе создается избыточный положительный заряд с максимальной плотностью в слое, прилегающем к электроду. По мере перехода ионов металла в раствор

увеличивается как отрицательный заряд электрода, так и положительный заряд раствора, при этом ввиду обратимости процесса ионы металла из раствора все чаще притягиваются на металлический электрод. Наконец скорости прямого и обратного процессов сравниваются, т.е. установится химическое равновесие, которое можно выразить уравнением



Состояние равновесия зависит как от активности металла, так и от концентрации его ионов в растворе и численно характеризуется константой равновесия, которая для данной гетерогенной системы при $P = \text{const}$ равна

$$K_P = K_C = C_{\text{Me}^{n+}}. \quad (4.2)$$

В случае **активных металлов (Zn, Fe, Cr и др.) равновесие (4.1) смещено вправо ($K_P > 1$)**. При погружении электрода из указанных металлов в водный раствор его соли для достижения равновесной концентрации ионы металла будут переходить в раствор и поверхность электрода зарядится отрицательно, а раствор электролита – положительно.

В случае **малоактивных металлов (Cu, Ag, Hg и др.) равновесие (4.1) смещается влево ($K_P < 1$)**. Если электрод из таких металлов погрузить в водный раствор его соли, то ионы металла из раствора будут переходить на поверхность металла и поверхность электрода зарядится положительно, а раствор электролита – отрицательно.

Таким образом, на границе электрод–раствор электролита возникает двойной электрический слой, т.е. разность потенциалов между электродом и раствором электролита.

Потенциал, возникающий на металлическом электроде, находящемся в равновесии с собственными ионами в растворе электролита, называется **равновесным электродным потенциалом** (j^P , В). Для активных металлов он отрицателен, для малоактивных положителен.

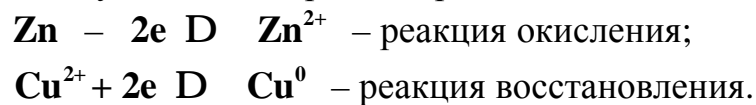
Схематически электроды записываются в молекулярной или ионной формах, например:



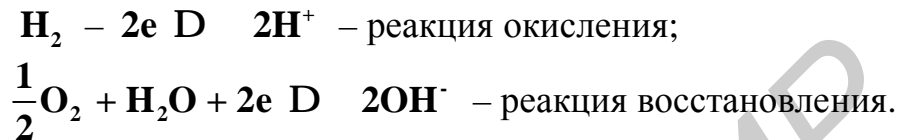
Газовые (водородный и кислородный) электроды записываются в виде



Вертикальная черта характеризует поверхность раздела между двумя фазами и показывает обратимость между восстановленными (Zn , Cu , H_2 , OH^-) и окисленными (Zn^{2+} , Cu^{2+} , 2H^+ , O_2) формами электродов, что можно выразить уравнениями соответствующих электродных реакций:



Для газовых электродов:



Электроды, обратимые относительно собственных ионов в растворе электролита, называются **электродами 1-го рода**.

Численные значения равновесных электродных потенциалов (j^P) рассчитываются по уравнению Нернста:

$$j_{\text{эл-да}}^P = j_{\text{эл-да}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок}}^a}{C_{\text{вос}}^e}, \quad (4.3)$$

где $j_{\text{эл-да}}^0$ – стандартный электродный потенциал, В;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль·К;

T – температура, К;

F – постоянная Фарадея, равная 96 500 Кл;

n – число электронов-участников в данной электродной реакции (для металлических электродов совпадает с зарядом иона металла);

$C_{\text{ок}}^a$ и $C_{\text{вос}}^e$ – концентрации окисленных и восстановленных форм электродов в степени стехиометрических коэффициентов, стоящих в уравнениях соответствующих электродных реакций.

Переходя от натурального логарифма к десятичному (коэффициент перевода 2,3) и подставляя численные значения постоянных R и F , при $T = 298 \text{ К}$ получим

$$j_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^P = j_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Me}^{n+}}; \quad (4.4)$$

$$C_{\text{Me}} = \text{const} = 1;$$

$$j_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^P = j_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}; \quad (4.5)$$

$$j_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^P = j_{\text{O}_2/2\text{OH}^-}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{P_{\text{O}_2}}{C_{\text{OH}^-}^2}. \quad (4.6)$$

Принимая P_{H_2} и P_{O_2} равные 1 атм (101 кПа), получим

$$j_{2H^+/H_2}^P = j_{2H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg C_{H^+}, \quad (4.7)$$

$$j_{O_2/2OH^-}^P = j_{O_2/2OH^-}^0 - 0,059 \lg C_{OH^-}. \quad (4.8)$$

Из уравнений (4.4), (4.7) и (4.8) следует, что при $C_{Me^{n+}}$, C_{H^+} , C_{OH^-} равных 1 моль/л, $j^P = j^0$. Отсюда **стандартный потенциал электрода (j^0)** – это потенциал, возникающий на электроде при стандартных условиях ($T = 298 \text{ К}$; $P = 1 \text{ атм}$; $C_{\text{ионов}} = 1 \text{ моль/л}$). Для водородного электрода он принят за нуль, т.е. $j_{2H^+/H_2}^0 = 0$. Для всех остальных электродов j^0 определены относительно стандартного водородного электрода и сведены в **электрохимические ряды активностей** (для металлических электродов – **ряд напряжений металлов**) (табл. П. 3).

С учетом вышесказанного, используя табличное значение $j_{O_2/2OH^-}^0 = 0,4 \text{ В}$ и принимая во внимание, что $-\lg C_{H^+} = pH$, $-\lg C_{OH^-} = pOH$ и $pH + pOH = 14$, получим

$$j_{2H^+/H_2}^P = -0,059 pH, \quad (4.9)$$

$$j_{O_2/2OH^-}^P = 1,23 - 0,059 pOH. \quad (4.10)$$

Значения j^0 или j^P указывают на меру восстановительной способности атомов металлов и H_2 и окислительной способности их ионов и O_2 . **Чем меньше значение j** , тем ярче выражены **восстановительные свойства** (способность окисляться). **Чем больше значение j** , тем ярче выражены **окислительные свойства** (способность восстанавливаться). **Условием протекания окислительно-восстановительных реакций в водных растворах электролитов является неравенство**

$$j_{ок} > j_{вос}. \quad (4.11)$$

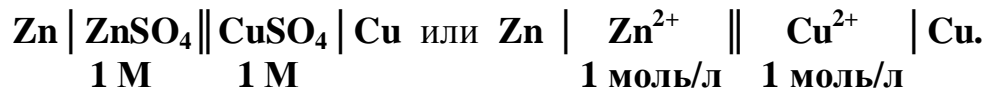
Из двух возможных реакций предпочтительней та, для которой неравенство (4.11) выполняется в большей степени. Следует заметить также, что отсутствие признаков реакции при выполнении условия (4.11) связано с торможением процесса, обусловленного наличием пассивационных (оксидных) слоев на поверхности активных металлов (Al_2O_3 , Cr_2O_3 и др.).

1.2. Гальванические элементы

Замкнутая электрохимическая система, состоящая из двух электродов, различных по химической природе, называется **химическим гальваническим элементом**.

Электрод с меньшим значением j^0 или j^P называется **анодом**, на нем идут **процессы окисления**. Электрод с большим значением j^0 или j^P называется **катодом**, на нем идут **процессы восстановления**.

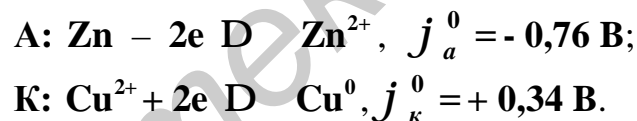
Классическим примером химического гальванического элемента служит элемент Даниэля–Якоби, схему которого можно представить в виде



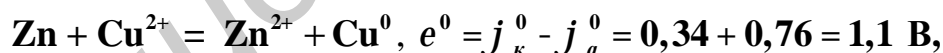
Двойная черта в схеме показывает, что два электролита пространственно разделены. Они соединяются посредством проводника второго рода (электролитического мостика). Во внешней цепи электроды соединены металлическим проводником первого рода.

$$\text{Так как } C_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \text{ моль/л, то } j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^P = j_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В;} \\ j_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^P = j_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,34 \text{ В (табл. П. 3).}$$

При соединении электродов равновесие нарушается вследствие перехода электронов по внешней цепи от цинкового электрода (анода) к медному (катоде), а анионов SO_4^{2-} по внутренней цепи в обратном направлении. Возникает **самопроизвольный анодно-катодный процесс** по схеме



Суммируя электродные реакции, получим



где e^0 – стандартная электродвижущая сила (ЭДС) элемента, В.

При условиях, отличных от стандартных, значения j^P рассчитываются по уравнению Нернста (4.4).

В результате самопроизвольных процессов система (гальванический элемент) совершает максимально полезную электрическую работу A'_M , равную

$$A'_M = nF e^0, \quad (4.12)$$

где nF – количество прошедшего электричества, Кл;

n – число электронов-участников в данной электрохимической реакции.

С другой стороны, при обратимом процессе ($T = \text{const}$; $P = \text{const}$) совершаемая системой работа равна убыли свободной энергии Гиббса, DG° :

$$A'_M = -DG^0 = RT \ln K_p, \quad (4.13)$$

где $K_p = K_c$ – константа равновесия, равная в данном случае отношению $C_{Zn^{2+}} / C_{Cu^{2+}}$

Сопоставляя уравнения (4.12) и (4.13), имеем

$$DG^0 = -nF e^0, \quad (4.14)$$

$$nF e^0 = RT \ln K_p = 2,3RT \lg K_p, \quad (4.15)$$

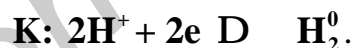
$$\lg K_p = \frac{nF e^0}{2,3RT} = \frac{ne^0}{0,059}, \quad (4.16)$$

где $0,059 = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 / 96 \cdot 500$.

