



СИБИРСКИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

SIBERIAN  
FEDERAL  
UNIVERSITY

Электронный учебно-методический комплекс

# Физикохимия неорганических материалов

Учебная программа дисциплины

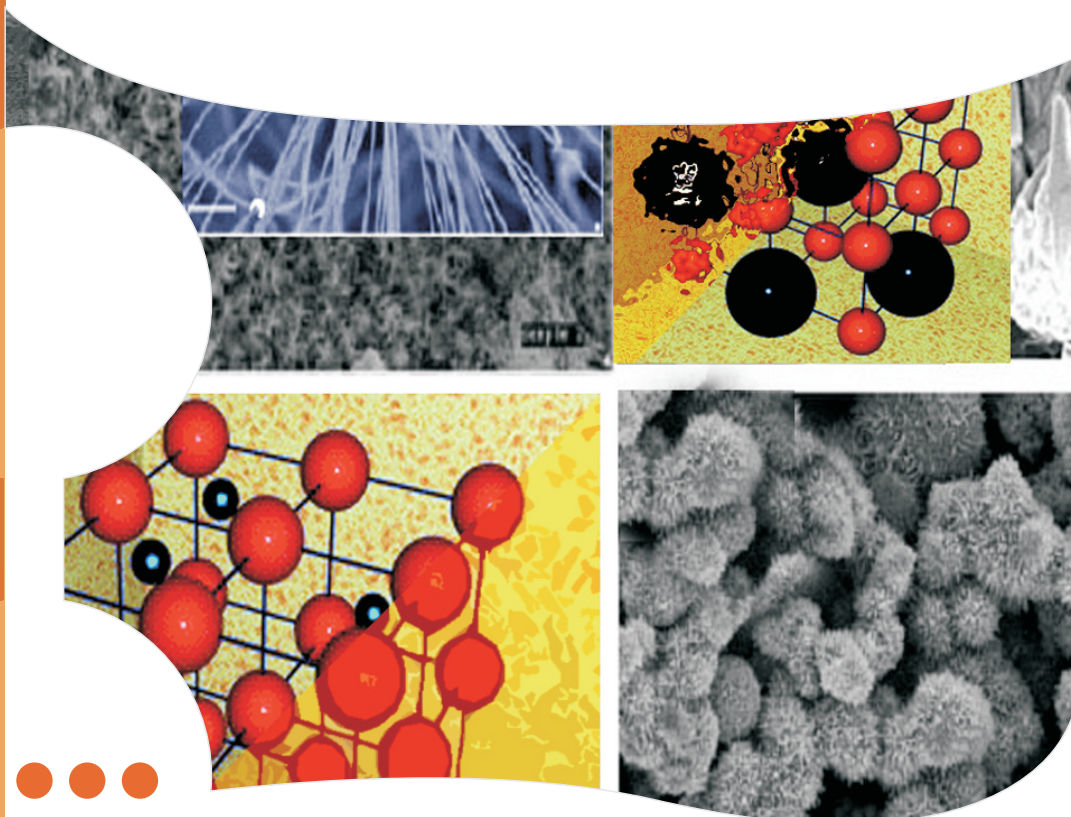
Курс лекций

Практикум

● Лабораторный практикум

Методические указания по самостоятельной работе

Банк тестовых заданий в системе UniTest



Красноярск  
ИПК СФУ  
2009

УДК 541.1:5484(075)  
ББК 24.5я73  
Ф51

Авторы:

**А. Ф. Шиманский, Н. В. Белоусова, Н. С. Симонова,  
М. Н. Васильева, А. А. Шубин**

Электронный учебно-методический комплекс по дисциплине «Физикохимия неорганических материалов» подготовлен в рамках реализации Программы развития федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» (СФУ) на 2007–2010 гг.

Рецензенты:

Красноярский краевой фонд науки;

Экспертная комиссия СФУ по подготовке учебно-методических комплексов дисциплин

Ф51 Физикохимия неорганических материалов [Электронный ресурс]: лаб. практикум / А. Ф. Шиманский, Н. В. Белоусова, Н. С. Симонова и др. – Электрон. дан. (3 Мб). – Красноярск : ИПК СФУ, 2009. – (Физикохимия неорганических материалов : УМКД № 1825/69–2008 / рук. творч. коллектива А. Ф. Шиманский). – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования : *Intel Pentium* (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц ; 512 Мб оперативной памяти ; 50 Мб свободного дискового пространства ; привод DVD ; операционная система *Microsoft Windows XP SP 2 / Vista* (32 бит) ; *Adobe Reader 7.0* (или аналогичный продукт для чтения файлов формата *pdf*).

ISBN 978-5-7638-1716-4 (комплекса)

ISBN 978-5-7638-1780-5 (лабораторного практикума)

Номер гос. регистрации в ФГУП НТЦ «Информрегистр» 0320902535 (комплекса)

Настоящее издание является частью электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Физикохимия неорганических материалов», включающего учебную программу дисциплины, курс лекций, наглядное пособие «Физикохимия неорганических материалов. Презентационные материалы», практикум, методические указания по самостоятельной работе, контрольно-измерительные материалы «Физикохимия неорганических материалов. Банк тестовых заданий».

Приведено описание лабораторных работ, изложены теоретическое введение, методика проведения экспериментов и порядок обработки экспериментальных данных.

Предназначен для студентов направления подготовки бакалавров 150701.62 и специалистов 150701.65 «Физикохимия процессов и материалов» укрупненной группы 150000 «Материаловедение, металлургия и машиностроение».

© Сибирский федеральный университет, 2009

Рекомендовано к изданию Инновационно-методическим управлением СФУ

Редактор Л. Х. Бочкарева

Разработка и оформление электронного образовательного ресурса: Центр технологий электронного обучения Информационно-телекоммуникационного комплекса СФУ; лаборатория по разработке мультимедийных электронных образовательных ресурсов при КрЦНИТ

Содержимое ресурса охраняется законом об авторском праве. Несанкционированное копирование и использование данного продукта запрещается. Встречающиеся названия программного обеспечения, изделий, устройств или систем могут являться зарегистрированными товарными знаками тех или иных фирм.

Подп. к использованию 01.01.0001

Объем 3 Мб

Красноярск: СФУ, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>5</b>
<b>ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТ И ИХ ОФОРМЛЕНИЮ .....</b>	<b>6</b>
<b>ПРАВИЛА СОСТАВЛЕНИЯ ТАБЛИЦ И ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ.....</b>	<b>7</b>
<b>ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЙ .....</b>	<b>11</b>
Распределение случайных ошибок.....	12
Выборочное среднее значение $\bar{x}$ .....	13
Обнаружение промахов .....	14
Порядок вычисления погрешностей.....	15
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1</b>	
<b>ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ (4 ЧАСА) .....</b>	<b>16</b>
Теоретическая часть .....	16
Экспериментальная часть.....	18
Задания .....	21
Порядок выполнения работы .....	21
Контрольные вопросы .....	22
Литература .....	22
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2 ДИФфуЗИЯ В МНОГОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ (5 ЧАСОВ).....</b>	<b>23</b>
Теоретическая часть .....	23
Экспериментальная часть.....	27
Задания .....	29
Порядок выполнения работы .....	30
Контрольные вопросы и задания .....	31
Литература .....	31
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3</b>	
<b>ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ (4 ЧАСА).....</b>	<b>32</b>
Теоретическая часть .....	32
Экспериментальная часть.....	36
Задания .....	36



Порядок выполнения работы .....	37
Контрольные вопросы и задания .....	37
Литература .....	37
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ (4 ЧАСА).....</b>	<b>38</b>
Теоретическая часть .....	38
Экспериментальная часть.....	40
Задания .....	41
Порядок выполнения работы .....	41
Контрольные вопросы и задания .....	42
Литература .....	42
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ (4 ЧАСА).....</b>	<b>43</b>
Теоретическая часть .....	43
Экспериментальная часть.....	46
Задания .....	46
Порядок выполнения работы .....	47
Контрольные вопросы .....	48
Литература .....	48
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6 ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И ДИФфуЗИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (4 ЧАСА) .....</b>	<b>49</b>
Теоретическая часть .....	49
Задания .....	51
Экспериментальная часть.....	52
Порядок выполнения работы .....	52
Контрольные вопросы и задания .....	54
Литература .....	54
<b>ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ИЗ ДВУХ ТВЕРДЫХ КОМПОНЕНТОВ (4 ЧАСА) ....</b>	<b>55</b>
Теоретическая часть .....	55
Экспериментальная часть.....	57
Задания .....	59
Порядок выполнения работы .....	60
Контрольные вопросы и задания .....	61
Литература .....	61

## ВВЕДЕНИЕ

Классическая физическая химия рассматривает вопросы, которые находятся на стыке физики и химии. Комплекс основных физико-химических проблем включает химические равновесия, химическую связь, скорость химических реакций, фазовые взаимодействия. В наше время физическая химия переживает период бурного развития. «Заказы» материаловедения и современной техники вынуждают физикохимиков изучать все более сложные системы в самых невероятных условиях, с учетом все большего и большего числа конкретных особенностей, различных взаимодействий и т.д.

По мере своего развития физическая химия переходит к изучению не слишком идеализированных систем, от феноменологического, «макроскопического» описания явлений к «микроскопическому» молекулярному, что диктуется внутренними потребностями и логикой развития самой науки. Учет реальной структуры твердого тела, т.е. его дефектности, интерпретация на этой основе свойств материалов составляет суть «микроскопического» подхода и предмет физикохимии неорганических материалов.

«Микроскопическое» описание твердого состояния позволяет глубже понять природу химических процессов, протекающих в твердой фазе, электрохимических и поверхностных явлений, особенности гетерогенного катализа, взаимосвязь дефектности и реакционной способности твердых тел.

Общетеоретическую подготовку по физикохимии неорганических материалов целесообразно сочетать с развитием практических навыков по изучению закономерностей твердофазных химических процессов и явлений переноса; исследованию механизмов протекания твердофазных превращений и анализу влияния дефектности на формирование физико-химических свойств твердых тел. Поэтому лекции сопровождаются лабораторными работами. Проведение лабораторных занятий, исследовательская практика, помогают освоить лекционный материал и углубляют познания в области физической химии.

Авторы предлагают использовать данный лабораторный практикум для проведения лабораторных работ по курсу «Физикохимия неорганических материалов» для студентов специальности 150701.65 и 150701.62.



## **ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ РАБОТ И ИХ ОФОРМЛЕНИЮ**

На первом занятии все студенты должны пройти инструктаж по технике безопасности. Студенты, не соблюдающие правил техники безопасности, могут быть отстранены от выполнения лабораторных работ.

Прежде чем приступить к выполнению работы, студент должен изучить соответствующий раздел теоретического курса, ознакомиться с устройством и назначением используемого в работе оборудования, уяснить цель работы и методику эксперимента. После этого преподаватель проверяет готовность студента для получения им допуска к эксперименту.

После выполнения работы студенту нужно оформить отчет о работе и представить его преподавателю. Отчет должен содержать следующие элементы:

1. Название и цель работы; краткое изложение основных теоретических положений, на которых базируется данная работа.
2. Результаты экспериментов в виде таблиц, куда заносятся все экспериментальные данные и результаты расчетов.
3. В случае необходимости графической интерпретации полученных данных к отчету прилагаются графики, выполненные либо на миллиметровой бумаге, либо на компьютере в любом графическом редакторе.
4. Вывод по работе, соответствующий полученным результатам. Если обнаружены отклонения от теоретических закономерностей, то указывается их предполагаемая причина и рассчитывается ошибка определения величины.



## ПРАВИЛА СОСТАВЛЕНИЯ ТАБЛИЦ И ПОСТРОЕНИЯ ГРАФИКОВ

Таблица обязательно должна иметь название. В верхней части столбца указывается наименование и единица измерения приведенной величины. При занесении в таблицу численных величин вида  $y = x \cdot 10^n$  в строках таблицы проставляется только величина  $x$ , а обозначение физической величины записывается в верхней части столбца как  $y = x \cdot 10^n$  (аналогичным образом подобные величины наносят и на оси координат графиков). Каждое число в таблице должно содержать не больше и не меньше значащих цифр, чем позволяет точность эксперимента.

Графическое изображение результатов эксперимента и расчетов позволяет более наглядно представить характер изменения величины – наличие экстремумов, точек перегиба, предельных значений, периодичность и т.д.; с помощью графиков можно определять коэффициенты в уравнениях, производить дифференцирование и интегрирование, даже не зная аналитического выражения графически представленной зависимости. Но все это становится возможным только тогда, когда график построен в соответствии со следующими правилами.

Значение независимой переменной (аргумента) откладывают по оси абсцисс, значение функции – по оси ординат. У осей координат обязательно должны быть обозначения – название (символ или сочетание символов, например, произведение или отношение величин) и единица измерения откладываемой по данной оси величины.

Следует стремиться к тому, чтобы график зависимости располагался в первой четверти декартовой системы координат. Если значения функции  $Y$  или (и) аргумента  $X$  отрицательны, то оси координат обозначают –  $Y$  или –  $X$ .

Вид кривой или семейства кривых, широта охвата закономерности, удобство практического использования зависят от основного элемента геометрических построений – шкалы. Шкалы делят на равномерные и функциональные. Равномерная шкала имеет постоянную длину деления и постоянную цену деления. Для функциональной шкалы деление – переменная величина, которая зависит от выбора функции. Из всех функциональных шкал наиболее распространены логарифмические, позволяющие охватить широкий диапазон изменения как аргумента, так и функции, для которой строится график.

Графики строят, прежде всего, в равномерных шкалах. Если характер связи между исследуемыми величинами неизвестен, то сначала проверяют совпадение экспериментальных точек с заданной кривой. Если предварительные сведения о характере уравнения отсутствуют, то первым этапом об-

работки данных является нахождение кривой, совпадающей с опытными точками. Эта задача решается методом подбора.

Построенный по опытными данным отрезок кривой может совпадать с большим количеством различных кривых, проходящих достаточно близко к опытными точкам. В этом случае выбирают кривую с наиболее простым и удобным в использовании уравнением. Иногда эмпирическая кривая может иметь перегибы или состоять из отдельных ярко выраженных участков. Однако при этом необходимо определить координаты точек перехода от одной кривой к другой.

Уравнение зависимости между исследуемыми величинами при графическом методе просто определяется тогда, когда эмпирические точки достаточно хорошо совпадают с прямой линией, т.е. описываются уравнением  $y = ax + b$ , где  $a$ ,  $b$  (коэффициенты, подлежащие определению).

Определение коэффициентов при графическом методе основано на способе натянутой нити. Нанеся результаты эксперимента на график (лучше, если он выполнен на миллиметровке), подбираем графическую прямую, ближе всего подходящую к нанесенным точкам. Выбрав положение прямой, определяем две произвольные точки на этой прямой (не обязательно являющиеся точками эксперимента), определяем их координаты  $(x_1; y_1)$ ,  $(x_2; y_2)$ . И для определения коэффициентов  $a$  и  $b$  получаем два простых уравнения:

$$\begin{aligned} ax_1 + b &= y_1, \\ ax_2 + b &= y_2. \end{aligned}$$

В случае, когда экспериментальная зависимость имеет нелинейный характер, графическим способом в системе координат с равномерными шкалами определить коэффициенты кривой затруднительно. Но достаточно большой класс нелинейных зависимостей путем замены переменных и графического изображения в функциональных шкалах можно привести к линейным и далее использовать способ натянутой нити.

С помощью функциональных шкал графики многих функций могут быть преобразованы к прямолинейному виду.

Особенно часто используются различные логарифмические функции, с помощью которых можно выпрямлять графики степенных и показательных функций. Например,

$$y = ae^{bx}; \lg y = (b \lg e) x + \lg a.$$

Полагая, что

$$\lg y = y_1, \lg a = A, b \lg e = B,$$

запишем исходное уравнение в виде

$$y_1 = A + Bx,$$



откуда видно, что, оставив равномерной шкалу  $x$  и построив логарифмическую шкалу  $y_1$ , можно изобразить исходное уравнение прямой линией. Полученная координатная сетка называется полулогарифмической. Логарифмической называется функциональная сетка, у которой на каждой из осей  $X$  и  $Y$  построена логарифмическая шкала.

