

54
Л69



Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана

**Лабораторный практикум
по физической химии**

А.Ю. Логинова, Н.С. Герасимова

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Издательство МГТУ имени Н.Э. Баумана

УДК 541.13
ББК 24.57
Л69

Рецензент:

канд. хим. наук, доцент кафедры
КГПУ им. К.Э. Циолковского *Н.И. Савиткин*

Утверждено методической комиссией КФ МГТУ им. Н.Э. Баумана
(протокол №2 от 13.03.07)

Л69 Логинова А.Ю., Герасимова Н.С. Электрохимия: Лабораторный практикум по физической химии / Под ред. И.В. Федосеева. — М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. — 76 с.

Лабораторный практикум содержит необходимые теоретические сведения, описания лабораторных работ и контрольные вопросы по разделу «Электрохимия» курса «Физическая химия».

Практикум предназначен для студентов 3-го курса специальностей ФТМ и ЭКД.

УДК 541.13
ББК 24.57

© Логинова А.Ю.,
Герасимова Н.С., 2008
© Издательство МГТУ
им. Н.Э. Баумана, 2008

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Порядок выполнения лабораторной работы:

1. Ознакомиться с теоретической частью [1–6].
2. Записать в лабораторной тетради дату, номер и название работы.
3. Выполнять последовательно опыты, сразу оформляя каждый по схеме:
 - ◆ номер и название опыта;
 - ◆ краткое описание опыта;
 - ◆ наблюдения;
 - ◆ подведение итогов в соответствии с пунктом «запись данных опыта»;
 - ◆ заполнить таблицу и построить необходимые графики, если это необходимо.
4. После выполнения всех опытов навести порядок на рабочем месте, промыть пробирки, лабораторную посуду, сдать рабочее место дежурным или лаборанту.
5. По указанию преподавателя выполнить упражнения и задачи.
6. Подать преподавателю на подпись тетрадь с оформленной работой.

ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Растворы электролитов (проводники второго рода) проводят электрический ток за счет движения ионов при подведении разности потенциалов к электродам. Качественной характеристикой способности проводников проводить ток является удельная электропроводность κ .

Удельной электропроводностью называют электрическую проводимость столба раствора длиной 1 м, площадью поперечного сечения 1 м^2 . Так как эта величина зависит от природы электролита и растворителя, концентрации раствора и температуры, то сравнение удельной электропроводности электролитов необходимо проводить путем измерения κ при одинаковых растворителях, концентрации и температуре.

Удельная электропроводность связана с удельным сопротивлением ρ следующей формулой:

$$\kappa = 1/\rho, \quad (1.1)$$

следовательно, размерность удельной электропроводности —

$$[\Omega^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}]$$

(сименс на метр); но обычно применяют размерность $[\text{См} \cdot \text{см}]$ (сименс на сантиметр).

Зависимость удельной электропроводности от концентрации растворов электролитов оказывается довольно сложной и с ростом концентрации проходит через максимум. Для сильных электролитов это обусловлено противоположным влиянием на удельную электропроводность концентрации ионов и эффекта межионного взаимодействия.

По мере увеличения концентрации электролита электропроводность возрастает за счет роста числа катионов и анионов, взаимодействием между которыми при малых концентрациях можно пре-

небречь. Однако с увеличением концентрации электролита межионное взаимодействие начинает оказывать существенное влияние на скорость движения ионов, что снижает электропроводность в гораздо большей степени, чем увеличение её за счет роста концентрации ионов. Для слабых электролитов электропроводность, возрастающая при малых концентрациях за счет увеличения числа ионов с ростом концентрации, затем уменьшается вследствие снижения степени диссоциации α .

Поскольку удельная электропроводность зависит сложным образом от концентрации, в электрохимии часто пользуются другой характеристикой проводимости электролита — *молярной* (эквивалентной) *электропроводностью* λ , которая представляет собой электропроводность объема электролита, содержащего количество вещества 1 моль (1 моль-экв) и находящегося между двумя параллельно расположенными электродами на расстоянии 1 м (1 см) друг от друга:

$$\lambda = \kappa / cz_+ v_+ = \kappa / cz_- v_-, \quad (1.2)$$

где z_+ и z_- — заряд катиона и аниона; v_+ и v_- — число катионов и анионов, на которое распадается одна молекула.

Для одно-одновалентного электролита (1:1):

$$\lambda = \kappa \cdot 1/c; \quad (1.3)$$

обозначая

$$V = 1/c, \quad (1.4)$$

получим

$$\lambda = \kappa V, \quad (1.5)$$

где V — разведение (разбавление) или объем раствора, выраженный в м^3 (см^3) и содержащий 1 моль (моль-экв) растворенного электролита, следовательно, размерность эквивалентной электропроводности —

$$[\Omega^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}] = [\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}],$$

или

$$[\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}].$$

Поскольку электропроводность обусловлена перемещением ионов в растворе, эквивалентная электропроводность пропорциональна скорости движения ионов. Для бинарного одно-одновалентного электролита при постоянной температуре ($T = \text{const}$) и при градиенте электрического потенциала, равном $1 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$, выражение λ примет вид

$$\lambda = F(v_+ + v_-), \quad (1.6)$$

где F — постоянная Фарадея; v_+, v_- — абсолютные скорости движения катиона и аниона с размерностью $[\text{м} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{В}^{-1}]$. Тогда, обозначив

$$\lambda_+ = F \cdot v_+ \text{ и } \lambda_- = F \cdot v_-, \quad (1.7)$$

где λ_+ и λ_- — подвижности катиона и аниона с размерностью

$$[\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}] = [\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{окв}^{-1}],$$

или

$$[\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}], [\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{окв}^{-1}],$$

получим

$$\lambda = \alpha(\lambda_+ + \lambda_-); \quad (1.8)$$

в растворах сильных электролитов

$$\lambda = \lambda_+ + \lambda_-. \quad (1.9)$$

Для слабых электролитов α имеет смысл степени диссоциации, которая представляет собой долю молекул, продиссоциировавших на ионы:

$$\alpha = c_i/c, \quad (1.10)$$

где c_i — концентрация катионов и анионов в растворе электролита; c — концентрация раствора электролита.

При разбавлении растворов электролитов молярная (эквивалентная) электрическая проводимость сначала увеличивается, так как возрастает степень электролитической диссоциации α , и как только степень диссоциации будет равна единице, — наступит полная диссоциация — λ станет постоянной (рис. 1.1).

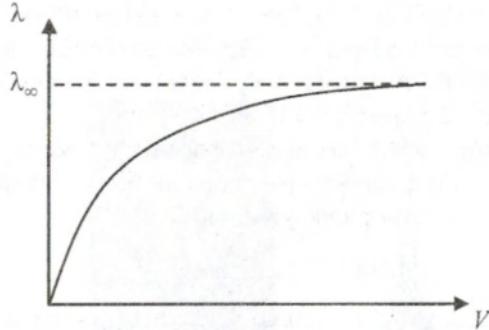


Рис. 1.1. Зависимость молярной (эквивалентной) электропроводности растворов электролитов от разбавления

При бесконечном разбавлении раствора молярная (эквивалентная) электропроводность для сильных и слабых электролитов представляет собой сумму предельных подвижностей ионов:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^+ + \lambda_{\infty}^-, \quad (1.11)$$

где λ_{∞} — молярная (эквивалентная) электропроводность при бесконечном разбавлении раствора электролита; λ_{∞}^+ — предельная подвижность катионов; λ_{∞}^- — предельная подвижность анионов.

Уравнения (1.8) и (1.9) отражают закон Кольрауша, согласно которому в растворе электролита катионы и анионы переносят электрический ток независимо друг от друга.

Для слабых электролитов справедлива теория Аррениуса, в соответствии с которой подвижности ионов не зависят от концентрации (т.е. $\lambda_i = \lambda_{\infty}$), а λ отличается от λ_{∞} только вследствие того, что число ионов зависит от степени диссоциации электролита. В этом случае

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty}. \quad (1.12)$$

Поэтому формула (1.12) используется для расчета α . С разбавлением раствора электролита молярная (эквивалентная) электропроводность в слабых электролитах растет вследствие роста степени диссоциации, а в сильных — увеличение электропроводности вызвано уменьшением межионного взаимодействия.

Таким образом, как для слабых, так и для сильных электролитов при стремлении концентрации к нулю молярная (эквивалентная) электропроводность принимает предельное максимальное значение и определяется формулой (1.11).

Зная подвижность ионов, можно рассчитать молярную (эквивалентную) электропроводность раствора любого электролита.

Например, для раствора уксусной кислоты

$$\lambda_{\infty} \text{CH}_3\text{COOH} = \lambda_{\infty} \text{CH}_3\text{COO}^- + \lambda_{\infty} \text{H}^+ . \quad (1.13)$$

Следует учесть, что аномально высокими подвижностями обладают ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- .

1.2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1.2.1. Аппаратура

Для измерения электрической проводимости применяется кондуктометр «Анион-7020» (рис. 1.2).

Прибор совместно с входящим в его состав датчиком комбинированным выносным ДКВ-1 предназначен для измерения удельной электрической проводимости (УЭП) и температуры растворов.

Клавиатура (рис. 1.3) содержит 8 клавиш — 7 функциональных и клавишу включения/выключения подсветки индикатора:

- ◆ «←», «↓», «↑», «→» — клавиши управления движением маркера экрана;
- ◆ «↑», «↓» — клавиши установки цифровых значений;
- ◆ «ОТМЕНА» — клавиша выхода из любого режима, возврата к предыдущему состоянию;
- ◆ «ВВОД» — клавиша ввода/вывода данных, подтверждения режимов;
- ◆ «ВКЛ/ВЫКЛ» — клавиша включения/выключения прибора;
- ◆ «» — клавиша включения/выключения подсветки индикатора.

Индикатор (рис. 1.4). В приборе применен жидкокристаллический графический модуль фирмы *SEIKO*, обеспечивающий расширенные возможности в отображении информации и облегчающий взаимодействие пользователя с прибором.

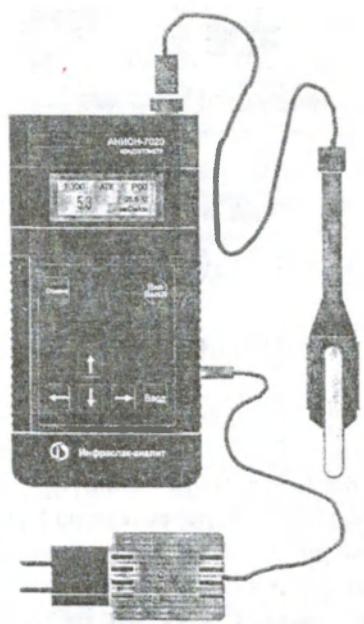


Рис. 1.2. Кондуктометр «Анион-7020»



Рис. 1.3. Клавиатура

При включении прибора после демонстрации заставки прибор автоматически перейдет в Экран измерений. Экран измерений является главным и наиболее часто используемым.

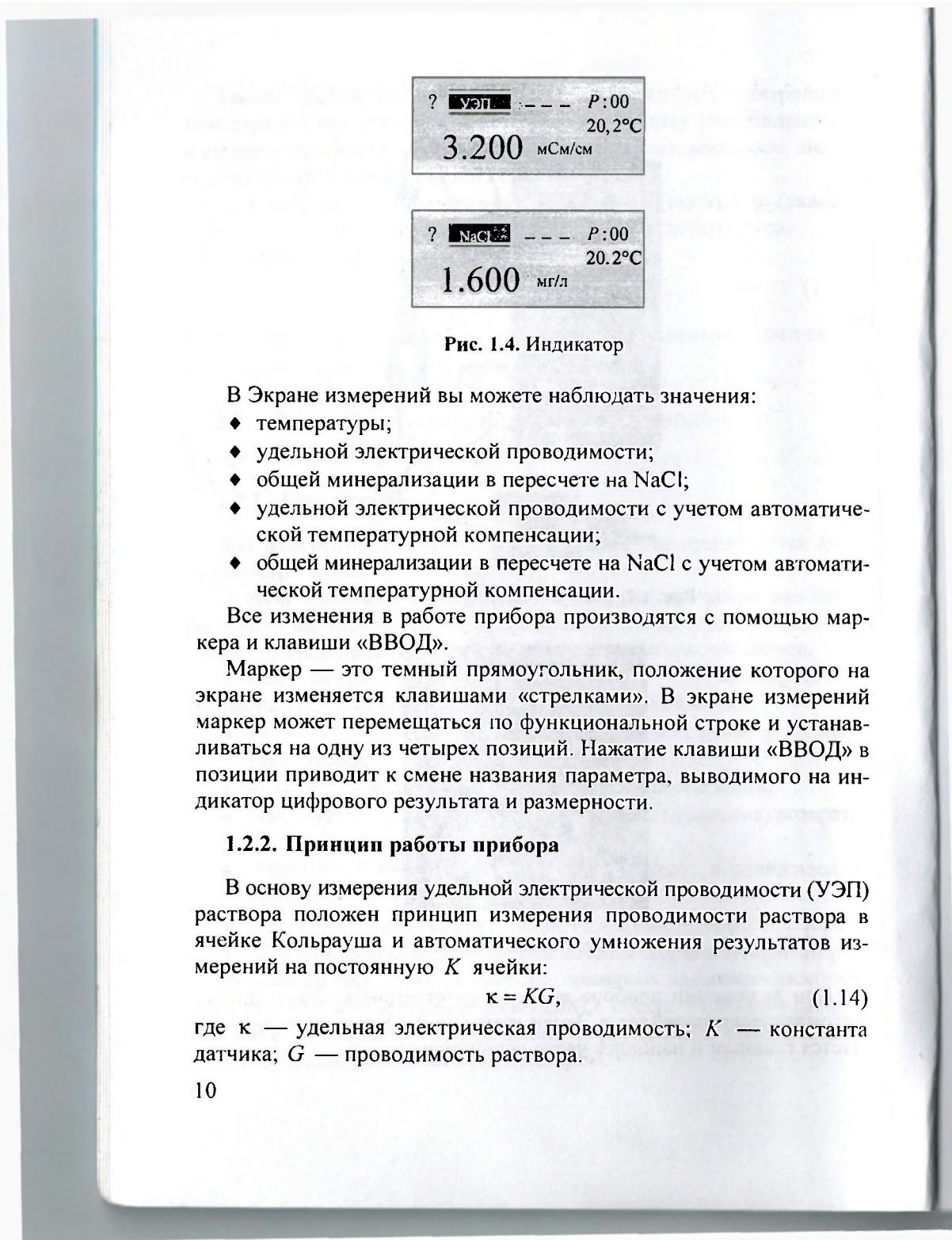


Рис. 1.4. Индикатор

В Экране измерений вы можете наблюдать значения:

- ◆ температуры;
- ◆ удельной электрической проводимости;
- ◆ общей минерализации в пересчете на NaCl;
- ◆ удельной электрической проводимости с учетом автоматической температурной компенсации;
- ◆ общей минерализации в пересчете на NaCl с учетом автоматической температурной компенсации.

Все изменения в работе прибора производятся с помощью маркера и клавиши «ВВОД».

