

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации



Е.И. Степановских

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Электронный образовательный ресурс

Материалы для практической работы
по курсу «Дополнительные главы физхимии»
для студентов, обучающихся по программе бакалавриата
направления 19.03.01 «Биотехнология»

Содержит теоретический материал
и задания для практической работы.

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии

Екатеринбург

2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ	5
1.1. Кинетическое уравнение и его параметры.....	5
1.2. Методы определения параметров кинетического уравнения	10
1.3. Определение величины энергии активации.....	13
1.4. Вопросы для самоконтроля.....	16
2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ.....	18
2.1. Общие сведения о процессе химического меднения	18
2.2. Исследование кинетических закономерностей процесса меднения из трилонатных растворов	21
Получение кинетических кривых	21
Выбор условий эксперимента и метода определения частных порядков реакции	23
Определение частных порядков реакции по реагентам	24
Определение энергии активации	27
Кинетическое уравнение	28
2.3. Вопросы для самоконтроля.....	30
3. ЗАДАНИЯ НА ПРАКТИЧЕСКУЮ РАБОТУ	30
Задание А	32
Алгоритм выполнения задания А	32
Вариант 1	33
Вариант 2	35
Задание Б.....	38
Алгоритм выполнения задания Б.....	38
Вариант 1	39
Вариант 2	39
Вариант 3	39
Вариант 4	40
Вариант 5	41
Вариант 6	41
Вариант 7	41
Вариант 8	42
Вариант 9	42
Вариант 10.....	43
Критерии получения положительной оценки за работу	44
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	45

ВВЕДЕНИЕ

Практическая работа «Кинетика процесса химического меднения» разработана для учебной дисциплины «Дополнительные главы физхимии» и предназначена для групповой работы студентов на практических занятиях.

На кафедре физической и коллоидной химии имеется большая научная база данных по кинетическим экспериментам, а в рабочей программе курса имеются разделы, касающиеся методов определения параметров кинетического уравнения, поэтому было интересно и целесообразно построить учебную практическую работу на конкретном, реально полученном экспериментальном материале. Это приблизит студентов к многолетней научной истории кафедры, подчеркнет важность приобретаемых умений и покажет практическую полезность проводимых вычислений.

Практическая работа состоит из трех глав. В первой главе изложен материал, касающийся способов обработки кинетических кривых и методов определения параметров кинетического уравнения. Во второй главе приведена информация о процессе химического меднения, составах растворов химического меднения и особенностях их работы. В конце главы подробно рассказано об изучении кинетических закономерностей, протекающих в одном из видов растворов химического меднения – в трилонатных растворах.

Третья глава работы посвящена объяснению методики проведения работы, критериям получения оценки и непосредственно самим заданиям на практическую работу.

Разработаны два вида заданий. Задание А – это задание для тех, кто хочет полностью погрузиться в кинетический эксперимент и самостоятельно провести обработку кинетических данных. В этом задании приведены первичные кинетические данные, которые еще нужно обработать для дальнейших расчетов и получить значения начальных скоростей реакции в каждом опыте.

Задание Б носит более упрощенный характер, т. к. первичная обработка кинетических кривых уже проведена и студенту предлагается набор данных, уже содержащих сведения о начальных скоростях реакции.

Практическую работу целесообразно проводить бригадами (группами) по 3–4 студента, т. к. в связи с большим объемом необходимых расчетов для выполнения такой работы одному студенту потребуется несколько практических занятий, а при хорошей организации работы в бригаде (группе): предварительная теоретическая подготовка, умелое распределение обязанностей, коллективное обсуждение результатов и т. д. выполнение работы возможно за одно (максимум два) занятия.

Задания для практической работы носят вариативный характер. Они обеспечивают выбор и формирование индивидуальной траектории выполнения работы. Для небольшой по количеству студентов бригады можно воспользоваться заданиями типа Б, в которых часть предварительной работы по анализу кинетических кривых уже проведена, и студентам предлагаются данные по начальным скоростям процесса. Для желающих полностью провести обработку кинетических данных самостоятельно предусмотрен вариант заданий типа А. Этот тип задания рекомендуется давать группам с большим количеством студентов, потому что работы тут гораздо больше.

Целями практической работы являются:

ознакомление с теоретическими основами процесса химического меднения, используемого в производстве печатных плат;

применение на практике теоретических знаний, полученных в процессе изучения физической химии;

определение параметров кинетического уравнения процесса химического меднения;

отработка навыков групповой работы над решением задачи.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ

1.1. Кинетическое уравнение и его параметры

Кинетическим уравнением принято называть уравнение зависимости скорости процесса w от концентрации реагентов c_k . В общем виде кинетическое уравнение, например, для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ можно представить как

$$w = kc_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2}.$$

Параметрами кинетического уравнения являются частные порядки реакции по компонентам и константа скорости реакции. Частными порядками реакции по веществам A_1 и A_2 принято называть показатели степени у концентрации реагентов в кинетическом уравнении β_1 и β_2 . Коэффициент пропорциональности в кинетическом уравнении между скоростью реакции w и произведением $c_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2}$ называется константой скорости реакции k . И экспериментальная константа скорости реакции, и порядки реакции по компонентам являются эмпирическими параметрами. Их находят по результатам опытов, стараясь придать зависимости скорости от концентрации степенную форму. Порядки реакции по веществам в сложных реакциях никак не связаны со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. Численные значения порядков реакции могут быть любыми, в том числе нулевыми, дробными, отрицательными. Константа скорости реакции зависит от разных параметров, но в большей степени от температуры.

Расположенную слева в кинетическое уравнение скорость реакции определяют по кинетическим кривым, которые считаются основой любого исследования кинетических закономерностей какого-либо процесса. Эти кривые представляют собой графическое изображение зависимости концентрации исходно-

го вещества (рис. 1, линия 1) или продукта реакции (рис. 1, линия 2) от времени.

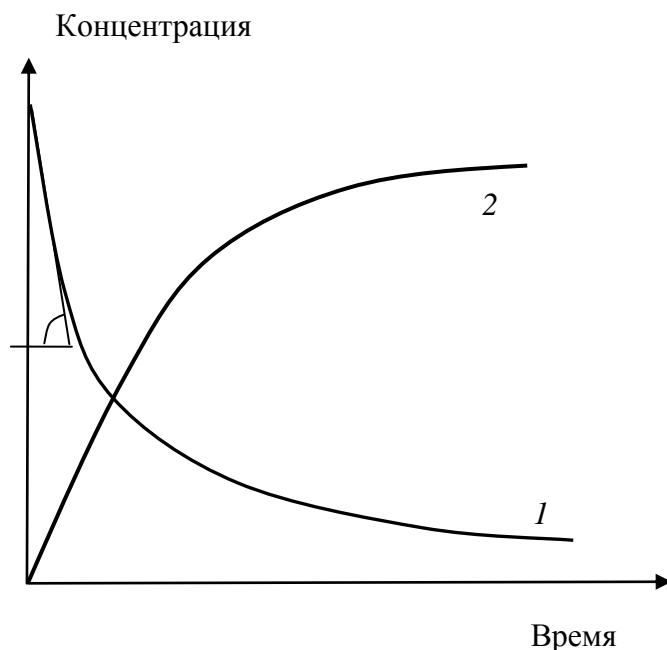
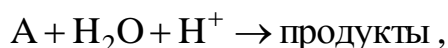


Рис. 1. Кинетическая кривая реагента (1) и продукта реакции (2)

Кинетические кривые можно получить химическим методом. Чтобы получить такие зависимости нужно получить опытным путем зависимость концентрации реагента (или продукта) в определенные зафиксированные моменты времени. Для этого нужно провести исследуемую реакцию, при этом подходящим химическим методом определить концентрацию какого-либо вещества (реагента или продукта) методом химического анализа в строго определенное время. Очевидно, что метод анализа должен быть подходящим для селективного определения концентрации только одного вещества и остальные компоненты реакционной смеси не должны мешать проведению анализа. Затем нужно изобразить зависимость найденной концентрации от времени протекания реакции графически. Например, для реакции, протекающей в жидкой фазе согласно уравнению



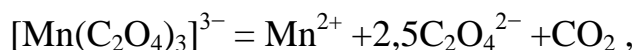
организовать проведение эксперимента для получения кинетической кривой можно следующим образом. Во-первых, если концентрация воды гораздо больше, чем концентрации вещества A и ионов водорода, то ее можно ввести в константу скорости. Тогда кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$w = k^{\text{эф}} c_A^{\beta_1} c_{\text{H}^+}^{\beta_2}.$$

Во-вторых, если реагент А не мешает кислотно-основному титрованию, то концентрацию ионов водорода в любой момент времени можно определить титрованием проб, отобранных из реакционной смеси, раствором щелочи известной концентрации. Зная время начала реакции и время отбора проб и вычислив концентрацию кислоты в эти времена, получим данные для построения кинетической кривой $c_{\text{H}^+} = f(\tau)$.