Очевидно, что такого рода преобразования возможны и в более общем случае.

В физической химии функциональные шкалы используются очень часто, в частности, для определения коэффициентов уравнения зависимости. Например, уравнение изотермы БЭТ в линейной форме имеет вид

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_s},$$

где  $V$  – общий объем адсорбированного газа;  $V_m$  – объем адсорбированного газа, когда поверхность адсорбента покрыта сплошным мономолекулярным слоем;  $P$  – равновесное давление газа;  $P_s$  – давление насыщенного пара;  $C$  – константа.

Если построить график в координатах  $\frac{P}{V(P_s - P)} - \frac{P}{P_s}$ , то тангенс угла наклона прямой линии в этих координатах согласно последнему уравнению будет равен

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\tilde{N} - 1}{V_m C}, \quad (\text{a})$$

а отрезок, отсекаемый на оси ординат, –

$$\frac{1}{V_m C}. \quad (\text{б})$$

Решая совместно (а) и (б), находят значения  $V_m$  и  $C$ .

Переведя полученные экспериментальные данные на ту или иную функциональную сетку, мы получаем возможность судить, на какой из них эти данные ближе всего подходят к прямой, а значит, и о том, какую из формул следует выбирать для приближения. После того, как выбран вид формулы, остается найти коэффициенты.

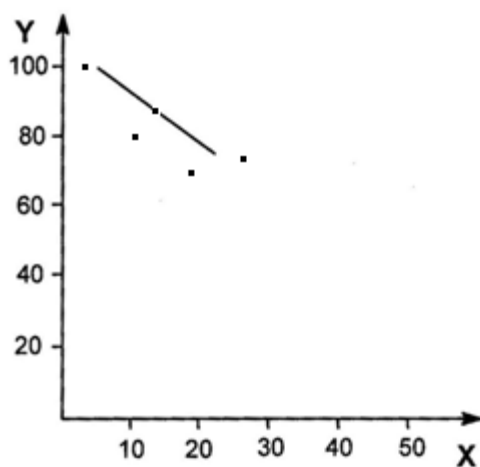
Большое значение при построении графиков имеет выбор масштаба. Он должен позволять учесть все значащие цифры измеренных величин. В качестве опорных точек при разметке осей, выборе масштаба используют не опытные данные, а округленные и равноотстоящие значения  $X$  и  $Y$ . Целесообразен такой масштаб, в котором единица длины, например 1 см, принята за 1, 2 ... 5 единиц или же за эти значения, умноженные на  $10^n$ .

При построении графика следует стремиться к возможно более полному использованию его площади, поэтому пересечение осей абсцисс и орди-

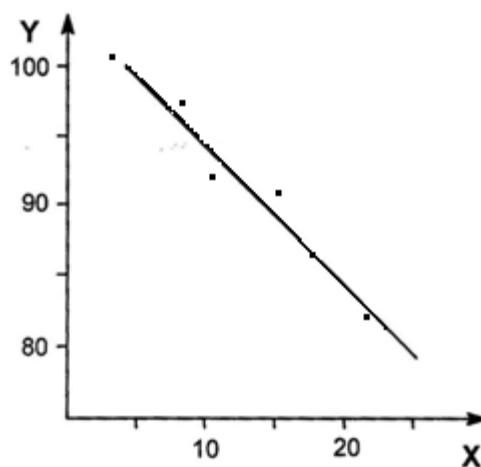
нат может иметь любые координаты (пример см. на рисунке). Шкалы  $X$  и  $Y$  начинаются с того значения, которое является ближайшим к наименее округленному и кончатся ближайшим к наиболее округленному значению данной величины.

Соотношение в масштабах по координатным осям выбирают так, чтобы кривая не была излишне сжата по одной оси и слишком растянутой по другой. Желательно, чтобы она была наклонена к оси абсцисс под углом, близким к  $45^\circ$ . При соблюдении этого условия отклонения нанесенных точек от кривой наиболее заметны.

Так как результаты опыта в той или иной степени не точны, то всегда наблюдается разброс экспериментальных точек. В целом кривая, выражающая зависимость  $y = f(x)$ , должна быть плавной, хотя возможны и скачки, которые необходимо подтверждать достаточным числом экспериментальных точек. Линия зависимости (прямая или кривая) должна проходить настолько близко к точкам, однако не обязательно через каждую из них; число точек по обе стороны линии должно быть приблизительно одинаковым.



а



б

Пример построения графика: а – неправильно; б – правильно

При обнаружении точек, значительно удаленных от кривой, эксперимент в области этих значений необходимо повторить. Если повторение дает результаты, укладывающиеся на кривую, то первоначальные данные следует считать ошибочными. Если же ранее полученные данные повторятся, то можно говорить об изменении характера зависимости в исследованной области.

Рисунок должен иметь номер и название, составляющие подрисуночную подпись.

## ОШИБКИ ИЗМЕРЕНИЙ

Основная задача любого количественного опыта заключается в прямом или косвенном определении значения какой-либо величины и оценке допущенной погрешности. Погрешность измерения является характеристикой (мерой) точности измерения.

Поскольку выяснить с абсолютной точностью истинное значение любой величины невозможно, то невозможно и указать величину отклонения истинного значения от измеренного. Можно лишь оценить величину этого отклонения, например, при помощи статистических методов. При этом за истинное значение принимается среднестатистическое значение, полученное при статистической обработке результатов серии измерений. Это полученное значение не является истинным, а только наиболее вероятным. Поэтому в измерениях необходимо указывать, какова их точность. Для этого вместе с полученным результатом записывают погрешность измерений. Например,  $T = (298,5 \pm 0,1) \text{ К}$  означает, что истинное значение температуры лежит в интервале от 298,4 до 298,6 К с некоторой вероятностью, близкой к единице.

Ошибки измерений подразделяются на *систематические, случайные и промахи*.

Систематической ошибкой называют составляющую погрешности измерений, остающуюся постоянной и закономерно изменяющуюся при повторных измерениях одной и той же величины. Систематические ошибки возникают, если не учитывать, например, теплового расширения при измерениях объема жидкости или газа, производимых при медленно меняющейся температуре, если при измерении массы не принять во внимание действие выталкивающей силы воздуха на взвешиваемое тело и на разновесы и т.д.

Систематические ошибки наблюдаются, если шкала линейки нанесена неточно (неравномерно), капилляр термометра в разных участках имеет разное сечение; если при отсутствии электрического тока через амперметр стрелка прибора стоит не на нуле и т.д.

Как следует из примеров, систематическая ошибка вызывается определенными причинами, величина ее остается постоянной (смещение нуля шкалы прибора, неравноплечность весов) либо изменяется по определенному (иногда довольно сложному) закону (неравномерность шкалы, неравномерность сечения капилляра термометра и т.д.).

Такие ошибки возникают из-за того, что неточны измерительные приборы, реальная установка в чем-то отличается от идеальной, не совсем верна теория явления, т.е. не учтены какие-то эффекты.

Систематические ошибки можно выявить и уменьшить, а в некоторых случаях перевести в случайные. Для оценки точности измерений применяют статистическую (вероятностную) теорию ошибок.

Случайной называют составляющую погрешности измерений, изменяющуюся случайным образом при повторных измерениях одной и той же величины.

При проведении с одинаковой тщательностью и в одинаковых условиях повторных измерений одной и той же постоянной неизменяющейся величины мы получаем результаты измерений. При этом некоторые из них отличаются друг от друга, а некоторые совпадают. Такие расхождения в результатах измерений говорят о наличии в них случайных составляющих погрешности.

Случайная погрешность возникает при одновременном воздействии многих источников, каждый из которых сам по себе оказывает незаметное влияние на результат измерения, но суммарное воздействие всех источников может оказаться достаточно сильным.

Случайная ошибка может принимать различные по абсолютной величине значения, предсказать которые для данного акта измерения невозможно. Эта ошибка в равной степени может быть как положительной, так и отрицательной. Случайные ошибки всегда присутствуют в эксперименте. При отсутствии систематических ошибок они служат причиной разброса повторных измерений относительно истинного значения.

## Распределение случайных ошибок

Проведя серию из  $n$  измерений какой-либо величины, мы получаем ряд различающихся между собой отсчетов  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , иначе *вариант* (вариант – любое численное значение в серии). Опыт показывает, что варианты группируются преимущественно около какого-то значения.

Число вариантов, отклоняющихся от этого значения в большую или меньшую сторону, уменьшается тем значительней, чем отклонения больше. Эту закономерность описывает предельный (при  $n \rightarrow \infty$ ) закон нормального распределения ошибок Гаусса:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-(x - \mu)^2 / 2\sigma^2\right].$$

В этом выражении, где  $f(x)$  – функция распределения вариантов по вероятности попадания в интервал от  $x$  до  $x + dx$ , параметр  $\mu$  является среднеарифметическим (далее для краткости – средним) по всей совокупности измерений или генеральным средним. При  $n \rightarrow \infty$  и отсутствии систематических ошибок  $\mu$  становится равным истинной измеряемой величине. Отклонение  $x_i - \mu$  есть единичная абсолютная ошибка измерения; параметр  $\sigma^2$  называют дисперсией, корень квадратный из дисперсии  $\sigma$  – стандартным или среднеквадратичным отклонением. При этом чем  $\sigma$  меньше, тем кучнее распола-

гаются варианты около генерального среднего, тем уже вероятный интервал, в котором находится истинное значение  $x$ . Площадь под кривой Гаусса в пределах  $n=1$  до  $\infty$  равна единице. Так как измерения при  $n \rightarrow \infty$  неосуществимы, то неизвестны ни  $\mu$ , ни  $\sigma^2$ .

В любой конечной серии измерений нельзя определить точно ни истинное среднее значение, ни истинную дисперсию  $\sigma^2$ , ни другие моменты функции распределения случайной величины. В реальном эксперименте всегда имеют дело с конечной выборкой (из генеральной совокупности) – конечным числом значений случайной величины. Поэтому возможно получить только оценки неизвестных параметров и их погрешности, которые, в свою очередь, являются случайными величинами.

### Выборочное среднее значение $\bar{x}$

На практике в подавляющем большинстве случаев для оценки истинного среднего значения случайной величины используют среднее арифметическое:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i,$$

где  $n$  – число независимых измерений.

С увеличением числа замеров среднее  $\bar{x}$  все более приближается к истинному среднему (при  $n \rightarrow \infty$ ,  $\bar{x} \rightarrow \mu$ ,  $\mu \rightarrow x_{\text{ист}}$ ).

Единичные измерения в серии (выборке) характеризуются среднеквадратичной ошибкой:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{(n-1)}}.$$

Число выборок может быть как угодно велико. Каждая из них является случайной со своей средней и среднеквадратичной ошибкой среднего:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}.$$

Среднеквадратичная ошибка среднего из  $n$  измерений меньше среднеквадратичной ошибки отдельного измерения в  $\sqrt{n}$  раз.

## Обнаружение промахов

Промех вызван резким нарушением условий измерения при отдельных наблюдениях. Это ошибка, связанная с толчком или поломкой прибора, грубым просчетом экспериментатора, непредвиденным вмешательством и т.д. Грубая ошибка появляется обычно не более чем в одном-двух измерениях и резко отличается по величине от прочих ошибок. Наличие промаха может сильно исказить результат, содержащий промах. Проще всего, установив причину промаха, устранить его в процессе измерения. Если в процессе измерения промах не был исключен, то это следует сделать при обработке результатов измерений, используя специальные критерии, позволяющие объективно выделить в каждой серии наблюдений грубую ошибку, если она имеется.

Некоторые измеренные в выборках величины  $x_i$  резко выпадают из ряда. Если их отбросить, считая промахами, то среднее  $\bar{x}$  и выборочная дисперсия  $S_n$  изменятся, вследствие чего могут появиться новые выпадающие числа. Поэтому отбрасывать кажущиеся неверными отсчеты следует лишь тогда, когда вероятность случайного появления промаха достаточно мала.

## Ошибки косвенных измерений

В большинстве случаев конечный результат представляет собой функцию нескольких независимо измеряемых переменных. Тогда суммарная ошибка является суммой ошибок отдельных измерений. Положим, что результат  $x = f(r, s, t, \dots)$ , тогда

$$\frac{\Delta \bar{x}}{\bar{x}} = \sqrt{\left[ \frac{\Delta f(r)}{f(r)} \right]^2 + \left[ \frac{\Delta f(s)}{f(s)} \right]^2 + \left[ \frac{\Delta f(t)}{f(t)} \right]^2}.$$

Следовательно, относительная ошибка результата равна  $\varepsilon_f = \frac{\Delta x}{\bar{x}}$ , или

$$\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\%.$$



## Порядок вычисления погрешностей

*Прямые измерения:*

– составляют таблицу измерений;

– находят среднее  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$ ;

– находят единичные отклонения  $\Delta x_i = x_i - \bar{x}$ ;

– вычисляют квадраты отклонений  $(\Delta x_i)^2$ ;

– находят среднюю квадратичную ошибку:  $S_n = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{(n-1)}}$ ;

– выявляют промахи;

– исключают промахи;

– находят среднеквадратичную ошибку среднего:  $S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta x_i)^2}{n(n-1)}}$ ;

– задают значение надежности  $\alpha$  (обычно 0,95);

– выбирают из таблицы коэффициент Стьюдента при данных  $n$  и  $\alpha$ ;

– находят погрешность результата измерения:  $\Delta x = \varepsilon_{\alpha} = t_{\alpha,n} S_{\bar{x}}$ ;

– записывают окончательный результат в форме  $\bar{x} \pm \Delta x$ ;

– находят относительную ошибку:  $\varepsilon_x = \frac{\Delta x}{\bar{x}} \cdot 100\%$ .

*Косвенные измерения:*

– обрабатывают каждую серию измерений, как и в случае прямых измерений, с той же надежностью;

– составляют выражение погрешности согласно выводу функциональной зависимости результата;

– записывают окончательный результат в форме  $f(\bar{x}) = f(\bar{r}, \bar{s}, \bar{t}) \pm \Delta f$ ;

– находят относительную погрешность:  $\varepsilon_x = \frac{\Delta f}{f} \cdot 100\%$ .

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ

### ОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

#### (4 ЧАСА)

**Цель работы.** Изучение методики исследования электрических свойств твердых оксидных электролитов (ТОЭ). Исследование зависимости электропроводности ТОЭ от температуры. Определение ионных чисел переноса.

### Теоретическая часть

В общем случае твердые тела имеют несколько видов носителей электрического заряда, в качестве которых могут выступать анионы, катионы, электроны и электронные дырки. Для каждого из них справедлив закон Ома. Общий ток складывается аддитивно из вкладов носителей разного сорта:

$$I = \sum_i I_i = u_i \sum_i \sigma_i = \sum_i q_i J_i,$$

где  $J_i$  – плотность потока заряженных частиц  $i$ -того сорта;  $\sigma_i$  – парциальная проводимость по  $i$ -той частице, равная произведению заряда  $q_i = \pm Z_i e$ , концентрации  $C_i$  и подвижности  $u_i$  этой частицы:

$$\sigma_i = q_i C_i u_i.$$

Доля проводимости

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{\Sigma}}$$

называется **числом переноса** по  $i$ -той частице.

**Подвижность ионных носителей** описывается формулой

$$u_i = \frac{v_i a^2 q_i}{kT} [V_i] \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right),$$

где  $v$  – частота перескоков ионов;  $a$  – длина элементарного скачка;  $\Delta H_m$  – энергия миграции;  $[V_i]$  – доля незанятых узлов.



Из приведенного выражения следует, что по мере возрастания степени разупорядочения структуры веществ подвижность ионных носителей заряда в них, а соответственно, их проводимость, увеличиваются.