Маркер — это темный прямоугольник, положение которого на экране изменяется клавишами «стрелками». В экране измерений маркер может перемещаться по функциональной строке и устанавливаться на одну из четырех позиций. Нажатие клавиши «ВВОД» в позиции приводит к смене названия параметра, выводимого на индикатор цифрового результата и размерности.

1.2.2. Принцип работы прибора

В основу измерения удельной электрической проводимости (УЭП) раствора положен принцип измерения проводимости раствора в ячейке Кольрауша и автоматического умножения результатов измерений на постоянную K ячейки:

$$\kappa = KG, \quad (1.14)$$

где κ — удельная электрическая проводимость; K — константа датчика; G — проводимость раствора.

1.2.3. Использование автоматической температурной компенсации

Температуры растворов, в которых проводятся кондуктометрические измерения, чаще всего различны, и для сравнения значений между собой необходимо приведение результатов к определенной температуре. В кондуктометрии чаще всего таким значением температуры является значение 25°C и текущие значения пересчитываются к этой температуре по формуле

$$\kappa_{25} = \frac{\kappa_t}{1 + \alpha_t(t - 25)}. \quad (1.15)$$

Наш прибор обеспечивает такой пересчет.

Для включения режима автоматической температурной компенсации результатов измерений установите маркер в третью позицию и нажмите клавишу «ВВОД». В зоне маркера появится надпись «АТК», а измеренные значения основного параметра будут выводиться с пересчетом к температуре 25°C (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Использование АТК

Для отмены режима «АТК» маркер необходимо установить на надпись «АТК» и снова нажать клавишу «ВВОД». Надпись «АТК» исчезнет (останется значок «- - -»), и пересчет будет отменен.

Как следует из вышеприведенной формулы, для правильного пересчета результатов измерений в приборе должно быть установлено значение температурного коэффициента электрической проводимости α раствора, в котором производятся измерения. Необходимо помнить, что для разных электролитов значения α различны.

1.2.4. Подготовка и проведение кондуктометрических измерений

Перед началом измерений подготовьте рабочее место, дистиллированную воду, фильтровальную бумагу и анализируемый раствор. Ополосните датчик и осушите его фильтровальной бумагой.

После включения питания прибору необходимо «прогреться» 3 мин.

Опустите ДКВ в исследуемый раствор и перемешайте раствор датчиком для смачивания поверхностей ячейки электродов и ускорения процесса установления температурного режима. Включите прибор.

Для обеспечения достоверности и точности измерений, указанной в паспорте на прибор, необходимо содержать в чистоте датчик ДКВ-1. При измерениях на поверхностях датчика задерживаются остатки растворов, поэтому обязательно ополаскивайте датчик дистиллированной водой (анализируемым раствором при её отсутствии) как перед измерениями, так и при переносе из одного раствора в другой. Особенно тщательно выполняйте эту операцию при переносе датчика из концентрированных растворов в растворы с низкой концентрацией. При частой работе с растворами рекомендуется осушать датчик фильтровальной бумагой и периодически очищать поверхность электродов паждачной бумагой №0.

Датчик погружайте в раствор так, чтобы раствор полностью накрывал кондуктометрическую ячейку, а расстояние между корпусом датчика и стенками сосуда было не менее 1 см.

Температуры раствора и ДКВ-1 чаще всего различны, поэтому температура раствора после опускания в него датчика стремится к новому равновесному состоянию. Этот процесс длится 3–5 минут, при этом раствор рекомендуется периодически перемешивать. Для перемешивания можно использовать сам датчик.

1.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Необходимое оборудование и реагенты для выполнения лабораторных работ приведены в табл. 1.1.

1.3.1. Лабораторная работа №1. Определение электропроводности и константы диссоциации слабого электролита

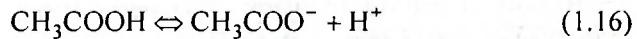
Цель работы: определить удельную и молярную электропроводность, степень диссоциации и константу равновесия реакции диссоциации слабой кислоты.

Таблица 1.1

Необходимое оборудование и реактивы

Номер работы	Приборы и реактивы
Лабораторная работа №1. Определение электропроводности и константы диссоциации слабого электролита	Анион-7020, фильтровальная бумага, кондуктометрическая ячейка, стеклянный стакан на 100 мл; раствор CH ₃ COOH
Лабораторная работа №2. Влияние температуры на диссоциацию растворов слабых электролитов	Анион-7020, фильтровальная бумага, кондуктометрическая ячейка, термостат ТМ-100, стеклянный стакан на 100 мл; раствор CH ₃ COOH
Лабораторная работа №3. Определение эквивалентной электропроводности сильного электролита	Анион-7020, фильтровальная бумага, кондуктометрическая ячейка, стеклянный стакан на 100 мл; раствор KCl

Количественной характеристикой растворов слабых электролитов кроме степени диссоциации является константа равновесия реакции диссоциации (константа диссоциации). В соответствии с законом действующих масс термодинамическая константа диссоциации уксусной кислоты согласно уравнению



может быть записана в виде

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (1.17)$$

где K_a — термодинамическая константа диссоциации; a_{H^+} — активность ионов H⁺; $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ — активность анионов; $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ — активность кислоты; или

$$K_a = \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}}, \quad (1.18)$$

где $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ — начальная концентрация кислоты, моль/л; α — степень диссоциации; γ_{H^+} , $\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$, $\gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ — коэффициенты активности иона водорода, аниона и недиссоциированной молекулы кислоты.

Поскольку

$$\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot \gamma_{\text{H}^+} = \gamma_{\pm}^2,$$

где γ_{\pm} — средний коэффициент активности ионов, выражение (1.18) можно представить в виде

$$K_a = K \cdot \gamma^2 / \gamma_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \quad (1.19)$$

где K — кажущаяся константа диссоциации.

Для слабых электролитов коэффициенты активности в растворах небольших концентраций близки к единице, так как отличие активности от концентрации обусловлено только кулоновским взаимодействием. Поэтому вместо термодинамической константы диссоциации часто пользуются кажущейся константой диссоциации:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (1.20)$$

При более точных расчетах даже для слабых электролитов не следует пренебрегать различием между активностью и концентрацией.

В данной работе требуется для нескольких концентраций кислоты измерить удельную электропроводность κ , а затем рассчитать λ, α, K .

Порядок выполнения работы:

1. Ячейку промыть дистиллированной водой и раствором органической кислоты, наименьшей концентрации.
2. Измерить УЭП раствора органической кислоты.
3. Повторить измерения с раствором органической кислоты более высокой концентрации.

Результаты измерений записать в табл. 1.2.

Результаты измерений

Таблица 1.2

$C, \text{ моль/м}^3$	$V, \text{ м}^3/\text{моль}$	$\kappa, \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$	$\lambda, \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	K

Рассчитайте молярную электропроводность:

$$\lambda = \kappa/C. \quad (1.21)$$

Степень диссоциации рассчитайте по формуле

$$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}. \quad (1.22)$$

Значения предельной электропроводности λ_{∞} рассчитываются из значений предельных подвижностей соответствующих ионов для данных условий эксперимента по табл. П.1.1 (Приложение 1).

Расчет константы равновесия производится по формуле (1.20).

Результаты вычислений представить в виде кривых, изображающих зависимости:

- 1) удельной электропроводности от концентрации;
- 2) молярной электропроводности от концентраций;
- 3) степени диссоциации от разведения;
- 4) кажущейся константы диссоциации от концентрации.

1.3.2. Лабораторная работа №2. Влияние температуры на диссоциацию растворов слабых электролитов

Цель работы: определить теплоту диссоциации органической кислоты в воде.

Константа диссоциации растворов слабых кислот является сложной функцией от температуры. Это объясняется тем, что с увеличением температуры способность молекул к диссоциации возрастает, однако при этом изменяется диэлектрическая проницаемость растворителя. Наблюдается сильное снижение диэлектрической проницаемости среды при повышении температуры, что и приводит к значительному падению электропроводности.

На рис. 1.6 представлены зависимости констант диссоциации уксусной (*а*) и масляной (*б*) кислот от температуры.

По уравнению изохоры Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (1.23)$$

где ΔH — теплота диссоциации.

Проинтегрировав уравнение (1.23), считая, что теплота диссоциации постоянна в узком интервале температур, получим выражение

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (1.24)$$

Таким образом, из исследования температурной зависимости константы диссоциации электролита можно получить энергетическую картину процесса диссоциации — измерений теплового эффекта.

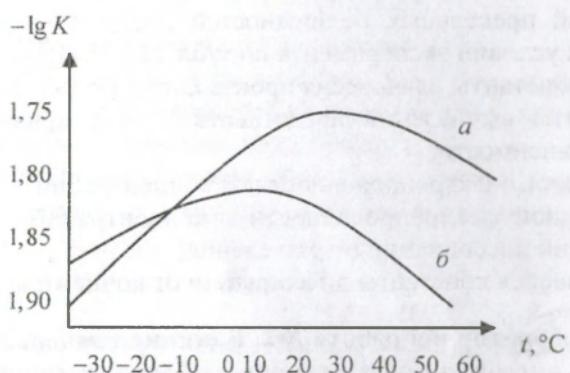


Рис. 1.6. Зависимость константы диссоциации уксусной (*а*) и масляной (*б*) кислот от температуры

Порядок выполнения работы:

- Измерить УЭП растворов органической кислоты для одной концентрации 0,05 моль/л так, как описано в методике измерения электропроводности растворов электролитов 1.2, при пяти значениях температур. Для этой цели используется термостат. Интервал температур определяется в зависимости от природы кислоты.
- Результаты записать в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Результаты измерений

<i>C</i> , моль/м ³	<i>t</i> , °C	<i>T</i> , K	<i>1/T</i> , K ⁻¹	<i>λ</i> , См·м ² ·моль ⁻¹	<i>K</i>	<i>LnK</i>

3. Рассчитать константу диссоциации при различных температурах.
4. Построить график зависимости $\ln K$ от $1/T$ и рассчитать по тангенсу угла наклона прямой ΔH реакции диссоциации.

1.3.3. Лабораторная работа №3. Определение эквивалентной электропроводности сильных электролитов

Цель работы: определить эквивалентную электропроводность нескольких разбавленных растворов хлористого калия и найти значения постоянных λ_∞, A и B в уравнении Онзагера.

Эквивалентная электропроводность сильных электролитов зависит от концентрации вследствие ион-ионного взаимодействия. В неравновесных условиях величина эквивалентной электропроводности λ может быть представлена как результат уменьшения λ_∞ за счет двух тормозящих эффектов (Дебая–Хюкеля–Онзагера) — электрофоретического λ_1 и релаксационного λ_2 :

$$\lambda = \lambda_\infty - \lambda_1 - \lambda_2. \quad (1.25)$$

Известно, что каждый ион стремится окружить себя ионами противоположного заряда. Облако заряда из противоположно заряженных ионов называют *ионной атмосферой*, и в среднем она сферически симметрична. Если внешнее электрическое поле приложено к раствору ионов, каждый из которых окружен ионной атмосферой, то возникает динамическая ситуация, и мы должны рассматривать облако как структуру в движении (рис. 1.7).

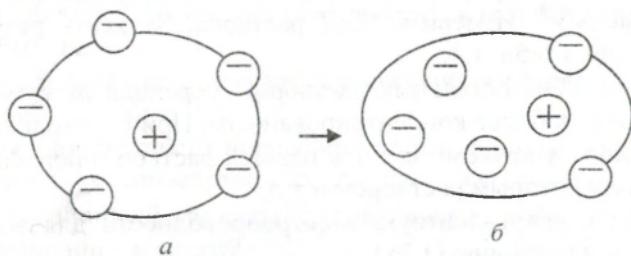


Рис. 1.7. Структура ионной атмосферы:
а — ионная атмосфера в стационарном состоянии;
б — искажение ионной атмосферы, возникающее при движении иона

Под действием электрического поля центральные ионы и ионные атмосферы движутся в противоположном направлении, при этом возникает дополнительная сила трения, которая вызывает **электрофоретический** тормозящий эффект — λ_1 .

Кроме того, при движении иона позади него в течение некоторого времени будет сохраняться старая ионная атмосфера, и образующие её ионы за счет электростатического притяжения тормозят движение центрального иона. Этот тормозящий эффект назван **релаксационным** — λ_2 .

Для разбавленных растворов сильных электролитов с ионами низкой валентности (1:1) эквивалентная электропроводность изменяется с концентрацией электролита по уравнению Онзагера

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B \cdot \lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{C}, \quad (1.26)$$

где λ — эквивалентная электропроводность раствора электролита данной концентрации; A и B — константы, зависящие только от вида растворителя и от температуры:

$$A = \frac{8,25 \cdot 10^{-4}}{\eta \cdot (\epsilon \cdot T)^{1/2}}, \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-3/2}; \quad B = \frac{8,20 \cdot 10^5}{(\epsilon \cdot T)^{1/2}}, \text{ моль}^{-1/2},$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды; η — вязкость среды [Па·с]; в водных растворах при 298,15 К $\epsilon = 78,3$.

Порядок выполнения работы:

1. Ополоснуть ячейку дистиллированной водой и наиболее разбавленным раствором хлористого калия ($0,625 \text{ моль}/\text{м}^3$).
2. Налить в ячейку раствор хлористого калия концентрацией $0,625 \text{ моль}/\text{м}^3$. Измерить УЭП раствора. Записать результаты измерений в табл. 1.4.
3. Измерить УЭП остальных растворов, переходя от самого разбавленного к более концентрированным. При переходе от одного раствора к другому вылить первый раствор, ополоснуть со суд дважды вторым раствором и т.д.
4. Рассчитать эквивалентную электропроводность для всех растворов по уравнению (1.21).
5. Построить график зависимости λ от \sqrt{C} и по графику найти значения постоянных λ_{∞} и $A + B \cdot \lambda_{\infty}$.

6. Сравнить эти величины с теоретическими (см. Приложение 1, табл. П.1.2).

Таблица 1.4

Результаты измерений

C , моль/м ³	\sqrt{C}	κ , См м ⁻¹	λ , См·м ² ·моль·экт ⁻¹

Контрольные вопросы:

1. Как должно меняться сопротивление раствора электролита при разбавлении?
2. Дайте определение понятий: сопротивление, электропроводность, удельное сопротивление, удельная электропроводность, подвижность. Укажите их размерности.
3. Объясните зависимость удельной электропроводности от концентрации растворов.
4. Что называется разведением и какова его размерность?
5. Как зависят величины α , κ , λ для слабого и сильного электролитов от концентрации и разведения?
6. В чем различие между термодинамической и кажущейся константами диссоциации? Как определяется кажущаяся константа слабого электролита?
7. Почему константа диссоциации слабого электролита зависит от температуры? Напишите зависимость константы диссоциации от температуры.
8. Чем обусловлены электрофоретический и релаксационный эффекты?
9. Какую долю общего понижения электропроводности из-за ионно-ионного взаимодействия составляют электрофоретический и релаксационный эффекты? Каков смысл коэффициентов A и B в уравнении Онзагера?

ГЛАВА 2. РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ

2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

2.1.1. Определение понятия «гальванический элемент»

Гальваническим элементом называется система, в которой за счет протекания химической окислительно-восстановительной реакции получают электрический ток.

