

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилов, С.А. Электрохимические процессы в технологии микро- и нано- электроники / С.А. Гаврилов, А. Н. Белов: учебное пособие. □ М: «Высшее образование»; 2009. - 257 с.
2. Zhylynski, V.V. The Chemical Deposition of Multicomponent Films in Nanoporous Anodic Alumina / V.V. Zhylynski, G.G. Gorokh, N.V. Bogomazova // The Book of Abstracts of the 12th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials (Nanosmat), Paris, 11-13 September 2017; Chief Editor: A. Taleb. – Paris: Pierre & Marie Curie University, 2017. – P. 131.
3. Formation of multicomponent matrix metal oxide films in anodic alumina matrixes by chemical deposition / G. G. Gorokh [et al.] // J. Phys.: Conf. Ser. – 2016. – Vol. 917, N. 9. – P. 362-367
4. Химический синтез смешанных металлооксидов $S_nxMoyOz$ в матрицах анодного оксида алюминия / Г.Г. Горох [и др.] // Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина: НАНО–2016 : материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 нояб. 2016 г. / ред. совет: П.А. Витязь (пред.) [и др.]. – Минск: Беларуская навука, 2016. – С. 168-171.

УДК 544.354.5[004.9:51]

Студ. Е. В. Никонов, Ю. С. Красовская, И. А. Шкода
Науч. рук. асс. И. В. Шуляк, доц. И. Е. Малашонок,
(кафедрах химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ РАСЧЕТА ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, РЕАЛИЗОВАННЫХ В MATHCAD

Равновесный процесс в насыщенном растворе малорастворимого электролита можно представить следующим образом:



Для описания данного равновесного процесса используется константа, называемая произведением растворимости ПР (или K_{sp}):

$$ПР = a_A^m \cdot a_B^n,$$

где a_A , a_B – активности катиона А и аниона В соответственно, m , n – стехиометрические коэффициенты перед катионом и анионом соответственно.

ПР – термодинамическая константа, используемая для расчета растворимости малорастворимых электролитов при ионной силе раствора, равной нулю. Константа равновесия гетерогенного процесса (1), выраженная через равновесные концентрации, называется реальным произведением растворимости.

Растворимость S малорастворимого электролита, выраженная в молях вещества в 1 л раствора, связана с произведением растворимости соответственно со следующим выражением:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ПР}(A_m B_n)}{m^m n^n}} \quad (2)$$

В данной работе теоретически исследовалось равновесие в насыщенном водном растворе карбоната бария с учетом влияния на этот процесс введения электролитов, содержащих карбонат- и гидрокарбонат-анионы.

На первом этапе исследования проведен расчет и осуществлено сравнение растворимости карбоната бария в воде без учета и с учетом гидролиза образующегося карбонат-аниона, определено значение рН насыщенного раствора карбоната бария при 298 К.

При растворении устанавливается равновесие: $\text{BaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$. Равновесие данного процесса описывается константой: $\text{ПР} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$. Карбонат-анионы в растворе подвергаются гидролизу по уравнению: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$.

Для расчетов растворимости карбоната бария составим уравнение материального баланса по углероду: $S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-]$.

Баланс зарядов для данного процесса имеет вид:

$$2[\text{Ba}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

Для точного расчета растворимости карбоната бария с учетом гидролиза запишем систему уравнений, включающую уравнения материального баланса и баланса зарядов, константы диссоциации угольной кислоты по 2-й ступени, произведения растворимости и автопротолиза воды. Решение данной системы уравнений в Mathcad представлено на листинге 1:

Расчет растворимости карбоната бария без учета гидролиза

$$K_{spBaCO_3} := 2.58 \cdot 10^{-9}$$

$$s_{BaCO_3 bezgidroliza} = \sqrt{K_{spBaCO_3} \cdot (137 + 60)} = 0.01$$

Расчет растворимости карбоната бария с учетом гидролиза

$$\begin{array}{l} \text{ORIGIN} := 1 \\ K_w := 10^{-14} \\ K_{a2H_2CO_3} := 4.9 \cdot 10^{-11} \end{array} \quad \begin{pmatrix} H \\ OH \\ Ba \\ CO_3 \\ HCO_3 \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} 10^{-10} \\ 10^{-5} \\ 10^{-5} \\ 10^{-5} \\ 10^{-5} \end{pmatrix}$$

Given

$$Ba = CO_3 + HCO_3 \quad K_w = H \cdot OH \quad K_{spBaCO_3} = Ba \cdot CO_3$$

$$2Ba + H = 2CO_3 + HCO_3 + OH \quad K_{a2H_2CO_3} = \frac{H \cdot CO_3}{HCO_3}$$

$$M := \text{Find}(H, OH, Ba, CO_3, HCO_3)$$

$$M^T = (1.4 \times 10^{-10} \quad 7.3 \times 10^{-5} \quad 9.9 \times 10^{-5} \quad 2.6 \times 10^{-5} \quad 7.3 \times 10^{-5})$$

$$pH := -\log(M_1) = 9.863 \quad s_{BaCO_3} := M_3 \cdot (137 + 60) = 1.95 \times 10^{-2}$$

Сравнение растворимости карбоната бария в воде с учетом гидролиза

$$\frac{s_{BaCO_3}}{s_{BaCO_3 bezgidroliza}} = 1.95$$

Листинг 1 - Расчет равновесных процессов в растворе карбоната бария

Анализ приведенного расчета показывает, что при учете гидролиза карбонат-аниона растворимость карбоната бария возрастает в 1,95 раза. Поэтому, в случае проведения точных расчетов растворимости малорастворимых электролитов пренебрегать гидролизом образующихся ионов нельзя, так как погрешности данных расчетов могут быть существенными.