Материалы, у которых ионное число переноса превышает 0,9, относятся к классу **твердых электролитов**. В последние десятилетия наблюдается значительный прогресс в области синтеза, понимании природы и механизма ионного переноса в твердых электролитах (ТЭЛ). Найдено множество ионных проводников различных типов: с проводимостью по ионам щелочных металлов, по протонам, по кислороду, по ионам двухвалентных металлов.

В настоящее время быстрыми темпами расширяется область практического применения **твердых оксидных электролитов (ТОЭ)**. ТОЭ используются для создания разнообразных электрохимических устройств. Прежде всего, это элементы электропитания, химические сенсоры, газовые датчики и селективные электроды. **Кислородные ионные проводники** занимают особое место в этой группе материалов. Внимание к ним обусловлено многими факторами, среди которых наиболее значимым является потребность в кислородопроводящих мембранах для топливных элементов.

Будущее ТОЭ с проводимостью по кислороду определяется их использованием для мониторинга кислородных ионов в разнообразных системах автоматизированного контроля производственных процессов и объектов окружающей среды, а также для реализации процесса электрохимического «сжигания» углеводородного топлива в компактных, эффективных и экологически менее вредных по сравнению с двигателем внутреннего сгорания установках.

**Теория электропроводности твердых электролитов** основана на представлениях о дефектах кристаллической решетки ионных соединений. Собственная ионная проводимость твердых тел свидетельствует о наличии дефектов в их кристаллической структуре. В самом деле, если бы кристалл был строго идеальным, то перенос ионов через него был бы возможен лишь за счет обмена местами между катионом и анионом решетки. Однако расчет показывает, что такой обмен маловероятен, т.к. требует чрезвычайно больших затрат энергии. Кристаллические твердые электролиты по типу дефектной структуры, определяющей их транспортные свойства, делятся на три основных класса:

- 1) твердые электролиты с собственной разупорядоченностью;
- 2) твердые электролиты с примесной разупорядоченностью;
- 3) аморфные твердые электролиты.

Наиболее многочисленной является **группа твердых электролитов с примесной разупорядоченностью**. Ей принадлежат твердые оксидные электролиты с проводимостью по кислороду. Известны ТОЭ трех основных видов:

1. ТОЭ на основе  $\text{ZrO}_2$ . Это наиболее широко используемые твердые электролиты. Оксид циркония может существовать в нескольких полиморфных формах. Высокотемпературной модификацией является фаза, имеющая

структуру флюорита. Данная форма  $\text{ZrO}_2$  характеризуется наибольшей разупорядоченностью и имеет около 25 % вакантных анионных узлов, поэтому соответствующая фаза обладает высокой ионной проводимостью по кислороду. Стабилизация структуры флюорита основана на введении легирующих добавок в процессе высокотемпературного обжига. Такими добавками являются  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и др. Наиболее известным является проводник на основе  $\text{ZrO}_2$ , содержащий 10–15 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . При температуре 1273 К  $\sigma$   $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  составляет  $0,323 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $t_i \approx 100 \%$ .

2. ТОЭ на основе  $\text{CeO}_2$ . Ионопроводящую фазу стабилизируют оксидами редкоземельных металлов Ga, Sn, Y. Одним из самых удачных составов является  $\text{CeO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ . При температуре 1273 К  $\sigma$  такого электролита равняется  $0,18 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

3. ТОЭ на основе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . ТОЭ этой группы являются ионными проводниками с рекордными электрическими свойствами. Например,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{SrO}_2$  имеет электропроводность (в пересчете на 1273 К)  $27 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

## Экспериментальная часть

В настоящей работе для исследования электрических свойств твердых электролитов используется **кондуктометрический метод анализа**, основанный на измерении электрического сопротивления электролитов.

Самое широкое распространение в кондуктометрии для измерения электрического сопротивления получили различные варианты четырёхплечих мостов. Эти мосты просты по своему устройству и позволяют измерять сопротивление в широких пределах. Чаще всего используются уравновешиваемые мосты, которые в результате регулировки приводятся к состоянию равновесия, когда ток в измерительной диагонали равен нулю. Принципиальная схема измерительной установки приведена на [рис. 1.1](#).

Условие равновесия моста определяется уравнением

$$R_1 R_2 = R_3 R_{\bar{y}}, \quad (1.1)$$

Откуда численное значение измеряемого сопротивления  $R_{\bar{y}}$  может быть подсчитано по формуле

$$R_{\bar{y}} = \frac{R_1 R_2}{R_3}. \quad (1.2)$$

Принципиальная схема, изображенная на [рис. 1.1](#), заложена в основу конструкции электронных мостов, в которых процедура определения измеряемых сопротивлений осуществляется автоматически.

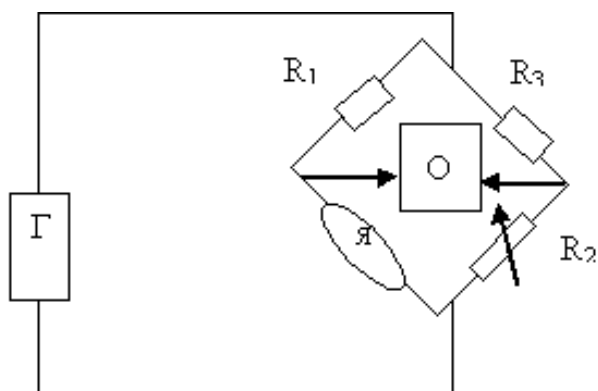


Рис. 1.1. Принципиальная схема одинарного моста: Г – генератор прямоугольных импульсов; Я – измерительная ячейка; О – осциллограф;  $R_1$ ,  $R_3$  – постоянные сопротивления;  $R_2$  – переменное сопротивление для компенсации омического падения напряжения

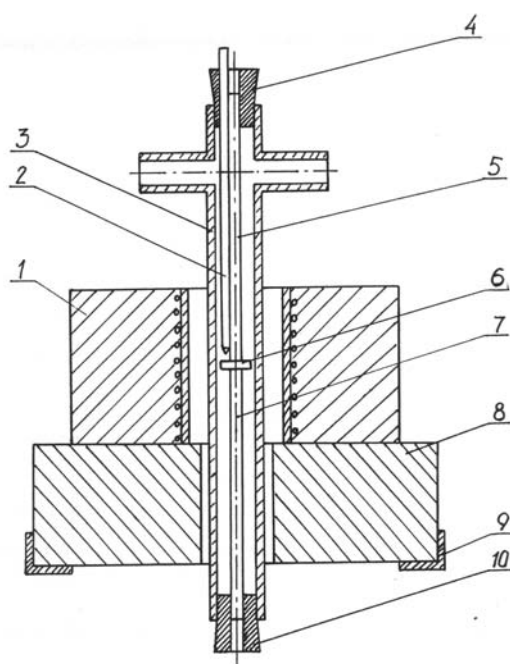


Рис. 1.2. Электрохимическая ячейка: 1 – печь; 2 – термопара; 3 – корпус ячейки; 4, 10 – резиновые пробки; 5, 7 – электроды; 6 – образец; 8 – теплоизоляционная подставка; 9 – алюминиевый держатель

Ячейка для измерения электропроводящих свойств ТОО изготовлена из кварца и представляет собой полую трубку с внутренним диаметром 12 мм (рис. 1.2). В верхней части трубки имеются два отверстия для подачи и выпуска аргона при измерении остаточного тока. Ячейка герметизируется резиновыми пробками, в которые вставляются измерительные электроды и термопара. Электроды и термопара заключены в термоизоляционные соломки и прочно закреплены в пробках. Также в ячейке имеется держатель для образца, представляющий собой кварцевую трубку с внешним диаметром 10 мм и высотой 120 мм. В собранном виде ячейка помещается в печь и удерживается в ней с помощью держателя в вертикальном положении. Температура в измерительной ячейке контролируется при помощи хромель-алюмелевой термопары и цифрового вольтметра.

Удельная электрическая проводимость рассчитывается на основании измеренных значений активного сопротивления по формуле

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (1.3)$$

где  $\rho = R_y \frac{l}{S}$  – удельное электрическое сопротивление;  $l$  – длина;  $S$  – площадь образца.

На основании результатов определения  $\sigma$  при различных температурах рассчитывается энергия активации электрической проводимости  $\Delta E$  с использованием уравнения  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/RT)$ .

Определение чисел переноса кислородных ионов производится путём оценки электронной составляющей проводимости по величине остаточного тока при постоянном напряжении 0,2 В в условиях, блокирующих перенос ионов кислорода  $O^{2-}$ . С этой целью образцы помещаются в бескислородную среду (очищенный аргон) и выдерживаются в течение времени, достаточного для установления стационарного тока  $J_{\text{ост}}$ . Постоянное напряжение задается с помощью источника стабилизированного питания Б5-43, остаточный ток контролируется цифровым прибором Щ68003.

Ионное число переноса  $t_i$  рассчитывается по формуле

$$t_i = 1 - \frac{R}{R_e},$$

где  $R_e = 0,2/J_{\text{ост}}$ .



Рис. 1.3. Микроскоп Axio Observer A1.M

Исследование микроструктуры керамических образцов твердых электролитов проводится с помощью светового инвертированного микроскопа универсального применения Axio Observer A1.M, который представлен на [рис. 1.3](#).



## Задания

1. Ознакомиться с устройством установки для измерения электросопротивления методом одинарного моста переменного тока.
2. Измерить в интервале 300–700 К сопротивление исследуемого образца.
3. Рассчитать величину удельной электрической проводимости и построить график зависимости  $\sigma = f(T)$ . Обработку экспериментальных данных производить методом наименьших квадратов.
4. Вычислить энергию активации электрической проводимости.
5. При максимальной температуре определить число переноса кислородных ионов.
6. Сфотографировать микроструктуру образца твердого электролита.

## Порядок выполнения работы

1. Измерить длину  $l$  и диаметр  $d$  исследуемого образца.
2. Поместить образец в ячейку и установить в печь.
3. Включить установку и питание приборов.
4. После 30-минутного прогрева приборов измерить сопротивление образца при комнатной температуре и записать результат.
5. Подать на электропечь с помощью лабораторного автотрансформатора напряжение и непрерывно снимать показания термо-ЭДС термопары  $E(T)$ . При достижении  $E(T)$  значения, соответствующего необходимой температуре, измерить сопротивление исследуемого образца с помощью моста. Измерения электрического сопротивления производить в интервале температур 300–700 К через каждые 50 К.
6. В условиях, блокирующих перенос ионов  $O^{2-}$ , определить ионное число переноса кислорода.
7. Описать микроструктуру исследуемого образца.

## Контрольные вопросы

1. Объясните механизм и причины возникновения точечных дефектов в твердом теле.
2. Что такое дефекты нестехиометрии? Доказать, что концентрация однократно ионизированных вакансий кислорода в нестехиометрическом по кислороду оксиде  $\text{MO}_{1-x}$  изменяется в зависимости от парциального давления кислорода как функция  $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ .
3. Дайте определение удельной электропроводности. От каких факторов она зависит?
4. Как влияет на электропроводность оксидов парциальное давление кислорода?
5. Прокомментируйте взаимосвязь свойств кристаллов и их дефектности. Продемонстрируйте на конкретных примерах.

## Литература

1. Ковтуненко, П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П. В. Ковтуненко. – М. : Высш.шк., 1993. – 352 с.
2. Чеботин, В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. – М. : Химия, 1982. – 320 с.
3. Высокотемпературный электролиз газов / М. В. Перфильев, А. К. Демин, Б. Л. Кузин, А. С. Липиллин. – М. : Наука, 1988. – 232 с.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

### ДИФфуЗИЯ В МНОГОФАЗНОЙ СИСТЕМЕ (5 ЧАСОВ)

**Цель работы.** Познакомиться с механизмом диффузии в многофазной системе и условиями формирования новых фаз в диффузионной зоне.

Изучить методику расчета коэффициента взаимной диффузии по экспериментальным данным.

#### Теоретическая часть

При взаимном контакте двух металлов А и В на межфазной границе происходит атомный обмен диффузионным путем, что определяется тенденцией к установлению равновесия в системе при данной температуре. Это приводит к образованию диффузионной зоны, длина которой  $L$  зависит от протяженности тех участков стыкующихся образцов, в пределах которых происходит диффузионное перемешивание атомов, вызванное градиентом концентраций.

Массоперенос сопровождается гомогенизацией системы и физико-химическим взаимодействием, приводящим к образованию новых фаз. В связи с этим рассматриваемый тип диффузии называется также реактивной диффузией. Количество образующихся фаз определяется фазовой диаграммой системы А–В. Важно отметить, что в том случае, когда  $D_A \approx D_B$ , наблюдается симметричное распределение образующихся фаз относительно плоскости, проходящей через точку контакта А и В (рис. 2.1). Обращает на себя внимание то, что при диффузионном массопереносе отсутствуют многофазные области, представляющие собой, например, смесь  $\alpha$  и  $\beta$  твердых растворов.



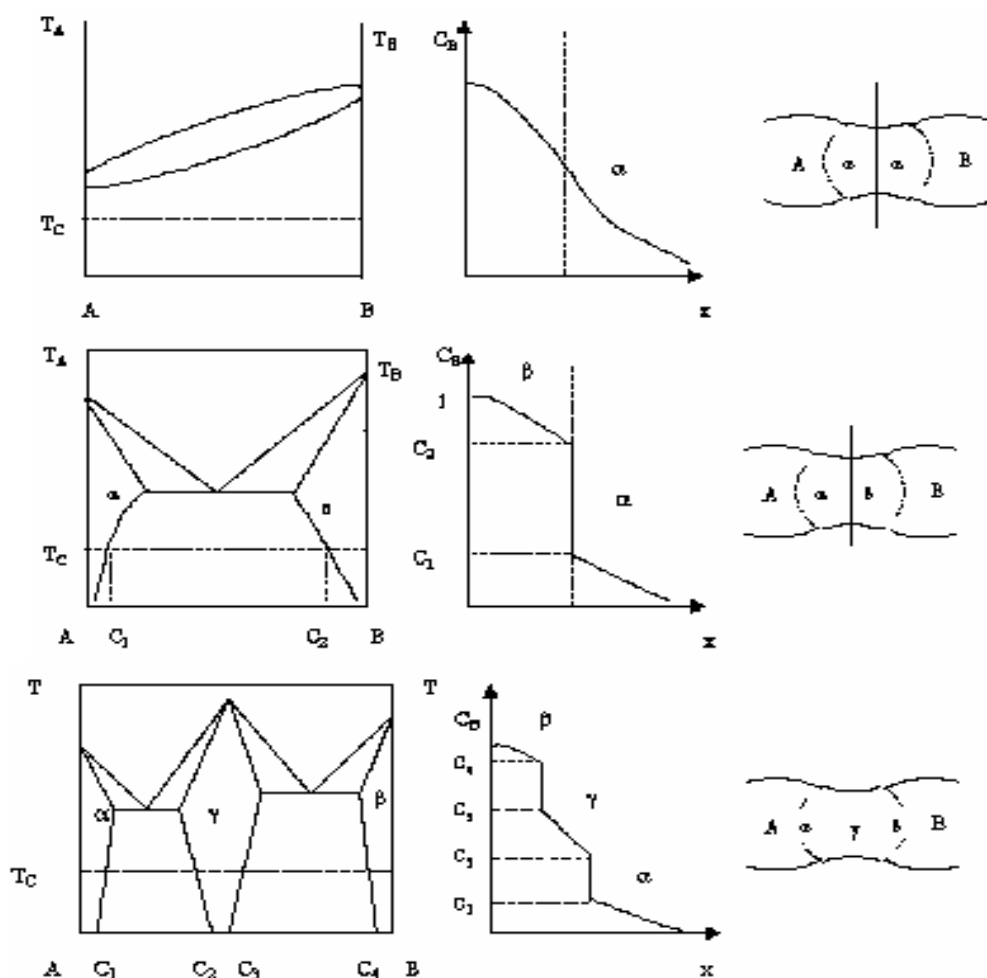


Рис. 2.1. Диффузия в многофазной системе  $D_A \approx D_B$

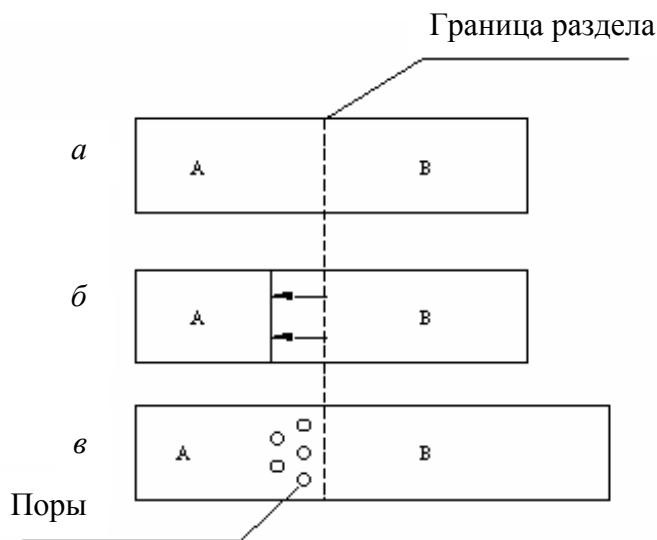


Рис. 2.2. Диффузия в многофазной системе,  $D_A > D_B$ : а – исходная система; б – «эффект Киркендалла»; в – «эффект Френкеля»

В том случае, когда  $D_A \neq D_B$ , помимо несимметричного расположения новых фаз в спекающейся системе наблюдаются эффекты Киркендалла и Френкеля (рис. 2.2).