В простейшем случае гальванический элемент состоит из двух электродов различной природы, погруженных в электролит. *Электродами* называются электронные проводники, электрически соединенные с одним из выводов гальванического элемента и контактирующие с электролитом. Между электродами, погруженными в электролит, устанавливается определенная разность электрических потенциалов, называемая *напряжением разомкнутой цепи* (НРЦ), возникающая за счет химических превращений на границе раздела фаз *электрод–электролит*.

Электроды обладают различной способностью к отдаче электронов. Например, у цинка этот процесс протекает более интенсивно, чем у меди:



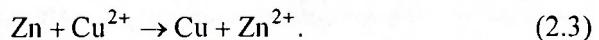
а на поверхности меди протекает реакция



Химические реакции, в которых участвуют или в ходе которых в металлических электродах образуются свободные электроны, называются *электрохимическими* или *электродными реакциями*.

Обе электродные реакции в гальваническом элементе являются сопряженными — их скорости всегда равны, т.е. количество электронов, освобождающихся в единицу времени в одной из реакций, равно количеству электронов, поглощаемых за то же время в другой реакции.

Суммарная реакция на обоих электродах — общая токообразующая реакция — может быть записана в виде



Протекание окислительно-восстановительных реакций по электрохимическому механизму возможно благодаря тому, что в гальваническом элементе соблюдены два основных принципа:

- 1) электроды-реагенты — окислитель (Cu) и восстановитель (Zn) — пространственно разделены между собой, что приводит к пространственному разделению электродных реакций;
- 2) каждый из реагентов контактирует с электролитом; это позволяет протекать электродным реакциям и обеспечивает замкнутость общей цепи, необходимую для беспрепятственного прохождения тока по проводникам первого (металл) и второго (электролит) рода.

2.1.2. Гальванический элемент

В электростатике разность электростатических потенциалов

$$\Delta\varphi_{BA} = \varphi_B - \varphi_A$$

между двумя точками A и B равна работе, совершающейся внешними силами при переносе единичного положительного заряда от A к B в поле действия электростатических сил со стороны окружающих зарядов. В отсутствие тока потенциал в проводнике во всех точках одинаков.

При контакте двух разнородных проводников, например двух разных металлов, на границе раздела возникает определенная разность (или скачок) потенциалов, зависящая от природы проводников. Указанная разность потенциалов обусловлена различием химических сил, действующих на свободные носители тока (электроны) в поверхностном слое со стороны одного и со стороны другого проводника. Вследствие этого часть электронов переходит из одного металла во второй, заряжая его отрицательно; в то же время первый металл из-за недостатка электронов заряжается положительно. Образуется двойной электрический слой (ДЭС), и через некоторое время (время релаксации) устанавливается состояние равновесия, при котором электрическое поле в пределах двойного слоя компенсирует разность химических сил, действующих на

электроны. Возникающую разность потенциалов $\Phi_{2,1} = \Phi_2 - \Phi_1$ между любой точкой первого и любой точкой второго проводника называют *гальвани-потенциалом* данной границы раздела. Знак гальвани-потенциала зависит от условного расположения соприкасающихся фаз, т.е. $\Phi_{1,2} = -\Phi_{2,1}$ (рис. 2.1).

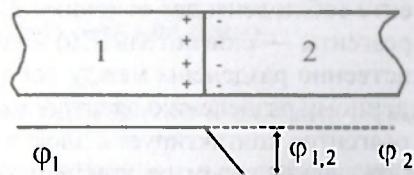


Рис. 2.1. Гальвани-потенциал границы раздела

Однако гальвани-потенциал между двумя разнородными проводниками хотя и является физически реальной величиной, никакими прямыми методами не может быть измерен и не может быть вычислен теоретически.

Гальвани-потенциал возникает не только на границе двух разнородных металлов, но и на границе раздела между металлом и электролитом или между любыми проводниками. В этом случае ДЭС может быть образован не только из электронов, но и из ионов, ориентированных дипольных молекул, адсорбирующихся на поверхности металла, и по другим причинам.

2.1.3. Цепи проводников

Несколько последовательно соединенных проводников называют *цепью проводников*. Цепь может быть *замкнутой* или *разомкнутой* (рис. 2.2).

Если на концах разомкнутой цепи находятся одинаковые проводники, цепь называют *правильно разомкнутой*; в противном случае она *разомкнута неправильно*. Простейший случай неправильно разомкнутой цепи — два контактируемых однородных проводника. Разность потенциалов между крайними металлами цепи представляет собой алгебраическую сумму гальвани-потенциалов на границах раздела фаз. Для неправильно разомкнутой цепи эта величина не может быть ни измерена, ни вычислена. Если же цепь

разомкнута правильно, разность потенциалов между крайними металлами одной и той же химической природы может быть измерена, её называют *напряжением разомкнутой цепи* или *электродвижущей силой данной цепи* (ЭДС). В дальнейшем будем пользоваться термином ЭДС и обозначать E .

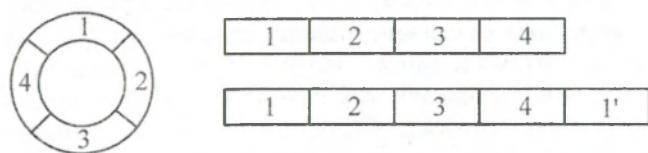


Рис. 2.2. Замкнутая и разомкнутая цепи проводников

Цепь, включающая хотя бы один ионный проводник, называется *гальванической*. В гальванической цепи в разных звеньях ток переносится разными носителями, в одних — электронами, в других — ионами. Схема гальванического элемента, образованного двумя металлами M_1 и M_2 в различных электролитах L_1 и L_2 , показана на рис. 2.3.

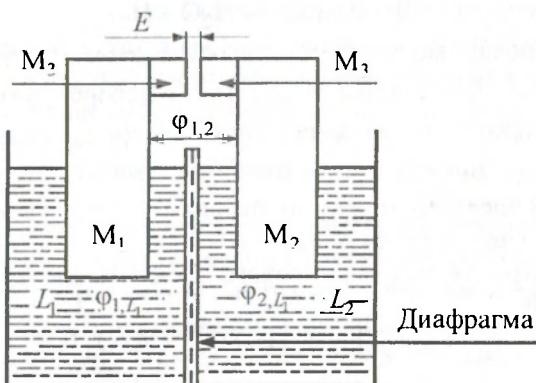


Рис. 2.3. Схема гальванического элемента:
 M_1 — первый металл; M_2 — второй металл; M_3 — третий металл;
 L_1 и L_2 — электролиты; ϕ — скачки потенциалов на границе раздела фаз

Согласно закону Вольта для цепи, состоящей только из металлов или других электродных проводников, $U = 0$. Следовательно,

природа крайнего металлического проводника не влияет на значение ЭДС и она одинакова для всех перечисленных вариантов (на значение ЭДС влияют только металлы, которые контактируют с электролитами). Поэтому в условной записи электрохимической системы вспомогательные концевые проводники обычно не указывают.

ЭДС гальванического элемента — это алгебраическая сумма по крайней мере трех гальванических потенциалов: двух на границах электродов с электролитами и одного на границе металлов между собой.

Обычно ЭДС выражают как разность двух параметров, каждый из которых характеризовал бы один из электродов, при этом удобно использовать величину электродного потенциала φ .

Электродный потенциал — это ЭДС правильно разомкнутой цепи из данного электрода и условного электрода сравнения. В качестве электрода сравнения может быть использован *нормальный водородный электрод*. Это электрод из платинированной пластины Pt/Pt, частично погруженной в раствор серной кислоты с активностью водородных ионов, равной единице, контактирующей с чистым газообразным водородом при давлении 0,1 МПа (1 атм.).

На поверхности Pt/Pt протекает обратимая электродная реакция:



Адсорбированные на Pt нейтральные атомы водорода отдают электроны металлу, а ионы H_3O^+ , также адсорбирующиеся из раствора, получают их из металла и снова превращаются сначала в H, а затем в H_2 , причем состояние Pt не изменяется. Аналогичный водородный электрод можно изготовить, используя металлы группы платины (палладий, родий).

Для электродов медно-цинкового элемента электродные потенциалы цепей:

- ◆ для $\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$: Cu || (Pt) H_2 | H_2SO_4 || CuSO_4 | Cu;
- ◆ для $\Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$: Cu || (Pt) H_2 | H_2SO_4 || ZnSO_4 | Zn | Cu.

Электродные потенциалы являются алгебраической суммой гальванических потенциалов этих цепей; например для медного электрода

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} &= \Phi_{\text{Cu}(\text{p-p})} + \Phi_{\text{Pt}(\text{H}_2)(\text{p-p})} + \Phi_{\text{Pt,Cu}} = \\ &= \Phi_{\text{Cu}(\text{p-p})} + \Phi_{\text{Pt}(\text{H}_2)(\text{p-p})} + \Phi_{\text{Pt,Cu}}.\end{aligned} \quad (2.5)$$

Из этого выражения следует, что при неизменяющемся электроде сравнения значение электродного потенциала характеризует гальванический потенциал границы «металл–раствор» электролита с точностью до постоянного слагаемого, т.е.

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}(\text{p-p})} + \text{const.}$$

Следовательно, для медно-цинкового элемента с учетом закона Вольта

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}. \quad (2.6)$$

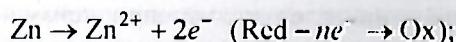
В этом выражении значения φ для электрода сравнения взаимно уничтожаются и таким образом его природа не влияет на результат. В электрохимии ЭДС условно определяют как разность между потенциалом правого в записи гальванической цепи и левого электрода:

$$\text{ЭДС} = E = \varphi_{\text{прав}} - \varphi_{\text{лев}}. \quad (2.7)$$

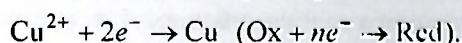
Для гальванического элемента в записи цепи слева располагают восстановитель (отрицательный электрод), справа — окислитель (положительный электрод). При рассмотрении отдельного электрода слева располагают электрод сравнения; значение электродного потенциала имеет знак «+» или «-» в зависимости от того, заряжается ли данный электрод положительно или отрицательно по отношению к электроду сравнения.

2.1.4. Электрохимическая ячейка

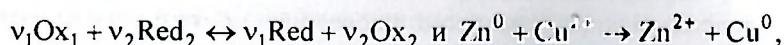
Электрохимическая ячейка — конструктивно оформленная гальваническая цепь — состоит из двух электролов, контактирующих с ионопроводящим раствором электролита, например медный и цинковый электроды, погруженные в растворы сернокислой меди и сернокислого цинка. Между электродами возникает ЭДС. Электрод, на котором протекает окислительный процесс (катионы металла переходят в раствор электролита), называется *анодом*, а второй электрод, на котором протекает восстановительный процесс, — *катодом*. Соответственно электродные реакции окисления и восстановления являются *анодными* и *катодными* реакциями. При разряде химического источника тока (ХИТ) анодом является отрицательный электрод, на нем протекает реакция



катодом — положительный электрод с реакцией



Суммарная реакция записывается следующим образом:



где Ox — окисленная форма; Red — восстановительная форма; n — число электронов, участвующих в электродной реакции.

Общепринята следующая форма записи гальванического элемента:

(-) восстановитель | электролит ||| электролит 2 | окислитель (+).

Вертикальная сплошная черта обозначает контакт двух проводящих фаз, в частности между электродом и электролитом, а пунктирная вертикальная черта — границу между двумя электролитами в элементе. Если на границе между двумя электролитами пренебречь скачком потенциала между ними (диффузионным потенциалом), то границу между электролигами обозначают двумя вертикальными чертами. При условной записи гальванического элемента слева располагается восстановитель (отрицательный электрод). Для медно-цинкового гальванического элемента запись имеет следующий вид:

(-) Cu, Zn | ZnSO₄ || KCl || CuSO₄ | Cu (+),

где KCl — солевой мост, обеспечивающий контакт между электролитами. Для водных растворов химическая формула воды, входящей в состав электролита, не записывается.

2.1.5. Равновесные электродные потенциалы.

Уравнение Нернста

Электродные реакции сопровождаются переходом зарядов (электронов и ионов) через границу раздела электрода с электролитом. При контакте устанавливается некоторый гальванический потенциал φ, причем действующие на заряды химические и электрические силы уравновешены. Это означает, что электродная реакция находится в равновесии, и соответствующие электродные потенциалы

называют *равновесными*. Равновесие на поверхности электрода является динамическим. При погружении металла в воду положительно заряженные ионы металла притягиваются отрицательными концами диполей воды и переходят в раствор. Металл заряжается отрицательно после перехода некоторого числа катионов в раствор, так как в металле остается избыток электронов. При этом возникает электростатическое притяжение между отрицательно заряженной пластиной металла и положительно заряженными ионами металла в растворе, которое будет способствовать обратному переходу катионов металла из раствора на поверхность металла. Ежесекундно определенное (для данного металла) количество зарядов переходит границу раздела в одну сторону и такое же количество — в другую. Таким образом, хотя общая скорость реакции равна нулю, из-за посменного протекания анодных и катодных реакций существует некоторый обмен между электродом и раствором электролита. Скорость этого процесса выражают в электрических единицах и называют током или плотностью и обозначают J_0 или j_0 соответственно. Значение токообмена для разных электродов колеблется в широких пределах. Чем больше ток обмена, т.е. чем легче происходит переход зарядов, тем быстрее устанавливается равновесный потенциал.

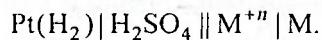
Используя известные термодинамические соотношения, можно выразить электродный потенциал и ЭДС гальванического элемента через активности ионов электролитов a_i .

Уравнение изотермы химической реакции имеет вид

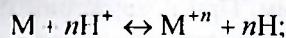
$$-\Delta G = A_x = RT \ln K_a - RT \ln \prod a_i^{v_i}, \quad (2.8)$$

где \prod — символ произведения; A_x — максимальная полезная химическая работа при одном пробеге реакции, которая совершается при равновесном процессе перехода системы из некоторого состояния, характеризуемого значениями активностей компонентов реакции a_1, a_2, \dots, a_i , в состояние равновесия, характеризуемое константой равновесия K_a .

Изучаемый электрод образует гальванический элемент вместе с водородным электродом; в этом элементе



Учитывая следующее равновесие:



$$K_a = \frac{a_{M \text{ равн}}^{+n}}{a_M}, \quad (2.9)$$

поскольку для стандартного состояния водородного электрода $a_{H^+} = 1$ и $p_{H_2} = 1$. Второй член в (2.8) равен $RT \ln(a_{M^{+n}}^{+n}/a_M)$, где $a_{M^{+n}}^{+n}$ и a_M — активности окисленной и восстановленной формы для произвольного неравновесного состояния системы. Следовательно, максимальная химическая работа реакции, протекающей в рассматриваемом гальваническом элементе, равна

$$A_x = RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_{M^{+n}}^{+n}}{a_M}. \quad (2.10)$$

Электрическая работа $A_{эл}$ по перемещению зарядов совершается за счет химической работы, поэтому их можно приравнять друг к другу. Максимальная электрическая работа рассматриваемого гальванического элемента, совершаемая при превращении 1 моль вещества, равна

$$A_{эл} = nF(\varphi_{H^+/H_2} - \varphi_{M^{+n}/M}), \quad (2.11)$$

поскольку в скобках стоит разность равновесных потенциалов.