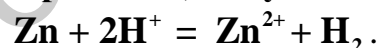
Замкнутая электрохимическая система из двух электродов в одном и том же электролите называется химическим гальваническим элементом типа Вольта. Элемент Вольта состоит из медного и цинкового электродов в растворе серной кислоты. Схема его записывается в виде



Так как $j_{Zn^{2+}/Zn}^0 < j_{Cu^{2+}/Cu}^0$, анодом будет цинковый электрод, катодом – медный электрод. Уравнения анодно-катодных процессов имеют вид



Суммируя электродные реакции, получим



Первоначальное значение ЭДС равно контактной разности стандартных потенциалов цинкового и медного электродов, т.е.

$$e = j_{Cu^{2+}/Cu}^0 - j_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,1 \text{ В.}$$

С течением времени ЭДС элемента падает, что вызвано изменением величин электродных потенциалов катода и анода. Явление смещения величин электродных потенциалов от их равновесных значений при прохождении тока называется **поляризацией электродов**. В зависимости от природы возникновения поляризация делится на **химическую и концентрационную**. Химическая поляризация обусловлена изменением химической природы электродов при выделении на них продуктов электрохимической реакции. Например, в элементе Вольта потенциал катода (медного электрода) уменьшается за счет выделения на нем молекулярного водорода (H_2) и изменения химической природы электрода. При этом потенциал катода в пределе становится равным потенциалу водородного электрода, т.е.

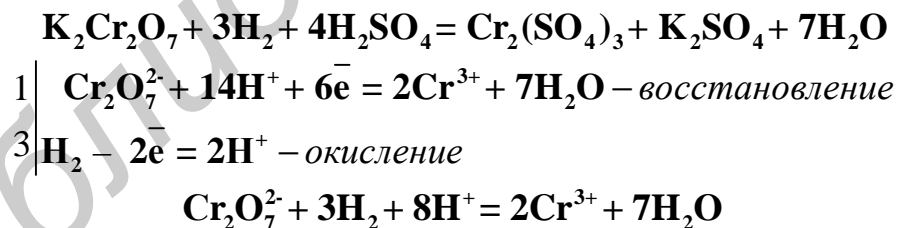
$$j_K = j_{2H^+/H_2}^P = - 0,059 \text{ рН.}$$

Концентрационная поляризация обусловлена изменением концентрации потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях при прохождении тока. При этом **потенциал анода увеличивается** за счет возрастания концентрации положительных ионов при окислении анода (например ионов Zn^{2+} в элементе Вольта). Таким образом, в указанном элементе **анод поляризуется концентрационно, а катод – химически.**

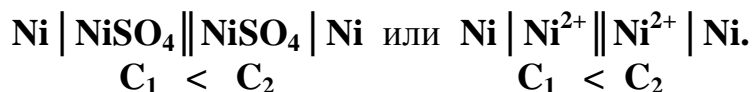
В химических элементах типа Даниэля–Якоби имеет место концентрационная **поляризация**. При этом потенциал анода растет за счет увеличения концентрации положительных ионов при окислении анода, а потенциал катода уменьшается за счет снижения концентрации положительных ионов при их восстановлении на катоде.

Поляризация электродов при работе гальванических элементов тормозит электрохимические процессы и, как следствие, обуславливает уменьшение ЭДС элементов.

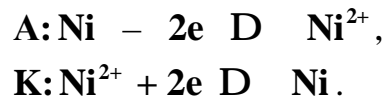
Явление уменьшения поляризации называется **деполяризацией**. **Механическое удаление пузырьков газа** с поверхности электрода или **перемешивание электролита**, снижающее концентрацию потенциалопределяющих ионов в приэлектродных слоях, – это **физическая деполяризация**, а **введение в электролит химических соединений — сильных окислителей** ($K_2Cr_2O_7$, MnO_2 , O_2 и др.) и **веществ, связывающих избыточные ионы** в труднорастворимые или малодиссоциирующие соединения или комплексы – **химическая деполяризация**. Например, для уменьшения химической поляризации катода в элементе Вольта в катодное пространство добавляется несколько капель бихромата калия $K_2Cr_2O_7$. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция, приводящая к окислению восстановленного на катоде **водорода (H_2)**:



Зависимость величины электродного потенциала от концентрации потенциалопределяющих ионов обуславливает существование **концентрационных гальванических элементов**, например



Электрод в растворе электролита с **меньшей концентрацией** – **анод** (меньшее значение j^P), с **большой** – **катод** (большее значение j^P). Анодно-катодный процесс протекает по схеме



Возникающая при этом ЭДС зависит от соотношения концентраций и определяется по уравнению

$$e = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_2}{C_1}, \quad (4.17)$$

где $C_2 > C_1$.

Таким образом, **главным критерием возможности** протекания электрохимических процессов в гальваническом элементе является **положительный знак ЭДС**, т.е. неравенство

$$e > 0 \quad \text{или} \quad j_K > j_A. \quad (4.18)$$

1.3. Процессы электролиза

Простейшая электролизная система состоит из электролизера (электролитическая ванна), электродов (инертных или активных), электролита (раствора или расплава), источника постоянного тока. Электрод, подключенный к отрицательному полюсу источника тока, называется **катодом**, к положительному – **анодом**.

Зависимость между количеством электричества (Q), прошедшего через электролизер, и массой (объемом) веществ, претерпевших превращение на электродах и в электролите, выражается **двумя законами Фарадея**, которые можно записать уравнениями, приведенными ниже.

1-й закон Фарадея:

$$m = kQ = kIt \quad \text{или} \quad V = kIt, \quad (4.19)$$

где k – коэффициент пропорциональности, при этом $k = m$, если $Q = 1$ Кл;

$m(V)$ – массы (объемы) веществ, претерпевших превращения, г(л);

I – сила тока, А;

t – время прохождения тока, с.

2-й закон Фарадея – одинаковые количества электричества преобразуют **эквивалентные** количества веществ:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1^0}{V_2^0} = \frac{V_{\mathcal{E}_1}^0}{V_{\mathcal{E}_2}^0}, \quad (4.20)$$

где $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ и $V_{\mathcal{E}_1}^0, V_{\mathcal{E}_2}^0$ – эквивалентные массы и эквивалентные объемы (н.у.) веществ, претерпевших превращения.

Из второго закона Фарадея следует, что при $Q = F = 96\,500 \text{ Кл}$ $m = \mathcal{E}$ или $V^0 = V_{\mathcal{E}}^0$, тогда

$$k = \frac{\mathcal{E}}{F} \text{ или } k = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F}, \quad (4.21)$$

где k – электрохимический эквивалент вещества, г/Кл или л/Кл.

Отсюда можно записать уравнение, объединяющее 1- и 2-й законы Фарадея:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It \text{ или } V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} It. \quad (4.22)$$

Следует заметить, что количества веществ, полученных практически, всегда меньше рассчитанных, что численно характеризуется величиной выхода по току (B_T), при этом $B_T < 1$.

$$B_T = \frac{m_{np}}{m_p} \text{ или } B_T = \frac{Q_p}{Q_{np}}. \quad (4.23)$$

С учетом выхода по току (B_T) уравнения (4.22) примут вид

$$m = \frac{\mathcal{E}}{F} It B_T \text{ или } V^0 = \frac{V_{\mathcal{E}}^0}{F} It B_T. \quad (4.24)$$

Снижение выхода по току обусловлено различными причинами, важнейшими из которых являются **поляризация и перенапряжение при прохождении тока**. Накопление продуктов электролиза на электродах изменяет их природу и величину электродных потенциалов (**химическая поляризация**). При этом в электролизере возникает **внутренний гальванический элемент**, ЭДС которого направлена встречно внешней ЭДС и называется ЭДС поляризации ($e_{\text{поляр}}$). Для преодоления поляризации извне на электроды подается **избыточное напряжение**, называемое **перенапряжением** (h_k и h_a). Численное значение h зависит от природы выделяемых на электродах веществ, природы электродов и состояния их поверхности, плотности тока ($i = I/S$, А/см²) и других факторов. При этом $h_{\text{газов}} \gg h_{\text{Me}}$, отсюда ЭДС разложения электролита будет равна

$$e_{\text{разл}} = e_{\text{поляр}} + h_k + h_a. \quad (4.25)$$

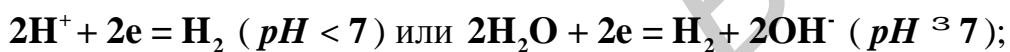
Таким образом, характер и скорость процессов электролиза (**восстановления на катоде и окисления на аноде**) зависят:

- 1) от активности частиц в электролите, численно определяемой величиной j^0 или j^p . Чем больше значение j , тем быстрее идет процесс восстановления на катоде; чем меньше j , тем быстрее идет процесс окисления на аноде;
- 2) от концентрации частиц в электролите;
- 3) от величины перенапряжения, h , В.