Иногда для снятия кинетической кривой используются физико-химические методы. В этих методах существует строгая зависимость между концентрацией реагента (или продукта) и каким-либо физическим свойством. Причем остальные участники реакции не должны влиять на эту зависимость. Этим свойством может быть электропроводность раствора, оптическая плотность раствора, объем выделившегося газа и т. д. Получение интегрального кинетического уравнения, в котором вместо концентрации реагента можно было использовать какое-либо физико-химическое свойство, связанное только с концентрацией реагента, довольно сложная задача. Она решается просто, если в предварительных опытах показано, что порядок реакции первый и известно, например, что только реагент имеет окраску. Так при определении параметров кинетического уравнения в реакции разложения комплексного оксалата марганца удобно проводить исследование, используя фотометрический метод, т. к. в этой реакции реагент ($[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$) окрашен в коричневый цвет, а получаемые продукты бесцветны.

Стехиометрическое уравнение реакции имеет вид



или если его представить в символьном виде: $A \rightarrow \text{продукты}$.

Известно, что кинетика разложения описывается уравнением первого порядка. Следовательно, интегральное кинетическое уравнение данной реакции будет иметь вид:

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = k\tau.$$

Оптическая плотность среды связана с концентрацией оптически активного вещества и толщиной поглощающего слоя по соотношению

$$D = \frac{\varepsilon}{2,3} l c,$$

где ε – мольный показатель поглощения излучения; l – толщина поглощающего слоя; c – концентрация раствора в поглощающем слое.

С учетом того, что между концентрацией комплексного оксалата марганца и оптической плотностью раствора наблюдается прямолинейная зависимость, это уравнение преобразуется к такому виду, где даже не нужно вычислять концентрации в начальный момент и любой произвольный момент времени. Получается, что интегральное кинетическое уравнение данного процесса будет иметь вид

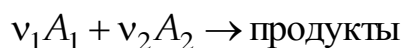
$$\ln \frac{D_0}{D} = k\tau.$$

По полученной кинетической кривой можно найти скорость реакции в любое время, проведя к интересующей нас точке на кривой касательную и определив угловой коэффициент этой касательной. Анализ кинетической кривой приводит к выводу, что на начальном участке практически любой кривой зависимость концентрации от времени линейна. Поэтому на начальном участке кинетической кривой нет необходимости проводить касательную, и можно определить скорость реакции по значениям концентрации от времени. Продолжительность этого линейного участка зависит от порядка реакции, от природы реакции, от температуры. Вычислять начальную скорость нужно после того, как определили, какие последние точки кривой укладываются на прямую линию. Причем для большей точности вычисления лучше брать табличные значения концентраций.

Именно по начальному (линейному) участку кинетических кривых будет определяться скорость и в этой практической работе.

Выбор начальных скоростей для определения параметров кинетического уравнения процесса химического меднения обусловлен также еще и тем, что в рассматриваемой системе нет возможности применить метод изолирования Оствальда. Суть этого метода в том, что концентрации всех участников реакции, кроме того, порядок реакции по которому в данный момент определяется, задаются при приготовлении реакционной смеси очень большими. Это позволяет внести практически неизменяемые по ходу реакции концентрации компонентов в эффективную константу скорости и корректно определить частный порядок реакции по исследуемому компоненту.

Например, если для реакции



провести серию опытов с начальной концентрацией одного из исходных веществ (например, A_1) гораздо больше, чем концентрация другого $c_{A_1,0} \gg c_{A_2,0}$, то кинетическое уравнение, которое имело вид $w = kc_{A_1}^{\beta_1} c_{A_2}^{\beta_2}$, изменится. Балансовые соотношения для текущих концентраций веществ A_1 и A_2 имеют вид:

$$c_{A_2} = c_{A_2,0} - \nu_2 x; \quad c_{A_1} = c_{A_1,0} - \nu_1 x \cong c_{A_1,0}.$$

Получаем, что текущая концентрация первого вещества практически осталась равной его начальной концентрации и будет и дальше постоянной в течение реакции. Значит, закон скорости можно преобразовать к виду:

$$w = k^{\text{эф}} (c_{A_2,0} - \nu_2 x)^{\beta_2},$$

где эффективная константа скорости ($k^{\text{эф}}$) равна $k^{\text{эф}} = kc_{A_1,0}^{\beta_1}$.

Изолировав реакцию от влияния тех участников, концентрация которых очень велика, можно корректно определить порядок реакции по веществу A_2 .

К сожалению, в растворе химического меднения способ изолирования Оствальда использовать невозможно. Растворы химического меднения имеют строго оптимизированный состав, в котором нельзя задать большой избыток концентраций ряда компонентов, т. к. это приведет либо к полному выходу рас-

творя из рабочего режима из-за нарушения стабильности, либо к очень низкой скорости меднения и невозможности вообще получить какое-либо покрытие.

Если состав реакционной смеси состоит из многих компонентов, и известно, что каждый компонент смеси вносит свой вклад в кинетику процесса, то в этом случае определять параметры кинетического уравнения нужно только по начальным скоростям. Ведь главным условием корректного определения, например, частного порядка реакции по реагенту А, является постоянство в проводимых опытах всех остальных концентраций компонентов реакционной смеси. Тогда, изменяя концентрацию А, можно найти частный порядок реакции по этому компоненту. Но постоянство концентраций остальных компонентов во всей серии опытов наблюдается строго только в начальный момент. По ходу реакции в растворах разных концентраций вещества А, скорость реакции тоже будет меняться, а следовательно, и будут меняться концентрации всех остальных участников процесса. Раствор химического меднения относится именно к таким многокомпонентным системам.

В качестве кинетических кривых химического меднения использованы кривые зависимости роста толщины медного покрытия от времени.

1.2. Методы определения параметров кинетического уравнения

Существуют различные методы определения частных порядков реакции, и выбор подходящего именно для исследуемой системы метода является важным. В тех методах, которые принято относить к интегральным методам, потому что они основаны на интегральных кинетических уравнениях, в основном можно определить только такие целочисленные порядки реакции, как первый, второй или третий. При этом выдвигается гипотеза, что кинетику исследуемой реакции можно описать уравнением 1, 2 или 3 порядка. Затем эта гипотеза проверяется. Эта проверка может быть расчетной или графической. Например, была высказана гипотеза, что кинетика реакции соответствует первому порядку. Тогда по всем экспериментальным данным вычисляется константа скорости по уравнению:

$$\ln \frac{c_0}{c_0 - x} = k\tau.$$

Если во всем исследованном диапазоне времени величина константы скорости реакции остается постоянной, значит, гипотеза верна. При графической проверке строится график в координатах $\ln \frac{c_0}{c_0 - x}; \tau$. Если экспериментальные точки в этих координатах располагаются по прямой линии, то считается, что наша гипотеза подтвердилась. Если экспериментальные точки не укладываются вдоль прямой, то выдвигается новая гипотеза о втором (или третьем) порядке реакции.

Расчетный и графический интегральный метод дает надежные результаты при больших значениях степени превращения, но он позволяет определить только целочисленные порядки реакции. Существует также метод Нойеса – Оствальда. В нем используют зависимость от начальной концентрации периода превращения исходного вещества на какую-то долю α . Рассмотрим частный случай этого метода, когда доля превращения равна 0,5. Согласно уравнению для времени полупревращения вещества в реакции, в которой начальные концентрации всех реагентов одинаковы и равны c_0 (а порядок реакции не первый)

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{\beta-1} - 1}{k(\beta - 1)(c_0)^{\beta-1}}.$$

Чтобы получить уравнение для графического определения частного порядка реакции, нужно прологарифмировать это выражение:

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \left[\frac{2^{\beta-1} - 1}{k(\beta - 1)} \right] - (\beta - 1) \ln c_0.$$

Зависимость натурального логарифма времени полупревращения от натурального логарифма концентрации исходных веществ согласно полученному уравнению будет линейной. Если отобразить эту зависимость графически в координатах $\ln \tau_{1/2}; \ln c_0$, то из углового коэффициента этой прямой можно определить порядок реакции, а из отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, кон-

станту скорости. Следует отметить, что этим методом можно определить любые частные порядки реакции: положительные, отрицательные, дробные и целые. Обязательным условием использования этого метода является знание величин времен полупревращения в опытах с разной начальной концентрацией реагентов. Это время легко можно определить по кинетической кривой. Но вторым обязательным условием использования этого метода является протекание реакции с постоянными концентрациями всех участников реакции, кроме исследуемого на протяжении времени снятия всей кинетической кривой.

