

В. А. Литвин

**НАНОСТРУКТУРНІ СИСТЕМИ
І МАТЕРІАЛИ**
збірник задач

*Посібник для студентів
вищих навчальних закладів*

Черкаси – 2014

УДК 620.3
ББК 24.4 я 73-1
Л64

Литвин В.А. Наноструктурні системи і матеріали: збірник задач –
Черкаси: Вид. від. ЧНУ імені Богдана Хмельницького, 2014. – 152 с.

Рецензенти:

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та хімічної технології неорганічних речовин Черкаського державного технологічного університету *Т.В. Солодовнік*;

кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького *В.І. Бойко*.

Посібник складений у відповідності з програмою курсу «Наноструктурні системи та матеріали» і охоплює основні розділи цього курсу. В кожному розділі представлено теоретичні відомості та приклади розв'язання типових задач. Дано велику кількість задач для самостійного розв'язку, що дозволяє студентам закріпити теоретичні знання, отримані в рамках лекційного курсу.

Посібник буде корисним для студентів хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів, а також його можуть використовувати студенти інших спеціальностей та вчителі шкіл з поглибленим вивченням хімії.

УДК 620.3
ББК 24.4 я 73-1

Рекомендовано до друку Вченою радою Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 6 від 27 березня 2014 р.)

© ЧНУ ім. Б. Хмельницького 2014
© В.А. Литвин

Зміст

Передмова	5
Розділ 1. Просторова будова наноматеріалів	7
1.1. Основні характеристики наносистем	7
1.2. Кластери металів із щільною упаковкою атомів і заповненими оболонками	8
Приклади розв'язування задач	9
Задачі для самостійного розв'язування	12
Розділ 2. Фізико-хімічні закономірності утворення нанокластерів	19
2.1. Гомогенне утворення нової фази	19
2.2. Гетерогенне утворення нової фази	21
2.3. Швидкість утворення нової фази	22
Приклади розв'язування задач	23
Задачі для самостійного розв'язування	25
Розділ 3. Карбонові наноматеріали	27
3.1. Графен	27
3.2. Карбонові нанотрубки	27
3.3. Фулерени	31
Приклади розв'язування задач	34
Задачі для самостійного розв'язування	37
Розділ 4. Фізико-хімічні властивості наночастинок та наноматеріалів	44
4.1. Вплив дисперсності на приріст енергії Гіббса	44
4.2. Вплив дисперсності на величину хімічного потенціалу. Рівняння Кельвіна	44
4.3. Вплив дисперсності на розчинність твердого тіла	45
4.4. Вплив дисперсності на температуру фазових перетворень ...	46
4.5. Вплив дисперсності на теплоємність	48
4.6. Вплив дисперсності на електродний потенціал	50
4.7. Вплив дисперсності на параметри кристалічної ґратки	51
Приклади розв'язування задач	52
Задачі для самостійного розв'язування	56
Розділ 5. Фізико-хімічні закономірності процесів, що протікають в нанопористих системах	63
Приклади розв'язування задач	66
Задачі для самостійного розв'язування	68

Розділ 6. Молекулярно-кінетичні властивості нанодисперсних систем	72
6.1. Дифузія	72
6.2. Броунівський рух	73
6.3. Осмос	73
6.4. Седиментаційна рівновага	74
Приклади розв'язування задач	75
Задачі для самостійного розв'язування	79
Розділ 7. Електрокінетичні явища нанодисперсних систем ...	83
Приклади розв'язування задач	85
Задачі для самостійного розв'язування	86
Розділ 8. Агрегативна стійкість і коагуляція наносистем	89
Приклади розв'язування задач	93
Задачі для самостійного розв'язування	99
Розділ 9. Методи дослідження наносистем	105
Приклади розв'язування задач	111
Задачі для самостійного розв'язування	114
Розділ 10. Застосування наночастинок і наноматеріалів	128
10.1. Нанокаталіз	128
10.2. Воднева енергетика	131
Приклади розв'язування задач	134
Задачі для самостійного розв'язування	136
Список використаних джерел	141
Додатки	
Додаток 1. Одиниці вимірювання фізичних величин	143
Додаток 2. Основні фундаментальні фізичні константи	143
Додаток 3. Множники і префікси для утворення десяткових кратних одиниць та їх найменування	144
Додаток 4. Густина деяких металів	144
Додаток 5. Довжини хвиль K_{α} -лінії залежно від матеріалу анода рентгенівської трубки	145
Додаток 6. Константа Гамакера для неорганічних речовин у воді ...	145
Додаток 7. Площа плоских фігур	145
Додаток 8. Геометричні характеристики об'ємних фігур	145
Додаток 9. Періодична таблиця хімічних елементів Д.І. Менделєєва	146
Відповіді	147

Передмова

За останні два десятиліття нанотехнології стали стратегічним індустріальним напрямком. В даний час більше 50 країн проводить дослідження і розробки в області нанотехнології і не менше 30 країн мають свої національні програми в цій області. Фундаментальні дослідження з проблем нанотехнології ведуться і в Україні, наприклад в рамках комплексної програми НАН України «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології», українсько-російської програми «Нанофізика і наноелектроніка» та ін. Інтенсивність наукових досліджень в області нанотехнологій характеризується експоненційним ростом наукових публікацій. В даний час більше 20-ти міжнародних журналів присвячені виключно наноматеріалам і нанотехнологіям. З'являються нові монографії, збірки праць, навчальні посібники, присвячені різним проблемам нанотехнологій. Щорічно кількість міжнародних конференцій по цій тематиці досягає 20-30. За унікальні результати досліджень в області наноматеріалів, нанотехнологій і наноелектроніки було присуджено шість нобелівських премій. За багатьма прогнозами саме розвиток нанотехнологій визначить обличчя XXI століття, подібно як відкриття атомної енергії, винахід лазера, транзистора і комп'ютера визначили обличчя XX століття. Інтерес до нанорозмірного стану пов'язаний з реальною можливістю практичної реалізації їх унікальних властивостей у різних областях науки і техніки. У зв'язку з цим виникла потреба у висококваліфікованих кадрах, тому у багатьох вищих навчальних закладах читаються курси лекцій, вводяться нові спеціальності з нанотехнологій та наноматеріалів.

Даний збірник задач призначений для студентів, які вивчають дисципліну «Наноструктурні системи і матеріали». Автор намагався створити сучасний збірник, який відповідав би вимогам організації як аудиторної, так і самостійної роботи студентів.

Посібник складається із десяти розділів, які містять близько 300 задач. На початку кожного розділу наведений короткий теоретичний матеріал, основні формули для розрахунків, представлені необхідні графічні залежності, приведені приклади розв'язування типових задач. У кінці кожного розділу пропонуються умови задач для самостійного розв'язування, які повинні сприяти більш глибокому засвоєнню теоретичного курсу, допомагати грамотно обробляти експериментальний матеріал, застосовувати знання з нанохімії в подальшій практичній роботі.

Нанотехнологія є міждисциплінарною наукою і охоплює практично всі області знань: фізику, хімію, біологію та ін. Однак автор намагався зробити акцент на хімічних аспектах нанотехнологій із залученням необхідних знань з елементарної математики. Варто відмітити, що в

нанохімії і нанотехнологіях достатньо ефективно можуть використовуватися теоретичні положення і експериментальні методи колоїдної хімії. Наносистеми за прийнятою в колоїдній хімії класифікацією відносяться до ультрадисперсних колоїдних систем з розмірами частинок, які лежать в інтервалі від 1 до 100 нм. Ця область розмірів відповідає граничному ступеню дисперсності, при якій колоїдна система ще зберігає одну із головних властивостей – гетерогенність. Але екстраполяція законів колоїдної хімії і уявлень про будову дисперсних частинок та тонких шарів на область нанорозмірів повинна проводитися з великою обережністю, оскільки, чим ближче розмір дисперсної фази частинки до нанорозміру, тим сильніше проявляються масштабні ефекти – залежність різних властивостей від розміру частинок. Однак, при виконанні належних обмежень, методи і концепції колоїдної хімії можуть успішно працювати і в нанохімії. Тому у даному збірнику поряд із задачами, які пов'язані з розмірними ефектами в нанодисперсних системах, присутні задачі з області колоїдної хімії.

У додатки збірника включено таблиці деяких фізико-хімічних величин і математичні формули, які найчастіше використовуються. Така структура збірника повинна суттєво допомогти студентам самостійно опанувати програмний матеріал.

Збірник буде корисний студентам хімічних, біологічних, медичних та інших спеціальностей, а також викладачам при організації як аудиторної, так і самостійної роботи студентів.

Розділ 1

ПРОСТОРОВА БУДОВА НАНОМАТЕРІАЛІВ

До наноматеріалів відносять матеріали чи системи з розміром морфологічних елементів в діапазоні 1-100 нм. Виділення таких матеріалів в окремий клас обумовлено наявністю великої кількості експериментальних фактів, які підтверджують зміну характеристик матеріалу зі зменшенням розміру частинок порошку, товщини плівки, діаметру кристалу до декількох десятків нанометрів. Значний прикладний інтерес до наноматеріалів визначається ефективністю їх застосування в різних технологічних областях – від створення конструкційних матеріалів до фармакології.

1.1. Основні характеристики наносистем

Для характеристики наносистем використовують три основні величини:

1. Поперечний розмір частинок – діаметр (d) для сферичних частинок, довжина ребра (l) для кубічних частинок.
2. Дисперсність (D) – величина, обернено пропорційна поперечному розміру частинок:

$$D = 1/d \text{ (м}^{-1}\text{)}. \quad (1.1)$$

3. Питома поверхня ($S_{\text{пит.}}$) – це міжфазна поверхня, що припадає на одиницю об'єму (V) або на одиницю маси (m) дисперсної фази (д.ф.):

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{д.ф.}}}{V_{\text{д.ф.}}} \text{ (м}^{-1}\text{)} \text{ або } S_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{д.ф.}}}{m_{\text{д.ф.}}} = \frac{S_{\text{д.ф.}}}{\rho_{\text{д.ф.}} V_{\text{д.ф.}}} \text{ (м}^2\text{/кг)}. \quad (1.2)$$

Питому поверхню нанофази можна розрахувати, якщо відомі розмір і форма частинок. Наприклад:

- 1) для сферичних частинок радіусом r : $S_{\text{кулі}} = 4\pi r^2$; $V_{\text{кулі}} = 4/3\pi r^3$, тоді:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D; \quad (1.3)$$

- 2) для кубічних частинок зі стороною l : $S_{\text{куб.}} = 6l^2$; $V_{\text{куб.}} = l^3$, тоді:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} = 6D; \quad (1.4)$$

- 3) для циліндричних частинок радіусом r і висотою l : $S_{\text{цил.}} = 2\pi r l$; $V_{\text{цил.}} = \pi r^2 l$, тоді:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{2\pi r l}{\pi r^2 l} = \frac{2}{r} = 4D. \quad (1.5)$$

В загальному випадку $S_{\text{пит.}} = kD$, де k – коефіцієнт, що залежить від форми частинки. Таким чином, питома поверхня прямо пропорційна дисперсності, і обернено пропорційна поперечному розміру частинок.

Залежно від розміру частинок системи можуть бути моно- і полідисперсними. Реальні системи завжди полідисперсні.

Число сферичних частинок (n) в 1 м^3 наносистеми дорівнює відношенню об'єму (1 м^3) системи ($V_{\text{заг.}}$) до об'єму однієї сферичної частинки ($V_{\text{кулі}}$):

$$n = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{кулі}}} = \frac{1}{4/3\pi r^3}. \quad (1.6)$$

Сумарна площа поверхні ($S_{\text{заг.}}$) сферичних частинок в 1 м^3 наносистеми буде рівна добутку числа частинок на площу кожної частинки:

$$S_{\text{заг.}} = n \cdot S_{\text{кулі}} = \frac{1}{4/3\pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D. \quad (1.7)$$

В даному випадку питома площа поверхні наночастинок рівна:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{заг.}}}{V_{\text{заг.}}} = \frac{6D}{1} = 6D. \quad (1.8)$$

Число сферичних частинок (n) в 1 кг наносистеми дорівнює відношенню маси всієї наносистеми (1 кг) до маси однієї частинки. Маса однієї сферичної наночастинки рівна добутку об'єму кулі на густину (ρ , кг/м^3):

$$m_{\text{кулі}} = V_{\text{кулі}} \cdot \rho = 4/3\pi r^3 \rho. \quad (1.9)$$

Тоді число частинок в 1 кг золю для сферичних наночастинок:

$$n = \frac{m_{\text{заг.}}}{m_{\text{кулі}}} = \frac{1}{4/3\pi r^3 \cdot \rho}. \quad (1.10)$$

Сумарна площа поверхні 1 кг золю буде рівна добутку числа частинок на площу кожної частинки:

$$S_{\text{заг.}} = n \cdot S_{\text{кулі}} = \frac{1}{4/3\pi r^3 \cdot \rho} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3}{r \cdot \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}. \quad (1.11)$$

Питома площа поверхні наночастинок в даному випадку визначається за формулою:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{заг.}}}{m_{\text{заг.}}} = \frac{6D}{1 \cdot \rho} = \frac{6D}{\rho}. \quad (1.12)$$




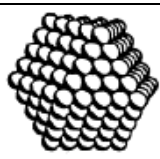
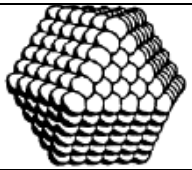
1.2. Кластери металів із щільною упаковкою атомів і заповненими оболонками

Цікавими об'єктами нанохімії, що мають задану упаковку атомів і правильну геометричну форму є кластери металів. Кластерами називають нанооб'єкти, які складаються з порівняно невеликої кількості атомів, від одиниць до сотень тисяч. Кластери мають нанорозміри у всіх трьох напрямках. Нанокластери металів створюються шляхом послідовного упакування шарів або оболонок атомів навколо центрального атома. Кластери з регулярною зовнішньою геометрією, в

яких зовнішні шари повністю упаковані, називаються «магічними кластерами» або кластерами із заповненою оболонкою.

Структури найпростіших кластерів із заповненою оболонкою при гексагональному найпростішому упакуванні атомів наведені в табл. 1.1. (перший атом вважається нульовою оболонкою). Кожний атом металу має максимально можливе число ближніх сусідів, що надає додаткову стабільність кластерам.

Таблиця 1.1. Моделі «магічних кластерів»

«Магічні кластери»					
Число оболонок	1	2	3	4	5
Число атомів у кластері	$1+12=13$	$13+42=55$	$55+92=147$	$147+162=309$	$309+252=561$

Число атомів металу в i -му щільно упакованому шарі навколо центрального атома в металополіедрі (N_i) і сумарне число атомів у металополіедрі (N_Σ) розраховують за формулами:

$$N_i = 10i^2 + 2 \quad (1.13)$$

$$N_\Sigma = 1/3(10m^3 + 15m^2 + 11m + 3) \quad (1.14)$$

де i – номер шару, m – загальне число щільно упакованих шарів навколо центрального атома.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Наночастинки золота мають кубічну форму з довжиною ребра 20 нм. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок масою 1 г. Густина золота складає $19,3 \text{ г/см}^3$.

Розв'язування

1. Знайдемо об'єм 1 г наночастинок золота. Оскільки $m = \rho \cdot V$, то:

$$V_{\text{заг.}} = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \text{ г}}{19,3 \text{ г/см}^3} = 51,81 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3;$$

2. Розрахуємо об'єм 1 частинки, виходячи з того, що вона має форму куба:

$$V_{\text{куб.}} = l^3 = (20 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3;$$

3. Обчислимо кількість частинок в системі:

$$n_{\text{част.}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{куб.}}} = \frac{51,81 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3}{8 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3} = 6,48 \cdot 10^{15} \text{ частинок};$$

4. Знайдемо площу однієї частинки:

$$S_{\text{куб.}} = 6 \cdot l^2 = 6 \cdot (20 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 = 2,4 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2;$$

5. Розрахуємо сумарну площу поверхні наночастинок:

$$S = n_{\text{част.}} \cdot S_{\text{куб.}} = 6,48 \cdot 10^{15} \cdot 2,4 \cdot 10^{-15} = 15,6 \text{ м}^2.$$

Відповідь: 15,6 м².

Приклад 2. Наночастинки срібла мають сферичну форму з діаметром 10 нм. Якої довжини буде ланцюг, якщо 1 г сферичних наночастинок срібла розмістити один за одним? Густина срібла складає 10,5 г/см³.

Розв'язування

Довжина ланцюга срібла рівна добутку кількості сферичних наночастинок ($N_{\text{част.}}$) на діаметр однієї сферичної наночастинки (d):

$$L = n_{\text{част.}} \cdot d.$$

Число наночастинок золю дорівнює загальному об'єму золю ($V_{\text{заг.}}$) поділеному на об'єм однієї сферичної наночастинки срібла ($V_{\text{кулі}}$):

$$n_{\text{част.}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{кулі}}}.$$

1. Знайдемо загальний об'єм золю:

$$V_{\text{заг.}} = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \text{ г}}{10,5 \text{ г/см}^3} = 95,24 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3;$$

2. Об'єм однієї сферичної наночастинки срібла рівний:

$$V_{\text{заг.}} = 4/3\pi r^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (10 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 4,210^{-18} \text{ см}^3;$$

3. Число частинок золю рівне:

$$n_{\text{част.}} = \frac{V_{\text{заг.}}}{V_{\text{кулі}}} = \frac{95,24 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3}{4,19 \cdot 10^{-18} \text{ см}^3} = 2,3 \cdot 10^{16} \text{ частинок.}$$

4. Довжина ланцюга срібла буде рівна:

$$L = n_{\text{част.}} \cdot d = 2,3 \cdot 10^{16} \cdot 10 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 2,3 \cdot 10^8 \text{ м} = 2,3 \cdot 10^5 \text{ км.}$$

Відповідь: 2,3·10⁵ км.

Приклад 3. Оцініть, яка частка (в %) атомів Ауруму знаходиться на поверхні сферичної наночастинки золота діаметром 3 нм. Радіус атома Au складає 0,144 нм.

Розв'язування

Будемо вважати, що поверхня наночастинок проходить по зовнішнім точкам атомів-куль (рис. 1.1). Для оцінки частки атомів в поверхневому шарі потрібно знайти об'єм поверхневого шару $V_{\text{пов.}}$ і поділити його на об'єм наночастинки $V_{\text{нч}}$.

1. Об'єм наночастинки золота діаметром 3 нм рівний ($r = 1,5$ нм):

$$V_{\text{нч}} = 4/3\pi r_{\text{нч}}^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 1,5^3 = 14,13 \text{ нм}^3.$$

2. Об'єм поверхневого шару рівний різниці об'єму наночастинки і внутрішнього об'єму – кулі радіусом $r_{\text{НЧ}} - 2r_{\text{атом}}$:

$$V_{\text{пов.}} = V_{\text{НЧ}} - 4/3\pi(r_{\text{НЧ}} - 2r_{\text{атом}})^3 = 14,13 - 4/3 \cdot 3,14 \cdot (1,5 - 2 \cdot 0,144)^3 = 6,68 \text{ нм}^3.$$

3. Розрахуємо частку атомів Ауруму, які знаходяться на поверхні частинки:

$$\frac{V_{\text{пов.}}}{V_{\text{НЧ}}} = \frac{6,68 \text{ нм}^3}{14,13 \text{ нм}^3} = 0,47 \text{ або } 47\%.$$

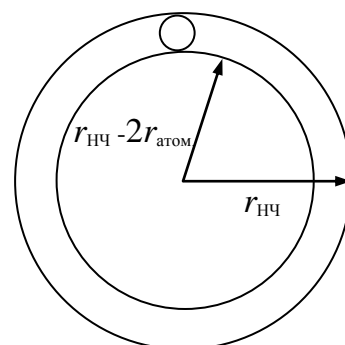


Рис. 1.1. Переріз сферичної наночастинки

Відповідь: 47%.

Приклад 4. Знайдіть питому поверхню 10 г сферичних наночастинок паладію діаметром 50 нм. Густина паладію рівна 12,02 г/см³.

Розв'язування

1. Знайдемо число частинок в 10 г нанофазі:

$$n = \frac{m_{\text{заг.}}}{m_{\text{кулі}}} = \frac{m_{\text{заг.}}}{4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \frac{10 \text{ г}}{4/3 \cdot 3,14 \cdot (25 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 \cdot 12,02 \text{ г/см}^3} = 1,27 \cdot 10^{16}.$$

2. Знайдемо сумарну площу поверхні:

$$S_{\text{заг.}} = n \cdot S_{\text{кулі}} = n \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 1,27 \cdot 10^{16} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot (25 \cdot 10^{-7} \text{ см})^2 = 9,97 \cdot 10^5 \text{ см}^2.$$

3. Знайдемо питому площу поверхні:

$$S_{\text{пит.}} = \frac{S_{\text{заг.}}}{m_{\text{заг.}}} = \frac{9,97 \cdot 10^5 \text{ см}^2}{10 \text{ г}} = 9,97 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Відповідь: $9,97 \cdot 10^4 \text{ см}^2/\text{г}$.

Приклад 5. Оцініть, скільки атомів металу входить до наночастинки срібла сферичної форми радіусом 5 нм. Густина срібла рівна 10,5 г/см³.

Розв'язування

1. Розрахуємо об'єм наночастинки радіусом 5 нм (або $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$):

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-7})^3 = 5,23 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3.$$

2. Знайдемо масу однієї наночастинки:

$$m = \rho \cdot V = 10,5 \cdot 5,23 \cdot 10^{-19} = 5,5 \cdot 10^{-18} \text{ г}.$$

3. Обчислимо кількість речовини срібла, що міститься в одній наночастинці:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{5,5 \cdot 10^{-18}}{107,9} = 5,1 \cdot 10^{-20} \text{ моль}.$$

4. Розрахуємо кількість атомів, що міститься в одній наночастинці:

$$N = \nu \cdot N_A = 5,1 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 30658 \text{ атомів}.$$

Відповідь: 30658 атомів.

Задачі для самостійного розв'язування

- 1.1. Скільки наночастинок платини радіусом 60 нм може утворитися з 3 г платини? Густина платини становить $21,45 \text{ г/см}^3$.
- 1.2. Розрахувати число наночастинок заліза радіусом 25 нм, яке можна отримати з 2,5 мг заліза. Густина заліза рівна $7,87 \text{ г/см}^3$.
- 1.3. Скільки наночастинок міді радіусом $5 \cdot 10^{-7} \text{ см}$ можна отримати з 10 мг міді. Густина міді рівна $8,96 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
- 1.4. Скільки наночастинок паладію діаметром $50 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ можна отримати з $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ паладію. Густина паладію рівна $12,02 \text{ г/см}^3$.
- 1.5. Знайти число наночастинок кремнію N , якщо відома їх маса $m = 2 \text{ мг}$, радіус $r = 50 \text{ нм}$ і густина кремнію $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.6. Скільки наночастинок ртуті радіусом 15 нм можна отримати із 30 см^3 ртуті?
- 1.7. Вважаючи частинки срібла у гідрозолі сферичними з середнім діаметром 25 нм, обчислити кількість частинок, які утворяться з одного моля срібла. Густина срібла рівна $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 1.8. Якої довжини буде нитка золота, якщо 50 г кубиків золота розмістити один за одним? Довжина ребра кубика золота складає $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Густина золота – $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.9. Наночастинки золота мають кубічну форму з довжиною ребра 20 нм. Якої довжини буде ланцюг, якщо 3 г кубиків золота розмістити один за одним? Густина золота складає $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.10. Якої довжини буде нитка срібла, якщо 48 г сферичних наночастинок срібла розмістити один за одним? Радіус наночастинок срібла складає 6 нм. Густина срібла – $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 1.11. Якої довжини буде нанонитка із молібдену, якщо 55 г сферичних наночастинок молібдену розмістити один за одним? Радіус наночастинок молібдену складає 6 нм. Густина молібдену – $10,22 \text{ г/см}^3$.
- 1.12. Якої довжини буде нанонитка міді, якщо 18 г кубиків міді розмістити один за одним? Довжина ребра кубика міді складає $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Густина міді – $8,96 \text{ г/см}^3$.
- 1.13. Розрахуйте сумарну площу поверхні 3 г золота, подрібненого на правильні кубики з довжиною ребра 5 нм. Густина золота становить $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.14. Розрахуйте сумарну площу поверхні 2 г платини, подрібненої на правильні кубики з довжиною ребра $1 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Густина платини рівна $21,4 \text{ г/см}^3$.

1.15. Золь ртуті складається із кульок діаметром 60 нм. Чому рівна сумарна поверхня наночастинок, які утворюються з $0,5 \text{ см}^3$ ртуті?

1.16. Довжина ребра наночастинок золота дорівнює 10^{-8} м. Приймаючи частинки золота у формі кубиків, визначте, яку поверхню $S_{\text{заг}}$ вони можуть покрити, якщо їх щільно упакувати в один шар. Маса наночастинок золота 1 г. Густина золота становить $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

1.17. Довжина ребра наночастинок цинку дорівнює $1 \cdot 10^{-8}$ м. Приймаючи частинки цинку у формі кубиків, визначте загальну площу поверхні, яку вони можуть покрити, якщо їх щільно упакувати в один шар. Маса наночастинок цинку складає 5 г. Густина цинку становить $7,13 \text{ г/см}^3$.

1.18. Припускаючи, що в колоїдному розчині золота кожна частинка являє собою куб з довжиною ребра 18 нм, розрахуйте:

- а) число частинок в 1 г золю золота;
- б) загальну площу поверхні наночастинок золота.

Густина золота складає $19,3 \text{ г/см}^3$.

1.19. Дисперсність золю ртуті складає $16 \cdot 10^9$ м. Розрахуйте:

- а) сумарну поверхню 1 г наночастинок ртуті;
- б) загальне число частинок в розчині при дробленні 0,1 г ртуті.

Прийміть, що частинки ртуті мають сферичну форму. Густина ртуті рівна $13,56 \text{ г/см}^3$.

1.20. Приймаючи, що в золі срібла кожна наночастинка являє собою куб з довжиною ребра $l = 4 \cdot 10^{-8}$ м, визначити, скільки наночастинок можна отримати з 0,1 г срібла. Знайдіть сумарну поверхню одержаних наночастинок і розрахуйте поверхню одного кубика срібла масою 0,1 г. Густина срібла рівна $10,5 \text{ г/см}^3$.

1.21. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок нікелю, які містяться в 50 г нікель-карбонowego нанокompозиту, вміст нікелю в якому складає 40%. Наночастинки вважати сферичними з середнім діаметром 56 нм. Густина нікелю становить $8,9 \text{ г/см}^3$.

1.22. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок срібла, які містяться в 150 г аргентум-карбонowego нанокompозиту, в якому вміст срібла складає 83 %. Наночастинки вважати сферичними з радіусом 12 нм. Густина срібла рівна $10,5 \text{ г/см}^3$.

1.23. Загальна площа поверхні наночастинок срібла сферичної форми складає $5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$. Знайдіть питому площу поверхні 10 г наночастинок.

1.24. Розрахуйте питому площу поверхні наночастинок гідрозолу As_2S_3 , якщо середній діаметр частинок рівний 12 нм, а густина – $3,43 \text{ г/см}^3$. Відповідь дайте в м^{-1} і $\text{м}^2/\text{кг}$.

1.25. Розрахуйте питому площу поверхні 5 см^3 сферичних наночастинок золота з діаметром 7 нм. Густина золота становить $19,3 \text{ г/см}^3$. Відповідь дайте в м^{-1} і $\text{м}^2/\text{кг}$.

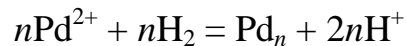
- 1.26.** Знайдіть питому площу поверхні 20 г сферичних наночастинок паладію з діаметром 60 нм. Густина паладію складає $12,02 \text{ г/см}^3$.
- 1.27.** Знайдіть питому площу поверхні 5 г сферичних наночастинок кадмію з діаметром 6 нм. Густина кадмію складає 8650 кг/м^3 .
- 1.28.** Золь паладію складається із кубічних наночастинок із ребром 6 нм. Чому рівна питома поверхня наночастинок, одержаних з 5 г паладію? Густина паладію становить $12,02 \text{ г/см}^3$.
- 1.29.** Розрахуйте питому площу поверхні 8 г золота, подрібненого на правильні кубики з довжиною ребра 4 нм. Густина золота становить $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.30.** Розрахуйте питому площу поверхні 20 г нікелю, подрібненого на правильні кубики з довжиною ребра 20 нм. Густина нікелю становить $8,91 \text{ г/см}^3$.
- 1.31.** Гідрозоль золота містить сферичні частинки, причому 30 % маси припадає на частинки з радіусом 5 нм, а маса інших – на частинки радіусом 20 нм. Яка питома поверхня наночастинок золота? Густина золота становить $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.32.** Гідрозоль срібла містить сферичні частинки, причому 40 % маси припадає на частинки з радіусом 10 нм, а маса інших – на частинки радіусом 40 нм. Яка питома поверхня наночастинок срібла? Густина срібла становить $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 1.33.** Знайти питому поверхню сферичних наночастинок паладію в гідрозолі, якщо 15 % маси припадає на частинки з радіусом 2 нм, а маса інших – на частинки радіусом 8 нм. Густина паладію складає $12,02 \text{ г/см}^3$.
- 1.34.** Розрахуйте середній діаметр наночастинок платини, якщо їх питома поверхня рівна $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а густина платини – $21,45 \text{ г/см}^3$.
- 1.35.** Розрахуйте середній радіус наночастинок силікагелю, якщо їх питома поверхня дорівнює $8,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а густина $\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$.
- 1.36.** Питома площа поверхні наночастинок цинку складає $8,05 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$. Розрахуйте середній діаметр наночастинок цинку, якщо їх густина рівна $7,13 \text{ г/см}^3$.
- 1.37.** Обчисліть середню довжину ребра наночастинок кобальту кубічної форми, якщо їх питома поверхня рівна $3,3 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а густина кобальту – 8900 кг/м^3 .
- 1.38.** Обчисліть середню довжину ребра наночастинок молібдену кубічної форми, якщо їх питома поверхня рівна $10,5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$, а густина молібдену – $10,22 \text{ г/см}^3$.

- 1.39.** Питома поверхня наночастинок золота кубічної форми рівна $85 \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{г}$. Обчисліть середню довжину ребра наночастинок золота, якщо їх густина рівна $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.40.** Два наноматеріали одного і того ж хімічного складу складаються із частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 20 нм, а другого – 100 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?
- 1.41.** Два наноматеріали одного і того ж хімічного складу складаються із частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 200 нм, а другого – 40 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому поверхню і у скільки разів?
- 1.42.** У скільки разів питома поверхня наночастинок срібла діаметром 10 нм більша за питому поверхню наночастинок срібла діаметром 100 нм.
- 1.43.** Скільки атомів металу входить до складу сферичної наночастинок нікелю діаметром 3 нм. Густина нікелю становить $8,91 \text{ г/см}^3$.
- 1.44.** Оцініть число атомів металу, що входить до складу сферичної наночастинок міді радіусом 8,5 нм. Густина міді становить $8,96 \text{ г/см}^3$.
- 1.45.** Скільки атомів металу міститься у сферичній наночастинок заліза радіусом 2,5 нм. Густина заліза становить $7,87 \text{ г/см}^3$.
- 1.46.** Скільки атомів металу міститься у кубічній наночастинок кобальту з довжиною ребра 5 нм. Густина кобальту становить 8900 кг/м^3 .
- 1.47.** Оцініть, скільки атомів металу міститься у кубічній наночастинок срібла з довжиною ребра 10 нм. Густина срібла становить $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 1.48.** Оцініть, скільки атомів металу входить до складу нанострижня ZnO діаметром 20 нм і довжиною 1 мм, якщо відомо, що густина оксиду цинку рівна $5,75 \text{ г/см}^3$.
- 1.49.** Оцініть, скільки атомів металу входить до складу нанострижня кобальту діаметром 10 нм і довжиною 2 мкм, якщо відомо, що густина кобальту рівна $8,90 \text{ г/см}^3$.
- 1.50.** Який радіус має наночастинок срібла, що містить 12000 атомів? Густина срібла рівна $10,5 \text{ г/см}^3$.
- 1.51.** Обчисліть діаметр наночастинок нікелю, що містить $10,2 \cdot 10^3$ атомів? Густина нікелю рівна $8,91 \text{ г/см}^3$.
- 1.52.** Обчисліть довжину ребра кубічної наночастинок міді, що містить $1,5 \cdot 10^4$ атомів? Густина міді рівна $8,96 \text{ г/см}^3$.
- 1.53.** Скільки наночастинок Au_{55} теоретично можна отримати з 1,0 нг AuCl_3 ?

- 1.54.** Скільки наночастинок складу Au_8 можна одержати із $2,5 \text{ см}^3$ металу? Густина золота складає $19,3 \text{ г/см}^3$?
- 1.55.** Скільки наночастинок Pt_{100} теоретично можна отримати з $1,0 \text{ нг}$ хлориду платини PtCl_4 ?
- 1.56.** Скільки наночастинок $(\text{TiO}_2)_{300}$ теоретично можна отримати з $1,0 \text{ нг}$ титану?
- 1.57.** Наночастинка, що містить 55 атомів золота, має діаметр $1,4 \text{ нм}$. Оцініть радіус атома золота, вважаючи, що атоми в наночастинці займають 70% її об'єму.
- 1.58.** Вважаючи наночастинки нікелю сферичними, обчислити середню кількість атомів нікелю в одній наночастинці та обчислити середню масу однієї наночастинки. Середній діаметр частинок складає 18 нм . Густина нікелю рівна $8,91 \text{ г/см}^3$.
- 1.59.** Розрахувати кількість речовини золота в одній наночастинці та кількість наночастинок в 1 г аурум-карбонowego нанокompозиту з масовою часткою золота 20% . Наночастинки вважати сферичними з радіусом $4,2 \text{ нм}$. Густина золота рівна $19,3 \text{ г/см}^3$.
- 1.60.** Оцініть число атомів Ауруму в наночастинці золота діаметром 3 нм . Радіус атома Ауруму складає $0,144 \text{ нм}$.
- 1.61.** Скільки атомів міститься в наночастинці міді радіусом $6,2 \text{ нм}$. Радіус атома Купруму складає $0,128 \text{ нм}$.
- 1.62.** Оцініть, яка частка (в $\%$) атомів Аргентуму знаходиться на поверхні сферичної наночастинки срібла діаметром 5 нм . Радіус атома Аргентуму складає $0,145 \text{ нм}$.
- 1.63.** Оцініть, яка частка (в $\%$) атомів Феруму знаходиться на поверхні сферичної наночастинки заліза діаметром 10 нм . Радіус атома Fe складає $0,124 \text{ нм}$.
- 1.64.** Яка частка (в $\%$) атомів Цинку знаходиться на поверхні сферичної наночастинки цинку діаметром 2 нм . Радіус атома Zn складає $0,138 \text{ нм}$.
- 1.65.** Побудувати графічну залежність кількості атомів Аргентуму на поверхні наночастинок срібла (в $\%$) від розміру частинок ($d = 1-30 \text{ нм}$). Радіус атома Аргентуму рівний $0,145 \text{ нм}$.
- 1.66.** Побудувати графічну залежність кількості атомів Аргентуму в об'ємі наночастинок срібла (в $\%$) від розміру частинок ($d = 1-30 \text{ нм}$). Радіус атома Аргентуму рівний $0,145 \text{ нм}$.
- 1.67.** Визначте формулу наночастинок золота Au_n , яка в 344 рази важча атома Сульфуру.

- 1.68.** Визначте формулу наночастинки паладію Pd_n , яка в 133 рази важча за атом Оксигену.
- 1.69.** Визначте формулу наночастинки молібдену Mo_n , яка в 3 рази важча наночастинки титану Ti_{60} .
- 1.70.** Визначте формулу наночастинки платини Pt_n , яка в 26 разів важча молекули фулерену C_{70} .
- 1.71.** Розрахуйте число атомів Ауруму в 6 нмоль золота, число атомів Оксигену в 10 нмоль кремнезему SiO_2 .
- 1.72.** При якому мінімальному n розмір частинки Au_n може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Ауруму – 136 пм (піко = 10^{-12}).
- 1.73.** При якому мінімальному n розмір частинки Fe_n може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Феруму – 132 пм.
- 1.74.** Оцініть, при якому мінімальному n розмір частинки Mo_n може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Молібдену – 154 пм.
- 1.75.** Оцініть, при якому мінімальному n розмір частинки Pt_n може потрапити в нанодіапазон? Радіус атома Платини – 136 пм.
- 1.76.** Порошок діоксиду титану має питому поверхню $110 \text{ м}^2/\text{г}$. Вважаючи, що порошок складається із сферичних частинок одного і того ж розміру, розрахуйте їх радіус. Скільки атомів Титану і Оксигену входить до складу однієї частинки? Густина TiO_2 рівна $3,6 \text{ г}/\text{см}^3$.
- 1.77.** Скільки атомів Паладію міститься в 6-й оболонці ікосаедричного кластера?
- 1.78.** Визначте число атомів золота, що міститься в 5-й оболонці ікосаедричного кластера і загальне число атомів в «магічному» кластері, який складається з 5-ти оболонок.
- 1.79.** Скільки атомів міститься в ікосаедричному кластері, який складається з семи щільно упакованих оболонок?
- 1.80.** Скільки атомів міститься в ікосаедричному кластері, який складається з десяти щільно упакованих оболонок?
- 1.81.** Кластери срібла сферичної форми мають діаметр 2,64 нм. Розрахуйте число атомів срібла в кластері. Чи мають ці кластери повністю заповнену оболонку? Густина срібла рівна $10,5 \text{ г}/\text{см}^3$.
- 1.82.** Розрахуйте число атомів паладію в кластері, діаметром 2,05 нм. Чи мають ці кластери повністю заповнену оболонку? Густина паладію рівна $12,02 \text{ г}/\text{см}^3$.
- 1.83.** Середній діаметр кластерів золота сферичної форми, визначений методом тунельної електронної мікроскопії, становить 1,8 нм. Чи можна назвати ці кластери «магічними»? Густина золота рівна $19,3 \text{ г}/\text{см}^3$.

1.84. Нанокластери Pd отримують прямою реакцією комплексу Pd(II)-полімер (1 мМ водний розчин) з газоподібним воднем:



Тунельна електронна мікроскопія показує, що ізольовані нанокластери Pd_n являють собою сферичні частинки, захищені полімером, з середнім діаметром 2,05 нм. Розрахуйте число атомів паладію (*N*) в кластері. Чи мають ці кластери повністю заповнену оболонку? Розрахуйте число оболонок в нанокластерах. Густина паладію ρ(Pd) = 12,02 г/см³.

1.85. Розрахувати число оболонок в кластерах нікелю діаметром 1,45 нм. Частинки вважати сферичними. Густина нікелю становить 8,9 г/см³.

1.86. Розрахувати число оболонок в сферичному кластері паладію радіусом 1,33 нм. Густина паладію рівна 12,02 г/см³.

1.87. Горіння наночастинок алюмінію супроводжується сильним вибухом. Визначте, яка кількість кисню (л, н.у.) необхідна для повного згорання зразку наночастинок алюмінію сферичної форми діаметром 10 нм та сумарною площею поверхні 100 м². Яка кількість тепла виділиться в результаті вибуху, викликаного горінням цієї кількості наночастинок алюмінію, якщо при горінні 1 моль алюмінію виділяється енергія 10,7 кДж? Густина алюмінію рівна 2,7 г/см³.

1.88. При зіткненні двох сферичних нанокластерів, які складаються із 1000 атомів, відбулося їх об'єднання (злиття). У скільки разів розмір утвореного кластеру буде більшим розміру вихідних нанокластерів? Визначте у скільки разів зменшиться кількість атомів, які знаходяться на поверхні утвореного кластера, порівняно з вихідними кластерами.

1.89. Мильну бульбашку діаметром 5 см з невагомою оболонкою заповнили сумішшю вуглекислого газу і гелію, густина якого складає 0,99 від густини повітря. Бульбашку помістили в аерозоль золотих наночастинок діаметром 50 нм. Скільки наночастинок повинно прилипнути до поверхні бульбашки, щоб її «сумарна» густина зрівнялась з густиною повітря? Чи буде вона при цьому продовжувати літати у повітрі? Густина золота рівна 19,3 г/см³.

Розділ 2

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ УТВОРЕННЯ НАНОКЛАСТЕРІВ

2.1. Гомогенне утворення нової фази

Початковою стадією утворення нанокластерів з гомогенної фази є зародкоутворення або нуклеація, яка може протікати також у порах і на поверхні адсорбентів. Пористі матриці дозволяють отримувати наносистеми шляхом просочування розчинами і проведення хімічної реакції в порах, як у мікро- або нанореакторах.

Для пересиченого розчину і переохолодженої рідини застосовується рівняння Гіббса-Фольмера:

$$\Delta G = S\sigma + \frac{V}{V_m} \Delta\mu, \quad (2.1)$$

де ΔG – зміна енергії Гіббса або робота утворення одного зародка конденсованої фази при постійних температурі і тиску; S – площа поверхні утвореного зародка; σ – питома поверхнева енергія (поверхневий натяг) на межі розділу конденсованої та об'ємної фаз; V – об'єм конденсованої фази; V_m – мольний об'єм конденсованої фази; $\Delta\mu$ – зміна хімічного потенціалу при утворенні нової фази.

Для зародка сферичної форми радіусом r рівняння (2.1) має вигляд:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} \Delta\mu. \quad (2.2)$$

При конденсації пересиченої пари і утворенні рідкої фази різниця хімічних потенціалів в рівнянні (2.2) являє собою роботу по ізотермічному перенесенню моля речовини зі стану рідини з тиском насичених парів при даній температурі p_s в парову фазу з тиском p . У зв'язку з цим рівняння (2.2) набуде вигляду:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V_m} RT \ln \gamma_n, \quad (2.3)$$

де $\gamma_n = p/p_s$ – ступінь пересичення. Це рівняння справедливе також для процесу виділення твердої і рідкої фаз з ідеального розчину з перенасиченням $\gamma_n = c/c_s$, де c і c_s – концентрації пересиченого і насиченого розчинів відповідно. Для неідеального розчину ступінь пересичення дорівнює відношенню активностей.

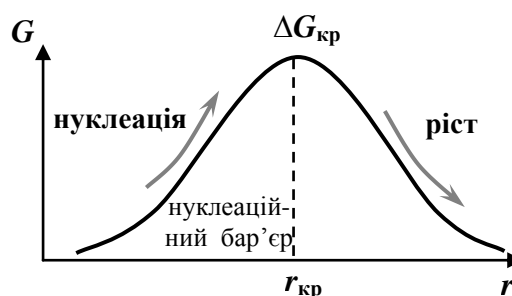


Рис. 2.1. Зміна енергії Гіббса в процесі нуклеації

Графік залежності величини ΔG від радіусу являє собою криву з максимумом в позитивній області значень зміни енергії Гіббса. Вважають, що координати максимуму відповідають деяким критичним значенням радіусу зародка ($r_{кр}$) і зміни енергії Гіббса ($\Delta G_{кр}$). Критичні зародки – це нестійкі частинки нової фази, які з однаковою ймовірністю можуть як рости, так і розпадатися. Всі центри кристалізації з розмірами менше критичного нестійкі, оскільки при їх рості вільна енергія повинна збільшуватися. Всі кристалічні зародки з розмірами більше критичного будуть рости, оскільки при цьому вільна енергія системи зменшується.

Критичний радіус зародка, знайдений з умови рівності нулю похідної функції (2.3) за r , виражається рівнянням:

$$r_{кр.} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_n} \quad (2.4)$$

Підставивши вираз (2.4) в (2.3), одержимо рівняння для розрахунку роботи утворення зародка критичного розміру:

$$\Delta G_{кр.} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2} \quad (2.5)$$

Нанокластери і нанокристалічна структура можуть бути отримані шляхом кристалізації аморфних сплавів. При цьому пересичення у вихідній фазі досягається шляхом переохолодження розплаву. Застосовуючи рівняння Гіббса-Гельмгольца до процесу затвердіння розплаву, можна записати:

$$\Delta\mu = -\Delta H_m - T\Delta S, \quad (2.6)$$

де ΔH_m – питома теплота плавлення, віднесена до 1 моль речовини; $\Delta\mu$ – різниця хімічних потенціалів твердої і рідкої фаз; ΔS – зміна ентропії при фазовому переході.

Якщо припустити, що теплота плавлення і зміна ентропії не залежать від температури, то отримаємо:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{\Delta\mu}{T} \right) = -\frac{\Delta H_m}{T^2} \quad (2.7)$$

Інтегрування рівняння (2.7) від температури плавлення, якій відповідає $\Delta\mu = 0$, до температури T дає наступний результат:

$$-\frac{\Delta\mu}{T} = \Delta H_m \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{пл.}} \right) = \Delta H_m \frac{\Delta T}{T_{пл.} T}, \quad (2.8)$$

$$\text{або } \Delta\mu = -\Delta H_m \frac{\Delta T}{T_{пл.}}, \quad (2.9)$$

де $\Delta T = T_{пл.} - T > 0$.