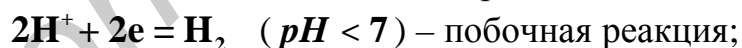
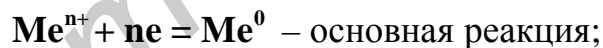
Катодные процессы

С учетом названных факторов при сопоставимой концентрации частиц ряд напряжений металлов по восстановительной способности их ионов условно разбивается на три группы:

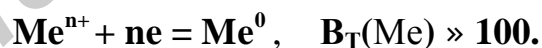
1) ионы металлов повышенной химической активности от Li до Al включительно из водных растворов не восстанавливаются $V_T(\text{Me}) = 0$, а восстанавливается H_2 по уравнениям



2) ионы металлов средней активности от Mn до H восстанавливаются наряду с водородом $V_T(\text{Me}) < 100\%$, так как $h_{\text{H}_2} \gg h_{\text{Me}}$. Электродные реакции имеют вид



3) ионы металлов малоактивных, стоящих в ряду напряжений после H, восстанавливаются без участия водорода по уравнению



Анодные процессы

Характер и вид анодных процессов зависят также от природы анода. В случае инертного (нерастворимого) анода на нем идут процессы окисления частиц электролита в следующей последовательности:

1) сложные кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- и др.) и элементарный F^- – из водных растворов не окисляются, а окисляется кислород по уравнениям



2) элементарные анионы (S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- и др.) окисляются без участия кислорода тем быстрее, чем меньше значение j^0 (j^p). При этом следует учесть, что окисление хлора ($j_{Cl_2/2Cl^-}^0 = 1,36$ В) происходит за счет большего перенапряжения кислорода ($j_{O_2/2OH^-}^0 = 1,23 - 0,059 pH$). Анодные реакции имеют вид, например,



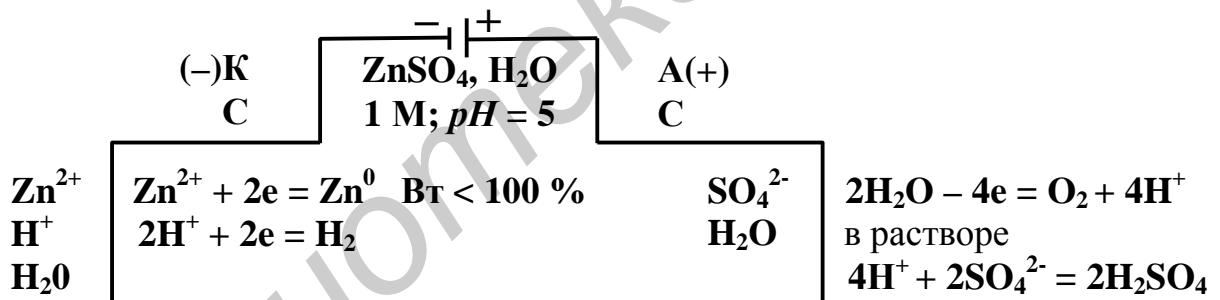
В случае активного (растворимого) анода окисляется сам анод по уравнению



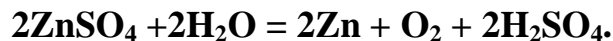
При электролизе расплавов электролитов реакции, связанные с разложением воды, исключаются. Последовательность разряда ионов зависит от их активности и концентрации.

Пример схемы электролиза 1М раствора $ZnSO_4$ ($pH = 5$): а) на графитовых электродах; б) на цинковых.

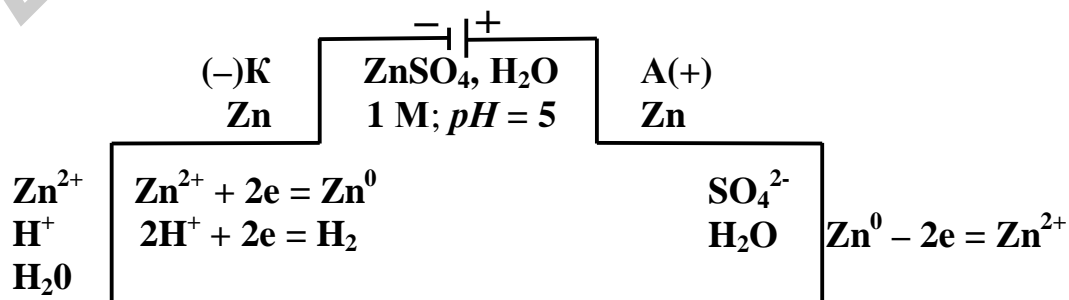
а) Запишем схему электролизной системы:



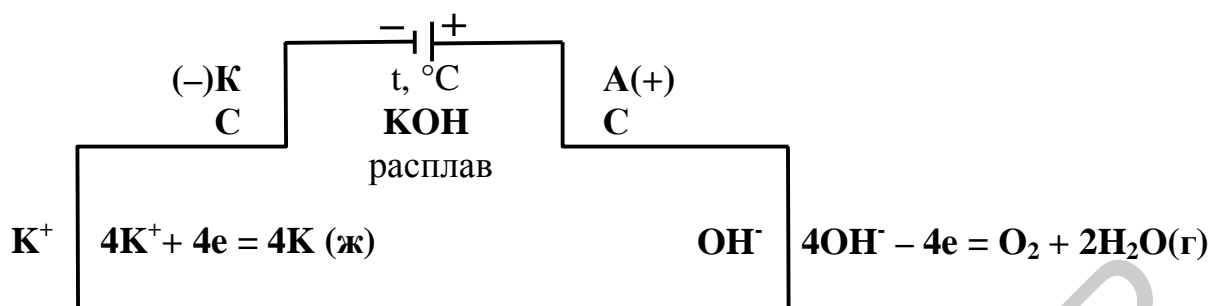
Суммарное уравнение электролиза:



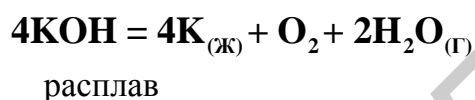
б) Схема электролизной системы и уравнения электродных процессов:



Пример электролиза расплава **КОН** на графитовых электродах:



Суммарное уравнение процесса электролиза



2. Экспериментальная часть

2.1. Установить химическую активность металлов в водных растворах электролитов и их положение в электрохимическом ряду активностей

Порядок выполнения опыта. Налейте в три пробирки по 2–3 мл **0,5 н растворов солей Al, Fe (III), Cu (II)**. Опустите в пробирки с растворами **гранулы (кусочки) Zn**. В пробирку с раствором **FeCl₃** добавьте несколько **капель** красной кровяной соли (железосинеродистый калий) **K₃[Fe(CN)₆]** – индикатора на ионы **Fe²⁺**. Спустя 2–3 мин запишите результаты наблюдений, обратив внимание на появление синего окрашивания (турнбулевой сини) **Fe₃[Fe(CN)₆]₂** в пробирке с **FeCl₃**. Вылейте содержимое пробирок в сосуд для отходов, сполосните пробирки дистиллированной водой.

Повторите опыт в той же последовательности с **растворами солей Al, Zn, Fe(III)**, поместив в них **кусочки Cu**. Запишите результаты наблюдений.

Аналогично предыдущим опытам поместите в пробирки с **растворами солей Zn, Fe (III), Cu (II)** **гранулы Al**. Объясните причину отсутствия явных признаков реакций.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания:

1. **Запишите** для всех случаев уравнения окислительно-восстановительных реакций в молекулярной и краткой ионной формах.

2. **Выпишите** из табл. П.3 значения j^0 для следующих сопряженных пар: **Al³⁺/Al, Zn²⁺/Zn, Cu²⁺/Cu, Fe³⁺/Fe и Fe³⁺/Fe²⁺** и дайте обоснованное объяснение характеру указанных реакций, используя основные условия их протекания.

3. **Расположите** исследуемые металлы по убыванию их активности в водных растворах.

2.2. Определение стандартной ЭДС химического гальванического элемента

Порядок выполнения опыта. Соберите медно-цинковый гальванический элемент, для чего налейте в два химических стакана емкостью 100 мл до 2/3 объема **1 М растворы солей: в один – $ZnSO_4$, в другой – $CuSO_4$.** Погрузите в них предварительно обработанные электроды: **цинковый в $ZnSO_4$, медный в $CuSO_4$.** Соедините электролиты в стаканах электролитическим мостиком (U-образная стеклянная трубка, заполненная раствором **KCl**). Подсоедините электроды к измерительному прибору и запишите значение ЭДС. По окончании опыта электроды отсоедините, промойте дистиллированной водой и просушите фильтровальной бумагой. Электролиты вылейте обратно в исходные емкости.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Составьте электрохимическую схему гальванического элемента в молекулярной и ионной формах, уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение токообразующей реакции.

2. Используя данные табл. П.3, рассчитайте значение стандартной ЭДС (e^0) и сравните с экспериментальным. Рассчитайте изменение свободной энергии Гиббса (DG^0), максимально полезную работу (A'_M) и константу равновесия (K_P).

3. Не проводя эксперимента, рассчитайте значения ЭДС исследуемого элемента при концентрациях растворов:

а) **0,001 М $ZnSO_4$ и 1 М $CuSO_4$;**

б) **1 М $ZnSO_4$ и 0,001 М $CuSO_4$.**

Сравните полученные значения ЭДС с величиной стандартной ЭДС и сделайте вывод о влиянии концентраций потенциалопределяющих ионов на величины электродных потенциалов и значения ЭДС.

4. Как изменятся процессы, если Zn- и Cu-электроды поместить в один и тот же раствор серной кислоты (H_2SO_4)? Ответ обосновать приведением электрохимической схемы гальванического элемента, уравнений электродных и токообразующей реакций.

5. Объясните на примере данного элемента (**Вольта**) явления поляризации и деполяризации.

6. Сделайте обобщающий вывод, от чего зависит значение ЭДС химического гальванического элемента.

2.3. Электролиз растворов солей на инертных электродах

При выполнении работы используются: электролизер (U-образная стеклянная трубка, закрепленная в штативе), графитовые электроды, выпрямитель тока Е-24М или ИЭПП-2 и **0,5 М растворы солей $CuSO_4$, KI, NaCl.**

Порядок выполнения опыта

1. **Налейте** в электролизер (ниже отводных боковых трубок) **0,5 М раствор CuSO_4** и опустите графитовые электроды, подсоединив их через выпрямитель к источнику тока. Включите выпрямитель тока и, поддерживая **напряжение 13–20 В, в течение 2–3 мин** наблюдайте за процессами на электродах. Выключите выпрямитель и достаньте электроды из электролизера.

Обратите внимание на вид поверхности катода. **В анодное пространство** электролизера **опустите полоску индикаторной бумаги** (или добавьте раствор лакмуса) и по цветовой эталонной шкале определите значение **pH** раствора.

Отработанный раствор слейте в специальный сосуд для отходов. Электролизер тщательно промойте водой.

Для удаления продуктов электролиза **обработайте электроды: катод в 10 %-ном растворе HNO_3 , анод в 5 %-ном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$** . После обработки промойте электроды водой и просушите салфеткой.

2. **Повторите опыт с 0,5 М раствором KI** . Обратите внимание на выделение пузырьков газа на катоде. Что наблюдается в анодном пространстве? Опыт проводите в течение 2–3 мин, после чего выключите выпрямитель, осторожно, не перемешивая содержимое электролизера, достаньте электроды.