В стандартных условиях потенциал водородного электрода принят равным нулю: $\varphi_{H^+/H_2} = 0$, поэтому

$$A_{эл} = nF\varphi_{H^+/H_2}.$$

Приравнивая $A_{эл}$ химической работе (2.10), для анодного потенциала получаем

$$\varphi_{M^{+n}/M} = -\frac{RT}{nF} \ln K_a + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{+n}}^{+n}}{a_M}. \quad (2.12)$$

Первое слагаемое в уравнении обозначим

$$\varphi_{M^{+n}/M}^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K_a;$$

если $a_{M^{+n}} = 1$, то $\varphi_{M^{+n}/M}^0 = \varphi_{M^{+n}/M}$, т.е. представляет собой стандартное значение электродного потенциала.

Величина φ^0 соответствует такому значению потенциала, когда активности окисленной и восстановленной форм электролита равны 1, а давление водорода в водородном электроде равно 1 атм.

Значение φ^0 обычно используется для температуры 298 К. Отсюда следует, что (2.12) можно записать в виде

$$\varphi_{M^{+n}/M} = \varphi_{M^{+n}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{+n}}}{a_M}, \quad (2.13)$$

или в общем виде для реакции $Ox + ne^- \leftrightarrow Red$:

$$\varphi_i = \varphi_i^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (2.14)$$

Так как активность чистого металла a_M в стандартных условиях — величина постоянная, поэтому её можно включить в $\varphi_{M^{+n}/M}^0$.

Следовательно, окончательно получаем

$$\varphi_{M^{+n}/M} = \varphi_{M^{+n}/M}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{+n}}. \quad (2.15)$$

Из уравнения (2.15) видно, что электродный потенциал зависит от температуры T , активности ионов металла $a_{M^{+n}}$ и природы металла φ^0, n . Вместе с тем электродные потенциалы зависят от активностей (концентраций) всех ионов, присутствующих в растворе и определяющих ионную силу раствора. С ионной силой раствора связан коэффициент активности потенциалопределяющего вещества, а следовательно, и его активность. В большинстве случаев экспериментальные исследования ведутся при определенных условиях, часто при $T = 298$ К. Тогда уравнение (2.15) можно упростить:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{M^{+n}}. \quad (2.16)$$

ЭДС электрохимической цепи с протекающей в ней химической реакцией $v_1 Ox_1 + v_2 Red_2 \leftrightarrow v_1 Red_1 + v_2 Ox_2$ определяется как раз-

ность электродных потенциалов и тоже рассчитывается по уравнению

$$\text{ЭДС} = E = \phi_+ - \phi_- = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}^{v_1} \cdot a_{\text{Red}_2}^{v_2}}{a_{\text{Red}_1}^{v_1} \cdot a_{\text{Ox}_2}^{v_2}}, \quad (2.17)$$

(исходные вещества)
(продукты реакции)

где $n = v_1 n_1 = v_2 n_2$; $E^{\circ} = E_+^{\circ} - E_-^{\circ}$ — стандартное значение ЭДС.

Уравнения (2.15), (2.16), (2.17) называются *уравнениями Нернста* для электродного потенциала и для ЭДС гальванического элемента соответственно.

Рассмотрим уравнение Нернста для некоторых электродов:

а) медный электрод — реакция $\text{Cu}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cu}$:

$$\Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \Phi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}, \quad (2.18)$$

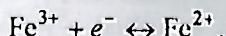
б) водородный электрод — реакция $2\text{H}_2\text{O}^+ + 2e^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$:

$$\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{P_{\text{H}_2}}, \quad (2.19)$$

в) потенциал окислительно-восстановительной системы $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$\Phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \Phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (2.20)$$

Параметр $\Phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ в данном случае называется *редокс-потенциалом*, а $\Phi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ — *стандартным редокс-потенциалом*, так как окисленная и восстановленная формы вещества существуют в растворе одновременно. В этом случае окислительно-восстановительный потенциал возникает на инертном платиновом электроде за счет того, что от восстановительной формы адсорбированных ионов Fe^{2+} электроны частично переходят к металлу и устанавливается равновесие



2.1.6. Электроды сравнения

На практике не всегда удобно применять водородный электрод. Этот электрод не может быть использован в растворах, содержащих окисленные формы вещества; они отравляют электрод, как яды в гетерогенном катализе.

В качестве электрода сравнения можно использовать электрод, потенциал которого относительно стандартного водородного электрода точно определен. Несмотря на то что многие электроды могут быть выбраны для этой цели, практические соображения приводят к тому, что электрод сравнения должен давать постоянно воспроизводимые результаты. Этому условию отвечают электроды *второго рода*, в которых используется металл в контакте с раствором, насыщенным труднорастворимой солью того же металла, которая покрывает его поверхность, а также содержит дополнительный электролит с общим анионом. Этими свойствами обладают следующие электродные системы:

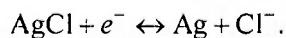
- ◆ хлорсеребряный: $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(S)}, \text{KCl}_{(aq)}$;
- ◆ ртутно-сульфагенный: $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{SO}_{4(S)}, \text{K}_2\text{SO}_{4(aq)}$;
- ◆ каломельный: $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(S)}, \text{KCl}_{(aq)}$,

где S — твердая фаза; aq — водный раствор.

В этих системах потенциал электрода определяется активностью аниона в растворе. Наиболее распространенным в настоящее время является *хлорсеребряный электрод*, содержащий хлористый калий; активность хлорид-ионов в растворе — a_{Cl} . Потенциал хлорсеребряного электрода зависит непосредственно от активности ионов хлора в растворе хлорида калия. Если раствор насыщен хлористым калием, электрод называется *насыщенным хлорсеребряным электродом* и именно такой электрод обычно используется для измерений. Для точных измерений лучше использовать электрод, содержащий 1,0 моль/л КCl (он имеет меньший температурный коэффициент).

Обычная форма хлорсеребряного электрода представлена на рис. 2.4.

Электродная реакция, протекающая в хлорсеребряном электроде:



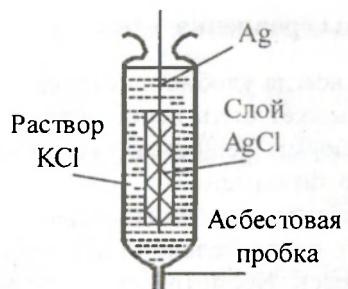


Рис. 2.4. Схема хлорсеребряного электрода

Равновесный потенциал, соответствующий данной окислительно-восстановительной реакции, равен

$$\varphi_{\text{хсэ}} = \varphi^0 - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}}^-;$$

при 298 К $\varphi^0 = 0,2224$ В.

В случае использования электродов сравнения, таких как хлорсеребряный, ртутно-сульфатный или каломельный, получают разные шкалы, в которых значения электродных потенциалов отличаются друг от друга на значение разности потенциалов между различными электродами сравнения.

2.2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

2.2.1. Лабораторная работа №1. Измерение ЭДС элемента Якоби–Даниэля

Цель работы: ознакомление с методикой составления простейших гальванических элементов, измерения их ЭДС, а также электродных потенциалов относительно электродов сравнения. Используя уравнение Нернста, рассчитать электродные потенциалы и ЭДС элемента Якоби–Даниэля в зависимости от активности электролита. Сравнить экспериментальные и теоретические данные.

Приборы и оборудование:

- ◆ прибор для измерения ЭДС — иономер лабораторный И-160М;
- ◆ пластина из цинка;
- ◆ пластина из меди;

- ◆ насыщенный хлорсеребряный электрод;
- ◆ солевой мост (П-образная стеклянная трубка Ф5);
- ◆ наждачная бумага;
- ◆ стакан химический;
- ◆ термометр;
- ◆ фильтровальная бумага.

Реактивы:

- ◆ раствор CuSO_4 с концентрацией 1 моль/л; $\rho = 1,156 \text{ г/см}^3$;
- ◆ раствор CuSO_4 с концентрацией 0,01 моль/л; $\rho = 1,0154 \text{ г/см}^3$;
- ◆ раствор ZnSO_4 с концентрацией 1 моль/л; $\rho = 1,158 \text{ г/см}^3$;
- ◆ раствор ZnSO_4 с концентрацией 0,01 моль/л; $\rho = 1,0115 \text{ г/см}^3$;
- ◆ насыщенный раствор KCl .

Порядок выполнения работы:

Часть 1. Определение потенциалов электродов. Медную и цинковую пластины тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте водопроводной и дистиллированной водой, просушите фильтровальной бумагой, опустите исследуемый электрод в стакан с соответствующим электролитом. Определите полярность электролитов по таблице стандартных электродных потенциалов.

Соберите гальванический элемент и электрическую схему (рис. 2.5).

Указания по работе с иономером И-160М. Прибор состоит из преобразователя, штатива, электродной системы.

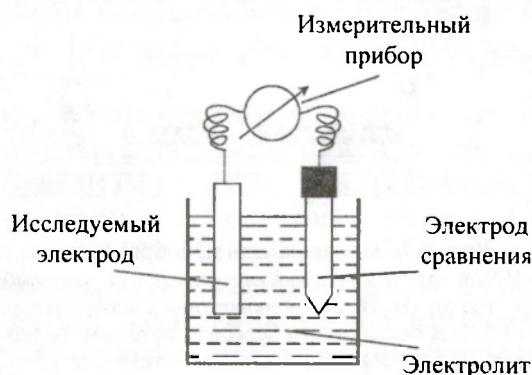


Рис. 2.5. Схема измерения потенциала электрода

Общий вид преобразователя и элементы его конструкции приведены на рис. 2.6.

Задняя панель преобразователя приведена на рис. 2.7.

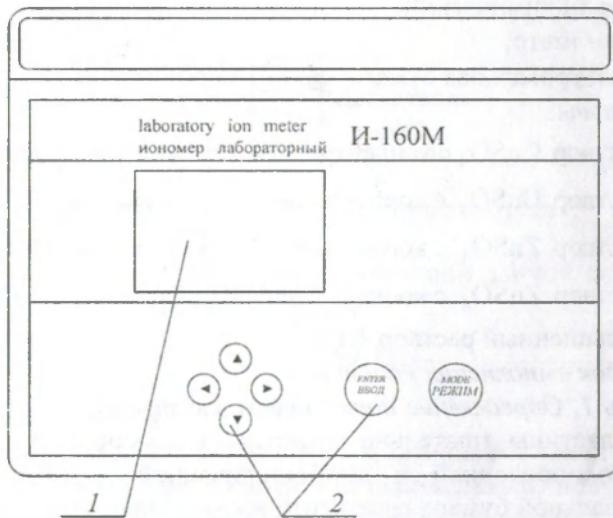


Рис. 2.6. Преобразователь И-160М:
1 — цифровой дисплей; 2 — кнопки управления

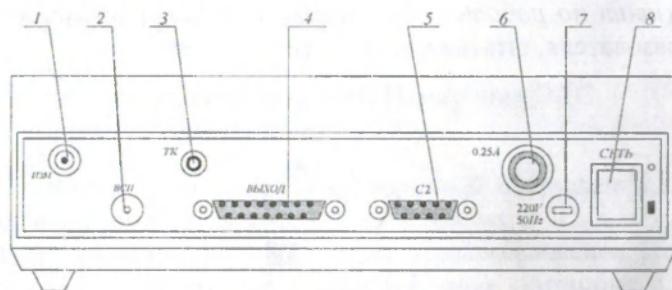


Рис. 2.7. Задняя панель преобразователя:
1 — разъем «ИЗМ» для подключения измерительного или комбинированного электрода; 2 — гнездо «ВСП» для подключения вспомогательного электрода; 3 — разъем «ГК» для подключения персонального компьютера; 4 — разъем «ВЫХОД» для подключения дополнительных устройств; 5 — разъем «С2» для подключения термокомпенсатора; 6 — шнур для подключения к сети; 7 — сетевой предохранитель; 8 — выключатель сетевого питания

Результаты измерения и другая информация отражается на матричном дисплее, расположенному на лицевой панели преобразователя (рис. 2.8).

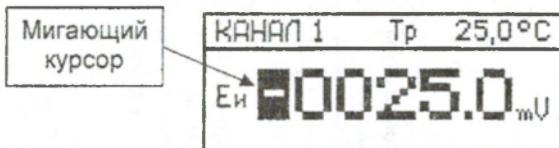


Рис. 2.8. Матричный дисплей

Для управления прибором используются следующие кнопки:

- ◆ «РЕЖИМ» — выбор режима работы прибора;
- ◆ «ВВОД» — подтверждение выбранного режима, символов, установленных числовых значений (т.е. по нажатию этой кнопки преобразователь переходит в выбранный режим, запоминает символ или числовое значение);
- ◆ «◀» и «▶» — перемещение курсора влево и вправо;
- ◆ «▲» и «▼» — перемещение курсора вверх и вниз;
- ◆ «█» — изменение (редактирование) символов или числовых значений, обозначенных мигающим курсором (рис. 2.8).

Подготовка прибора к работе и соответствующая настройка производятся учебным мастером. Перед эксплуатацией преобразователь необходимо включить в сеть и прогреть в течение 30 мин.

Для проведения измерений используется электродная пара, состоящая из исследуемого и вспомогательного хлорсеребряного электродов.

Исследуемый и вспомогательный электроды устанавливаются в стакан с соответствующим электролитом и подключаются соответственно к гнездам «ИЗМ.» и «ВСП.» преобразователя.

После включения в сеть преобразователь автоматически переходит в режим «ИЗМЕРЕНИЕ». После погружения электродной системы в анализируемый раствор на дисплее преобразователя появляется текущее значение результата измерения (рис. 2.8). Время установления стабильных показаний обычно не превышает 3 мин.

Результаты занесите в табл. 2.1.

Таблица 2.1

Результаты измерений

Элемент	Концентрация электролита, моль/л	Моляльность, b , моль/кг H_2O	Коэф. активности, $\gamma_{b\pm}$ (справ.)	Активность катиона, a_+ , моль/кг	E , В (изм.)	$\Phi_{\text{н.в.}}$, В	$\Phi_{\text{рас}} \text{ (по Нернсту)}$, В	% расхождения результата
$Ag, AgCl KCl CuSO_4 Cu$	$CuSO_4$							
	1							
$Zn ZnSO_4 KCl AgCl, Ag$	0,01							
	$ZnSO_4$							
	1							
	0,01							

Расчеты:

1. Определите экспериментальные значения электродных потенциалов, используя тот факт, что ЭДС любого элемента является разностью электродных потенциалов:

$$E = \varphi_+ - \varphi_-.$$

Необходимые значения, величины электродного потенциала хлорсеребряного электрода для данных условий — см. Приложение 2, табл. П.2.1.

Рассчитайте моляльность и активность катиона.