Рассмотрим случай, когда  $D_A > D_B$ . При этом условии диффузионный поток вещества А превосходит поток В, т.е.  $J_A > J_B$ . Это приводит к уменьшению числа узлов в фазе А и образованию в объеме этой фазы избыточных вакансий. Неравновесные вакансии будут аннигилировать на стоках, которыми служат, например, границы зерен (внешний сток). Избыточные вакансии могут также аннигилировать с образованием пор (внутренний сток).

При внешнем стоке граница раздела между фазами, начальное положение которой отражено на рис. 2.2, а, будет перемещаться в сторону вещества, атомы которого более подвижны, в данном случае это вещество А. Такое смещение границы называется эффектом Киркендалла (рис. 2.2, б). При внутреннем стоке наблюдается эффект Френкеля, которому отвечает образование пористости, называемой диффузионной пористостью или пористостью Френкеля (рис. 2.2, в). Диффузионная пористость довольно часто образуется при спекании тугоплавких оксидов.

Рассмотрим теперь распределение фаз в диффузионной зоне на реальном примере, в качестве которого выберем систему медь–олово. Равновесная диаграмма состояния этой системы представлена на рис. 2.3. В исходном состоянии объект исследования в субсолидусной области представлен находящимися в контакте чистыми металлами. В месте контакта металлических образцов образуется диффузионная зона (рис. 2.4), распространяющаяся в направлении каждого из них.

Структура диффузионного слоя зависит от двух факторов. Первый фактор – термодинамический. Он определяется стремлением системы к образованию равновесных фаз, соответствующих диаграмме состояния. Второй фактор – кинетический. Он связан с различной скоростью роста фаз в диффузионном слое.

При определяющем первом факторе в результате взаимного диффузионного нагнетания насыщающих компонентов образуются все фазы, предусмотренные равновесной диаграммой. Так, например, если к моменту времени  $\tau$  образовалась диффузионная зона протяженностью  $L$ , то в пределах этой зоны со стороны медного образца концентрация олова изменяется от нулевого значения до предельного для твердого раствора  $\alpha$  (рис. 2.3, точка 1). После предельного насыщения  $\alpha$  твердого раствора, образуется фаза  $\delta$ , концентрация олова в области которой будет изменяться от минимального значения, определяемого точкой 2 (рис. 2.3) до предельного значения для этой фазы (точка 3). Последующий рост концентрации олова связан с образованием еще одного интерметаллического соединения –  $\epsilon$ -фазы, изменение концентрации олова в области которой определяется положением точек 4 и 5. Непосредственно за  $\epsilon$ -фазой расположена  $\eta$ -фаза, разрешенный концентрационный ин-

тервал которой, на диаграмме состояния ограничен точками 6 и 7. Следуя диаграмме состояния,  $\eta$ -фаза граничит с чистым оловом.

Наличие концентрационных скачков (рис. 2.4) демонстрирует, что между фазами  $\alpha$  и  $\delta$ ,  $\delta$  и  $\epsilon$ ,  $\epsilon$  и  $\eta$ ,  $\eta$  и Sn нет гетерогенных областей и эти фазы с учетом последовательности их расположения находятся в непосредственном контакте друг с другом. При большей продолжительности диффузионного отжига качественная картина распределения фаз сохраняется, но их протяженность, как и протяженность диффузионной зоны, увеличивается.

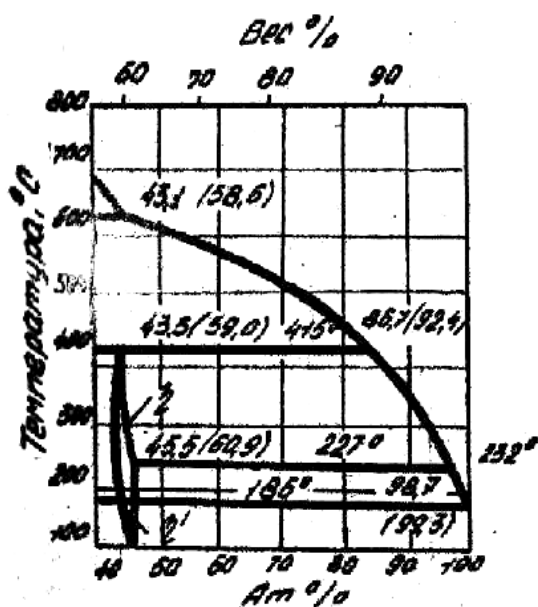


Рис. 2.3. Диаграмма состояния медь–олово

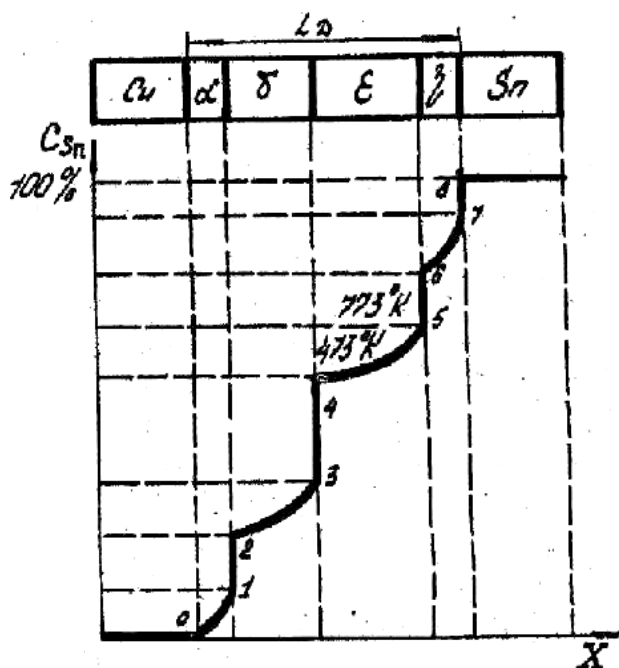


Рис. 2.4. Изменение фазового состава в диффузионной системе медь–олово

Возникает вопрос: все ли фазы согласно диаграмме состояния образуются при диффузии и какие фазы растут быстрее?

Опыт показывает, что последовательность фаз всегда соблюдается, но число их может быть меньше, чем предписывает диаграмма состояния. Тогда фазовый состав диффузионной зоны изменяется в зависимости от термического режима насыщения так, что некоторые фазы с промежуточной концентрацией олова отсутствуют. Таким образом, описанное ранее соответствие диффузионного слоя диаграмме состояния не является универсальным.

Этот достаточно распространенный случай наблюдается тогда, когда скорость роста последовательно образующихся слоев различна. Различие в кинетических характеристиках приводит к поглощению слоя одного интерметаллида другим (соседним), растущим более быстро. Более того, если температурный режим процесса обеспечивает появление в диффузионной зоне жидкой фазы (рис. 2.5), то промежуточные твердые фазы  $\delta$ ,  $\epsilon$ , и  $\eta$  (рис. 2.3) вообще не появляется из-за большой скорости роста расплавленной зоны.



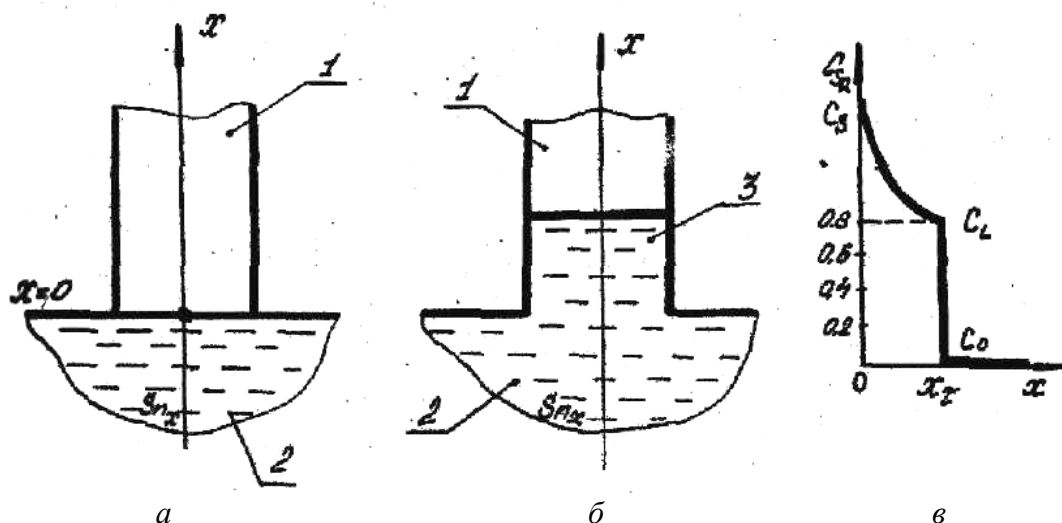


Рис. 2.5. Схема взаимодействия медного образца с расплавленным оловом: *а* –  $\tau = 0$ ; *б* –  $\tau > 0$ ; *в* – распределение концентраций составляющих компонентов в направлении диффузионного потока при  $T = 673$  К: 1 – медный образец; 2 – расплав олова; 3 – жидкая фаза в диффузионной зоне

Отсутствие промежуточных фаз в медном образце, например при 673 К (рис. 2.5), связано с тем, что скорость диффузионного транспорта в твердой фазе намного меньше (примерно в  $10^6$  раз) скорости диффузионного транспорта компонентов в расплаве. Другими словами, скорость растворения исходной твердой фазы в расплаве превышает скорость образования промежуточных фаз. Именно такие условия реализуются в настоящей работе.

## Экспериментальная часть

Принципиальная схема используемой в работе установки представлена на рис. 2.6.

Закрепленный в стальном штоке 1 образец из медной проволоки 3 опускается до касания с расплавленным металлом 4 (чистое олово). Температура опыта поддерживается постоянной и контролируется с помощью хромель-алюмелевой термопары ХА. Момент касания медной проволоочки с расплавленным оловом 4 контролируется по загоранию лампочки, подключенной к вторичной обмотке понижающего трансформатора (6,3 В). Дополнительный электрический контакт с расплавленным металлом осуществляется через металлический шток 2, защищенный с боковых сторон кварцевым чехлом.

Для обеспечения протекания процесса в диффузионном режиме необходимо полностью подавить конвективный массоперенос в расплаве. На практике это обеспечивается ограничением объема диффузионной зоны расплава за счет уменьшения площади сечения медной проволоки, через которую проходит диффузионный поток. Установлено, что если диаметр канала, в котором осуществляется диффузия, меньше 1 мм, то конвективные потоки

в таком канале полностью подавлены. По этой причине диаметр используемых проволочных образцов не должен превышать этого значения.

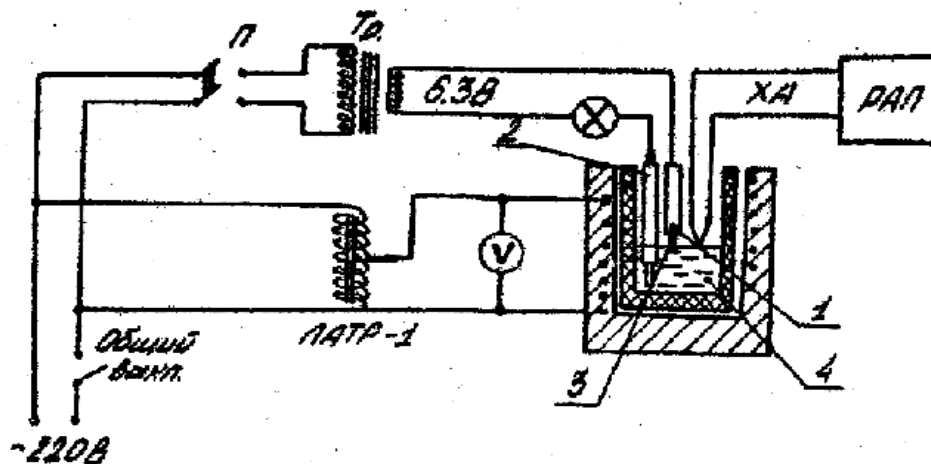


Рис. 2.6. Принципиальная схема установки: 1 – стальной шток; 2 – дополнительный электрический контакт; 3 – образец из медной проволоки; 4 – расплавленный металл (олово)

По этой же причине проволочный образец не следует погружать в расплав, а лишь обеспечить его касание при гарантированном смачивании торца медной проволоочки расплавом. В противном случае продукты растворения (меди и олова) будут переноситься в зону реакции не диффузионным путем, а конвективными потоками расплава, что приведет в результате к неоправданно завышенным значениям  $L$ .

В подобных исследованиях для численной оценки значений коэффициента взаимной диффузии используется приближенное уравнение параболического закона роста диффузионного слоя

$$X = 2b\sqrt{D\tau}, \quad (2.1)$$

где  $X$  – толщина образовавшегося слоя;  $\tau$  – продолжительность диффузионного отжига;  $D$  – коэффициент взаимной диффузии;  $b$  – константа, определяемая по значению функции  $F(b)$  (табл. 2.1).

Применительно к рассматриваемой системе

$$F(b) = \frac{C_s - C_L}{C_L - C_0},$$

где  $C_s$  – концентрация олова на границе жидкий «столбик» – расплав, в реализуемом опыте  $C_s = 100\%$  (Sn);  $C_L$  – концентрация насыщения расплава оловом, определяемая по линии ликвидус диаграммы состояния при температуре опыта;  $C_0$  – концентрация олова в исходном медном образце (очевидно  $C_0 = 0$ ).