Существует также метод определения частных порядков реакции, который основан на дифференциальном кинетическом уравнении. Это дифференциальный метод. Рассмотрим случай, когда в серии опытов определяется частный порядок реакции по одному из реагентов, например по A_2 . Запишем основной постулат химической кинетики для реакции, в которой применен метод изолирования Оствальда:

$$w = k^{\text{эф}} c_{A_2}^{\beta_2}.$$

После логарифмирования этого дифференциального кинетического уравнения, зависимость логарифма скорости от логарифма концентрации становится линейной

$$\ln w = \ln k^{\text{эф}} + \beta_2 \ln c_{A_2}.$$

Тут также возможны два подхода. Расчетный, когда для определения частного порядка реакции по A_2 используют два значения скоростей реакций при двух концентрациях вещества A_2 по формуле

$$\beta_2 = \frac{(\ln w)_1 - (\ln w)_2}{(\ln c_A)_1 - (\ln c_A)_2}.$$

Можно использовать графический вариант этого метода. Для этого строят зависимость $\ln w$ от $\ln c_A$ (рис. 2). Из тангенса угла наклона полученной прямой определяют порядок реакции, а из отсекаемого по оси ординат отрезка – константу скорости.

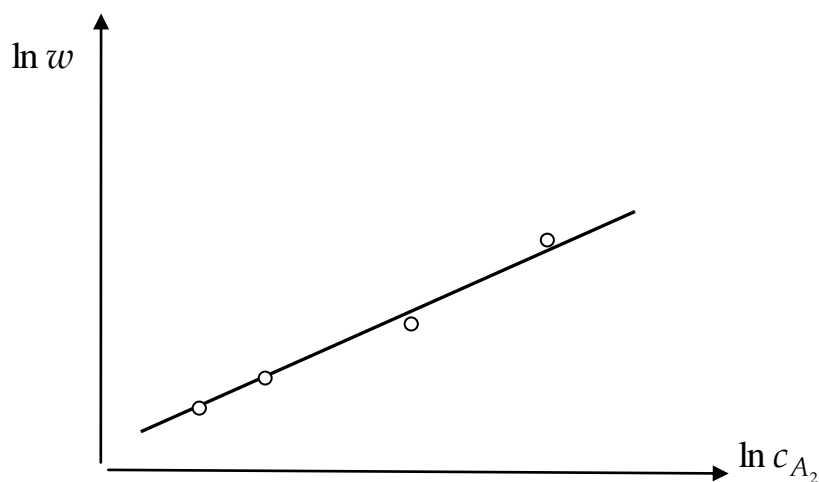


Рис. 2. Зависимость натурального логарифма скорости реакции от натурального логарифма концентрации

1.3. Определение величины энергии активации

Скорость химической реакции зависит не только от природы реакции, концентраций реагентов, но и от температуры. Температурная зависимость скорости реакции носит экспоненциальный характер. Известно уравнение Аррениуса

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, а E_A – энергия активации. Эти величины можно считать еще одними параметрами кинетического уравнения, которое с учетом уравнения Аррениуса может быть записано следующим образом:

$$w = k_0 \prod c_k^{\beta_k} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right).$$

Энергия активации характеризует высоту энергетического барьера на пути реакции. Уравнение Аррениуса в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2},$$

а в интегральной форме оно выглядит следующим образом

$$\ln k = -\frac{E_A}{RT} + \text{const.}$$

$\ln k_0$

Определив при двух разных температурах константы скорости реакции, по формуле

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

можно рассчитать значение энергии активации.

Но более точно энергию активации определяют графически. Анализируя интегральную форму уравнения Аррениуса, можно отметить, что уравнение линейно в координатах: натуральный логарифм константы скорости – обратная температура. Проводят серию опытов, в которых составы реакционной смеси не изменяются, а варьируется только температура. Зная вид кинетического уравнения исследуемой реакции, получают из экспериментальных данных значения констант скоростей реакции при разных температурах. Опытные данные переводят в формат, соответствующий интегральной форме уравнения Аррениуса, т. е. получают ряд данных зависимости натурального логарифма константы скорости от обратной температуры. Нанеся экспериментальные точки на координатную плоскость в указанных координатах, получают прямую линию, угловой коэффициент которой равен $-E_A/R$ (рис. 3).

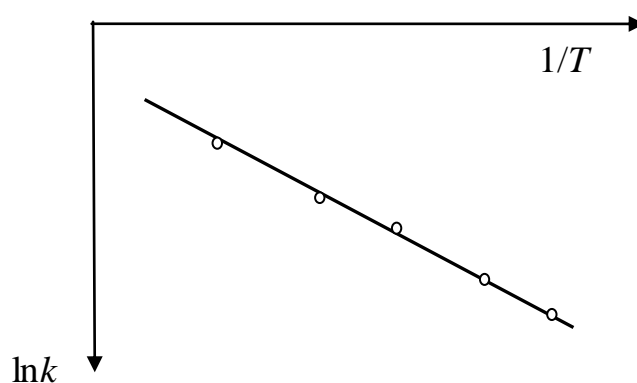


Рис. 3. Зависимость натурального логарифма константы скорости от обратной температуры

По угловому коэффициенту прямой (он численно равен тангенсу угла наклона) затем вычисляют энергию активации.

Рассмотренный способ подразумевает знание вида кинетического уравнения и порядков реакции, т. к. нужно вычислить константы скорости при разных температурах. Это трудоемкая часть кинетического эксперимента и часто

для определения энергии активации применяют метод начальных скоростей. Суть метода состоит в том, что на начальном этапе протекания реакции текущие концентрации реагентов, входящие в кинетическое уравнение можно заменить на начальные концентрации. Если осуществить серию экспериментов, в которых будут одинаковыми все начальные условия проведения реакции: концентрации реагентов, давление, но в разных опытах будет разная температура, то ясно, что начальная скорость реакции будет зависеть именно от температуры. Например, уравнение закона скорости для реакции $A+B \rightarrow$ продукты имеет вид:

$$w = kc_A^{\beta_A} c_B^{\beta_B}.$$

Для начального периода получим:

$$w_0 = kc_{A,0}^{\beta_A} c_{B,0}^{\beta_B}.$$

После логарифмирования этого уравнения и взятия производной по температуре получим следующие соотношения

$$\ln w_0 = \ln k + \beta_A \ln c_{A,0} + \beta_B \ln c_{B,0}$$

$$\frac{d \ln w_0}{dT} = \frac{d \ln k}{dT}.$$

Но согласно уравнению Аррениуса частная производная логарифма константы скорости по температуре равна

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Сочетание двух последних уравнений приводит к выводу, что на начальном участке кинетической кривой

$$\frac{d \ln w_0}{dT} = \frac{E_A}{RT^2}.$$

Интегральное уравнение Аррениуса в методе начальных скоростей

$$\ln w_0 = -\frac{E_A}{RT} + \text{const.}$$

Следовательно, для того, чтобы определить энергию активации по начальным скоростям реакции нужно графически отобразить зависимости логарифма начальной скорости от обратной температуры.

1.4. Вопросы для самоконтроля

1. Предметом какого раздела физической химии является скорость химического превращения?
2. Какая классификация химических реакций существует в химической кинетике?
3. Как определяется скорость химической реакции?
4. Как зависит скорость химической реакции от концентрации исходных веществ?
5. Что называется кинетическим уравнением?
6. Приведите примеры реакций разных кинетических порядков.
7. Что такое кинетическая кривая?
8. Как по кинетической кривой можно определить скорость реакции?
9. Какой вид имеют кинетические кривые участников реакции?
10. Какой вид имеет интегральное уравнение реакции первого порядка и как практически подтверждают соответствие кинетики исследуемой реакции именно такому уравнению?
11. Что такое время полупревращения?
12. Как подтвердить, что кинетика реакции соответствует второму порядку и как решить прямую и обратную задачу для такой реакции?
13. Как организовать эксперимент по определению частных порядков реакции?
14. В чем заключается дифференциальный метод определения порядка реакции?
15. Можно ли использовать интегральные кинетические уравнения для определения частного порядка реакции?
16. Какими законами описывается зависимость скорости реакции от температуры?

17. Как можно определить энергию активации?
18. Как влияет природа растворителя на скорость реакции?
19. Расскажите о химических методах получения кинетической кривой.
20. Какое существует обязательное условие использование физико-химического метода для снятия кинетической кривой?
21. Покажите, как и когда можно использовать фотоколориметрический метод для получения кинетической кривой?

2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

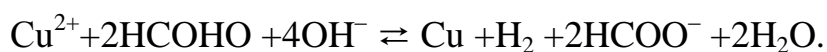
2.1. Общие сведения о процессе химического меднения

Химическое получение металлических покрытий является актуальным и широко востребованным. Большое практическое значение приобрело химическое меднение. Оно применяется в производстве печатных плат, для металлизации сквозных отверстий простых и многослойных двусторонних печатных схем и т. д. Существуют различные технологии производства печатных плат. В одних из них используют растворы химического меднения для осаждения тонких покрытий, на которые затем осаждают меди гальваническим способом. В других технологиях используются растворы толстослойного химического меднения. Это растворы, которые позволяют избежать стадии гальванического меднения, поскольку слой химически осажденной меди получается достаточно толстым и позволяет осуществлять дальнейшие технологические операции.