2. Учитывая, что для данных растворов электролитов

$$a_+ = \gamma_+ \cdot b_+; \quad b_+ = v \cdot b = m; \quad \gamma_+ = \gamma_-;$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{v_+} \cdot \gamma_-^{v_-} \right)^{1/v};$$

тогда $a_+ = \gamma_{\pm} \cdot b$, где a_+ , γ_+ , b_+ — активность, коэффициент активности и моляльная концентрация катиона; $v_+ + v_- = v$ — число катионов и анионов в молекуле электролита; $v_+ = 1$ и $v_- = 1$;

γ_- — коэффициент активности аниона $\approx \gamma_+$; γ_{\pm} — средний ионный коэффициент активности (справочная величина, см. Приложение 2, табл. П.2.1).

3. Рассчитайте по уравнению Нернста потенциалы исследуемых электродов и сравните с экспериментально полученными.
4. Сделайте выводы о влиянии активности электролита на потенциал электрода.

Часть 2. Определение ЭДС элемента. Солевой мост заполните насыщенным раствором хлорида калия и плотно закройте с обоих концов пробками из фильтрованной бумаги.

Соберите гальванический элемент Якоби–Даниэля и электрическую схему (рис. 2.9).

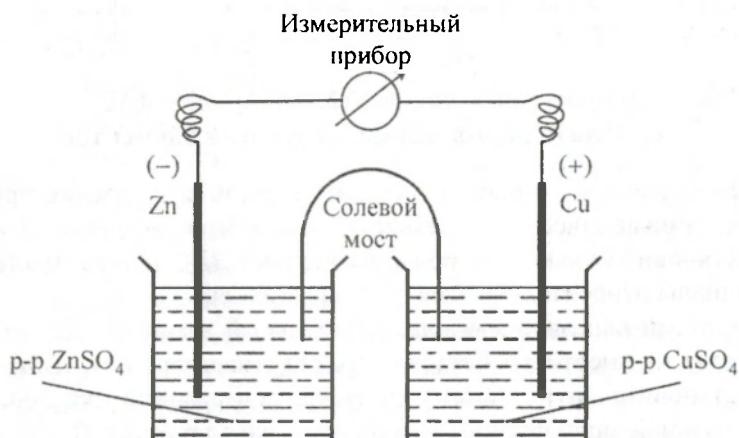


Рис. 2.9. Схема измерения ЭДС элемента Якоби–Даниэля

Включите измерительный прибор (И-160М) и при установившемся показании измерьте ЭДС. Результат занесите в табл. 2.2.

Расчеты:

1. Приведите схематическую запись элемента Якоби–Даниэля.
2. Напишите уравнение электрохимических реакций, протекающих на электродах элемента Якоби–Даниэля в равновесных условиях, и выражения электродных потенциалов в соответствии с уравнением Нернста.
3. Составьте суммарную реакцию, протекающую в элементе.

4. Рассчитайте ЭДС элемента по уравнению Нернста. Оцените расхождения экспериментальных и теоретических данных. Сделайте выводы о влиянии концентрации электролитов на ЭДС элемента Якоби–Даниэля.

Таблица 2.2

Результаты измерений

Концентрация электролитов, моль/л		<i>E</i> , В (изм.)	<i>E</i> , В (по Нернstu)	% расхождения результатов
CuSO_4	ZnSO_4			

2.2.2. Лабораторная работа №2. Измерение ЭДС окислительно-восстановительных элементов

Цель работы: ознакомиться с методикой составления простейших гальванических элементов, содержащих окислительно-восстановительные электроды, изучить их ЭДС и электродные потенциалы относительно электрода сравнения.

Каждый окислительно-восстановительный электрод (полуэлемент) состоит из инертного металла (Pt), погруженного в окислительно-восстановительную систему (раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму одного и того же элемента). В данной работе рекомендуется использовать следующие электроды:

Электрод №1: $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$.

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать 15 мл 0,1 М р-ра FeSO_4 и 15 мл 0,001 М р-ра $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, приготовленных па 0,5 Н серной кислоте.

Электрод №2: $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Pt}$.

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать 15 мл 0,1 Н р-ра $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и 15 мл 0,1 Н р-ра $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Электрод №3: MnO_4^- , Mn^{2+} , H^+ /Pt.

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать 25 мл 0,1 М р-ра KMnO_4 и 5 мл 0,001 М р-ра MnSO_4 и добавить 2–3 капли концентрированной серной кислоты.

Электрод №4: Cr^{6+} , Cr^{3+} , H^+ /Pt.

Для приготовления окислительно-восстановительной системы необходимо смешать 25 мл 0,1 М р-ра K_2CrO_4 и 5 мл 0,001 М р-ра $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$ и добавить 1–2 капли концентрированной серной кислоты.

Оборудование и реактивы:

- ◆ прибор для измерения ЭДС — иономер лабораторный И-160М;
- ◆ хлорсеребряный электрод;
- ◆ платиновые электроды;
- ◆ солевой мост;
- ◆ химические стаканы на 50 мл;
- ◆ термометр;
- ◆ фильтровальная бумага;
- ◆ насыщенный раствор KCl .

Порядок выполнения работы:

Часть 1. Определение потенциалов электродов. Экспериментально потенциал любого электрода может быть определен лишь по отношению к электроду сравнения, потенциал которого стабилен во времени и мало зависит от температуры. Поэтому для определения потенциала каждого электрода необходимо измерить ЭДС гальванического элемента, составленного из исследуемого окислительно-восстановительного электрода и хлорсеребряного электрода. По заданию преподавателя приготовьте в стаканах по 50 мл две окислительно-восстановительные системы.

Пользуясь справочником, определите полярность каждого из исследуемых окислительно-восстановительных электродов по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения.

Соберите электрическую схему (рис. 2.9) и включите измерительный прибор. При установившемся показании прибора результат занесите в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты измерений

Элемент	$E, \text{ В}$ (изм.)	Потенциал электрода, В (изм.)		Потенциал окислительно- восстановительного элек- тродов по Нернсту, В	% расхождения результатов
		« \rightarrow »	« \leftarrow »		

Расчеты. Для каждого из двух гальванических элементов:

1. Приведите условную запись элемента.
2. Определите значение электродных потенциалов на основании данных об $E = \phi_+ - \phi_-$ (см. Приложение 2, табл. П.2.1).
3. Напишите уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах, и выражения потенциалов электродов в соответствии с уравнением Нернста.
4. Рассчитайте ионную силу растворов с учетом разбавления при смешивании электролитов. В тех случаях, когда неизвестна концентрация среды (кислоты), сделайте допущение, что её концентрация равна нулю.
5. Используя уравнение Дебая -Гюкеля (предельный закон)

$$\lg \gamma_i = -0,509 Z_i^2 \sqrt{I},$$

рассчитайте коэффициенты активности, а затем активность потенциалопределяющих ионов.

6. По уравнению Нернста рассчитайте потенциалы исследуемых электродов и сравните их с экспериментальными значениями. Объясните причину расхождения результатов.

Часть 2. Определение ЭДС окислительно-восстановительного элемента. Солевой мост заполните насыщенным раствором хлорида калия и плотно закройте с обоих концов пробками из фильтровальной бумаги. Определите полярность электродов по справочным данным. Соберите электрическую схему (рис. 2.5) и включите измерительный прибор. При установившемся показании прибора результат занесите в табл. 2.4.

Расчеты:

1. Приведите схематическую запись исследуемого гальванического элемента.

2. Напишите уравнения электрохимических реакций, протекающих на электродах.
3. Составьте суммарную реакцию, протекающую в элементе.
4. Пользуясь справочными данными, определите стандартную ЭДС исследуемого элемента.
5. Оцените расхождения экспериментальных и теоретических данных.

Таблица 2.4

Результаты измерений

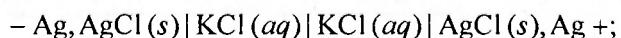
Окислительно-восстановительные электроды в гальваническом элементе		<i>E</i> , В (изм.)	<i>E</i> , В (по Нернсту)	% расхождения результатов
(–) отрицательный	(+) положительный			

2.2.3. Лабораторная работа №3. Определение ЭДС концентрационного элемента

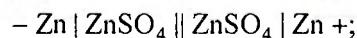
Цель работы: измерение ЭДС концентрационного элемента и сопоставление с величиной, рассчитанной по уравнению Нернста.

Электродвижущая сила концентрационных цепей в большинстве случаев невелика. Действительно, если взять растворы CuSO_4 в цепи с отношением активностей $(a_1/a_2)=10$, то ЭДС элемента будет примерно 0,03 В.

В нашей работе для измерения ЭДС концентрационного элемента можно взять одну из указанных цепей:



b_1 b_2



b_1 b_2



b_1 b_2

— с концентрациями солей $b_1 = 0,01$ моль/кг и $b_2 = 1$ моль/кг.

Для этого налить в сосуды соответствующие электролиты двух концентраций и опустить в них соответствующие металлические электроды.

Оборудование и реактивы:

- ◆ прибор для измерения ЭДС — иономер лабораторный И-160М;
- ◆ хлорсеребряный электрод;
- ◆ платиновые электроды;
- ◆ солевой мост;
- ◆ химические стаканы на 50 мл;
- ◆ термометр;
- ◆ фильтровальная бумага;
- ◆ насыщенный раствор KCl.

Порядок выполнения работы. Подготовить к работе солевой мост. При заполнении раствором хлорида калия стеклянной трубы, необходимо следить, чтобы не было пузырьков воздуха. ЭДС такого элемента весьма мала. Определите её с помощью измерительного прибора И-160М. Результаты занесите в табл. 2.5.

Таблица 2.5

Результаты измерений

№ п/п	Концентрационный элемент	E, В (изм.)	Моляльность, b_1 , моль/кг	Коэф. активности, γ_1	Активность. a_1 , моль/л
1					
2					
3					

Продолжение табл. 2.5

№ п/п	Моляльность, b_2 , моль/кг	Коэф. активности, γ_2	Активность, a_2 , моль/л	E, В (расч.), по Нернсту	% расхождения результата
1					
2					
3					

Расчеты:

1. Записать значение комнатной температуры. ЭДС исследованной концентрационной цепи можно рассчитать по формуле

$$E = 2,303 \frac{RT}{nF} \lg \left(\frac{a_2}{a_1} \right).$$

2. Для расчета активностей ионов воспользоваться средними мольными коэффициентами активностей солей (см. Приложение 2, табл. П.2.2).
3. Сопоставить результаты экспериментального определения ЭДС с рассчитанными теоретически значениями.

Контрольные вопросы:

1. Какое устройство называется гальваническим элементом?
2. Чем отличается течение реакции в гальваническом элементе от обычной реакции, осуществляющейся в обыкновенном сосуде?
3. Как называется цепь, составленная из проводников I и II рода таким образом, что на обоих концах расположен один и тот же проводник I рода?
4. Поясните термин «гальванический потенциал». Можно ли измерить или рассчитать теоретически «гальванический потенциал»?
5. Что является причиной возникновения ЭДС в гальваническом элементе?
6. Почему необходима соединительная трубка с раствором KCl (солевой мостик)? Почему обычно используют соль KCl в этом мостике?
7. Напишите формулу Нернста для расчета ЭДС гальванических элементов.
8. Что называется стандартным электродным потенциалом?
9. Как рассчитать редокс-потенциал исследованной вами окисительно-восстановительной системы?
10. Какие электроды называются электродами сравнения?

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ

3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

3.1.1. Базовые понятия и определения

Электрохимические процессы широко используются в микроэлектронике на различных операциях технологического цикла изготовления полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. С помощью электрохимических методов можно производить обработку поверхности различных материалов: полупроводников, диэлектриков, металлов, сплавов.

В электрохимическом процессе обрабатываемый материал выполняет роль твердотельного электрода, на который от внешнего источника тока подается соответствующее напряжение. Состав электролита и режимы электрохимической обработки подбираются в каждом отдельном случае в зависимости от материала электрода и назначения процесса обработки.

Электрохимические методы позволяют выполнять следующие виды обработки материала:

- ◆ анодное растворение металлов и полупроводников (удаление части материала, полирование полупроводников и металлов);
- ◆ анодное окисление металлов и полупроводников — анодное оксидирование;
- ◆ катодное осаждение пленок (полупроводников, диэлектриков, металлов и сплавов);
- ◆ электрохимическое легирование (внедрение примесей из электролита в массу электрода).

Рассмотрим более подробно процессы катодного осаждения металлов и сплавов.

Катодные процессы широко применяются в технологии изготовления печатных плат ГИС, а также ИС. При этом используется как катодное осаждение, так и катодное легирование.

Катодное осаждение. Электрохимическим методом можно наносить пленки металлов и сплавов на различные материалы. Так,

из водных растворов наносят пленки металлов: золота, серебра, меди, никеля, хрома, а также сплавов Au–Ge, Au–Si, магнитных сплавов Fe–Ni с различными добавками.

Металлические пленки выполняют в микросхемах роль проводников, резисторов, а также служат для защиты чистой схемы от внешних воздействий, обеспечивая стабильность работы микроприборов.

Процесс нанесения металлов и сплавов электроосаждением на поверхность других металлов называется *гальванистикой*.

Электролиз — это процесс, в котором химические реакции проходят под действием электрического тока. Для того чтобы осуществить этот процесс, необходим электролит, т.е. среда, проводящая электрический ток. Электролитами являются растворы солей, щёлочей (проводники второго рода). Электролиз проводят в устройствах, которые называют *электролизёрами* (электролитической ячейкой или электролитической ванной). В электролиты помещают два электрода, которые соединены металлическими проводниками с полюсами внешнего источника тока. Электрод, соединенный с положительным полюсом источника тока, называется *анодом*, с отрицательным — *катодом*. Под влиянием внешнего источника тока положительные ионы электролита (карионы) перемещаются к катоду, а отрицательные (анионы) — к аноду. На катоде катионы восстанавливаются, а на аноде анионы окисляются.

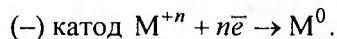
На характер и течение электродных реакций при электролизе оказывают влияние различные факторы: материал электролов, растворитель, режим электролиза (электролитный потенциал, плотности тока, температура, состав электролита и др.).

Электроды — проводники, обладающие электронной проводимостью, находящиеся в контакте с электролитом. Электроды изготавливаются из материалов, не реагирующих с компонентами электролита.

Электроды различают *инертные* (нерасторимые) и *активные* (расторимые). Нерасторимые электроды (платина, графит, прессованный уголь и некоторые М) служат для передачи электронов, т.е. на их поверхности идут электродные реакции и выделяются вещества. Растворимые электроды (аноды) сами участвуют в электродной реакции, поэтому масса их убывает.

В гальваностегии катодом является металлическая деталь, на которую необходимо нанести покрытие из другого металла.

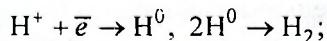
Основной катодной реакцией является осаждение металла из водных растворов электролитов:



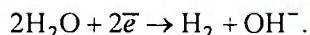
Если раствор содержит несколько различных положительных ионов, то при постепенном увеличении ЭДС на катоде в первую очередь будет выделяться металл, имеющий наиболее положительное значение электродного потенциала. Например, если электролизу подвергают раствор, содержащий ионы Ag^+ ($\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0,80$ В) и Cu^{2+} ($\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,34$ В), то на катоде сначала выделяется серебро и лишь после того, как ионы Ag^+ практически полностью исчезнут из раствора, катодный потенциал возрастает, и начинает выделяться медь.