Таблица 2.1

B	$F(b)$	B	$F(b)$	B	$F(b)$	B	$F(b)$
0,00	0,0000	0,34	0,2499	0,70	1,3727	1,06	5,0052
0,02	0,0008	0,36	0,2828	0,72	1,4817	1,08	5,3664
0,04	0,0032	0,38	0,3183	0,74	1,5981	1,10	5,7546
0,06	0,0072	0,4	0,3564	0,76	1,7220	1,12	6,1714
0,08	0,0129	0,42	0,3974	0,78	1,8544	1,14	6,6184
0,10	0,0201	0,44	0,4412	0,80	1,9955	1,16	7,0994
0,12	0,0291	0,46	0,4883	0,82	2,1461	1,18	7,6154
0,14	0,0397	0,48	0,5385	0,84	2,3067	1,20	8,1900
0,16	0,0521	0,50	0,5923	0,86	2,4784	1,22	8,7696
0,18	0,0662	0,52	0,6497	0,88	2,6613	1,24	9,4138
0,20	0,0822	0,54	0,7109	0,90	2,8575	1,26	10,1076
0,22	0,1000	0,56	0,7763	0,92	3,0670	1,28	10,8556
0,24	0,1197	0,58	0,8460	0,94	3,2907	1,30	11,6622
0,26	0,1414	0,60	0,9205	0,96	3,5297	1,32	12,5338
0,28	0,1653	0,62	0,9997	0,98	3,7857	1,34	13,4758
0,30	0,1912	0,64	1,0842	1,00	4,0599	1,36	14,4904
0,32	0,2193	0,66	1,1743	1,02	4,3533	1,38	15,5874
0,68	1,2704	1,04	4,6569				

## Задания

1. Ознакомиться с основами теории диффузии в многофазовой системе.
2. Ознакомиться с электрической схемой и установкой для измерения коэффициента взаимной диффузии в системе медь–олово.
3. Подробно разобраться с методикой проведения опытов. Провести эксперименты при 623 К (продолжительностью 1 ч), 673 К (40 мин) и 723 К (20 мин).
4. На основании экспериментальных данных рассчитать численные значения коэффициентов взаимной диффузии при исследуемых температурах и построить график  $\ln D = f\left(\frac{1}{T}\right)$ .
5. По уравнению Аррениуса определить энергию активации взаимной диффузии в системе медь–олово.

## Порядок выполнения работы

1. В кварцевую реторту поместить 30–40 г олова, поставить ее в электропечь, включить установку. Установить на регулирующем автоматическом потенциометре температуру 623 К.

2. Взять медную проволочку, зачистить ее наждачной бумагой. С помощью паяльника и припоя методом лужения нанести равномерный тонкий слой олова.

Ножницами отрезать от луженой проволочки три образца длиной 30 мм каждый и залудить те торцы проволочек, которые будут опускаться в расплав. Лужение предотвращает окисление меди и обеспечивает хорошее качество проведения опыта.

3. Закрепить один образец в стальном штоке и измерить длину выходящего из штока образца  $l_1$  с точностью  $\pm 0,1$  мм.

4. После достижения температуры опыта опустить в реторту с оловом вначале защищенный кварцевым чехлом хромелевый электрод, а затем шток с закрепленным образцом. В момент загорания лампочки на пульте управления прекратить погружение и зафиксировать шток с помощью регулировочного винта в этом положении.

5. В рабочую тетрадь записать время начала опыта с точностью  $\pm 2$  с и значение  $l_1$ . На протяжении всего опыта следить, чтобы контрольная лампочка всегда горела. При случайном разрыве столба жидкости опыт повторить с новым образцом, начиная с пункта 3.

6. По истечении одного часа извлечь из реторты шток с образцом. После удаления с торца затвердевшего расплава (осыпается при легком соприкосновении) измерить от торца штока оставшуюся длину исследуемого образца  $l_2$ .

7. Повторить эксперименты при других температурах.

9. Рассчитать значение функции  $F(B)$  для каждой температуры и по приведенной таблице определить константу  $B$ .

10. Используя уравнение параболического закона роста, рассчитать значение коэффициента взаимной диффузии для каждой температуры.

### Контрольные вопросы и задания

1. Сформулируйте определение диффузионного процесса.
2. Что является движущей силой диффузионного перемещения частиц?
3. Что называется диффузионными характеристиками и диффузионными параметрами?
4. Запишите и объясните первое уравнение Фика.
5. Относится ли диффузия к классу активационных процессов? Обоснуйте ответ.
6. Охарактеризуйте основные механизмы диффузии.
7. Сформулируйте второй закон Фика.
8. Что характеризует уравнение Аррениуса?
9. В чем заключается различие процессов массопереноса, отвечающих хаотической диффузии, самодиффузии, химической и гетеродиффузии?

### Литература

1. Герцрикен, С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. – М. : Изд-во Физ-мат. мет. 1960. – 564 с.
2. Ковтуненко, П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П. В. Ковтуненко. – М. : Высш. шк., 1993. – 352 с.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ

### ОКИСЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

#### (4 ЧАСА)

**Цель работы.** Изучение гравиметрической методики исследования процессов окисления. Исследование кинетики окисления металлов и сплавов в газовых средах.

### Теоретическая часть

Проблема окисления металлов в газовых средах, содержащих сильные окислители (кислород, галогены и т.п.), представляет одну из важнейших задач физикохимии твердого тела, поскольку связана с основами современной металлургической технологии, а также с практической задачей повышения коррозионной устойчивости металлов.

**Феноменологическое описание процесса окисления** металла сводится к следующему. Оксидная фаза, являющаяся следствием окисления, разделяет участников реакции и протекание процесса связано с диффузией компонентов через слой образующегося продукта (рис. 3.1).

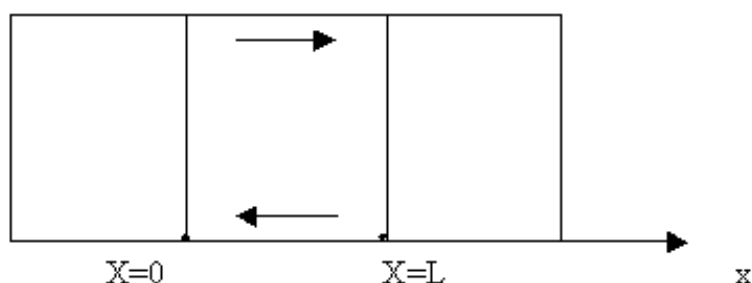


Рис. 3.1. Схема роста оксидного слоя

Исходя из общих соображений имеем, что скорость роста слоя фазы оксида  $Me_mO_n$  пропорциональна движущей силе процесса и обратно пропорциональна заторможенности или, выражаясь фигурально, сопротивлению реакции. Таким образом, для скорости рассматриваемого процесса можно записать

$$\frac{dL}{d\tau} = -\frac{\Delta G}{R^*}, \quad (3.1)$$

где  $L$  – толщина слоя продукта реакции;  $R^*$  – сопротивление процесса.



Сопротивление реакции можно представить как сумму объемной и контактной составляющей. Объемная компонента зависит от толщины слоя:

$$R^* = \rho L.$$

Контактная составляющая постоянна, т.е.  $r = \text{const}$ . Отсюда следует, что

$$\frac{dL}{d\tau} = -\frac{\Delta G}{\rho L + r}. \quad (3.2)$$

После преобразований [выражение \(3.2\)](#) принимает следующий вид:

$$\frac{\rho}{2} dL^2 + r dL = -\Delta G d\tau.$$

В результате интегрирования имеем

$$\frac{L^2}{k_p} + \frac{L}{k_i} = \tau, \quad (3.3)$$

где

$$k_p = -\frac{2\Delta G}{\rho} \quad \text{и} \quad k_i = -\frac{\Delta G}{r}.$$

[Уравнение \(3.3\)](#) имеет две упрощенные формы, соответствующие предельным случаям:

1. Начальный момент времени  $\tau \rightarrow 0$ , соответственно,  $L \rightarrow 0$ . В данной ситуации, как следует из [равенства \(3.3\)](#),

$$L = k_i \tau. \quad (3.4)$$

[Уравнение \(3.4\)](#) представляет собой аналитическое выражение линейного закона роста новых фаз, а  $k_i$  называется константой линейного роста.

2. Момент времени  $\tau \gg 0$ , соответственно,  $L \gg 0$ . При этом очевидно, что

$$L^2 = k_p \tau. \quad (3.5)$$

[Выражение \(3.5\)](#) является основным уравнением роста новых фаз. Это уравнение описывает параболический закон роста или так называемый закон Таммана. Постоянная  $k_p$  называется, соответственно, константой параболического роста.

Перейдем к вопросу о количественной связи между константой параболического окисления и диффузионными параметрами. Ответ на этот вопрос дает **теория окисления Вагнера**. Рассмотрим ее основные положения.

Теория Вагнера базируется на двух допущениях:

1. Перенос вещества через слой продукта реакции окисления – окарины осуществляется путем независимого движения заряженных частиц – ионов (катионов и анионов) и электронов.

2. Процесс переноса через слой окарины является лимитирующей стадией процесса окисления, переход ионов и электронов через границы раздела фаз осуществляется без затруднений, поэтому на межфазных поверхностях устанавливается термодинамическое равновесие.

Диффузия заряженных частиц через оксидный слой описывается уравнением

$$J_k = -D_k \frac{dC_k}{dx} + z_k u_k N_k e \frac{d\phi}{dx},$$

где  $\frac{d\phi}{dx}$  – градиент электрического потенциала, который возникает в объеме оксида из-за различия подвижностей  $u_k$  противоположно заряженных частиц, создающего тенденцию к их разделению;  $z_k$  – заряд частиц сорта  $k$ .

Далее предполагается, что подвижность и коэффициент диффузии связаны соотношением Нернста – Эйнштейна:

$$u_k kT = D_k \frac{\partial \ln N_k}{\partial \ln a_k}.$$

На основе принятых положений теория Вагнера приводит к следующему выражению для константы параболического закона окисления:

$$k_p = \frac{kT}{e^2 z_X} \int_{a_{0X}}^{a_{1X}} \sigma(t_M + t_X) t_e d \ln a_X = \frac{kT}{e^2 z_M} \int_{a_{1M}}^{a_{0M}} \sigma(t_M + t_X) t_e d \ln a_M,$$

где  $t_X$ ,  $t_M$ ,  $t_e$  – числа переноса аниона, катиона и электронов соответственно;  $\sigma$  – электропроводность окарины;  $e$  – заряд электрона.

Воспользовавшись термодинамическим соотношением, связывающим химический потенциал с активностью, можно получить уравнение

$$k_p = \frac{2}{e^2 z_X z_M N_M} \int_{\mu_{0X}}^{\mu_{1X}} \frac{\chi \sigma}{\chi + \sigma} d\mu_X,$$

где  $\sigma$ ,  $\chi$  – электронная и ионная составляющие электропроводности.

Выразив разность химических потенциалов через  $\Delta G$  реакции окисления, приходим к выражению

$$k_p = \frac{2\Delta G}{e^2 z_X^2 N_M} \frac{\chi \sigma}{\chi + \sigma}.$$

Полагая, что для большинства оксидов  $\sigma \gg \chi$ , получаем соотношение

$$k_p = \frac{2\Delta G}{e^2 z_M^2 N_M} \chi. \quad (3.6)$$

Используя соотношение Нернста-Эйнштейна в виде

$$D_k = \frac{kT}{z_k^2 N_k} \chi_k$$

на основе уравнения (3.6) получаем выражение

$$k_p = -\frac{2\Delta G}{kT} \left( D_M + \frac{z_X}{z_M} D_X \right), \quad (3.7)$$

где  $D_M$ ,  $D_X$  – коэффициенты хаотической диффузии атомов металла и неметалла (кислорода) соответственно.

Дальнейшие преобразования могут привести к формуле

$$k_p = 2(\tilde{D}_X \Delta[X] + \tilde{D}_M \Delta[M]). \quad (3.8)$$

Если принять, как и ранее, что диффундирует преимущественно неметалл, то получаем

$$k_p = 2\tilde{D}_X \Delta[X]. \quad (3.9)$$

Известно, что  $\tilde{D}_X \approx D_{V_X}$ , тогда исходя из формулы (3.9) имеем

$$k_p = 2D_{V_X} \Delta[C_{V_X}] = 2D_{V_X} (C_{LV_X} - C_{0V_X}) \approx 2D_{V_X} C_{LV_X},$$

так как концентрация неметаллических вакансий на границе с газовой фазой должна быть пренебрежимо мала. По определению коэффициента самодиффузии

$$D_{V_X} C_{LV_X} = D_X^*.$$

Таким образом,

$$k_p \approx 2D_X^*.$$

Полученные результаты демонстрируют, что при параболическом характере окисления металлов скорость процесса контролируется транспортными свойствами окалины. Последние, в свою очередь, определяются ее дефектной структурой. Поэтому очевидно, что, изменяя каким-либо образом концентрацию доминирующих дефектов в окалине, можно направленно воздействовать на скорость окисления металла.

## Экспериментальная часть

Исследование кинетики газовой коррозии проводится гравиметрическим методом на термоанализаторе STA449C Netzsch, внешний вид и принципиальная схема которого представлена на рис. 3.2.

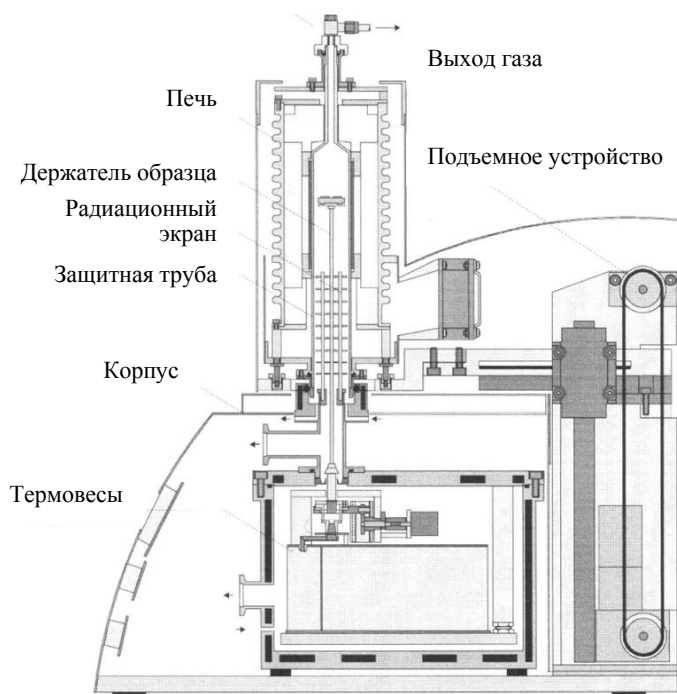


Рис. 3.2. Схема установки для изучения кинетики окисления:  
а – внешний вид; б – принципиальная схема

Испытуемый образец устанавливается в держатель и помещается в вертикальную трубчатую печь сопротивления.

## Задания

1. Изучить основы теории окисления.
2. Ознакомиться с устройством установки для исследования процесса окисления металлов и сплавов гравиметрическим методом.
3. Провести опыты по окислению меди при 873, 923 и 973 К продолжительностью 1 ч.
4. Рассчитать значения константы скорости окисления при исследуемых температурах и определить энергию активации процесса.
5. Вычислить значения диффузионных параметров и обсудить их физический смысл.

## Порядок выполнения работы

1. Медный образец зачистить наждачной бумагой и обезжирить.
  2. Определить геометрические размеры исследуемого образца.
  3. Поместить образец в тигель и загрузить в печь исследовательской установки.
  4. Начать измерения и в течение 1 ч фиксировать изменение массы.
  5. По полученным данным построить график в координатах  $\Delta m^2 - \tau$ .
- Установить закон окисления.
6. Определить константы скорости окисления при рабочих температурах, энергию активации окисления и диффузионные параметры процесса.

## Контрольные вопросы и задания

1. Какой можно ожидать закон окисления, если соотношение объемов оксида и металла  $V_{\text{ок}}/V_{\text{м}} < 1$ ?
2. Каким законом описывается процесс окисления, если он лимитируется диффузией в газовой фазе?
3. Напишите уравнения для 1-го и 2-го законов диффузии Фика.
4. Расскажите о механизмах окисления различных металлов.
5. Выведите уравнение связи коэффициента диффузии кислорода и константы скорости реакции окисления при параболическом законе роста окалины.

## Литература

1. Ковтуненко, П. В. Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П. В. Ковтуненко. – М. : Высш. шк., 1993. – 352 с.
2. Чеботин, В. Н. Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. – М. : Химия, 1982. – 320 с.
3. Кофстад, П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад. – М. : Мир, 1975. – 396 с.



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ

### ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

(4 ЧАСА)

**Цель работы.** Освоение методики изучения кинетики топохимической реакции на примере разложения перманганата калия. Исследование зависимости степени разложения вещества от времени.