В катодное пространство добавьте несколько капель **фенолфталеина**, в **анодное** – раствора **крахмала**. Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Вылейте отработанный раствор в сосуд для отходов, тщательно промойте электролизер водой.

Обработайте электроды: **катод в 10 %-ном растворе HCl , анод в 5 %-ном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$** , после чего промойте электроды водой и просушите салфеткой.

3. **Используя** методику предыдущих опытов, проведите электролиз **0,5 М раствора NaCl** . Обратите внимание на выделение пузырьков газа на обоих электродах. Спустя 2–3 мин после начала опыта отключите электролизер от источника и осторожно достаньте электроды. **В катодное пространство** добавьте несколько капель **фенолфталеина**, в **анодное** — **иодокрахмального раствора (крахмал + KI)**. Как изменилась окраска растворов в обоих случаях?

Обработайте электроды, как указано в предыдущем опыте. Вылейте отработанный раствор в сосуд для отходов и промойте тщательно электролизер и электроды водой.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Для каждого из трех опытов **составьте схемы** электролизных систем. Укажите значения **pH** водных растворов солей до электролиза, исходя из особенностей их гидролиза.

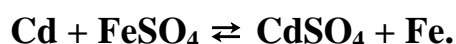
2. **Составьте уравнения** анодно-катодных процессов, а также уравнения вторичных реакций в электролитах анодного и катодного пространств. Как изменится при этом значение **pH** электролита?

3. На примере электролиза раствора NaCl **объясните влияние поляризации и перенапряжения** на характер анодной реакции. **Запишите** уравнение качественной реакции на молекулярный хлор.

4. **Сделайте вывод** об особенностях процессов электролиза, указав для каждого из трех опытов основные факторы, определяющие природу продуктов электролиза.

Контрольные вопросы

1. Составьте схему гальванического элемента, в котором самопроизвольно протекает реакция



Определите концентрацию раствора CdSO_4 , если железный электрод – стандартный, а ЭДС элемента равна 80 мВ. Запишите и рассчитайте значение K_p .

2. Укажите, при каких условиях можно создать гальванический элемент из двух электродов 1-го рода одинаковой химической природы. Приведите пример такого элемента, уравнения анодно-катодных процессов и рассчитайте ЭДС, DG и A'_m .

3. Составьте схему электролиза **1 М** раствора NiCl_2 ($pH = 5$) на стальном катоде и графитовом аноде. Запишите уравнения анодно-катодных процессов и суммарное уравнение электролиза. Рассчитайте, насколько увеличилась масса катода, если на аноде выделилось 112 л газа. Какой силы ток проходил через систему в течение 10 ч, если выход по току составил 100 %?

4. Приведите схему электролизной системы для получения металлического кальция. Запишите уравнения электродных реакций и рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 1 моля кальция.

Литература

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высш. шк., 1988.

2. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.

3. Фролов, В. В. Химия / В. В. Фролов. – М. : Высш. шк., 1986.

4. Боднарь, И. В. Метод. пособие к решению задач по курсу «Химия» / И. В. Боднарь, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 2001.

Лабораторная работа №5

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Цель работы: на конкретных примерах ознакомиться с основными видами электрохимической коррозии и методами защиты металлов от коррозии.

1. Теоретическая часть

Коррозией называется самопроизвольный процесс разрушения металлов под воздействием окружающей среды. **Критерием самопроизвольности** процессов коррозии является термодинамическая нестабильность металлов и уменьшение свободной энергии Гиббса (ΔG) при переходе их в окисленное состояние.

Скорость коррозии зависит от активности металла, характера коррозионной среды, условий взаимодействия с ней и природы продуктов коррозии.

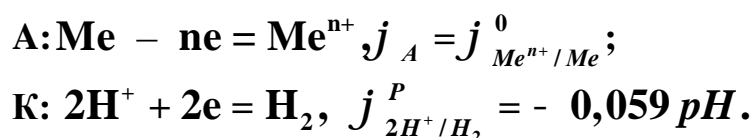
В зависимости от условий протекания коррозия делится на атмосферную, почвенную, в среде электролита и др.

По механизму протекания коррозионных процессов различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия протекает без возникновения электрического тока: **газовая** – в газах или парах без конденсата влаги на поверхности металла (окисление O_2 , Cl_2 и т.д. при высоких температурах); **жидкостная** – в растворах неэлектролитов (органические жидкости).

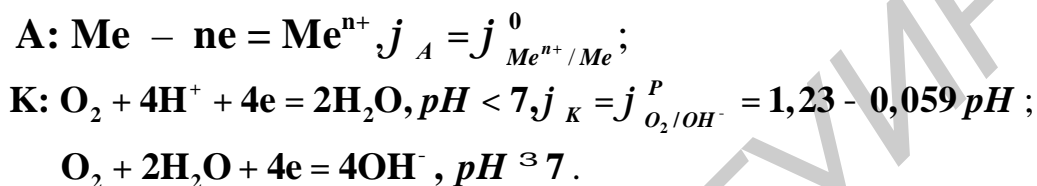
Основные продукты химической коррозии – **оксидные пленки**, пассивирующие поверхность металлов.

Электрохимическая коррозия – это окисление металлов в среде электролита с возникновением электрического тока. **Причиной электрохимической коррозии** является контакт металлов, различных по химической природе, неоднородность металлов по химическому и фазовому составу, наличие нарушенных оксидных или других пленок, примесей и др. В результате в присутствии электролита возникают короткозамкнутые макро- или микрогальванические элементы, в которых протекают сопряженные анодно-катодные процессы. Следует заметить, что **анодом** является металл с меньшим значением j ; **катодные участки** – это металл или примесные центры с большим значением j . Таким образом, электрохимическая коррозия – это анодное окисление металла с катодным восстановлением окислителя окружающей среды. В результате окисления анода электроны перемещаются к катодным участкам и поляризуют их, т.е. уменьшают их потенциалы. **Окислитель** среды, связывающий эти электроны, называется **деполяризатором**. Если окислителем являются ионы H^+ , то коррозия протекает с **водородной деполяризацией**. В наиболее простом виде она может быть выражена уравнениями



Как правило, с водородной деполяризацией корродируют металлы высокой химической активности, так как условием протекания электрохимической коррозии является положительный знак ЭДС ($e > 0$) или $j_K > j_A$.

Если окислителем является O_2 , то коррозия протекает с кислородной деполяризацией и выражается уравнениями



С кислородной деполяризацией корродируют все металлы, за исключением благородных или пассивирующихся.

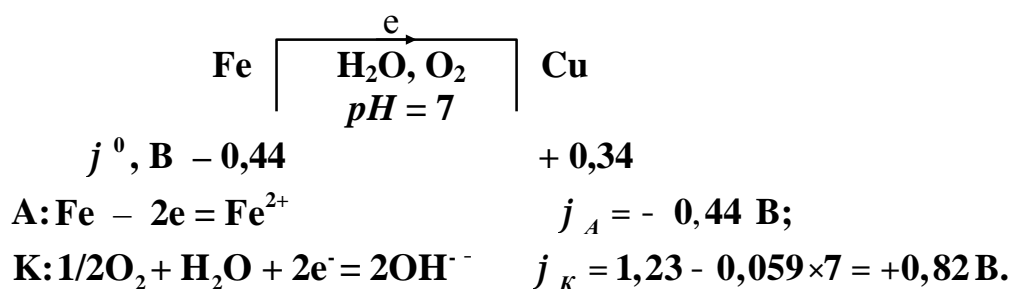
Скорость электрохимической коррозии зависит от активности металла, величины pH электролита, присутствия активаторов коррозии (O_2 , Cl^- и др.), температуры, природы катодных участков и др. Так, например, скорость коррозии с водородной деполяризацией может быть замедлена снижением температуры, увеличением pH , очисткой металлов от примесей, катализирующих выделение H_2 (Co , Ni , Pt и др.). При кислородной деполяризации скорость коррозии замедляется при уменьшении концентрации O_2 (деаэрация), снижении его парциального давления, введении в электролит восстановителя.

Активирующее действие ионов Cl^- (соленые почвы, морская вода и др.) объясняется их высокой адсорбируемостью на поверхности металлов, разрушением пассивирующих оксидных пленок или предотвращением их образования. Особенно большое влияние оказывают ионы Cl^- на коррозию Al , Cr , Fe , Ni и др. Кроме того, все металлы, за исключением Ag , Pb , образуют хорошо растворимые хлориды, что также способствует коррозии.

И наоборот, вторичные реакции, приводящие к образованию, например, основных гидроксидов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$, труднорастворимых в нейтральной или щелочной средах, тормозят коррозионные процессы. Гидроксиды же амфотерных металлов (Zn , Cr , Sn , Al и др.) нерастворимы только в нейтральных средах, поэтому для таких металлов опасны не только кислая, но и щелочная среды.

Рассмотрим термодинамическую возможность коррозии стальной детали с медными заклепками в условиях влажной атмосферы (H_2O , O_2), $\text{pH} = 7$.

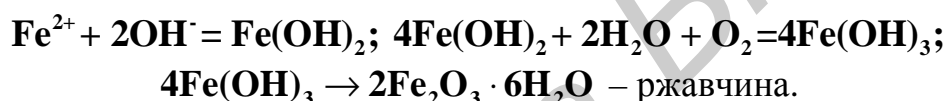
В результате контакта Fe с Cu возникает короткозамкнутый гальванический элемент по схеме



Возникающая при этом ЭДС равна

$$e = j_K - j_A = 0,82 - (-0,44) = 1,26 \text{ В},$$

а так как $DG = -nFe < 0$, то коррозия стальных изделий в таких условиях термодинамически возможна. Однако скорость коррозионных процессов снижается со временем вследствие вторичных реакций образования малорастворимых в нейтральной и щелочной средах основных гидроксидов железа и образования ржавчины:



Для борьбы с коррозией разрабатываются разнообразные **способы защиты**, выбор которых зависит от природы защищаемого металла, вида и габаритов изделий или оборудования, условий их эксплуатации, природы коррозионной среды и т.д. Все методы защиты условно делятся на следующие группы: а) легирование металлов; б) защитные покрытия (неметаллические и металлические); в) электрохимическая защита (протекторная и электрозащита); г) изменение свойств коррозионной среды.