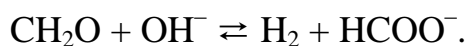
Но ко всем растворам химического меднения, используемым в производстве печатных плат, предъявляются такие требования: стабильность работы раствора, достаточно высокая скорость осаждения покрытий и высокие физико-механические свойства получаемых покрытий.

Процесс химического меднения – это сложный гетерогенный многостадийный процесс, относительно химизма и механизма которого нет единого мнения. Однако имеется одно общепризнанное положение, согласно которому этот гетерогенный процесс имеет автокаталитический характер, причем роль катализатора выполняет сама металлическая медь, образующаяся на поверхности подвергаемой меднению подложки.

Процесс химического меднения невозможно описать одной реакцией. Главная химическая реакция, на которой базируется весь процесс химического меднения – это реакция восстановления меди из комплексной соли в щелочной среде формальдегидом. Брутто уравнение процесса имеет вид:



Это сложный процесс, имеющий несколько параллельных и последовательных стадий. Считается, что сначала происходит дегидрогенизация формальдегида

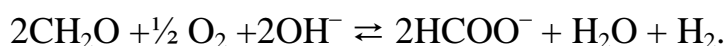


Затем образующийся водород восстанавливает двухвалентную медь до металла:



Иногда высказывается предположение, что в последней реакции участвует активный водород, а сам процесс носит каталитический и автокаталитический характер.

Реакция каталитического окисления формальдегида кислородом может быть записана как

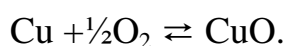


Она протекает при комнатной температуре в щелочной среде при величине $\text{pH} > 10,5$. Однако для ее начала на активированной поверхности необходима более щелочная среда ($\text{pH} > 11,0-12,5$).

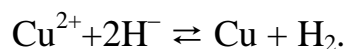
При подтверждении гипотезы о каталитическом характере процесса меднения было обнаружено, что водород выделяется лишь в том случае, когда в растворе содержится кислород. После его удаления инертным газом выделение водорода прекращается.

Катализатором этой реакции при комнатной температуре является металлическая медь.

Схему катализа можно выразить уравнениями:



Предложен также гидридный механизм, по которому на поверхности катализатора из формальдегида отщепляется отрицательный ион водорода H^- восстанавливающий Cu^{2+} :

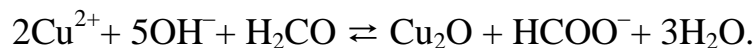


Для объяснения каталитического влияния металлической поверхности на процесс химического меднения предложена также электрохимическая теория, по которой на отдельных участках поверхности катализатора происходит катодное восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ и анодное окисление CH_2O . Катализатор служит для передачи электронов, переход которых от формальдегида к ионам меди затруднен.

Одновременно в растворах химического меднения при восстановлении меди происходит реакция Канниццаро, в результате которой происходит окисление формалина в формиат-ион и метиловый спирт:



Возможна также реакция восстановления двухвалентной меди в одновалентную медь с образованием закиси:



При увеличении концентрации щелочи скорость побочных реакций увеличивается. При их протекании может расходоваться в 1,5–3 раза больше формалина, чем на реакцию восстановления меди.

В некоторых случаях поверхность металлической меди теряет свои каталитические свойства, реакция восстановления меди прекращается, т. е. поверхность пассивируется. Пассивирование меди может происходить из-за: низкого рН раствора; контакта поверхности с кислородом воздуха; повышения температуры раствора.

При разработке любого раствора химического меднения после предварительной работы по выбору состава раствора, нахождению оптимальных концентраций компонентов раствора всегда наступает стадия изучения кинетики процесса химического меднения из разработанного раствора. Очевидно, что

зная кинетическое уравнение процесса, можно управлять процессом и достичь желаемой скорости меднения. А из литературных источников известно, что существует критическая скорость меднения, выше которой покрытие перестает быть пластичным, и не будет выдерживать необходимое число перепаек на печатной плате. В процессе эксплуатации печатные платы могут значительно нагреваться и происходит тепловое расширение как материала платы, так и медного покрытия. Вследствие разности коэффициентов линейного расширения материала подложки и осажденной меди, в слое меди, осажденном на стенках отверстий печатной платы, могут возникнуть значительные напряжения. При нанесении неэластичного медного покрытия происходит разрыв слоя и выход платы из режима работы. Эта критическая скорость характерна для каждого типа растворов и, очевидно, что и для каждой температуры. Поэтому данные кинетического эксперимента будут полезны и в плане достижения высоких показателей по пластичности осаждаемой меди.

2.2. Исследование кинетических закономерностей процесса меднения из трилонатных растворов

Рассмотрим в качестве примера методику проведения кинетического эксперимента в трилонатном растворе химического меднения.

Получение кинетических кривых

Кинетические кривые снимали в растворах химического меднения с трилоном Б в качестве лиганда для меди (II). Основной раствор имел следующий состав, моль/л: трилон Б – 0,10; медь серноокислая – 0,036; едкий натр – 0,20; формальдегид – 0,13. Кроме того в растворе присутствовали специальные добавки, вводимые в раствор для повышения стабильности работы раствора (добавка А) и физико-механических свойств покрытия (добавка В) и улучшения внешнего вида покрытия (добавка С). Тут следует отметить, что добавки А, В и С в растворах меднения могут быть очень разнообразны по природе и по количеству их в растворе меднения. В литературе приводятся очень большое количество растворов с этими добавками. Именно поэтому в практической работе с

учебными целями было решено не уточнять, какие именно добавки были использованы, а указать только их назначение. Рабочая температура раствора меднения 343 К. Этот раствор хорошо зарекомендовал себя, как устойчивый, работающий со скоростью осаждения 1,5–4 мкм/ч, при этом покрытия, осаждаемые из этого раствора, имеют хорошие физико-химические свойства.

Скорость процесса химического меднения можно выразить через толщину осажденного медного слоя (мкм), полученного в единицу времени (ч), т. е. скорость выражается в мкм/ч. Эту величину легко получить, зная площадь поверхности подложки S , плотность массы металлической меди ρ , массу подложки, на которую осаждалось покрытие до опыта m_1 , после опыта m_2 и время осаждения τ :

$$w = \frac{(m_2 - m_1)}{S\rho\tau}.$$

Подложкой служили специально подготовленные образцы стеклотекстолита. Образцы были предварительно нарезаны из листов большого формата, измерены их длина и ширина. Осаждение медного покрытия проводили на фольгированном с двух сторон стеклопластике после тщательной подготовки. Подготовка образцов протекала по следующим стадиям:

- обезжиривание в растворах моющих средств;
- промывка от раствора обезжиривания;
- сенсibilизация в растворе двухлористого олова
- промывка после раствора сенсibilизации;
- активирование в растворе двухлористого палладия;
- промывка после раствора активирования.

Количество осажденной за определенный промежуток металлической меди определяли взвешиванием на аналитических весах. Погрешность определения скорости меднения рассчитывали по трем параллельным опытам. Чтобы не нарушать плотность загрузки ванны меднения, когда один образец после осаждения доставали из ванны, второй такого же размера загружали на его место. Типичный вид кинетических кривых процесса меднения приведен на рис. 4.

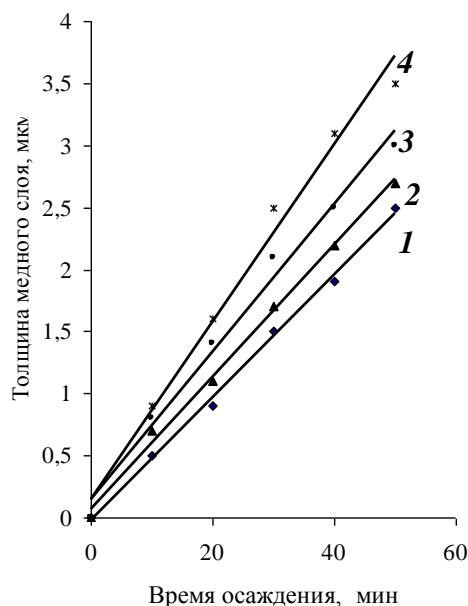


Рис. 4. Кинетические кривые процесса химического меднения при 70°С из растворов, содержащих, моль/л: трилон Б – 0,1; NaOH – 0,21; CH₂O – 0,13; добавка А – 3,84·10⁻⁴; добавка В – 8,87·10⁻⁵; добавка С – 1,82·10⁻⁴ и CuSO₄: 1 – 0,01; 2 – 0,0183; 3 – 0,038; 4 – 0,080

На рис. 4 приведены лишь начальные участки кинетических кривых. Внешний вид всей кинетической кривой будет идентичен кинетической кривой продукта, изображенной на рис. 1.