Підставляючи вираз (2.9) в рівняння (2.5) замість $RT \ln \gamma_n$ з урахуванням того, що останній вираз рівний $\Delta\mu$, отримуємо рівняння для роботи утворення зародка критичного розміру в розплаві:

$$\Delta G_{\text{кр.}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3 T_{\text{пл}}^2}{3(\Delta H_m \cdot \Delta T)^2}, \quad (2.10)$$

де V_m – молярний об'єм твердої фази.

2.2. Гетерогенне утворення нової фази

Розглянуте вище гомогенне зародкоутворення спостерігається тільки тоді, коли в системі немає поверхонь, на яких може відбуватися утворення і ріст зародків нової фази. Якщо ж такі поверхні є (наприклад, стінки посудини або сторонні включення), то залежно від їх природи більш імовірним може стати гетерогенне зародкоутворення.

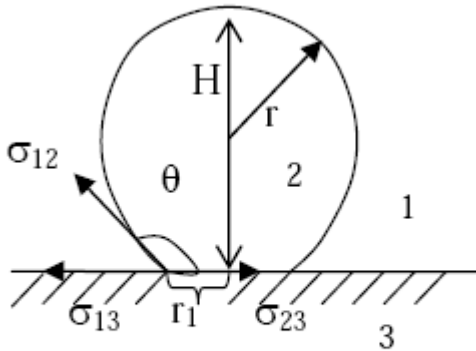


Рис. 2.2. Взаємозв'язок між крайовим кутом і питомими поверхневими енергіями

У найпростішому випадку (рис. 2.2) форма сферичних зародків рідкої фази визначається величиною крайового кута θ (кута змочування), вимірюваного всередині утвореної фази 2. Приймаємо, що фаза 1 є газоподібною, а фаза 3 – твердою. При встановленні

рівноваги сил на межі розділу трьох фаз крайовий кут виражається рівнянням Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}, \quad (2.11)$$

де σ_{13} , σ_{12} , σ_{23} – питомі поверхневі енергії розділу відповідних фаз.

Із простих геометричних міркувань випливає, що висота H зародків і радіус r_1 лінії контакту всіх трьох фаз пов'язані з радіусом зародка r і крайовим кутом θ (рис. 2.2) співвідношеннями:

$$H = r(1 - \cos\theta) \quad r_1 = r \sin\theta. \quad (2.12)$$

Оскільки об'єм сферичного сегменту дорівнює:

$$V = 1/3\pi H^2(3r - H), \quad (2.13)$$

для об'єму гетерогенного зародку з урахуванням (2.12) справедливий вираз:

$$V_{\text{гет.}} = 1/3\pi r^2(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) = 4/3\pi r^3 f(\theta). \quad (2.14)$$

У рівнянні (2.14) величина

$$f(\theta) = 1/4(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) \quad (2.15)$$

дорівнює відношенню об'ємів усіченого сферичного і повного сферичного зародків з однаковим радіусом кривизни поверхні; вона зменшується від 1 до 0 при зміні кута змочування від 180° до 0° .

Зміна поверхневої складової енергії Гіббса при гетерогенному утворенні зародка з урахуванням рівняння Юнга (2.11) дорівнює:

$$\Delta G_s = S_{12}\sigma_{12} + S_{23}(\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12}(S_{12} - S_{23}\cos\theta), \quad (2.16)$$

де S_{12} і S_{23} – площі поверхні розділу фаз зародок – газ і зародок – тверда поверхня відповідно.

Поверхня сферичного сегмента S_{12} рівна:

$$S_{12} = 2\pi rH = \pi(H^2 + r_1^2). \quad (2.17)$$

Площа контакту зародка з твердою поверхнею S_{23} складає πr_1^2 . Звідси з урахуванням рівняння (2.12) знаходимо:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sigma_{12}(S_{12} - S_{23}\cos\theta) = \pi\sigma_{12}(H^2 + r_1^2 - r_1^2\cos\theta) = \\ &= \pi r^2\sigma_{12}(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta) = 4\pi r^2\sigma_{12}f(\theta). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Таким чином, коефіцієнт $f(\theta)$ описує як відношення об'ємів зародків однакового радіуса при гетерогенному $V_{\text{гет}}$ і гомогенному $V_{\text{гом}}$ утворенні, так і відношення поверхневих складових зміни енергії Гіббса $\Delta G_s^{\text{гет}}$ і $\Delta G_s^{\text{гом}}$ їх утворення. Тому зміна енергії Гіббса або робота утворення одного зародка конденсованої фази при гетерогенному формуванні можуть бути отримані множенням роботи гомогенного формування зародка того ж радіуса, яка визначається за рівнянням (2.1), на коефіцієнт $f(\theta)$, який не залежить від радіусу:

$$\Delta G^{\text{гет}} = \Delta G_s^{\text{гет}} + \frac{V_{\text{гет}}}{V_m}\Delta\mu = f(\theta) \cdot \Delta G_s^{\text{гом}}. \quad (2.19)$$

Таким чином, наявність поверхонь, вибірково змочуваних новою фазою, сприяє утворенню нової фази, знижуючи роботу утворення зародків критичного розміру.

2.3. Швидкість утворення нової фази

Термодинамічний підхід до процесу утворення нової фази показує, що існує енергетичний бар'єр, що перешкоджає появі зародків. Як і для інших подібних процесів, можна вважати, що частота виникнення зародків J повинна експоненційно залежати від висоти енергетичного бар'єру $\Delta G_{\text{кр}}$:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right), \quad (2.20)$$

де J_0 – передекспоненційний множник, визначається відношенням числа молекул в одиниці об'єму до часу життя зародків критичного розміру; k – стала Больцмана.

Передекспоненційний множник J_0 визначається механізмом подолання зародками нової фази енергетичного бар'єру, і може бути

знайдений як відношення кількості молекул в одиниці об'єму метастабільної фази n_0 до часу життя зародків критичного розміру t_c . Останню величину можна представити у вигляді $(S_c q)$, де S_c – поверхня зародку критичного розміру; q – частота приєднання молекул до одиниці поверхні нової фази.

При конденсації з газової фази з тиском p частота приєднання молекул до одиниці поверхні зародка критичного розміру може вважатися рівною частоті зіткнення молекул з поверхнею, яка, у відповідності з молекулярно-кінетичної теорією, визначається виразом:

$$q = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (2.21)$$

де m – маса молекули.

Відповідно, частота утворення зародків нової фази в цьому випадку становить:

$$J = \frac{n_0 S_c p}{\sqrt{2\pi m k T}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{кр}}{kT}\right) \quad (2.22)$$

При фазових перетвореннях в конденсованих фазах зародок контактує з великим числом молекул вихідної метастабільною фази. Час життя зародка критичного розміру визначається в цьому випадку числом молекул на його поверхні (S_c/b) , де b – міжмолекулярна відстань, частотою коливань ν_m і енергетичним бар'єром «прилаштування» нової молекули до поверхні зародка U . Частота теплових коливань молекул може бути наближено оцінена зі співвідношення $\nu_m = kT/h$, де h – стала Планка. Це дозволяє записати передекспоненційний множник у вигляді:

$$J = n_0 \frac{S_c}{b^2} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (2.23)$$

Величина U відповідає в цьому випадку за своїм змістом енергії активації дифузії молекули з об'єму фази до поверхні зародка.

Приклади розв'язання задач

Приклад 1. Оцініть розміри зародків критичного розміру кластерів води і ртуті та визначте, які з них утворюються з більшою термодинамічною імовірністю при температурі 20 °С і тиску 5000 Па. Поверхневий натяг води і ртуті при заданій температурі рівний $72,5 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² і $470,9 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² відповідно; густина води і ртуті $0,998$ г/см³ і $13,546$ г/см³ відповідно; тиск насичених парів води і ртуті $2336,8$ Па і $162,66 \cdot 10^{-3}$ Па відповідно.

Розв'язування

1. Для розрахунку критичних розмірів зародків використовуємо рівняння (2.4):

а) для води:

$$r_{кр} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_n} = \frac{2 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 72,5 \cdot 10^{-3}}{0,998 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{2336,8}} = 1,41 \cdot 10^{-9} \text{ м};$$

б) для ртуті:

$$r_{кр} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_n} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 470,9 \cdot 10^{-3}}{13,546 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{162,66 \cdot 10^{-3}}} = 5,5 \cdot 10^{-10} \text{ м};$$

2. Розрахуємо енергію Гіббса утворення зародків критичного розміру за рівнянням (2.5):

а) для води:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (18 \cdot 10^{-3} / 0,998 \cdot 10^3)^2 (72,5 \cdot 10^{-3})^3}{3 \cdot (8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{2336,8})^2} =$$

$$= 6,04 \cdot 10^{-19} \text{ Дж};$$

б) для ртуті:

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (200 \cdot 10^{-3} / 13,546 \cdot 10^3)^2 (470,9 \cdot 10^{-3})^3}{3 \cdot (8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{5000}{0,16266})^2} =$$

$$= 6,01 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Порівнюючи отримані величини, бачимо, що енергетичні бар'єри утворення зародків критичного розміру ртуті і води близькі. Тому ймовірності утворення зародків однакові при заданих умовах, однак розміри зародків води більші, ніж ртуті.

Відповідь: $1,41 \cdot 10^{-9}$ м, $5,52 \cdot 10^{-10}$ м.

Приклад 2. У якому випадку робота утворення зародків рідкої фази з парів води при температурі 20 °С більша: на поверхні тефлону або поліпропілену, якщо крайові кути змочування відповідно рівні 115° і 92°.

Розв'язування

У відповідності з рівняннями (2.14) і (2.18) відношення робіт при гетерогенному утворенні конденсованої фази дорівнюватиме:

$$\frac{\Delta G_{\text{тефл.}}}{\Delta G_{\text{поліпроп.}}} = \frac{f(\theta_{\text{тефл.}})}{f(\theta_{\text{поліпроп.}})} = \frac{1/4(1 - \cos\theta_{\text{тефл.}})^2(2 + \cos\theta_{\text{тефл.}})}{1/4(1 - \cos\theta_{\text{поліпроп.}})^2(2 + \cos\theta_{\text{поліпроп.}})} =$$

$$= \frac{0,25 \cdot (1 - \cos 115^\circ)^2 (2 + \cos 115^\circ)}{0,25 \cdot (1 - \cos 92^\circ)^2 (2 + \cos 92^\circ)} = \frac{0,25 \cdot (1,423)^2 \cdot 1,577}{0,25 \cdot (1,035)^2 \cdot 1,965} = 1,52.$$

З розрахунку випливає, що робота утворення зародків рідкої фази на поверхні тефлону приблизно в 1,5 рази більша, ніж на поверхні поліпропілену.

Відповідь: в 1,5 рази більша на поверхні тефлону.

Приклад 3. Порівняйте швидкості утворення зародків води і ртуті. Критичні розміри зародків води і ртуті рівні $1,41 \cdot 10^{-9}$ м і $0,552 \cdot 10^{-9}$ м, відповідно. Енергія Гіббса утворення зародків води критичного розміру становить $6,04 \cdot 10^{-19}$ Дж, а ртуті – $6,01 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Розв'язування

Знайдемо відношення частот утворення зародків води і ртуті на підставі рівняння (2.22). При цьому вважаємо, що при заданому тиску і температурі концентрації молекул зазначених речовин (n_0) однакові.

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{S_c(\text{H}_2\text{O}) \sqrt{m_{\text{Hg}}}}{S_c(\text{Hg}) \sqrt{m_{\text{H}_2\text{O}}}} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{кр}}(\text{Hg}) - \Delta G_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O})}{kT}\right).$$

Площі поверхонь критичних зародків визначимо, вважаючи, що вони мають сферичну форму:

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{4\pi(1,41 \cdot 10^{-9})^2 \sqrt{200}}{4\pi(0,552 \cdot 10^{-9})^2 \sqrt{18}} \exp\left(\frac{(6,01 - 6,04) \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}\right) = 10,4.$$

Розрахунок показав, що швидкість утворення зародків води у 10,4 рази менша швидкості утворення зародків ртуті.

Відповідь: швидкість утворення зародків води більша у 10,4 рази.

Задачі для самостійного розв'язування

2.1. Оцініть розміри зародків критичного розміру в процесі кластеризації металів нікелю та міді в парах при температурі 1600°C і тиску 1 мм. рт. ст. та визначте, які з них утворюються з більшою термодинамічною ймовірністю. Густина рідких металів дорівнює: для нікелю – 7800 кг/м^3 ; міді – 8030 кг/м^3 . Залежність тиску насичених парів металів від температури описується рівнянням: $\lg p_s = A - B/T$ (мм рт. ст.), де T – абсолютна температура, коефіцієнти A дорівнюють 9,55 (для нікелю), 8,5 (для міді); B – 20600 (для нікелю), 16600 (для міді). Поверхневий натяг рідких металів: нікелю – 1,7 Н/м; міді – 11,2 Н/м.

2.2. Побудуйте і проаналізуйте залежності зміни енергії Гіббса від радіусів зародків рідкої фази в процесі кластеризації металів нікелю і міді в порах при температурі 1600 °С і тиску 1 мм. рт. ст. Густина рідких металів дорівнює: для нікелю – 7800 кг/м³; для міді – 8030 кг/м³. Залежність тиску насичених парів металів від температури описується рівнянням: $\lg p_s = A - B/T$ (мм. рт. ст.), де T – абсолютна температура, коефіцієнти A дорівнюють 9,55 (для нікелю), 8,5 (для міді); B – 20600 (для нікелю), 16600 (для міді). Поверхневий натяг рідких металів: нікелю – 1,7 Н/м; міді – 11,2 Н/м.

2.3. Відомо, що при температурі повітря в нижньому шарі атмосфери Землі, рівної 30 °С, вологе повітря охолоджується в середньому на 0,44 °С при підйомі на кожні 100 м висоти. Користуючись залежностями поверхневого натягу води та її густини від температури, розрахуйте величини робіт утворення зародків рідкої фази критичного розміру і критичні радіуси зародків на висотах 1 км, 3 км, 8 км при ступені пересичення рівній двом. Залежностями зазначених фізичних величин від атмосферного тиску знехтувати.

2.4. Розрахуйте роботи утворення зародків критичного розміру в розплаві нікелю та міді при охолодженні їх від температур плавлення до температури 800 °С. Температура плавлення міді 1083 °С, нікелю – 1455 °С. Питома теплота плавлення міді 2688 кал/моль, нікелю – 4200 кал/моль; густина розплаву міді 8030 кг/м³, нікелю – 7800 кг/м³, поверхневий натяг розплавів міді 11,2 Н/м, нікелю – 1,7 Н/м.

2.5. Порівняйте об'єми зародків рідкої фази критичного розміру етанолу при їх гомогенному утворенні в газовій фазі і гетерогенному на поверхні поліетилену при температурі 20 °С і тиску 5333 Па. Поверхневий натяг спирту при заданій температурі рівній 22 мДж/м²; густина – 0,789 г/см³; тиск насиченої пари – 4000 Па; крайовий кут змочування становить 95°.

2.6. Оцініть критичні розміри зародків твердої фази KCl і CaCl₂ при їх утворенні з пересичених водних розчинів з концентрацією 90 мас. %, якщо концентрації їх насичених розчинів дорівнюють 73,5 мас. % і 54,5 мас. %. Поверхнева енергія твердих кристалів KCl і CaCl₂ дорівнює 110 і 450 мН/м, а їх густина – 1,98 і 2,51 г/см³ відповідно.

2.7. Порівняйте швидкості утворення зародків критичного розміру KCl і CaCl₂ при їх утворенні з пересичених водних розчинів з концентрацією 90 мас. %, якщо концентрації їх насичених розчинів дорівнюють 73,5 мас. % і 54,5 мас. %. Поверхнева енергія твердих кристалів KCl і CaCl₂ дорівнює 110 і 450 мН/м, а їх густина – 1,98 і 2,51 г/см³ відповідно.

Розділ 3

КАРБОНОВІ НАНОМАТЕРІАЛИ

До карбонівих наноструктур відносяться графен, фулерени та карбоніві нанотрубки.

3.1. Графен

Графен – це алотропна модифікація Карбону, утворена шаром атомів Карбону товщиною в один атом, які знаходяться в sp^2 -гібризованому стані і з'єднані σ - і π -зв'язками у гексагональну двовимірну кристалічну ґратку (рис. 3.1). Відстань між ближніми атомами Карбону в графені складає близько 0,14 нм. Його можна уявити як одну площину графіту, відокремлену від об'ємного кристалу. Графен володіє високою механічною жорсткістю і рекордно великою теплопровідністю (~ 1 ТПа і $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ відповідно). Графен був відкритий у 2004 р. Андрієм Геймом та Костянтином Новоселовим із Манчестерського університету. За це відкриття Гейм та Новоселов були нагороджені Нобелівською премією з фізики у 2010 році.

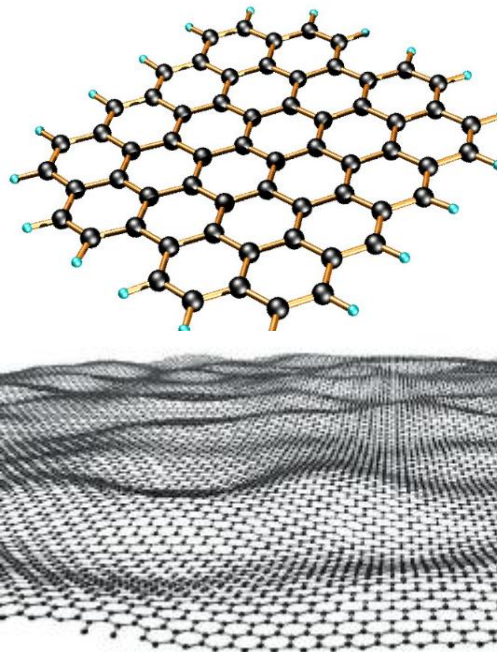


Рис. 3.1. Структура графенового шару

3.2. Карбоніві нанотрубки

Карбоніві нанотрубки – це протяжні циліндричні структури, які складаються із одного або декількох звернутих в трубку графітових шарів з гексагональною організацією атомів (Рис. 3.2). Діаметр карбонівих нанотрубок коливається від одного до декількох десятків нанометрів, а довжина вимірюється десятками мікрон.

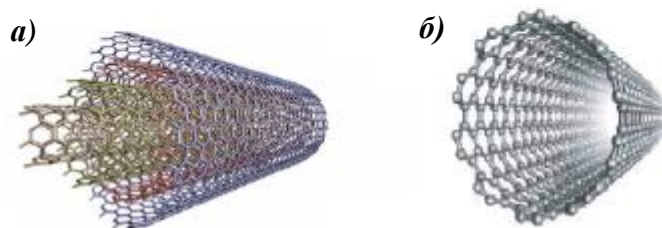


Рис. 3.2. Схематичний вигляд багат шарових (а) і одношарових (б) карбонівих нанотрубок

Залежно від способу згортання графенів існують три форми циліндричних карбонових нанотрубок:

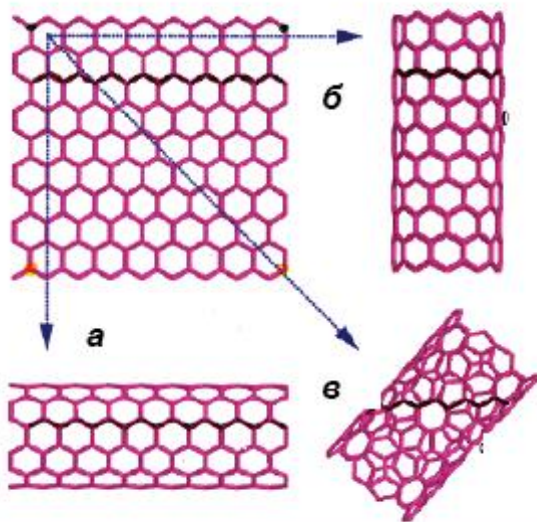


Рис. 3.3. Схематичний вигляд утворення карбонових нанотрубок із графена: ахіральні типу «зиг-заг» (а) і типу «крісло» (б), хіральна (в)

1) ахіральні типу «крісло» (дві сторони кожного гексагону орієнтовані паралельно осі карбонових нанотрубок);

2) ахіральні типу «зиг-заг» (дві сторони кожного гексагону орієнтовані перпендикулярно осі карбонової нанотрубки);

3) хіральні (будь-яка пара сторін гексагону розміщена до осі карбонових нанотрубок під кутом, відмінним від 0° і 90° , які володіють гвинтовою віссю симетрії).

На рис. 3.3 зображено схематичне утворення кожної із описаних одношарових карбонових нанотрубок.

Хіральність – це важлива структурна особливість одношарових карбонових нанотрубок, яка визначається вектором згортання

(величина \vec{R}): $\vec{R} = n \cdot \vec{r}_1 + m \cdot \vec{r}_2$, де \vec{r}_1 і \vec{r}_2 – одиничні вектори гексагонної сітки, n і m – цілі числа (хіральні індекси). Позначення індексів ілюструє рис. 3.4.

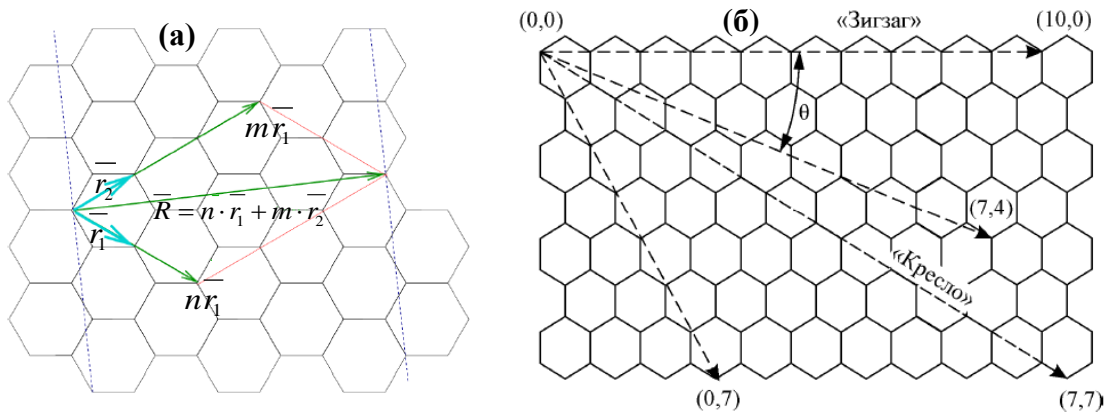


Рис. 3.4. (а) Нанотрубка як скручений лист графіту. Для отримання нанотрубки (n, m) , графітову площину потрібно розрізати по пунктирним лініям і звернути вздовж напрямку вектора \vec{R} . В цьому прикладі $n = 2$, $m = 3$. (б) Індеси та вектори для позначення різних типів одношарових карбонових нанотрубок

Індекси хіральності одношарової нанотрубки n і m визначають її діаметр d :

$$d = (a/\pi)\sqrt{3(n^2 + mn + m^2)}, \quad (3.1)$$

де a – міжатомна відстань C – C в плоскій карбоновій сітці: $a = 0,142$ нм.

Хіральний кут θ – це кут між вектором хіральності R і напрямком згортання зигзагоподібної трубки ($\theta = 0^\circ$). Зв'язок між індексами хіральності та кутом згортання визначається співвідношенням:

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + m \cdot n}}. \quad (3.2)$$

Ахіральні карбонові нанотрубки типу «крісло» мають індекси (n, n) $\theta = 30^\circ$, типу «зиг-заг» – $(n, 0)$ або, що повністю еквівалентно, $(0, m)$ і $\theta = 0^\circ$, хіральні карбонові нанотрубки – (n, m) , $0 < \theta < 30^\circ$.

Вимірювання діаметру та хірального кута проводять за допомогою тунельних і просвічуючих електронних мікроскопів з високою роздільною здатністю. Найменший і найбільший діаметри одностінних карбонових нанотрубок складають відповідно близько 0,3 і 5 нм.

Нанотрубки бувають відкритими і закритими з одного або двох кінців. В закритих нанотрубках кінці трубок закінчуються напівсферичними кришечками, які складені із шестикутників і п'ятикутників, які нагадують структуру половинки молекули фулерену (рис. 3.5). Наявність кришечок на кінцях нанотрубок дозволяє розглядати нанотрубки як граничний випадок молекул фулеренів, довжина повздожньої осі яких значно перевищує діаметр.

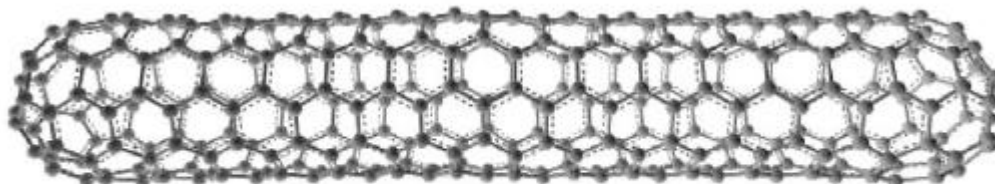


Рис. 3.5. Молекула одношарової нанотрубки

Окремо прийнято виділяти двошарові карбонові нанотрубки із зовнішнім діаметром від $\sim 1,8$ до $\sim 7,1$ нм, які є ніби перехідною формою між одно- та багатошаровими карбоновими нанотрубками. Вони формують значно більше структурних варіантів і можуть бути поділені на чотири основних типи: «зиг-заг» – «зиг-заг», «крісло» – «крісло», «зиг-заг» – «крісло», «крісло» – «зиг-заг». За розрахунками радіуси трубок перших двох типів визначаються за формулами:

$$r_{\text{зиг-заг-зиг-заг}} = 0,173 \cdot n_{\text{зиг-заг}} + 0,878 \text{ нм}; \quad (3.3)$$

$$r_{\text{крісло-крісло}} = 0,0578 \cdot n_{\text{крісло}} + 0,507 \text{ нм}, \quad (3.4)$$

де $n_{\text{зиг-заг}}$ і $n_{\text{крісло}}$ – індекси хіральності внутрішньої нанотрубки.

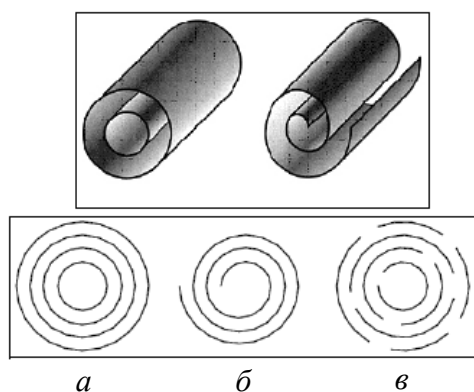


Рис. 3.6. Моделі будови багат шарових карбонових нанотрубок: «російська матрешка» (а), «рулон» (б), «пап'є-маше» (в)

Будова багат шарових карбонових нанотрубок зображена на рис. 3.6. Вони можуть бути складені із коаксіальних циліндрів (типу «російська матрешка»), мати вигляд «рулонів» або «пап'є-маше».

Багат шарові карбонові нанотрубки характеризуються наступними основними параметрами: зовнішнім діаметром ($D_{\text{зовн.}}$), внутрішнім діаметром ($D_{\text{внутр.}}$), числом шарів (N), відстанню між сусідніми шарами ($d_{00.2}$), довжиною (l).

Кількість шарів у багат шарових карбонових нанотрубках може досягати декількох десятків. Типова відстань між сусідніми шарами (ван-дер-ваальсова щілина) в багат шарових карбонових нанотрубках близька до відстані між шарами графіту (0,34 нм), а у дефектних багат шарових карбонових нанотрубках може досягати 0,4-0,5 нм. Міжшарова відстань в бездефектних багат шарових карбонових нанотрубках залежить від діаметру трубок D і зменшується з ростом D від 0,39 до 0,34 нм, згідно рівнянню:

$$d_{00.2} = 0,344 + 0,1e^{-D/2}. \quad (3.5)$$

Карбонові нанотрубки отримують при використанні різних каталізаторів. Знання діаметру зерна каталізатора, який можна визначити із знімків мікроструктури, дозволяє не тільки оцінити зовнішній діаметр карбонових нанотрубок ($D_{\text{зовн.}}$) за формулою $D_{\text{зовн.}} = 0,8D_{\text{кат.}}$, але і змінювати його величину варіюванням розміру частинок каталізатора ($D_{\text{кат.}}$).

За типом електропровідності розрізняють металічні і напівпровідникові карбонові нанотрубки. Металічні нанотрубки проводять електричний струм при абсолютному нулі температур, в то час як провідність напівпровідникових трубок дорівнює нулю при абсолютному нулі і зростає при підвищенні температури. Напівпровідникові властивості у трубки з'являються через наявність щілини на рівні Фермі енергетичної діаграми. Нанотрубка виявляється металічною, якщо $(n-m)$, поділене на 3, дає ціле число, в іншому випадку – напівпровідник. Зокрема, металічними є всі трубки типу «крісло».

Нанотрубки є дуже міцними на розтяг та згинання. Під дією значної механічної дії вони не рвуться, не ламаються, а просто перебудовують свою структуру.

3.3. Фулерени

Фулерени, бакіболи або букіболи – молекулярні сполуки, що належать до класу простих речовин Карбону (інші – алмаз, карбін і графіт) і являють собою опуклі замкнені багатогранники, складені з парного числа трьохкоординованих атомів Карбону (рис. 3.7). Своєю назвою ці сполуки зобов'язані архітектору Річарду Бакмінстер Фулеру, чий геодезичні конструкції побудовані за цим принципом. Існування такого замкненого багатогранника, побудованого з n вершин, що утворюють тільки п'яти- і шестикутні грані, відповідно до теореми Ейлера для багатогранників, яка стверджує справедливість рівності $\Gamma - P + B = 2$, де Γ – число граней, P – число ребер, B – число вершин, необхідною умовою є наявність 12 п'ятикутних граней і $(n/2 - 10)$ шестикутних граней.

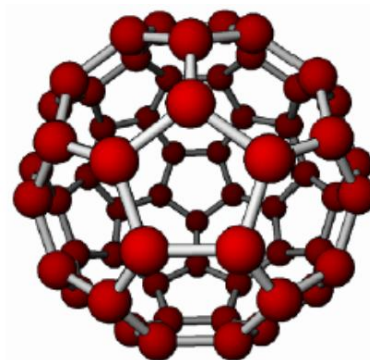


Рис. 3.7. Молекула фулерену C_{60}

Між кількістю п'ятикутних (p) і шестикутних граней (h) та кількістю ребер і вершин існує ряд співвідношень:

$$\Gamma = p + h \quad (3.6)$$

$$2P = 5p + 6h \quad (3.7)$$

$$3B = 5p + 6h \quad (3.8)$$

$$6(\Gamma - P + B) = p \quad (3.9)$$

Оскільки для фулеренів $p = 12$, то:

$$B = 20 + 2h = 2(10 + h). \quad (3.10)$$

У молекулах фулеренів атоми Карбону розташовані у вершинах правильних шести- і п'ятикутників, з яких складено поверхню сфери або еліпсоїда (рис. 3.8).

Найсиметричніший і найбільш повно вивчений представник родини фулеренів, це фулерен C_{60} , в якому атоми Карбону утворюють багатогранник, який складається з 20 шестикутників і 12 п'ятикутників і нагадує футбольний м'яч (рис. 3.7). Так як кожен атом Карбону у фулерені C_{60} належить одночасно двом шести- і одному п'ятикутнику, то всі атоми в C_{60} еквівалентні. Товщина оболонки складає близько 1 Å, радіус – 3,57 Å.

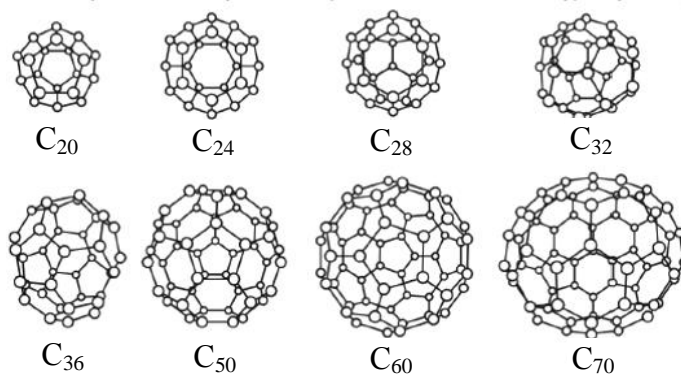


Рис. 3.8. Структура фулеренів $C_{20} - C_{70}$

Всі атоми в молекулі фулерену знаходяться в sp^2 -гібризованому стані і з'єднані з трьома сусідніми атомами одинарними σ -зв'язками. Четвертий електрон бере участь в утворенні загальної π -електронної системи молекули. Однак, на відміну від бензену, де негібризовані p -електрони повністю делокалізовані, а довжини зв'язків однакові, у фулерені є локалізовані подвійні зв'язки. Зв'язок $C=C$, що є спільною стороною для двох шестикутників, становить $1,39 \text{ \AA}$, а зв'язок $C-C$, спільний для шести- і п'ятикутника, довший і дорівнює $1,44 \text{ \AA}$. Тому, а також в силу не пласкої структури, фулерен не є ароматичною сполукою.

Наступним за поширеністю є фулерен C_{70} , який відрізняється від фулерену C_{60} вставкою пояса з 10 атомів Карбону в екваторіальну область фулерену C_{60} , в результаті чого молекула C_{70} виявляється витягнутою і нагадує своєю формою м'яч для гри в регбі. Структури всіх інших фулеренів (C_n , де $n > 70$) також утворюються додаванням відповідного числа атомів Карбону, при цьому кожна молекула містить 12 п'ятикутників і різне число шестикутників. Молекули характеризуються ще більш низькою симетрією і наявністю ізомерів. Так, наприклад, знайдено 5 ізомерів для C_{78} , 24 – для C_{84} , 46 – для C_{90} і 187 – для C_{96} . Не дивлячись на велику різноманітність теоретично можливих ізомерів вищих фулеренів, більшість із них є не стабільними і полімеризуються в процесі їх виділення.

Конденсовані системи, що складаються з молекул фулеренів, називаються фулеритами. Кристалічний фулерен має молекулярну кристалічну ґратку, у вузлах якої знаходяться молекули C_{60} , які є неполярними, тому зв'язок між ними обумовлений слабкими дисперсійними ван-дер-ваальсовими силами (рис. 3.9). Елементарна комірка має форму куба – це кубічна гранецентрована ґратка (ГЦК). Між молекулами в кристалічній ґратці є доволі об'ємні пустоти, в які можуть вбудовуватися атоми металів, перш за все лужних і лужноземельних з малим радіусом, утворюючи сполуки складу M_xC_{60} , де $M - K, Rb, Cs$ та ін. Ці сполуки називають фулеридами, які, на відміну від самого фулерену являють собою іонні кристали. Інтерес до цих сполук пов'язаний з тим, що вони володіють надпровідністю.

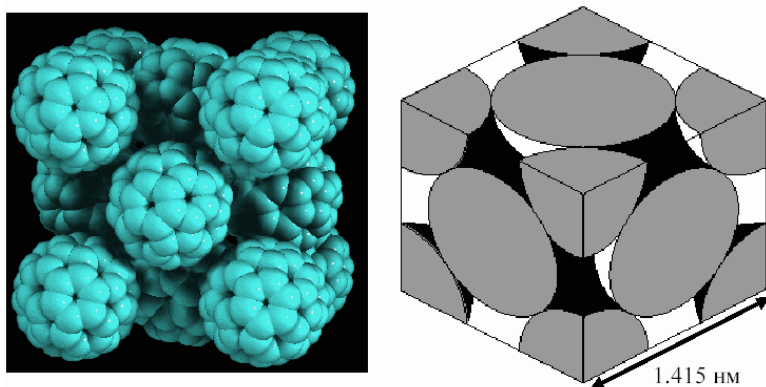


Рис. 3.9. Кристал C_{60} (ГЦК)

Чистий фулерен при кімнатній температурі є ізолятором з величиною забороненої зони більше 2 еВ або власним напівпровідником з дуже низькою провідністю.

Іншими унікальними властивостями фулеренів є ендоедральні комплекси. В цих сполуках один або декілька атомів металів, неметалів або навіть окремих молекул розміщені всередині карбонової сфери. Специфіка будови ендоедральних сполук привела до створення певної символіки позначення їх складу, зокрема символом @ позначається наявність атома або групи атомів всередині молекули. Якщо в складі фулерену присутні, наприклад, оксид лантану або карбіди інших рідкісноземельних елементів, утворюються комплекси складу $La@C_{60}$, $La@C_{70}$, $La@C_{74}$ або $La@C_{82}$ (рис. 3.10, *a*).

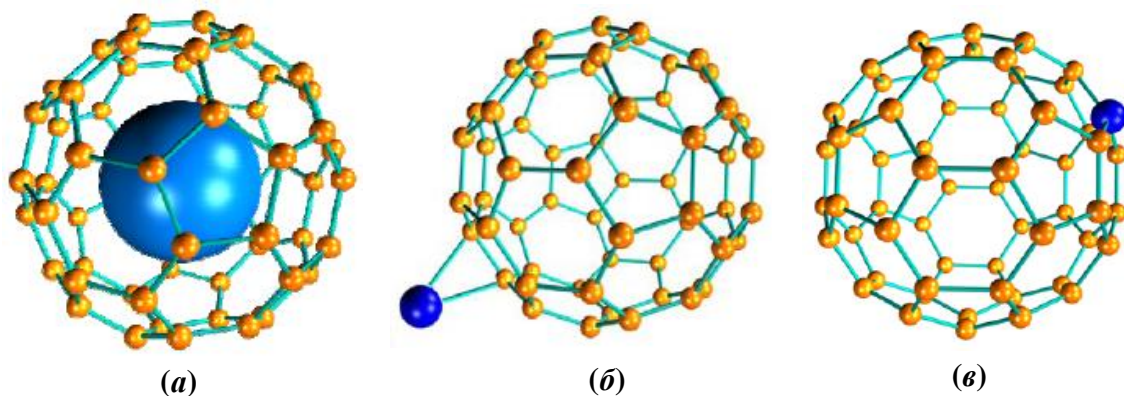


Рис. 3.10. Моделі ендофулеренів (*a*), екзофулеренів (*б*) та гетерофулеренів (*в*)

Якщо декілька атомів металу приєднується до молекули фулерену ззовні, то утворюються екзофулерени (рис. 3.10, *б*).

Виділяють також гетерофулерени (M_mC_{n-m}) – молекули фулеренів з частково заміщеними атомами Карбону атомами інших елементів. Наприклад $C_{59}B$, $C_{59}N$, $C_{57}B_3$, $C_{58}BN$, $C_{69}B$, $C_{69}N$, які отримують возгонкою графіту з додаванням бору, або в атмосфері, що містить N_2 , CH_3NH_2 та інші нітрогеновмісні сполуки (рис. 3.10, *в*).

Іншим цікавим типом фулеренів є гіперфулерени (гігантські фулерени або багатошарові фулерени), які складаються із вкладених одна в одну оболонок. Найбільш стабільні структури Карбону при кількості атомів Карбону в кластері 10^6 - 10^7 . Найменша оболонка гіперфулеренів відповідає C_{60} , наступна за нею – C_{240} , наприклад $C_{60}@C_{240}@C_{540}@C_{960}@C_{1500}$. Різниця радіусів таких сполук приблизно відповідає відстані між плоскими карбоновими шарами графіту. Кількість атомів Карбону в i -й оболонці гіперфулерену можна розрахувати за формулою:

$$N_C = N_1 \cdot n^2, \quad (3.11)$$

де N_1 – число атомів Карбону у першому шарі гіперфулерену, n – номер оболонки у гіперфулерені.

Утворення гіперфулеренів може відбуватися під впливом інтенсивного пучка електронів на частинки аморфного Карбону, поліедричні частинки Карбону або багатошарові нанотрубки.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначити діаметр одношарової карбонової нанотрубки з індексами хіральності $n = 5$ і $m = 2$. Яка провідність такої нанотрубки?

Розв'язування

1. Розрахуємо діаметр одношарової нанотрубки за формулою (3.1):

$$d = (a/\pi)\sqrt{3(n^2 + mn + m^2)} = \left(\frac{0,142}{3,14}\right) \cdot \sqrt{3 \cdot (5^2 + 5 \cdot 2 + 2^2)} = 0,49 \text{ нм.}$$

2. Встановимо провідність даної нанотрубки:

$$\frac{(n - m)}{3} = \frac{(5 - 2)}{3} = 1.$$

Оскільки $(n - m)$, поділене на 3, дає ціле число, то дана нанотрубка володіє металічною провідністю.

Відповідь: 0,49 нм; металічна провідність.

Приклад 2. Розрахуйте зовнішній діаметр одностінної нанотрубки із атомів Аргентуму, якщо відомо, що:

- її перпендикулярний переріз являє собою замкнений ланцюг із 15 атомів Аргентуму, що дотикаються;
- для срібла в об'ємних зразках характерна кубічна гранецентрована гратка;
- густина срібла $\rho = 10,50 \text{ г/см}^3$;
- молярна маса срібла $M = 108 \text{ г/моль}$.

Розв'язування

1. Знайдемо діаметр атома металу. Виразимо об'єм кубічної гранецентрованої комірки через діаметр атома металу d :

$$V = (d\sqrt{2})^3 = 2\sqrt{2}d^3.$$

На одну комірку приходиться $8/8 + 6/2 = 4$ атоми металу. Враховуючи це, густину металу можна записати у вигляді:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{4/N_a \cdot M}{2\sqrt{2}d^3}.$$

Тоді діаметр:

$$d = \sqrt[3]{\sqrt{2}M / (\rho \cdot N_a)} = \sqrt[3]{\sqrt{2} \cdot 108 / (10,50 \cdot 6,02 \cdot 10^{23})} = 0,289 \text{ нм.}$$

2. Знайдемо діаметр металічної нанотрубки через довжину розгортки:

$$D = d + x \cdot d / \pi,$$

($+d$, оскільки окружність довжиною $x d$ проходить через центри атомів металу, а потрібно знайти зовнішній діаметр).

$$D = 0,289 + 15 \cdot 0,289 / 3,14 = 1,67 \text{ нм.}$$

Відповідь: 1,67 нм.

Приклад 3. Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з п'яти оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен C_{50} .

Розв'язування

Кількість атомів Карбону в i -му шарі гіперфулерену визначається за формулою (3.11):

$$N_C = N_1 \cdot n^2$$

Розрахуємо кількість атомів Карбону в кожній оболонці гіперфулерену (N_i), що складається з 5-ти оболонок, в якому перша оболонка C_{50} :

Для $n = 1$, $N_1 = 50$;

Для $n = 2$, $N_2 = N_1 \cdot n^2 = 50 \cdot 2^2 = 200$;

Для $n = 3$, $N_3 = N_1 \cdot n^2 = 50 \cdot 3^2 = 450$;

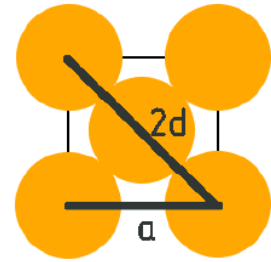
Для $n = 4$, $N_4 = N_1 \cdot n^2 = 50 \cdot 4^2 = 800$;

Для $n = 5$, $N_5 = N_1 \cdot n^2 = 50 \cdot 5^2 = 1250$.

Загальна кількість атомів Карбону в гіперфулерені рівна сумі атомів Карбону, що містяться в кожній оболонці:

$$N_{\Sigma} = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5 = 50 + 200 + 450 + 800 + 1250 = 2750.$$

Відповідь: 2750 атомів Карбону.



Приклад 4. Фулерен C_{60} за рахунок вбудовування калію в його кристалічну ґратку утворює сполуку (інтеркалят) з масовою часткою калію 14 %. При співвипаровуванні фулерену з цезієм і рубідієм одержується аналогічна сполука, що містить 67,2 % (по масі) Карбону. Встановіть формули інтеркалятів.

Розв'язування

1. Позначимо формулу інтеркаляту як K_xC_{60} і знайдемо кількість атомів Калію в цьому інтеркаляті:

$$\omega(K) = A_r(K) \cdot n / M_r,$$

$$0,14 = 39x / (39x + 720),$$

звідки $x = 3$, тобто формула інтеркаляту K_3C_{60} .

2. Позначимо формулу іншого інтеркаляту як $Cs_xRb_yC_{60}$ і знайдемо кількості атомів Cs і Rb в цьому інтеркаляті:

$$\omega(C) = A_r(C) \cdot n / M_r,$$

$$0,672 = 12 \cdot 60 / (133x + 85y + 720),$$

звідки $133x + 85y = 351$.

Якщо $x = 1$, то $y = 2,569$ – не ціле число не може бути;

Якщо $x = 2$, $y = 1$ – задовольняє розв'язку, тобто формула інтеркаляту – Cs_2RbC_{60} .