В большинстве случаев реакция восстановления катионов металла может сопровождаться выделением водорода:

- ◆ в кислой среде ($pH < 7$)



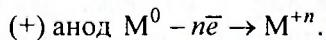
- ◆ в нейтральной и щелочной среде ($pH > 7$)



Могут идти также другие побочные реакции. Например, ионы активных металлов (щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия) в водных растворах имеют малое средство к электрону, поэтому не принимают электроны. Вместо этих ионов разряжаются ионы водорода или молекулы воды.

В гальваностегии работают с растворимым анодом, изготовленным из наносимого металла (рис. 3.1).

Основная реакция — ионизация (растворение) анода:



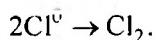
Переход ионов металла в электролит восполняет убыль этих ионов за счет катодной реакции.



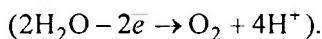
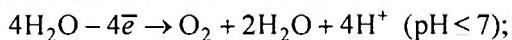
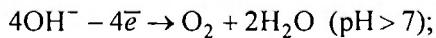
Рис. 3.1. Электролиз с растворимым анодом

При работе с нерастворимыми анодами на них также идут процессы окисления.

Если в электролите содержатся анионы галогенов, кроме фторида иона (F^-), то выделяются галогены, например:

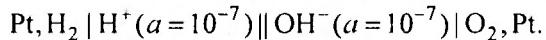


Если в электролите имеются сложные кислородсодержащие анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и др.), то в зависимости от pH, окисляются гидроксильные ионы или молекулы воды с выделением кислорода:



Рассмотрим некоторые примеры.

Например, если электроды платиновые, то возникает гальваническая цепь, состоящая из водородного и кислородного электродов с активностью ионов H^+ и OH^- чистой воды $a = 10^{-7}$ моль/л;



Потенциал водородного электрода в соответствии с уравнением Нернста равен ($T = 298$ K)

$$\Phi_{2H^+/H_2} = -0,059pH.$$

Следовательно, разряд водорода на катоде из воды должен происходить при потенциале

$$\varphi = (-0,059) \cdot 7 = -0,418 \text{ В},$$

а разряд кислорода на аноде из воды — при потенциале

$$\varphi = 1,23 - 0,059 \text{ pH} = 1,23 - 0,41 = 0,82 \text{ В.}$$

Очевидно, что при электролизе водного раствора соли, например Na_2SO_4 , на катоде разряжаются не ионы Na^+ , имеющие очень низкий отрицательный электродный потенциал ($\varphi_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = -2,7 \text{ В}$), а ионы водорода ($\varphi_{\text{H}^+/\text{H}}^0 = -0,42 \text{ В}$), образуя во вторичной реакции молекулу водорода. На аноде происходит выделение кислорода ($\varphi^0 = 0,82 \text{ В}$), так как электродный потенциал разряда иона SO_4^{2-} равен $\varphi_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,01 \text{ В}$ и имеет большое положительное значение, поэтому сульфатные ионы из водных растворов не разряжаются.

Таким образом, процесс сводится к электролизу воды; ионы Na^+ и SO_4^{2-} наряду с остальными ионами раствора принимают участие только в переносе электрического тока в растворе.

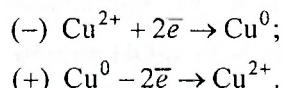
Пример №1. Дать условную запись электролиза и написать уравнения электродных реакций, проходящих при электролизе водного раствора CuSO_4 , если катод — стальной, а анод — медный. Найти число электронов, участвующих в электродной реакции на катоде.

Решение.

1. Схема электролиза:



2. Уравнения электродных реакций:



Идет перенос меди с анода на катод.

3. Число электронов, участвующих в электродной реакции на катоде, равно двум ($n = 2$).

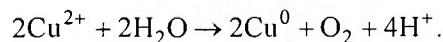
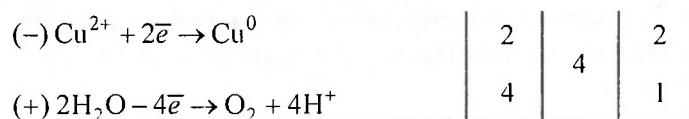
Пример №2. В исходных данных примера №1 заменить электроды на инертные (графит).

Решение.

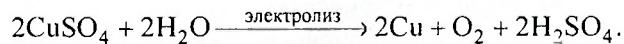
1. Схема электролиза:



2. Уравнение электродных реакций:



В молекулярной форме:



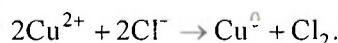
Пример №3. В исходных данных примера №2 заменить электролит на $CuCl_2$.

Решение.

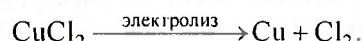
1. Схема электролиза:



2. Уравнение электродных реакций:



В молекулярной форме:



3.1.2. Законы Фарадея

Соотношение между количеством затраченного электричества и количеством выделившегося (растворившегося) вещества устанавливается законами Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса выделившегося вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$m = KQ = Kit. \quad (3.1)$$

Второй закон Фарадея: при прохождении одинакового количества электричества через различные электролиты, массы выделившихся веществ на электродах пропорциональны их химическим эквивалентам:

$$\frac{m_1}{\mathcal{E}_1} = \frac{m_2}{\mathcal{E}_2}, \text{ или } \frac{m_1}{m_2} = \frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_2}. \quad (3.2)$$

Для выделения одного эквивалента любого вещества необходимо затратить 96 500 Кл электричества.

При электролизе кроме основных электродных реакций идут побочные, на которые также расходуется электричество. Поэтому масса практически выделившегося вещества меньше теоретически рассчитанной по закону Фарадея.

Выход по току определяется следующим соотношением:

$$\frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{теор}}} = B_t. \quad (3.3)$$

Выход по току характеризует эффективность процесса электролиза.

В формулы (3.1), (3.2) и (3.3) входят следующие величины: m — масса выделившегося вещества, кг; Q — количество электричества, Кл; I — сила тока, А; t — время, с; \mathcal{E} — эквивалентная масса: $\mathcal{E} = M/n$, кг/моль; F — постоянная Фарадея: $F = 96\,500 \text{ Кл}/\text{моль}$; K — электрохимический эквивалент, количество вещества, прореагировавшего на электроде при протекании единицы электричества; B_t — выход по току: $0 < B_t < 1$.

Из формул (3.1), (3.2) и (3.3) следует:

$$m_{\text{пр}} = \frac{\mathcal{E}ItB_t}{F} = \frac{M}{n} \cdot \frac{ItB_t}{F}. \quad (3.4)$$

где M — молярная масса выделившегося вещества, кг/моль; n — число электронов, участвующих в катодной реакции.

3.1.3. Кинетика электродных процессов

Равновесные электродные потенциалы определяются в условиях отсутствия в цепи тока. Если через электролит проходит электрический ток, потенциалы электродов изменяются. Изменение потенциала электрода при прохождении тока называется *поляризацией*, величина которой определяется как

$$\Phi_{\text{поляр}} = \Phi_i - \Phi_p, \quad (3.5)$$

где $\Phi_{\text{поляр}}$ — поляризация; Φ_i — потенциал электрода при прохождении тока; Φ_p — равновесный потенциал.

Различают катодную Φ_k и анодную Φ_a поляризацию. Для экспериментального определения величины поляризации строят кривую зависимости потенциала электрода от плотности тока i . Под плотностью тока понимают отношение силы тока I к площади электрода S :

$$i = I/S. \quad (3.6)$$

Графическую зависимость потенциала от плотности тока называют поляризационной кривой. На рис. 3.2 представлены поляризационные кривые двух электродов. При некоторой плотности тока i_x , т.е. при одной и той же плотности тока, поляризация второго электрода больше, чем первого.

Любая электрохимическая реакция протекает, по крайней мере, в три стадии:

- 1) подвод реагентов к электроду;
- 2) собственно электрохимическая реакция, которая может включать и химические реакции;
- 3) отвод продуктов реакции от электрода.

Все три стадии, как правило, протекают с конечными скоростями, причем одна из них лимитирует всю реакцию, и для её ускорения необходимо изменение потенциала электрода. Возникновение поляризации обусловлено замедленностью отдельных стадий электрохимического процесса. В зависимости от характера замедленной стадии на электродах возникает концентрационная или электрохимическая поляризация.

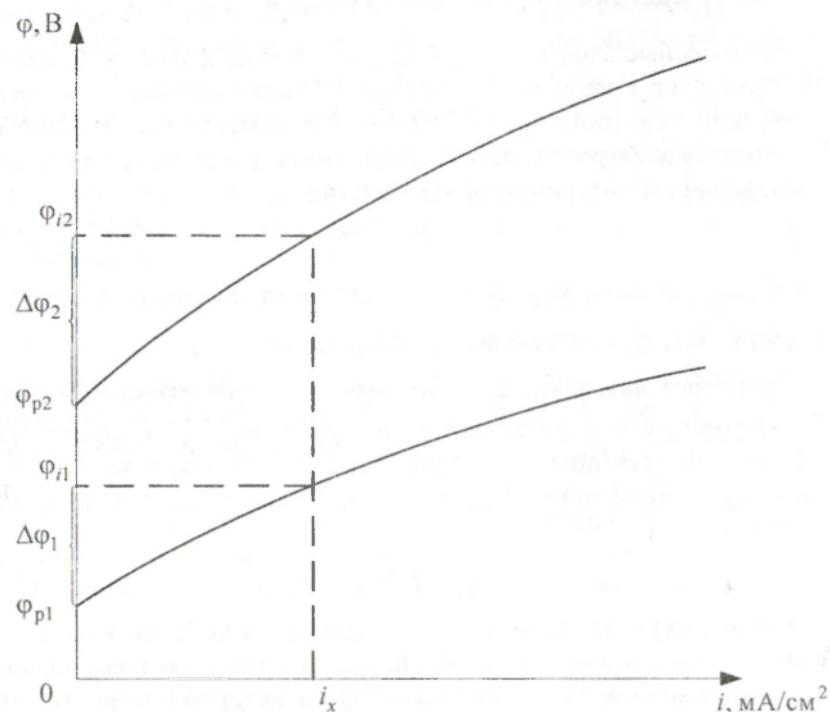


Рис. 3.2. Поляризационные кривые двух электродов

Концентрационная поляризация — изменение потенциала электрода вследствие изменения концентрации реагентов в приэлектродном слое при прохождении тока. В свою очередь, изменение концентрации реагирующих веществ в приэлектродном слое вызывается замедленностью подвода реагентов или отвода продуктов реакции от электрода. Согласно уравнению Нернста потенциал электрода пропорционален логарифму концентрации ионов. Следовательно, концентрационная поляризация должна быть пропорциональна разности логарифмов концентраций ионов в приэлектродном слое C_S и в объеме раствора C_V :

$$\Delta\varphi_{\text{конц}} \approx \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_S}{C_V}. \quad (3.7)$$

С увеличением плотности тока растет разность между концентрациями в приэлектродном слое и в объеме раствора и соответственно возрастает концентрационная поляризация.

Зависимость между концентрационной поляризацией и плотностью тока выражается уравнением

$$\Delta\phi_{\text{конц}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_{\text{пп}}} \right), \quad (3.8)$$

где $i_{\text{пп}}$ — предельная плотность тока.

Для уменьшения концентрационной поляризации применяют перемешивание электролита. На рис. 3.3 приведены кривые зависимости «потенциал—плотность тока» для концентрационной поляризации при перемешивании и без перемешивания электролита.

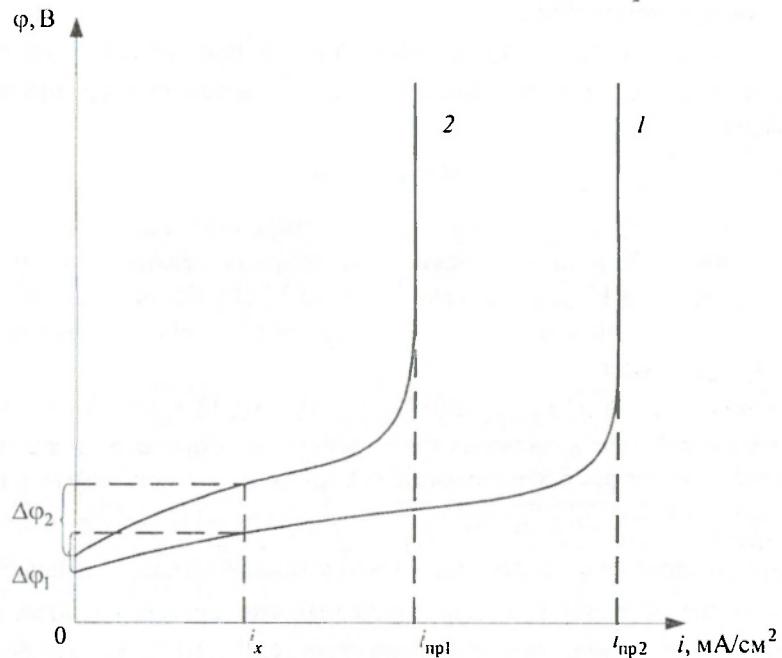


Рис. 3.3. График зависимости «потенциал—плотность тока» для концентрационной поляризации при перемешивании (1) и без перемешивания (2) электролита

В табл. 3.1 приведены значения a и b для реакций катодного выделения водорода на различных металлах.

Максимальное перенапряжение водорода в кислых растворах наблюдается на свинце, ртути и кадмии; минимальное перенапряжение — на платине и палладии. Перенапряжение изменяется при замене кислых растворов на щелочные.

Электрохимическое перенапряжение может быть снижено применением соответствующих электродов. Например, водородное перенапряжение можно снизить использованием электродов из платины, палладия и металлов группы железа. Перенапряжение уменьшается с увеличением температуры и концентрации реагента и не зависит от перемешивания раствора. Перенапряжение можно снизить также увеличением площади электродов.

Перенапряжение — явление отрицательное, так как вследствие поляризации электродов при электрохимических процессах затрачивается дополнительная энергия. Однако в некоторых случаях оно может играть положительную роль. Действительно, при сравнении стандартного потенциала водорода и стандартных потенциалов многих металлов (Sn, Pb, Zn, Cd, Ni и др.), находящихся в ряду напряжений между алюминием и водородом, можно сделать вывод о невозможности выделения этих металлов на катоде и из водных растворов. Однако следует учесть, что стандартный потенциал водородного электрода зависит от pH и с увеличением pH становится все более отрицательным ($\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = -0,059 \cdot \text{pH}$) (табл. 3.2).

Таблица 3.2
Зависимость стандартного потенциала водородного электрода от pH

pH	0	5	7	14
$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$, В	0	-0,29	-0,41	-0,82

В то же время потенциал многих металлов от pH не зависит. Выделение водорода на катоде (кроме платиновых электродов) происходит с высоким перенапряжением, в то время как перенапряжение при разряде многих металлов значительно меньше.

Таким образом, подбирая условия электродных процессов (плотность тока, температуру, материал катода), электролизом водных

растворов можно получить все металлы, расположенные в ряду напряжений правее алюминия.