Выбор условий эксперимента и метода определения частных порядков реакции

Для нахождения частного порядка по какому-либо одному реагенту нужно так организовать работу, чтобы концентрация никакого другого реагента не изменялась по ходу опыта. Обычно это достигается применением метода избытков, то есть созданием при приготовлении раствора очень больших концентраций всех остальных (кроме исследуемого) компонентов. К сожалению, в растворе химического меднения метод избытков или метод изолирования Оствальда применить нельзя. В случае создания растворов с очень большим количеством таких реагентов как формальдегид, щелочь, двухвалентная медь раствор химического меднения перестает быть стабильным, и происходит выпадение металлической меди во всем объеме раствора. Если в раствор ввести аномально большие концентрации добавок, то осаждения медного покрытия вооб-

ще не происходит. Единственным вариантом корректного проведения кинетического эксперимента в таком случае является изучение кинетических закономерностей процесса на начальном этапе. Тут можно пренебречь некоторым изменением концентраций реагентов, порядок по которым не исследуется.

Очевидно также, что именно по этим же причинам единственным методом определения частных порядков реакции может быть дифференциальный метод. Интегральные методы не подходят, так как порядок реакции по реагентам такой сложной реакции вряд ли будет целочисленным. Метод Нойеса – Оствальда подразумевает знание времени полупревращения. Его можно было бы найти по кинетической кривой, однако при таком долгом проведении реакции (до полупревращения) неизбежно будут существенно изменяться концентрации остальных (кроме исследуемого) компонентов.

Определение частных порядков реакции по реагентам

Обработка кинетических кривых и нахождение значений начальных скоростей процесса при разных условиях его проведения позволили определить все частные порядки реакции по каждому из компонентов раствора дифференциальным методом. В этом методе частный порядок реакции равен угловому коэффициенту зависимости натурального логарифма начальной скорости реакции от натурального логарифма концентрации вещества, по которому определяется частный порядок реакции. Полученные графические зависимости приведены на рис. 5–7.

При определении частного порядка реакции по двухвалентной меди было обнаружено, что порядок реакции по Cu (II) изменяется в зависимости от концентрационного диапазона (рис. 5). При небольших концентрациях CuSO_4 частный порядок реакции по меди (II) существенно меньше, чем при более высоких концентрациях.

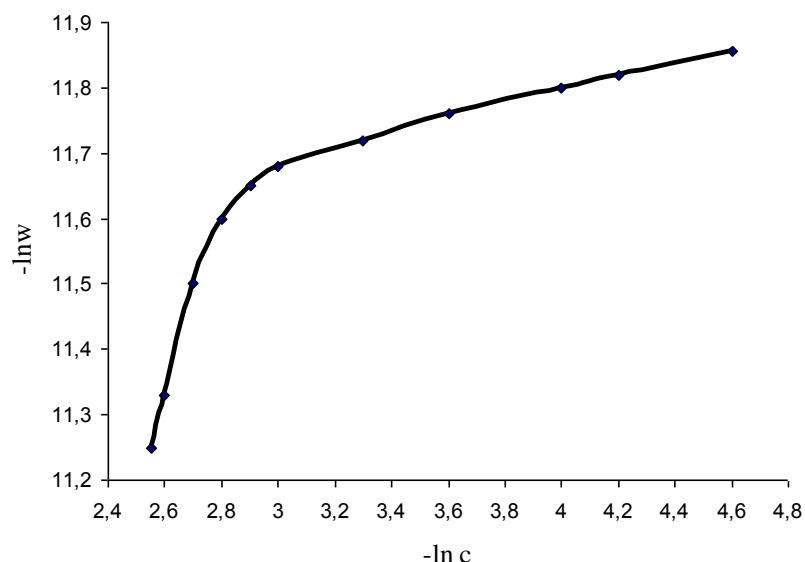


Рис. 5. Зависимость отрицательного натурального логарифма скорости химического меднения от отрицательного натурального логарифма начальной концентрации сернокислой меди. Состав раствора, моль/л: CuSO_4 0,01–0,08; трилон Б 0,1; NaOH 0,21; CH_2O 0,13; добавка А $3,84 \cdot 10^{-4}$; добавка В $8,87 \cdot 10^{-5}$; добавка С $1,82 \cdot 10^{-4}$

Анализ рис. 5 показывает, что зависимость натурального логарифма скорости от натурального логарифма концентрации двухвалентной меди не является прямолинейной во всем диапазоне исследованных концентраций. Ее можно разделить на две ветви с разными угловыми коэффициентами. Получается, что порядок реакции по меди (II) зависит от диапазона концентраций двухвалентной меди. Это еще раз подтверждает каталитический характер процесса меднения, потому что именно в катализе порядок реакции изменяется при изменении концентрации веществ.

При сужении концентрационного диапазона по двухвалентной меди (0,01 – 0,08 моль/л, рис. 6) дифференциальный метод дает для меди (II) частный порядок, равный 0,15.

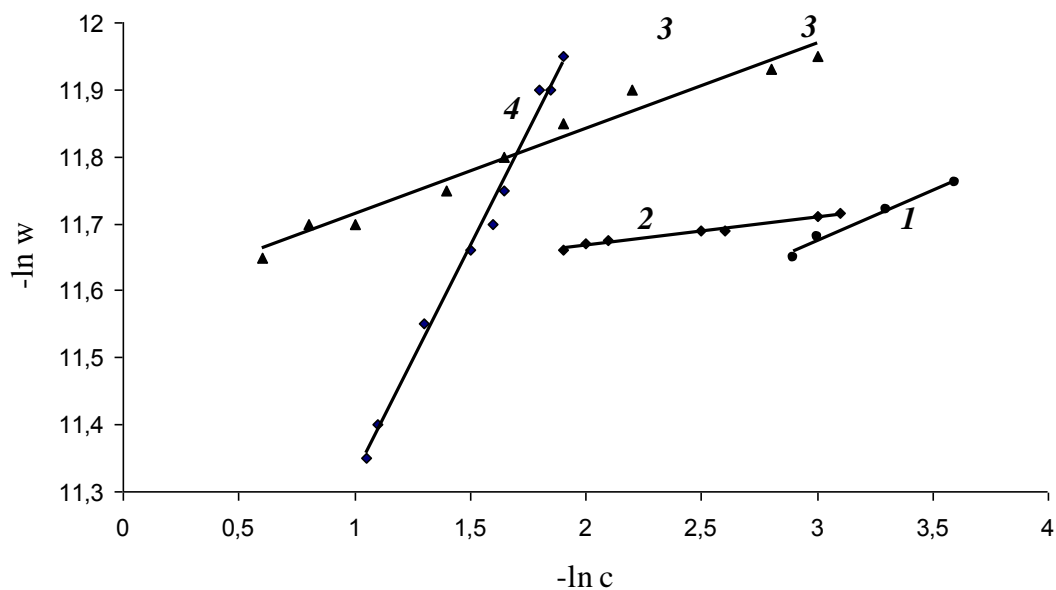


Рис. 6. Зависимость отрицательного натурального логарифма начальной скорости процесса химического меднения от отрицательного натурального логарифма начальной концентрации раствора по основным компонентам: 1 – по сернокислой меди; 2 – по трилону Б; 3 – по формальдегиду; 4 – по щелочи

Из рис. 6 следует, что наибольшее влияние оказывает на скорость процесса концентрация щелочи. Расчеты показывают, что частный порядок реакции по гидроксильным ионам равен 0,685. Частные порядки реакции по формальдегиду и трилону Б, равны 0,129 и 0,042.

Входящие в раствор химического меднения добавки влияют на скорость процесса по-разному (рис. 7): так стабилизирующая добавка А замедляет процесс, а добавки В и С практически не влияют на скорость. Найденные в эксперименте частные порядки реакции по добавкам равны: по добавке А $-0,247$; по добавке В $0,007$; по добавке С $0,051$.