Відповідь: K_3C_{60} , Cs_2RbC_{60} .

Приклад 5. Розрахувати масу графенового квадрату розміром 20×20 мм. Довжину зв'язку C–C в графіті становить 0,142 нм.

Розв'язування

1. Розрахуємо площу одного шестикутника:

$$S_{\text{шест.}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} (0,142 \cdot 10^{-9})^2 = 5,24 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

2. Розрахуємо число шестикутників (крайовими ефектами знехтуємо), яке рівне площі графену, поділений на площу шестикутника:

$$N_{\text{шест.}} = \frac{S_{\text{кв.}}}{S_{\text{шест.}}} = \frac{(20 \cdot 10^{-3})^2}{5,24 \cdot 10^{-20}} = 7,63 \cdot 10^{15}.$$

3. Кожний атом Карбону належить трьом шестикутникам, відповідно на один шестикутник припадає $6/3 = 2$ атоми Карбону, значить загальне число атомів Карбону в графеновому квадраті рівне:

$$N_C = 2 \cdot N_{\text{шест.}} = 2 \cdot 7,63 \cdot 10^{15} = 1,53 \cdot 10^{16}.$$

4. Маса графену рівна:

$$m_C = \frac{N_C}{N_A} \cdot M = \frac{1,53 \cdot 10^{16}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 12 = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ г.}$$

Відповідь: $3,04 \cdot 10^{-7}$ г.

Приклад 5. Скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників міститься у фулерені C_{52} .

Розв'язування

Оскільки кількість п'ятикутників у фулерені завжди рівна 12, то згідно з рівнянням (3.10), кількість шестикутників у фулерені C_{52} рівна:

$$h = \frac{B}{2} - 10 = \frac{52}{2} - 10 = 16.$$

За формулою (3.7) можна розрахувати загальну кількість ребер:

$$P = \frac{5p + 6h}{2} = \frac{5 \cdot 12 + 6 \cdot 16}{2} = 78.$$

Оскільки з кожної вершини виходить 3 ребра, два з яких відповідають одинарним зв'язкам, а одне – подвійному, то кількість одинарних (P_1) і подвійних (P_2) зв'язків можна розрахувати наступним чином:

$$P_1 = \frac{2}{3} \cdot P = \frac{2}{3} \cdot 78 = 52.$$

$$P_2 = \frac{1}{3} \cdot P = \frac{1}{3} \cdot 78 = 26.$$

Відповідь: 16 шестикутників, 52 одинарних і 26 подвійних зв'язків.

Задачі для самостійного розв'язування

3.1. Одношарові карбонові нанотрубки отримують розкладом метану на Ні-каталізаторі. Розрахуйте, який об'єм метану (н.у.) необхідно для отримання 6 грамів нанотрубок.

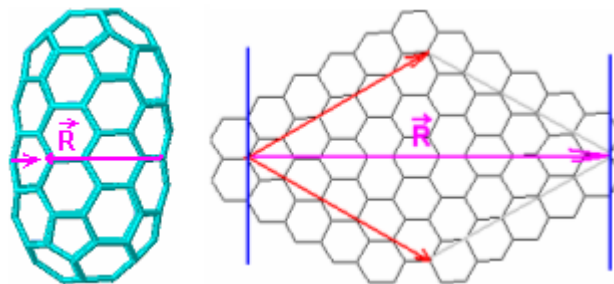
3.2. Визначити значення діаметрів одношарових карбонових нанотрубок з наступними значеннями індексів хіральності: а) (3; 3); б) (6; 0); в) (5; 5); г) (10; 0); д) (10; 10); е) (15; 0). Охарактеризувати провідність таких нанотрубок.

3.3. Визначити діаметр одношарової карбонової нанотрубки з індексами хіральності $n = 10$ і $m = 5$. Відповідь округлити до сотих і записати в ангстремах. Яка провідність такої нанотрубки?

3.4. Визначити діаметр одношарової карбонової нанотрубки з індексами хіральності $n = 3$ і $m = 2$. Яка провідність такої нанотрубки?

3.5. Як і на скільки (%) радіус одношарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг» відрізняється від радіусу одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло», якщо в обох випадках індекс хіральності рівний 10?

- 3.6.** У скільки разів радіус одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло» більший за радіус одношарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг», якщо в обох випадках індекс хіральності рівний 14?
- 3.7.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло» ($n = m$), якщо діаметр трубки становить 1,36 нм.
- 3.8.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «крісло», якщо діаметр трубки становить 0,82 нм.
- 3.9.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг» ($n = 0$, або $m = 0$), якщо діаметр трубки становить 0,78 нм.
- 3.10.** Визначити індекси хіральності одношарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг», якщо діаметр трубки становить 0,39 нм.
- 3.11.** Знайти відстань між шарами двошарової карбонової нанотрубки, якщо індекси хіральності внутрішньої трубки становлять $n = 15$ і $m = 15$, а зовнішньої – $n = 20$ і $m = 20$.
- 3.12.** Знайти відстань між шарами двошарової карбонової нанотрубки, якщо індекси хіральності внутрішньої трубки становлять $n = 10$ і $m = 10$, а зовнішньої – $n = 15$ і $m = 15$.
- 3.13.** Розрахувати хіральний кут карбонової нанотрубки з індексами хіральності $n = 12$ і $m = 6$. До якого типу відноситься така нанотрубка?
- 3.14.** Розрахувати хіральний кут карбонової нанотрубки з індексами хіральності $n = 15$ і $m = 10$. До якого типу відносяться такі нанотрубки?
- 3.15.** Знайти індекси хіральності карбонової нанотрубки діаметром 0,4 нм з кутом скручування 30° .
- 3.16.** Знайти індекси хіральності карбонової нанотрубки радіусом 0,475 нм з кутом скручування 30° .
- 3.17.** Знайти індекс n карбонової нанотрубки хіральності $(n, 2)$, якщо її діаметр рівний 0,342 нм.
- 3.18.** Знайти індекс m карбонової нанотрубки хіральності $(3, m)$, якщо її діаметр рівний 0,4068 нм. Яка провідність такої нанотрубки?
- 3.19.** Знайдіть (n, m) і визначте тип нанотрубки зображеної нижче. Якою буде її провідність?



3.20. Визначте діаметр двошарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг» – «зиг-заг», якщо індекс хіральності внутрішньої нанотрубки рівний: а) 3; б) 5; в) 7; г) 9; д) 12.

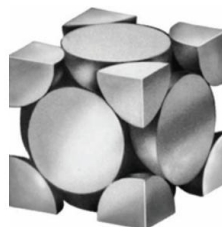
3.21. Визначте діаметр двошарової карбонової нанотрубки типу «крісло» – «крісло», якщо індекс хіральності внутрішньої нанотрубки n рівний: а) 4; б) 5; в) 8; г) 12; д) 15.

3.22. Як і на скільки (%) радіус двошарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг» – «зиг-заг» відрізняється від радіусу двошарової карбонової нанотрубки типу «крісло» – «крісло», якщо в обох випадках індекс хіральності $n = 6$?

3.23. Знайти відстань між шарами в бездефектній багатошаровій карбоновій нанотрубі, якщо її внутрішній радіус становить: а) 7,2 нм; б) 12,1 нм; в) 15,6 нм.

3.24. Розрахуйте зовнішній діаметр одношарової нанотрубки із атомів Платини, якщо відомо, що

- її перпендикулярний переріз являє собою замкнений ланцюг із 20, атомів платини, що дотикаються;
- для платини в об'ємних зразках характерна кубічна гранецентрована гратка;
- густина платини $\rho = 21,45 \text{ г/см}^3$;
- молярна маса платини $M = 195,09 \text{ г/моль}$.



3.25. Розрахуйте зовнішній діаметр одношарової нанотрубки із атомів Нікелю, якщо її перпендикулярний переріз являє собою замкнений ланцюг із 15 атомів Нікелю, що дотикаються. Для нікелю в об'ємних зразках характерна кубічна гранецентрована гратка. Густина нікелю $\rho = 8,91 \text{ г/см}^3$.

3.26. У 27 г нанотрубок невідомої бінарної речовини складу ХУ міститься стільки ж атомів, скільки їх міститься у 8 г карбонових нанотрубок. Про нанотрубки якої речовини йде мова? Відповідь підтвердіть розрахунками.

3.27. До одного кінця одношарової карбонової нанотрубки типу «зиг-заг» діаметром 1,5 нм прикладено розтягувальну силу F (рис. 3.11, б). Залежність потенціальної енергії зв'язку С–С від відстані між атомами зображено на рис. 3.11 (а). Визначити міцність одношарової нанотрубки. Кількість зв'язків, орієнтованих вздовж осі нанотрубки рівна 18.

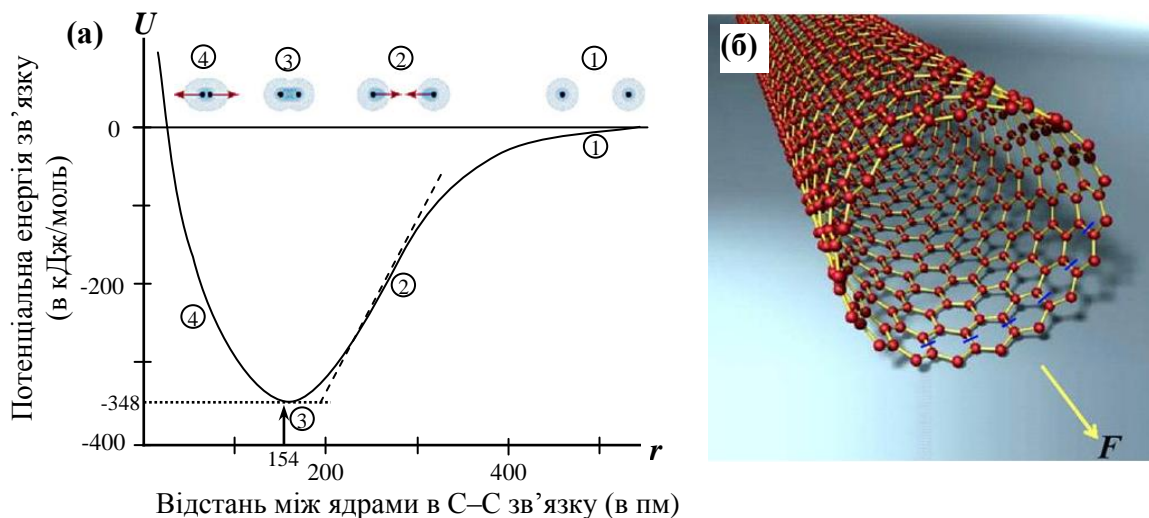


Рис. 3.11. (а) Залежність потенціальної енергії моля С-С зв'язків від відстані між ядрами; (б) Схематичне зображення карбонової нанотрубки

3.28. Питома поверхня одношарових карбонових нанотрубок рівна $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а густина складає $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$. Вважаючи, що у всього матеріалу відношення об'єму до поверхні – таке ж, як і у однієї нанотрубки, оцініть діаметр нанотрубки.

3.29. Питома поверхня одношарових карбонових нанотрубок рівна $1200 \text{ м}^2/\text{г}$, а густина складає $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$. Вважаючи, що у всього матеріалу відношення об'єму до поверхні – таке ж, як і у однієї нанотрубки, оцініть діаметр нанотрубки.

3.30. Яке максимальне число моль фулерену C_{84} можна отримати із одного грама карбонових нанотрубок?

3.31. Знайти максимальне число моль фулерену C_{60} , яке можна отримати із трьох грамів карбонових нанотрубок?

3.32. В якій речовині зв'язок С-С міцніший: у фулерені чи графіті? Відповідь обґрунтуйте.

3.33. В якій речовині зв'язок С-С міцніший: у графіті чи алмазі? Відповідь обґрунтуйте.

3.34. Скільки шестикутників і ребер міститься у фулерені C_{78} ?

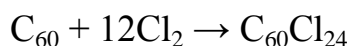
3.35. Скільки п'ятикутників, шестикутників та ребер міститься у фулерені C_{90} ?

3.36. Скільки п'ятикутників, шестикутників та ребер міститься у фулерені C_{96} ?

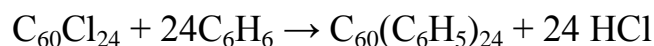
3.37. Скільки вершин та ребер міститься у фулерені C_{60} ?

3.38. Скільки вершин та ребер міститься у фулерені C_{70} ?

- 3.39.** Скільки п'ятикутників та шестикутників міститься у фулерені C_{58} ?
- 3.40.** Розрахувати, скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників міститься у фулерені C_{84} .
- 3.41.** Розрахувати, скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників і п'ятикутників міститься у фулерені C_{80} .
- 3.42.** Скільки одинарних і подвійних зв'язків, а також шестикутників і п'ятикутників міститься у фулерені C_{74} .
- 3.43.** Скільки одинарних і подвійних зв'язків міститься у фулерені C_{96} ?
- 3.44.** Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з шести оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен C_{70} ?
- 3.45.** Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з п'яти оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен C_{60} ?
- 3.46.** Скільки атомів Карбону міститься у гіперфулерені, що складається з семи оболонок, якщо першу оболонку утворює фулерен C_{84} ?
- 3.47.** На скільки атомів Карбону менше у гіперфулерені, що складається з п'яти оболонок, в якому перша оболонка утворена з фулерену C_{72} , порівняно з подібним гіперфулереном, але в якому перша оболонка утворена з фулерену C_{78} ?
- 3.48.** У скільки разів більше атомів Карбону у гіперфулерені, що складається з десяти оболонок, в якому перша оболонка утворена з фулерену C_{84} , порівняно з подібним гіперфулереном, але в якому перша оболонка утворена з фулерену C_{60} ?
- 3.49.** При повному згоранні 0,01 моль фулерену отримали 18,82 л карбон(IV) оксиду при нормальних умовах. Знайти формулу фулерену.
- 3.50.** При повному згоранні 0,04 моля фулерену отримали 69,89 л карбон(IV) оксиду при нормальних умовах. Знайти формулу фулерену.
- 3.51.** Фулерен C_{60} масою 12 г помістили в чистий бром при температурі $50\text{ }^\circ\text{C}$ на декілька днів, в результаті чого утворилася речовина яскраво-оранжевого кольору масою 49,3 г. Скільки атомів бромової молекули приєднала молекула фулерену?
- 3.52.** При кімнатній температурі фулерени $C_{40} - C_{60}$ не реагують з такими активними молекулами, як оксид нітрогену, кисень, галогени. Але можливе хлорування, бромовання і фторування при високих температурах. Розрахуйте об'єм хлору, який поглинеться в порожнинах 1 моль фулерену при $250\text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 745 мм. рт. ст.



3.53. Реакція заміщення хлору у фулерені протікає за рівнянням:



Розрахуйте масу хлороводню, який при цьому виділиться, якщо в реакцію вступило 1,872 г бензену.

3.54. Відомо, що при хлоруванні фулерену C_{60} може приєднатися 24 атоми Хлору. Напишіть рівняння реакції і визначте об'єм хлору, необхідний для хлорування 7,2 г фулерену.

3.55. При фторуванні фулерену C_{60} утворюються продукти складу $\text{C}_{60}\text{F}_{20}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{30}$, $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ у мольному співвідношенні 100:8:0,1. Визначте масові частки продуктів реакції у кінцевій суміші.

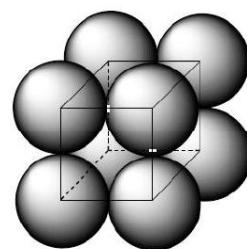
3.56. При проникненні у фулерен C_{60} лантану утворюється аддукт фулерену складу C_{60}La_5 . Розрахуйте число атомів лантану, яке може проникнути в 3 моля фулерену. Яка маса утвореного продукту реакції?

3.57. Фулерен C_{60} за рахунок вбудовування Калію в його кристалічну ґратку утворює сполуку (інтеркалят) з масовою часткою Калію 14 %. При співвипаровуванні фулерену з цезієм і рубідієм одержується аналогічна сполука, що містить 67,2 % (по масі) Карбону. Встановіть формули інтеркалятів.

3.58. Розрахуйте тиск (в атм.) при температурі 25 °С в деякому сферичному фулерені радіусом 1,5 нм, який містить у внутрішній площині 4 атоми гелію.

3.59. Об'єм газу (при н.у., в перерахунку на один грам фулеренів) складає $2,09 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3$. Розрахуйте середню концентрацію гелію (моль/м³) у внутрішніх площинах фулерену. Діаметр фулерену прийняти рівним 0,7 нм, розмірами атомів знехтувати.

3.60. Знайти відстань між центрами сусідніх молекул фулерену в його низькотемпературній модифікації ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$), яка має примітивну кубічну решітку, де молекули знаходяться тільки у вершинах кубічної елементарної комірки.



3.61. Розрахуйте гіпотетичний тиск гелію (в атмосфера) при 25°С у внутрішній площині фулерену в ендоедральному комплексі $\text{He}@C_{60}$. Діаметр фулерену прийняти рівним 0,7 нм, розмірами атомів знехтувати.

3.62. Умови синтезу фулерену вимагають високої температури (1000 °С) та пониженого тиску інертного газу (100 мм. рт. ст. He). Розрахуйте на скільки молекул C_{60} у продукті синтезу припадає одна молекула $\text{He}@C_{60}$.

3.63. При відновленні графену воднем отримали матеріал, який містить 1,64 мас. % Гідрогену. Скільки процентів атомів Карбону з'єднано з атомами Гідрогену в цьому матеріалі?

3.64. Недавно було передбачено відкриття нової алотропної модифікації Карбону – октаграфену. В октаграфені атоми знаходяться у вузлах сітки, утвореної восьмикутниками та квадратами (рис. 3.12). Довжина ребер квадрату – 1,48 Å, довжина інших С–С зв'язків – 1,35 Å. Розглянемо решітки однакової площі: одна звичайного графену, а інша – октаграфену. Яка із них важча і у скільки разів? Площу вважати достатньо великою, щоб крайовими ефектами можна було знехтувати.

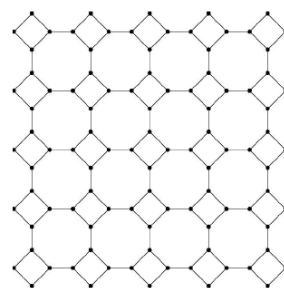


Рис. 3.12. Модель решітки октаграфену

3.65. Яка маса графенового квадрату розміром 10×10 мм? Довжина зв'язку С–С в графені становить 0,142 нм. Для насичення вільних валентностей Карбон в графені здатний утворювати зв'язки з газоподібними речовинами. Чому дорівнює максимальне число атомів Гідрогену, які може приєднати вказаний вище графеновий квадрат?

3.66. Скільки атомів Карбону входить до складу наноалмазу діаметром 5,0 нм? Який відсоток від загального об'єму алмазу займають атоми Карбону? Ковалентний радіус атома Карбону складає 0,077 нм (половина довжини зв'язку С–С). Густина алмазу – 3,52 г/см³.

3.67. Фулерен С₆₀ проявляє біологічну активність, що обумовлює його використання в медицині. Нижче перелічені фізичні та хімічні властивості фулерену, на яких може базуватися його застосування в медицині. Коротко поясніть, як дана властивість сприяє біологічній дії. Перелік властивостей: 1) висока температура плавлення; 2) зовнішній розмір молекули (діаметр – близько 1 нм); 3) висока (порівняно з графітом!) леткість; 4) фотофізичні властивості; 5) особлива будова молекули: висока симетричність, наявність внутрішньої площини; 6) розчинність в ароматичних сполуках; 7) наявність в структурі п'ятичленних кілець із атомів Карбону; 8) наявність в структурі шести-членних кілець із атомів Карбону; 9) схильність до реакцій нуклеофільного приєднання; 10) адсорбційні властивості; 11) гідрофобність; 12) каталітична активність; 13) кислотно-основні властивості; 14) електрохімічні властивості.

Розділ 4

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ

Властивості наноматеріалів суттєво залежать від форми і розміру частинок. Залежність термодинамічних властивостей від розміру пояснюється наявністю додаткового поверхневого тиску, якого зазнає речовина в частинках малого розміру. Для сферичних частинок радіусом r поверхневий тиск описується формулою Лапласа:

$$P_{\text{пов.}} = \frac{\sigma ds}{dV} = \frac{2\sigma}{r}, \quad (4.1)$$

де σ – поверхневий натяг на межі розділу «наночастинка – оточуюче середовище», ds/dV – кривизна поверхні.

Завдяки додатковому тиску всередині наночастинки тиск насиченого пару над нею вищий, ніж над макрофазою, утвореною тією ж самою речовиною.

4.1. Вплив дисперсності на приріст енергії Гіббса

Об'єднане рівняння першого і другого законів термодинаміки для зміни енергії Гіббса одного моля індивідуальної речовини, викликане зміною дисперсності має вигляд:

$$dG_D = -SdT + Vdp. \quad (4.2)$$

Для одного моля індивідуальної речовини $V = V_m$ (молярний об'єм) і при постійній температурі $dG_D = V_m dp$ або $\Delta G_D = V_m \Delta p$. Підставивши в це рівняння співвідношення Лапласа, отримаємо:

$$\Delta G_D = \frac{\sigma V_m ds}{dV}. \quad (4.3)$$

Для сферичної кривизни:

$$\Delta G_D = \pm \frac{2\sigma V_m}{r}. \quad (4.4)$$

Таким чином, приріст енергії Гіббса, обумовлений зміною дисперсності, обернено пропорційний радіусу.

4.2. Вплив дисперсності на величину хімічного потенціалу.

Рівняння Кельвіна

Враховуючи, що енергія Гіббса одного моля речовини при постійному тиску та температурі рівна хімічному потенціалу речовини, можна виразити відповідне збільшення хімічного потенціалу, викликане збільшенням дисперсності:

$$\Delta \mu_D = \pm \frac{2\sigma V_m}{r}. \quad (4.5)$$

Співвідношення (4.5) використовують, описуючи перехід речовини із конденсованої фази в газоподібну при виведенні рівняння Кельвіна.

Розглянемо однокомпонентну систему, що містить фазу рідини α і фазу пари β , розділених плоскою поверхнею розділу.

Пара насичена, тобто система знаходиться в стані динамічної рівноваги: $\mu^{\text{рід.}} = \mu^{\text{пара}}$. В ідеальній системі для одного моля ідеального газу можна записати співвідношення Клапейрона: $pV_m = RT$. Відповідно енергія Гіббса одного моля ідеального газу при постійній температурі рівна:

$$dG_D = RT \left(\frac{dp}{p} \right). \quad (4.6)$$

Проінтегрувавши вираз, одержимо рівняння енергії Гіббса для ідеального газу:

$$G = G_0 + RT \ln p, \quad (4.7)$$

де G_0 – енергія Гіббса стандартного стану ідеального газу. Відповідно, рівняння для хімічного потенціалу одного моля ідеального газу при постійному тиску та температурі набуває вигляду:

$$\mu = \mu_0 + RT \ln p. \quad (4.8)$$

Припустимо, що фаза α представлена краплею рідини радіусом r в насиченій парі β . Згідно рівнянню Лапласа, виникає додатковий тиск у фазі α , відповідно рівнянню (4.8) зростає хімічний потенціал. Оскільки і новий стан рівноважний, тобто $\mu_D^{\text{рід.}} = \mu_D^{\text{пар.}}$, можна записати:

$$\Delta\mu^{\text{пар.}} = \mu_D^{\text{пар.}} - \mu^{\text{пар.}} = (\mu_0 + RT \ln p_D) - (\mu_0 + RT \ln p) = \frac{2\sigma V_m}{r}, \quad (4.9)$$

$$RT \ln \left(\frac{p_D}{p} \right) = \frac{2\sigma V_m}{r}, \quad (4.10)$$

$$\ln \left(\frac{p_D}{p} \right) = \frac{2\sigma V_m}{RT r}. \quad (4.11)$$

Рівняння (4.11) носить назву рівняння Кельвіна (Томсона). З нього випливає, що тиск насиченої пари над конденсованою фазою буде тим більшим, чим менший її радіус.

4.3. Вплив дисперсності на розчинність твердого тіла

Вираз, аналогічний рівнянню (4.11), використовують для опису насичених розчинів твердих тіл, враховуючи, що хімічний потенціал реального розчину $\mu = \mu_0 + RT \ln a$, де a – активність розчиненої речовини. Приймаючи коефіцієнти активності рівними одиниці, для розчинів неелектролітів можна записати:

$$\ln \left(\frac{c_D}{c} \right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r}. \quad (4.12)$$

Для електроліту, що дисоціює в розчині на n іонів:

$$n \ln \left(\frac{c_D}{c} \right) = \pm \frac{2\sigma V_m}{RT r}. \quad (4.13)$$

де c_D – розчинність речовини в дисперсному стані, c – розчинність масивних кристалів, V_m – молярний об'єм конденсованої фази, σ – міжфазний натяг, R – газова стала, T – температура, r – радіус частинки.

Для сферичних частинок розчинність зростає зі зменшенням розміру. У нанодисперсному стані речовина може розчинятися в реагентах, які є інертними по відношенню до компактного стану. В той же час розчинність залежить від знаку кривизни поверхні: якщо частинки твердої речовини в насиченому розчині мають неправильну форму, то ділянки з позитивною кривизною будуть розчинятися, а з негативною – наростати. В результаті частинки розчиненої речовини з часом набувають цілком певну форму, що відповідає рівноважному стану.

Ступінь дисперсності може впливати також і на рівновагу хімічної реакції:

$$-\Delta G_D^0 = RT \ln \left(\frac{K_D}{K} \right), \quad (4.14)$$

де ΔG_D^0 – приріст хімічної спорідненості, обумовлений дисперсністю; K_D , K – константи рівноваги реакції за участю нанофази і макрофази речовини.

2.4. Вплив дисперсності на температуру фазових перетворень

Залежність поверхневої енергії від розміру частинки визначає зв'язок між температурою плавлення наночастинки і її розміром. Тепловий ефект фазового переходу при постійному тиску визначають зміною ентальпії речовини в різних станах. Ентальпія фазового переходу рівна добутку ентропії фазового переходу на температуру фазового переходу:

$$H_{\text{ф.п.}} = S_{\text{ф.п.}} T. \quad (4.15)$$

Збільшення дисперсності викликає приріст енергії Гіббса системи.

В свою чергу, збільшення енергії Гіббса при постійному тиску визначає зміну температури:

$$\Delta G = V dp - S \Delta T. \quad (4.16)$$

Відповідно цьому рівнянню і рівнянню (4.4) можна виразити різницю температур:

$$-\Delta T = \frac{2\sigma V_m}{r S}. \quad (4.17)$$

Використовуючи вираз для ентальпії фазового переходу, отримаємо:

$$-\Delta T = \frac{2\sigma V_m T}{r H_{\text{ф.п.}}} \quad (4.18)$$

Оскільки $\Delta T = T_D - T$, де T_D – температура фазового переходу речовини в нанодисперсному стані, T – в масивному стані, кінцеве рівняння набуде вигляду:

$$T - T_D = \frac{2\sigma V_m T}{r H_{\text{ф.п.}}} = \frac{2\sigma M T}{r H_{\text{ф.п.}} \rho}, \quad (4.19)$$

де σ – міжфазний натяг (Дж/м²), V_m – молярний об'єм твердої фази (м³/моль), r – радіус частинки (м), $H_{\text{ф.п.}}$ – молярна теплота фазового переходу речовини (Дж/моль), ρ – густина речовини (кг/м³), M – її молярна маса (кг/моль).

Останнє рівняння, яке виражає зниження температури плавлення зі зменшенням радіусу частинок носить назву рівняння Томсона.

Таким чином, зі зменшенням розміру частинок температура фазового переходу зменшується. Для кристалів довільної форми різницю температур описують виразом:

$$-\Delta T = \left(\frac{\sigma V_m T}{H_{\text{ф.п.}}} \right) \left(\frac{ds}{dV} \right). \quad (4.20)$$

Для залежності температури плавлення частинок сферичної форми від їх радіусу використовують і інші рівняння, в тому числі:

$$T_m(r) = T_m \left[1 - \frac{2}{\lambda r} \left(\sigma_r - \sigma_p \left(\frac{\rho_r}{\rho_p} \right)^{2/3} \right) \right], \quad (4.21)$$

де σ_r , σ_p – поверхневий натяг твердої і рідкої фази густиною ρ_r і ρ_p відповідно, λ – питома теплота плавлення речовини.

У всіх приведених рівняннях залежність ΔT від розміру частинок можна представити у вигляді:

$$\Delta T = T_m (1 - k/r), \quad (4.22)$$

де k – стала, обумовлена густиною і теплою плавлення матеріалу і його поверхневої енергії.

Експериментальне зниження температури плавлення спостерігається у наночастинок, розмір яких орієнтовно менше 10 нм. Температури плавлення масивних кристалів і малих частинок розміром більше 10 нм майже не відрізняються.

Зниження температури плавлення тонкої плівки, залежно від її товщини описується наступним рівнянням:

$$T = T_m \left(1 - \frac{\Delta\sigma}{\Delta H(T_m)} \cdot \frac{1}{h} \right), \quad (4.23)$$

де $\Delta\sigma$ – зміна поверхневої енергії в результаті переходу із кристалічного в рідкий стан, Дж/м²; $\Delta H(T_m)$ – теплота плавлення одиниці об'єму при температурі T_m , Дж/м³.

З цієї рівності можна отримати вираз для оцінки рівноважної товщини розплавленого поверхневого шару залежно від температури:

$$h = \frac{T_m \cdot \Delta\sigma}{(T_m - T) \cdot \Delta H(T_m)}. \quad (4.24)$$

4.5. Вплив дисперсності на теплоємність

Теоретичний аналіз і експериментальні калометричні дослідження показали, що в інтервалі температур $10 \text{ K} \leq 7\% \theta_D$ (θ_D – температура Дебая) теплоємність нанопорошків в 1,2-2 рази більша, ніж відповідних масивних матеріалів.

Температура Дебая – характеристика твердих тіл, яка має розмірність температури і визначає характер температурної залежності теплоємності твердого тіла.

Температура Дебая залежить від пружних сталих речовини. Для деяких речовин значення температури Дебая наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Температура Дебая для різних речовин

Елемент	θ_D , К	Елемент	θ_D , К	Елемент	θ_D , К
Li	400	Sn	260	W	310
Na	150	As	285	Fe	420
K	100	Bi	120	Co	385
Be	1000	Cu	315	Ni	375
Mg	318	Ag	215	Pd	275
Ca	230	Au	170	Cd	120
B	1250	Zn	234	Hg	100
Al	394	In	129	Mo	380
Ga	240	Tl	96	Pt	230

Для врахування впливу розмірних ефектів на теплоємність можна припустити, що в наноматеріалах можуть виникати хвилі, довжина яких не перевищує подвоєного розміру частинок.

Як відомо, Дебай ввів врахування кінечності числа нормальних коливань ($Z = 3N$), що привело до обмеження «зверху» на можливу частоту коливань в ґратці, тобто була введена максимальна частота коливань (дебаївська частота) ω_{\max} :

$$\int_0^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 3N. \quad (4.25)$$

Оскільки в наноматеріалах є обмеження по максимальній довжині хвилі, то, відповідно, в формулі (4.25) необхідно обмежити не тільки верхню межу інтегралу – максимальною частотою коливання атомів, але і нижню межу:

$$\int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} g(\omega) d\omega = 3N, \quad (4.26)$$

Величина ω_{\min} залежить від властивостей речовини, форми і розмірів частинок.

Згідно теорії Дебая, функція розподілу частот $g(\omega)$ фононного спектру малої частинки прямокутної форми має вигляд:

$$g(\omega) = a_1 \cdot V \cdot \omega + a_2 \cdot S \cdot \omega + a_3 \cdot L, \quad (4.27)$$

де V , S , L – об'єм, площа поверхні і загальна довжина ребер наночастинки відповідно; a_1 , a_2 , a_3 – деякі коефіцієнти.

Згідно теорії Дебая при низьких температурах для масивного матеріалу ($T \ll \theta_D$, де θ_D – температура Дебая) мольна теплоємність визначається за формулою:

$$C_V = b \cdot V \cdot (T/\theta_D)^3, \quad (4.28)$$

де b – деякий коефіцієнт, V – об'єм тіла.

Для наночастинок це рівняння набуде вигляду:

$$C_V(r) = b_1 \cdot V \cdot T^3 + b_2 \cdot S \cdot T^2 + b_3 \cdot L \cdot T, \quad (4.29)$$

де b_1 , b_2 і b_3 – деякі коефіцієнти.

Виходячи із формули (4.29) теплоємність дисперсних частинок при $T \ll \theta_D$ вище теплоємності масивного тіла через вклад в теплоємність поверхні частинок (параметри S і L).

Аналогічні результати дає квантовий підхід до розрахунку залежності теплоємності від розміру частинок. У квантовому наближенні для сферичної частинки радіусом r загальне число коливань рівне:

$$N = \frac{2}{9\pi} r^3 k_D^3 + \frac{1}{4} r^2 k_D^2 + \frac{2}{3\pi} r k_D, \quad (4.30)$$

де k_D – хвильовий вектор, що відповідає максимальній частоті коливань ω_{\max} .

Враховуючи вираз (4.30), можна отримати вираз для теплоємності:

$$C_V(r) = C_V + \frac{k_1}{r} T^2 + \frac{k_2}{r^2} T, \quad (4.31)$$

де k_1 , k_2 – деякі коефіцієнти.

Із виразу (4.31) витікає, що при $T < \theta_D$ теплоємність малої частинки $C_V(r)$ більша теплоємності C_V масивного кристалу. Зі збільшенням розміру частинки ($r \rightarrow \infty$) другий і третій члени (поверхневий і лінійний вклади) перетворюються в нуль, а перший член являє собою вираз Дебая для теплоємності:

$$C_V(r) = \frac{16\pi^5 k}{5(hu)^3} (kT)^3 V, \quad (4.32)$$

де V – об'єм, u – швидкість звуку.

При $T \rightarrow 0$, теплоємність наноматеріалу зменшується швидше, ніж теплоємність масивного зразку, тому $\Delta C_V = C_V(r) - C_V < 0$. При високих температурах ($T \gg \theta_D$) теплоємність прагне до певного граничного значення ($C_V \rightarrow 3R$), і визначається законом Дюлонга-Пті: теплоємність твердого тіла при постійному об'ємі і температурі $T \geq 300$ К стала і рівна 24,9 Дж/(моль·К).

Температурну залежність теплоємності масивних тіл і нанокристалічних порошків від температури при $T < \theta_D$ прийнято також описувати поліномом в наступному вигляді:

$$C_V(T) = aT + bT^2 + cT^3. \quad (4.33)$$

Таблиця 4.2. Коефіцієнти полінома $C_V(T) = aT + bT^2 + cT^3$, що описують теплоємність наночастинок і масивних матеріалів

Зразок	a , мДж/(моль·К ²)	b , мДж/(моль·К ³)	c , мДж/(моль·К ⁴)
Pd (масивний)	9,7±0,2	0	0,1±0,03
<i>n</i> -Pd ($d \sim 8$ нм)	8,5±0,2	0,10±0,03	0,20±0,03
Cu (масивний)	0,68	0,01	0,051
<i>n</i> -Cu ($d \sim 50$ нм)	1,03	0,32	0,066
CuO ($d \sim 50$ нм)	0	0	0,410

4.6. Вплив дисперсності на електродний потенціал

Електрохімія нанорозмірних частинок також відрізняється від їхніх об'ємних аналогів. Зокрема, стандартний електрохімічний потенціал E^0 кластерів срібла Ag_3 становить -1,0 В, тоді як для об'ємних срібних зразків – $E^0 = +0,799$ В. Це означає, що нанокластери мають значно кращі відновлювальні властивості навіть порівняно з цинком ($E(Zn^{2+}/Zn^0) = -0,76$ В), й отже, можуть ефективно відновлювати багато органічних і неорганічних сполук, що неможливо в разі використання, наприклад, гранульованого срібла.

Залежність електродного потенціалу наночастинок від їх розміру визначається наступним рівнянням:

$$E_\infty - E(r) = \frac{2\sigma V_m}{z \cdot F \cdot r}, \quad (4.34)$$

де E_∞ – електродний потенціал масивного металу; $E(r)$ – електродний потенціал частинок радіусом r ; σ – поверхневий натяг на межі розділу «наночастинка – оточуюче середовище»; F – стала Фарадея, V_m – молярний об'єм; z – число електронів, що беруть участь в елементарній реакції.

4.7. Вплив дисперсності на параметри кристалічної ґратки

Перехід від масивних кристалів до наночастинок супроводжується зміною міжатомних відстаней і параметрів кристалічної ґратки. Експериментальні дані свідчать про те, що період ґратки при зменшенні розміру частинок орієнтовно до 10 нм не змінюється. Для частинок меншого розміру зменшення міжатомних відстаней порівняно з масивною речовиною досить реально. Розмір, нижче якого спостерігається зменшення параметру решітки, різний для різних металів і сполук.

Так, методом електронної дифракції було виявлено невелике (близько 0,3 %) зменшення параметру ґратки наночастинок Au з розмірами 2,5 – 14 нм. Зменшення параметру ґратки ($\Delta a/a$, де a – параметр ґратки) приблизно на 0,1 % було встановлено при вивченні наночастинок Ag і Au з розмірами 40-10 нм. При зменшенні діаметру частинок алюмінію від 20 до 6 нм період ґратки зменшується приблизно на 1,5 %.

Вплив розміру наночастинок на параметр ґратки спостерігається не тільки для металів, але і для їх сполук. Відмічено зменшення періоду ґратки ультрадисперсних нітридів титану, цирконію і ніобію залежно від розміру частинок. Багато дослідників пояснюють зменшення параметрів ґратки наночастинок надлишковим тиском Лапласа $\Delta p = 2\sigma/r$, що створюється поверхневим натягом σ . Однак в деяких випадках спостерігалось не стискування, а розширення малих частинок. Якби лапласівський тиск стискував наночастинок, то стискування було б їх універсальною властивістю.

Найбільш ймовірною причиною зменшення періоду ґратки малих частинок порівняно з масивною речовиною є некомпенсованість міжатомних зв'язків атомів поверхні на відміну від атомів розміщених всередині об'єму частинки. Як наслідок цього, в результаті поверхневої релаксації можливе скорочення відстаней між атомними площинами поблизу поверхні частинки.

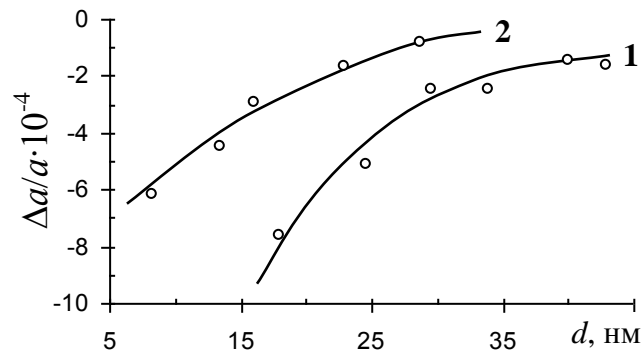


Рис. 4.1. Відносна зміна періоду решітки $\Delta a/a$ в залежності від діаметру d наночастинок золота (1) і срібла (2)

Міжплощинні відстані d_{hkl} в кристалі можна визначити за даними рентгенівської дифракції використовуючи формулу Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl} \sin\theta = \lambda. \quad (4.35)$$

Сталу гратки a_0 визначають за формулою:

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (4.36)$$

де h, k, l – індекси Міллера атомної площини в кристалі.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Тиск насиченої водяної пари при температурі 298 К дорівнює $3,15 \cdot 10^{-2}$ бар. Розрахуйте тиск насиченої водяної пари над сферичними краплями води радіусом: а) 1 мкм, б) 1 нм. Поверхневий натяг води на межі розділу вода – насичена пара при 298 К дорівнює $0,072$ Дж/м².

Розв'язування

1. Молярний об'єм води рівний:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{18 \text{ г/моль}}{1 \text{ г/см}^3} = 18 \frac{\text{см}^3}{\text{моль}} = 18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}.$$

2. Для краплі радіусом 1 мкм тиск парів можна визначити використовуючи формулу (4.11):

$$p_D = p \cdot \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right) = 3,15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-6} \cdot 8,314 \cdot 298}\right) = 3,15 \cdot 10^{-2} \text{ бар}.$$

Він практично не відрізняється від тиску парів над макрофазою води.

3. Для краплі радіусом 1 нм відмінність тиску дуже суттєва:

$$p_D = 3,15 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{2 \cdot 0,072 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{10^{-9} \cdot 8,314 \cdot 298}\right) = 8,97 \cdot 10^{-2} \text{ бар}.$$

Відповідь: а) $3,15 \cdot 10^{-2}$ бар; б) $8,97 \cdot 10^{-2}$ бар.

Приклад 2. Температура кипіння бензену при стандартному тиску (1 бар) $T = 353,3$ К. Температурна залежність тиску насиченої пари бензену поблизу температури кипіння описується рівнянням:

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H_{\text{вип}}}{RT} + \text{const},$$

де $\Delta H_{\text{вип}} = 30720$ Дж/моль – ентальпія випаровування бензену.

Розрахуйте температуру кипіння бензену, який знаходиться у вигляді крапель радіусом 5,0 нм, при стандартному тиску. Поверхневий натяг бензену $0,029$ Дж/м², густина $0,890$ г/см³.

Розв'язування

Спочатку знайдемо значення константи в рівнянні:

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT} + \text{const.}$$

При температурі кипіння $T_{\text{кип.}} = 353,3$ К тиск парів бензену рівний стандартному, тобто 1 бар:

$$\text{const} = \ln p(T) + \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT} = \ln 1 + \frac{30720}{8,314 \cdot 353,3} = 10,46.$$

Позначимо температуру кипіння нано-бензену T_D . При цій температурі тиск насиченої пари над наночастинками p_D дорівнює стандартному, тобто 1 бар, тоді: $\ln p_D(T_D) = 0$.

З іншого боку, використаємо формулу для зв'язку p_D і p :

$$\frac{2\sigma V_m}{r} = RT_D \ln\left(\frac{p_D(T_D)}{p(T)}\right),$$

$$\text{звідки } \ln p_D(T_D) = \ln p(T) + \frac{2\sigma V_m}{rRT_D} = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT_D} + \text{const} + \frac{2\sigma V_m}{rRT_D};$$

Звідки:

$$-\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT_D} + \text{const} + \frac{2\sigma V_m}{rRT_D} = 0,$$

$$T_D = \frac{\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{R} - \frac{2\sigma V_m}{rR}}{\text{const}} = \frac{30720 - \frac{2 \cdot 0,029 \cdot \frac{78}{0,890} \cdot 10^{-6}}{5,0 \cdot 10^{-9} \cdot 8,314}}{10,46} = 341,6 \text{ К.}$$

Таким чином, зміна розміру частинок може зменшити температуру кипіння речовини більше, ніж на 10 градусів.

Відповідь: 341,6 К.

Приклад 3. Розрахуйте міжфазний натяг в системі CaF_2 – вода, знаючи, що розчинність частинок фториду кальцію діаметром 30 нм перевищує розчинність масивних кристалів (при 293 К) на 18 мас. %. Густина фториду кальцію становить $2,5 \text{ г/см}^3$.

Розв'язування

Приймемо, що розчинність масивних кристалів c рівна 100 %, тоді розчинність частинок дисперсної фази c_D рівна 118%, а $\frac{c_D}{c} = \frac{118\%}{100\%} = 1,18$.

Розрахуємо міжфазний натяг на межі тверда речовина – рідина, використовуючи рівняння Кельвіна (4.12) для сферичних частинок:

$$\sigma = \frac{RTr \ln \frac{c_D}{c}}{2V_m} = \frac{RT\rho \ln \frac{c_D}{c}}{2M} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293\text{К} \cdot 15 \cdot 10^{-9}\text{м} \cdot 2500 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \ln 1,18}{2 \cdot 78 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} =$$

$$= 0,0968 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}.$$

Відповідь: 0,0968 Дж/м².

Приклад 4. Як і на скільки (%) зміниться стала ґратки металічної платини при переході її у нанорозмірний стан, якщо радіус її частинок становить 3,1 нм. Кут падіння рентгенівського променя з довжиною хвилі 0,07093 нм, при якому спостерігається поява максимуму (220), становить 15,06°. Стала ґратки металічної платини становить 0,3923 нм.

Розв'язування

1. Виходячи з формули Вульфа-Брегга розрахуємо міжплощинні відстані d_{hkl} від площини (220):

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} = \frac{0,07093 \text{ нм}}{2 \cdot \sin 15,06} = 0,1365 \text{ нм};$$

2. Стала ґратки a рівна:

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,1365 \cdot \sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2} = 0,3861 \text{ нм};$$

3. Розрахуємо на скільки (у %) стала ґратки металічної платини зменшилась при переході її в нанорозмірний стан:

$$\frac{a_{\text{теор.}} - a_{\text{експер.}}}{a_{\text{теор.}}} \cdot 100 = \frac{0,3923 - 0,3861}{0,3923} \cdot 100 = 1,6 \%$$

Відповідь: зменшиться на 1,6 %.