Остановимся подробнее на отдельных из перечисленных методов защиты.

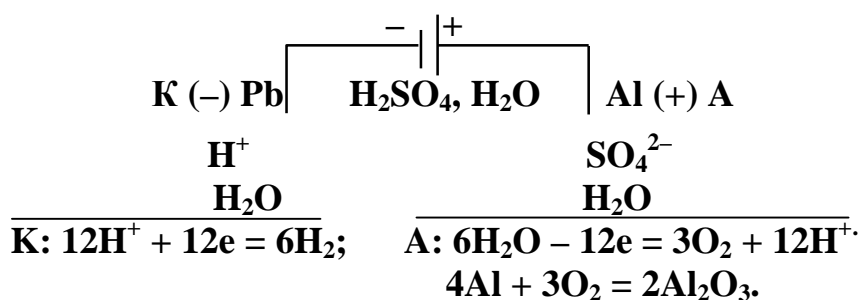
Неметаллические защитные покрытия. Они могут быть как органическими (лаки, краски, смолы, полимерные пленки и др.), так и неорганическими (эмали, соединения хрома, фосфора и др.).

Оксидирование, химическое и электрохимическое (**анодирование**), – образование на поверхности металлов пассивирующих оксидных пленок.

Анодное оксидирование (анодирование) широко используется для повышения коррозионной стойкости таких металлов, как **Al, Ti, Nb, Ta** и др. Кроме того, такие защитные пленки имеют высокую твердость, эластичность, электросопротивление (10^{14} Ом·см). Анодирование используется для получения изолирующих слоев на лентах, применяемых в электрических конденсаторах и других устройствах.

При **анодировании алюминия** электролитом служат растворы хромовой, серной, щавелевой или лимонной кислот. **Катодом** выбирают металл, не взаимодействующий с электролитом, чаще всего свинец или сталь, **анодом** – изделие из алюминия.

Схему для получения анодированного алюминия можно представить в виде

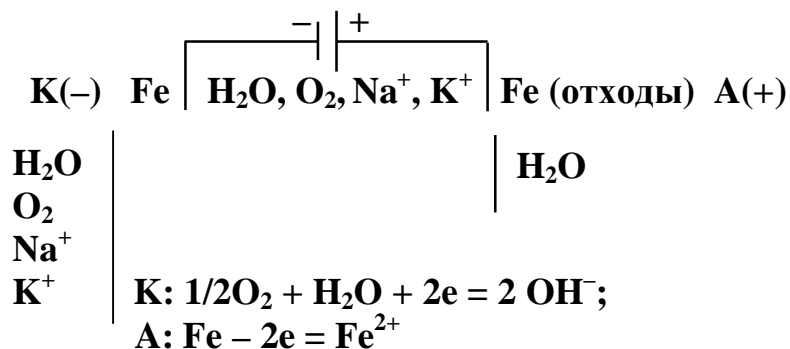


Металлические покрытия: **анодные** – металл покрытия более активный, чем защищаемый, и **катодные** – менее активный. Более надежным является анодное, так как в случае нарушения его целостности возникает гальванический элемент, в котором анодом служит покрытие и корродирует, защищая изделие. В случае повреждения катодного покрытия коррозия основного металла, служащего анодом в образующемся гальваническом элементе, усиливается.

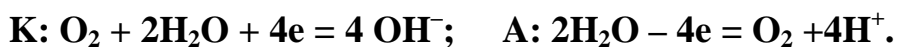
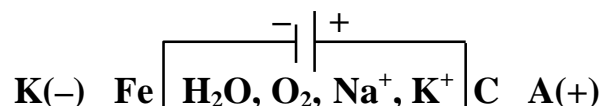
Электрохимическая защита – протекторная и электрозащита (катодная). **Протекторная защита** – это присоединение к защищаемой конструкции вспомогательного электрода – **протектора**, значительно активнее защищаемого металла конструкции. Вследствие образования макрогальванического элемента протектор, служащий анодом, разрушается, а на защищаемой конструкции – катоде идут процессы восстановления окислителя среды. Используется для защиты крупногабаритных изделий в условиях хорошо проводящей среды.

В условиях плохо проводящей среды используют **катодную защиту** – подсоединение защищаемой конструкции к отрицательному полюсу внешнего источника тока, а к положительному полюсу – вспомогательного электрода, любого по активности. При этом создается электролизная система, в которой защищаемая конструкция является катодом. На положительном электроде идут процессы окисления: самого анода (электрод растворимый) или восстановителя среды (электрод инертный). Например, приведем схему защиты подземного стального оборудования в условиях нейтральной почвы (H_2O , O_2 , Na^+ , K^+ и др.). Составим схему катодной защиты, используя в качестве вспомогательных электродов: а) отходы железа; б) графитовый стержень:

а)



б)



2. Экспериментальная часть

2.1. Коррозия, возникающая при контакте двух металлов, различных по природе

Порядок выполнения опыта. В стеклянную трубку, согнутую под углом, поместите гранулу цинка и добавьте 3–4 мл **0,01 н** раствора **HCl** или **H₂SO₄**. Объясните выделение пузырьков газа на цинке.

Возьмите полоску из меди и, поместив ее в стеклянную трубку, приведите в контакт с цинком. Объясните интенсивное выделение пузырьков газа на меди.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. **Запишите уравнение** химической окислительно-восстановительной реакции в первом случае.

2. **Составьте электрохимическую схему** короткозамкнутого гальванического элемента (типа Вольта), образующегося во втором случае. **Запишите уравнения анодно-катодных процессов** коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции.

3. **С какой деполаризацией корродирует цинк?** Возможна ли в таких условиях коррозия меди? Ответ обосновать.

2.2. Коррозия, возникающая при образовании микрогальванопар

Порядок выполнения опыта. Поместите в пробирку гранулу цинка, налейте 2–3 мл разбавленного раствора **H₂SO₄** и добавьте несколько капель раствора сульфата меди **CuSO₄**. Запишите результаты наблюдений.

1. **Объясните обесцвечивание** раствора, написав уравнение химической окислительно-восстановительной реакции в молекулярной и краткой ионной формах и сравнив окислительные свойства ионов **Cu²⁺** и **H⁺**.

2. **Составьте электрохимическую схему** микрогальванических элементов, образующихся в результате вытеснения меди из раствора **CuSO₄** и выделения ее на цинке, учитывая, что процесс идет в присутствии кислоты **H₂SO₄**.

3. **Запишите уравнения** анодно-катодных процессов коррозии и суммарное уравнение электрохимической реакции.

4. **В каких случаях** имеет место коррозия при образовании микрогальванопар?

2.3. Активирующее действие ионов Cl^- на процессы коррозии

Порядок выполнения опыта. Налейте в две пробирки по 2–3 мл раствора CuSO_4 , подкисленного разбавленным раствором H_2SO_4 . В каждую из пробирок поместите по кусочку Al (в виде гранул или проволоки). В одну из пробирок добавьте несколько капель раствора NaCl . Запишите результаты наблюдений.

При оформлении результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. **Объясните** отсутствие признаков реакции в первой пробирке (без NaCl) и интенсивное выделение пузырьков газа, наблюдаемое во второй пробирке, спустя 3–5 мин после добавления раствора NaCl .

2. **Напишите** уравнения химических и электрохимических реакций, протекающих в пробирке с раствором NaCl , учитывая активирующее действие ионов Cl^- , связанное с разрушением пассивирующих слоев на металлах (оксидных пленок), а также результаты опыта 2.2.

3. Составьте схему микрогальванических элементов, образующихся при восстановлении из раствора CuSO_4 меди на грануле алюминия в присутствии H_2SO_4 , и уравнения анодно-катодных процессов коррозии.

2.4. Анодные и катодные защитные покрытия

Порядок выполнения опыта. В два химических стакана емкостью 50 мл налейте по 5–7 мл 3 %-ного раствора NaCl и добавьте в каждый из них по несколько капель раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (индикатора на ионы Fe^{2+}). Опустите в один стакан кусочек **оцинкованного железа**, а в другой – **луженого** (покрытого оловом), предварительно сделав на их поверхности глубокие царапины. Запишите результаты наблюдений.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. **Объясните** появление синей окраски в стакане с **луженым железом** и отсутствие последней в стакане с **оцинкованным железом**, записав схемы образующихся **макрогальванических элементов** в обоих случаях, **уравнения анодно-катодных процессов коррозии**, а также **уравнение образования турбулевой сини** $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

2. **Запишите** уравнения вторичных реакций и суммарные уравнения коррозии. Какое влияние оказывает природа вторичных продуктов на скорость коррозии?

3. **Сделайте вывод** о надежности защитных покрытий.

2.5. Протекторная защита

Порядок выполнения опыта. В химический стакан емкостью 50 мл поместите **гранулы цинка и свинца** так, чтобы они имели хороший контакт. Ос-

торожно прилейте в стакан 5–10 мл разбавленного раствора (0,2–0,4 н) CH_3COOH и несколько капель раствора KI (индикатора на ионы Pb^{2+}).

Для сравнения в **другой стакан с теми же растворами поместите только гранулу свинца**. Запишите результаты наблюдений. В каком из стаканов быстрее появится золотистая окраска (PbI_2)?

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. **Составьте** электрохимическую схему образующегося макрогальванического элемента в первом стакане, уравнения анодно-катодных процессов коррозии. Какой металл является протектором и почему?

2. **Напишите** уравнения химических реакций (первичных и вторичных), протекающих во втором стакане.

3. **В каких случаях** можно использовать протекторную защиту?

2.6. Катодная защита (электрозащита)

Порядок выполнения опыта. В химический стакан емкостью 200 мл налейте до 2/3 объема 3%-го раствора NaCl , добавив несколько капель раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (индикатора на ионы Fe^{2+}).