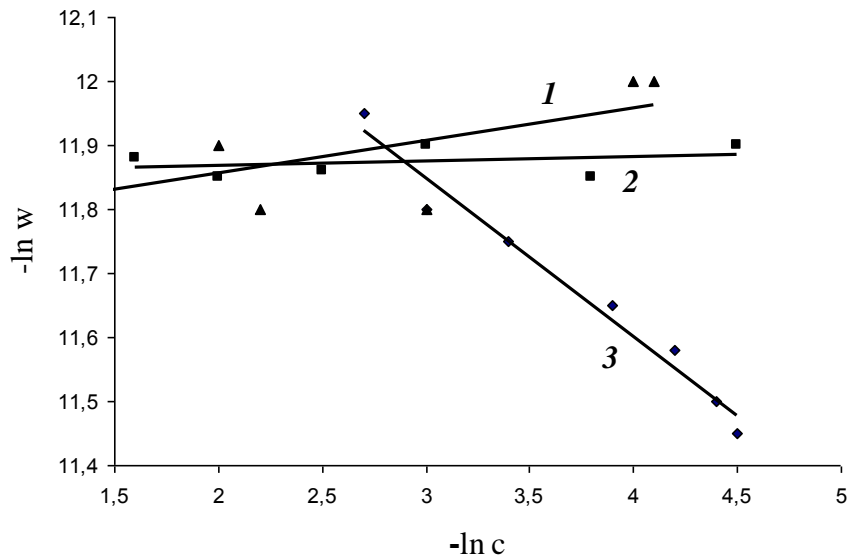


Рис. 7. Зависимость отрицательного натурального логарифма начальной скорости процесса меднения от отрицательного натурального логарифма начальной концентрации раствора. Линии соответствуют изменению концентраций, моль/л: 1 –добавка С; 2 –добавка В; 3 – добавка А

Определение энергии активации

При нахождении величины энергии активации был использован метод начальных скоростей, согласно которому угловой коэффициент прямой в координатах $\ln w_0; 1/T$ равен величине $-E_A/R$ или, если для удобства построения использовать не обратную температуру, а величину $10^3/T$, то угловой коэффициент равен $-E_A/(10^3 R)$.

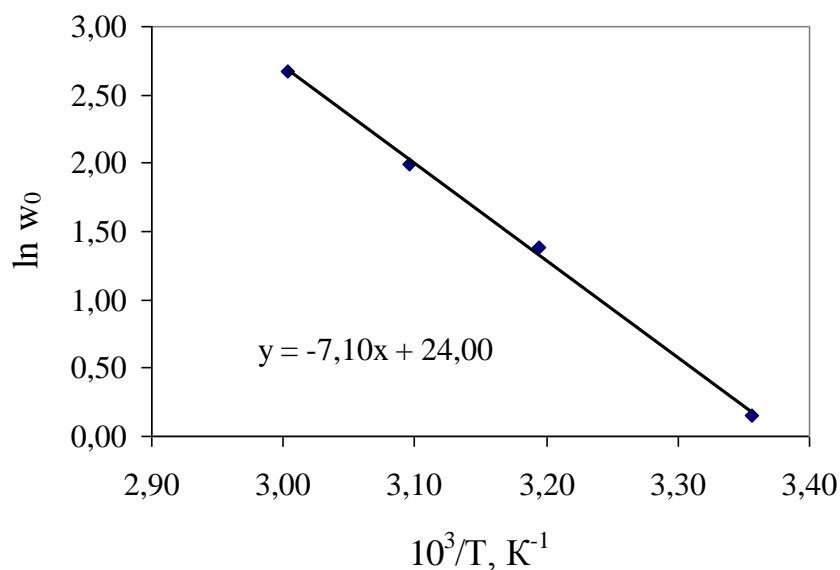


Рис. 8. Зависимость натурального логарифма начальной скорости реакции от обратной температуры

На координатной плоскости рис. 8 приведено уравнение линии тренда, согласно которому угловой коэффициент прямой равен $-7,10$. Величина энергии активации процесса меднения равна 59030 Дж/моль.

Кинетическое уравнение

В результате проведенных экспериментов было составлено кинетическое уравнение процесса меднения из трилонатного раствора (небольшие концентрации двухвалентной меди)

$$w = k^{\text{эф}} c_{\text{CuSO}_4}^{0,15} c_{\text{трБ}}^{0,042} c_{\text{NaOH}}^{0,685} c_{\text{CH}_2\text{O}}^{0,129} c_{\text{A}}^{-0,247} c_{\text{B}}^{0,007} c_{\text{C}}^{0,051} \exp\left(-\frac{59030}{RT}\right).$$

Это уравнение было проверено экспериментально, т. е. был рассмотрен модельный раствор химического меднения и вычислены значения ожидаемых скоростей по кинетическому уравнению. Параллельно был составлен раствор такого же состава, в нем проведено осаждение покрытия и определены скорость осаждения. Теоретическая и реально наблюдаемая скорости меднения получились близкими по значению. Располагая этим уравнением, можно смоделировать такой раствор химического меднения, в котором скорость осажде-

ния не превышала бы критическую, а значит, получаемые медные покрытия были пластичными.

Медные покрытия, которые используются при производстве печатных плат, должны быть пластичными и иметь относительное удлинение до разрыва не менее 6%. Еще одно требование к медным покрытиям – они должны быть прочными. Величина прочности на разрыв должна быть 200–350 Н/мм². Медные покрытия должны иметь удельное сопротивление от $(2-5) \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Эти покрытия должны легко паяться, не растрескиваться и не отслаиваться, выдерживая без вздутия не менее трех перепаек.

Наибольшая величина относительного удлинения при осаждении медных покрытий толщиной 20–25 мкм из трилонатных растворов при 343 К наблюдается при средней скорости осаждения от 3,5 до 4 мкм/ч (рис. 9).

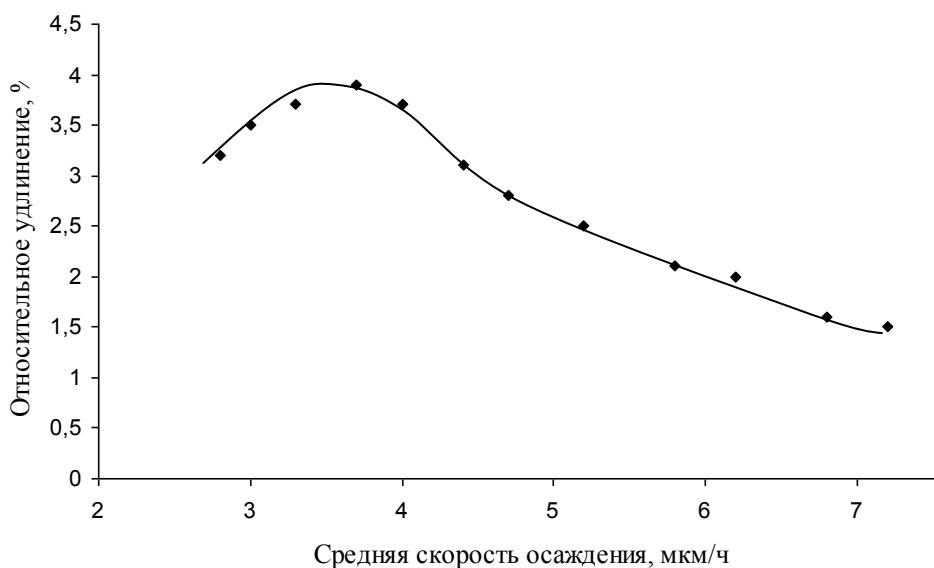


Рис. 9. Зависимость относительного удлинения медных покрытий, осажденных в трилонатных растворах при 343 К, от средней скорости осаждения

Очевидно, это и есть критическая скорость меднения. При более низкой температуре (333 К) аналогичная зависимость реализуется с максимумом при довольно низких температурах и с малыми скоростями.

2.3. Вопросы для самоконтроля

1. Что является источником ионов двухвалентной меди в растворах химического меднения?
2. Какие вещества используются в качестве восстановителя в этих растворах?
3. Что может служить лигандом для ионов двухвалентной меди в растворах химического меднения?
4. Какой характер носит процесс химического меднения?
5. Что является катализатором в процессе меднения?
6. Какие параллельные реакции могут протекать в растворе химического меднения?
7. Как зависят физико-механические свойства осаждаемых медных покрытий от скорости меднения?
8. Почему в растворе химического меднения невозможно применить метод изолирования Оствальда?
9. Какой вид имеют кинетические кривые?
10. Чем обусловлен выбор диапазона температур при исследовании кинетики химического меднения?
11. Как нужно подготавливать образцы для меднения?

3. ЗАДАНИЯ НА ПРАКТИЧЕСКУЮ РАБОТУ

Для кинетического исследования в практической работе был выбран тарtratный раствор химического меднения, рабочая температура которого (за исключением опытов по нахождению энергии активации) составляла 313 К. Был выбран таков состав раствора, чтобы процесс меднения был стабилен, протекал только на поверхности образца, а не в объеме раствора и свойства химически осажженной меди были достаточно высокими. Естественно, что кроме исследуемых компонентов раствор меднения содержит специальные добавки, улучшающие стабильность раствора и качество осажженной меди. Из всех используемых добавок такого типа при исследовании кинетики была выбрана добавка

соли двухвалентного никеля. Остальные добавки входили в состав разных растворов в одном и том же количестве.