Приклад 5. Температурна залежність теплоємності нанокристалічного паладію розміром 8 нм при температурі 20 К описується степеневою функцією: $C_V(T) = aT + bT^2 + cT^3$. У скільки разів теплоємність нанокристалічного паладію більша за теплоємність масивного паладію?

Розв'язування

Значення коефіцієнтів a , b , c для масивного металу і для наночастинок візьмемо з таблиці 4.2.

1. Розрахуємо теплоємність масивного паладію при температурі 20 К:

$$C(\text{Pd}_{\text{масивн.}}) = 9,7 \cdot 20 + 0 \cdot 20^2 + 0,1 \cdot 20^3 = 994 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

2. Розрахуємо теплоємність наночастинок паладію при температурі 20 К:

$$C(\text{Pd}_{\text{наночаст.}}) = 8,5 \cdot 20 + 0,1 \cdot 20^2 + 0,2 \cdot 20^3 = 1810 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

3. Обчислимо у скільки разів теплоємність наночастинок паладію більша за теплоємність масивного паладію:

$$\frac{C(\text{Pd}_{\text{масивн.}})}{C(\text{Pd}_{\text{наночаст.}})} = \frac{1810 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{994 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{К})} = 1,82 \text{ рази.}$$

Відповідь: у 1,82 рази.

Приклад 6. Відомо, що маленька тропічна ящірка – гекон – володіє унікальною здатністю. Вона здатна переміщатися по вертикальним поверхням (Рис. 4.2) і навіть по стелі. Все це відбувається завдяки пристрою подошви її лап (Рис. 4.2 А). Шкіра подошви покрита маленькими щетинками діаметром близько 100 мкм (Рис. 4.2 Б, В), які на кінцях розгалужуються на ще більш дрібні щетинки (400 – 1000 штук) (Рис. 4.2 Г), кожна із яких закінчується трикутною лопаточкою (Рис. 4.2 Д) шириною близько 0,2 мкм (або 200 нм). Такі лопатки забезпечують зчеплення з будь-якою навіть дуже гладкою поверхнею за рахунок слабких міжмолекулярних Ван-дер-Ваальсових сил, які забезпечують силу зчеплення близько 10 Н/см², що відповідає вазі 1 кг. Оцініть масу гекона, якщо при переміщенні він використовує тільки 3 % від «сили зчеплення»? Вважати, що площа лапки ящірки складає 100 мм².

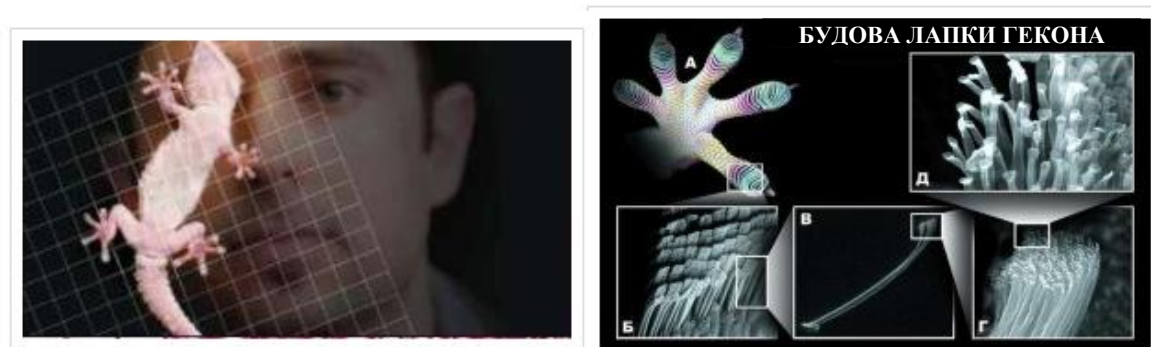


Рис. 4.2. Будова лапок гекона

Розв'язування

1. Сила зчеплення однієї лапки з поверхнею визначається за формулою:

$$F = S_{\text{лапки}} \cdot F_{\text{пит.}} = 10 \text{ Н.}$$

Кожна лапка здатна витримувати вагу в 1 кг.

2. Маса гекона рівна:

$$m = S_{\text{лапки}} \cdot F_{\text{пит.}} \cdot \frac{n \cdot \text{ефективність}}{g} = 1 \text{ см}^2 \cdot 10 \frac{\text{Н}}{\text{см}^2} \cdot \frac{2 \cdot 0,03}{10 \frac{\text{Н}}{\text{кг}}} = 0,06 \text{ кг} = 60 \text{ грам,}$$

де n – мінімальна кількість точок опори (при бігові гекон в кожний момент часу опирається тільки на 2 лапки, дві інші – відірвані від поверхні).

Відповідь: 60 грам.

Задачі для самостійного розв'язування

- 4.1.** Тиск насиченої водяної пари при температурі 298 К дорівнює $3,15 \cdot 10^{-2}$ бар. Розрахуйте тиск насиченої водяної пари над сферичними краплями води радіусом: а) 65 мкм, б) 100 Å. Поверхневий натяг води на межі розділу вода – насичена пара при 298 К дорівнює $0,072$ Дж/м².
- 4.2.** У скільки разів тиск насиченої водяної пари над сферичними краплями води радіусом 5 нм вищий ніж над макрофазою води? Тиск насиченої водяної пари при температурі 298 К дорівнює $3,15 \cdot 10^{-2}$ бар, а поверхневий натяг води на межі розділу вода – насичена пара при 298 К рівний $0,072$ Дж/м².
- 4.3.** Тиск насиченої водяної пари при температурі 298 К дорівнює $3,15 \cdot 10^{-2}$ бар, а поверхневий натяг води на межі розділу вода – насичена пара при 298 К рівний $0,072$ Дж/м². У скільки разів тиск насиченої водяної пари над сферичними краплями води радіусом 3 нм вищий, ніж над макрофазою води?
- 4.4.** Розрахувати мінімальний радіус краплі води, при якому її ще можна вважати макрофазою, якщо тиск насиченої пари над нанофазою і мікрофазою відрізняється не більше ніж на 1%. Поверхневий натяг води на межі розділу вода – насичений пар при 298 К рівний $0,072$ Дж/м². Скільки молекул міститься в такій краплі?
- 4.5.** Оцініть розмір частинок купрум(II) оксиду, знаючи, що їх розчинність у воді на 8 мас. % більша розчинності масивних кристалів. Міжфазний натяг при 298 К прийміть рівним 840 мДж/м², густина CuO становить $6,32$ г/см³.
- 4.6.** Оцініть розмір частинок цинк оксиду, знаючи, що їх розчинність у воді на 7 мас. % більша розчинності масивних кристалів. Міжфазний натяг при 298 К прийміть рівним 960 мДж/м², густина ZnO становить $5,60$ г/см³.
- 4.7.** Розрахуйте міжфазний натяг в системі AgCl – вода, знаючи, що розчинність наночастинок AgCl діаметром 50 нм перевищує розчинність масивних кристалів (при 293 К) на 40 мас. %. Густина AgCl становить $5,56$ г/см³.
- 4.8.** Розрахуйте міжфазний натяг в системі PbCl₂ – вода, знаючи, що розчинність наночастинок PbCl₂ діаметром 70 нм перевищує розчинність масивних кристалів (при 293 К) на 56 мас. %. Густина PbCl₂ становить $5,85$ г/см³.
- 4.9.** Температура кипіння бензену при стандартному тиску (1 бар) $T = 353,3$ К. Температурна залежність тиску насиченої пари бензену поблизу температури кипіння описується рівнянням:

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT} + \text{const},$$

де $\Delta H_{\text{вип.}} = 30720$ Дж/моль – ентальпія випаровування бензену. Розрахуйте температуру кипіння бензену, який знаходиться у вигляді крапель радіусом 2,5 нм, при стандартному тиску. Поверхневий натяг бензену $0,029$ Дж/м², густина $0,890$ г/см³.

4.10. У скільки разів знизиться температура кипіння бензену, який знаходиться у вигляді крапель радіусом 1,5 нм, якщо температура кипіння макрофази бензену при стандартному тиску (1 бар) рівна $353,3$ К? Температурна залежність тиску насиченої пари бензену поблизу температури кипіння описується рівнянням:

$$\ln p(T) = -\frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT} + \text{const},$$

де $\Delta H_{\text{вип.}} = 30720$ Дж/моль – ентальпія випаровування бензену. Поверхневий натяг бензену $0,029$ Дж/м², густина $0,890$ г/см³.

4.11. Розрахувати температуру плавлення наночастинок кадмію діаметром 18 нм, якщо значення енергії поверхні кадмію, які межують з вакуумом, рівні $\sigma_{\text{тв.}} = 606$ мН/м і $\sigma_{\text{рід.}} = 560$ мН/м. Питома теплота плавлення кадмію становить $54,3$ кДж/кг. Температура плавлення масивного металу становить $593,9$ К. Густина кадмію становить $8,65 \cdot 10^3$ кг/м³.

4.12. Розрахувати температуру плавлення наночастинок цинку діаметром 12 нм, якщо значення поверхневого натягу на межі з вакуумом рівні $\sigma_{\text{тв.}} = 830$ мН/м і $\sigma_{\text{рід.}} = 767$ мН/м. Теплота плавлення одиниці об'єму цинку становить $0,78 \cdot 10^9$ Дж/м³. Температура плавлення масивного металу дорівнює 692 К. Густина цинку становить $7,13 \cdot 10^3$ кг/м³.

4.13. У скільки разів температура плавлення наночастинок індію діаметром 2 нм менша температури плавлення масивного металу, якщо значення поверхневого натягу на межі з вакуумом рівні $\sigma_{\text{тв.}} = 633$ мН/м і $\sigma_{\text{рід.}} = 556$ мН/м. Теплота плавлення одиниці об'єму індію становить $0,42 \cdot 10^9$ Дж/м³. Температура плавлення масивного металу рівна $429,4$ К. Густина індію становить $7,31 \cdot 10^3$ кг/м³.

4.14. Використовуючи рівняння Гіббса-Томсона:

$$T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл.}\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_{\text{тв.-рід.}}}{\Delta H_{\text{пл.}} \rho_{\text{тв.}} r} \right),$$

оцінити, починаючи з якого розміру властивості нанофази почнуть відрізнятися від властивостей звичайного матеріалу. В якості критерію

взяти відмінність в температурі плавлення 1% (для золота це близько 14 °С). $\Delta H_{\text{пл.}}(\text{Au}) = 12,55 \text{ кДж/моль} = 63,71 \text{ Дж/г}$; $\rho_{\text{тв.}}(\text{Au}) = 19,3 \text{ г/см}^3$; $\sigma_{\text{тв.-р.}} = 0,55 \text{ Н/м} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/см}^2$.

4.15. Розрахувати температуру плавлення нанокристалів золота розміром 1 нм, 2 нм, 3 нм, 5 нм, 7 нм, 10 нм, 15 нм, 20 нм, якщо значення енергії поверхні золота, які межують з вакуумом, рівні $\sigma_{\text{тв.}} = 1,325 \text{ Дж/м}^2$ і $\sigma_{\text{рід.}} = 1,125 \text{ Дж/м}^2$. Мольна теплота плавлення золота $\Delta H(T_m) = 12,68 \text{ кДж/моль}$. Температура плавлення масивного металу становить 1337,6 К. Побудувати графічну залежність температури плавлення від розміру наночастинок золота. Порівняти теоретично розраховану криву з експериментально одержаною (рис. 4.3).

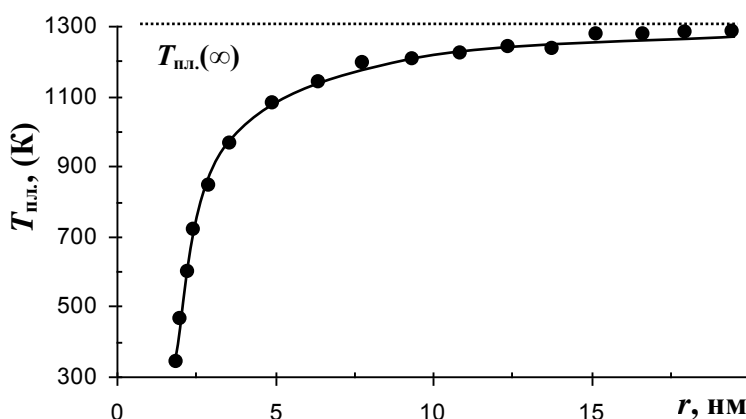


Рис. 4.3. Залежність температури плавлення наночастинок золота від розміру частинок

4.16. Пористий анодний оксид алюмінію (ПАОА) – це щільно упакована структура, що складається із гексагональних комірок, по центру яких проходить вертикальна пора. Його використовують для одержання ниткоподібних нанокристалів In, Cd і Zn. Осадження In, Cd і Zn в пори здійснюється електрохімічним методом з використанням імпульсного осадження, що забезпечує безпустотне заповнення пор ПАОА металом (рис. 4.4, а). У діапазоні температур 323-773 К фазові переходи у вихідних структурах ПАОА не виявлені, тому поглинання тепла у зразках з осадженим в пори металом обумовлено процесом плавлення цих металів. Розрахувати температури плавлення ниткоподібних кристалів діаметром 10, 15, 30, 40, 60 і 70 нм. Побудувати графічну залежність температури плавлення ниткоподібних кристалів від їх діаметру. Вихідні дані для розрахунків наведені в таблиці.

Варіант	Матеріал	$\sigma_{\text{тв.}}$, мН/м	$\sigma_{\text{р.}}$, мН/м	$T_{\text{пл.}}$, К	$\Delta H_{\text{пл.}}$, $\text{Дж/м}^3 \cdot 10^9$
1	In	633	556	429,4	0,42
2	Cd	606	560	593,9	0,47
3	Zn	830	767	692	0,78

Порівняйте теоретично розраховану криву для ниткоподібного індію з експериментально отриманою (рис. 4.4, б).

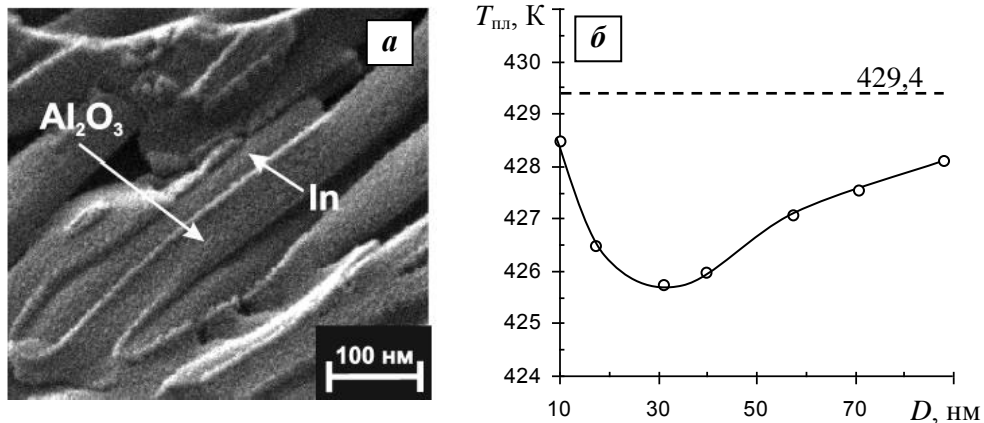


Рис. 4.4. (а) Растрово-електронне мікроскопічне зображення ниткоподібних нанокристалів індію в матриці пористого оксиду алюмінію; (б) Експериментально одержана залежність температури плавлення ниткоподібних кристалів In, розташованих в порах анодного оксиду алюмінію

4.17. Розрахуйте температуру плавлення тонкої плівки міді товщиною 1 нм. Теплота плавлення одиниці об'єму міді складає $1,826 \cdot 10^9$ Дж/м³; $\sigma_{\text{тв.}} = 1,72$ Дж/м², $\sigma_{\text{рід.}} = 1,265$ Дж/м².

4.18. На скільки градусів Кельвіна температура плавлення тонкої плівки міді товщиною 2 нм нижча за температуру плавлення масивного металу (1356 К)? Теплота плавлення одиниці об'єму міді складає $1,826 \cdot 10^9$ Дж/м³; $\sigma_{\text{тв.}} = 1,72$ Дж/м², $\sigma_{\text{рід.}} = 1,265$ Дж/м².

4.19. У скільки разів температура плавлення наноплівки нікелю товщиною 3 нм нижча температури плавлення масивного металу (1726 К), якщо $\sigma_{\text{тв.}} = 1,86$ Дж/м², $\sigma_{\text{рід.}} = 1,62$ Дж/м²; теплота плавлення одиниці об'єму нікелю складає $2,67 \cdot 10^9$ Дж/м³?

4.20. Температурна залежність теплоємності нанокристалічного паладію розміром 8 нм при температурі 15 К описується степеневою функцією: $C_V(T) = aT + bT^2 + cT^3$ (значення коефіцієнтів a , b , c наведені в табл. 4.2). У скільки разів теплоємність нанокристалічного паладію більша за теплоємність масивного паладію.

4.21. Для опису теплоємності масивних і нанокристалічних порошоків міді при температурі $T = 20$ К використовують поліном $C_V(T) = aT + bT^2 + cT^3$ (значення коефіцієнтів a , b , c наведені в табл. 4.2). У скільки разів теплоємність нанокристалічної міді більша за теплоємність масивного металу.

4.21. Розрахувати товщину розплавленого шару індію при 400 К використовуючи наступні експериментальні дані: значення поверхневого натягу рівні $\sigma_{\text{тв.}} = 633$ мН/м і $\sigma_{\text{рід.}} = 556$ мН/м. Теплота плавлення індію становить 6,61 кДж/моль. Температура плавлення масивного металу становить 429,4 К. Густина індію рівна $7,31 \cdot 10^3$ кг/м³.

4.21. Розрахувати у скільки разів товщина розплавленого шару кобальту при 590 К буде більшою, ніж при 570 К використовуючи наступні експериментальні дані: значення поверхневого натягу рівні $\sigma_{\text{тв.}} = 606$ мН/м і $\sigma_{\text{рід.}} = 560$ мН/м. Питома теплота плавлення кадмію становить 54,3 кДж/кг. Температура плавлення масивного металу становить 593,9 К. Густина кадмію рівна $8,65 \cdot 10^3$ кг/м³.

4.22. Розрахувати товщину розплавленого шару свинцю при температурах 550, 560, 570, 580, 585, 590, 595, 598 К використовуючи наступні експериментальні дані: для твердофазної межі «свинець – свинець» $\sigma_{\text{тв.}} = 0,56$ Дж/м², а для межі «рідкий свинець – твердий свинець» $\sigma_{\text{рід.}} = 0,5$ Дж/м². Теплота плавлення одиниці об'єму свинцю рівна $\Delta H(T_m) = 2,7 \cdot 10^8$ Дж/м³. Температура плавлення масивного свинцю рівна 600,6 К. Побудувати залежність товщини розплавленого шару від температури.

4.23. Для дослідження електрохімічних властивостей нанокластерів срібла були побудовані наступні гальванічні елементи:

(I) Ag(тв) | AgCl (насич. р-н) || Ag⁺ (0,01 М) | Ag(тв) $E_1 = 0,170$ В

(II) Pt | Ag_n (тв, нанокластери), Ag⁺ (0,01 М) || AgCl (насич. р-н) | Ag(тв)

Нанокластери Ag₅ і Ag₁₀ складаються із звичайних атомів срібла, однак їх стандартні електродні потенціали відрізняються від потенціалу металічного срібла: а) $E_2 = 0,430$ В для нанокластерів Ag₁₀; б) $E_3 = 1,030$ В для нанокластерів Ag₅; $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800$ В, $T = 298,15$ К. Розрахуйте стандартні електродні потенціали нанокластерів Ag₅ і Ag₁₀. Поясніть, чому стандартний потенціал нанокластерів залежить від розміру частинок.

4.24. Розрахуйте стандартний електродний потенціал наночастинок міді діаметром 3 нм, якщо поверхневий натяг на межі «наночастинка – оточуюче середовище» становить $\sigma_{\text{тв.-р.}} = 1,573$ Дж/м², густина міді рівна 8,96 г/см³, стандартний електродний потенціал масивного металу ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337$ В)?

4.25. На скільки електродний потенціал наночастинок золота розміром 5 нм менший за електродний потенціал масивного металу ($E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}) = +1,498$ В), якщо поверхневий натяг на межі «наночастинка – оточуюче середовище» становить $\sigma_{\text{тв.-р.}} = 5,5 \cdot 10^{-5}$ Дж/см², $\rho(\text{Au}) = 19,3$ г/см³?

4.26. Розрахуйте електродний потенціал наночастинок срібла розміром 3 нм, якщо поверхневий натяг на межі «наночастинка – оточуюче середовище» становить $\sigma_{\text{тв.-р.}} = 13,3 \cdot 10^{-5}$ Дж/см², $\rho(\text{Ag}) = 10,5$ г/см³, $E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,800$ В.

4.27. Питома поверхня наночастинок міді становить $6,3 \cdot 10^3$ м²/кг. Розрахуйте стандартний електродний потенціал наночастинок міді. На скільки він менший за стандартний електродний потенціал масивного металу ($E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0,337$ В)? Поверхневий натяг на межі «наночастинка – оточуюче середовище» становить $\sigma_{\text{тв.-р.}} = 1,573$ Дж/м², густина міді рівна $8,96$ г/см³.

4.28. Наночастинка заліза містять 6525 атомів. На скільки стандартний електродний потенціал таких наночастинок заліза менший за стандартний електродний потенціал масивного металу ($E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,440$ В)? Поверхневий натяг на межі «наночастинка – оточуюче середовище» становить $\sigma_{\text{тв.-р.}} = 1,807$ Дж/м², густина заліза становить $7,87$ г/см³.

4.29. Побудуйте графічну залежність стандартного електродного потенціалу наночастинок срібла від їх розміру в діапазоні $r = 1-50$ нм. Поверхневий натяг на межі «наночастинка – оточуюче середовище» становить $\sigma_{\text{тв.-р.}} = 13,3 \cdot 10^{-5}$ Дж/см², $\rho(\text{Ag}) = 10,5$ г/см³. Густина срібла становить $10,5$ г/см³.

4.30. Розрахувати сталу ґратки наночастинок кобальту радіусом 5 нм, якщо кут падіння рентгенівського променя θ з довжиною хвилі $0,07093$ нм, при якому спостерігається поява максимуму (222), становить $20,81^\circ$.

4.31. На скільки (%) зменшиться стала ґратки наночастинок нікелю діаметром 8 нм порівняно з масивним металом ($a = 0,3517$ нм), якщо кут падіння рентгенівського променя θ з довжиною хвилі $1,9362$ Å, при якому спостерігається поява максимуму (111), становить $28,52^\circ$.

4.32. Як і на скільки (%) зміниться стала ґратки металічного золота при переході його у нанорозмірний стан, якщо радіус його частинок становить 2 нм. Кут падіння рентгенівського променя θ з довжиною хвилі $1,54056$ Å, при якому спостерігається поява максимуму (220), становить $33,1^\circ$. Стала ґратки металічного золота становить $0,40786$ нм.

4.33. Як і на скільки (%) зміниться стала ґратки металічного срібла при переході його у нанорозмірний стан, якщо радіус його частинок становить 3,1 нм? Кут падіння рентгенівського променя з довжиною хвилі $1,9362$ Å, при якому спостерігається поява максимуму (111), становить $24,8^\circ$. Стала ґратки металічного срібла становить $0,40786$ нм.

4.34. Розрахуйте мінімальну площу, яку необхідно мати спеціальним пристроям виконаним за подібністю до лап гекона, щоб мати здатність утримувати вагу людини (80 кг). Відповідь запишіть в см².

4.35. Вважаючи, що густина щетинок на лапці гекона складає 1,5 млн. на 1 см^2 поверхні підошви гекона, а лопаточка на кінці являє собою рівносторонній трикутник, розрахувати ефективну площу, яку може мати поверхня підошви в 1 см^2 . Відповідь виразити в мм^2 та округлити до тисячних.

4.36. Оцініть масу гекона, якщо при переміщенні він використовує тільки 3 % від «сили зчеплення». Вважати, що площа лапки ящірки складає 150 мм^2 .

4.37. Оцініть максимальну теоретичну вагу, яку може утримувати гекон масою 60 г, якщо відомо, що він використовує всього 0,04 % поверхні своїх дивних лапок.

4.38. Вченими-нанотехнологами створений скотч, який імітує лапки ящірки-гекона. Його поверхня покрита великою кількістю дуже маленьких ворсинок. Якої площі потрібний скотч для утримання на стелі людини масою 75 кг, якщо відомо, що:

- а) кожна така волосинка має середню площу контакту з поверхнею $S_1 = 1300 \text{ мкм}^2$;
- б) на 1 см^2 липкої стрічки припадає $n = 29100$ волосинок;
- в) питома сила «прилипання» волосинки до поверхні складає $F = 45 \text{ кН/м}^2$.

Розділ 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ, ЩО ПРОТІКАЮТЬ В НАНОПОРИСТИХ СИСТЕМАХ

Високопористі системи, до яких відносяться алюмосилікати, силікагель, цеоліти, активоване вугілля мають велике значення в хімічній технології. Вони використовуються в якості адсорбентів та каталізаторів. За класифікацією Дубініна до пористих наносистем відносять перехіднопористі (діаметр пор від 1,5 до 100 нм) та мікропористі (діаметр пор від 0,5 до 1,5 нм) системи.

У перехідних порах при адсорбції парів за умови змочування поверхні твердого адсорбенту рідким адсорбатом протікає процес капілярної конденсації при тиску, меншому за тиск насиченого пару p_s . При малих значеннях відносного тиску p/p_s на стінках пор в результаті адсорбції утвориться шар адсорбату – конденсату із ввігнутих менісках. Зв'язок між тиском пари та кривизною поверхні встановлюється за допомогою рівняння Томсона-Кельвіна:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma V_m (K_1 + K_2)}{RT}\right), \quad (5.1)$$

де p – тиск насиченої пари адсорбату над ввігнутою поверхнею; p_s – тиск насиченого пару адсорбату над плоскою поверхнею; σ – поверхневий натяг конденсату; V_m – молярний об'єм конденсату; K_1 і K_2 – головні кривизни поверхні; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура.

Для ввігнутого кулеподібного меніску з радіусом r_k $K_1 = K_2 = 1/r_k$, і рівняння (5.1) набуде наступного вигляду:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma V_m}{RT r_m}\right). \quad (5.2)$$

Для увігнутого циліндричного меніску з радіусом r_c $K_1 = 0$, $K_2 = 1/r_c$, і рівняння (5.2) набуде вигляду:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma V_m}{RT r_m}\right). \quad (5.3)$$

Адсорбенти мають, як правило, складну пористу структуру, яка складається із пор різної форми. Вигляд залежності кількості адсорбованої речовини (a , моль/кг) від тиску (p або p/p_s) при постійній температурі, називається *ізотермою адсорбції*, визначається формою пор. Для реальних адсорбентів, через наявність в їх структурі циліндричних пор з двома відкритими кінцями, спостерігається явище капілярно-конденсаційного гістерезису, коли прямий і зворотний хід ізотерми адсорбції не співпадають (рис. 5.1). Оскільки процес десорбції протікає з поверхні кулеподібного меніску сталого радіусу кривизни,

десорбційну вітку ізотерми використовують для розрахунку пористості адсорбенту та розподілу пор за радіусами.

Об'єм пор одиниці маси адсорбенту без врахування товщини шару адсорбату до початку конденсації (V) розраховують за формулою:

$$V = aV_m. \quad (5.4)$$

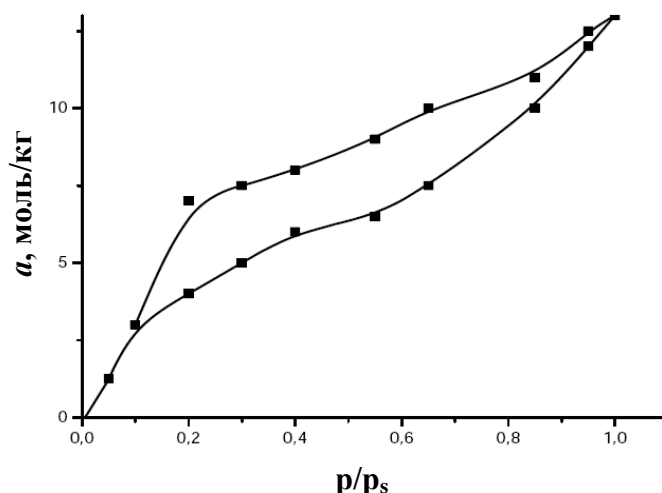


Рис. 5.1. Ізотерма капілярної конденсації

Радіуси кулеподібних менісків, які можна приблизно вважати рівними радіусам пор, розраховують на основі рівняння (5.2), використовуючи значення відносних тисків, які відповідають розрахованим значенням пор, і будують інтегральну криву розподілу пор адсорбенту за радіусами в координатах $V = f(r)$ і диференціальну криву розподілу – в координатах $\Delta V/\Delta r = f(r)$.

Ізотерми капілярної конденсації можна використовувати для розрахунку питомої поверхні адсорбенту. Так, за умови сталих температури та об'єму мала зміна енергії Гельмгольца (dA) рівна:

$$dA = -\sigma dS, \quad (5.5)$$

де dS – зменшення поверхні адсорбенту в результаті заповнення пор адсорбатом. З іншого боку, зміна енергії Гельмгольца рівна роботі адсорбції деякої малої кількості адсорбату (dn):

$$dA = RT \ln \left(\frac{p}{p_s} \right) dn. \quad (5.6)$$

Прирівнявши праві частини рівнянь (5.5) і (5.6) і розділивши обидві частини одержаного рівняння на масу адсорбента (m), отримаємо:

$$-\sigma dS_{\text{пит.}} = RT \ln \frac{p}{p_s} da, \quad (5.7)$$

$$dS_{\text{пит.}} = -\frac{RT}{\sigma} \ln \frac{p}{p_s} da. \quad (5.8)$$

Після інтегрування рівняння (5.8) у всьому інтервалі капілярної конденсації від $S_{\text{пит.,к}}$ – площі, що відповідає початку конденсації, до $S_{\text{пит.,}\infty}$ – площі, що відповідає повному заповненню пор, одержимо рівняння:

$$S_{\text{пит.,к}} - S_{\text{пит.,}\infty} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p}{p_s} da, \quad (5.9)$$

де a_k і a_∞ – значення адсорбції, що відповідає початку та кінцю капілярної конденсації. За умови $S_{\text{пит.,к}} \gg S_{\text{пит.,}\infty}$ (при заповненні пор площа поверхні значно зменшиться) із рівняння (49) витікає, що:

$$S_{\text{пит.,к}} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p}{p_s} da. \quad (5.10)$$

Величину питомої поверхні знаходять шляхом графічного інтегрування, визначаючи із графіка площу, обмежену координатами a_k і a_∞ та десорбційною віткою ізотерми адсорбції (рис. 5.2).

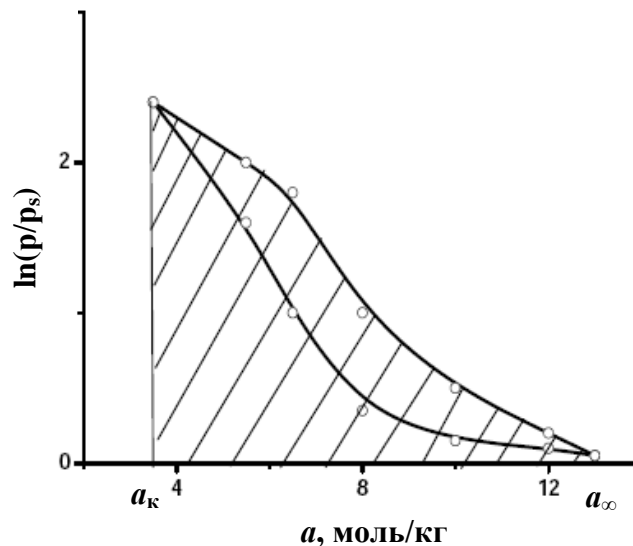


Рис. 5.2. Залежність $\ln(p/p_s)$ від величини адсорбції в області капілярної конденсації

Для мікропористих адсорбентів закономірності адсорбції описуються теорією об'ємного заповнення мікропор. М.М. Дубініним запропоновано наступне рівняння ізотерми адсорбції:

$$\ln a = \ln \frac{V_0}{V_m} - k \left(RT \ln \frac{p}{p_s} \right)^2, \quad (5.11)$$

яке використовується для визначення граничного адсорбційного об'єму (V_0), рівного об'єму мікропор. З цією метою ізотерму адсорбції будують в координатах $\ln a - (\ln p/p_s)^2$ і за відрізком, який відсікається на осі ординат при $(\ln p/p_s)^2 = 0$, розраховують V_0 .

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. За експериментальними даними адсорбції парів води при $T = 293 \text{ K}$ побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор за радіусами. $V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$; $\sigma = 0,0725 \text{ Дж/м}^2$.

p/p_s	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,5	3,75	5,3	6,2	8,75	10,4	12,5	13,4
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,5	3,75	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,4

Розв'язування

Виберемо точки на десорбційній залежності і розрахуємо для кожної з них об'єм пор, заповнених конденсатом, і максимальний радіус пор на основі рівнянь (5.4) і (5.2).

Приклади розрахунку:

$$V = aV_m = 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 18 \cdot 10^{-6} = 9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кг},$$

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{p}{p_s}} = \frac{2 \cdot 0,0725 \cdot 18 \cdot 10^{-6}}{8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{1}{0,05}} = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Розраховані дані заносимо до таблиці:

$V \cdot 10^9, \text{ м}^3/\text{КГ}$	9	67,5	126	142,2	180	207	234	241,2
$r \cdot 10^{10}, \text{ м}$	3,58	4,65	6,65	11,68	20,94	47,98	101,9	535

За даними таблиці будуємо інтегральну функцію розподілу пор за радіусами (рис. 5.3). Для одержання диференціальної функції розподілу розбиваємо вісь абсцис на рівні відрізки $\Delta r = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ в масштабі осі і знаходимо для кожного відрізка функцію $F = (\Delta V / \Delta r)$, де $\Delta V = (V_k - V_n)$ – різниця ординат, які відповідають кінцю і початку відрізка. Диференціальну функцію розподілу пор за радіусами будуємо, відносячи отримані значення функції F до середини відрізків осі абсцис.

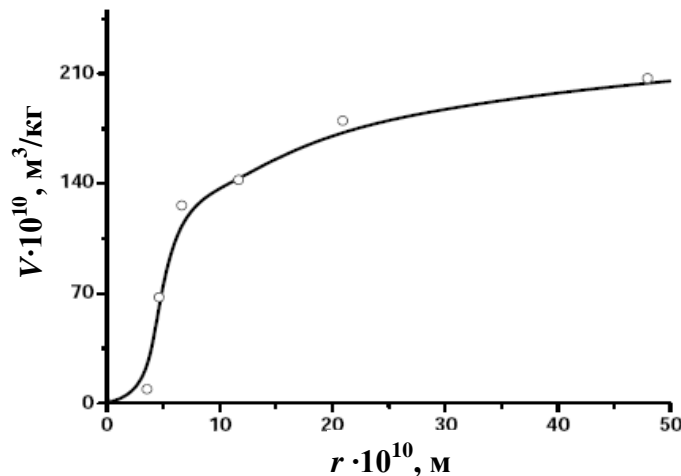


Рис. 5.3. Інтегральна функція розподілу пор за радіусами

Із рис. 5.4 знаходимо, що найбільш ймовірному радіусу пор відповідає значення $6 \cdot 10^{-10}$ м, що відповідає максимуму на диференціальній кривій.

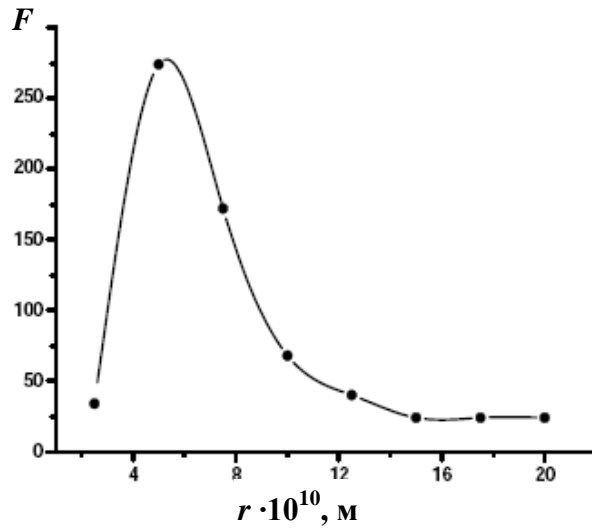


Рис. 5.4. Диференціальна функція розподілу пор за радіусами

Приклад 2. Розрахувати граничний адсорбційний об'єм активованого вугілля за ізотермою адсорбції бензену. Молярний об'єм бензену рівний $89 \text{ см}^3/\text{моль}$.

p/p_s	a , моль/кг	p/p_s	a , моль/кг	p/p_s	a , моль/кг
$1,33 \cdot 10^{-6}$	0,50	$1,63 \cdot 10^{-2}$	2,25	0,327	2,86
$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,85	$3,77 \cdot 10^{-2}$	2,39	0,460	3,00
$1,21 \cdot 10^{-4}$	1,18	$9,47 \cdot 10^{-2}$	2,56	0,657	3,19
$5,60 \cdot 10^{-4}$	1,55	0,201	2,74	0,847	4,47

Розв'язування

Перевіримо чи застосовується рівняння (5.11) до експериментальних даних. З цією метою розрахуємо $\ln a$ і $(\ln p/p_s)^2$:

$(\ln p/p_s)^2$	$\ln a$	$(\ln p/p_s)^2$	$\ln a$	$(\ln p/p_s)^2$	$\ln a$
183,07	-0,693	16,92	0,811	1,22	1,051
115,71	-0,163	10,77	0,871	0,60	1,099
81,35	0,166	5,57	0,940	0,17	1,160
56,11	0,438	2,55	1,008	0,03	1,498

За отриманими даними побудуємо графік залежності $\ln a = f[(\ln p/p_s)^2]$ (рис. 5.5).

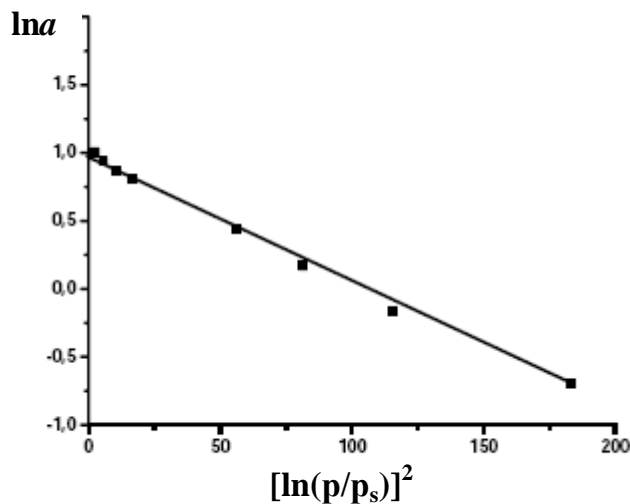


Рис. 5.5. Графік залежності $\ln a$ від $[\ln(p/p_s)]^2$ для розрахунку граничного адсорбційного об'єму

За відрізком, що відсікається на осі ординат, знаходимо $\ln(V_0/V_m) = 1,0$ і $V_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Задачі для самостійного розв'язування

5.1. Знайдіть параметри рівняння Дубініна-Радушкевича за ізотермою адсорбції бензену на вугіллі при $T = 298 \text{ К}$; $V_m = 89 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$.

p/p_s	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$a \cdot 10^3$, моль/кг	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0

Вважати вугілля мікропористим адсорбентом.

5.2. Використовуючи рівняння Дубініна-Радушкевича, розрахуйте граничний адсорбційний об'єм сажі за ізотермою адсорбції:

p/p_s	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$a \cdot 10^3$, моль/кг	3,7	4,8	7,1	14,1	18,7	21,0

Мольний об'єм адсорбату рівний $88,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

5.3. Використовуючи рівняння Дубініна-Радушкевича, розрахуйте об'єм пор вугілля за ізотермою адсорбції етану:

p/p_s	0,003	0,004	0,005	0,008
a , моль/кг	2,37	2,53	2,63	2,77

Мольний об'єм етану рівний $64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

5.4. Побудуйте інтегральну та диференціальну криві розподілу пор адсорбента за радіусами за даними конденсації парів адсорбату при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,25	0,5	1,5	8,5	20,0	24,0	26,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,25	0,7	1,8	13,0	27,0	28,0	28,5

5.5. Розрахуйте питому поверхню адсорбента за даними конденсації парів гептану при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 147 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,50	0,60	0,70	0,75	0,80	0,85
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	4,8	7,2	10,8	15,1	21,8	27,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	4,8	7,7	12,6	21,0	26,6	27,0

5.6. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбенту за радіусами за даними конденсації парів адсорбату при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,12	0,25	0,5	0,74	0,86	1,0
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	1,0	1,7	2,3	2,9	3,8	5,0

5.7. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбента за радіусами за даними конденсації парів адсорбату при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,23	0,43	0,5	0,53	0,62	0,74
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	0,5	2,7	5,3	7,8	14,5	16,0

5.8. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбента за радіусами за даними конденсації парів адсорбату при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	2,86	4,29	5,85	7,4	8,7	10,0	11,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	3,38	5,2	8,58	10,0	10,8	11,0	11,44

5.9. Розрахуйте питому поверхню адсорбата за даними конденсації парів води при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	7,0	9,0	11,5	14,0	22,5	26,5	30,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	7,0	10,3	13,5	16,5	25,0	27,6	30,0

5.10. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбента за радіусами за даними конденсації парів адсорбата при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	5,6	6,44	7,21	7,91	8,75	9,81	11,20
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	5,6	7,2	8,26	9,1	9,94	10,56	11,30

5.11. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбента за радіусами за даними конденсації парів метилового спирту при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	24,0	32,0	37,0	44,0	50,0	55,0

5.12. Розрахуйте питому поверхню адсорбента за даними конденсації парів води при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,45	0,55	0,65	0,75	0,85	0,90	1,00
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	2,0	4,0	6,0	9,2	12,4	14,4	20,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	2,0	4,8	8,8	12,8	16,5	17,6	20,0

5.13. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбенту за радіусами за даними конденсації парів бензену при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 89 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 28,9 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,19	0,3	0,4	0,6	0,8	0,9	0,99
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3, \text{ МОЛЬ/КГ}$	4,5	6,2	9,0	13,9	17,6	19,0	20,0

5.14. Використовуючи рівняння Дубініна-Радушкевича, розрахуйте граничний адсорбційний об'єм сажі за ізотермою адсорбції:

p/p_s	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$4,13 \cdot 10^{-3}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	0,119	0,247	0,415
$a, \text{ МОЛЬ/КГ}$	2,05	2,87	3,54	4,13	4,44	4,75

Мольний об'єм адсорбату $88,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

5.15. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбента за радіусами за даними конденсації парів адсорбату при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,9
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,2	8,8	9,96	10,8	11,4	12,0	15,12
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,4	8,9	10,2	11,4	13,2	14,0	16,8

5.16. Розрахуйте питому поверхню силікагелю за даними конденсації парів гептану при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 147 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,0 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	4,8	7,1	14,1	18,7	21,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	5,5	12,4	17,5	19,6	21,0

5.17. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбента за радіусами за даними конденсації парів адсорбату при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,125	0,250	0,5	0,62	0,75	0,86	1,0
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,5	3,5	4,8	6,3	13,0	19,0	22,5
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,5	3,9	5,2	6,7	17,5	21,0	22,5

5.18. Розрахуйте питому поверхню силікагелю за даними конденсації парів води при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 72,5 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,12	0,25	0,50	0,74	0,86	0,95
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,6	2,2	2,7	3,7	5,0

5.19. Побудуйте інтегральну і диференціальну криві розподілу пор адсорбенту за радіусами за даними конденсації парів метанолу при $T = 293 \text{ K}$ ($V_m = 40,6 \text{ см}^3/\text{моль}$, $\sigma = 22,6 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$):

p/p_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	6,7	7,2	7,5	7,7	8,5	9,2	10,3
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	6,75	7,5	8,1	8,64	9,2	9,9	10,53

Розділ 6

МОЛЕКУЛЯНО-КІНЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

До молекулярно-кінетичних властивостей дисперсних систем відносяться: дифузія, броунівський рух, осмос, седиментаційна рівновага.

6.1. Дифузія

Дифузія – самовільне вирівнювання концентрації під впливом теплового руху, що приводить до вирівнювання хімічних потенціалів у всьому об'ємі системи.