Закрепите в штативе для электродов угольный и стальной (предварительно зачищенный) электроды и, **не опуская в стакан с электролитом**, подсоедините угольный электрод к положительному полюсу источника постоянного тока, стальной – к отрицательному. **Опуская электроды** в стакан с раствором NaCl , одновременно включайте источник тока, пропуская ток в течение 1–2 мин при напряжении не более **10 В**. Что Вы наблюдаете?

Для сравнения в химический стакан емкостью 50 мл налейте 4–5 мл того же раствора NaCl с добавлением $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Опустите другой стальной электрод. Запишите результаты наблюдений. Закончив опыт, слейте растворы в сосуд для отходов, **стальные электроды** промойте водой и **тщательно просушите** их фильтровальной бумагой или салфеткой.

При оформлении анализа результатов опыта выполните задание и ответьте на вопросы:

1. **Объясните** появление синей окраски во втором случае и отсутствие ее в первом.

2. **Составьте** схемы электрохимических систем, возникающие в обоих случаях, уравнения анодно-катодных процессов, а также уравнения химической реакции образования турнбулевой сини $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ во втором случае.

3. **В каких случаях** на практике используется электрозащита от коррозии?

Контрольные вопросы

1. Определите термодинамическую возможность коррозии оловянных изделий в условиях: а) кислой среды ($\text{pH} = 3$) без доступа O_2 ; б) щелочной среды ($\text{pH} = 10$) с доступом O_2 . Ответ подтвердите соответствующими уравнениями и количественными расчетами.

2. Определите термодинамическую возможность коррозии свинцового кабеля в условиях кислой почвы ($pH = 5$) и доступе O_2 . Определите, какой силы ток возник при коррозии, если за сутки поглотилось 2,8 л O_2 (н.у.). Запишите уравнения процессов коррозии.

3. Медное изделие покрыто оловом. Какое это покрытие? Составьте схему электрохимической системы, уравнения анодно-катодных процессов при нарушении целостности покрытия в кислой среде ($pH = 0$). Определите, сколько (по массе) прокорродировало металла и восстановится H_2 (по объему, н.у.) за 24 ч, если возникнет ток силой 1,2 А.

4. Объясните сущность катодной защиты и катодных покрытий. В каких случаях они применяются? Приведите конкретные примеры и запишите уравнения соответствующих процессов в условиях щелочной среды ($pH = 10$) и свободном доступе кислорода.

Литература

1. Коровин, Н. В. Общая химия / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 2000.
2. Фролов, В. В. Химия / В. В. Фролов. – М. : Высш. шк., 1986.
3. Боднар, И. В. Метод. пособие к решению задач по курсу «Химия» / И. В. Боднар, А. П. Молочко, Н. П. Соловей. – Минск : БГУИР, 2001.

Лабораторная работа №6

ХИМИЧЕСКОЕ ТРАВЛЕНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ДИСЛОКАЦИЙ

Цель работы: провести полирующее и селективное травление Ge (Si) и определить плотность дислокаций.

1. Теоретическая часть

В технологии изготовления полупроводниковых приборов особое внимание уделяется структуре кристаллов и состоянию их поверхности. Природа, механизм и скорость процессов, протекающих на поверхности кристаллов, а также наличие дефектов структуры и их природа оказывают значительное влияние на характеристики полупроводниковых приборов и их стабильность. С целью получения требуемых электрофизических свойств кристаллы подвергаются специальной обработке – **травлению**.

Основные задачи травления:

- удаление поверхностного слоя кристалла после резки и шлифовки;
- уменьшение толщины кристалла;
- придание базовой области приборов необходимой геометрической формы (вытравливание слоев, рисок и т.д.);
- подготовка поверхности для других технологических операций (эпитаксиальное наращивание пленок, диффузия примесей, создание и выявление р-п-переходов и др.);
- определение ориентации кристалла;
- подготовка поверхности кристалла к микроскопическим исследованиям ее структуры, выявление дислокаций.

В зависимости от способа воздействия на поверхность кристалла природы и механизма протекающих процессов травление подразделяется на следующие основные виды:

1. **Химическое травление** основано на **различной химической активности структурных составляющих** поверхности кристалла по отношению к химическим реагентам. Процесс может протекать в водных и неводных растворах, в расплавах солей и металлов, в газовой фазе. При этом должно соблюдаться условие: достаточная легкость образования и удаления с поверхности продуктов травления.

2. **Электрохимическое травление** основано на **анодном растворении** структурных составляющих поверхности.

3. **Термическое травление** основано на избирательном испарении структурных составляющих в вакууме или инертной атмосфере при повышенной температуре.

4. **Ионное травление** основано на удалении составляющих поверхности кристалла под воздействием ионной бомбардировки. При этом вытравливаются в первую очередь атомы с нарушенными или ослабленными связями.

Выбор того или иного метода определяется задачами травления. Чаще всего отдается предпочтение **химическому травлению** вследствие доступности, простоты выполнения, приемлемой скорости процесса, использования не сложного оборудования, обычных или невысоких температур. Однако чистота поверхности не всегда удовлетворяет требованиям вследствие загрязнений, попадающих из травителя. В этом случае образцы подвергаются дополнительной очистке.

Химическое травление основано на окислении поверхности с последующим удалением **продуктов окисления** и является **гетерогенным многостадийным процессом**, состоящим из следующих этапов:

- диффузия химического реагента к поверхности полупроводника;
- адсорбция реагента на поверхности;
- поверхностная химическая реакция;
- десорбция продуктов реакции с поверхности;
- диффузия продуктов реакции от поверхности.

Скорость суммарного процесса определяется наиболее медленной (**контролирующей** или **лимитирующей**) стадией.

Адсорбция и десорбция характеризуются малыми энергиями активации, протекают сравнительно с другими процессами быстро и лишь в редких случаях лимитируют процесс.

Диффузия не является активационным процессом. Скорость диффузии определяется законами Фика:

$$V_{\text{диф}} = \frac{DS(C - C')}{d}, \quad (6.1)$$

где D – коэффициент диффузии;

S – поверхность фронта диффузии;

d – толщина диффузионного слоя;

C и C' – концентрации травителя в объеме и в приповерхностном слое соответственно.

Травление с диффузионным контролем (лимитирующая стадия – диффузия) называется **полирующим**. Особенностью его является сглаживание поверхности, нечувствительность к физическим и химическим неоднородностям. При этом **скорость полирующего травления** зависит от вязкости раствора травителя, интенсивности перемешивания и мало зависит от температуры и структуры поверхности.

Травление с кинетическим контролем (лимитирующая стадия – химическая реакция) называется **селективным**. Скорость его зависит от состава травителя, концентрации окислителя, температуры и природы травящейся поверхности, в частности, наличия геометрических нарушений (дефектов) в структуре кристалла и выражается **уравнением Аррениуса**:

$$V = kC'e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (6.2)$$

где k – константа скорости;

C' – концентрация окислителя на поверхности, моль/л;

T – температура, К;

E_a – энергия активации процесса, кДж.

Численное значение энергии активации процесса E_a зависит от полной потенциальной энергии атомов на поверхности, характера и прочности химической связи между ними. На участках кристалла с ослабленными или нарушенными химическими связями энергия активации процесса минимальна, скорость травления максимальна.

Термодинамически селективность травления обусловлена избыточным значением химического потенциала (m) атомов с нарушенными химическими связями.

Элементарные полупроводники Si и Ge – кристаллические вещества с решеткой типа алмаза. В идеальном кристалле атомы располагаются строго периодически. В реальных кристаллах всегда имеют место нарушение периодичности, искажение геометрической формы кристалла, т.е. имеют место различного рода дефекты.

Точечные дефекты (вакансии, атомы примесей в узлах и междоузлиях) распространяются на расстояния, соизмеримые с межатомными.

Линейные дефекты (микротрещины, микрокаверны, дислокации) представляют собой нарушения кристаллической структуры, распространяющиеся на большие расстояния.

Дислокации — геометрические нарушения типа обрыва или сдвига атомных плоскостей в кристалле (рис. 6.1), образующиеся в процессе роста кристаллов, при пластической деформации, при наличии больших температурных градиентов. Они существенно влияют на электрофизические и механические свойства.

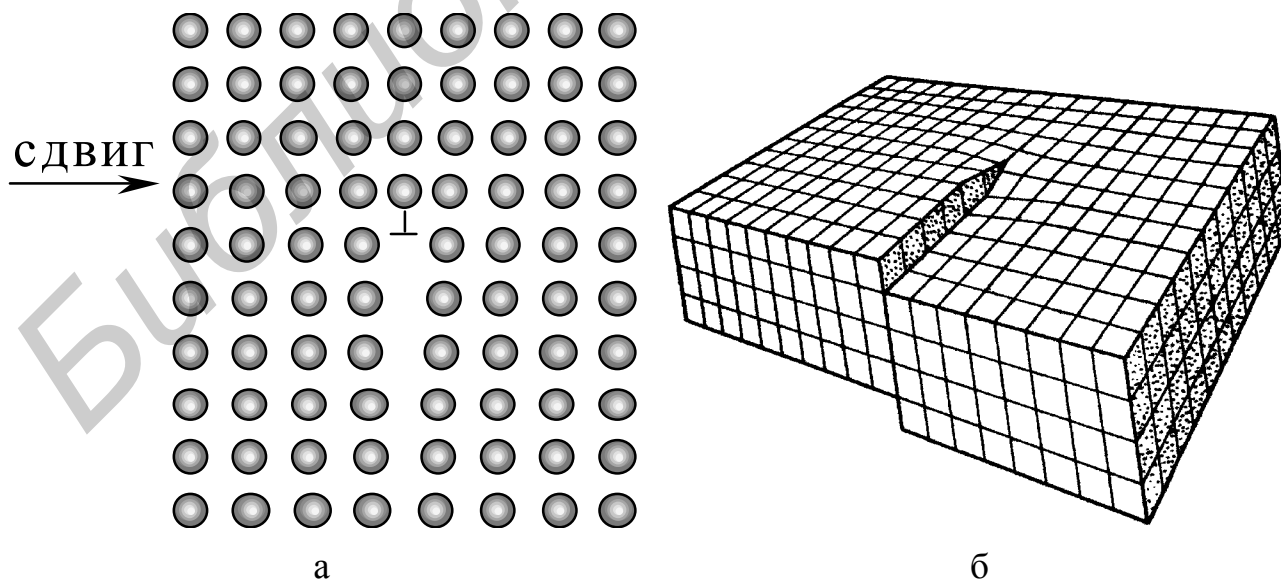


Рис. 6.1. Характер расположения атомов вокруг краевой (а) и винтовой (б) дислокаций

Выявление дислокаций методом химического травления основано на более быстром окислении (растворении) участков поверхности в местах **выхода дислокаций**.