При исследовании кинетики химического меднения были выбраны следующие диапазоны концентраций компонентов раствора:

ионы Cu^{2+} (задаваемые CuSO_4); диапазон начальных концентраций $c_{1,0} = 0,04\text{--}0,28$ моль/л;

ионы OH^- (задаваемые NaOH); диапазон начальных концентраций $c_{2,0} = 1,25\text{--}1,88$ моль/л;

CH_2O в диапазоне начальных концентраций $c_{3,0} = 0,1\text{--}0,5$ моль/л;

ионы Ni^{2+} (задаваемые солью NiCl_2); диапазон начальных концентраций $c_{4,0} = 0,008\text{--}0,0126$ моль/л.

Можно предположить, что скорость процесса меднения будет соответствовать следующему уравнению:

$$w = k^{\text{эфф}} c_{\text{Cu}^{2+}}^a c_{\text{OH}^-}^b c_{\text{CH}_2\text{O}}^c c_{\text{Ni}^{2+}}^d,$$

где a, b, c, d – частные порядки процесса меднения по ионам меди, щелочи, формальдегиду и ионам никеля, которые и нужно определить в рамках этой практической работы; $k^{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости. Эффективную константу скорости можно представить как:

$$k^{\text{эфф}} = k' \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right),$$

где E_A – эффективная энергия активации; k' – величина, включающая в себя влияние концентраций всех остальных компонентов раствора на скорость меднения и предэкспоненциальный множитель. Это сложная функция и в рамках данной практической работы вычислять k' не нужно. Диапазон изменения температуры раствора химического меднения был также выбран из соображений устойчивости работы раствора и возможности осаждения медных покрытий из него. Температура изменялась от 293 до 333 К.

В каждом виде заданий для практической работы приведены данные кинетического эксперимента по определению параметров кинетического уравне-

ния процесса химического меднения. Опыты проводились таким образом, чтобы при изучении влияния какого-либо фактора, остальные факторы были в течение опыта неизменны. Так, например, в серии 1 во всех опытах состав раствора был одинаков, кроме концентрации ионов двухвалентной меди, $c_{1,0}$. Во второй серии в каждом опыте изменялась только концентрация ионов гидроксила $c_{2,0}$ и т. д.

В задании А приведены данные для построения кинетических кривых процесса меднения в разных опытах. По каждой кинетической кривой нужно определить линейный участок и найти начальную скорость процесса. В задании Б начальные скорости процесса (w_0 , мкм/ч) уже найдены в предварительных опытах и приведены в таблицах в зависимости от различных начальных концентраций ($c_{k,0}$, моль/л) тех компонентов раствора химического меднения, по которым определялся частный порядок. Для получения значений начальной скорости каждый раз снималась кинетическая кривая и скорость определялась по линейному участку кривой.

Задание А

По приведенным далее данным определите основные параметры кинетического уравнения процесса химического меднения.

Алгоритм выполнения задания А

1. Написать теоретическую часть, касающуюся методов определения частных порядков реакции; обосновать выбор метода.
2. Рассказать о методе начальных скоростей при определении величины энергии активации.
3. Записать стехиометрическое уравнение процесса химического меднения.
4. Записать в общем виде кинетическое уравнение процесса меднения.
5. Изобразить графически и обработать кинетические кривые процесса меднения по каждой серии опытов.
6. Найти начальные скорости процесса меднения во всех приведенных опытах, составить общую таблицу данных.

7. Определить частный порядок реакции по ионам двухвалентной меди дифференциальным методом.
8. Определить частный порядок реакции по щелочи.
9. Определить частный порядок реакции по формальдегиду.
10. Определить частный порядок реакции по двухвалентному никелю.
11. Определить величину энергии активации по методу начальных скоростей процесса.
12. Составить кинетическое уравнение процесса меднения с найденными параметрами.

Вариант 1

Опыты 1–4 для определения частного порядка реакции по меди (II)

Опыт 1. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,12 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,117	0,194	0,311	0,370	0,470	0,590	0,640
Опыт 2. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,14 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,129	0,213	0,342	0,410	0,520	0,630	0,700
Опыт 3. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,16 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,140	0,232	0,371	0,450	0,602	0,711	0,804
Опыт 4. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,20 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,173	0,287	0,460	0,532	0,628	0,711	0,804

Опыты 5–8 для определения частного порядка реакции по гидроксиду натрия

Опыт 5. Начальная концентрация NaOH равна 1,30 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,144	0,239	0,383	0,462	0,580	0,711	0,804

Опыт 6. Начальная концентрация NaOH равна 1,45 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,147	0,244	0,391	0,466	0,580	0,711	0,804
Опыт 7. Начальная концентрация NaOH равна 1,65 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,151	0,251	0,402	0,475	0,580	0,711	0,804
Опыт 8. Начальная концентрация NaOH равна 1,85 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,155	0,256	0,411	0,480	0,580	0,711	0,804

Опыты 9–12 для определения частного порядка реакции по формальдегиду

Опыт 9. Начальная концентрация CH_2O равна 0,19 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,138	0,229	0,367	0,450	0,580	0,711	0,804
Опыт 10. Начальная концентрация CH_2O равна 0,21 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,143	0,237	0,379	0,460	0,580	0,711	0,804
Опыт 11. Начальная концентрация CH_2O равна 0,24 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,148	0,246	0,394	0,462	0,580	0,711	0,804
Опыт 12. Начальная концентрация CH_2O равна 0,27 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,154	0,255	0,408	0,480	0,580	0,711	0,804

Опыты 13–16 для определения частного порядка реакции по NiCl_2

Опыт 13. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,008 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,160	0,266	0,426	0,510	0,620	0,690	0,720

Опыт 14. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,0095 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,152	0,252	0,404	0,490	0,610	0,690	0,720
Опыт 15. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,0105 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,148	0,245	0,392	0,470	0,600	0,690	0,720
Опыт 16. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,0115 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,144	0,238	0,382	0,450	0,540	0,600	0,620

Опыты 17–20 для определения энергии активации

Опыт 17. Температура раствора 293 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,042	0,069	0,110	0,140	0,180	0,220	0,240
Опыт 18. Температура раствора 308 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,111	0,183	0,294	0,340	0,390	0,440	0,460
Опыт 19. Температура раствора 318 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,202	0,334	0,536	0,640	0,730	0,780	0,820
Опыт 20. Температура раствора 328 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,355	0,589	0,860	1,000	1,100	1,160	1,220

Вариант 2

Опыты 1–4 для определения частного порядка реакции по двухвалентной меди

Опыт 1. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,03 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40

Толщина покрытия, мкм	0,050	0,083	0,133	0,162	0,220	0,280	0,310
Опыт 2. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,06 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,100	0,166	0,266	0,310	0,400	0,460	0,500
Опыт 3. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,09 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,150	0,249	0,399	0,450	0,510	0,554	0,589
Опыт 4. Начальная концентрация CuSO_4 равна 0,11 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,184	0,305	0,488	0,540	0,590	0,610	0,630

Опыты 5–8 для определения частного порядка реакции по гидроокиси натрия

Опыт 5. Начальная концентрация NaOH равна 1,20 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,142	0,235	0,376	0,430	0,490	0,540	0,580
Опыт 6. Начальная концентрация NaOH равна 1,30 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,144	0,239	0,383	0,430	0,490	0,540	0,580
Опыт 7. Начальная концентрация NaOH равна 1,40 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,146	0,242	0,388	0,440	0,490	0,540	0,580
Опыт 8. Начальная концентрация NaOH равна 1,50 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,148	0,246	0,394	0,440	0,490	0,540	0,580

Опыты 9–12 для определения частного порядка реакции по формальдегиду

Опыт 9. Начальная концентрация CH_2O равна 0,22 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,145	0,240	0,384	0,430	0,490	0,540	0,580

Опыт 10. Начальная концентрация CH_2O равна 0,25 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,150	0,249	0,399	0,450	0,510	0,554	0,589
Опыт 11. Начальная концентрация CH_2O равна 0,28 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,156	0,258	0,414	0,450	0,490	0,540	0,580
Опыт 12. Начальная концентрация CH_2O равна 0,30 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,159	0,263	0,422	0,470	0,510	0,540	0,580

Опыты 13–16 для определения частного порядка реакции по NiCl_2

Опыт 13. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,0095 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,152	0,252	0,404	0,460	0,510	0,540	0,580
Опыт 14. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,0105 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,148	0,245	0,392	0,440	0,490	0,540	0,580
Опыт 15. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,0115 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,144	0,238	0,382	0,430	0,490	0,540	0,580
Опыт 16. Начальная концентрация NiCl_2 равна 0,0130 моль/л							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,139	0,230	0,368	0,420	0,490	0,540	0,580

Опыты 17–20 для определения энергии активации

Опыт 17. Температура раствора 303 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,091	0,150	0,241	0,280	0,340	0,390	0,410

Опыт 18. Температура раствора 313 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,150	0,249	0,399	0,460	0,570	0,640	0,660
Опыт 19. Температура раствора 323 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,242	0,401	0,642	0,760	0,980	1,160	1,220
Опыт 20. Температура раствора 328 К							
Время осаждения, мин	3	5	8	10	15	25	40
Толщина покрытия, мкм	0,303	0,503	0,806	0,940	1,100	1,160	1,220

Задание Б

По приведенным далее данным определите основные параметры кинетического уравнения процесса химического меднения.