Кількісно дифузія характеризується величиною дифузійного потоку (J_D), рівного масі речовини, що проходить за одиницю часу через умовну одиницю поверхні, розміщену перпендикулярно напрямку потоку:

$$J_D = \frac{1}{S} \cdot \frac{dm}{dt}. \quad (6.1)$$

Перший закон Фіка (1855 р.): дифузійний потік прямо пропорційний градієнту концентрації речовини:

$$J_D = -D \frac{dc}{dx} = -D \cdot \text{grad}c, \quad (6.2)$$

де $-\frac{dc}{dx} = -\text{grad}c$ – градієнт концентрацій; знак «мінус» виражає зменшення концентрації з відстанню x .

Коефіцієнт дифузії (D) – питома швидкість дифузії, яка характеризує здатність речовини до дифузії (швидкість дифузії при часі дифузії, площі поперечного перерізу та градієнті концентрації рівних одиниці).

Вивчення дифузії зводиться до визначення коефіцієнта дифузії, який залежить від концентрації дисперсної фази.

Ейнштейн показав, що коефіцієнт дифузії залежить від властивостей дисперсного середовища і розмірів дифундуючих частинок за рівнянням:

$$D = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r} = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot r}, \quad (6.3)$$

де: η – в'язкість дисперсійного середовища, r – радіус дифундуючих частинок; N_A – число Авогадро, k_B – стала Больцмана $k_B = R/N_A$.

Для наносистем характерна досить повільна швидкість дифузії, але все ж таки вимірювана, що дозволяє визначати розміри дифундуючих частинок:

$$r = \frac{RT}{6\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot D} = \frac{k_B T}{6\pi \cdot \eta \cdot D}, \quad (6.4)$$

Рівняння (6.4) також використовується на практиці для визначення молярної маси речовини. Для частинок, що мають кулеподібну форму:

$$M = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot N_A \cdot \rho, \quad (6.5)$$

де N_A – число Авогадро, ρ – густина речовини.

6.2. Броунівський рух

Броунівський рух – хаотичний рух частинок дисперсної фази під дією співударів молекул дисперсійного середовища.

Для характеристики броунівського руху Ейнштейном і Смолуховським було введено поняття середнього зміщення (зсуву) частинки ($\overline{\Delta x}$):

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + (\Delta x_3)^2 + \dots + (\Delta x_n)^2}{n}}, \quad (6.6)$$

де $\Delta x_1 \dots \Delta x_n$ – окремі проекції зміщення частинки на вісь x ; n – число проекцій.

Величина середнього зміщення частинки пов'язана з фізичними характеристиками системи рівнянням Ейнштейна-Смолуховського:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{RT \cdot t}{3\pi \cdot N_A \cdot \eta \cdot r}}, \quad (6.7)$$

де t – час спостережень.

Із рівняння (6.7) витікає, що частинки переміщуються тим швидше, чим вища температура (T), менший розмір частинки (r) і в'язкість середовища (η).

6.3. Осмос

Осмос – процес мимовільного переходу молекул розчинника через напівпроникну мембрану (одностороння дифузія дисперсійного середовища). Тиск, який потрібно прикласти до системи, щоб припинився осмос, називається осмотичним тиском (Π).

Величина осмотичного тиску для розбавлених розчинів неелектролітів визначається рівнянням Вант-Гоффа:

$$\Pi = c \cdot R \cdot T, \quad (6.8)$$

де c – концентрація розчинюваної речовини, моль/л.

В дисперсних системах замість молярної концентрації вводять поняття частинкової концентрації v – число наночастинок в одиниці об'єму системи (1 м^3).

Частинкова концентрація нанодисперсної системи пов'язана з молярною концентрацією співвідношенням: $v = c \cdot N_A$, тоді отримуємо:

$$\Pi = c \cdot R \cdot T = \frac{v}{N_A} \cdot R \cdot T \quad (6.9)$$

Таким чином осмотичний тиск пропорційний числу частинок, які приймають участь в тепловому русі. Так як розмір колоїдних частинок набагато більший розмірів молекул чи іонів в істинних розчинах при рівних масових концентраціях, то величина осмотичного тиску в колоїдному розчині буде набагато меншою величини осмотичного тиску в істинному розчині.

6.4. Седиментаційна рівновага

Седиментація – осадження частинок, розміри яких перевищують $1 \cdot 10^{-7}$ м, під дією сили тяжіння.

Швидкість седиментації, при якій відбувається повне осадження частинок з деякої висоти, рівна:

$$U = \frac{H}{t}, \quad (6.10)$$

де U – швидкість седиментації частинок, м/с; H – висота, з якої відбувається осадження частинок, м; t – час повного осадження частинок, с.

Розрахунки в седиментаційному аналізі базуються на використанні рівняння Стокса. Приймається, що при осадженні частинок сила в'язкого опору середовища рівна силі тяжіння. Для сферичних частинок:

$$6\pi \cdot \eta \cdot r \cdot U = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g, \quad (6.11)$$

де $\frac{4}{3} \pi r^3$ – об'єм частинки дисперсної фази, м^3 , $\rho - \rho_0$ – різниця між густиною частинки дисперсної фази і густиною середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$; U – швидкість седиментації частинки, м/с; η – в'язкість дисперсійного середовища, $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$; r – радіус частинки дисперсійної фази, м.

Із рівняння (6.11) можна розрахувати швидкість седиментації:

$$U = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0) \cdot g. \quad (6.12)$$

Згідно з рівнянням (6.12) зі збільшенням радіусу частинки дисперсної фази і зменшенням в'язкості середовища швидкість седиментації буде збільшуватися. Якщо $(\rho - \rho_0) > 0$, то відбувається осадження, при $(\rho - \rho_0) < 0$ – спливання частинок – зворотна седиментація, наприклад, суспензія парафіну у воді.

Рівняння (6.12) лежить в основі седиментаційного аналізу для визначення розмірів грубодисперсних частинок і має велике практичне значення. Розмір частинок визначається за рівнянням:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot U}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}}. \quad (6.13)$$

Рівняння (6.13) застосовується для частинок з розмірами від 10^{-7} до 10^{-4} м при умові їх сферичної форми і незалежного руху одна від одної.

У високодисперсних системах осадженню частинок протидіє броунівський рух, який прагне рівномірно розподілити частинки по всьому об'єму розчину. В результаті дії сил тяжіння і дифузії встановлюється седиментаційно-дифузійна рівновага і спостерігається певний розподіл частинок по висоті. Ця рівновага характеризується поступовим зменшенням концентрації дисперсної фази у напрямку від дна посудини до верхніх шарів розчину. Розподіл монодисперсних частинок по висоті підпорядковується гіпсометричному закону Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A \cdot V \cdot g}{RT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_2 - h_1), \quad (6.14)$$

де v_1 і v_2 – число частинок в одиниці об'єму на відстанях h_1 і h_2 від дна посудини; V – об'єм частинки, м^3 ; N_A – число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$); $(\rho - \rho_0)$ – різниця між густиною частинок дисперсної фази і густиною дисперсійного середовища, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$.

Седиментаційний аналіз в гравітаційному полі Землі не може бути застосованим до наносистем, оскільки частинки їх дуже малі і практично не осідають. Однак якщо помістити наносистему в центробіжне поле ультрацентрифуги з прискоренням 10^3 - $10^6 g$, то можна проводити дисперсійний аналіз наносистем з радіусом менше 50 нм, визначаючи їх радіус за рівнянням Тальбо-Сведберга:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln h_2 / h_1}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}}, \quad (6.15)$$

де h_2 – рівень частинок в момент часу τ ; ω – кутова швидкість ротора центрифуги, $\omega = 2\pi n$; n – число обертів у секунду.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Визначте коефіцієнт дифузії D і середньоквадратичний зсув частинки гідрозолі за час $\tau = 10$ с, якщо радіус частинки $r = 50$ нм, температура досліду 293 К, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с.

Розв'язування

Середньоквадратичний зсув частинки $\overline{\Delta x}$ за проміжок часу τ визначається за законом Ейнштейна-Смолуховського:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau.$$

Коефіцієнт дифузії розраховується за рівнянням Ейнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Тоді середньоквадратичний зсув частинки складає:

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{2D\tau} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10} = 9,26 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 9,26 \text{ мкм}.$$

Відповідь: $4,29 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$; 9,26 мкм.

Приклад 2. Гідрозоль арсен сульфїду містить 7,2 кг As_2S_3 в 1 м^3 золю. Середній діаметр частинок складає $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Розрахуйте частинкову концентрацію гідрозолю та його осмотичний тиск при 273 К, якщо густина твердого арсен сульфїду рівна $2,8 \cdot 10^{-8} \text{ кг}/\text{м}^3$.

Розв'язування

1. Розрахуємо об'єм дисперсної фази золю As_2S_3 :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{7,2 \text{ кг}}{2,8 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3} = 2,57 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

2. Розрахуємо об'єм однієї частинки золю, приймаючи її форму сферичною:

$$V_0 = 4/3\pi r^3 = 1/6 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ м})^3 = 4,18 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3.$$

3. Розрахуємо число частинок в 1 м^3 золю (частинкову концентрацію золю):

$$v = \frac{V}{V_0} = \frac{2,57 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3}{4,18 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3} = 6,15 \cdot 10^{20} \text{ частинок золю в } 1 \text{ м}^3.$$

4. Розрахуємо осмотичний тиск золю:

$$\begin{aligned} \Pi &= \frac{v}{N_A} \cdot R \cdot T = \frac{6,15 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3} \cdot 8,314 \text{ Дж}/\text{К} \cdot \text{моль} \cdot 273 \text{ К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}} = 2,32 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} = \\ &= 2,32 \text{ Н} \cdot \text{м}/\text{м}^3 = 2,32 \text{ Н}/\text{м}^2. \end{aligned}$$

Відповідь: $2,32 \text{ Н}/\text{м}^2$.

Приклад 3. Колоїдний розчин 2,8 кг ртуті диспергованої при 18°C демонструють осмотичний тиск $3,45 \text{ Н}/\text{м}^2$. Визначте розмір частинок золю ртуті: а) форма частинок сферична – радіус частинок; б) форма частинок – кубічна – довжина ребра частинки. Густина ртуті рівна $13,55 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Розв'язання

1. Знайдемо частинкову концентрацію золю ртуті (число частинок ртуті в 1 м^3):

$$v = \frac{P \cdot N_A}{R \cdot T} = \frac{3,45 \text{ Н/м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 291 \text{ К}} = 8,58 \cdot 10^{20} \text{ м}^{-3};$$

$$v = 8,58 \cdot 10^{20} \text{ в } 1 \text{ м}^3.$$

2. Знайдемо об'єм дисперсної фази:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2,8 \text{ кг}}{13,55 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

3. Об'єм однієї частинки золю V_0 рівний об'єму дисперсної фази, поділеному на число колоїдних частинок золю в одиниці об'єму:

$$V_0 = \frac{V}{v} = \frac{2,07 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{8,58 \cdot 10^{20}} = 2,41 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3.$$

4. Приймаючи форму частинок золю сферичною, знайдемо радіус частинки:

$$V_{\text{сфер.}} = 4/3\pi r^3; \quad r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_0}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 2,4 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3}{4 \cdot 3,14}} = 3,86 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

5. Приймаючи форму частинок золю кубічною, знайдемо довжину ребра частинки:

$$V_{\text{куба}} = l^3; \quad l = \sqrt[3]{V_0} = \sqrt[3]{2,4 \cdot 10^{-25} \text{ м}^3} = 6,21 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Відповідь: $3,86 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; $6,21 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

Приклад 4. Гідрозоль золота складається із частинок діаметром $2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. На якій висоті при 27°C число частинок в золі зменшується в два рази? Густина золота $19,6 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, густина води $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язування

1. Розрахуємо об'єм кулеподібної частинки золю золота:

$$V = 4/3\pi r^3 = 1/6\pi d^3 = 1/6 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3.$$

2. Знайдемо висоту, на якій число частинок зменшиться в два рази:

$$\ln \frac{v_1}{v_2} = \frac{N_A \cdot V \cdot g}{RT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_2 - h_1), \text{ звідки:}$$

$$\begin{aligned} \Delta h = h_2 - h_1 &= \frac{\ln v_1/v_2 \cdot RT}{N_A \cdot V \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)} = \\ &= \frac{\ln 2 \cdot 8,314 \text{ Дж/К} \cdot \text{моль} \cdot 300 \text{ К}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 4,18 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 \cdot 9,81 \text{ м/с}^2 \cdot (19,6 - 1) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 3,76 \text{ м}. \end{aligned}$$

Відповідь: на висоті $3,76 \text{ м}$ число частинок золю золота зменшиться в два рази.

Приклад 5. Порівняти швидкість осідання частинок у гравітаційному та центробіжному полях при наступних умовах: радіус частинок $r = 1 \cdot 10^{-7}$ м; густина дисперсної фази $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг/м³; густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; центробіжне прискорення $\omega^2 h = 200g$.

Розв'язування

Швидкість осідання частинок у гравітаційному полі розраховується за рівнянням:

$$u_r = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta} = \frac{2 \cdot 10^{-14} \cdot (2 - 1) \cdot 10^3 \cdot 9,81}{9 \cdot 10^{-3}} = 2,18 \cdot 10^{-8} \text{ м/с,}$$

в центробіжному полі – за рівнянням:

$$u_{ц} = \frac{2\omega^2 h r^2 (\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 9,81 \cdot 10^{-14} \cdot (2 - 1) \cdot 10^3}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ м/с,}$$

звідки $u_{ц}/u_r = 200$.

Відповідь: $u_{ц}/u_r = 200$.

Приклад 6. Визначте радіус частинок гідрозолу золота, якщо після встановлення дифузійно-седиментаційної рівноваги при 293 К на висоті $h = 8,56$ см концентрація частинок змінюється в e разів. Густина золота $\rho = 19,3$ г/см³, густина води $\rho = 1,0$ г/см³.

Розв'язування

Розподіл частинок по висоті при встановленні дифузійно-седиментаційної рівноваги описується гіпсометричним рівнянням:

$$\ln \frac{v_h}{v_1} = \frac{N_A \cdot V \cdot g}{RT} \cdot (\rho - \rho_0) \cdot (h_2 - h_1),$$

де V – об'єм частинки, для сферичних частинок рівний $4/3\pi r^3$.

Згідно умови задачі $v_h = v_1/e$ і $\ln(v_h/v_1) = -1$.

З врахуванням цього вираз для радіусу частинок набуде вигляду:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3RT}{4\pi g N_A (\rho - \rho_0)(h_2 - h_1)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 293}{4 \cdot 3,12 \cdot 9,81 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^{-3} \cdot 8,56 \cdot 10^{-2}}} =$$

$$= 4 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 4 \text{ нм.}$$

Відповідь: 4 нм.

Задачі для самостійного розв'язування

- 6.1.** Визначте коефіцієнт дифузії D та середньоквадратичне зміщення частинки гідрозолу за час $\tau = 10$ с, якщо радіус частинки $r = 20$ нм, температура досліду 293 К, в'язкість середовища $\eta = 10^{-3}$ Па·с.
- 6.2.** Коефіцієнт дифузії наночастинок золота складає $2,7 \cdot 10^{-5}$ м²/добу при 285 К і в'язкості рівній $1,21 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Розрахуйте радіус наночастинок золота.
- 6.3.** У скільки разів відрізняються значення коефіцієнта дифузії для частинок з радіусами $r_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ м і $r_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ м?
- 6.4.** Розрахуйте радіус наночастинок ферум(III) гідроксиду та їх коефіцієнт дифузії, якщо середнє зміщення частинок при 20 °С за 6 с рівне $1,6 \cdot 10^{-5}$ м. В'язкість води при заданій температурі $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.
- 6.5.** Розрахуйте радіус наночастинок золота, якщо за 60 с вона перемістилась на $3,37 \cdot 10^{-5}$ м при температурі 20 °С та в'язкості середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.
- 6.6.** Середнє зміщення частинок дисперсної фази у повітрі приблизно у 8 разів більше, ніж у воді. Розрахуйте в'язкість повітря, приймаючи в'язкість води рівною $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.
- 6.7.** При температурі 25 °С за 60 с середнє зміщення наночастинок золота у воді склало $3,35 \cdot 10^{-3}$ см. В'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Розрахуйте діаметр наночастинок.
- 6.8.** У скільки разів відрізняються значення середнього зміщення для частинок з радіусами $r_1 = 2 \cdot 10^{-6}$ м і $r_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ м?
- 6.9.** Розрахуйте проекцію середнього зміщення наночастинок гідрозолу з радіусом $1 \cdot 10^{-7}$ м за 4 с. В'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура 293 К. Чому дорівнює коефіцієнт дифузії наночастинок гідрозолу (в м²/с і м²/доба)?
- 6.10.** Середнє зміщення наночастинок платини в ацетоні при температурі 17 °С за 16 с склало $1,96 \cdot 10^{-5}$ м. В'язкість ацетону при заданій температурі $\eta = 3,2 \cdot 10^{-4}$ Па·с. Розрахуйте радіус наночастинок платини та їх коефіцієнт дифузії.
- 6.11.** Розрахуйте проекцію середнього зміщення наночастинок гідрозолу золота з радіусом $2,2 \cdot 10^{-8}$ м за 1 с. В'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура 293 К. Чому рівний коефіцієнт дифузії наночастинок гідрозолу (в м²/с і м²/добу)?
- 6.12.** Проекція середнього зміщення наночастинок золота при 18 °С за 4 с рівна $5,69 \cdot 10^{-6}$ м, в'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Розрахуйте радіус наночастинок золота і їх коефіцієнт дифузії в даних умовах.

6.13. Розрахуйте осмотичний тиск колоїдного розчину ванадію при $15\text{ }^\circ\text{C}$, якщо масова концентрація частинок золю складає $0,015\text{ кг/м}^3$, довжина ребра кубічної частинки рівна $1,8 \cdot 10^{-9}\text{ м}$, густина ванадію при вказаній температурі складає $5,89 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

6.14. При концентрації дисперсної фази 5 г/л і температурі $20\text{ }^\circ\text{C}$ осмотичний тиск золю As_2S_3 складає $0,025\text{ мм. рт. ст.}$ Густина As_2S_3 рівна $2,8\text{ г/см}^3$. Розрахуйте середній радіус частинок золю.

6.15. При $20\text{ }^\circ\text{C}$ і концентрації дисперсної фази золю золота у воді 2 г/л , діаметр сферичних дисперсних частинок рівний $60 \cdot 10^{-8}\text{ см}$, а густина золота $19,3\text{ г/см}^3$. Розрахувати осмотичний тиск.

6.16. При $25\text{ }^\circ\text{C}$ і концентрації частинок золота у воді $0,5\text{ г/л}$ осмотичний тиск золю золота складає $0,2\text{ мм. рт. ст.}$ Густина золота рівна $19,3\text{ г/см}^3$. Який середній діаметр частинок золота у золі?

6.17. Осмотичний тиск золю золота у воді при $20\text{ }^\circ\text{C}$ та середньому діаметрі наночастинок 3 нм дорівнює $0,11\text{ мм. рт. ст.}$ Густина золота рівна $19,3\text{ г/см}^3$. Розрахуйте концентрацію дисперсної фази золю у г/л .

6.18. Розрахуйте осмотичний тиск наночастинок золота при $20\text{ }^\circ\text{C}$, якщо масова концентрація наночастинок золота рівна $0,5\text{ кг/м}^3$, діаметр частинок рівний $2 \cdot 10^{-9}\text{ м}$, густина золота рівна $19,3 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

6.19. Чому рівний осмотичний тиск наночастинок міді при $19\text{ }^\circ\text{C}$, якщо масова концентрація наночастинок золю міді рівна $0,084\text{ кг/м}^3$, довжина ребра кубічної частинки рівна $1,35 \cdot 10^{-9}\text{ м}$, густина міді складає $8,93 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

6.20. Осмотичний тиск колоїдного розчину $0,1014\text{ кг}$ золота, диспергованого в 1 м^3 при $25\text{ }^\circ\text{C}$, рівний $98,06\text{ Н/м}^2$. Визначте радіус частинок золю золота, вважаючи, що форма частинок сферична. Густина золота складає $19,3 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.

6.21. Час осідання наночастинок у воді на 1 см рівний 16 год. Наночастинки мають сферичну форму, а густина їх речовини рівна 10 г/см^3 . Розрахуйте радіус наночастинок. В'язкість води $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$.

6.22. Радіус частинок Al_2O_3 $r = 5 \cdot 10^{-7}\text{ м}$, густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, густина дисперсної фази $\rho = 3,9 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, центробіжне прискорення $\omega^2 h = 300g$. Розрахуйте і порівняйте швидкості осідання частинок Al_2O_3 у воді в гравітаційному та центробіжному полях.

6.23. Сферичні частинки радіусом 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} см осідають у воді на 1 см під дією гравітації. В'язкість води $\eta = 1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, густина речовини частинок $\rho = 10 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$. Розрахуйте теоретичний час осідання частинок.

6.24. Сферичні частинки радіусом 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-7} см осідають у воді на 1 см під дією гравітації. В'язкість води $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, густина речовини частинок $\rho = 2,7 \cdot 10^3$ кг/м³. Розрахуйте теоретичний час осідання частинок.

6.25. Золь SiO₂ у воді містить частинки, радіус яких $2 \cdot 10^{-8}$ м. Визначте, на якій висоті від початкового рівня концентрація частинок зменшиться у 2 рази. Для розрахунків використовуйте наступні дані: густина частинок $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³, густина середовища $1 \cdot 10^3$ кг/м³, температура 298 К.

6.26. Яке центробіжне прискорення повинна мати центрифуга, щоб викликати осідання частинок радіусом $r = 5 \cdot 10^{-8}$ м і густиною $\rho = 3 \cdot 10^3$ кг/м³ у середовищі з густиною $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³ і в'язкістю $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с при $T = 300$ К?

6.27. Розрахуйте радіус частинок золю AgCl у воді, якщо час їх осідання у центрифuzі складає 10 хвилин при наступних умовах: вихідний рівень $h_1 = 0,09$ м, кінцевий рівень $h_2 = 0,14$ м, густина дисперсної фази $\rho = 5,6 \cdot 10^3$ кг/м³, густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1 \cdot 10^3$ кг/м³, частота обертання центрифуги $U = 1000$ об/хв; в'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

6.28. Агрегативно стійкий монодисперсний гідрозоль срібла витриманий при 25 °С у циліндричному посуді до встановлення седиментаційно-дифузійної рівноваги. Площа поверхні дна посудини S рівна 10 см², висота шару золю $H = 6$ см, загальний вміст дисперсної фази $m = 0,3$ г. Розрахуйте концентрацію дисперсної фази в кг/м³ на висоті 3 см. Радіус частинок $r = 7$ нм, густина частинок $\rho = 10,5$ г/см³, густина дисперсійного середовища $\rho_0 = 1$ г/см³. В'язкість середовища 10^{-3} Па·с.

6.29. Число сферичних частинок гідрозолу золота, що знаходиться у рівновазі в полі сили тяжіння, рівне 386. Чому рівне число частинок у шарі, що лежить на $1 \cdot 10^{-4}$ м вище, якщо середній діаметр частинок рівний $6,6 \cdot 10^{-8}$ м, температура 19 °С, густина золота рівна $19,3 \cdot 10^3$ кг/м³, густина води складає $0,998 \cdot 10^3$ кг/м³.

6.30. При підрахунку числа частинок гідрозолу селену на двох рівнях, які знаходяться на відстані один від одного $1 \cdot 10^{-4}$ м, на нижньому рівні виявилось 733 частинки, на верхньому 444 частинки. Температура 19 °С, густина селену рівна $4,27 \cdot 10^3$ кг/м³, густина води рівна $0,998 \cdot 10^3$ кг/м³. Розрахуйте середній радіус частинок селену, прийнявши їх форму сферичною.

6.31. Визначте питому поверхню порошку барій сульфату (м²/кг), якщо його частинки осідають у водному середовищі з висоти 0,226 м за 1350 с. Вважайте, що частинки мають сферичну форму. Густина барій сульфату $4,5 \cdot 10^3$ кг/м³, густина води $1 \cdot 10^3$ кг/м³, в'язкість води $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

- 6.32.** На якій висоті від дна посудини при $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ концентрація гідрозолу As_2S_3 зменшиться втриє, якщо середній діаметр частинок $1 \cdot 10^{-8}\text{ м}$? Густина As_2S_3 $1,9 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, густина води $0,999 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$.
- 6.33.** Розрахуйте швидкість осідання емульсії ртуті у воді. Густина ртуті рівна $13,6 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, густина води – $1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, в'язкість води становить $1 \cdot 10^{-3}\text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$, діаметр крапель ртуті рівний $1 \cdot 10^{-6}\text{ м}$.
- 6.34.** Розрахуйте швидкість осідання наночастинок платини у воді. Густина платини $21,4 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, густина води $1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, в'язкість води складає $1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$, радіус частинок платини рівний 30 нм . У скільки разів збільшиться швидкість осідання частинок золю платини при збільшенні радіусу частинок в 10 разів?
- 6.35.** За який час можна осадити наночастинки золота діаметром $1,24\text{ нм}$ в ультрацентрифугу, ротор якої обертається зі швидкістю 1000 обертів за секунду? Висота рівня рідини в пробірці із золем Фарадея 25 см . Густина золота $19,3 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, густина води $1 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$, в'язкість води складає $1 \cdot 10^{-3}\text{ Па}\cdot\text{с}$. Чи не виникне руйнування пробірки при ультрацентрифугуванні з такою швидкістю? Маса вмісту пробірки 27 г .

Розділ 7

ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНІ ЯВИЩА НАНОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

До електрокінетичних явищ відносяться явища відносного переміщення фаз дисперсної системи в електричному полі (електрофорез, електроосмос) і явища виникнення електричного поля при русі частинок дисперсної фази або дисперсійного середовища під дією зовнішньої сили (потенціал течії, потенціал осадження)

Причиною всіх електрокінетичних явищ є наявність на межі розділу фаз подвійного електричного шару (ПЕШ). Потенціал, що виникає на межі фаз при їх відносному переміщенні в електричному полі, називається електрокінетичним ζ (дзета) потенціалом.

Електрокінетичний потенціал відображає властивості ПЕШ і визначається експериментально із електрокінетичних явищ.

Електрофорез – явище переміщення частинок дисперсної фази відносно дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля.

Електрокінетичний потенціал пов'язаний із швидкістю електрофорезу рівнянням Гельмгольца-Смолуховського:

$$\zeta = \frac{U \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (7.1)$$

де ζ – величина електрокінетичного потенціалу, В; η – в'язкість середовища, Н·с/м²; ε – діелектрична проникність середовища, для водного середовища рівна 81 (безрозмірна величина); ε_0 – електрична константа (діелектрична проникність вакууму), рівна $8,85 \cdot 10^{-12}$, Ф/м; U – лінійна швидкість руху межі «золь – бокова рідина», м/с; H – напруженість електричного поля, В/м.

Лінійну швидкість руху межі «золь – бокова рідина» розраховують як відношення зміщення межі розділу за час електрофорезу:

$$U = \frac{a}{t}, \quad (7.2)$$

де a – зміщення межі «золь – бокова рідина» за час електрофорезу, м; t – час електрофорезу, с.

Напруженість електричного поля (градієнт потенціалу) розраховують як відношення прикладеної різниці потенціалів до відстані між електродами:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (7.3)$$

де E – прикладена різниця потенціалів, В; l – відстань між електродами, м.

Лінійна швидкість руху межі «золь – бокова рідина», віднесена до одиниці напруженості електричного поля, називається електрофоретичною (електрокінетичною) рухливістю (U_0):

$$U_0 = \frac{U}{H} = \frac{a}{\tau \cdot H} = \frac{a \cdot L}{\tau \cdot E}, \quad (7.4)$$

де U_0 – електрофоретична рухливість, м²/В·с; U – лінійна швидкість руху межі «золь – бокова рідина», м/с; H – напруженість електричного поля, В/м; a – відстань, на яку змістились частинки дисперсної фази за час τ , м; L – відстань між електродами, м; E – прикладена різниця потенціалів.

Рівняння, що описує електрокінетичний потенціал з електрофоретичною (електроосмотичною) рухливістю:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0 = \frac{\eta \cdot a \cdot L}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \tau}. \quad (7.5)$$

Електроосмос – явище переміщення дисперсійного середовища відносно нерухомої дисперсної фази (пористої діафрагми) під дією зовнішнього електричного поля.

Розрахунок електрокінетичного потенціалу при електроосмосі проводять за рівнянням:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \kappa \cdot \nu}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I}, \quad (7.6)$$

де ζ – величина електрокінетичного потенціалу, В; η – в'язкість середовища, Н·с/м²; ε – діелектрична проникність середовища, для водного середовища рівна 81 (безрозмірна величина); ε_0 – електрична константа (діелектрична проникність вакууму), рівна $8,85 \cdot 10^{-12}$, Ф/м; κ – питома електрична провідність, Ом⁻¹·м⁻¹; ν – об'ємна швидкість електроосмосу, м³/с; I – сила струму, А.

Об'ємна швидкість електроосмосу (ν) – швидкість переміщення об'єму розчину (V , м³) за одиницю часу (t , с):

$$\nu = \frac{V}{t}. \quad (7.7)$$

Потенціал течії – явище виникнення різниці потенціалів між електродами при продавлюванні через пористу діафрагму рідини під дією зовнішньої сили (тиску). Потенціал течії не залежить від площі та товщини діафрагми, від кількості протікаючої рідини, а залежить від тиску, що підтримує течію за рівнянням:

$$E_T = \frac{p \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta \cdot \kappa}, \quad (7.8)$$

де E_T – потенціал течії, В; ζ – величина електрокінетичного потенціалу, В; h – в'язкість середовища, Н·с/м²; ε – діелектрична проникність середовища, для водного середовища рівна 81 (безрозмірна величина);

ε_0 – електрична константа (діелектрична проникність вакууму), рівна $8,85 \cdot 10^{-12}$, Ф/м; κ – питома електрична провідність, Ом⁻¹м⁻¹; p – тиск, що приводить рідину в рух, Н/м². Потенціал течії пов'язаний з об'ємною швидкістю руху рідини при електроосмосі в співвідношенням:

$$E_T = \frac{p \cdot v}{I}, \quad (7.9)$$

де: E_T – потенціал течії, В; p – тиск, що приводить рідину в рух, Н/м², v – об'ємна швидкість електроосмосу, м³/с, I – сила струму, А.

Потенціал осадження (седиментації) – явище виникнення різниці потенціалів між електродами при осадженні частинок дисперсної фази відносно нерухомого дисперсійного середовища під дією зовнішньої сили (сили тяжіння).

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок гідрозолу Fe₂O₃ за даними електрофорезу: частинки за 50 хв змістились на 15 мм до катоду, різниця потенціалів 100 В, відстань між електродами 40 см. Діелектрична проникність середовища 80, в'язкість дисперсійного середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Розв'язування

За даними електрофорезу електрокінетичний потенціал розраховується за рівнянням (1.5):

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0 = \frac{\eta \cdot a \cdot L}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot E \cdot \tau} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}}} \cdot \frac{0,015 \text{ м} \cdot 0,40 \text{ м}}{3000 \text{ с} \cdot 100 \text{ В}} =$$

$$= 0,0279 \text{ В} = 27,9 \text{ мВ}.$$

Відповідь: 27,9 мВ.

Приклад 2. Розрахуйте електрокінетичний потенціал поверхні Al₂O₃ за даними електроосмосу: сила струму $3 \cdot 10^{-3}$ А, об'ємна швидкість перенесення розчину калій хлориду 0,035 мл/с, питома електропровідність розчину $1,4 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, в'язкість $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 80.

Розв'язування

За даними електрофорезу електрокінетичний потенціал розраховується за рівнянням (7.6):

$$\zeta = \frac{\eta \cdot \kappa \cdot v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot I} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ См/м} \cdot 0,035 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}}{81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м} \cdot 3 \cdot 10^{-3} \text{ А}} = 0,228 \text{ В} = 228 \text{ мВ}.$$

Відповідь: 228 мВ.

Задачі для самостійного розв'язування

7.1. Розрахуйте електрофоретичну швидкість переміщення частинок золю купрум(II) оксиду за наступними даними: ζ -потенціал частинок +36 мВ, відстань між електродами 0,4 м, зовнішня різниця потенціалів 110 В, в'язкість середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність середовища 80.

7.2. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок золю купрум(II) оксиду за даними електрофорезу: прикладена різниця потенціалів 130 В, відстань між електродами 35 см, зміщення межі золю до катоду склало 32 мм за 50 хв. При температурі досліду, рівній 286 К, в'язкість дисперсійного (водного) середовища $1,20 \cdot 10^{-3}$ Па·с і відносна діелектрична проникність 82,7.

7.3. Знайдіть величину електрокінетичного потенціалу наночастинок AsCl_3 у воді, якщо при електрофорезі за $t = 30$ хв межа змістилась на 5,4 см. Напруженість електричного поля $H = 8 \cdot 10^2$ В/м. Діелектрична проникність $\epsilon = 81$, в'язкість середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

7.4. Розрахуйте електрофоретичну швидкість наночастинок алюмінію в етилацетаті при градієнті потенціалу $2 \cdot 10^3$ В/м, якщо відомо, що ζ -потенціал наночастинок алюмінію рівний 42 мВ. Властивості дисперсійного середовища (етилацетату) характеризуються наступними даними: відносна діелектрична проникність рівна 6, в'язкість $\eta = 0,43$ мПа·с.

7.5. Швидкість електрофорезу наночастинок Fe_2O_3 у воді ($\epsilon = 81$, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с) при градієнті потенціалу 3,19 В/см складає $14,7 \cdot 10^{-4}$ см/с. Розрахуйте дзета-потенціал.

7.6. Межа розділу фаза – середовище в гідрозолі $\text{Al}(\text{OH})_3$ ($\epsilon = 81$, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с) за 15 хв змістилась на 20 мм при відстані між електродами 22 см і різниці потенціалів 200 В. Розрахуйте електрокінетичний потенціал.

7.7. Проводиться електрофорез наночастинок платини у воді ($\epsilon = 81$, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с). Дзета-потенціал рівний 0,06 В, різниця потенціалів між електродами 240 В, а відстань 20 см. Розрахуйте швидкість електрофорезу наночастинок.

7.8. У скільки разів швидкість електрофорезу наночастинок цинку у воді ($\epsilon = 81$, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с) перевищує швидкість в оцтово-етиловому ефірі ($\epsilon = 6$, $\eta = 0,00044$ Па·с) при рівній напруженості електричного поля і однаковому дзета-потенціалі?

7.9. У скільки разів швидкість електрофорезу наночастинок свинцю у воді ($\epsilon = 81$, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с) перевищує швидкість у метанолі ($\epsilon = 34$, $\eta = 0,00061$ Па·с) при рівній напруженості електричного поля і однаковому дзета-потенціалі?

7.10. Дана суспензія свинцю в метанолі ($\epsilon = 34$, $\eta = 6,1 \cdot 10^{-4}$ Па·с). При відстані між електродами 10 см та різниці потенціалів 30 В за 10 хв рівень рідини перемістився на 1,1 мм. Розрахуйте електрокінетичний потенціал суспензії.

7.11. Розрахуйте швидкість руху дисперсних частинок золота у воді ($\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $\epsilon = 81$), якщо електрокінетичний потенціал рівний 32 мВ і градієнт електричного поля 1 В/см.

7.12. Розрахуйте рухливість наночастинок свинцю у воді ($\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $\epsilon = 81$), якщо електрокінетичний потенціал рівний 18 мВ і градієнт електричного поля 1 В/см.

7.13. Розрахуйте електрокінетичний потенціал поверхні золота за даними електроосмосу: сила струму $5 \cdot 10^{-3}$ А, об'ємна швидкість перенесення розчину калій хлориду 0,035 мл/с, питома електропровідність розчину $3,5 \cdot 10^{-2}$ См·м⁻¹, в'язкість $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 80.

7.14. Розрахуйте швидкість електроосмосу розчину КСІ через корундову діафрагму з нанесеним шаром купрум(II) оксиду, якщо відомо, що електрокінетичний потенціал рівний 37 мВ, в'язкість розчину – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, діелектрична проникність – 80, електропровідність розчину – $2 \cdot 10^{-2}$ См/м, сила струму – $4 \cdot 10^{-2}$ А.

7.15. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок гідрозолу CeO_2 в залежності від рН дисперсійного середовища за даними електрофорезу при наступних умовах: напруга 100 В, відстань між електродами 25 см, в'язкість дисперсійного (водного) середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 78,2, температура 298 К. Час проведення досліду 20 хв.

рН	2,3	4,2	6,5	8,2	10,0
Зміщення межі до катоду, мм	6	4	-1	-5	-7

Побудуйте отриману залежність $\zeta = f(\text{pH})$. Поясніть отримані результати.

7.16. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок гідрозолу CeO_2 - ZrO_2 (молярне співвідношення $\text{Ce}:\text{Zr} = 4:1$) в залежності від рН дисперсійного середовища за даними електрофорезу при наступних умовах: напруга 120 В, відстань між електродами 38 см, в'язкість дисперсійного (водного) середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 78,2, температура 298 К. Час проведення досліду 25 хв.

pH	1,28	1,72	1,98	2,72	3,08
Зміщення межі до катоду, мм	7	8	10,5	9	6

Побудуйте отриману залежність $\zeta = f(\text{pH})$. Поясніть отримані результати.

7.17. Розрахуйте електрокінетичний потенціал частинок SiO_2 , модифікованих сріблом, в залежності від pH дисперсійного середовища за даними електрофорезу при наступних умовах: напруга 110 В, відстань між електродами 30 см, в'язкість дисперсійного (водного) середовища $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, відносна діелектрична проникність 78,2, температура 298 К. Час проведення досліду 35 хв.

pH	5,5	7,5	9	10,5	11
Зміщення межі до катоду, мм	14	15	-30	-35	-28

Побудуйте отриману залежність $\zeta = f(\text{pH})$. Поясніть отримані результати.

7.18. Розрахуйте електрокінетичний потенціал поверхні частинок за даними електроосмосу. Об'ємна швидкість перенесення розчину через мембрану v , сила струму I та питома електропровідність розчину κ дані в таблиці. В'язкість розчину прийміть рівною 10^{-3} Па·с, діелектричну проникність 80, температуру 20 °С.

Варіант	Матеріал мембрани	v , мл/с	$I \cdot 10^3$, А	$\kappa \cdot 10^2$, См/м
1	Al_2O_3	0,02	2	1,2
2	CeO_2	0,01	1,5	1,4
3	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$	0,015	1,8	1,6
4	CuO	0,04	4	1,2

Розділ 8

АГРЕГАТИВНА СТІЙКІСТЬ І КОАГУЛЯЦІЯ НАНОСИСТЕМ

Нанодисперсні системи володіють великим надлишком поверхневої енергії G^s . Внаслідок цього вони термодинамічно нестійкі. Для таких систем характерні процеси зниження поверхневої енергії в результаті самовільного збільшення частинок дисперсної фази. Одним із таких процесів є коагуляція – злипання частинок. У той же час, наносистеми можуть бути агрегативно стійкими і не коагулювати протягом тривалого часу. Стійкість до коагуляції в таких випадках забезпечується наявністю на частинках поверхневих шарів (сольватних, подвійних електричних, адсорбційних). Утворення цих шарів приводить до зниження міжфазного натягу і створення енергетичного бар'єру, а дисперсна система стає кінетично стійкою.

Кінетична стійкість наносистем визначається швидкістю коагуляції, яка являє собою зміну концентрації наночастинок в одиниці об'єму за одиницю часу. Розрізняють швидку коагуляцію, при якій кожне зіткнення частинок приводить до їх злипання; і повільну коагуляцію, коли не всі зіткнення частинок є ефективними.

У відповідності з теорією Смолуховського для швидкої коагуляції, загальне число частинок v_Σ в одиниці об'єму системи до моменту часу t можна розрахувати за рівнянням:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + kv_0 t}, \quad (8.1)$$

де v_0 – число частинок в одиниці об'єму в початковий момент часу, число частинок/м³; k – константа швидкості коагуляції, м³/с.

Час τ , за який число частинок зменшиться в 2 рази, називається часом половинної коагуляції. Із рівняння (8.1) при $t = \tau$ і $v_\Sigma = v_0/2$ витікає, що час половинної коагуляції може бути розрахований за наступним співвідношенням:

$$\tau = \frac{1}{v_0 k}. \quad (8.2)$$

З врахуванням останнього співвідношення рівняння (8.1) може бути записане наступним чином:

$$v_\Sigma = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{\tau}}. \quad (8.3)$$

Для розрахунку часу половинної коагуляції, вихідного числа частинок і константи швидкості коагуляції, рівняння Смолуховського представляють в лінійній формі:

$$\frac{v_0}{v_\Sigma} = 1 + \frac{t}{\tau}, \quad (8.4)$$

або

$$\frac{1}{v_{\Sigma}} = \frac{t}{v_0} + kv_0\tau. \quad (8.5)$$

Константа швидкості швидкої коагуляції k є сталою для даної дисперсної системи і розраховується за рівнянням:

$$k = \frac{4}{3} \cdot \frac{R \cdot T}{\eta \cdot N_A}, \quad (8.6)$$

де η – в'язкість дисперсійного середовища, T – температура; N_A – число Авогадро.

Якщо величина k , розрахована із експериментальних даних, не співпадає з величиною, одержаною за рівнянням (8.6) ($k_{\text{експ.}} < k_{\text{теор.}}$), то в системі протікає не швидка, а повільна коагуляція.

В процесі коагуляції одинарні первинні частинки утворюють подвійні, потрійні і т.д. частинки (агрегати). Їх концентрацію можна розрахувати користуючись загальним рівнянням:

$$v_m = \frac{v_0 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{m-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{m+1}}, \quad (8.7)$$

де v_m – концентрація агрегатів, що містять m частинок; m – число частинок в агрегаті.

Згідно теорії Смолуховського, час половинної коагуляції не залежить від часу коагуляції. Щоб перевірити можливість застосування теорії, за експериментальними даними розраховують τ для декількох значень t :

$$\tau = \frac{t}{v_0/v - 1}. \quad (8.8)$$

Якщо величина τ залишається сталою при різних значеннях часу коагуляції, то в системі протікає швидка коагуляція, для якої застосовується теорія Смолуховського.

Стійкість наносистем кількісно описується теорією ДЛФО (за першими літерами прізвищ авторів: Дерягін, Ландау, Фервей, Овербек), згідно якої енергія взаємодії $U(h)$ двох частинок як функція відстані h між ними описується рівнянням:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h), \quad (8.9)$$

де U_e – енергія електростатичного відштовхування, обумовлена подвійним електричним шаром, Дж; U_m – енергія міжмолекулярного притягання, обумовлена силами Ван-дер-Ваальса, Дж.

Енергія електростатичного відштовхування двох слабо заряджених сферичних частинок радіусом r (в Дж/м²) розраховується за рівнянням:

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \phi_0^2 \ln(1 + \exp(-kh)), \quad (8.10)$$

а енергія їх міжмолекулярного притягання за рівнянням:

$$U_m = -\frac{A^* r}{12h}, \quad (8.11)$$

де ε – діелектрична проникність дисперсійного середовища; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична стала; φ_δ – потенціал дифузної частини подвійного електричного шару, В; A^* – константа Гамакера, Дж; h – відстань між частинками, м; κ – величина, обернена товщині дифузної частини подвійного електричного шару:

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}}, \quad (8.12)$$

де $F = 96500$ Кл/моль – стала Фарадея; $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ – іонна сила дисперсійного середовища (c_i – концентрація i -го іона в моль/м³; z_i – заряд i -го іона)

Вигляд залежності потенціальної енергії від відстані між частинками $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ дозволяє робити передбачення про агрегативну стійкість дисперсної системи.

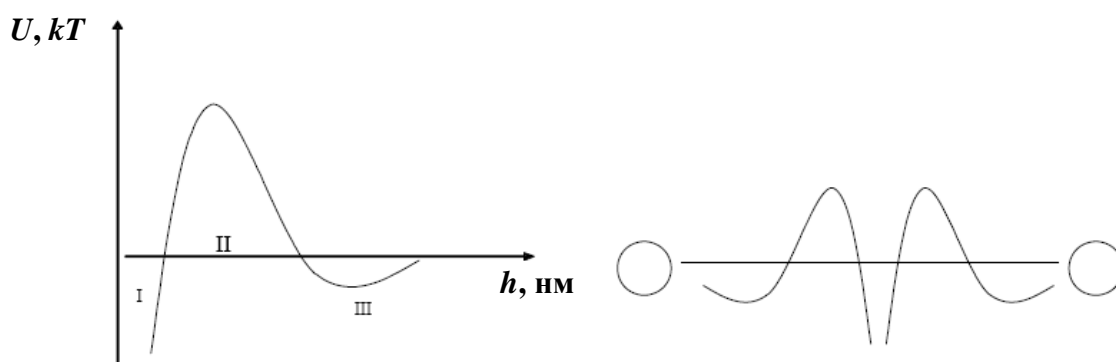


Рис. 8.1. Потенціальна крива взаємодії частинок

На результуючій потенціальній кривій можна виділити наступні характерні ділянки: I – в області малих відстаней глибокий первинний мінімум, або ближня потенціальна яма $\Delta U_{я,1}$; II – в області середніх відстаней – максимум, або енергетичний бар'єр ΔU_δ ; III – в області великих відстаней – вторинний неглибокий мінімум, або друга (дальня) потенціальна яма $\Delta U_{я,2}$. Частинки дисперсної фази володіють кінетичною енергією kT , за рахунок якої вони можуть зближуватися на ту чи іншу відстань. В залежності від висоти енергетичного бар'єру і глибини потенціальних ям, можливі наступні варіанти поведінки частинок при зближенні:

1. Високий енергетичний бар'єр $\Delta U_\delta \gg kT$ і неглибокий вторинний мінімум $\Delta U_{я,2} \leq kT$ означають, що частинки не можуть подолати бар'єр і розходяться без взаємодії. Ймовірність утворення агрегатів частинок в таких умовах дуже мала, дисперсна система агрегативно стійка.