При исследовании протравленной поверхности под микроскопом в местах выхода наблюдаются **ямки травления (фигуры травления)**, геометрическая форма которых зависит от **ориентации кристалла**, определяемой индексами Миллера (**h k l**). Одному кристаллографическому направлению монокристалла соответствует один вид фигур травления (рис. 6.2).

Число ямок травления, приходящихся на 1 см^2 , называется **плотностью дислокаций**, которая для полупроводников считается допустимой **не более**

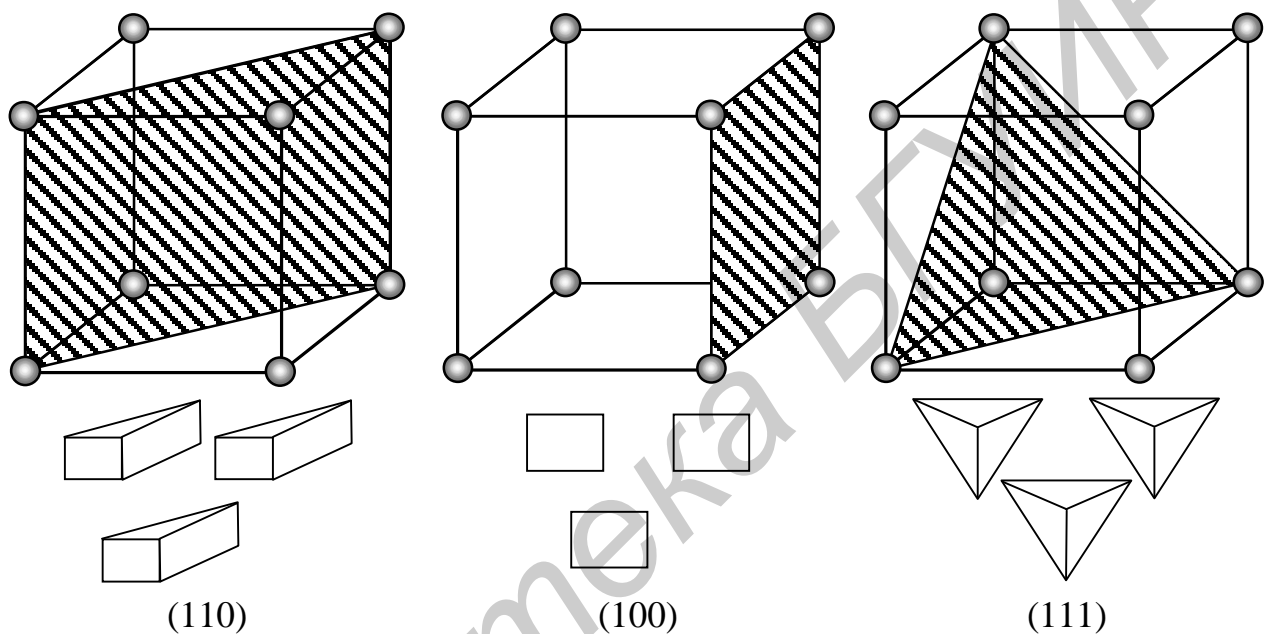


Рис. 6.2. Фигуры травления основных кристаллографических плоскостей кристаллов с кубической элементарной ячейкой

10^3 см^{-2} . Следует подчеркнуть, что химическим травлением выявляются не все дислокации в кристалле, а лишь те, которые обрываются на поверхности. Постепенно сошлифовывая, можно примерно оценить плотность дислокаций по объему кристалла.

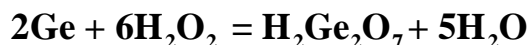
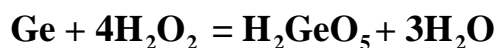
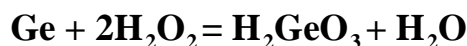
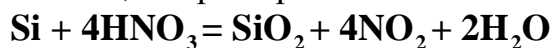
Составы травителей подбираются опытным путем с учетом природы полупроводника и задач травления.

Основные компоненты травителей:

- 1) **окислитель**, образующий на поверхности полупроводника оксидные пленки, например SiO_2 или GeO_2 ;
- 2) **комплексообразователь** или растворитель продуктов окисления;
- 3) **ингибиторы** или **активаторы** процесса травления и специальные добавки, усиливающие селективность травления;
- 4) **гомогенная среда** – растворитель (**вода или органические вещества**, такие, как **безводная уксусная кислота**, этиленгликоль, спирты и др.). Безводная CH_3COOH является одновременно **ингибитором**, в ее присутствии сильная азотная кислота HNO_3 становится в 4000 раз слабее соляной HCl , в то время как в обычном водном растворе эти кислоты по своей силе одинаковы.

Окислители – растворы HNO_3 , FeCl_3 , NaOCl , H_2O_2 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и др.

Под действием окислителя образуются труднорастворимые оксиды **Si** и **Ge** или кислоты и надкислоты **Ge**, например:



Следует заметить, что **Si** не окисляется перекисью водорода H_2O_2 .

Для **полирующего травления** окислители подбираются таким образом, чтобы концентрация ионов-окислителей в растворе была достаточно большой (FeCl_3 , HNO_3 , NaOCl и другие сильные электролиты), а химическая реакция окисления протекала быстро по всей поверхности кристалла без учета ее дефектности.

При **селективном травлении** равновесная концентрация ионов-окислителей должна быть ничтожно мала, обуславливая низкую скорость химической реакции окисления, проявляющуюся только в местах поверхности кристалла с ослабленными или валентно ненасыщенными связями дислоцированных атомов, где энергия активации (E_a) процесса минимальна. В качестве примера такого окислителя рассмотрим соль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – **гексацианоферрат (III) калия**. Учитывая особенности поведения комплексных соединений в растворах, запишем:

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ – первичная диссоциация ($\alpha = 1$);

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 6\text{CN}^-$ – вторичная диссоциация, численно характеризуемая константой нестойкости комплексного иона

$$K_{\text{нест}} = \frac{C_{\text{Fe}^{3+}} \times C_{\text{CN}^-}^6}{C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}} = 10^{-30} \text{ при } 298 \text{ К.}$$

Отсюда следует, что равновесная концентрация ионов-окислителей (Fe^{3+}) ничтожно мала, что и обуславливает, согласно уравнению (6.2), селективность травления, т. е. протекание реакции в местах выхода дислокаций на поверхность с минимальным значением энергии активации (E_a).

Комплексообразователи – ионы F^- (плавиковой кислоты HF), ионы OH^- (щелочи KOH или NaOH) или ионы различных органических кислот (лимонной, шавелевой и др.). При этом образуются растворимые комплексные соединения **Si** и **Ge**, например, $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{K}_2[\text{Si}(\text{OH})_6]$ или $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$ и $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{OH})_6]$.

2. Экспериментальная часть

Для выполнения работы используются пластины монокристаллических германия или кремния определенной кристаллографической ориентации, например (111) или (100); микроскоп МИМ-8 с увеличением $\times 13,6$. Составы травителей и режимы травления приведены в (табл. 6.1 и 6.2).

Таблица 6.1

Составы травителей и режимы травления для германия

Травитель	Состав травителей	Режим травления
Полирующий СР 1:1	HNO_3 (конц) – 5 об. ч. HF (48 %) – 3 об. ч. CH_3COOH (ледяная) – 3 об. ч.	Температура – 50–60 °С Продолжительность травления 40–50 с (до появления бурых паров)
Селективный травитель (железосинеродистый)	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – 30 г KOH – 120 г H_2O – 1000 мл	Температура 90–100 °С Продолжительность травления 1–1,5 мин

Таблица 6.2

Составы травителей и режимы травления для кремния

Травитель	Состав травителей	Режим травления
Полирующий СР-4	HNO_3 (конц) – 25 об. ч. HF (48 %) – 15 об. ч. CH_3COOH (ледяная) – 15 об. ч. Br_2 (раствор) – 0,3 об. ч.	Температура – комнатная Продолжительность травления 1,5–2 мин
Полирующий	HNO_3 (конц) – 1 об. ч. HF (48 %) – 2–4 об. ч.	Температура – комнатная Продолжительность травления 2–10 мин
Селективный	HF (45–80 %) – 1 об. ч. CrO_3 (раствор) – 1 об. ч. H_2O – 2 об. ч.	Температура – комнатная Продолжительность травления 10–14 мин

Травление проводится в вытяжном шкафу во фторопластовой посуде с соблюдением всех мер предосторожности!

2.1. Травление в полирующих травителях

Порядок выполнения опыта. Перед травлением для удаления с поверхности образцов загрязнений прокипятите их в дистиллированной воде.

Полирующее травление германия. Налейте во фторопластовый сосуд с удлиненной ручкой 10–15 мл полирующего травителя для Ge марки СР 1:1, состав которого приведен в табл. 6.1. **Подогрейте** травитель на электроплитке до

температуры 50–60 °С и опустите в него образец германия. С появлением бурых паров NO_2 (через 40–50 с) быстро слейте травитель во второй фторопластовый сосуд, а образец залейте дистиллированной водой. Тщательно промойте образец и высушите его на фильтровальной бумаге. Контроль качества полировки осуществляйте с помощью микроскопа МИМ-8. Образцы должны иметь блестящую поверхность.