### Теоретическая часть

Образование и диссоциация карбонатов, восстановление окислов и сульфидов, производство цемента, огнеупоров, керамики и многие другие химические превращения являются сложными гетерогенными процессами, имеющими огромное практическое значение. Их особенность состоит в том, что химическая стадия процесса сопровождается превращением в твердом состоянии, когда вещество с одной кристаллической решеткой исчезает и образуется продукт с другой структурой.

Простейший пример такой реакции – диссоциация  $A_{\text{ТВ}} \rightarrow B_{\text{ТВ}} + C_{\text{ГАЗ}}$ . Указанные реакции называют **топохимическими**. Для них характерно нарастание скорости в начальный период процесса и достижение ею предельного значения с последующим постепенным спадом до нуля (рис. 4.1, кривая 2). Одним из внешних признаков топохимической реакции служит S-образный вид кинетической кривой (рис. 4.1, кривая 1).

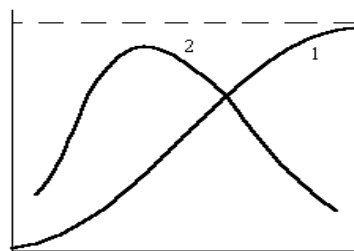


Рис. 4.1. Кинетика топохимической реакции: зависимости степени превращения (1) и скорости реакции (2) от времени процесса

Топохимическая реакция начинается обычно на отдельных участках поверхности, в так называемых потенциальных центрах реакции, откуда она постепенно распространяется в глубь кристалла. Центры реакции – места на поверхности кристалла, где связи частиц в решетке ослаблены (вершины углов, ребра, дефекты на поверхности).

В первый период реакции образуются микроскопические зародыши ядер новой фазы (реакция идет с ничтожной скоростью). Образование заро-

дышей ядер, в свою очередь, вызывает искажение материнской решетки, которое способствует возникновению новых зародышей. Одновременно увеличиваются и сами ядра, поверхность реакции растет, в результате растет скорость химического взаимодействия. Этот период является автокаталитическим, так как образование продукта реакции, приводящее к увеличению поверхности раздела фаз, вызывает возрастание скорости. Скорость процесса будет максимальной при наибольшей величине поверхности реакции, когда межфазные границы отдельных зон, центров приходят в соприкосновение. После того, как зоны перекрываются, поверхность начинает уменьшаться и скорость реакции падает.

Для того чтобы получить уравнение кинетики топохимической реакции, нужно знать или предположить, по крайней мере, следующие основные параметры:

- закон образования ядер новой фазы;
- закон роста ядер;
- форму ядер.

Возможны различные сочетания законов образования, роста и формы ядер продукта, поэтому существует большое количество уравнений, описывающих кинетику топохимических реакций. Но наиболее широко применяется лишь несколько из них.

На основании вероятности взаимодействия молекул данной системы и вне связи с предположениями об истинном механизме реакции *Ерофеев* получил уравнение

$$\alpha = 1 - \exp \left( - \int_0^{\tau} P d\tau \right), \quad (4.1)$$

где  $\alpha$  – доля прореагировавших молекул к моменту времени  $\tau$ ;  $P$  – вероятность того, что молекулы прореагируют в течение времени от  $\tau$  до  $\tau + d\tau$ .

Определив  $P$ , можно получить кинетическое уравнение соответствующего процесса. В общем случае вероятность взаимодействия молекул в любой момент времени пропорциональна суммарной поверхности реакции, т.е.  $P = A \cdot S$ . Примем, что поверхность реакции изменяется во времени по степенному закону

$$S = A' \cdot \tau^m.$$

Тогда

$$P = A'' \cdot \tau^m, \quad (4.2)$$

где  $A$ ,  $A'$ ,  $A''$  – коэффициенты пропорциональности.

Подставляя уравнение (4.2) в уравнение (4.1), получаем

$$\alpha = 1 - \exp (-k\tau^m). \quad (4.3)$$



Здесь  $k$  и  $m$  – эмпирические коэффициенты,  $m = r + n$ , где  $r$  имеет смысл числа элементарных стадий при превращении зародыша в активно растущее ядро, а  $n$  зависит от числа направлений, в которых растут ядра (может быть равным 1, 2, 3). Коэффициенту  $k$  иногда приписывается смысл константы скорости. Величины  $k$  и  $m$  находят графически по экспериментальным данным. Для этого [уравнение \(4.3\)](#) представляют в линейной форме:

$$\ln \ln[1/(1 - \alpha)] = \ln k + m \ln \tau \quad (4.4)$$

и по графику в координатах  $\ln \ln[1/(1 - \alpha)] - \ln \tau$  определяют  $k$  и  $m$ .

### Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки для изучения кинетики топохимических реакций с выделением газа изображена на [рис. 4.2](#).

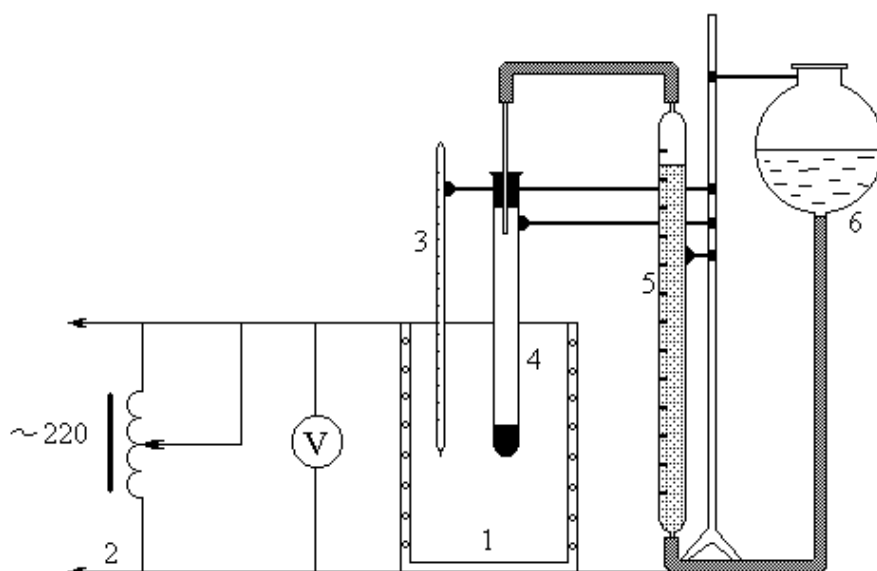


Рис. 4.2. Схема экспериментальной установки

Она состоит из печи сопротивления 1, температура в которой регулируется лабораторным автотрансформатором 2, термометра 3 для измерения температуры в печи, пробирки 4 с исследуемым веществом, газометрической бюретки 5 с уравнительным сосудом 6 для измерения объема выделяющегося при реакции газа.

## Задания

1. Ознакомиться с теорией топохимических реакций.
2. Ознакомиться с установкой для изучения кинетики разложения веществ газометрическим методом.
3. Получить кинетические кривые термического разложения исследуемого вещества при двух температурах (задает преподаватель).
4. Определить коэффициенты в уравнении Ерофеева.

## Порядок выполнения работы

1. Включить в сеть переменного тока автотрансформатор и согласно градуировочной кривой выставить нужное напряжение, соответствующее нижней температуре опыта.

2. Пробирку и термометр расположить рядом по центру шахты печи так, чтобы нижний срез находился примерно в середине зоны нагревателя. После того, как температура установится постоянной на заданной величине и будет неизменной в течение 10 мин, в пробирку засыпать навеску перманганата калия (~ 0,3 г), плотно закрыть пробкой на отводном шланге, включить секундомер и отметить первое показание на бюретке.

Время между отсчетами  $\Delta t$  следует выбирать исходя из необходимости построения точной кинетической кривой. Как правило, в начале и конце реакции отрезки времени  $\Delta t$  более продолжительны и с повышением температуры уменьшаются. Наиболее целесообразно производить отсчеты времени, в течение которого объем выделяющегося газа изменится на определенную величину (1–2 мл). Окончанием реакции считают время, когда объем газа в бюретке в течение 10–15 мин остается неизменным.

3. После окончания опыта исследуемое вещество извлечь из реакционной пробирки и вновь взвесить для определения потери веса  $\Delta g_{\text{оп}}$  в результате реакции.

4. Полученное значение сравнить с весом выделившегося газа и теоретическим значением  $\Delta g_{\text{т}}$ , рассчитанным по стехиометрическому уравнению, предполагая, что реакция



идет до конца.

5. Экспериментальные данные представить в виде табл. 4.1 (для каждой температуры), где  $V_{\tau}$  – объем газа в данный момент времени;  $V_{\infty}$  – конечный объем выделившегося газа.

Таблица 4.1

Навеска $g = \dots$ г; $t = \dots$ °С; $\Delta g_{\text{оп}} = \dots$ ; $\Delta g_{\tau} = \dots$							
№	$\tau$	$V_{\tau}$ , мл	$\alpha = V_{\tau}/V_{\infty}$	$\ln \ln[1/(1 - \alpha)]$	$\ln \tau$	$k$	$m$

6. Построить графики:
- а) зависимость  $V_{\tau} = f(\tau)$ ;
  - б) кинетические кривые  $\alpha = f(\tau)$ ;
  - в) зависимости скорости реакции от времени;
  - г) графики для определения  $k$  и  $m$  по уравнению Ерофеева.

Контрольные вопросы и задания

- 1. Проанализируйте обобщенную кинетическую кривую ( $\alpha = f(\tau)$ ): начальный период, периоды индукции, ускорения и спада.
- 2. Приведите линейный и экспоненциальный законы зародышеобразования в случае, когда превращение потенциального центра в зародыш происходит в одну стадию.
- 3. Проанализируйте уравнение Ерофеева. Как определить постоянные?
- 4. В чем заключается суть концепции зародышеобразования по разветвленному цепному механизму.

Литература

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высш. шк., 1999. – 527 с.

2. Барре, П. Кинетика гетерогенных процессов / П. Барре. – М. : Мир, 1976. – 399 с.

3. Янг, Д. Кинетика разложения твердых веществ / Д. Янг. – М. : Мир, 1969. – 263 с.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ

### ПРОЦЕССОВ ТРАВЛЕНИЯ

#### (4 ЧАСА)

**Цель работы.** Изучение кинетики процессов травления. Определение глубины нарушенного слоя.

### Теоретическая часть

Травление – это специальная обработка поверхности твердых тел с определенной целью.

Во-первых, для очистки поверхности кристалла, придания ей необходимого рельефа, удаления поверхностного слоя после механической обработки. Травление применяется при изготовлении любых полупроводниковых приборов. Атомы примесей и загрязнений, находящиеся на поверхности, могут при процессе термообработки диффундировать в объем кристалла, незаметно и необратимо изменять его свойства. Кроме того, сами поверхностные загрязнения (окислы, металлические ионы, адсорбированные примеси пара воды, дефекты структуры поверхностного слоя) оказывают огромное влияние на электрофизические свойства полупроводников.

Во-вторых, для подготовки поверхности для металлографического исследования. При этом в результате травления увеличивается оптический контраст между разнородными участками поверхности. Исследование результатов под микроскопом (металлографический метод) дает возможность определить кристаллическую структуру слитка, фазовый его состав, степень однородности.

Травление рассматривают как многостадийный процесс, в него включаются следующие этапы:

- диффузию реагента к поверхности;
- адсорбцию реагента;
- поверхностную реакцию;
- десорбцию продуктов взаимодействия;
- диффузию продуктов реакции от поверхности.

Скорость суммарного процесса зависит от наиболее медленной стадии (контролирующей). При умеренных температурах скорость травления определяется стадией химического взаимодействия, реже – процессом диффузии. При высоких температурах контролирующей стадией служит диффузия. Адсорбция и десорбция характеризуются малыми энергиями активации, проте-



кают они (сравнительно с другими этапами) быстро и потому процесс лишь изредка лимитируют.

**Поверхностная реакция.** Скорость взаимодействия между атомами кристалла и частицами травителя должна быть пропорциональна концентрации атомов кристалла и частиц травителя. Концентрация атомов зависит от природы материала и является величиной, постоянной для данного полупроводника. Поэтому скорость химической реакции может быть определена из соотношения

$$v = kC_s e^{-E_a/RT}, \quad (5.1)$$

где  $E_a$  – энергия активации реакции;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $C_s$  – концентрация травителя в поверхностном слое;  $ke^{-E_a/RT}$  – константа скорости реакции;  $k$  – единичная скорость реакции.

Из формулы (5.1) следует, что скорость химической реакции зависит от природы реагентов, концентрации, температуры и энергии активации. При прочих равных условиях температурная зависимость скорости реакции тем больше, чем выше  $E_a$ . Незначительное снижение  $E_a$  приводит к большим увеличениям скорости. Энергия активации зависит от структуры и состояния поверхности материала. Минимальной  $E_a$  будут обладать участки с максимальным количеством разорванных или ослабленных связей, т.е. участки, которые имеют отрицательные значения электродного потенциала. На грубо обработанных шероховатых поверхностях травление протекает с меньшей энергией активации. Так как различные кристаллографические плоскости структуры полупроводника имеют разное значение  $E_a$ , то скорость травления зависит от ориентации пластин. Посторонние атомы, дислокации и другие дефекты структуры могут повышать или понижать энергию активации растворения.

Если самой медленной стадией процесса считается химическая реакция, то травители называются **селективными**. При селективном травлении выявляются неоднородные поверхности.

**Диффузия.** Согласно теории Нернста диффузионный поток определяется выражением

$$Y = -\frac{D(C - C_s)}{\delta} = K_{\text{дифф}}(C - C_s), \quad (5.2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина диффузионного слоя;  $C$ ,  $C_s$  – концентрации вещества в объеме и в поверхностном слое;  $K_{\text{дифф}}$  – единичная скорость процесса диффузии.

В начальный момент времени травления ( $C = C_s$ ) диффузия не происходит и условия для протекания химической реакции наиболее благоприятны. Травление – селективное. Через некоторое время концентрация травителя

вблизи поверхности снизится до значения  $C_s$ , скорость диффузии возрастет, а скорость реакции, наоборот, уменьшится. При достижении стационарного состояния обе скорости станут равными по величине. С этого момента  $C_s$  и скорость травления больше изменяться не будут.

Диффузионный контроль наблюдается для растворов травителей с низкими концентрациями реагентов, при высоких температурах или при процессах, сопровождающихся образованием плохо растворимых продуктов. При этом скорость процесса зависит от интенсивности перемешивания, вязкости раствора и слабо зависит от температуры и структуры поверхности. Незначительное влияние температуры на скорость диффузии связано с небольшой энергией активации диффузии, составляющей всего несколько кДж/моль, в то время как энергия активации химических реакций имеет порядок десятков килоджоуль/моль. Травители с диффузионным контролем называются **полирующими**. Особенность их действия заключается в сглаживании шероховатостей, нечувствительности к физическим и химическим неоднородностям поверхности.

Из уравнения (5.1) и уравнения (5.2) находим выражение для  $C_s$  и подставляем его в уравнение (5.1):

$$v = \frac{K_{\text{дифф}} \cdot k e^{-E_a/RT}}{K_{\text{дифф}} + k e^{-E_a/RT}} \cdot C. \quad (5.3)$$

При условии  $K_{\text{дифф}} > k e^{-E_a/RT}$  травление будет селективным, скорость процесса определяется микроструктурой данного участка (его  $E_a$ ) и выражается формулой

$$v_{\text{тр}} = k e^{-E_a/RT} C. \quad (5.4)$$

При условии  $K_{\text{дифф}} < k e^{-E_a/RT}$  травление является полирующим, а скорость процесса практически не зависит от энергии активации и выражается уравнением

$$v_{\text{тр}} = K_{\text{дифф}} \cdot C. \quad (5.5)$$

При механической обработке поверхности полупроводниковых материалов образуются нарушенные слои, отличающиеся по своей структуре от глубинных слоев монокристалла. Толщину нарушенного слоя можно оценить по изменению скорости травления при стадийном растворении механически обработанных образцов, поскольку механически обработанная поверхность травится быстрее, чем совершенный монокристалл.