2. При наявності непомітного енергетичного бар'єру $\Delta U_6 = 5 - 10kT$ і достатньо глибокого вторинного мінімуму $\Delta U_{я,2} \gg kT$ має місце подальша взаємодія двох частинок: частинки не можуть розійтися через сили притягання і не можуть дуже наблизитися через сили відштовхування. Певна фіксація частинок на відстанях дальнього (вторинного) мінімуму відповідає «дальній» коагуляції системи. Між частинками зберігаються прошарки дисперсійного середовища, тому така коагуляція оборотна: якщо зменшити глибину вторинного мінімуму дією певних факторів, можна отримати агрегативно стійку систему.

У відповідності з теорією ДЛФО введення електроліту в систему викликає зменшення енергетичного бар'єру між частинками, внаслідок чого вони можуть підійти одна до одної на відстані, на яких переважають сили притягання. Для коагуляції золів електролітами встановлений ряд емпіричних закономірностей:

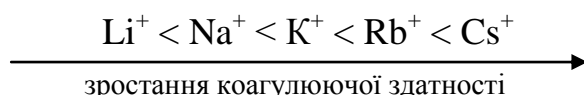
1. Для початку коагуляції необхідна деяка мінімальна концентрація електроліту, при якій починається коагуляція системи, що називається порогом коагуляції γ :

$$\gamma = \frac{V_{\text{ел.}} \cdot c_{\text{ел.}}}{V_{\text{золю}}}, \quad (8.13)$$

де $V_{\text{ел.}}$ – об'єм електроліту, що викликає коагуляцію, мл; $c_{\text{ел.}}$ – концентрація електроліту, моль/л; $V_{\text{золю}}$ – об'єм золю, мл.

2. Коагуюючою дією володіє той із іонів електроліту, заряд якого протилежний заряду колоїдних частинок, причому коагуююча дія іону тим сильніша, чим більший його заряд (*правило Шульце – Гарді*). Величини порогів коагуляції двозарядних іонів приблизно на порядок, а трьохзарядних – на два порядки менші, ніж для однозарядних іонів. Правило Шульце – Гарді має приблизний характер і справедливе тільки для неорганічних іонів. Деякі однозарядні органічні іони володіють більш сильною коагуючою дією, ніж двозарядні неорганічні іони, що обумовлено їх сильною специфічною адсорбційною здатністю.

3. В рядах неорганічних іонів з однаковими зарядами коагуююча здатність зростає зі зростанням радіусу іона-коагулятора:



Термодинамічна нестійкість наносистем є причиною старіння золів – мимовільної коагуляції (автокоагуляції) золей. Автокоагуляція золів відбувається значно повільніше, ніж коагуляція електролітами, наприклад, золі золота можуть зберігатися без видимих змін десятиліттями. Однією із основних причин старіння золів є повільнопротікаючий процес перекристалізації речовини ядра.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Розрахуйте час половинної коагуляції та константу швидкості швидкої коагуляції, використовуючи експериментальні дані про зміну загального числа частинок при коагуляції нанодисперсної системи у воді.

$t, \text{с}$	0	7	15	20	28
$v_{\Sigma} \cdot 10^{-15}, \text{ част./м}^3$	32,2	24,2	19,9	16,7	14,2

Розрахуйте та побудуйте криві зміни концентрації одинарних та подвійних частинок в часі.

Розв'язування

Для розрахунку часу половинної коагуляції та константи швидкості швидкої коагуляції використовують рівняння Смолуховського в лінійній формі (8.4).

$$\frac{v_0}{v_{\Sigma}} = 1 + \frac{t}{\tau}$$

Розраховуємо значення $\frac{v_0}{v_{\Sigma}}$

$t, \text{с}$	0	7	15	20	28
$v_0/v_{\Sigma} \cdot 10^{-15}, \text{ част./м}^3$	1,00	1,33	1,62	1,93	2,27

За результатами розрахунку будемо залежність $\frac{v_0}{v_{\Sigma}}$ від часу t .

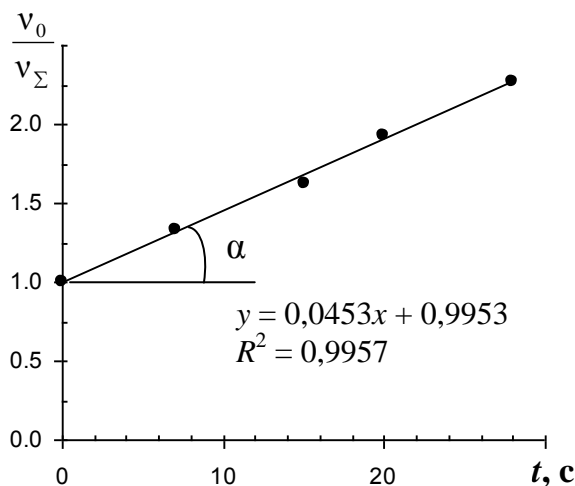


Рис. 8.2. До визначення констант рівняння Смолуховського

З рис. 8.2 видно, що експериментальні дані відповідають лінійній залежності, що вказує на можливість застосування рівняння Смолуховського.

Із графіка знаходимо τ :

$$\tau = \text{ctg}\alpha = \frac{1}{0,0452} = 22,1 \text{ с.}$$

Тоді константа швидкості коагуляції (8.2):

$$k = \frac{1}{v_0 \tau} = \frac{1}{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \cdot 22,1} = 1,405 \cdot 10^{-18} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}.$$

Для розрахунку числа частинок кожного порядку скористаємося формулою (8.7). Для прикладу наведемо розрахунки для $t = 7$ с.

Концентрація одинарних частинок ($m = 1$):

$$v_1 = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \left(\frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^0}{\left(1 + \frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^2} = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3}}{1,734} = 18,6 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3}$$

Концентрація подвійних частинок ($m = 2$):

$$v_2 = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \left(\frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^1}{\left(1 + \frac{7 \text{ с}}{22,1 \text{ с}} \right)^3} = \frac{32,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3} \cdot 0,317}{1,317^3} = 4,47 \cdot 10^{15} \frac{\text{част.}}{\text{м}^3}$$

Аналогічно розраховують число одинарних та подвійних частинок для інших проміжків часу. Результати розрахунків наведені в таблиці:

$t, \text{с}$	0	7	15	20	28
$v_1 \cdot 10^{-15}, \text{ част./м}^3$	32,2	18,6	11,42	8,87	6,27
$v_2 \cdot 10^{-15}, \text{ част./м}^3$	0	4,47	4,62	4,22	3,50

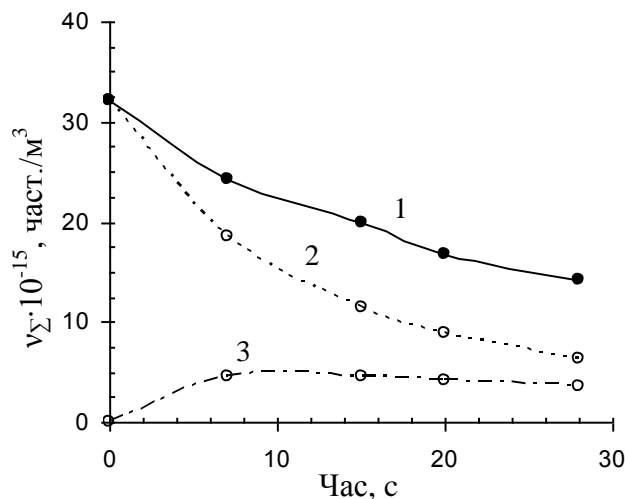


Рис. 8.3. Залежність концентрації частинок від часу при коагуляції: 1 – сумарна концентрація частинок (v_{Σ}), 2 – концентрація первинних наночастинок (v_1), 3 – концентрація вторинних наночастинок

Відповідь: $\tau = 22,1$ с; $k = 1,405 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$.

Приклад 2. У скільки разів зменшиться початкове число наночастинок срібла v_0 через 1, 10 і 100 с після початку коагуляції? Середній радіус частинок $r = 20$ нм, масова концентрація наночастинок в 1 м^3 становить $1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, густина частинок $\rho = 10,5 \text{ г/см}^3$. Константа коагуляції $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$.

Розв'язування

1. Знайдемо об'єм дисперсної фази:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ кг}}{10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 9,52 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3.$$

2. Розрахуємо об'єм однієї частинки, припускаючи, що частинки мають форму кулі:

$$V_0 = 4/3\pi \cdot r^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot (20 \cdot 10^{-9})^3 = 3,35 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3.$$

3. Розрахуємо початкове число частинок в 1 м^3 до коагуляції:

$$v_0 = \frac{V}{V_0} = \frac{9,52 \cdot 10^{-8}}{3,35 \cdot 10^{-23}} = 2,84 \cdot 10^{15} \text{ частинок.}$$

4. Із рівняння (8.3) загальне число частинок v до моменту часу t_i зменшується в v_i раз:

$$v_i = \frac{v_0}{v} = 1 + k \cdot t \cdot v_0$$

$$v_{1c} = 1 + k \cdot t_1 \cdot v_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с} \cdot 1 \text{ с} \cdot 2,84 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3} = 1,85 \approx 2;$$

$$v_{10c} = 1 + k \cdot t_2 \cdot v_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с} \cdot 10 \text{ с} \cdot 2,84 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3} = 9,52 \approx 10;$$

$$v_{100c} = 1 + k \cdot t_3 \cdot v_0 = 1 + 3 \cdot 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с} \cdot 100 \text{ с} \cdot 2,84 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3} = 86,2 \approx 86.$$

Початкове число наночастинок срібла через 1 с зменшиться в 2 рази, через 10 с – в 10 разів, через 100 с – в 86 разів.

Приклад 3. Початкове число частинок золю n_0 складає $5 \cdot 10^8$ частинок. Час половинної коагуляції $\tau = 335$ с. Розрахуйте загальне число частинок n через: 100; 200; 250; 350 і 400 с після початку коагуляції. Побудуйте графік зміни загального числа частинок від часу коагуляції в координатах $n = f(t)$.

Розв'язування

Розрахуємо загальне число частинок за рівнянням (8.3):

$$v = v_0 \cdot \frac{1}{1 + t/\tau} = \frac{v_0 \cdot \tau}{\tau + t};$$

$$v_{100c} = \frac{v_0 \cdot \tau}{\tau + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335 \text{ с}}{335 \text{ с} + 100 \text{ с}} = 3,85 \cdot 10^8 \text{ частинок};$$

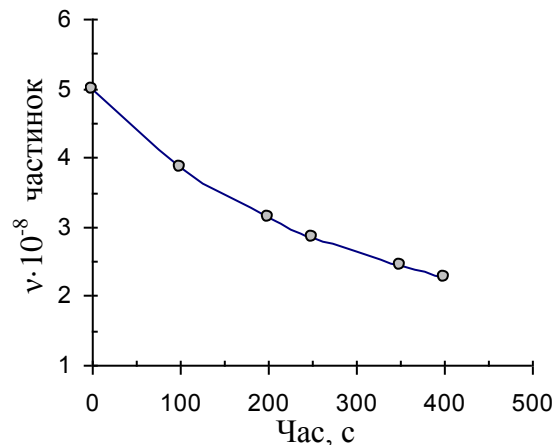
$$v_{200\text{ c}} = \frac{v_0 \cdot \tau}{\tau + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335\text{ c}}{335\text{ c} + 200\text{ c}} = 3,13 \cdot 10^8 \text{ частинок};$$

$$v_{250\text{ c}} = \frac{v_0 \cdot \tau}{\tau + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335\text{ c}}{335\text{ c} + 250\text{ c}} = 2,86 \cdot 10^8 \text{ частинок};$$

$$v_{350\text{ c}} = \frac{v_0 \cdot \tau}{\tau + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335\text{ c}}{335\text{ c} + 350\text{ c}} = 2,44 \cdot 10^8 \text{ частинок};$$

$$v_{400\text{ c}} = \frac{v_0 \cdot \tau}{\tau + t} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 335\text{ c}}{335\text{ c} + 400\text{ c}} = 2,28 \cdot 10^8 \text{ частинок}.$$

Будуємо графік залежності загального числа частинок від часу коагуляції в координатах $v = f(t)$.



Приклад 4. Розрахуйте значення потенціальної енергії $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ взаємодії двох сферичних частинок радіусом 25 нм у водному розчині натрій нітрату і побудуйте залежність енергії від відстані h між ними, яка змінюється від 1 до 50 нм. Константа Гамакера A^* рівна $5 \cdot 10^{-20}$ Дж, потенціал дифузного шару ϕ_δ рівний 25 мВ, концентрація натрій нітрату 1,66 моль/л. Відносну діелектричну проникність середовища прийняти рівною 80, температуру 293 К.

Розв'язування

Для сферичних частинок енергія відштовхування розраховується за рівнянням (8.10), а енергія притягання – за рівнянням (8.11). Відповідно:

$$U(h) = U_e(h) + U_m(h) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \phi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] - \frac{A^* r}{12h}.$$

Для розрахунку енергії електростатичного відштовхування необхідно попередньо розрахувати величину κ за рівнянням (8.12):

$$\kappa = \frac{1}{\lambda} = \sqrt{\frac{2 \cdot \left(96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}\right)^2 \cdot 1,66 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}}{80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 293\text{К}}} = 1,34 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}.$$

Для прикладу, приведемо розрахунок енергії взаємодії частинок для відстані $h = 1$ нм:

$$U_e = 2\pi\epsilon\epsilon_0 r \varphi_\delta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] = 2 \cdot 3,14 \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Ф}}{\text{м}} \cdot 30 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot$$

$$\cdot (0,025\text{В})^2 \ln\left[1 + e^{-(1,34 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ м})}\right] = 5,24 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$U_m = -\frac{A^* r}{12h} = -\frac{5 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} \cdot 30 \cdot 10^{-9} \text{ м}}{12 \cdot 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = -1,25 \cdot 10^{-19} \text{ Дж};$$

$$U = U_e + U_m = 5,24 \cdot 10^{-20} \text{ Дж} - 1,25 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 7,26 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Аналогічно розраховуємо енергію взаємодії частинок для інших відстаней між ними і виражаємо її в одиницях $k_B T$ (добуток $k_B T$ характеризує кінетичну енергію двох частинок, що стикаються):

h , нм	$U_m \cdot 10^{21}$, Дж	$U_e \cdot 10^{22}$, Дж	$U \cdot 10^{21}$, Дж	$U_m/(k_B T)$	$U_e/(k_B T)$	$U/(k_B T)$
1	-125,00	523,90	-72,61	-30,90	12,95	-17,95
2	-62,50	473,66	15,13	-15,45	11,71	-3,74
3	-41,67	427,10	1,04	-10,30	10,56	0,26
4	-31,25	384,12	7,17	-7,73	9,50	1,77
5	-25,00	344,62	9,46	-6,18	8,52	2,34
7	-17,86	275,51	9,69	-4,41	6,81	2,40
10	-12,50	194,03	6,90	-3,09	4,80	1,71
15	-8,33	104,94	2,16	-2,06	2,59	0,53
20	-6,25	55,37	-7,13	-1,55	1,37	-0,18
30	-4,17	14,87	-2,68	-1,03	0,37	-0,66
40	-3,13	3,92	-2,73	-0,77	0,10	-0,68
50	-2,50	1,03	-2,40	-0,62	0,03	-0,59

Відповідь: $7,26 \cdot 10^{-20}$ Дж.

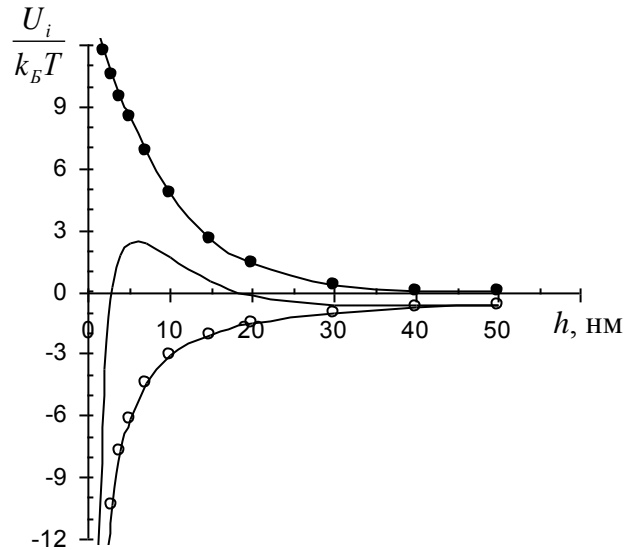


Рис. 8.4. Залежність енергії взаємодії двох сферичних наночастинок від відстані між ними

Приклад 5. Для того, щоб викликати коагуляцію 10,0 мл гідрозолу $\text{Fe}(\text{OH})_3$, отриманого гідролізом ферум(III) хлориду, прилили розчини наступних електролітів:

Електроліт	NaNO_3	Na_2SO_4	Na_3PO_4
V , мл	8,0	12,0	1,0
c , моль/л	1,0	0,01	0,01

Розрахуйте пороги коагуляції, визначте знак заряду колоїдної частинки.

Розв'язування

1. Розрахуємо поріг коагуляції кожного електроліту за формулою (8.13):

$$\gamma_{\text{NaNO}_3} = \frac{V_{\text{ел.}} \cdot c_{\text{ел.}}}{V_{\text{золю}}} = \frac{8,0 \text{ мл} \cdot 1,0 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,8 \text{ моль/л};$$

$$\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{V_{\text{ел.}} \cdot c_{\text{ел.}}}{V_{\text{золю}}} = \frac{12,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,012 \text{ моль/л};$$

$$\gamma_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{V_{\text{ел.}} \cdot c_{\text{ел.}}}{V_{\text{золю}}} = \frac{1,0 \text{ мл} \cdot 0,01 \text{ моль/л}}{10,0 \text{ мл}} = 0,001 \text{ моль/л}.$$

2. Визначимо знак заряду частинок золю:

Оскільки катіони всіх електролітів-коагуляторів одновалентні, а їх пороги коагуляції різні, що не відповідає правилу Шульце-Гарді, відповідно, коагуляцію золю викликають не катіони, а аніони електролітів. В даному випадку виходить: чим вищий заряд аніона, тим менший поріг коагуляції (справедливо правилу Шульце-Гарді). Відповідно, заряд колоїдної частинки позитивний.

Відповідь: $\gamma_{\text{NaNO}_3} = 0,8 \text{ моль/л}$; $\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,012 \text{ моль/л}$;

$\gamma_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,001 \text{ моль/л}$; заряд частинки позитивний.

Задачі для самостійного розв'язування

8.1. Час половинної коагуляції золю AgI при початковому вмісті частинок в 1 м^3 рівному $3,2 \cdot 10^{14}$, складає 11,5 с. Визначте константу швидкості коагуляції.

8.2. Розрахуйте час половинної коагуляції гідрозолу срібла з дисперсністю $0,25 \text{ нм}^{-1}$ та концентрацією $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, якщо константа швидкої коагуляції за Смолуховським, рівна $3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$. Густина частинок гідрозолу рівна $10,5 \text{ г/см}^3$.

8.3. Середнє значення напівкоагуляції золю золота розчином натрій хлориду складає 81 с при вихідному числі частинок $20 \cdot 10^{11}$ в 1 л. Чому буде рівний час напівкоагуляції, якщо вихідне число частинок в 1 л у 10 разів більше?

8.4. Для коагуляції 1 л гідрозолу платини витратилось 280 см^3 розчину NaCl (поріг коагуляції $2,24 \text{ моль/л}$) і 12 см^3 розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (поріг коагуляції $0,018 \text{ моль/л}$). Які концентрації розчинів цих електролітів?

8.5. Яку кількість 1-% розчину CaCl_2 необхідно додати до 1 м^3 золю Al_2O_3 , щоб викликати коагуляцію, якщо поріг коагуляції рівний $0,63 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$?

8.6. Розрахуйте число первинних частинок гідрозолу золота при коагуляції електролітом до моменту часу $t = 150 \text{ с}$, якщо початкове число частинок в 1 м^3 складає $1,93 \cdot 10^{14}$, а константа швидкості швидкої коагуляції рівна $0,2 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3/\text{с}$.

8.7. Розрахуйте загальне число частинок золю золота при його коагуляції в інтервалах часу: 2, 10, 20, 30 і 60 с. Початкове число частинок в 1 м^3 складає $n_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$ частинок. Час половинної коагуляції рівний 290 с. Побудуйте криву зміни загального числа частинок в координатах $n = f(t)$.

8.8. Користуючись експериментальними даними, розрахуйте середнє значення константи швидкості швидкої коагуляції Смолуховського k для золю сірки, який коагулюють розчином хлориду амонію:

Час коагуляції $t, \text{ с}$	0	1	2	4	10
Загальне число частинок в $1 \text{ м}^3 n \cdot 10^{-17}$	16,00	1,78	0,99	0,50	0,20

Одержане значення порівняти з величиною константи, розрахованої за рівнянням (8.6). В'язкість $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Зробіть висновок про можливість застосування теорії Смолуховського до коагуляції золю.

8.9. Розрахуйте число первинних частинок n_1 золю золота при його коагуляції в інтервалах часу: 5, 10, 20, 30 і 60 с. Початкове число

частинок в 1 м^3 складає $n_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$ частинок. Час половинної коагуляції рівний 280 с. Побудуйте криву зміни числа первинних частинок в координатах $n = f(t)$.

8.10. При дослідженні кінетики коагуляції золю золота розчином хлориду натрію отримані наступні експериментальні дані:

Час коагуляції t , с	0	120	240	420	600	900
Загальне число частинок в 1 м^3 $n \cdot 10^{-17}$	2,69	2,25	2,02	1,69	1,47	1,36

В'язкість дисперсійного середовища $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $T = 293 \text{ К}$.

Розрахуйте середнє значення константи швидкості коагуляції за теорією Смолуховського k . Одержане значення порівняти з величиною константи, розрахованої за рівнянням (8.6). Зробіть висновок про можливість застосування теорії Смолуховського до коагуляції золю.

8.11. Розрахуйте зміну числа вторинних частинок в часі для золю золота при його коагуляції в наступних інтервалах часу: 60, 120, 240, 480 і 600 с. Початкове число частинок в 1 м^3 складає $n_0 = 2,5 \cdot 10^{14}$ частинок. Час половинної коагуляції становить 290 с. Побудуйте криву зміни числа вторинних частинок золю в координатах $n = f(t)$.

8.12. Розрахуйте середнє значення часу половинної коагуляції τ для золю золота за наступними експериментальними даними:

Час коагуляції t , с	0	30	60	120	240	480
Загальне число частинок в 1 м^3 $n \cdot 10^{-17}$	20,20	14,70	10,80	8,25	4,89	3,03

Зробіть висновок про можливість застосування теорії Смолуховського до процесу коагуляції золю золота.

8.13. Користуючись експериментальними даними, розрахуйте значення половинної коагуляції τ золю золота при дії на нього розчину натрій хлориду:

Час коагуляції t , с	0	60	120	180	300	420	600
Загальне число частинок в 1 м^3 $n \cdot 10^{-17}$	20,22	11,00	7,92	6,30	4,82	3,73	2,86

Зробіть висновок про можливість застосування теорії Смолуховського до процесу коагуляції золю золота.

8.14. Для того, щоб викликати коагуляцію 10,0 мл гідрозолю $\text{Fe}(\text{OH})_3$, одержаного гідролізом феруму(III) хлориду, до гідрозолю прилили розчини наступних електролітів:

Електроліт	KCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄
V, мл	8,0	1,0	0,6
c, моль/л	3,0	0,4	0,05

Розрахуйте пороги коагуляції золю. Який заряд має наночастинка?

8.15. Для коагуляції 10,0 мл гідрозолю Zn(OH)₂ знадобилися наступні об'єми 0,01 М розчинів електролітів:

Електроліт	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄
V, мл	3600	50	5

Розрахуйте пороги коагуляції. Який заряд має наночастинка?

8.16. Як зміниться величина порогу коагуляції золю аргентум йодиду AgI, якщо для коагуляції 10,0 мл золю замість KNO₃ використати Ca(NO₃)₂ або Al(NO₃)₃? Концентрації і об'єм електролітів, що пішли на коагуляцію золю, вказані в таблиці:

Електроліт	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
c, моль/л	5,0	0,1	0,001
V, мл	2,0	1,4	13,0

8.17. У скільки разів зменшиться поріг коагуляції золю арсен сульфідру As₂S₃, якщо для коагуляції 10,0 мл золю замість NaCl використати MgCl₂ або AlCl₃? Концентрації і об'єми електролітів, які пішли на коагуляцію золю, вказані в таблиці.

Електроліт	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃
c, моль/л	5,0	0,1	0,01
V, мл	3,0	2,2	2,0

8.18. Визначте, який об'єм водних розчинів електролітів був долитий до 10,0 мл гідрозолю арсен сульфідру, якщо поріг коагуляції електролітів, вказаної концентрації виявився рівним:

Електроліт	NaCl	BaCl ₂	AlCl ₃
c, моль/л	5,0	0,4	0,01
γ, моль/л	5,2	0,08	0,007

8.19. Розрахуйте концентрації електролітів, які викликають коагуляцію 10,0 мл золю As₂S₃, якщо при доливанні нижчевказаних об'ємів розчинів електролітів (V), їх поріг коагуляції γ наступний:

Електроліт	KNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
V, мл	12,5	0,9	0,8
γ, моль/л	5,0	0,09	0,008

Визначте знак заряду колоїдної частинки.

8.20. Розрахуйте об'єми 0,001 М розчинів електролітів, які викликають коагуляцію 10,0 мл золю золота, якщо поріг коагуляції електролітів рівний:

Електроліт	KNO ₃	BaCl ₂	Na ₂ SO ₄	Al(NO ₃) ₃
γ, моль/л	2,2	0,04	2,2	0,003

8.21. Розрахуйте та побудуйте криву зміни сумарного числа частинок золю з часом. Концентрація золю c , радіус частинок r та їх густина ρ наведені в таблиці. В'язкість дисперсійного середовища прийняти рівною 10^{-3} Па·с, температуру 293 К. Розрахунок проведіть для 60, 120, 240, 360, 480 і 600 с.

Варіант	Склад частинок	c , г/л	r , нм	ρ , г/см ³
1	CuO	1,5	100	6,4
2	SiO ₂	20	25	2,2
3	ZnO	2	65	5,6
4	TiO ₂	10	20	4,3
5	La ₂ O ₃	5	80	6,5
6	CeO ₂	3,5	30	7,2
7	ZrO ₂	50	20	5,5

8.22. При відновленні HAuCl₄ натрій боргідридом у присутності додецилтіолу утворюються наночастинки золота діаметром 3,9 нм, покриті моношаром тіолу. При стоянні на повітрі цей розчин поступово «старіє». При цьому середній діаметр наночастинок золота збільшується до 6,2 нм. Яка частина (в %) молекул додецилтіолу при «старінні» перейде в розчин?

8.23. Розрахуйте час половинної коагуляції та константу швидкості коагуляції k частинок гідрозолу за експериментальними даними про кінетику коагуляції, які наведені в таблиці. В'язкість дисперсійного середовища гідрозолу прийміть рівною 1 мПа·с, температуру 20 °С.

τ , с	$n_{\Sigma} \cdot 10^{-15}$, част./м ³								
	Варіант								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	52,8	67,2	30,0	12,5	42,76	8,15	7,42	0,91	0,85
50	27,2	40,0	15,5	7,0	25,45	7,00	6,44	0,79	0,80
100	11,2	26,6	12,4	5,5	16,93	5,92	5,46	0,66	0,67
250	4,0	20,0	7,0	4,7	12,73	5,09	4,62	0,57	0,55
350	2,4	16,0	5,5	3,0	10,18	3,88	4,20	0,44	0,42
500	1,6	8,8	4,0	2,3	5,60	3,05	2,80	0,34	0,31

8.24. Розрахуйте та побудуйте криві залежностей чисельної концентрації первинних (одинарних), подвійних та потрійних частинок від часу швидкої коагуляції гідрозолей, використовуючи дані про зміну загальної концентрації частинок $N_{\text{заг.}}$ в процесі коагуляції.

$\tau, \text{с}$	$N_{\text{заг.}} \cdot 10^{-15}, \text{ част./м}^3$								
	Варіант								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	44,0	4,40	30,0	16,7	0,61	5,3	12,8	0,53	1,28
10	37,2	3,30	22,0	9,3	0,57	4,6	11,0	0,46	1,10
50	20,6	2,06	15,5	7,3	0,48	3,9	9,3	0,39	0,93
100	11,6	1,55	12,4	6,2	0,39	3,3	8,0	0,33	0,80
250	7,0	0,80	7,0	4,0	0,30	3,0	6,1	0,30	0,61
350	4,6	0,60	5,5	3,1	0,22	2,0	4,8	0,20	0,48
500	3,2	0,43	4,0	2,4	0,18	1,7	4,0	0,17	0,40

8.25. Розрахуйте сумарну концентрацію частинок в дисперсних системах, які містять частинки радіусом 5, 10, 50, 75, 100 і 200 нм через 1 та 10 хв від початку коагуляції. Побудуйте залежність n_{Σ} від радіусу частинок. Масова концентрація дисперсної системи c і густина частинок ρ наведені в таблиці. В'язкість дисперсійного середовища η прийміть рівною 10^{-3} Па·с, температуру 293 К.

Варіант	Склад частинок	$c, \text{ г/л}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
1	Cu	1,5	8,96
2	Ag	20	10,5
3	ZnO	2,5	5,6
4	TiO ₂	20	4,3
5	Ni	5	8,91
6	CuO	1	6,4
7	ZrO ₂	40	5,5
8	CeO ₂	3	7,2
9	SiO ₂	30	2,2

8.26. Розрахуйте значення потенціальної енергії $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ взаємодії двох сферичних частинок радіусом r у водному розчині натрій нітрату і побудуйте залежність енергії від відстані h між ними, яка змінюється від 5 до 50 нм. Константа Гамакера A^* , потенціал дифузного шару ϕ_{δ} і концентрація натрій нітрату c наведені в таблиці. Відносну діелектричну проникність середовища прийняти рівною 80, температуру 293 К.

Варіант	Склад частинок	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж	r , нм	ϕ_δ , мВ	c , ммоль/л
1	Al ₂ O ₃	4,0	50	10	0,1
2	MgO	3,2	100	15	0,5
3	SiO ₂	0,8	5	29	2,5
4	ZnO	2,0	40	13	0,75
5	TiO ₂	6,0	35	30	2,2
6	CeO ₂	3,5	50	15	0,10
7	ZrO ₂	8,8	20	40	0,4
8	Y ₂ O ₃	3,5	75	19	0,5

8.27. Розрахуйте та побудуйте залежності потенціальної енергії $U(h) = U_e(h) + U_m(h)$ взаємодії двох сферичних частинок від відстані h між ними. Склад частинок, константа Гамакера A^* , потенціали дифузних шарів частинок ϕ_δ , радіуси частинок r , концентрація одновалентного електроліту c в дисперсному середовищі гідрозоля наведені в таблиці. Розрахунок проведіть для різних відстаней міжчастинками в інтервалі від 1 до 50 нм. Відносну діелектричну проникність середовища прийміть рівною 80, температура 293 К. За результатами розрахунку визначте, при якій із запропонованих концентрацій електроліту спостерігається швидка коагуляція.

Варіант	Склад частинок	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж	r , нм	ϕ_δ , мВ	c , ммоль/л
1	CuO	2,0	45	17	1 5 20
2	SiO ₂	0,9	40	25	10 70 130
3	CeO ₂	9,0	35	25	0,1 1 5
4	AlOOH	1,5	15	24	40 70 100
5	TiO ₂	3,5	30	18	2 5 20
6	Fe ₂ O ₃	4,0	25	21	3 10 50

Розділ 9

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОСИСТЕМ

Методи дослідження нанооб'єктів направлені, перш за все, на визначення розмірних і структурних характеристик наноматеріалів, встановлення впливу розмірних ефектів на їх властивості.

Відомо, що частинки, розмір яких знаходиться в нанодіапазоні (1 – 100 нм), не можна спостерігати за допомогою оптичної мікроскопії, оскільки цьому перешкоджає явище дифракції випромінювання на частинках, розмір яких менший за довжину хвилі. Явище дифракції полягає в тому, що світлові промені огинають наночастинки і змінюють свій напрямок, розсіюючись у всі сторони.

Інтенсивність світла, розсіяного в результаті дифракції на наночастинках, залежить від кількості та розмірів частинок, а також від довжини хвилі падаючого світла. Ця залежність виражається рівнянням Релея, яке для сферичних частинок, що не поглинають світло, має вигляд:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V^2 v}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (9.1)$$

де I_0 і I_p – інтенсивності падаючого і розсіяного світла; V – об'єм частинки; λ – довжина хвилі падаючого світла; v – частинкова концентрація (число частинок в 1 м³ золю); n_1 і n_0 – показники заломлення дисперсної фази і дисперсійного середовища.

У рівняння (9.1) входить частинкова концентрація дисперсної фази v , яка визначається числом частинок в одиниці об'єму. Частинкова концентрація пов'язана з масовою концентрацією дисперсної фази співвідношенням:

$$c = V \cdot \rho \cdot v, \quad (9.2)$$

де c – масова концентрація (маса частинок дисперсної фази в 1 м³ золю); V – об'єм частинки; v – частинкова концентрація (число частинок в 1 м³ золю), ρ – густина дисперсної фази.

З врахуванням (9.2), рівняння Релея набуде вигляду:

$$I_p = I_0 \cdot \frac{24\pi^3 V c}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2. \quad (9.3)$$

Це рівняння використовується для визначення концентрації наночастинок та їх розміру.

Із рівняння Релея слідує, що інтенсивність розсіяного світла обернено пропорційна довжині хвилі падаючого світла: $I_p \approx 1/\lambda^4$. Відповідно, чим коротша довжина хвилі падаючого світла, тим більше розсіювання.

На вимірюванні інтенсивності світла, що пройшло через шар наносистеми певної товщини, базується турбідиметричний метод

аналізу дисперсних систем. Інтенсивність світлового потоку, що проходить через систему послаблюється пропорційно зростанню інтенсивності світлорозсіяння. Якщо умовно прийняти розсіяне світло за поглинуте, то справедливим буде співвідношення аналогічне закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I_n = I_0 e^{-\tau l}, \quad (9.4)$$

де τ – коефіцієнт пропорційності, який характеризує здатність системи розсіювати світло (мутність системи); l – товщина шару. Мутність τ виражається відношенням інтенсивностей розсіяного і падаючого світла, віднесеної до одиниці довжини зразку. Застосувавши рівняння Релея і скориставшись вимірюваннями оптичної густини системи ($\tau \cdot l = 2,3A$, де A – оптична густина), можна встановити розміри частинок, проводячи порівняння зі стандартним золю.

Мутність досліджуваного і стандартного розчинів оцінюють в нефелометрі по висоті стовпчиків рідин h , що забезпечує рівну освітленість полів в окулярі. В цьому випадку при постійному розмірі частинок можна оцінити масову концентрацію частинок золю:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{h_2}{h_1} = \frac{c_1}{c_2}, \quad (9.5)$$

а при постійній концентрації частинок дисперсної фази – їх розмір:

$$\frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{h_2}{h_1} = \frac{r_1^3}{r_2^3}. \quad (9.6)$$

Явище розсіювання світла використовується для визначення розміру частинок за допомогою ультрамікроскопу. Для цього підраховують середнє число частинок n в певному об'ємі V сильно розбавленого золю (беруть середнє число із сотні підрахунків).

Маса частинок дисперсної фази m у видимому об'ємі V рівна:

$$m = c \cdot V, \quad (9.7)$$

де m – маса частинок дисперсної фази, кг; c – масова концентрація (маса частинок дисперсної фази в 1 м^3 золю), кг/м^3 , V – видимий в ультрамікроскоп об'єм золю, м^3 .

Маса однієї частинки m_0 , буде рівна:

$$m_0 = \frac{m}{n} = \frac{c \cdot V}{n}, \quad (9.8)$$

де n – число частинок дисперсної фази, видимих в ультрамікроскоп.

Тоді об'єм однієї частинки дисперсної фази рівний:

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho} = \frac{c \cdot V}{n \cdot \rho}, \quad (9.9)$$

де ρ – густина частинок дисперсної фази, кг/м^3 .

Для частинок сферичної форми $V_0 = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$, для частинок кубічної форми $V_0 = l^3$.

Тоді середній радіус однієї частинки сферичної форми буде рівний:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \rho}} \quad (9.10)$$

Довжина ребра частинки кубічної форми буде рівна:

$$l = \sqrt[3]{\frac{c \cdot V}{n \cdot \rho}} \quad (9.11)$$

Поглинання світла залежить від індивідуальних фізичних і хімічних властивостей речовин і є вибірковим, тобто кожна речовина поглинає світло певних довжин хвиль. З цим пов'язане забарвлення тіл.

В розчинах з прозорим розчинником світло поглинається тільки розчиненою речовиною. Для них справедливе рівняння Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot l \cdot c}, \quad (9.12)$$

де I_0 і I – інтенсивності падаючого світла і світла, що пройшло крізь розчин; l – товщина поглинаючого шару; ε – коефіцієнт світлопоглинання, c – концентрація дисперсної фази.

Логарифм відношення інтенсивності падаючого світла до інтенсивності світла, що пройшло крізь розчин називається оптичною густиною (A):

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l. \quad (9.13)$$

Це дозволяє оцінити концентрацію дисперсної фази, порівнюючи оптичні густини досліджуваного і стандартного розчину з відомою концентрацією частинок. При рівній товщині шару справедливим є відношення $A/A_{\text{ст}} = c/c_{\text{ст}}$, звідки:

$$c = c_{\text{ст}} \frac{A}{A_{\text{ст}}}. \quad (9.14)$$

Перевірка можливості застосування закону Бугера-Ламберта-Бера:

- 1) аналітична – розраховані значення коефіцієнту поглинання ε для різних концентрацій одного і того ж золю повинні мати близькі чисельні значення.
- 2) графічна – залежність оптичної густини від концентрації повинна бути лінійною і виходити із початку координат. Якщо поглинання світла дисперсною системою підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера, то вимірявши оптичну густину золю, можна знайти концентрацію дисперсної фази:

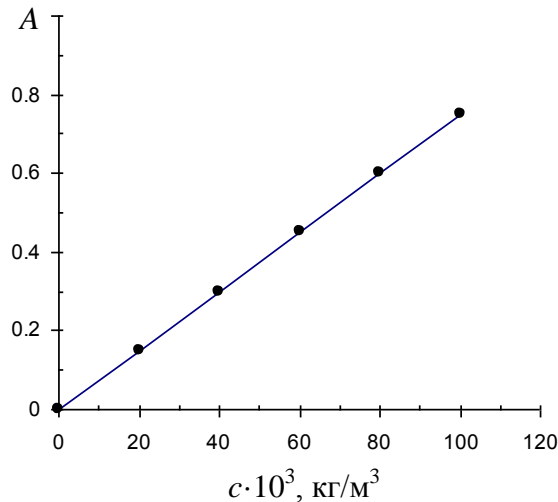


Рис. 9.1. Залежність оптичної густини від концентрації, що підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера

Для дисперсійного аналізу наносистем більш придатна електронна мікроскопія. В ній замість світлових променів використовують потік електронів, зменшуючи довжину хвилі і тим самим збільшуючи роздільчу здатність мікроскопу. При різниці потенціалів 50 кВ, що використовується для емісії електронів в існуючих електронних мікроскопах, теоретична роздільна здатність складає 0,5 - 1,0 нм. На практиці використання електронних мікроскопів різноманітних конструкцій дозволяє досліджувати об'єкти розміром до 5 - 10 нм.

На практиці найбільш широко використовується просвічуюча електронна мікроскопія, при якій потік електронів частково поглинається просвічуючим об'єктом, а отримане зображення проектується на реєструючий прилад. Електронна мікроскопія високого розрізнення дозволяє визначати не тільки розміри частинок, але і деталі їх будови.

Для визначення структури кристалічних наноматеріалів широко використовується рентгеноструктурний аналіз. В основі даного методу лежить явище дифракції рентгенівських променів на трьохвимірній кристалічній ґратці (рис. 9.2). Кристалічна решітка в заданому напрямку може розглядатися як серія паралельних площин, які знаходяться на відстані одна від одної d . Коли монохроматизований рентгенівський промінь з довжиною хвилі λ падає на систему кристалічних площин під кутом θ , дифракція виникає

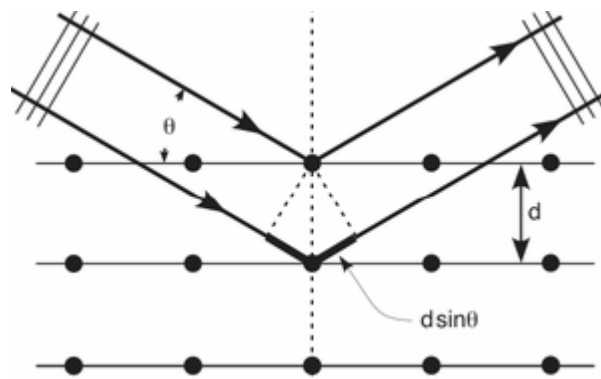


Рис. 9.2. Схема падіння і відбиття рентгенівського променя

тільки тоді, якщо шляхи, які проходять промені, відбиті від різних кристалічних площин відрізняються на ціле число довжин хвиль. Це явище описується законом Брегга: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$.

При зміні кута θ , умова закону Брегга задовольняється по чергову для різних систем площин в полікристалічному матеріалі, в результаті чого на дифрактограмі досліджуваної речовини послідовно, зі зміною кута, з'являються рентгенівські рефлекси – піки (лінії дифрактограми) з явними максимумами (рис. 9.3). Координати та висота піків характеризують досліджувану речовину.

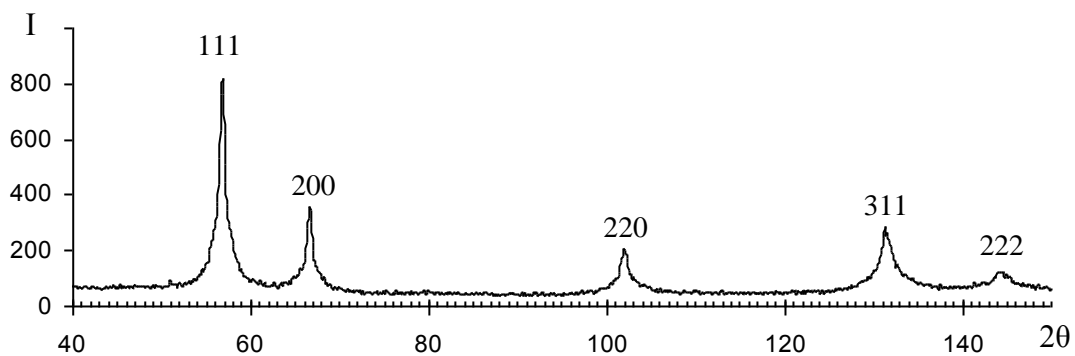


Рис. 9.3. Типова рентгенівська дифрактограма зразку, що містить наночастинки нікелю

Типова дифрактограма полікристалу являє собою серію піків на плавній лінії фону. Кожний пік є відбиттям n -го порядку від серії площин (hkl) з міжплощинною відстанню d_{hkl} . (hkl) – це кристалографічні індекси площини (індекси Міллера), які завжди цілі числа (наприклад, 111, 200, 220, 311, 222).

Кожна кристалічна фаза має індивідуальну дифракційну картину, яка визначається положенням ліній та їх інтенсивністю. Дифрактограма суміші декількох фаз є результатом накладання дифрактограм кожної із них. Тому визначення одної фази чи суміші декількох фаз може бути проведено шляхом порівняння дифрактограм відомих сполук і досліджуваної речовини, тобто рентгенодифрактометричне визначення сполук зводиться до співставлення даних експерименту положення піків та їх інтенсивностей з такими ж із довідника.