Рассмотрим в качестве примера электролиз подкисленного водного раствора соли цинка. На рис. 3.5 приведены поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка. Равновесный потенциал цинка более отрицательный, чем потенциал водорода, поэтому при малых плотностях тока выделяется только H_2 . При увеличении плотности тока потенциал водорода становится равным потенциальному цинка (точка O), при этом происходит одновременное выделение H_2 и Zn на катоде. С дальнейшим ростом плотности тока потенциал выделения водорода становится более отрицательным, чем потенциал выделения Zn , и на катоде выделяется преимущественно цинк.

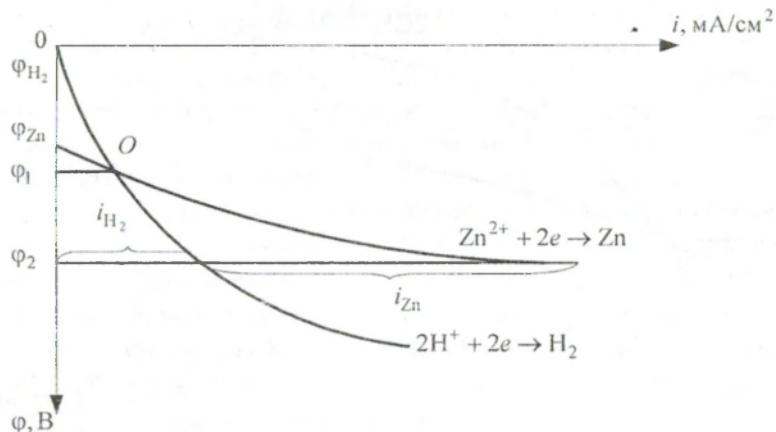
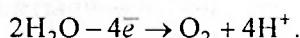
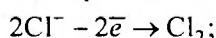


Рис. 3.5. Поляризационные кривые катодного выделения водорода и цинка

Большие величины перенапряжения при разряде кислорода на аноде объясняют возможность получения из водных растворов хлора при электролизе, например NaCl .

На аноде возможны две реакции:



При $C_{\text{Cl}^-} = 1,0$ моль/л потенциал разряда хлора $\varphi_{\text{Cl}_2/Z\text{Cl}^-} = 1,356 \text{ В}$.

В нейтральном растворе равновесный потенциал кислородного электрода

$$\varphi_{O_2/H_2O} = 1,23 - 0,059 \cdot pH = 0,82 \text{ В},$$

т.е. он более низкий, чем потенциал разряда хлора. Однако выделение кислорода протекает со значительно более высокой поляризацией, чем выделение хлора. Поэтому кислород разряжается только при малых плотностях тока, при больших — почти исключительно происходит выделение хлора. На рис. 3.6 приведены поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора при электролизе NaCl.

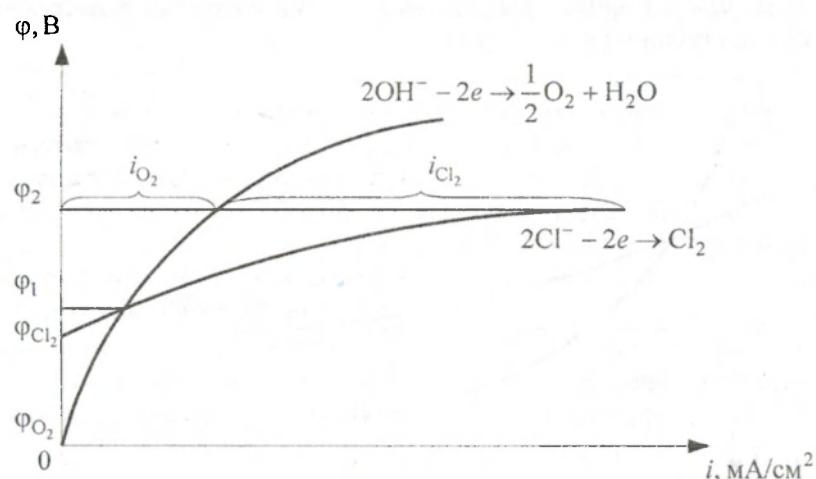


Рис. 3.6. Поляризационные кривые анодного выделения кислорода и хлора

3.2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

3.2.1. Лабораторная работа №1. Определение электрохимического эквивалента меди и получение никелевого покрытия на меди

Опыт №1. Определение электрохимического эквивалента меди электрографитическим методом.

Цель работы: определение электрохимического эквивалента меди электрографиметрическим методом и изучение процесса нанесения металлических покрытий на металлы.

1. Теоретическая часть. Электрографиметрический метод основан на выделении металлов электролизом из водных растворов. Массу выделившегося на электродах осадка определяют взвешиванием. Данный метод применяется для определения главным образом металлов (0,1–99%) в рядах и сплавах цветных металлов — меди, никеля, цинка, кадмия, свинца. Основными преимуществами электрографиметрического метода являются высокая точность и простота аппаратуры.

При прохождении через электролит определенного количества электричества масса вещества выделяемого на электроде равна

$$m = KIt \text{ или } K = \frac{m}{It}, \quad (3.9)$$

где m — масса выделяемого вещества, кг; K — электрохимический эквивалент данного вещества, кг/Кл; I — сила тока, А; t — время, с.

2. Практическая часть.

Приборы и реактивы: электролитическая ячейка (электролизёр), выпрямитель, амперметр, реостат, ключ, секундомер, аналитические весы, электролит (CuSO_4).

В качестве источников постоянного тока используют аккумуляторы и выпрямители различных систем. Амперметры и вольтметры постоянного тока должны обладать чувствительностью 10^{-1} А и 10^{-1} В.

Последовательность выполнения работы:

- Собрать электрическую цепь так, как показано на рис. 3.7.
- Измерить поверхность катода, находящуюся в электролите и рассчитать допустимую силу тока. Для того чтобы медь, осаждающаяся на катод, образовывала плотный, мелкокристаллический, имеющий хорошее сцепление с катодом осадок, плотность тока должна составлять 200 A/m^2 .
- Перед началом опыта катод на 1–2 с надо погрузить в 30%-й раствор азотной кислоты и затем тщательно промыть дистиллированной водой. До поверхности катода, погружаемого в электролит, не следует дотрагиваться пальцами, так как даже нитожные следы жира ухудшают адгезию катодного осадка меди.

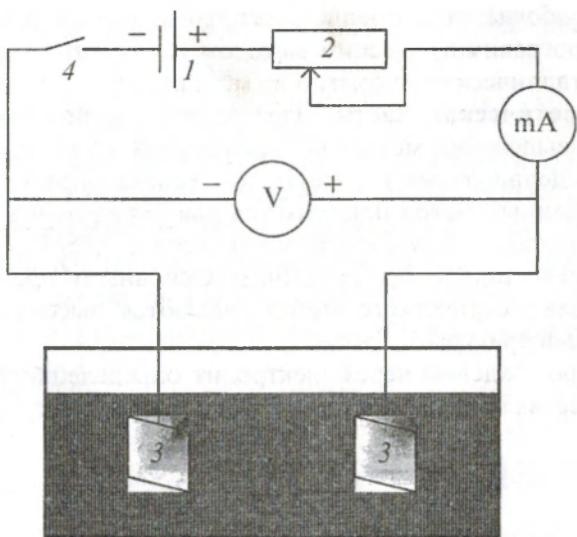


Рис. 3.7. Схема установки для электрохимических определений:

1 — источник постоянного тока; 2 — реостат; 3 — электроды;
4 — переключатель; 5 — электролитическая ячейка

4. При замыкании ключа на медном электроде, являющимся катодом, выделяется медь. Анод, также изготовленный из меди, в процессе электролиза растворяется.
5. Закрепить катод на электролитической ячейке.
6. Включить в сеть источник постоянного тока и с помощью реостата установить необходимую силу тока, несколько меньшую, чем полученная при расчете. Катод вынимается из электролизёра, промывается дистиллированной водой, просушивается и взвешивается на аналитических весах.
7. Установить катод в системе. Включить ток и проводить электролиз 10–15 мин.
8. Катод извлечь из электролитической ячейки, промыть дистиллированной водой, просушить и взвесить на аналитических весах.

Отчет о выполнении работы. Результаты, полученные в ходе эксперимента, и значения, вычисленные в процессе обработки данных, записать в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Результаты опыта

№ п/п	Данные опыта	Результат
1	Сила тока, А	
2	Время эксперимента, с	
3	Масса катода до опыта, кг	
4	Масса катода после опыта, кг	
5	Масса осадка, кг	
6	Электрохимический эквивалент (эксп.)	
7	Электрохимический эквивалент (теор.)	
8	Относительная ошибка, %	

Опыт №2. Получение никелевого покрытия на меди.

Практическая часть.

Приборы и реактивы: электролитическая ячейка, выпрямитель, амперметр, реостат, ключ, секундомер, электролит (водный раствор $\text{NiSO}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiCl}_2$).

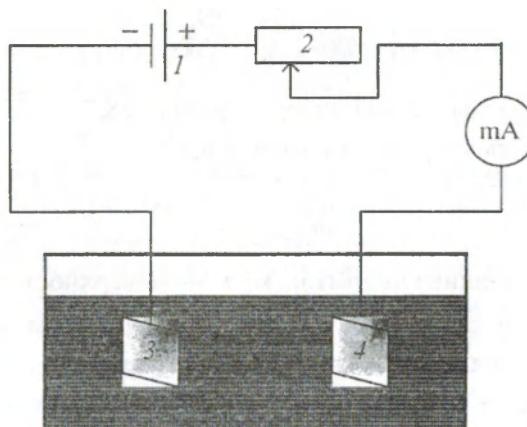


Рис. 3.8. Схема установки для электрохимических определений — установка для процессов гальваностегии:

1 — источник постоянного тока; 2 — реостат; 3 — катод (медная пластина);
4 — анод (никелевая пластина); 5 — электролитическая ячейка

Последовательность выполнения работы:

- Собрать электрическую цепь по схеме, приведенной на рис. 3.8.
Электролитическая ячейка — стеклянный стакан с закреплен-

ным никелевым плюс-электродом, электролитом и пластмассовой панелью с клеммой для подсоединения минус-полюса ИПТ и медной пластинки.

2. Закрепить медную пластинку с подготовленной поверхностью на минус-полюсе электролизёра.
3. Включить в сеть ИПТ с напряжением ≈ 6 В. С помощью реостата установить силу тока 0,2–0,3 А. Вести электролиз 10–15 мин.
4. Отключить прибор от сети постоянного тока. Отсоединить медную пластинку.
5. Измерить линейные размеры площади покрытия в миллиметрах. Учесть, что покрытие образуется с двух сторон пластиинки. Вычислить площадь покрытия в m^2 .

Отчет о выполнении работы:

1. Дать условную запись электролиза и написать уравнение электродных реакций.
2. Вычислить практическую массу нанесенного никеля по уравнению

$$m_{np} = \frac{M}{n} \cdot \frac{I B_t}{F},$$

где M — молярная масса никеля, равная $58,7 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; B_t — выход по току, принятый равным 0,85.

3. По формуле

$$m_{np} = h s \rho,$$

где h — толщина покрытия, м; s — поверхность покрытия, m^2 ; ρ — плотность никеля, равная $8,9 \cdot 10^3$ кг/ m^3 , вычислить толщину покрытия никеля в метрах и перевести в микрометры ($1 \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$).

4. Дать условную запись электролиза и написать электродные реакции, если поменять полярность электродов. Объяснить недопустимость перемены полярности электродов.
5. В условии пункта 1 заменить никелевый анод на графитовый. Написать уравнение электродных реакций. Сделать вывод, как будет изменяться концентрация ионов никеля (II) в ходе электролиза.
6. Основываясь на выводе по пункту 5, объяснить, с какой целью анод изготовлен из металлического никеля.

Контрольные вопросы:

1. В чем сущность процесса электролиза?
2. В чем различие катодных процессов при электролизе растворов и расплавов? От каких факторов зависит последовательность протекания катодных процессов?
3. Какие типы анодов используются на практике?
4. Какие процессы протекают на электродах (анод инертный) при электролизе водных растворов:
 - a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$;
 - b) MgI_2 ;
 - c) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
 - d) NaNO_3 ?
5. Деталь хромируют в растворе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ при силе тока 3 А. Определите продолжительность электролиза, если на поверхность детали необходимо нанести 1,3 г хрома и если выход по току равен 40%.

3.2.2. Лабораторная работа №2. Электрохимическая обработка полупроводников

Цель работы:

- 1) ознакомиться с процессами, протекающими при электрохимической обработке кремния (анодированием, травлением, получением пористого кремния);
- 2) теоретически изучить электрохимические процессы на поверхности кремния в водных фторсодержащих электролитах;
- 3) получить практические навыки по электрохимической обработке кремния.

Теоретическая часть. Электрохимическая обработка полупроводников находит широкое применение в технологии электронной техники и микроэлектроники, в частности для:

- ◆ электрохимического анодирования полупроводника с целью создания на его поверхности оксидной пленки; нанесение пленки пористого кремния на кремневую основу;
- ◆ неполирующего и полирующего травления полупроводника;
- ◆ электрохимического легирования;
- ◆ контроля качества полупроводниковых структур и приборов.

Электрохимическое окисление (анодирование) является весьма перспективным, так как позволяет получать оксидные слои при низких температурах (близких к комнатной), регулировать толщину оксидного слоя с высокой степенью точности, управлять процессами формирования слоя, свойствами межфазной границы «оксид–полупроводник» путем подбора режимов анодирования и состава электролитов.

Оксидные слои, полученные электрохимическим анодированием, выполняют в микросхемах следующие функции:

- ◆ маскирования;
- ◆ поверхностной пассивации;
- ◆ элемента МДП-структур (металл–диэлектрик–полупроводник);
- ◆ межкомпонентной изоляции.

Электрохимическое нанесение пористого кремния используется в основном для создания межкомпонентной и межуровневой изоляции в интегральных схемах на основе кремния.

Неполирующее травление применяют для быстрого удаления большого объема полупроводникового материала с целью создания требуемого рельефа, например при изготовлении тонких мембранны для электронной микроскопии. *Полирующее травление* применяют для снятия поверхностного нарушенного слоя полупроводника, содержащего после механической шлифовки и полировки большое количество дефектов (точечных, линейных и др.), а также для очистки поверхности и создания заданного рельефа.

Электрохимическое легирование полупроводников используется для получения мелких $p-n$ -переходов.

Поведение полупроводника при электрохимической обработке зависит от типа и концентрации основных носителей. В полупроводнике *n*-типа, легированном донорной примесью (для кремния это элементы VA группы — фосфор, мышьяк, сурьма), основными носителями тока являются электроны, причем концентрация свободных электронов тем выше, чем выше содержание легирующей примеси.

В полупроводнике *p*-типа, легированном акцепторной примесью (для кремния это элементы IIIA группы — бор, алюминий, галлий, индий), основными носителями тока являются положительно зарженные частицы, так называемые «дырки», а неоснов-

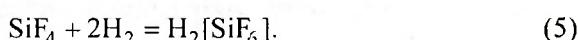
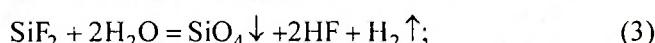
ными носителями — электроны. Концентрация основных носителей всегда во много раз больше концентрации неосновных.