Полирующее травление кремния проводится в травителях без подогрева. При полировке Si соблюдайте все требования, указанные при травлении Ge .

Продолжительность травления определяется в зависимости от состава травителя (см. табл. 6.2) а также с учетом качества полировки, устанавливаемого с помощью микроскопа МИМ-8.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. Укажите природу используемого окислителя, записав уравнение диссоциации и оценив концентрацию ионов-окислителей в растворе. Какую роль играет ледяная уксусная кислота, входящая в состав травителя?

2. Укажите природу комплексообразователя и запишите уравнение химической реакции растворения продуктов окисления с образованием комплексных кислот $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ и $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$.

3. Запишите суммарное уравнение реакции в полирующем травителе и объясните кинетику процесса, указав с каким контролем идет процесс и почему.

4. От каких факторов зависит скорость полирующего травления? Приведите соответствующую формулу. Почему полирующее травление проводят при комнатных или невысоких (50–60 °С) температурах?

2.2. Травление в селективных травителях

Порядок выполнения опыта. Образец германия после полировки поместите

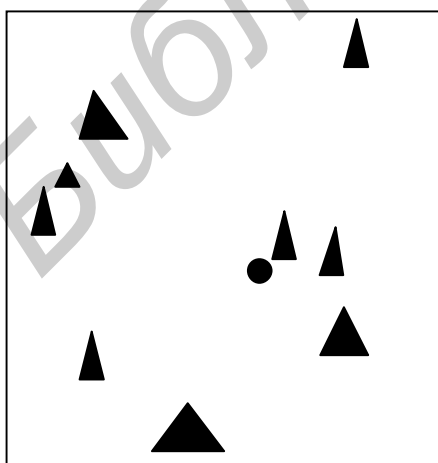


Рис. 6.3. Вид дислокационных ямок травления на поверхности (111) германия

во фторопластовый сосуд, налейте селективный (железосинеродистый) травитель (см. табл. 6.1) так, чтобы образец полностью был покрыт раствором травителя. Подогрейте содержимое сосуда на электроплитке до температуры 90–100 °С и выдержите при этой температуре 1 мин. Слейте травитель в подготовленный другой фторопластовый сосуд, а образец быстро залейте дистиллированной водой. Тщательно промойте образец водой и высушите на фильтровальной бумаге. Контроль качества травления проводите с помощью микроскопа МИМ-8. В случае, если картина травления недостаточно четкая (ямки травления лишь начинают прояв-

ляться), проведите травление в **несколько этапов**, используя подогретый травитель с первого этапа. **Продолжительность этапов** определяется контролем поверхности травления под микроскопом. **Следует заметить**, что увеличение времени травления не способствует дополнительному выявлению дислокаций. Кроме того, при большой продолжительности геометрические формы фигур травления искажаются и накладываются друг на друга. При качественно проведенном травлении на просматриваемой под микроскопом поверхности в отраженном свете дислокации проявляются в виде четко очерченных темных треугольников (рис. 6.3).

Травление кремния в селективном травителе проводится в той же последовательности, как и германия, с учетом составов травителей и режимов травления, указанных в табл. 6.2. Аналогично осуществляйте и контроль качества травления.

При оформлении анализа результатов опыта выполните следующие задания и ответьте на вопросы:

1. **Укажите** природу окислителя, записав уравнение его первичной и вторичной диссоциации и оценив равновесную концентрацию ионов-окислителей.

2. **Составьте** электронно-ионные схемы процессов окисления-восстановления, а также полное уравнение реакции в молекулярной форме.

3. **Укажите** природу комплексообразователя и запишите в краткой ионной и полной молекулярной формах реакцию растворения продуктов окисления с образованием комплексных солей $K_2[Ge(OH)_6]$ или $K_2[Si(OH)_6]$.

4. **Составьте** суммарное уравнение реакции в селективном травителе и объясните кинетику и термодинамику процессов. Какая стадия является лимитирующей и почему? От каких факторов зависит скорость селективного травления? Приведите соответствующие уравнения.

5. **Определите плотность дислокаций** в исследуемых образцах, для чего подсчитайте число фигур травления на 7–8 участках рассматриваемой под микроскопом поверхности в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Возьмите среднее арифметическое значение (n_{cp}) числа фигур травления. Учитывая, что радиус поля зрения окуляра микроскопа равен 6 делениям, а в 1 делении содержится 100 делений объектмикрометра (цена деления объектмикрометра равна 0,62 мкм при X13,6), **рассчитайте площадь** просматриваемой поверхности в $см^2$. **Рассчитайте плотность** дислокаций по формуле

$$N_D = \frac{n_{cp}}{S}, \quad (6.3)$$

где N_D – плотность дислокаций, $см^{-2}$;

n_{cp} – среднее арифметическое число фигур травления;

S – площадь поля зрения окуляра микроскопа, $см^2$.

Сравните полученный результат с допустимым для полупроводниковых материалов.

6. **Сделайте вывод** о преимуществах химического травления перед другими методами.

Контрольные вопросы

1. Особенности строения атома, химической связи и структуры элементарных полупроводников IV группы? Правило Юм–Розери. Дайте графическое изображение элементарной ячейки структуры **Si(Ge)**.

2. Физические и химические свойства **Si** и **Ge**. Отношение их (**Si**) к элементарным окислителям (**Hal, O₂, N₂**), характер образуемых при этом соединений.

3. Особенности взаимодействия **Si(Ge)** со сложными окислителями (растворами кислот и щелочей) и использование их при выборе состава травителей. Ответ обосновать приведением соответствующих реакций.

Литература

1. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 2004.

2. Угай, Я. А. Введение в химию полупроводников : учеб. пособие для вузов / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 1975.

Приложение

Таблица П.1

Суммарные энтальпии ($\Delta H_{\text{СУМ}}$) растворения солей при 298 К

Соль	Число молей H_2O на 1 моль вещества	$\Delta H_{\text{СУМ}}$	
		ккал/моль	кДж/моль
NH_4NO_3	200	+6,34	+26,52
KNO_3	200	+8,46	+35,40
NaNO_3	200	+5,01	+20,96
K_2SO_4	400	+6,55	+26,74
Na_2CO_3	400	-5,64	-23,60
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	400	+16,16	+67,61
Na_2SO_4	400	-0,55	-2,30
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	400	+18,76	+78,49
Na_2HPO_4	400	-5,64	-23,60
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	400	+22,83	+95,62
CaCl_2	300	+17,99	-75,27
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	400	+4,56	+19,08
CuSO_4	800	-15,89	-66,48
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	800	+2,85	+11,92
ZnSO_4	400	-18,43	-77,11
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	400	+4,26	+17,82

Таблица П.2

Температуры кристаллизации сплавов различного состава
системы Pb–Sn

Состав, масс. %		Температура начала кристаллизации, °С	Температура конца кристаллизации, °С
Олово (Sn)	Свинец (Pb)		
0	100	327	327
20	80	285	183
30	70	265	183
40	60	244	183
50	50	220	183
64	36	183	183
80	20	215	183
100	0	232	232

Таблица П.3

**Стандартные электродные потенциалы металлов в водных
растворах при 298 К**

Электрод	Электродные реакции	φ° , В
Li⁺/Li	Li⁺ + e = Li	-3,045
K⁺/K	K⁺ + e = K	-2,925
Rb⁺/Rb	Rb⁺ + e = Rb	-2,925
Cs⁺/Cs	Cs⁺ + e = Cs	-2,923
Ca²⁺/Ca	Ca²⁺ + 2e = Ca	-2,866
Na⁺/Na	Na⁺ + e = Na	-2,714
Mg²⁺/Mg	Mg²⁺ + 2e = Mg	-2,363
Al³⁺/Al	Al³⁺ + 3e = Al	-1,662
Mn²⁺/Mn	Mn²⁺ + 2e = Mn	-1,179
Zn²⁺/Zn	Zn²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cr³⁺/Cr	Cr³⁺ + 3e = Cr	-0,744
Fe²⁺/Fe	Fe²⁺ + 2e = Fe	-0,440
Cd²⁺/Cd	Cd²⁺ + 2e = Cd	-0,403
Co²⁺/Co	Co²⁺ + 2e = Co	-0,277
Ni²⁺/Ni	Ni²⁺ + 2e = Ni	-0,250
Sn²⁺/Sn	Sn²⁺ + 2e = Sn	-0,136
Pb²⁺/Pb	Pb²⁺ + 2e = Pb	-0,126
Fe³⁺/Fe	Fe³⁺ + 3e = Fe	-0,036
H⁺/ 1/2H₂	H⁺ + e = H	0,000
Bi³⁺/Bi	Bi³⁺ + 3e = Bi	+0,21
Cu²⁺/Cu	Cu²⁺ + 2e = Cu	+0,337
Fe³⁺/Fe²⁺	Fe³⁺ + e = Fe²⁺	+0,770
Hg₂²⁺/Hg	1/2Hg₂²⁺ + e = Hg	+0,788
Ag⁺/Ag	Ag⁺ + e = Ag	+0,779
Hg²⁺/Hg	Hg²⁺ + 2e = Hg	+0,854
Au³⁺/Au	Au³⁺ + 3e = Au	+1,498
Au⁺/Au	Au⁺ + e = Au	+1,69

Учебное издание

Боднар Иван Васильевич
Молочко Александра Павловна
Соловей Нина Петровна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум
для студентов специальностей

1-41 01 02 «Микро- и нанoeлектронные технологии и системы»,
1-41 01 03 «Квантовые информационные системы»,
1-36 04 01 «Электронно-оптические системы и технологии»
всех форм обучения

Редактор Е. Н. Батурчик
Корректор М. В. Тезина

Подписано в печать 08.09.2008.
Гарнитура «Таймс».
Уч.-изд. л. 3,2.

Формат 60×84 1/16.
Печать ризографическая.
Тираж 150 экз.

Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 3,84.
Заказ 121.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛП №02330/0131666 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровки, 6