Рентгенографічні методи визначення дисперсності базуються на аналізі ширини дифракційних ліній. Характерною особливістю рентгенівських дифрактограм нанорозмірних систем є розширення дифракційних ліній порівняно з об'ємним матеріалом. Ширина дифракційного максимуму (β) визначається на половині його висоти (рис. 9.4). Причому, ширина кожної експериментальної лінії β складається із двох частин: інструментальної ширини β_0 (ширина лінії еталону), яка залежить від геометрії зйомки, розходження пучка, розміру фокусу трубки і т.д., і фізичного розширення $\beta_{\text{зразок}}$, що визначається

факторами недосконалості структури (дисперсністю, мікроспотвореннями, дефектами упаковки і т.д.). Тому для того, щоб одержати правильне значення β , необхідно порівнювати лінії досліджуваного зразку з лініями еталону, який являє собою добре кристалізований порошок того ж матеріалу, що має зерна з розміром >300 нм. Для внесення відповідної поправки зазвичай користуються формулою Уоррена (9.15). Якщо $\beta_{\text{зразок}}$ – виміряна напівширина лінії, а β_0 – напівширина дифракційної лінії стандарту, то виправленим значенням буде:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{зразок}}^2 - \beta_0^2}. \quad (9.15)$$

Знайдене таким чином фізичне уширення β може бути використане для визначення розмірів кристалітів:

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (9.16),$$

де D – середній діаметр частинок (нм), λ – довжина хвилі застосованого рентгенівського випромінювання (нм), $\cos(\theta)$ – косинус кута, при якому спостерігається максимум, β – напівширина дифракційної лінії досліджуваного зразку (рад); $1 \text{ рад} = (1^\circ \cdot \pi) / 180^\circ$.

Формула (9.16) була виведена в 1918 р. Шеррером і незалежно в 1923 р. Селяковим і називається формулою Шеррера-Селякова.

Міжплощинні відстані d_{hkl} в кристалі можна визначити за формулою Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda, \quad (9.17)$$

де $\sin(\theta)$ – синус кута, при якому спостерігається максимум, λ – довжина хвилі застосованого рентгенівського випромінювання.

Сталу ґратки a_0 визначають за формулою:

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (9.18)$$

де h, k, l – індекси Міллера атомної площини в кристалі.

Значний прорив в дослідженні наностану речовини пов'язаний зі створенням скануючих зондів.

Скануюча зондова мікроскопія – сукупність методів визначення локальних механічних, електричних, магнітних та інших властивостей поверхні за допомогою різних мікрозондів. Використовуючи ці методи, одержують тривимірне зображення поверхні матеріалів з роздільною

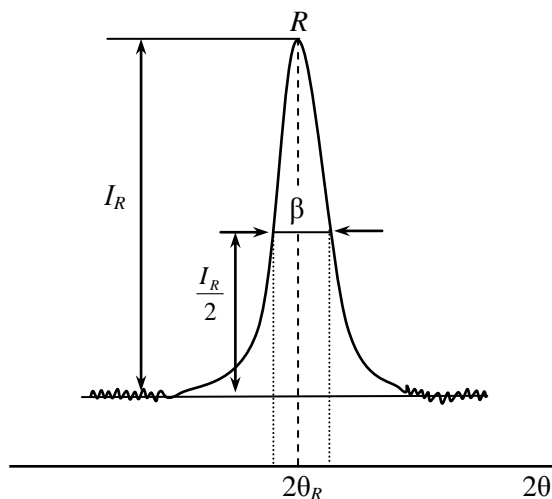


Рис. 9.4. Фрагмент дифрактограми з рентгенівським рефлексом R

здатністю в декілька часток нанометра. Принцип дії скануючого тунельного мікроскопу базується на проходженні електроном потенціального бар'єру, утвореного розривом електричного ланцюга – невеликим проміжком між зондуєчим мікровістрям і поверхнею зразка. Вістря наближають до поверхні провідника до появи тунельного струму. Для отримання зображення поверхні вістря переміщують, підтримуючи сталу величину струму. Скануюча тунельна мікроскопія застосовується для аналізу поверхні при умові електропровідності носія. За допомогою атомно-силового мікроскопу досліджуються будь-які матеріали. Його основою є над гостра голка – кантилевер. Підтримуючи постійною силу міжатомного притягання кантилевера і поверхні, можна побудувати атомний рельєф досліджуваного зразка. Атомно-силовий мікроскоп дозволяє виміряти локальні сили тертя, величину адгезії, пружні і в'язкі властивості поверхні з субнанометровою просторовою роздільною здатністю.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. При дослідженні гідрозоллю срібла за допомогою ультрамікроскопу у видимому об'ємі підраховано 10 частинок. Площа поля зору складає $4,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2$, глибина пучка $8 \cdot 10^{-6} \text{ м}$. Приймаючи форму частинок за сферичну, розрахуйте їх середній радіус. Масова концентрація золю складає $3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, густина срібла рівна $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Розв'язування

1. Розрахуємо об'єм розчину, який потрапляє в поле зору мікроскопа:

$$V = S \cdot h = 4,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot 8 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3.$$

2. Визначимо масу дисперсної фази m у видимому об'ємі V :

$$m = c \cdot V = 3 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3 \cdot 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3 = 10,8 \cdot 10^{-18} \text{ кг}.$$

3. Знайдемо масу однієї частинки m_0 :

$$m_0 = \frac{m}{n} = \frac{10,8 \cdot 10^{-18} \text{ кг}}{10 \text{ частинок}} = 1,08 \cdot 10^{-18} \text{ кг}.$$

де n – число частинок дисперсної фази видимих у мікроскоп.

4. Знайдемо об'єм однієї частинки дисперсної фази:

$$V_0 = \frac{m_0}{\rho} = \frac{1,08 \cdot 10^{-18} \text{ кг}}{10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3} = 1,03 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3.$$

5. Розрахуємо радіус частинки. Оскільки частинки сферичні, а об'єм кулі визначається за формулою $V_0 = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$, звідки:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_0}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,03 \cdot 10^{-22} \text{ м}^3}{4 \cdot 3,14}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}.$$

Відповідь: $2,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.

Приклад 2. Одержані наступні значення відсотків проходження променів світла I через шар золю різних концентрацій C і товщини l :

Концентрація c , %	0,8	0,4	0,1
Товщина шару $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5,0
Відсоток світла, що пройшло крізь розчин, %	1,3	9	30

Для перевірки можливості застосування закону Бугера-Ламберта-Бера розрахуйте коефіцієнт поглинання ε для кожної концентрації золю.

Розв'язування

Із рівняння (9.12) виразимо величину коефіцієнта поглинання ε :

$$\varepsilon = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{c \cdot l}$$

З врахуванням, що $I_0 = 100$ %, розрахуємо значення ε для кожної концентрації золю:

$$\varepsilon = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{c \cdot l} = \frac{2,3 \cdot (\lg 100 - \lg 1,3)}{0,8 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,2 \cdot 10^3;$$

$$\varepsilon = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{c \cdot l} = \frac{2,3 \cdot (\lg 100 - \lg 9)}{0,4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^3;$$

$$\varepsilon = \frac{2,3 \cdot (\lg I_0 - \lg I)}{c \cdot l} = \frac{2,3 \cdot (\lg 100 - \lg 30)}{0,1 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3}} = 2,4 \cdot 10^3.$$

Розраховані чисельні значення коефіцієнту поглинання ε для різних концентрацій золю мають близькі значення, відповідно, закон Бугера-Ламберта-Бера може бути застосований.

Приклад 3. Потік світла з довжиною хвилі $\lambda = 528$ нм, проходячи через емульсію CCl_4 у воді товщиною шару $l = 5$ см, послаблюється в результаті світлорозсіяння в два рази. Розрахуйте радіус частинок дисперсної фази, якщо її об'ємний вміст $C_V = 0,8$ %, показники заломлення CCl_4 $n_1 = 1,460$, води $n_0 = 1,333$. Світло розсіюється у відповідності з рівнянням Релея і послаблюється за законом Бугера-Ламберта-Бера.

Розв'язування

1. Інтенсивність світла при проходженні через емульсію зменшується у відповідності з рівнянням Бугера-Ламберта-Бера, тому можна розрахувати коефіцієнт мутності на основі рівняння (9.4):

$$\tau = \frac{\ln \frac{I_0}{I_n}}{l} = \frac{\ln 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}.$$

2. Використовуючи рівняння Релея у формі (9.3), отримаємо:

$$\tau = \frac{24\pi^3 c_V V}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2.$$

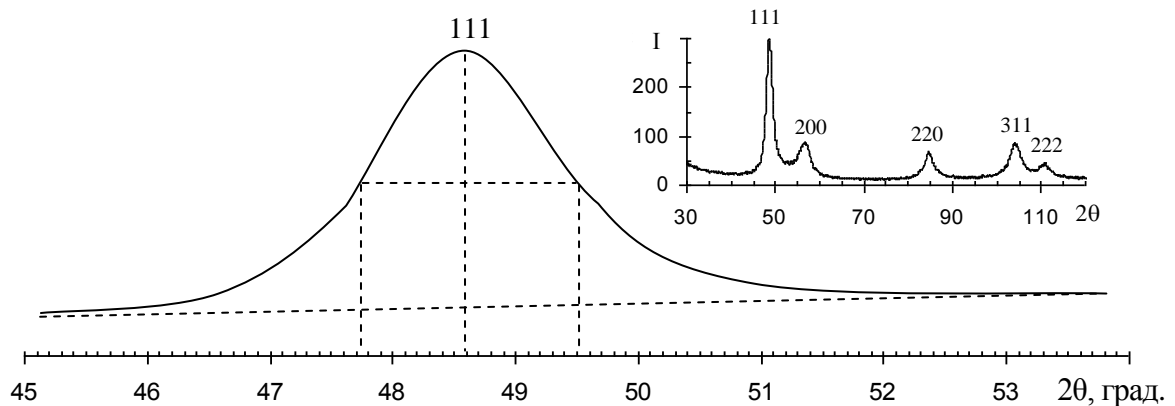
Так як об'єм сферичної частинки розраховується за формулою: $V = 4/3\pi r^3$, то, підставляючи його в попереднє рівняння і виражаючи радіус крапель емульсії отримаємо:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32\pi^4 c_V} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} = \sqrt[3]{\frac{13,85 \cdot (5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2} =$$

$$= 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм}.$$

Відповідь: 22,3 нм.

Приклад 4. На рис. наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту наносистеми, що містить сферичні наночастинки золота. Обчислити середній радіус наночастинок, міжплощинні відстані в кристалі та сталу ґратки. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного золота дорівнює $0,20^\circ$. Для зйомки дифрактограми використовували трубку із залізним анодом.



Розв'язування

1. Напівширина лінії (111) досліджуваного зразку, визначена за рентгенівською дифрактограмою, становить $\beta = 1,75^\circ$.
2. Враховуючи, що напівширина зразку еталону золота складає $0,20^\circ$, і використовуючи формулу Уорена, знайдемо істинну напівширину лінії зразку:

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{зразок}}^2 - \beta_0^2} = \sqrt{1,75^2 - 0,20^2} = 1,74^\circ \text{ або } \frac{1,74^\circ \cdot 3,14}{180} = 0,03 \text{ радян}.$$

3. Враховуючи, що пік (111) на рентгенівській дифрактограмі спостерігається при $2\theta = 48,6^\circ$, звідки $\theta = 24,3^\circ$ і, знайшовши за

довідником довжину хвилі рентгенівських променів при використанні трубки із залізним анодом ($\lambda = 0,1936$ нм), розраховуємо діаметр наночастинок золота за формулою Шеррера-Селякова (9.16):

$$D = \frac{0,89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} = \frac{0,89 \cdot 0,1936}{0,03 \cdot \cos 24,3} = 6,3 \text{ нм.}$$

4. Радіус наночастинок золота рівний:

$$r = \frac{D}{2} = \frac{6,3}{2} = 3,15 \text{ нм.}$$

5. Міжплощинні відстані d_{hkl} в кристалі можна визначити за формулою Вульфа-Брегга (9.17), з якої:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{0,1936}{2 \sin 24,3} = 0,2352 \text{ нм.}$$

Сталу ґратки a_0 визначають за формулою:

$$a_0 = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = 0,2352 \cdot \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = 0,4074 \text{ нм.}$$

де h, k, l – індекси Міллера атомної площини в кристалі.

Відповідь: $r = 3,15$ нм, $d_{hkl} = 0,2352$ нм, $a_0 = 0,4074$ нм.

Задачі для самостійного розв'язування

9.1. При ультрамікроскопічному дослідженні гідрозоллю золота методом проточної ультрамікроскопії в об'ємі $1,6 \cdot 10^{-11}$ м³ підраховано 70 частинок. Визначити середній радіус частинок золю, прийнявши їх форму сферичною. Масова концентрація золю $7 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, густина $19,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

9.2. За допомогою методу проточної ультрамікроскопії в об'ємі $2 \cdot 10^{-4}$ м³ підраховано 80 частинок срібла. Концентрація гідрозоллю становить $10 \cdot 10^{-5}$ кг/м³. Густина срібла становить $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³. Розрахуйте середню довжину ребра частинок l , вважаючи їх форму кубічною.

9.3. При ультрамікроскопічному дослідженні гідрозоллю срібла в кюветі площею $5,4 \cdot 10^{-12}$ м² і довжиною $2,5 \cdot 10^{-4}$ м підраховано 2 частинки. Розрахуйте середню довжину ребра частинок, приймаючи їх форму кубічною. Концентрація золю $20 \cdot 10^{-2}$ кг/м³, густина срібла $10,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

9.4. При ультрамікроскопічному дослідженні золю Fe₂O₃ в кюветі площею $5,4 \cdot 10^{-8}$ см² та при глибині пучка $2,5 \cdot 10^{-4}$ м визначено, що радіус частинок складає $23,4 \cdot 10^{-9}$ м. Концентрація золю $20 \cdot 10^{-2}$ кг/м³, густина Fe₂O₃ рівна $5,25 \cdot 10^3$ кг/м³. Визначте число частинок гідрозоллю Fe₂O₃.

9.5. Розчин золю золота з масовою концентрацією частинок $5 \cdot 10^{-5}$ кг/м³ дослідили під ультрамікроскопом. Середнє число частинок в полі зору площею $1 \cdot 10^{-6}$ м² і глибиною пучка $2 \cdot 10^{-6}$ м дорівнює 65. Приймаючи, що частинки золю мають сферичну форму, розрахуйте їх середній радіус. Густина золота $19,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

9.6. Радіус сферичних частинок нікелю, визначений методом проточної ультрамікроскопії, рівний 85 нм. Розрахуйте кількість частинок нікелю в об'ємі $1,5 \cdot 10^{11}$ м³ при концентрації золю $21 \cdot 10^{-6}$ кг/м³ і густині 8,91 г/см³.

9.7. За допомогою методу проточної ультрамікроскопії в об'ємі $3 \cdot 10^{-12}$ м³ підраховано 55 частинок паладію. Частинки мають кубічну форму з довжиною ребра куба 92 нм, густина 12,02 г/см³. Визначте концентрацію наночастинок золю.

9.8. При дослідженні гідрозолю Fe₂O₃ за допомогою ультрамікроскопу у видимому об'ємі $4 \cdot 10^{-15}$ м³ було підраховано три частинки. Приймаючи, що частинки золю сферичні і густина рівна $5,2 \cdot 10^3$ кг/м³, визначте середній радіус частинок гідрозолю. Масова концентрація гідрозолю рівна $8,5 \cdot 10^{-4}$ кг/м³.

9.9. Використовуючи рівняння Релея, порівняйте інтенсивності світла, розсіяного двома емульсіями з рівними радіусами частинок і концентраціями: бензену ($n_1 = 1,501$) у воді і н-пентану ($n_2 = 1,357$) у воді. Показник заломлення води $n_0 = 1,333$.

9.10. Порівняйте інтенсивності світлорозсіяння емульсій гексану ($n_1 = 1,375$) у воді ($n_0 = 1,33$) і фенолу ($n_1 = 1,54$) у воді при 318 К. Розмір частинок і концентрації емульсій однакові.

9.11. Два пучки монохроматичного світла однакової початкової інтенсивності $\lambda_1 = 440$ нм (синє світло) і $\lambda_2 = 630$ нм (червоне світло) проходять через емульсію бензену у воді. Розрахуйте відношення інтенсивностей світла, яке пройшло, якщо товщина шару емульсії рівна а) 1 см; б) 5 см; в) 10 см. Вміст дисперсної фази 0,10 об. %, середній радіус частинок емульсії 40 нм, показник заломлення бензену і води відповідно $n_1 = 1,501$ і $n_0 = 1,333$. При розрахунку прийміть, що послаблення світла проходить тільки в результаті світлорозсіяння, і показники заломлення не залежать від довжини світла.

9.12. Світло з довжиною хвилі 540 нм і початковою інтенсивністю I_0 проходить через шар емульсії тетраліну у воді товщиною: а) 5 см; б) 10 см; в) 15 см. Розрахуйте частку світла, що пройшло крізь розчин I_n/I_0 і побудуйте графік залежності його від радіусу частинок дисперсної фази, який змінюється в результаті опалесценції від 10 до 50 нм. Вміст дисперсної фази 0,05 мас. %, показник заломлення тетраліну і води $n_1 = 1,540$ і $n_0 = 1,333$ відповідно.

9.13. Покажіть, в якому випадку і у скільки разів інтенсивність розсіяного наносистемою світла більша: при освітленні синім світлом $\lambda_1 = 410$ нм чи червоним світлом $\lambda_2 = 630$ нм. Світлорозсіяння проходить відповідно до закону Релея та інтенсивності падаючих монохроматичних пучків рівні.

9.14. В якому випадку і у скільки разів інтенсивність світлорозсіяння латексу полістиролу буде більшою: при освітленні світлом з довжиною хвилі 530 нм чи з довжиною хвилі 680 нм?

9.15. Порівняйте інтенсивності розсіювання світла золями з радіусом частинок 15 і 75 нм. У якому випадку і у скільки разів інтенсивність розсіювання світла буде більшою?

9.16. В процесі зберігання золю радіус частинок збільшився з 20 до 80 нм. Як зміниться інтенсивність розсіяного світла, якщо інтенсивність падаючого світла, концентрація і густина частинок залишилися незмінними?

9.17. На основі наведених нижче експериментальних даних, одержаних при проходженні променів світла (при $\lambda = 0,47$ мкм) через колоїдні розчини $\text{Fe}(\text{OH})_3$ різних концентрацій c і товщини l , розрахуйте коефіцієнт поглинання ϵ для кожної концентрації золю. Перевірте чи можна застосувати закон Бугера-Ламберта-Бера до золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Концентрація c , %	0,10	0,08	0,02
Товщина шару $l \cdot 10^3$, м	2,5	2,5	5,0
Відсоток світла, що пройшло крізь розчин, %	5,9	10,9	32,5

9.18. Перевірте графічно чи можна застосувати закон Бугера-Ламберта-Бера до гідрозолю кубового синього барвника, використовуючи експериментальні дані спектрофотометричного методу:

Концентрація c , кг/м ³	10	20	30	40	50	60
Оптична густина A	0,10	0,20	0,29	0,38	0,47	0,55

Визначте концентрацію золю при $A = 45$.

9.19. При вивченні ослаблення монохроматичного світла ($\lambda = 400$ нм) золем срібла одержані наступні дані:

Концентрація золю, мас. %	0,60	0,20	0,03	0,04
Товщина шару, мм	2,5	2,5	20	20
Частка світла, яке пройшло, %	3,1	29,4	26	15,9

Покажіть можливість застосування рівняння Бугера-Ламберта-Бера для цієї дисперсної системи. Розрахуйте, яка частка світла буде розсіяна 0,25% золем при товщині поглинаючого шару 10 мм.

9.20. Розгляньте можливість застосування рівняння Бугера-Ламберта-Бера для гідрозолей феруму(III) гідроксиду, використовуючи дані по послабленню монохроматичного світла ($\lambda = 500$ нм) цими дисперсними системами:

Концентрація золю, мас. %	0,20	0,10	0,08	0,04	0,02
Товщина шару, мм	2,5	2,5	20	5,0	5,0
Частка світла, яке пройшло крізь розчин, %	1,7	11,8	18,6	18,2	43,0

Визначте, яка частка світла буде розсіяна 0,02 % золям, який знаходиться в кюветі довжиною 30 мм.

9.21. Використовуючи закономірності світлорозсіяння у відповідності з теорією Релея і послаблення світлового потоку у відповідності з законом Бугера-Ламберта-Бера, розрахуйте радіус частинок дивініл стирольного латексу (варіанти I-IV) за результати вимірювання оптичної густини A в кюветі з довжиною 5,01 см при довжині хвилі світла λ :

Варіант	I	II	III	IV
Концентрація латексу c , г/л	0,2	0,5	0,4	0,8
Довжина хвилі λ , нм	400	440	490	540
Оптична густина A	0,347	0,402	0,552	0,203

Густина і показник заломлення дисперсної фази рівні $0,945$ г/см³ і $1,653$, показник заломлення води $1,333$.

9.22. Визначте відсоток проходження променів світла через колоїдний розчин гідрату оксиду феруму. Концентрація золю $c(\%) = 0,4$, а товщина шару $l = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м. Коефіцієнт поглинання рівний 8570.

9.23. За допомогою нефелометра порівнюють світлорозсіяння стандартного і досліджуваного гідрозолей мастики рівних концентрацій. Інтенсивності розсіяних світлових потоків однакові при висоті освітленої частини досліджуваного золю $h_1 = 5$ см і висоті стандартного золю $h_2 = 21$ см. Середній радіус частинок стандартного золю 80 нм. Розрахуйте радіус частинок досліджуваного золю.

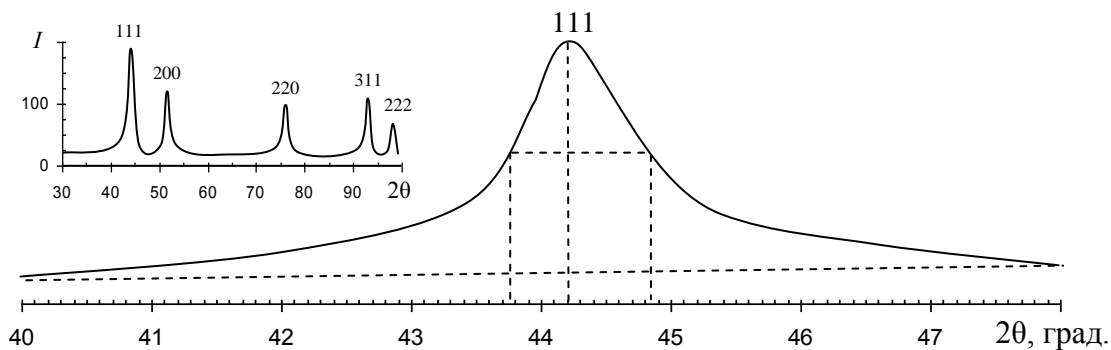
9.24. В дисперсній системі з середнім радіусом частинок $15 \cdot 10^{-9}$ см висота стовпчика в нефелометрі складає 5,8 см, тоді як в досліджуваному золі того ж складу і рівної концентрації частинок однакова освітленість поля в нефелометрі досягається при висоті стовпа рівній 3,4 см. Визначте середній радіус частинок в цьому золі.

9.25. За допомогою нефелометра стандартний золь AgI концентрацією 0,245% порівнювали з золям AgI невідомої концентрації. Одержані наступні експериментальні дані: $h_1 = 5,0$ см; $h_2 = 10,0$ см. Визначте концентрацію досліджуваного золю AgI.

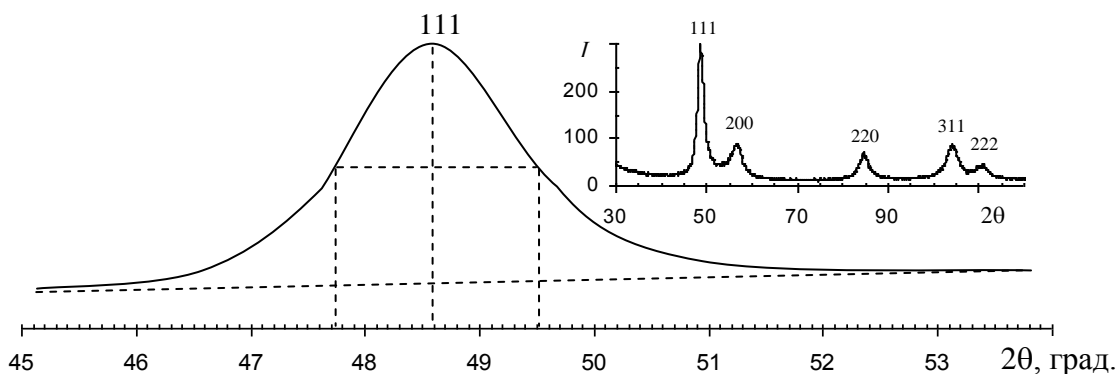
9.26. За допомогою нефелометра одержані експериментальні дані при однаковій інтенсивності розсіяного світла потоків при висоті досліджуваного золю h_1 і h_2 для стандартного золю з діаметром частинок d . Розрахуйте радіус частинок досліджуваного золю.

№ варіанту	h_1	h_2	d
1	0,39 мм	0,16 см	32,5 нм
2	4,4 мм	1,2 см	12,4 Å
3	48,5 мм	12,6 мм	$19,4 \cdot 10^{-10}$ м
4	0,074 см	2,54 мм	$29,8 \cdot 10^{-7}$ см
5	1,4 мм	0,8 мм	0,016 мкм

9.27. Знайти середній діаметр наночастинок кобальту в кобальт-карбонівому нанокompозиті за рентгенівською дифрактограмою. Для зйомки дифрактограми використовували трубку з мідним анодом ($\lambda = 1,54056$ Å).

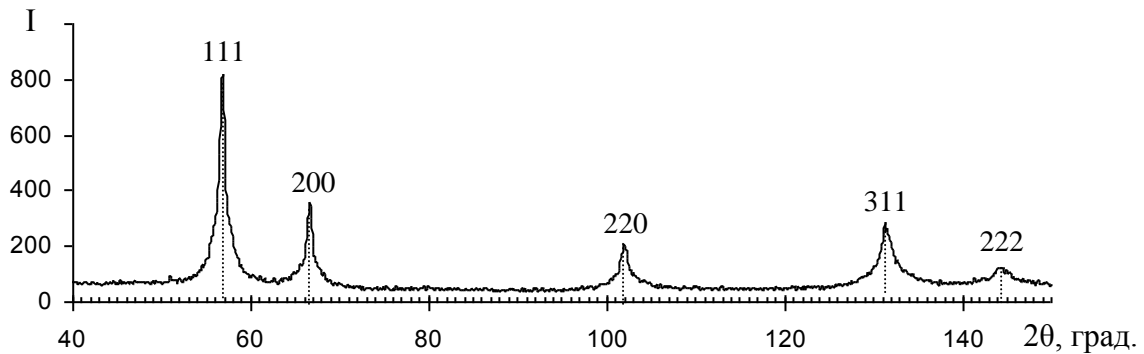


9.28. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту наносистеми, що містить наночастинки золота. Обчислити середній радіус наночастинок, вважаючи їх сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного золота дорівнює $0,20^\circ$. Для зйомки дифрактограми використовували трубку із залізним анодом ($\lambda = 1,93604$ Å).



9.29. Знайти сталу ґратки в нанокристалах заліза, якщо піки при кутах розсіяння 2θ рівних $20,16^\circ$; $28,66^\circ$ і $35,29^\circ$ відповідають площинам 110, 200 та 211 об'ємно-центрованої кубічної ґратки металічного заліза відповідно. Для зйомки дифрактограми використовували трубку з молібденовим анодом.

9.30. За рентгенівською дифрактограмою знайти міжплощинну відстань та сталу ґратки в нанокристалах нікелю. Для зйомки дифрактограми використовували трубку із залізним анодом ($\lambda = 1,93604 \text{ \AA}$).



9.31. Одним із методів визначення залишкових Ag^+ іонів в розчині в процесі синтезу наночастинок срібла є потенціометричний метод з використанням іон-селективного електроду. Знайти концентрацію залишкових Ag^+ іонів в гідрозолі срібла, якщо p_{Ag} цього розчину становить 6.

9.32. Розрахувати вихід наночастинок срібла (в % за Ag^+ іоном), якщо для синтезу їх було використано 2 см^3 $0,2 \text{ М}$ розчину AgNO_3 і 3 см^3 1 М розчину натрій цитрату. Значення p_{Ag} гідрозолу в кінці синтезу становило 5.

9.33. Наночастинок срібла одержували шляхом змішування 5 см^3 $0,1 \text{ М}$ розчину AgNO_3 і 3 см^3 1 М розчину натрій цитрату. Значення p_{Ag} в кінці синтезу становило 3. Знайти вихід продукту реакції (в % за Ag^+ іоном).

9.34. На титрування Ag^+ -іонів у розчині, одержаному при кислотному озоленні наважки масою $11,3 \text{ мг}$ наноконпозиту срібла, витрачено $0,91 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ розчину HCl . Знайти масову частку срібла у наноконпозиті.

9.35. При потенціометричному дослідженні кінетики процесу формування наночастинок срібла в реакції відновлення Ag^+ іонів синтетичними гуміновими речовинами (ГР) в сильно лужному середовищі було одержано залежність p_{Ag} від часу t (рис. 9.2). Умови реакції: $c(\text{AgNO}_3) = 10 \text{ ммоль/дм}^3$, $c(\text{ГР}) = 0,4 \text{ г/дм}^3$, $c(\text{NaOH}) = 20 \text{ ммоль/дм}^3$. Загальний об'єм реакційної суміші 70 мл , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$. В результаті аналізу кривих було виділено дві стадії процесу: 1) відновлення Ag^+ іонів на

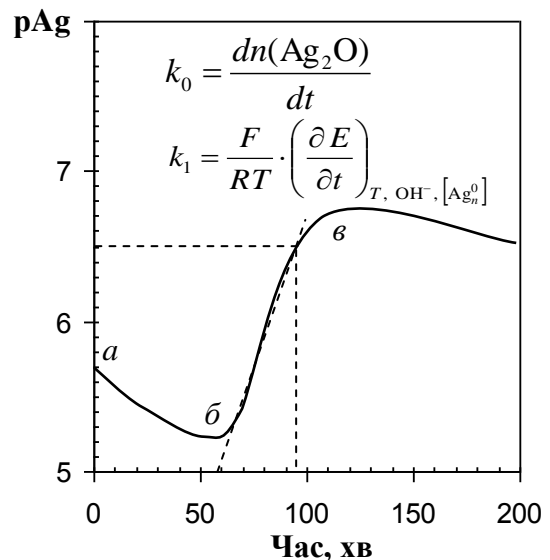


Рис. 9.2. Потенціометричне дослідження процесу формування наночастинок срібла

поверхні мікрофази Ag_2O (ділянка *аб*), що описується кінетикою нульового порядку за Ag_2O ; 2) відновлення Ag^+ іонів з розчину після повного розчинення Ag_2O (ділянка *бв*), що описується кінетикою першого порядку за Ag^+ іоном. Знайти константи швидкості реакції на різних етапах процесу.

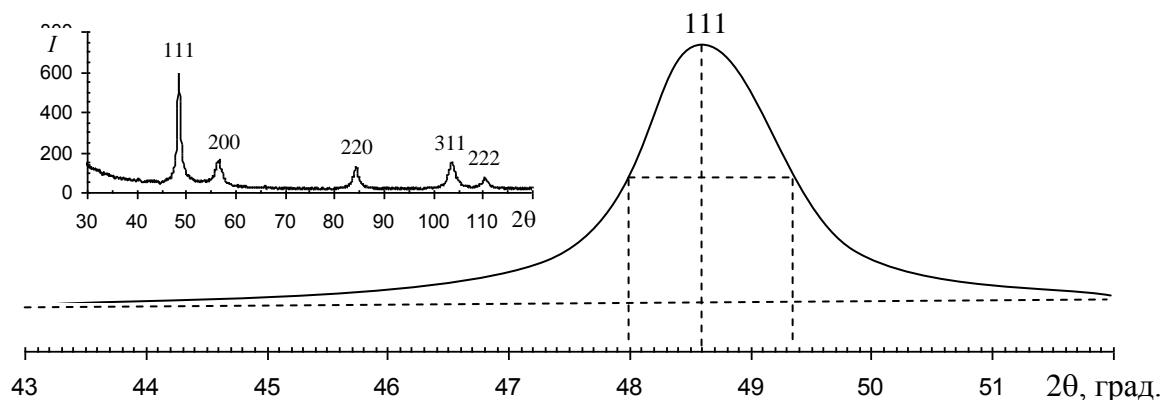
9.36. Наночастинки срібла одержували шляхом змішування $0,5 \text{ см}^3$ $0,2 \text{ М}$ розчину AgNO_3 і $1,5 \text{ см}^3$ 1 М розчину натрій цитрату. Одержані наночастинки виділяли з розчину в твердий стан шляхом заміни розчинника. На титрування Ag^+ -іонів у розчині, одержаному при кислотному озоленні наважки масою 52 мг нанокompозиту срібла, витрачено $0,95 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ розчину HCl . Знайти масову частку срібла у нанокompозиті та вихід продукту реакції (в % за Ag^+ іоном).

9.37. В результаті потенціометричного дослідження процесу формування наночастинок срібла, який включає 2 стадії, були одержані наступні дані.

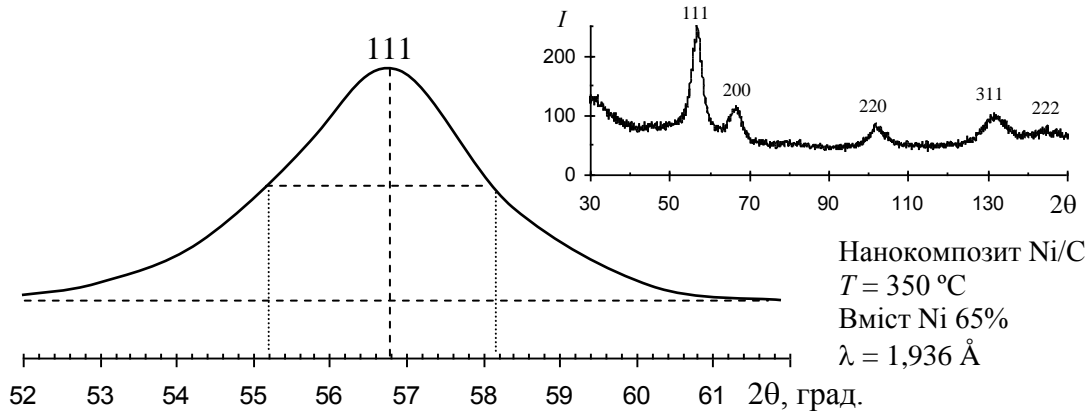
Температура синтезу	Константа швидкості першої стадії $k_1 \cdot 10^7 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$	Константа швидкості другої стадії $k_2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$
303 К	2,2	4,8
313 К	6,1	8,4
323 К	17,4	11,9
333 К	20,0	16,1

Використовуючи рівняння Арреніуса розрахувати енергії активації на різних стадіях процесу. За допомогою рівняння Ейрінга знайти ентальпії та ентропії активації для обох стадій процесу.

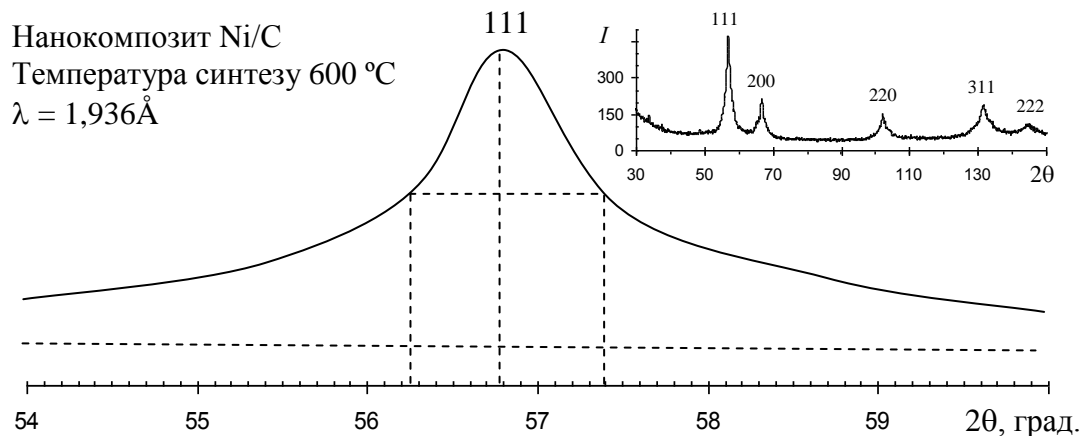
9.38. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту гідрозолу срібла. Вважаючи частинки срібла у гідрозолі сферичними знайти середній діаметр наночастинок, міжплощинні відстані в кристалі та сталу ґратки. Для зйомки дифрактограми використовували трубку з кобальтовим анодом ($\lambda = 1,7897 \text{ \AA}$).



9.39. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок нікелю, які містяться в 50 г нікель-карбонового нанокompозиту, рентгенівську дифрактограму якого наведено нижче. Наночастинки вважати сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного нікелю становить $0,18^\circ$. Густина нікелю становить $8,91 \text{ г/см}^3$.

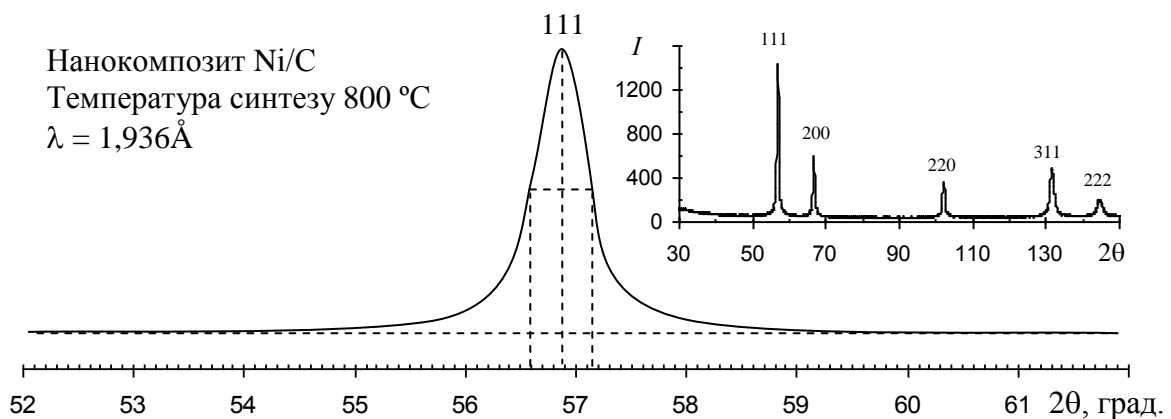


9.40. Після мокрого озолення наважки Ni/C-нанокомпозиту масою 0,2054 г одержану сіль Нікелю перенесено у мірну колбу на 25 см^3 і доведено до риски дистильованою водою. Виміряна оптична густина розчину при 395 нм становить 0,51. Рівняння градууювального графіка: $D = 0,2444 \cdot v(\text{Ni}) - 0,0071$, де v – кількість речовини Ni виражена в мілімолях. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок Ni, які містяться в 35 г нанокомпозиту. Рентгенівську дифрактограму нанокомпозиту наведено нижче. Наночастинки Ni вважати сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного нікелю становить $0,18^\circ$. Густина нікелю становить $8,91 \text{ г/см}^3$.

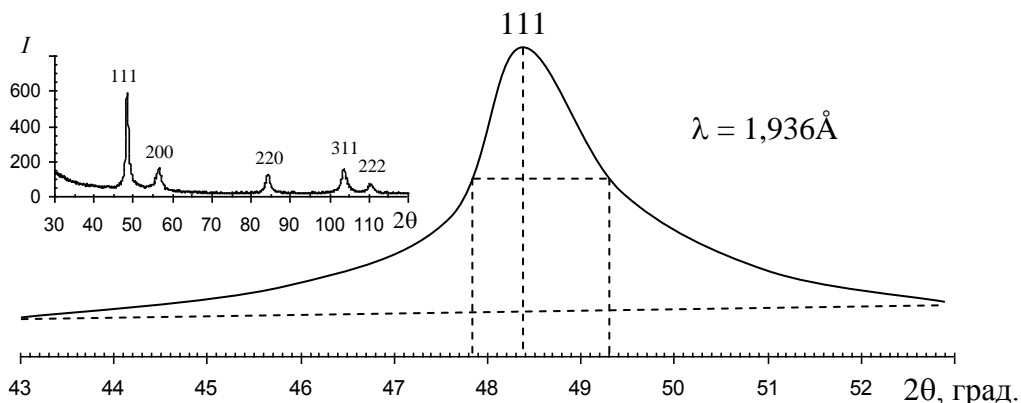


9.41. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок паладію, які містяться в 150 г паладій-карбонового нанокompозиту з масовою часткою паладію 35%. За даними рентгенодифракційного аналізу ($\lambda = 0,7093 \text{ \AA}$) ширина піку 111 на половині його висоти при $2\theta = 18,28^\circ$ для композиту становить $2,1^\circ$, а для масивного паладію – $0,18^\circ$. Наночастинки вважати сферичними.

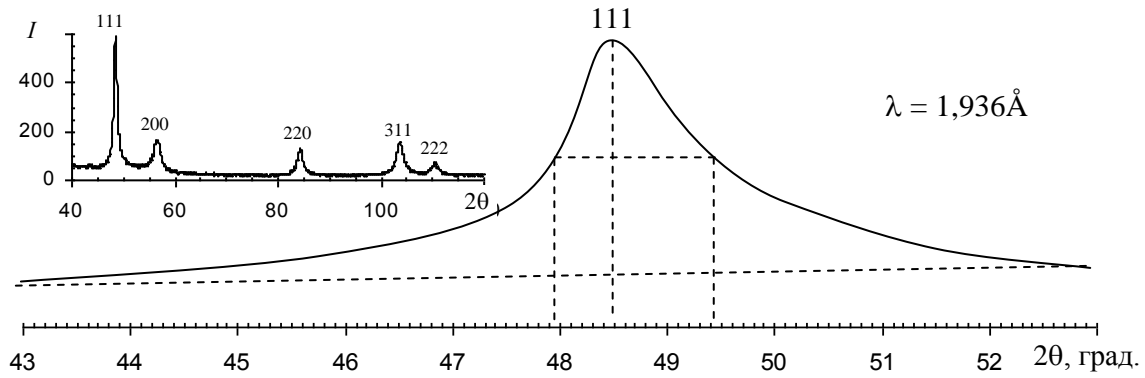
9.42. Після мокрого озолення наважки Ni/C-нанокompозиту масою 0,1133 г одержану сіль Нікелю перенесено у мірну колбу на 25 см³ і доведено до риски дистильованою водою. Виміряна оптична густина розчину при 395 нм становить 0,253. Рівняння градууювального графіка: $D = 0,2444 \cdot v(\text{Ni}) - 0,0071$, де v – кількість речовини Ni виражена в мілімолях. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок Ni, які містяться в 5 г нанокompозиту. Рентгенівську дифрактограму нанокompозиту наведено нижче. Наночастинки Ni вважати сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного нікелю становить 0,18°. Густина нікелю становить 8,91 г/см³.



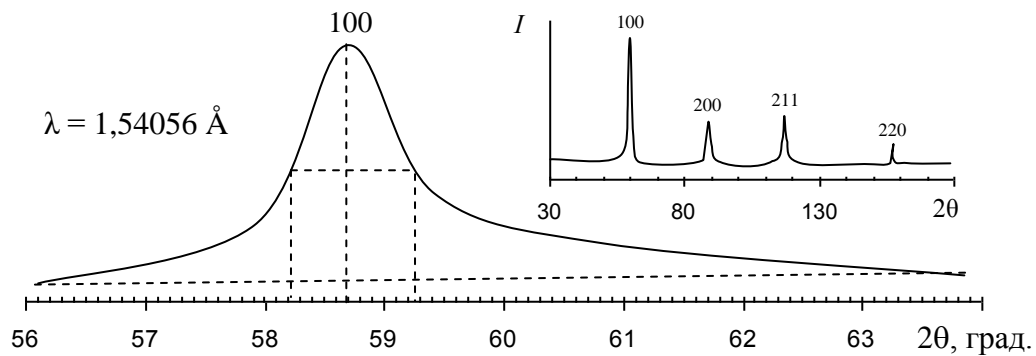
9.43. Знайти сумарну площу поверхні наночастинок Ag, які містяться в 3 г коагуляту срібного гідрозолу, масова частка Аргентуму в якому 78%. Рентгенівську дифрактограму коагуляту наведено нижче. Наночастинки вважати сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного срібла становить 0,21°. Густина срібла становить 10,5 г/см³.