Алгоритм выполнения задания Б

1. Написать теоретическую часть, касающуюся методов определения частных порядков реакции; обосновать выбор метода.
2. Рассказать о методе начальных скоростей при определении величины энергии активации.
3. Записать стехиометрическое уравнение процесса химического меднения.
4. Записать в общем виде кинетическое уравнение процесса меднения.
5. Определить частный порядок реакции по ионам двухвалентной меди дифференциальным методом.
6. Определить частный порядок реакции по щелочи.
7. Определить частный порядок реакции по формальдегиду.
8. Определить частный порядок реакции по двухвалентному никелю.
9. Определить величину энергии активации по методу начальных скоростей процесса.
10. Составить кинетическое уравнение процесса меднения с найденными параметрами.

Вариант 1

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,01	0,04	0,08	0,11
	Начальная скорость, мкм/ч	0,33	1,33	2,67	3,67
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,2	1,4	1,6	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,83	2,92	3,0	3,07
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,19	0,22	0,25	0,3
	Начальная скорость, мкм/ч	2,76	2,89	3,0	3,17
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,008	0,009	0,0105	0,0125
	Начальная скорость, мкм/ч	3,2	3,09	2,95	2,80
5	Температура раствора, К	293	308	318	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,05	2,34	3,82	6,06

Вариант 2

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,02	0,05	0,07	0,10
	Начальная скорость, мкм/ч	0,67	1,67	2,33	3,33
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,35	1,45	1,65
	Начальная скорость, мкм/ч	2,86	2,90	2,94	3,02
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,21	0,24	0,27	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,85	2,96	3,07	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,010	0,012	0,013
	Начальная скорость, мкм/ч	3,15	3,0	2,84	2,77
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,38	3,0	4,83	7,55

Вариант 3

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,01	0,05	0,08	0,11
	Начальная скорость, мкм/ч	0,33	1,67	2,67	3,67
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,35	1,5	1,7
	Начальная скорость, мкм/ч	2,86	2,90	2,96	3,04

3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,2	0,23	0,26	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,81	2,93	3,04	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,008	0,009	0,011	0,0125
	Начальная скорость, мкм/ч	3,2	3,09	2,91	2,8
5	Температура раствора, К	303	313	323	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,61	3,0	5,37	7,1

Вариант 4

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,03	0,06	0,08	0,11
	Начальная скорость, мкм/ч	1,0	2,0	2,67	3,67
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,3	1,45	1,6	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,88	2,94	3,0	3,07
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,2	0,23	0,26	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,81	2,93	3,04	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,010	0,011	0,012
	Начальная скорость, мкм/ч	3,15	3,0	2,91	2,84
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,16	3,0	5,37	9,29

Вариант 5

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,12	0,16	0,19	0,23
	Начальная скорость, мкм/ч	2,34	2,79	3,09	3,46
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,45	1,65	1,85
	Начальная скорость, мкм/ч	2,82	2,93	3,02	3,11
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,22	0,25	0,26	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,85	3,0	3,05	3,18
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,009	0,010	0,011	0,012
	Начальная скорость, мкм/ч	3,06	3,0	2,94	2,89
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,31	3	5	8,09

Вариант 6

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,14	0,17	0,2	0,24
	Начальная скорость, мкм/ч	2,57	2,89	3,18	3,55
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,2	1,4	1,6	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,79	2,9	3,0	3,09
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,19	0,22	0,25	0,28
	Начальная скорость, мкм/ч	2,69	2,85	3,0	3,14
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,008	0,0095	0,0105	0,013
	Начальная скорость, мкм/ч	3,13	3,03	2,97	2,84
5	Температура раствора, К	298	313	323	333
	Начальная скорость, мкм/ч	1,44	3,0	4,71	7,21

Вариант 7

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,15	0,18	0,22	0,25
	Начальная скорость, мкм/ч	2,68	2,99	3,37	3,64
2	Концентрация NaOH, $c_{2,0}$, моль/л	1,2	1,3	1,5	1,7

	Начальная скорость, мкм/ч	2,79	2,85	2,95	3,05
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,2	0,24	0,28	0,3
	Начальная скорость, мкм/ч	2,74	2,95	3,14	3,23
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,008	0,009	0,0105	0,012
	Начальная скорость, мкм/ч	3,13	3,06	2,97	2,89
5	Температура раствора, К	303	313	323	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,74	3	5	6,39

Вариант 8

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,12	0,17	0,22	0,25
	Начальная скорость, мкм/ч	2,34	2,89	3,37	3,64
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,35	1,5	1,65	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,88	2,95	3,02	3,09
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,19	0,21	0,23	0,27
	Начальная скорость, мкм/ч	2,69	2,80	2,90	3,09
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,0095	0,0115	0,0125
	Начальная скорость, мкм/ч	3,1	3,03	2,91	2,87
5	Температура раствора, К	303	313	323	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,85	3	4,71	5,85

Вариант 9

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,14	0,18	0,2	0,24
	Начальная скорость, мкм/ч	2,57	2,99	3,18	3,55
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,35	1,5	1,7
	Начальная скорость, мкм/ч	2,82	2,88	2,95	3,05
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,2	0,23	0,26	0,3
	Начальная скорость, мкм/ч	2,74	2,90	3,05	3,23
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,008	0,0095	0,011	0,0125
	Начальная скорость, мкм/ч	3,13	3,03	2,94	2,87

5	Температура раствора, К	298	308	318	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,31	2,29	3,89	6,39

Вариант 10

Серия	Параметры	Значения			
1	Концентрация Cu^{2+} , $c_{1,0}$, моль/л	0,12	0,16	0,19	0,23
	Начальная скорость, мкм/ч	2,34	2,79	3,09	3,46
2	Концентрация NaOH , $c_{2,0}$, моль/л	1,25	1,4	1,6	1,8
	Начальная скорость, мкм/ч	2,82	2,9	3,0	3,09
3	Концентрация CH_2O , $c_{3,0}$, моль/л	0,21	0,24	0,27	0,29
	Начальная скорость, мкм/ч	2,8	2,95	3,09	3,18
4	Концентрация Ni^{2+} , $c_{4,0}$, моль/л	0,0085	0,01	0,0115	0,013
	Начальная скорость, мкм/ч	3,1	3	2,91	2,84
5	Температура раствора, К	298	308	318	328
	Начальная скорость, мкм/ч	1,44	2,37	3,77	5,85

Критерии получения положительной оценки за работу

Они вытекают из корректного выполнения всех пунктов приведенных ранее планов выполнения практических работ. Работа должна быть оформлена в виде пояснительной записки.

Пояснительная записка включает в себя:

- титульный лист;
- задание на работу;
- краткую теоретическую часть с обоснованием выбора метода определения параметров уравнения;
- краткую теоретическую часть с информацией о процессе химического меднения;
- графическое изображение полученных зависимостей и результаты расчетов;
- полученное кинетическое уравнение и его анализ;
- список использованной литературы.

Большое внимание следует уделить построению и оформлению графических зависимостей, тут важны:

- аккуратность выполнения;
- наличие всех необходимых подписей по осям;
- наличие названия рисунка;
- наличие ссылки на рисунок в тексте пояснительной записки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Байрамов, В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М.Байрамов; под ред. В.В. Лунина. М. : Академия, 2003. 256 с.
2. Афанасьев, Б.Н. Физическая химия: учебное пособие / Б.Н. Афанасьев, Ю.П. Акулова. – СПб. : Издательство «Лань», 2012. – С. 335–338.
3. Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ : учеб. пособие для вузов: в 2-х кн. / ред. К.С. Краснов. – 3-е изд., испр. – М. : Высшая школа, 2001. – С. 105–110.
4. Определение параметров кинетических уравнений: учебное пособие / Степановских Е.И., Макурин Ю.Н., Маскаева Л.Н., Морозова И.М. – Екатеринбург : УГТУ–УПИ, 2008. –73 с.

Учебное электронное текстовое издание

Степановских Елена Ивановна

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ

Материалы для практической работы

Подготовка к публикации

Е.И. Степановских

Рекомендовано Методическим советом

Разрешено к публикации . . . 2020

Электронный формат – pdf

Объем 1 уч.-изд.л.



620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Информационный портал УрФУ

<http://www.ustu.ru>