## Экспериментальная часть

Постоянство скорости травления указывает на полное снятие нарушенного слоя. Скорость травления определяется по уменьшению толщины образца в единицу времени. Процесс определения глубины нарушенного слоя состоит из следующих этапов:

- 1) очистка поверхности образца;
- 2) взвешивании образца перед травлением;
- 3) удалении с поверхности в полирующем травителе тонкого слоя материала;
- 4) определении количества удаленного полупроводникового материала (повторное взвешивание).

Этапы 2–4 повторяются до полного удаления нарушенного слоя (постоянство скорости травления).

Поверхность кремниевой пластины перед травлением обезжиривают в органическом растворителе (толуол, изопропиловый спирт, ацетон, четыреххлористый углерод). Обезжиривание проводится кипячением пластины в органическом растворителе или тщательной протиркой ватным тампоном, смоченным в растворителе. Затем образец взвешивают на аналитических весах с точностью до  $10^{-4}$  г.

Для определения глубины нарушенного слоя на кремнии используются следующие травители: СР-8 ( $\text{HNO}_3:\text{HF} = 3:1$ ) и Уайта ( $\text{HNO}_3:\text{HF} = 2:1$ ). Концентрации кислот задаются преподавателем. Оба травителя являются полирующими (при использовании травителей, содержащих плавиковую кислоту, необходима фторопластовая посуда).

## Задания

1. Ознакомиться с основами теории кинетики реакций на границе раздела твердое–жидкость.
2. Ознакомиться с методикой изучения процесса травления полупроводников.
3. На основании полученных экспериментальных данных определить зависимость скорости процесса от времени и оценить глубину нарушенного слоя.



Порядок выполнения работы

- 1. Пластину кремния закрепить во фторопластовый держатель (можно использовать пинцет с фторопластовыми наконечниками) и травить на каждом этапе по 20–30 с при комнатной температуре.
- 2. После травления образцы промыть дистиллированной водой последовательно в трех сосудах.
- 3. После каждого цикла травления определить изменение массы пластины  $\Delta g_i$ .
- 4. Процесс повторять до тех пор, пока изменение массы не станет постоянным.
- 5. После полного удаления нарушенного слоя построить график зависимости количества удаленного материала  $\Delta g_i$  от общего времени травления  $\tau$ .

Поскольку скорость травления пропорциональна количеству удаленного материала в единицу времени, то график  $\Delta g_i = f(\tau)$  характеризует изменение скорости в процессе травления.

Кривая (рис. 5.1)  $\Delta g_i = f(\tau)$  имеет два участка: спада и постоянства скорости травления. Зная точку перегиба, можно рассчитать глубину нарушенного слоя по формуле

$$\delta = \frac{2 \sum_{i=1}^n \Delta g_i}{Sd} \cdot 10^4,$$

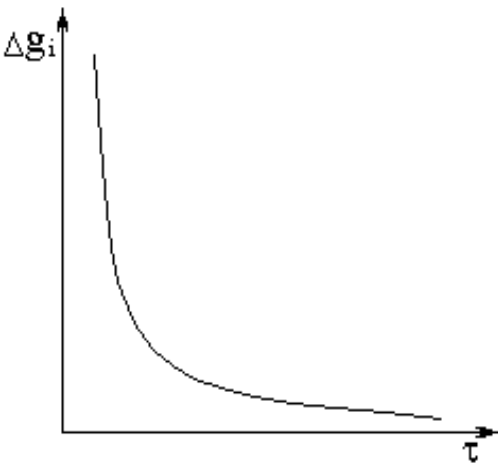


Рис. 5.1. Кривая  $g_i = f(\tau)$

где  $\delta$  – глубина нарушенного слоя, мкм;  $2\sum \Delta g_i$  – общее количество удаленного материала до точки перегиба на кривой, г;  $d$  – плотность исследуемого материала, г/см<sup>3</sup>;  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>.

Построить график  $g_i = f(\tau)$ . По этому графику методом графического дифференцирования найти скорость реакции в различные моменты времени.

Результаты измерений и расчетов занести в табл. 5.1.

Таблица 5.1

№	$\tau$ , с	$g_1$ , г	$g_2$ , г	$\Delta g_i$ , г	$\sum g_i$ , г	$\delta$ , мкм	$v_i$	Состав травителя, концентрация

## Контрольные вопросы

1. Какие факторы и как влияют на  $K_{\text{дифф}}$  и  $k$ ?
2. Какая стадия является лимитирующей при полирующем и селективном травлении?
3. Как зависит от температуры скорость реакции при селективном и полирующем травлении?
4. Каков порядок реакции при травлении кремния в полирующем травителе?

## Литература

1. Фистуль, В. И. Физика и химия твердого тела / В. И. Фистуль. – М. : Металлургия, 1995. – Т. 2. – 320 с.
2. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций / Б. Дельмон. – М. : Мир, 1972. – 554 с.

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ И ДИФФУЗИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ (4 ЧАСА)

**Цель работы.** Освоение метода вращающегося диска. Исследование кинетики процесса, лимитируемого диффузией.

### Теоретическая часть

Многие гетерогенные реакции идут в диффузионном режиме. Это особенно относится к высокотемпературным реакциям, имеющим промышленное значение. Как правило, скорости таких процессов в неподвижной среде очень малы и поэтому их стараются повысить, прибегая к размешиванию при помощи специальных приспособлений.

Перенос вещества в движущейся жидкости обусловлен двумя различными механизмами. Во-первых, при наличии разности концентраций в жидкости возникает *молекулярная диффузия* в соответствии с законом Фика, во-вторых, частицы вещества, растворенного в жидкости, увлекаются последней в процессе ее движения и переносятся вместе с ней. *Совокупность обоих процессов называют конвективной диффузией вещества в жидкости или газе.*

При растворении твердого вещества в жидкости вследствие разности концентраций растворяющегося вещества около поверхности  $C_s$  и в глубине объема возникает диффузионный слой толщиной  $\delta$ , являющийся основным препятствием для частиц на пути к границе раздела. По теории Нернста распределение концентрации внутри этого слоя носит линейный характер. В слое  $\delta$  жидкость считается неподвижной, за пределами этого слоя она находится в движении, т.е. перемешивается, что ведет к установлению постоянной концентрации в объеме. Теория не позволяет ни вычислить  $\delta$ , ни оценить значение потока  $Y$ , т.е. это качественная теория диффузионной кинетики гетерогенных взаимодействий.

Позднее было доказано, что жидкость в пределах диффузионного слоя неподвижна и распределение концентрации в нем не описывается линейным законом. Это значит, что для вычисления скорости массопереноса необходимо знать скорость и направление движения жидкости в пределах диффузионного слоя, а также их влияние на диффузионный перенос вещества.

Наиболее простой вид имеет уравнение конвективной диффузии для реакционной поверхности в виде вращающегося диска. Анализ дает следующую картину движения жидкости около диска. При вращении диска в вязкой



среде слой жидкости, непосредственно прилегающий к поверхности, вращается непосредственно вместе с ней. Наличие вязких сил вызывает вращение и более удаленных слоев, однако с удалением от поверхности вращательное движение ослабевает. Под действием центробежных сил вращающиеся слои приобретают радиальную скорость и отбрасываются к периферии. На их место подходят новые порции жидкости из глубины объема.

Толщина слоя жидкости, увлекаемого во вращение (так называемого гидродинамического слоя  $\delta_0$ ), оказывается пропорциональной квадратному корню из соотношения кинематической вязкости среды  $\nu$  к угловой скорости вращения диска  $\omega = 2\pi n$ :

$$\delta_0 = 3,6 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}, \quad (6.1)$$

где  $n$  – скорость вращения диска, об/с.

Скорость  $W$ , с которой жидкость подходит к поверхности диска, определяется выражением

$$W = 0,836 \sqrt{\omega \nu} \quad (6.2)$$

и не зависит от расстояния до оси диска.

Далее анализ решений уравнения конвективной диффузии показывает, что при вращении диска всю жидкость можно разбить на две области: область постоянной концентрации во всем объеме вдали от поверхностной реакции и область быстрого изменения концентрации непосредственно вблизи этой поверхности. Последняя область представляет собой тонкий слой жидкости, в котором проявляется молекулярная диффузия. Поэтому *этот слой называют диффузионным пограничным слоем  $\delta$* . Расчеты показывают, что в пределах слоя  $\delta$  концентрация раствора изменяется быстро и почти линейно с расстоянием. Тогда выражение для диффузионного потока можно представить приближенно в линейном виде:

$$Y = D(C_s - C)/\delta, \quad (6.3)$$

т.е. в таком виде, как и в теории Нернста. Однако в данном случае  $\delta$  является определенной функцией свойств жидкости и скорости ее движения, а также коэффициента диффузии:

$$\delta = 1,61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}. \quad (6.4)$$

Размеры диффузионного  $\delta$  и гидродинамического  $\delta_0$  слоев связаны соотношением

$$\delta = 0,45 (D/\nu)^{1/3} \delta_0. \quad (6.5)$$

Из этого выражения следует, что для жидких сред толщина слоя  $\delta$  составляет всего несколько процентов от  $\delta_0$ , так как  $D \ll \nu$ . В то же время в газах, где  $D \cong \nu$ , они сравнимы по величине.

Толщина диффузионного слоя, как это следует из уравнения (6.4), одинакова по всей поверхности диска, что ведет к равнодоступности ее в диффузионном отношении. Наличие свойства равнодоступности выгодно выделяет поверхность вращающегося диска среди других реакционных поверхностей. Например, толщина диффузионного и гидродинамического слоев на плоской поверхности, которая смывается струей раствора, зависит от расстояния до ее переднего края, что приводит к неравномерному растворению или осаждению вещества на поверхности пластины.

Зная величину  $\delta$ , можно по [уравнению \(6.3\)](#) определить поток диффундирующих частиц к поверхности диска, т.е. скорость гетерогенной реакции на диске в диффузионном режиме  $Y$ , г/см<sup>3</sup>с:

$$Y = 0,62 D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C_s - C). \quad (6.6)$$

На основании экспериментальных данных о величинах  $Y$  и  $\omega$ , а также по взятым из справочника величинам  $C_s$  и  $\nu$  можно определить коэффициент диффузии вещества. Находя зависимость скорости взаимодействия от температуры, можно вычислить энергии активации скорости процесса  $E$  и диффузии  $E_D$ .

Приведенный анализ относится к ламинарному (или безвихревому) течению жидкости вблизи вращающегося диска.

## Задания

1. Ознакомиться с методом вращающегося диска и с установкой для изучения кинетики растворения твердого вещества.
2. Изучить основы теории кинетики диффузионных процессов.
3. Исследовать кинетические закономерности процесса растворения твердого вещества в водном растворе.

## Экспериментальная часть

Определение скорости растворения проводят на установке, схема которой представлена на [рис. 6.1](#).

Установка состоит из станины 1 с вертикальным стержнем, по которому перемещается электродвигатель 2. Электродвигатель приводит во вращение шток 3, на конце которого закреплена обойма с образцом исследуемого вещества 4. Скорость вращения образца можно плавно изменять от 0 до 1 500 об/мин регулировочным устройством 5 и регистрировать при помощи стрелочного индикатора 6. Для перевода показаний индикатора в значения скорости (об/мин) используют градуировочную кривую.

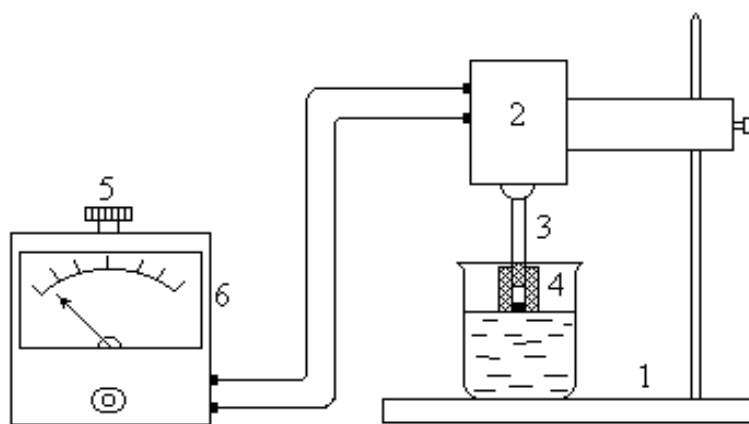


Рис. 6.1. Схема установки для изучения кинетики гетерогенных взаимодействий методом вращающегося диска

В работе изучают кинетику растворения металлических или прессованных из солей образцов (выдает преподаватель) в водных растворах кислот или соответствующих солей, концентрацию которых задает тоже преподаватель.

## Порядок выполнения работы

1. Образец, обработанный наждачной бумагой с целью выравнивания торцов образца и получения гладкой поверхности и взвешенный на аналитических весах с точностью до 0,0001 г, вставить в обойму из алюминия или фторопласта.

2. Обойму навинтить на шток, включить электродвигатель, по индикатору установить одно из заданных значений скорости вращения и погрузить образец в раствор на 2–3 мм. Одновременно с погружением включить секундомер. Время растворения (обычно 5–15 мин) выбирать с таким расчетом, чтобы убыль веса образца составляла не менее 0,03 г, так как малые значе-

ния  $\Delta g$  вызывают большие относительные погрешности при взвешивании и дальнейшем расчете  $Y$  и  $D$ .

3. После опыта достать образец из обоймы, просушить и определить его массу.

4. Так провести 3–4 опыта при различных скоростях вращения, но одинаковых значениях времени и концентрации раствора.

5. По данным опытов рассчитать скорости растворения  $Y$ , используя формулу

$$Y = \Delta g / S \tau,$$

(6.7)

где  $S$  –площадь рабочей поверхности образца.

6. По формуле (6.6) вычислить значение коэффициента диффузии  $D$ . Результаты измерений и расчетов занести в табл. 6.1.

7. Изучить кинетику растворения в зависимости от концентрации раствора. Для этого провести 3–4 опыта при одном и том же значении скорости вращения диска.

8. На основании результатов опытов построить графики:

1)  $Y = f(\sqrt{\omega})$ ; 2)  $Y = f(C)$ ; 3)  $\lg Y = f(\lg C)$ .

Таблица 6.1

$v = \dots \text{ см}^2/\text{с}, t = \dots \text{ }^\circ\text{C}, \text{ исследуемое вещество } \dots, C_s = \dots \text{ г/см}^3$

№ опыта	$n$ , об/мин	$\tau$ , с	$g_1$ , г	$g_2$ , г	$\Delta g$ , г	$Y$ , г/см <sup>3</sup> с	$\frac{\sqrt{\omega}}{\text{с}^{-0,5}}$	$C$ , г/см <sup>3</sup>	$D$ , см <sup>2</sup> /с

Далее следует провести расчет поверхностных концентраций  $C_s$ .

Считают, что если процесс растворения протекает в диффузионном режиме, то около поверхности раздела твердое – жидкость устанавливается концентрация реагентов, близкая к равновесной, т.е. соответствующая предельной растворимости данного вещества в растворителе при температуре опыта (определяют по справочнику).

Исходя из значения растворимости рассчитывают весовые доли растворяемого вещества и растворителя в приповерхностном слое раствора  $N_1$  и  $N_2$  (весовая доля – отношение массы данного компонента к массе системы (раствора)). Принимая, что плотности в этом слое, кг/см<sup>3</sup>, складываются аддитивно с учетом весовых долей и значения плотности твердого вещества  $d$ , находят концентрацию  $C_s$ :  $C_s = N_i d$ .



## Контрольные вопросы и задания

1. В чем заключается отличие молекулярной и конвективной диффузии?
2. Сформулируйте первый и второй законы Фика.
3. Как связаны константы скоростей химической реакции и диффузии в случае, когда гетерогенный процесс идет в переходной области?
4. Почему при высоких температурах лимитирующей стадией гетерогенного процесса является диффузия?