Далее были проведены расчеты растворимости карбоната бария в 0,01 М растворе гидрокарбоната натрия.

$$\begin{array}{l}
 \text{ORIGIN} := 1 \\
 K_{sp}BaCO_3 := 2.58 \cdot 10^{-9} \quad C_0NaHCO_3 := 0.01 \\
 K_{a2}H_2CO_3 := 4.9 \cdot 10^{-11} \quad Na := C_0NaHCO_3 \\
 K_{a1}H_2CO_3 := 4.47 \cdot 10^{-7} \quad K_w := 10^{-14}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \left(\begin{array}{c}
 H \\
 OH \\
 Ba \\
 CO_3 \\
 HCO_3 \\
 H_2CO_3
 \end{array} \right) := \left(\begin{array}{c}
 10^{-9} \\
 10^{-5} \\
 10^{-6} \\
 10^{-4} \\
 0.01 \\
 10^{-4}
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

Given

$$\begin{array}{l}
 C_0NaHCO_3 = CO_3 + HCO_3 + H_2CO_3 \quad K_{a1}H_2CO_3 = \frac{H \cdot HCO_3}{H_2CO_3} \\
 2Ba + H + Na = 2CO_3 + HCO_3 + OH \quad K_{a2}H_2CO_3 = \frac{H \cdot CO_3}{HCO_3} \\
 K_{sp}BaCO_3 = Ba \cdot CO_3 \quad K_w = H \cdot OH \\
 M := \text{Find}(H, OH, Ba, CO_3, HCO_3, H_2CO_3)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 M^T = (3.9 \times 10^{-9} \quad 2.6 \times 10^{-6} \quad 2.1 \times 10^{-5} \quad 1.2 \times 10^{-4} \quad 9.8 \times 10^{-3} \quad 8.5 \times 10^{-5}) \\
 pH := -\log(M_1) = 8.412
 \end{array}$$

Растворимость карбоната бария в растворе гидрокарбоната натрия

$$sBaCO_3inNaHCO_3 := M_3 \cdot (137 + 60) = 4.102 \times 10^{-3}$$

Растворимость карбоната бария в водном растворе

$$sBaCO_3 := \sqrt{K_{sp}BaCO_3} \cdot (137 + 60) = 0.01$$

Сравнение растворимостей карбоната бария в зависимости от условий

$$\frac{sBaCO_3}{sBaCO_3inNaHCO_3} = 2.44$$

Листинг 2 - Расчет равновесных процессов в растворе карбоната бария в присутствии 0,01 М гидрокарбоната натрия

Анализ приведенного расчета показывает, что при введении гидрокарбонат-анионов в раствор растворимость карбоната бария снижается в 2,44 раза.

Выводы. Проведены теоретические исследования процессов, протекающих в насыщенном водном растворе карбоната бария, с учетом гидролиза образующегося карбонат-иона, а также растворение карбоната бария в присутствии гидрокарбонат-анионов. Показано, что различие в расчетах без учета гидролиза составляет порядка 100%. Предложена

методика расчета сложно-определяемых равновесных концентраций ионов, образующихся при гидролизе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорохова, Е. Н. Задачи и вопросы по аналитической химии. / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия: В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2004. – 368 с.
3. Шуляк И.В., Малашонок И. Е. Расчёт равновесий в гомогенных растворах сильных и слабых электролитов. Біялогія і хімія. 2017, №5, с.50–56.
4. Шуляк И.В., Малашонок И.Е., Карпицкая А.В., Хлопина Т.С. Теоретическое исследование концентраций компонентов в растворах фосфорной кислоты. Материалы Международ. научно-практич. конференции по химии и хим. образованию «Менделеевские чтения – 2017», Брест, 24 февраля 2017 г.; БрГУ, Брест, 2017. – С.147–150.

УДК 621.794.4:661.862.22

Магистрант Т.В. Галковский
Науч. рук. доц. Н.В. Богомазова,
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОННО- ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР, ВКЛЮЧАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ОКСИДЫ Sn, W, Mo

Получение наноразмерных слоев различных материалов, выяснение природы и закономерностей процессов, протекающих под действием различных энергетических факторов, представляют значительный интерес как для физики и химии твердого состояния, так и в связи с необходимостью разработки реальных систем с управляемым уровнем чувствительности к различным внешним воздействиям [1].

В мировом производстве применяется широкий спектр различных технологий нанесения пленочных покрытий, используемых в качестве активного слоя химических сенсоров, фотоэлементов, термогенераторов и других устройств. Однако зачастую для формирования пленок необходимо либо использование сложного оборудования, в част-