Тип проводимости полупроводника и концентрация носителей определяют интенсивность и характер электрохимических реакций на поверхности в электролите. Так, если поместить кремний в водный электролит, содержащий ионы F^- (раствор плавиковой кислоты, фторидов аммония или щелочных металлов), характер вольтамперной характеристики (ВАХ) будет определяться типом легирования полупроводника (рис. 3.9). При этом электрохимическая реакция сопровождается большим количеством сопряженных химических реакций.

Электрохимическая реакция:



Последующие химические реакции:



Вольтамперную характеристику условно можно разделить на три характерных участка (рис. 3.9). Для первого участка (I, *a*) интенсивность электрохимической реакции невелика и весь образующийся дифторид кремния быстро гидролизуется с образованием на поверхности кремния пленки оксида кремния. Идет окисление поверхности, причем преобладает химическая реакция (3). При повышении напряжения (участок I, *b*) количество дифторида кремния увеличивается, одновременно идут реакции (2)–(4), при этом оксид кремния удаляется с поверхности подложки, а на поверхности растет слой пористого кремния. При дальнейшем повышении напряжения (участок II) скорость реакции (2) намного меньше скорости реакций (3)–(5). Этот участок характеризуется неполирующим травлением поверхности кремния.

Электрохимическая реакция для кремния сопровождается отдачей двух электронов, или, что то же самое, присоединением к атому кремния двух дырок (1), концентрация которых в кремнии *n*-типа

мала. Поэтому при повышении напряжения свыше определенного порогового значения для кремния *n*-типа лимитирующей становится электрохимическая реакция вследствие недостаточной концентрации неосновных носителей (участок III). При этом процесс травления сосредоточен на микровыступах, где концентрация дырок выше. Характер травления кремния меняется на полирующий. Полирующее травление возможно только для кремния *n*-типа, так как в кремнии *p*-типа ограничения по скорости электрохимической реакции не наступает (концентрация дырок в полупроводнике велика).

Таким образом, при использовании фторсодержащих электролитов можно, меняя напряжение на электродах, проводить несколько операций: анодное окисление, осаждение пористого кремния и травление (полирующее и неполирующее) полупроводника. К недостаткам такого типа электролитов относятся неравномерность получаемой пленки оксида по толщине на всей площади пластины и невысокие электрофизические характеристики.

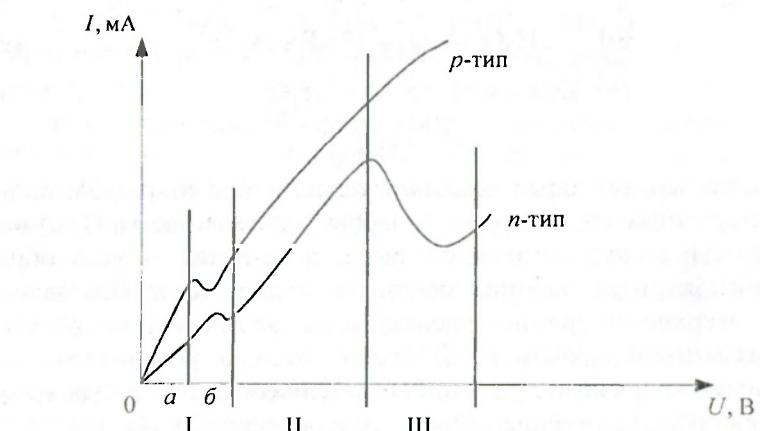
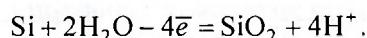


Рис. 3.9. Вольтамперная характеристика для кремния во фторсодержащих водных электролитах:
I, а — электрохимическое анодирование; I, б — образование пористого кремния; II — неполирующее травление; III — полирующее травление кремния (только для кремния *n*-типа)

Электрохимическое окисление кремния обычно проводят в специально разработанных для этих целей электролитах, состоящих из

следующих компонентов: органического растворителя (этиленгликоль, пропиленгликоль, N,N-диметилформамид и др.) и добавок, повышающих электропроводность электролита (KNO_2 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и др.). В этом случае на аноде имеет место следующая реакция:



Использование таких электролитов позволяет получать однородные по толщине высококачественные диэлектрические пленки оксида кремния толщиной до 0,3 мкм.

Практическая часть.

Приборы и реактивы: электрохимическая ячейка, регулируемый источник постоянного тока ИЭПП-2 или аналогичный ему, вольтметр, пластина из нержавеющей стали (катод), пластины кремния *n*- и *p*-типа, фильтровальная бумага, электролит для анодирования: 10 масс.% H_3PO_4 в растворителе (этиленгликоль и вода (1:1)), электролит для травления и нанесения пористого кремния: 5 масс.% Na_2F в воде.

Опыт №1. Электрохимическое окисление кремния.

Последовательность выполнения опыта.

1. Для выполнения опыта собрать установку (рис. 3.10). При соединить пластину кремния *n*-типа к положительному полюсу источника питания, а пластину нержавеющей стали — к отрицательному. Палить в электрохимическую ячейку соответствующий электролит таким образом, чтобы уровень раствора был ниже контакта к кремниевой пластине.

Внимание! Включать установку можно только после разрешения преподавателя.

2. Установить напряжение на электродах. Провести анодирование в нескольких режимах (по указанию преподавателя). Выключить установку, извлечь пластину кремния из электрохимической ячейки, промыть дистиллированной водой, высушить на фильтровальной бумаге. Определить окраску анодной пленки и по табл. П.3.1 Приложения 3 — толщину оксида. Аналогичный опыт провести с образцом кремния *p*-типа.

Отчет о выполнении опыта. Результаты опыта записать в табл. 3.4.

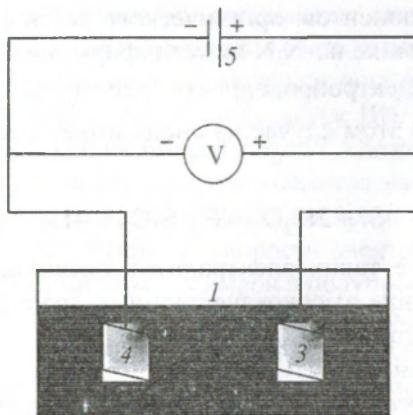


Рис. 3.10. Установка для электрохимической обработки полупроводников:
 1 — электролитическая ячейка; 2 — электролит; 3 — анод (пластина кремния);
 4 — катод (нержавеющая сталь); 5 — регулируемый источник тока

Таблица 3.4

Результаты опыта

Тип кремния	Состав электролита	Напряжение, U , В	Время, τ , мин	Характеристики оксида	
				Цвет	Толщина, мкм

3. Сделать вывод о скорости анодирования кремния *n*- и *p*-типа. Написать уравнения образования SiO_2 на поверхности кремния. По указанию преподавателя построить зависимость толщины оксида от напряжения или времени анодирования.

Опыт №2. Получение пленки пористого кремния.

Последовательность выполнения опыта. Для проведения опыта использовать установку, описанную в опыте 1 (рис. 3.10). Налить в ячейку фторсодержащий электролит. Подать на электроды напряжение и провести процесс (величина напряжения и время проведения процесса в опыте указываются преподавателем перед началом работы). Выключить установку, извлечь образец кремния, промыть его дистиллированной водой, высушить на фильтровальной бумаге. Визуально определить образование на поверхности пленки по-

ристого кремния. Образцы сохранить для проведения опытов 3 и 4. Опыт выполняется с кремнием *n*- и *p*-типа.

Отчет о выполнении опыта. Написать уравнения реакций, приводящих к образованию пленки пористого кремния. Отметить цвет пленки. Записать условия проведения опыта (напряжение на электродах, время).

Опыт №3. Неионирующее травление кремния.

Последовательность выполнения опыта. Для проведения опыта использовать установку, описанную в опыте 1 (рис. 3.10). Подать на электроды напряжение и провести процесс. Выключить установку, извлечь образцы, промыть дистиллированной водой и высуширь на фильтровальной бумаге. Визуально оценить изменение характера поверхности кремневой пластины. Образцы сохранить для опыта 4. Опыт выполнить с кремнием *n*- и *p*-типа.

Отчет о выполнении опыта. Записать режим обработки кремния: тип проводимости, напряжение на электродах, время обработки. Объяснить характер изменения поверхности кремния.

Опыт №4. Полирирующее травление кремния.

Последовательность выполнения опыта. Для проведения опыта использовать установку, описанную в опыте №1 (рис. 3.10). Подать на электроды напряжение и провести процесс. Выключить установку, извлечь образцы, промыть дистиллированной водой и высуширь на фильтровальной бумаге. Визуально оценить поверхность кремния после травления. Отметить различие в характере поверхности кремния *n*- и *p*-типа.

Отчет о выполнении опыта. Записать режим обработки кремния: тип проводимости, напряжение на электродах, время обработки. Объяснить различие в характере поверхности кремния *n*- и *p*-типа.

Контрольные вопросы:

1. Указать, в каких технологических операциях могут быть использованы электрохимические способы обработки полупроводников.
2. Привести вольтамперную характеристику для кремния в водных растворах фторидов. Объяснить её характер.
3. Написать уравнения реакций получения оксидной пленки на поверхности кремния.
4. Написать уравнения реакций получения пленки пористого кремния.
5. Для чего могут быть использованы анодные оксидные пленки?
6. Объяснить механизм полирирующего травления кремния *n*-типа.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица П.1.1

Предельная эквивалентная электропроводность ионов
(при бесконечном разведении) при 25°C и температурный
коэффициент электропроводности:

$$\lambda_{\infty t} = \lambda_{\infty 25} [1 + \alpha(t - 25)]; \quad \alpha = \frac{1}{\lambda_{\infty 25}} \cdot \frac{d\lambda}{dt}$$

Катион	λ_{∞} , См · см ² · моль ⁻¹	α	Anion	λ_{∞} , См · см ² · моль ⁻¹	α
K ⁺	73,5	0,0187	Cl ⁻	76,35	0,0194
H ⁺	349,8	0,0142	CH ₃ COO ⁻	40,90	0,0206

Таблица П.1.2

Константы *A* и *B* в уравнении Онзагера для разбавленных
водных растворов 1:1 электролита

Константы	Температура, °C						
	10	15	18	20	25	30	35
<i>A</i> · 10 ⁴	41,00	47,18	51,07	53,73	60,65	67,91	75,52
<i>B</i>	0,2243	0,2261	0,2271	0,2280	0,2300	0,2321	0,2343

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Таблица П.2.1

**Зависимость стандартного потенциала хлорсеребряного
электрода от температуры**

<i>t</i> , °C	ϕ° , В
0	0,23634
5	0,23392
10	0,23126
15	0,22847
20	0,22551
25	0,22239
30	0,21912

Таблица П.2.2

Коэффициенты активности $\gamma_{h\pm}$ сильных электролитов при 25°C

Электролит	Концентрация, моль/1000 г H ₂ O			
	0,001	0,01	0,1	1,0
CuSO ₄	0,740	0,438	0,154	0,043
ZnSO ₄	0,700	0,387	0,150	0,043

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Таблица П.3.1

Определение толщины пленок диоксида кремния
методом цветовых оттенков Ньютона

Толщина, мкм	Порядок интерференции	Оттенок
1	2	3
0,0500	1	Бежевый
0,0700	1	Коричневый
0,0960	1	Темно-коричнево-красный
0,1020	1	Индиго
0,1433	1	Голубовато-серый
0,1500	1	Светло-голубой
0,1688	1	Зелено-голубой
0,1700	1	Металлический
0,1836	1	Желто-зеленый
0,1883	1	Светло-зеленый
0,1916	1	Зелено-желтый
0,1953	1	Золотисто-желтый
0,2000	1	Светло-золотистый
0,2200	1	Золотистый
0,2216	1	Оранжевый
0,2490	1	Светло-красный
0,2500	1	Красный
0,2700	1	Красно-фиолетовый
0,2753	2	Пурпурный
0,2810	2	Пурпурно-фиолетовый
0,2886	2	Фиолетовый
0,3000	2	Фиолетово-голубой
0,3033	2	Индиго
0,3100	2	Голубой
0,3160	2	Темно-голубой
0,3200	2	Зелено-голубой
0,3400	2	Светло-зеленый

Окончание табл. П.З.1

1	2	3
0,3500	2	Зеленый
0,3760	2	Желто-зеленый
0,3830	2	Грязно-зеленый
0,3900	2	Желтый
0,4100	2	Светло-оранжевый
0,4193	2	Телесный
0,4200	2	Темно-розовый
0,4400	2	Красный
0,4476	2	Фиолетово-красный
0,4586	2	Фиолетовый
0,4600	2	Красно-фиолетовый

ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов А.И. Теоретическая электрохимия. — М.: Высшая школа, 1984. — 519 с.
2. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Основы теоретической электрохимии. — М.: Высшая школа, 1978. — С.52–61.
3. Корыта Н., Двержак Н., Богачкова В. Электрохимия. — М.: Мир, 1977. — 427 с.
4. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2001. — 527 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мащенко, А.А. Равделя. — Л.: Химия, 1967.
6. Методы исследования состава материалов электронной техники: Лабораторный практикум / Под ред. Н.Г. Никитиной. — М.: МИЭТ, 2003. — 88 с.

СОДЕРЖАНИЕ

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ	3
Глава 1. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	4
1.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ	4
1.2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	8
1.2.1. Аппаратура	8
1.2.2. Принцип работы прибора	10
1.2.3. Использование автоматической температурной компенсации	11
1.2.4. Подготовка и проведение кондуктометрических измерений	11
1.3. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	12
1.3.1. Лабораторная работа №1. Определение электропроводности и константы диссоциации слабых электролитов	12

1.3.2. Лабораторная работа №2. Влияние температуры на диссоциацию растворов слабых электролитов	15
1.3.3. Лабораторная работа №3. Определение электропроводности сильных электролитов	17
ГЛАВА 2. РАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТАХ	20
2.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ	20
2.1.1. Определение понятия «гальванический элемент»	20
2.1.2. Гальванический потенциал	21
2.1.3. Цепи проводников	22
2.1.4. Электрохимическая ячейка	25
2.1.5. Равновесные электродные потенциалы. Уравнение Нернста	26
2.1.6. Электроды сравнения	31
2.2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	32
2.2.1. Лабораторная работа №1. Измерение ЭДС элемента Якоби–Даниэля	32
2.2.2. Лабораторная работа №2. Измерение ЭДС окислительно-восстановительных элементов	38
2.2.3. Лабораторная работа №3. Определение ЭДС концентрационного элемента	41
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОЛИЗ	44
3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ	44
3.1.1. Базовые понятия и определения	44
3.1.2. Законы Фарадея	49
3.1.3. Кинетика электродных процессов	51
3.2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	58
3.2.1. Лабораторная работа №1 Определение электрохимического эквивалента меди и получение никелевого покрытия на меди	58
3.2.2. Лабораторная работа №2. Электрохимическая обработка полупроводников	63
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	70
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	71
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	72
ЛИТЕРАТУРА	74