## Литература

1. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – 502 с.
2. Шервуд, Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. – М. : Химия, 1982. – 696 с.



# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО РАСТВОРА ИЗ ДВУХ ТВЕРДЫХ КОМПОНЕНТОВ (4 ЧАСА)

**Цель работы.** Определение теплоты образования твердого раствора KCl-KBr из хлорида и бромида калия.

### Теоретическая часть

На предельную растворимость одного компонента в другом влияет ряд факторов.

При образовании твердых растворов весьма существенным является размерный фактор. Согласно правилу *Юм-Розери* область твердых растворов будет сильно ограничена, если атомные диаметры компонентов отличаются более чем на 15 %. Если различие атомных диаметров не превышает 8 %, то возможно образование непрерывного ряда твердых растворов.

Другим важным фактором является химический. Если образование раствора происходит с выделением теплоты, то энергия системы понижается. При этом, если энергия взаимодействия не слишком велика, то это оказывает стабилизирующее действие на твердый раствор, не уменьшая взаимной растворимости компонентов. Когда чистые компоненты существенно различаются по химической природе, а энергия взаимодействия между ними велика, появляется тенденция к образованию стехиометрических соединений с собственной структурой, отличной от структур компонентов, что несовместимо с неограниченной растворимостью.

При благоприятных размерном и химическом факторах может образоваться непрерывный ряд твердых растворов замещения, если соблюдается еще одно условие: кристаллические структуры чистых компонентов принадлежат к одному и тому же типу. Если кристаллические структуры различны, то даже при прочих благоприятных условиях происходит разрыв растворимости, связанный с переходом от фазы с одной структурой, к фазе с другой структурой.

Величина и знак теплового эффекта при образовании твердого раствора из индивидуальных кристаллических веществ позволяют судить о характере их взаимодействия в твердом растворе. Если образование твердого раствора сопровождается выделением теплоты, то раствор имеет отрицательное от-



клонение от идеальности. Поглощение теплоты указывает на положительное отклонение.

С одной стороны, различие в размерах атомов компонентов раствора обуславливает деформационное искажение кристаллической решетки, что ведет к росту энтальпии системы, и при преобладающем влиянии этого фактора процесс образования твердого раствора должен быть эндотермическим. При значительном деформационном эффекте ( $\Delta H \gg 0$ ) в твердых растворах замещения предельная концентрация растворенного вещества будет невелика.

С другой стороны, перекрывание электронных орбиталей компонентов при образовании раствора приводит к возникновению связей между ними, что связано с уменьшением энтальпии. В результате, суммарное изменение энтальпии может быть как положительным, так и отрицательным. При  $\Delta H > 0$  (преобладание деформационного эффекта над химическим) возможность образования твердых растворов будет определяться соотношением между  $\Delta H$  и  $T\Delta S$ . Теоретически это должна быть область составов, при которой  $T\Delta S > \Delta H$  независимо от абсолютной величины  $\Delta H$ , однако при значительном деформационном эффекте, неблагоприятном размерном факторе эта предельная концентрация твердого раствора будет очень малой.

Представление энтальпии образования твердого раствора в виде алгебраической суммы двух отдельных вкладов, естественно, весьма условно.

Наиболее точное определение энтальпии образования достигается непосредственным измерением теплового эффекта соответствующего процесса, протекающего в калориметре. Этот метод требует минимального количества поправок и поэтому отличается небольшой погрешностью. Однако теплоту образования твердого раствора  $Q_{\text{тв.р}}$  из кристаллических компонентов непосредственно в калориметрах обычного типа определить нельзя, так как скорость процесса чрезвычайно мала из-за малой диффузионной подвижности атомов в твердом состоянии. Однако эту величину можно определить калориметрически косвенным путем. Для этого следует предварительно приготовить твердый раствор и определить теплоты растворения твердого раствора и механической смеси того же состава. По закону Гесса

$$Q_{\text{тв.р}} = Q_{A+B} - Q_{AB}, \quad (7.1)$$

где  $Q_{\text{тв.р}}$  – теплота образования твердого раствора  $A-B$ ;  $Q_{AB}$  – теплота растворения твердого раствора;  $Q_{A+B}$  – теплота растворения механической смеси, которую можно рассчитать по [уравнению \(7.2\)](#)

$$Q_{A+B} = \frac{n_A Q_A + n_B Q_B}{n_A + n_B}, \quad (7.2)$$

где  $Q_A$  – молярная теплота растворения  $A$ ;  $Q_B$  – молярная теплота растворения  $B$ ;  $n_A$ ,  $n_B$  – соответственно, количества веществ  $A$  и  $B$  (моль).

В данной работе объектом исследования является система KCl–KBr.

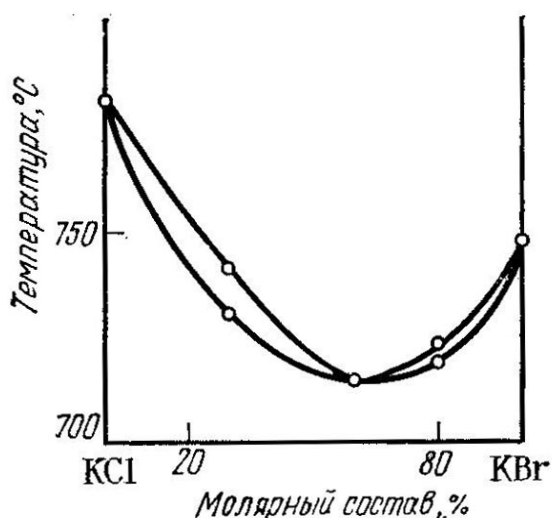


Рис. 7.1. Диаграмма состояния KCl–KBr

Бромид и хлорид калия взаимнорастворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состояниях. Диаграмма фазового равновесия этой системы представлена на [рис. 7.1](#).

## Экспериментальная часть

Твердый раствор двух компонентов готовят одним из двух описанных ниже способов, а затем калориметрическим методом определяют теплоты растворения  $Q_A$ ,  $Q_B$  и  $Q_{AB}$ . Для этого используют калориметр с изотермической оболочкой ([рис. 7.2](#)), входящий в состав учебно-лабораторного комплекса «Химия» ([рис. 7.3](#)), приобретенного в рамках реализации инновационного проекта СФУ.

Тепловой баланс процесса в калориметрическом опыте выражается уравнением

$$Q_p = (\sum m_i C_i) \cdot \Delta T, \quad (7.3)$$

где  $m_i$ ,  $C_i$  – массы и удельные теплоемкости исследуемого вещества, воды, калориметрического сосуда, вспомогательных устройств (мешалки, ампулы, термометра);  $\Delta T$  – изменение температуры в процессе, протекающем в условиях отсутствия теплообмена с окружающей средой.

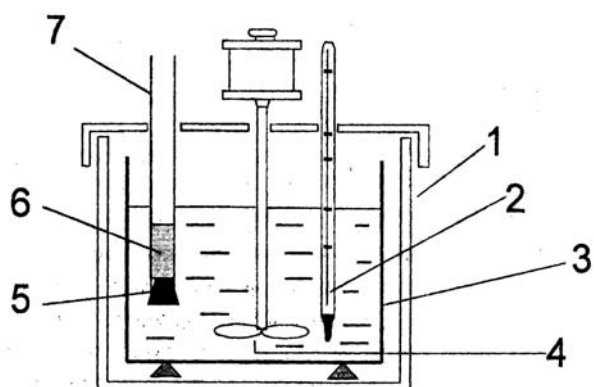


Рис. 7.2. Схема калориметра: 1 – внешний сосуд, 2 – термометр, 3 – калориметрический стакан, 4 – мешалка, 5 – резиновая пробка, 6 – исследуемое вещество, 7 – ампула



Рис. 7.3. Учебно-лабораторный комплекс «Химия»

Уравнение (7.3) можно записать по-другому:

$$Q_p = -\Delta H_{\text{в-во}} m_{\text{в-во}} / M_{\text{в-во}} = \left[ (m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{в-во}}) C_{\text{р-р}} + K \right] \Delta T, \quad (7.4)$$

где  $\Delta H_{\text{в-во}}$  – молярная интегральная теплота растворения вещества;  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $m_{\text{в-во}}$  – массы воды и вещества;  $C_{\text{р-р}}$  – удельная теплоемкость раствора, равная 4,10 Дж/(г·К) (теплоемкости разбавленных растворов неорганических солей в воде практически одинаковы);  $K$  – постоянная калориметра – количество тепла, которое необходимо сообщить калориметрической системе, чтобы изменить температуру на 1°.

Значение  $K$  можно рассчитать по массам и теплоемкостям составных частей системы, однако чаще поступают другим образом. Для этого вводят в калориметр известное количество тепла, например, путем растворения точ-

ного количества KCl, интегральная теплота растворения которого известна. Определив  $\Delta T$ , по уравнению (7.4) вычисляют значение  $K$ .

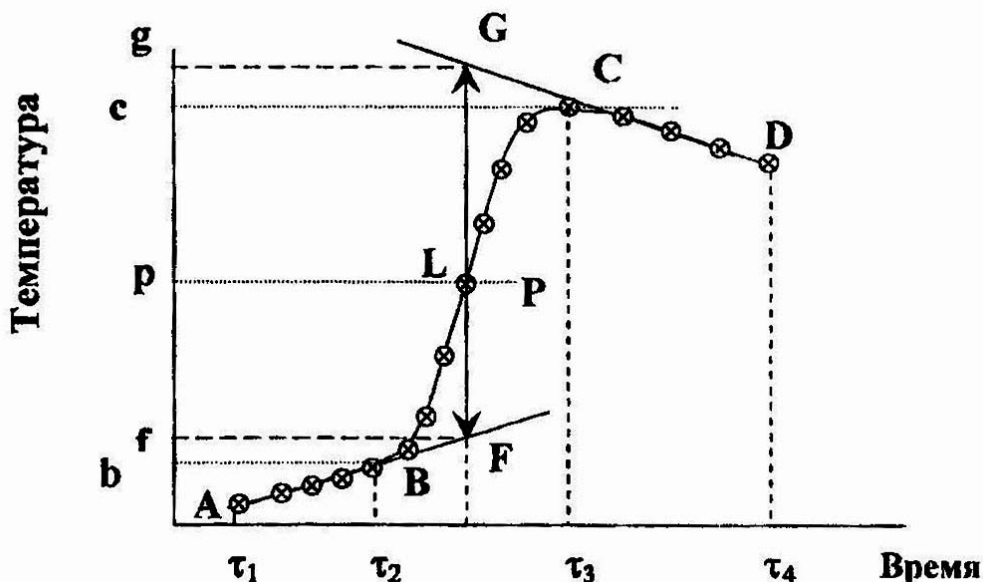


Рис. 7.4. Графическое определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта ( $\tau_1 - \tau_2$  — начальный период,  $\tau_2 - \tau_3$  — главный период,  $\tau_3 - \tau_4$  — конечный период)

При определении  $\Delta T$  необходимо учитывать, что в процессе опыта калориметр непрерывно обменивается теплотой с окружающей средой. Наиболее простой способ учета теплообмена — графический. В результате построения зависимости температуры калориметрической системы от времени получается кривая ABCD (рис. 7.4), которую можно разбить на три участка: участок AB называют начальным периодом, BC — главным, CD — конечным. Линии AB и CD экстраполируют на время главного периода и получают прямые AF и GD. На ось ординат наносят точки b и c, соответствующие начальной и конечной температурам главного периода. Через середину отрезка bc проводят линию Pr, пересечение которой с линией ABCD дает точку L. Через эту точку проводят вертикальную прямую до пересечения с прямыми AF и GD. Отрезок fg будет равен  $\Delta T$ .

### Задания

1. Ознакомиться с калориметрическим методом определения теплоты образования твердого раствора и с калориметрической установкой.
2. Приготовить твердый раствор KCl-KBr.
3. Определить теплоты растворения чистых компонентов и раствора.
4. Рассчитать теплоту образования твердого раствора.



## Порядок выполнения работы

I. Для приготовления твердого раствора используют два способа: способы А и В.

*Способ А:*

1. Измельчить тщательно в ступке 5 г KCl и 5 г KBr и перенести в фарфоровый тигель.

2. Поместить тигель со смесью в сушильный шкаф и выдержать 10–15 мин при 100–150 °С.

3. Перенести тигель со смесью в нагретую до 600 °С печь, довести температуру до 750 °С и выдержать при этой температуре 15 мин.

4. Выключить печь, вынуть тигель через 10 мин и охладить его на воздухе.

5. Разбить тигель, отобрать кристаллы твердого раствора и тщательно растереть их в фарфоровой ступке.

6. Поместить приготовленный твердый раствор в бюкс с притертой крышкой. Использовать полученный твердый раствор для калориметрического опыта можно не ранее чем через 0,5–1 ч.

*Способ В:*

1. Приготовить водный раствор солей (например, 5 г KCl и 5 г KBr в 50 мл воды).

2. Упарить раствор досуха на водяной бане. Сухой остаток будет представлять собой твердый раствор.

II. Определить постоянную калориметра.

1. В калориметрический сосуд 3 (рис. 7.2) влить 500 мл воды. Довести температуру воды в калориметрическом сосуде до температуры на 2° ниже температуры воздуха.

2. Взять навеску (7 г) высушенного и тщательно измельченного KCl, перенести ее в сухую пробирку 7. Укрепить пробирку в крышке так, чтобы в воду была погружена только та ее часть, в которой находится хлорид калия.

3. Включить мешалку 4 и установить предельную скорость вращения, при которой не происходит разбрызгивания воды. Лопasti мешалки должны быть расположены у дна сосуда.

4. Начать запись показаний термометра через каждые 30 с.

5. После одиннадцатого отсчета, придерживая пробирку 7, вытолкнуть стеклянной палочкой резиновую пробку 5 (палочку сразу убрать). В процессе растворения хлорида калия (главный период) температура воды падает, а затем начинает равномерно расти (конечный период), приближаясь к температуре воздуха. Показания термометра следует записывать каждые 30 с. Для конечного периода сделать десять измерений температуры.

6. Построить зависимость  $T$ – $\tau$ . Определить  $\Delta T$ .





7. По уравнению (7.4) вычислить значение постоянной калориметра. Для хлорида калия при 298 К  $\Delta H_{0,1} = 17,55$  кДж/моль и  $\Delta H_{0,2} = 17,57$  кДж/моль.

III. Провести аналогичные измерения и определить  $\Delta T$  при растворении твердого раствора KCl-KBr в воде. Навеска твердого раствора должна быть 7 г.

IV. Рассчитать теплоту растворения твердого раствора по уравнению (7.4).

V. Рассчитать теплоту растворения механической смеси  $Q_{A+B}$  на основании справочных данных, учитывая состав смеси и концентрации раствора в воде.

VI. Рассчитать теплоту образования твердого раствора  $Q_{\text{тв.р}}$  по уравнению (7.1).

## Контрольные вопросы и задания

1. Термодинамическая классификация растворов. Охарактеризуйте регулярные растворы.
2. Опишите диаграмму состояния системы KCl-KBr. Запишите правило фаз и рассчитайте число степеней свободы в гомогенной и гетерогенной областях.
3. Приведите конкретные примеры твердых растворов различных типов.
4. Что такое фазы Курнакова? Приведите примеры.
5. В чем заключается упорядочение твердого раствора?
6. Что такое спинодальный распад?

## Литература

1. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев, М. Г. Крашенинников [и др.]. – М. : Металлургия, 1988. – 511 с.
2. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 461 с.
3. Лаптев, Д. М. Термодинамика металлургических растворов / Д. М. Лаптев. – Челябинск : Металлургия, 1992. – 352 с.
4. Морачевский, А. Г. Термодинамика фазовых равновесий и твердых фаз в металлических системах / А. Г. Морачевский. – Л. : Изд-во ЛПИ, 1983. – 84 с.