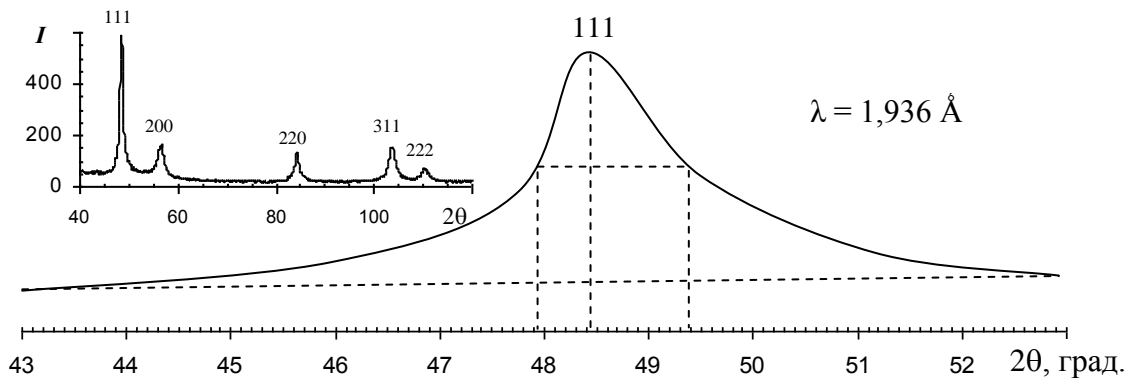
9.44. Обчислити кількість наночастинок срібла в 1 г сухого коагуляту срібного гідрозолу, рентгенівську дифрактограму якого наведено нижче. Масова частка Аргентуму в коагуляті становить 78%. Наночастинки вважати сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного срібла становить 0,21°. Густина срібла становить 10,5 г/см³. Для зйомки дифрактограми використовували трубку із залізним анодом.



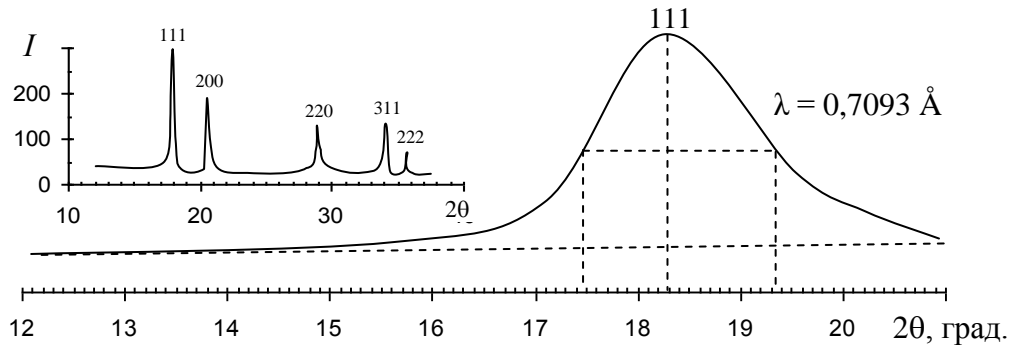
9.45. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму наночастинок титану. Обчислити середню кількість атомів в одній наночастинці. Наночастинки вважати сферичними. Ширина піку (100) на половині його висоти для масивного титану становить $0,20^\circ$. Густина титану становить $4,51 \text{ г/см}^3$. Для зйомки дифрактограми використовували трубку із мідним анодом.



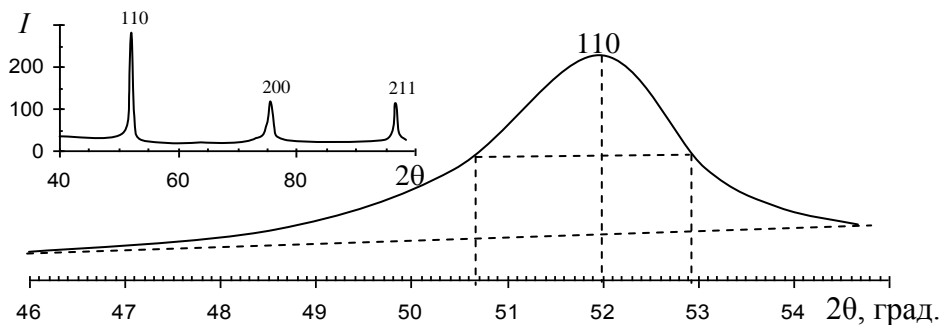
9.46. На титрування Ag^+ - йонів у розчині, одержаному при кислотному озоленні наважки масою $0,1341 \text{ г}$ коагуляту срібного гідрозолу, витрачено $6,75 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ розчину HCl . На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму досліджуваного коагуляту. Обчислити кількість наночастинок срібла в 10 г сухого коагуляту, вважаючи наночастинки сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного срібла становить $0,21^\circ$. Густина срібла становить $10,5 \text{ г/см}^3$.



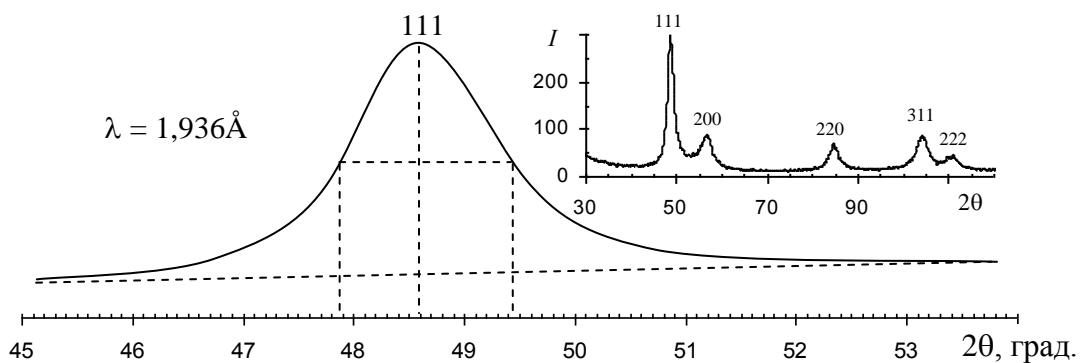
9.47. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту наносистеми, що містить наночастинки паладію. Обчислити середню кількість атомів в одній наночастинці. Наночастинки вважати сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного паладію становить $0,18^\circ$. Густина паладію становить $12,02 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.



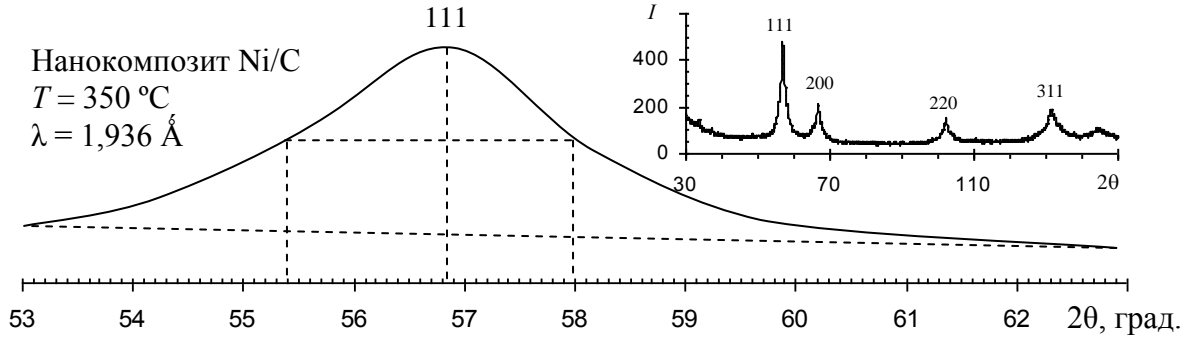
9.48. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму наночастинок хрому. Обчислити середній діаметр наночастинок, вважаючи їх сферичними. Ширина піку 110 на половині його висоти для масивного хрому становить $0,16^\circ$. Для зйомки дифрактограми використовували трубку з мідним анодом ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).



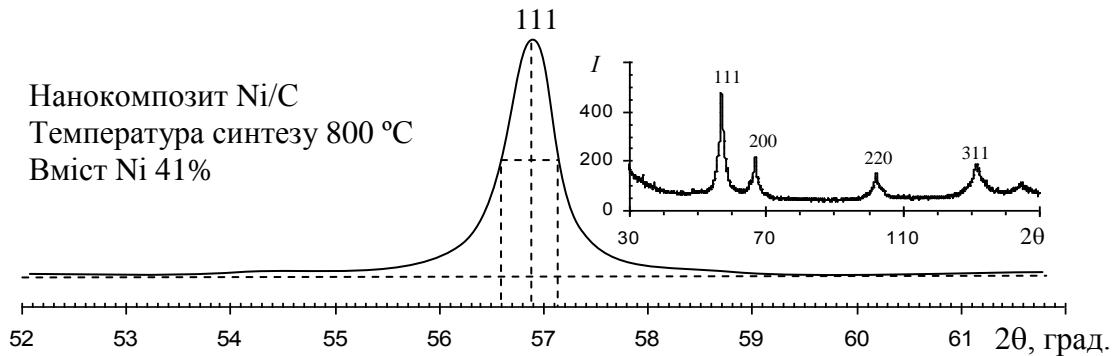
9.49. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту наносистеми, що містить наночастинки золота. Обчислити середній розмір наночастинок, вважаючи їх сферичними, та загальну площу поверхні всіх наночастинок у 10 г коагуляту. Масова частка золота в коагуляті становить 81 %. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного золота дорівнює $0,20^\circ$. Густина золота становить $19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.



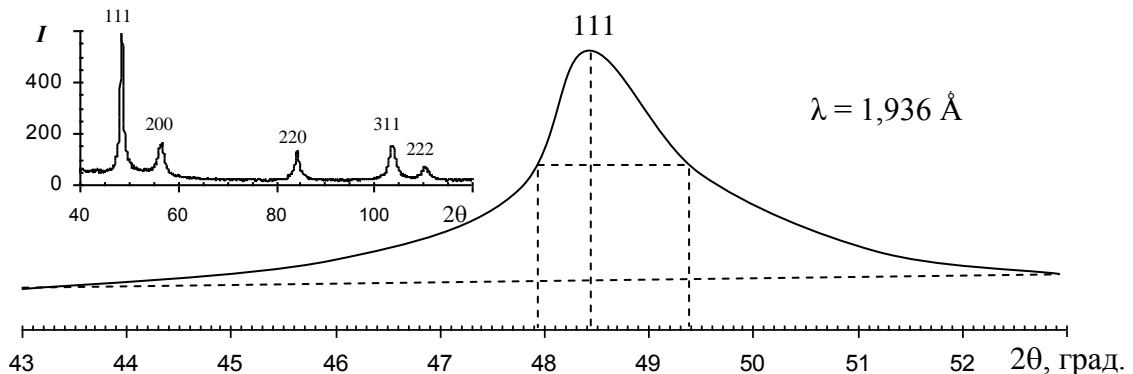
9.50. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму Ni-карбонowego нанокompозиту. Вважаючи наночастинки нікелю сферичними обчислити середню кількість атомів Ni в одній наночастинці та середню масу однієї наночастинки. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного нікелю становить $0,18^\circ$. Густина нікелю становить $8,91 \text{ г/см}^3$.



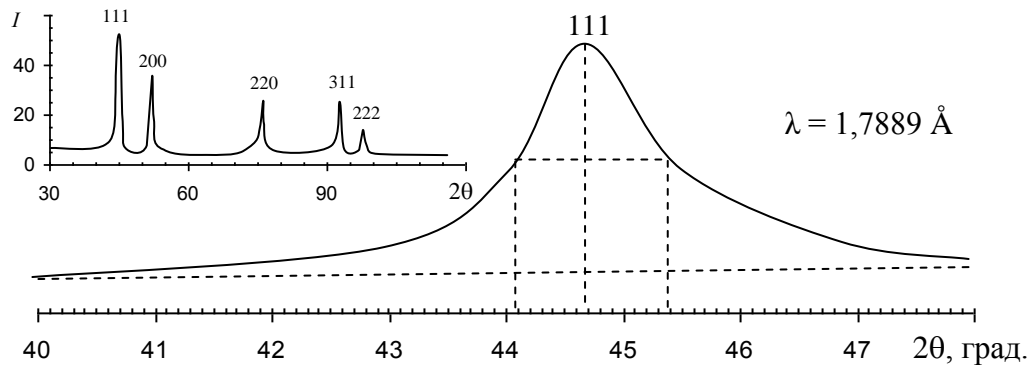
9.51. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму Ni-карбонowego нанокompозиту. Вважаючи наночастинки нікелю сферичними обчислити кількість речовини Ni в одній наночастинці та кількість наночастинок в 1 г нанокompозиту. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного нікелю становить $0,18^\circ$. Для зйомки дифрактограми використовували трубку із залізним анодом ($\lambda = 1,936 \text{ \AA}$).



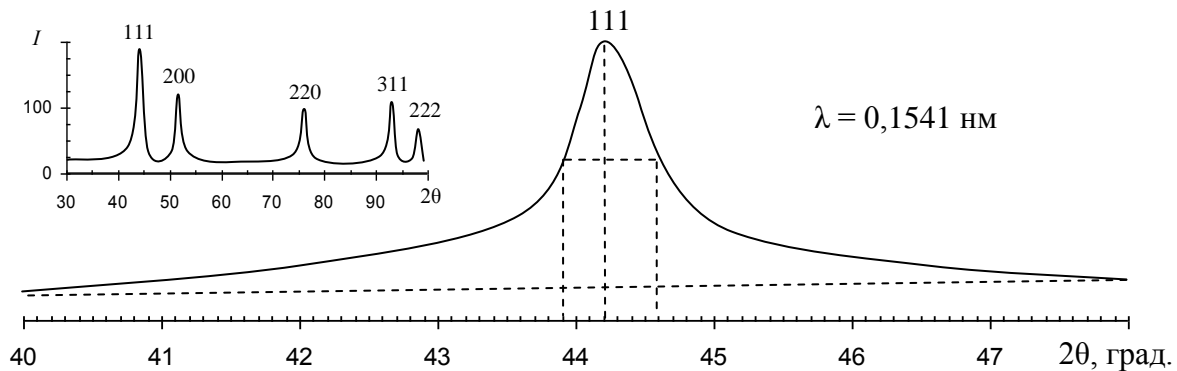
9.52. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту гідрозолу срібла. Вважаючи частинки срібла у гідрозолі сферичними обчислити кількість таких наночастинок, яка утвориться з одного моля срібла. Для масивного срібла ширина піку 111 на половині його висоти становить $0,21^\circ$. Густина срібла становить $10,5 \text{ г/см}^3$.



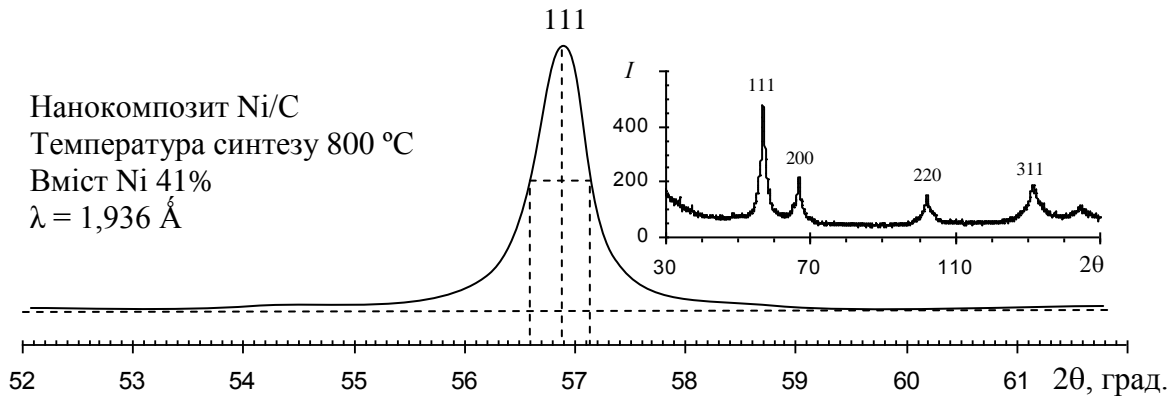
9.53. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту гідрозолу срібла. Вважаючи частинки срібла у гідрозолі сферичними обчислити середню кількість речовини срібла, яка міститься в одній наночастинці. Для масивного срібла ширина піку 111 на половині його висоти становить $0,21^\circ$. Густина срібла становить $10,5 \text{ г/см}^3$.



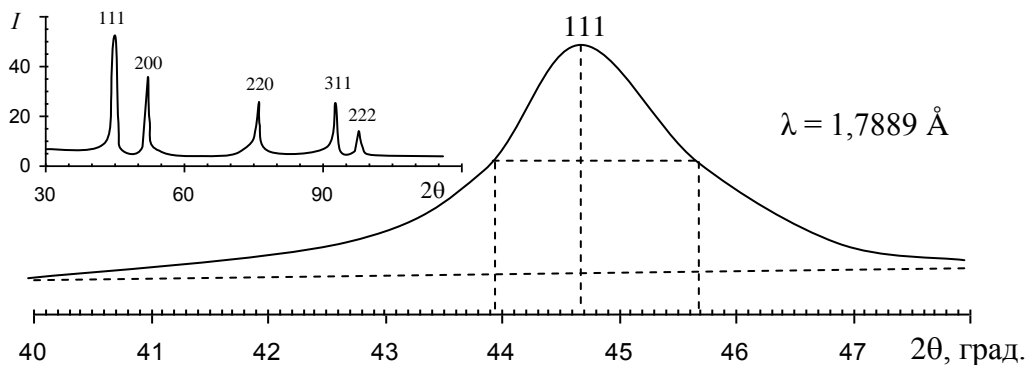
9.54. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту наносистеми, що містить наночастинки кобальту. Масова частка кобальту в коагуляті складає 85 %. Обчислити загальну площу поверхні всіх наночастинок, що містяться в 10 г коагуляту. Наночастинки вважати сферичними. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного золота становить $0,20^\circ$. Густина кобальту становить $8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.



9.55. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму Ni-карбонowego нанокompозиту. Вважаючи наночастинки нікелю сферичними обчислити кількість наночастинок в 15 г нанокompозиту. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного нікелю становить $0,18^\circ$. Густина нікелю становить $8,91 \text{ г/см}^3$.



9.56. На рисунку наведено рентгенівську дифрактограму коагуляту наносистеми, що містить наночастинки срібла. Обчислити середній розмір наночастинок, вважаючи їх сферичними, та загальну площу поверхні всіх наночастинок у 10 г коагуляту. Масова частка срібла в коагуляті становить 55 %. Ширина піку 111 на половині його висоти для масивного срібла дорівнює $0,21^\circ$. Густина срібла становить $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.



9.57. Із порошку наночастинок, які мають примітивну кубічну структуру, знята рентгенівська дифрактограма (випромінювання $\text{CuK}\alpha$). За даними рентгенівської дифракції положення відбиття від площин (100) і (200) склали $2\theta_{100} = 29,74^\circ$ і $2\theta_{200} = 61,78^\circ$, а повна ширина на половині висоти складала $\beta_{100} = 0,994^\circ$ і $\beta_{200} = 1,140^\circ$, відповідно. Знайти лінійну залежність уширення дифракційного відбиття від вектора розсіяння і шляхом екстраполяції цієї залежності на нульове значення вектора визначити розмір частинок. За нахилом залежності уширення від вектора визначити мікродеформацію в наночастинках. Знайти число атомів на поверхні однієї наночастинки і розрахувати частку поверхневих атомів.

Розділ 10

ЗАСТОСУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК І НАНОМАТЕРІАЛІВ

На сьогодні наночастинки та наноматеріали вже знайшли численні застосування – їх використовують для створення сплавів, керамік і композитів з покращеними властивостями, мастильних та абразивних матеріалів, покриттів і захисних плівок. На їх основі роблять сорбенти з унікальними адсорбційними властивостями і фільтри для очистки рідин на основі наноструктурованих мембран. Розглянемо дві потенційно дуже широкі області застосування наночастинок – в якості каталізаторів і матеріалів для зберігання водню.

10.1. Нанокаталіз

Нанокаталіз – це зміна швидкості реакції у присутності частинок розміром $\sim 1-100$ нм. Нанокаталіз називають позитивним, якщо швидкість реакції збільшується, і негативним, якщо швидкість її зменшується.

Значні перспективи каталізу наночастинками пов'язані з двома обставинами. По-перше, при зменшенні розміру частинок все більша частка атомів знаходиться на поверхні, і все менша в об'ємі, тому каталізатор, який складається із наночастинок, володіє великою питомою поверхнею і може бути дуже активним в гетерогенних реакціях. По-друге, існує розмірний ефект: багато властивостей наночастинок залежать від їх розміру, тому, змінюючи останній можна керувати не тільки активністю, але і селективністю нанокаталізатора.

Вперше каталітичні властивості наночастинок були виявлені в середині 1990-х років. Виявилось, що нанокластери золота, які містять від 8 до 20 атомів, каталізують окиснення чадного газу киснем:



при низьких температурах, навіть до -70 °С. В цих умовах звичайне золото не проявляє жодної активності. При зменшенні розміру частинок до 5 нм і нижче змінюється кристалічна структура металу і з'являється каталітичний ефект.

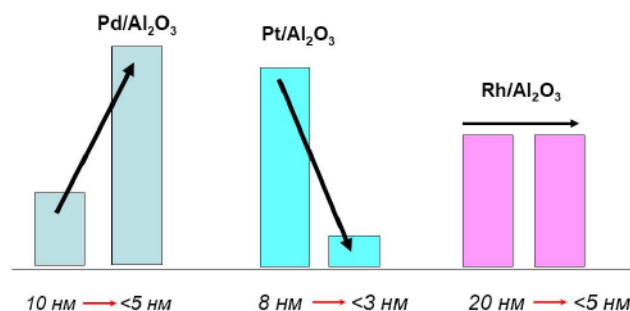


Рис. 10.1. Каталітична активність наночастинок платинових металів в реакції окиснення CO: позитивний (Pd), негативний (Pt) і нульовий (Rh) розмірний ефект

Розмірний ефект в нанокаталізі може бути позитивним, негативним і нульовим. Всі три різновиди можна спостерігати на прикладі окиснення СО на наночастинках платинових металів (рис. 10.1).

Для виготовлення каталізаторів наночастинки металів готують або у вигляді колоїдних розчинів, або наносять на твердий носій. В останньому випадку кластери металів отримують в газовій фазі, розділяють їх за розмірами і потім осаджують на підложку (MgO, TiO₂, Fe₂O₃, SiO₂) (рис. 10.2). Товщина плівки і її структура здійснюють значний вплив на властивості каталізатора: найбільш активними є ті кластери, які розміщені поблизу точкових дефектів плівки.

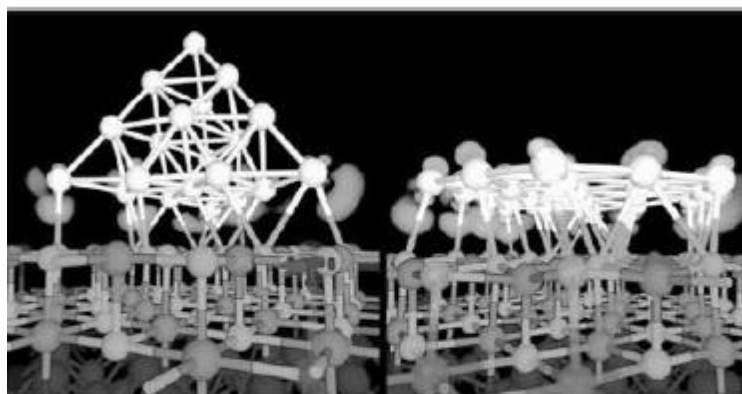


Рис. 10.2. Нанокластери золота на плівці MgO. В залежності від товщини плівки кластери мають об'ємну або плоску будову

Основний механізм дії каталізатора зводиться до утворення реакційноздатних проміжних сполук і зменшення енергії активації утворення продуктів реакції. Якщо зміна енергії активації складає $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$, то використовуючи рівняння Арреніуса для константи швидкості можна кількісно оцінити вплив каталізатора на швидкість реакції, тобто на активність каталізатора:

$$k_{\text{некат}} = A_{\text{некат}} e^{-\frac{E_{\text{некат}}}{RT}} \quad (10.1)$$

$$k_{\text{кат}} = A_{\text{кат}} e^{-\frac{E_{\text{кат}}}{RT}} \quad (10.2)$$

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = \frac{A_{\text{кат}}}{A_{\text{некат}}} e^{\frac{E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}}{RT}} \sim e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (10.3)$$

припускаючи, що константи A в рівнянні Арреніуса для обох реакцій не сильно відрізняються один від одного.

Одне із цікавих та багатообіцяючих застосувань наночастинок пов'язане з фотокаталітичними реакціями. Фотокаталізом називають зміну швидкості реакції, викликану сумісною дією світла і каталізатора. Розрізняють декілька типів фотокаталітичних реакцій: в одних світло діє

на каталізатор, переводячи його в активний стан, після чого відбувається звичайна хімічна реакція; в інших – світло поглинається субстратом, а каталізатор прискорює фотохімічне перетворення. Механізм дії фотокаталізатора розглянемо на прикладі діоксиду титану, TiO_2 (рис. 10.3). TiO_2 – це напівпровідник, у якого енергетична щілина між валентною зоною і зоною провідності складає 3,2 еВ. Коли ця речовина поглинає фотон довжиною хвилі 320-400 нм, електрон переходить із валентної зони в зону провідності, а у валентній зоні залишається позитивно заряджена «дірка» (h^+). Якщо на поверхні TiO_2 адсорбований кисень повітря, електрони приєднуються до його молекул, утворюючи реакційноздатні іони-окисники O_2^{2-} . «Дірка» реагує або з водою, або з будь-якою адсорбованою органічною речовиною. Утворені радикали OH^\bullet також здатні окиснювати будь-яку органічну сполуку.

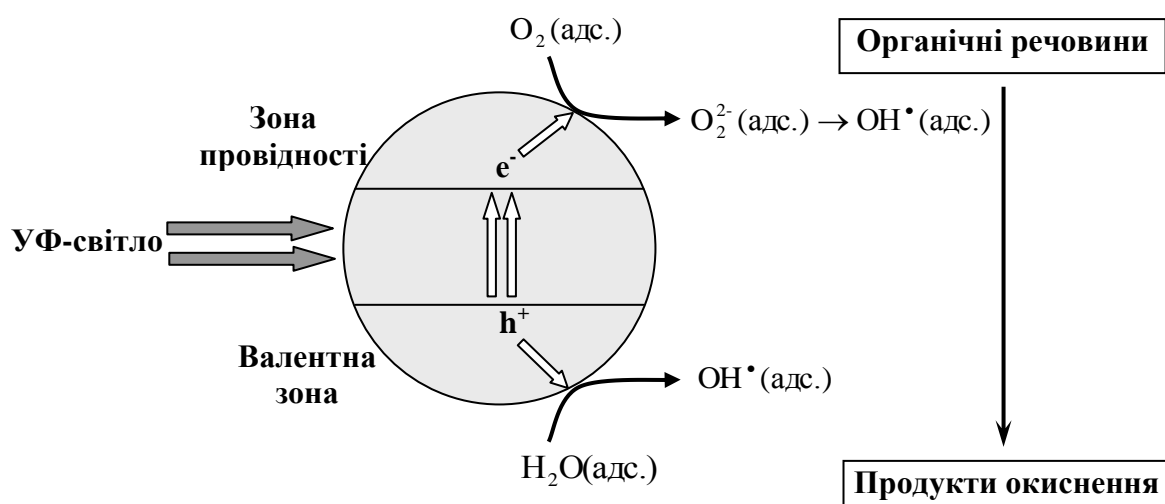


Рис. 10.3. Принцип дії напівпровідникового фотокаталізатора

Для характеристики каталітичної активності використовують поняття частота обертів TOF (від англ. *turnover frequency*) і число обертів TON (від англ. *turnover number*).

Частота обертів визначається як число каталітичних циклів (тобто кількість прореагованих молекул реагенту) на одному активному центрі каталізатора за одиницю часу:

$$TOF = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} \quad (10.4)$$

Чим активніший каталізатор, тим більша частота обертів. Для промислових каталізаторів ця величина набуває значень від 10^{-2} до 10^2 с^{-1} .

Число обертів характеризує повну активність каталізатора протягом терміну його служби і дорівнює повному числу каталітичних циклів на одному активному центрі:

$$TON = \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} = TOF \cdot t, \quad (10.5)$$

де t – час, протягом якого каталізатор зберігає активність. Ця величина безрозмірна; її характерні значення для промислових каталізаторів – від 10^6 до 10^7 . Для ідеального каталізатора число обертів безкінечно велике.

10.2. Воднева енергетика

Важливою і перспективною областю застосування наноматеріалів є воднева енергетика. Однією з глобальних проблем водневої енергетики є компактне і безпечне зберігання водню. Газоподібний водень зазвичай зберігають у балонах ємністю від декількох літрів до декількох кубометрів під тиском 35 атм, рідкий водень – у спеціальних криогенних резервуарах при низькій температурі. Основні переваги балонного зберігання – простота і відсутність енерговитрат для отримання газу; недоліки – низька об'ємна густина і можливість витікання.

Ідеальний пристрій для зберігання водню повинен містити великий відсоток водню в невеликому об'ємі і легко віддавати його по мірі необхідності. Один із підходів до вирішення цієї проблеми базується на використанні карбонових наноматеріалів. У «Водневій програмі» Міністерства енергетики США (1992) було встановлено наступний критерій: для створення ефективного паливного елемента необхідно домогтися акумулюючої здатності Карбону $63 \text{ кг H}_2/\text{м}^3$ носія (6,5% мас. H_2).

В останнє десятиліття увагу вчених привернули карбонові нанотрубки і фулерени. Ці матеріали відносно дешевші і легко поновлювані, крім того, вони мають невелику густину. Головна перевага карбонових нанотрубок – можливість зберігати водень при низькому тиску. Вони здатні адсорбувати значну кількість водню – особливо перспективні в цьому відношенні двошарові нанотрубки. Підвищити адсорбційну ємність карбонових матеріалів можна в результаті додавання металів – каталізаторів дисоціації водню, серед яких одним з кращих є паладій.

Одним з механізмів поглинання водню нанотрубками є хемосорбція, тобто адсорбція водню H_2 на поверхні трубки з послідуною дисоціацією і утворенням хімічних зв'язків С–Н. Повне насичення воднем всіх атомів Карбону дозволить досягти масової частки зв'язаного водню 7,7%. Однак, хемосорбція не надто зручна для зберігання водню, оскільки вилучити зв'язаний водень важко: зв'язки С–Н повністю розриваються лише при 600°C . Більш прийнятним механізмом для зв'язування є оборотна фізична адсорбція молекулярного водню за рахунок ван-дер-ваальсової взаємодії. Крім того, навіть незв'язаний фізично або хімічно водень може заповнювати порожнини всередині нанотрубки або між стінками багатшарових

нанотрубок. Розрахунки показують, що при діаметрі трубки 3 нм масова частка водню всередині трубки може досягати 15%.

Важливими характеристиками будь-якого способу зберігання водню є масова ($w\%$) і об'ємна (v) місткості. Ці величини розраховуються за формулами:

$$w\% = \frac{\text{маса водню, що зберігається}}{\text{маса зберігаючої речовини або контейнера}} \cdot 100 \quad (10.6)$$

$$v(\text{кг/дм}^3) = \frac{\text{маса водню, що зберігається}}{\text{об'єм зберігаючої речовини або контейнера}} \quad (10.7)$$

В основі карбонових наноструктур лежить графітова поверхня, викладена правильними шестикутниками, у вершинах яких знаходяться атоми Карбону. Відстань між сусідніми атомами становить приблизно 0,14 нм. Питома кількість сорбованого матеріалу визначається значенням поверхневої масової густини графітового шару:

$$\sigma_c = \frac{2m_c}{S} = 0,76 \cdot 10^{-7} (\text{г/см}^2), \quad (10.8)$$

де $m_c = 2 \cdot 10^{-23}$ г – маса атома Карбону, а $S = 5,24 \cdot 10^{-16}$ см² – площа правильного шестикутника зі стороною $1,42 \cdot 10^{-8}$ см, що являє собою елементарну комірку графітової площини. Це відповідає значенню питомої поверхні індивідуальної карбонової нанотрубки $S_c = 1/\sigma_c \sim 1300$ м²·г⁻¹. Якщо процесу сорбції доступна як зовнішня, так і внутрішня графітова поверхня нанотрубки, зазначена цифра подвоюється. Таким чином, величина питомої поверхні $S_c = 2600$ м²/г – гранично досяжна для матеріалів на основі Карбону.

Оцінки сорбційної здатності нанотрубок по відношенню до водню базуються на уявленні про фізичну сорбцію молекул поверхнею карбонових наноструктур. Тільки за такої умови можливе вилучення сорбованого водню при відносно невеликому підвищенні температури. Відомо, що енергія взаємодії молекул водню з поверхнею не перевищує десятих часток еВ, що значно менше як за енергію дисоціації молекули, так і енергію зв'язку атомів Карбону в нанотрубці. Тобто при фізичній сорбції молекул водню поверхнею нанотрубок не відбудеться істотна зміна молекулярної структури нанотрубок і Н₂.

Максимально досягне значення поверхневої та об'ємної густини Н₂ приймалось рівним відповідному значенню для рідкого водню.

Оцінимо граничну сорбційну здатність графітового шару щодо молекулярного водню, вважаючи, що графітова поверхня покрита мономолекулярним шаром водню. Припустимо, що максимальна поверхнева густина Н₂ в моношарі $\sigma_H = 2,56 \cdot 10^{-9}$ г·см⁻² відповідає густині рідкого водню $\rho_H = 0,07$ г/см³. Тоді максимальна сорбційна здатність графітової площини:

$$\eta_{\text{H}} = \frac{\sigma_{\text{H}}}{\sigma_{\text{C}} + \sigma_{\text{H}}} \approx 3,2 \text{ мас. \%}. \quad (10.9)$$

Якщо графітова площа покрита з двох сторін, то η_{H} може становити 6,4 %, але це навряд чи досяжно в багатошарових карбонових структурах. Реально на поверхневій адсорбції можна накопичити ~ 3 мас. % H_2 .

Однак воднем може заповнюватися і внутрішній об'єм нанотрубки. Якщо масова густина одношарової карбонової нанотрубки рівна:

$$\rho_t = \frac{4\sigma_c}{D} = \frac{3,04 \cdot 10^{-7}}{D} \text{ (г/см}^3\text{)}, \quad (10.10)$$

де D – діаметр в см.

Припускаючи, що максимально досяжна густина водню, що заповнює порожнину нанотрубки, відповідає масовій густині рідкого водню $\rho_{\text{H}} = 0,07 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, максимальний ступінь заповнення одношарових карбонових нанотрубок молекулярним воднем можна визначити за формулою:

$$\eta_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{H}}}{\rho_{\text{H}} + \rho_t} \approx \frac{0,07}{0,07 + 3,04 \cdot 10^{-7} / D}. \quad (10.11)$$

Ступінь заповнення карбонових нанотрубок зростає з ростом діаметру. Переважно утворюються нанотрубки з D від 1,2 до 1,5 нм. Тобто максимальний ступінь заповнення таких структур воднем знаходиться в діапазоні $\eta_{\text{H}} = 2,7\text{-}3,4$ мас. %.

Ступінь заповнення $\eta_{\text{H}} = 6,5$ мас. %, досягається при використанні нанотрубок діаметром не менше 3 нм.

Розглянемо n -шарову нанотрубку ($n \gg 1$), в якій відстань між шарами $d = 0,34$ нм. Діаметр такої трубки $D = D_0 + 2d(n-1)$, де D_0 – діаметр найменшої внутрішньої трубки. Масова густина такої трубки складає:

$$\rho_t = \frac{4n\sigma_c [D_0 + d(n-1)]}{[D_0 + 2(n-1)d]^2}. \quad (10.12)$$

Виходячи з цього максимальний ступінь заповнення багатошарових карбонових нанотрубок молекулярним воднем можна визначити за формулою:

$$\eta_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{H}}}{\rho_{\text{H}} + \rho_t} \approx \frac{0,07}{0,07 + \frac{3,04 \cdot 10^{-7} \cdot n \cdot [D_0 + d(n-1)]}{[D_0 + 2(n-1)d]^2}}, \quad (10.13)$$

де n – кількість стінок у багатошаровій нанотрубці; D_0 – діаметр найменшої внутрішньої трубки в см.

Окремим різновидом карбонових наноструктур, які можуть успішно використовуватися для зберігання водню є джгути, утворені одностінними нанотрубками (рис. 10.4).

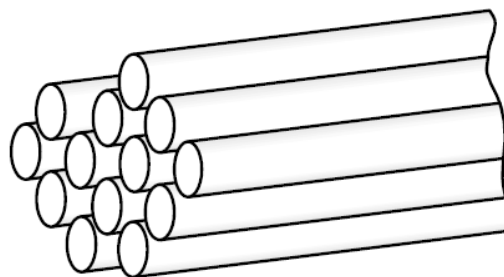


Рис. 10.4. Схематичне зображення джгута, утвореного одностінними нанотрубками

Масова густина джгута, складеного з однакових нанотрубок діаметром D з відстанню між поверхнями сусідніх нанотрубок d виражається наступним співвідношенням:

$$\rho_c = \sigma_c \frac{2\pi D}{\sqrt{3}(d+D)^2} = 2,76 \cdot 10^{-7} \frac{D}{(d+D)^2} (\text{г} \cdot \text{см}^{-3}). \quad (10.14)$$

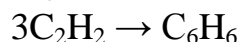
Сорбційна ємність такого джгута оцінюється за наступним рівнянням:

$$\eta_H = \frac{\rho_H}{\rho_H + \rho_c} = \frac{\rho_H}{\rho_H + 2,76 \cdot 10^{-7} D/(d+D)^2}, \quad (10.15)$$

де D – діаметр нанотрубок, см; d – відстань між поверхнями сусідніх нанотрубок, см.

Приклади розв'язування задач

Приклад 1. Для синтезу бензену із ацетилену за схемою:



потрібна висока температура (600°C) і активоване вугілля в якості звичайного каталізатора. В присутності наночастинок паладію розміром $1,5\text{ нм}$, які містять 40 мкмоль Pd , реакція протікає вже при 150°C і при нормальному атмосферному тиску ($101,3\text{ кПа}$) і завершується за таких умов за 140 хв . За цей час прореагувало 360 мл ацетилену.

Вважаючи, що каталітичну активність проявляють тільки атоми Pd, які знаходяться на поверхні нанокластерів, розрахуйте: а) число обертів (TON) каталізатора; б) частоту обертів (TOF) каталізатора.

Розв'язування

1. Об'єм поверхневого шару рівний різниці об'єму наночастинки і внутрішнього об'єму – кулі радіусом $r_{\text{нч}} - 2r_{\text{атом}}$:

$$\begin{aligned} V_{\text{пов.}} &= 4/3\pi r_{\text{нч}}^3 - 4/3\pi (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{атом}})^3 = \\ &= 4/3 \cdot 3,14 \cdot 0,75^3 - 4/3 \cdot 3,14 \cdot (0,75 - 2 \cdot 0,137)^3 = 1,315. \end{aligned}$$

2. Об'єм наночастинки паладію діаметром $1,5\text{ нм}$ рівний:

$$V_{\text{нч}} = 4/3\pi r_{\text{нч}}^3 = 4/3 \cdot 3,14 \cdot 0,75^3 = 1,766.$$

3. Розрахуємо частку атомів Паладію, які знаходяться на поверхні частинки:

$$\frac{V_{\text{пов.}}}{V_{\text{нч}}} = \frac{1,315}{1,766} = 0,745 \text{ або } 74,5 \%$$

4. Знайдемо кількість моль ацетилену, що прореагував:
Виходячи із закону Менделєєва-Клапейрона: $pV = \nu RT$

$$\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{101,3 \cdot 0,360}{8,314 \cdot 423} = 0,01 \text{ моль.}$$

5. Число обертів показує, скільки молекул реагенту перетворюється на одному активному центрі каталізатора. Активним центром вважається атом на поверхні:

$$TON = \frac{\nu_{\text{прореаг}}(\text{C}_2\text{H}_2)}{\nu_{\text{поверхн.}}(\text{Pd})} = \frac{0,01}{0,745 \cdot 40 \cdot 10^{-6}} = 336.$$

6. Частота обертів рівна:

$$TOF = \frac{TON}{t} = \frac{336}{140} = 2,4 \text{ хв}^{-1}.$$

Відповідь: $TON = 336$; $TOF = 2,4 \text{ хв}^{-1}$.

Приклад 2. Фізична адсорбція молекулярного водню за допомогою ван-дер-ваальсової взаємодії є зручним механізмом зберігання водню при використанні карбонових нанотрубок. Використовуючи геометричні уявлення, оцінити, яка буде масова частка водню, який щільно заповнить внутрішню частину карбонової нанотрубки діаметром 1,5 нм і довжиною 200 нм. Поверхня нанотрубки утворена правильними шестикутниками зі стороною 0,142 нм. Молекулу водню вважати кулею діаметром 0,3 нм. Кулі при найщільнішому упакуванні займають 74 % від об'єму простору.

Розв'язування

Нанотрубка має форму циліндра з довжиною 200 нм і діаметром 1,5 нм.

1. Об'єм трубки рівний:

$$V = \frac{\pi d^2 l}{4} = \frac{3,14 \cdot 1,5^2 \cdot 200}{4} = 353,25 \text{ нм}^3.$$

2. Площа поверхні нанотрубки рівна:

$$S = \pi dl = 3,14 \cdot 1,5 \cdot 200 = 942 \text{ нм}^2.$$

3. Число шестикутників на поверхні трубки дорівнює відношенню площі трубки до площі шестикутника:

$$N_{\text{шест.}} = \frac{S}{S_{\text{шест.}}} = \frac{942}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 0,142^2} = 17981.$$

4. Кожний атом Карбону належить трьом шестикутникам, відповідно, на один шестикутник припадає $6/3 = 2$ атоми Карбону. Значить загальне число атомів Карбону в нанотрубці становить:

$$N_C = 2 \cdot 17981 = 35962 .$$

5. Відомо, що кулі при найщільнішому упакуванні займають 74 % об'єму простору. Число куль в площині трубки рівне відношенню 74 % об'єму трубки V до об'єму молекули водню V_{H_2} :

$$N_{H_2} = \frac{0,74 \cdot V}{V_{H_2}} = \frac{0,74 \cdot 353,25}{\frac{1}{6} \cdot 3,14 \cdot (0,3)^3} = 18500.$$

6. Масова частка водню:

$$\omega_{H_2} = \frac{2 \cdot N_{H_2}}{2 \cdot N_{H_2} + 12N_C} = \frac{2 \cdot 18500}{2 \cdot 18500 + 12 \cdot 35962} = 0,079 \text{ або } 7,9 \%$$

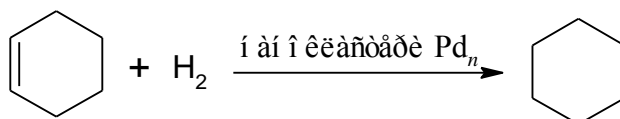
Відповідь: 7,9 %.

Задачі для самостійного розв'язування

10.1. Вважаючи, що активність гетерогенного каталізатора пропорційна його поверхні, визначте у скільки разів потрібно зменшити розмір частинок каталізатора, щоб скоротити його кількість в 4 рази, але зберегти активність. Частинки вважати сферичними.

10.2. Реакція $CO + NO$ в присутності нанокластерів паладію Pd_{20-30} протікає при 300 К, що на 150 К нижче температури реакції, яка каталізується монокристалами металу. Використовуючи рівняння Арреніуса для константи швидкості, оцінити, у скільки разів кластери зменшують енергію активації порівняно з монокристалами (вважайте, що значення A не залежить від розміру частинок Pd).

10.3. Каталітична активність нанокластерів $Pd(0)_n$ ($d = 2,05$ нм, $\rho(Pd) = 12,02$ г/см³), стабілізованих полімером, спостерігається в реакції каталітичного гідрування олефінів, наприклад циклогексена:



В реактор високого тиску загальним об'ємом 400 см³ помістили зразок стабілізованого полімером Pd_n , який містить 50 мкмоль Pd і розчинений в 50 см³ ацетону; до розчину додали 5,0 см³ циклогексену. Потім реактор продули декілька разів очищеним H_2 і створили тиск водню близько

4 атм. В ході реакції розчин неперервно перемішували при постійній температурі 30 °С. Графік залежності тиску водню від часу зображений на рис. 10.5.

А. Розрахуйте ступінь конверсії (в %) циклогексена. Густина циклогексена 0,81 г/см³.

Б. Вважаючи, що каталітичну активність проявляють тільки атоми Pd, які знаходяться на поверхні нанокластерів, обчисліть: а) число обертів (*TON*); б) частоту обертів (*TOF*).

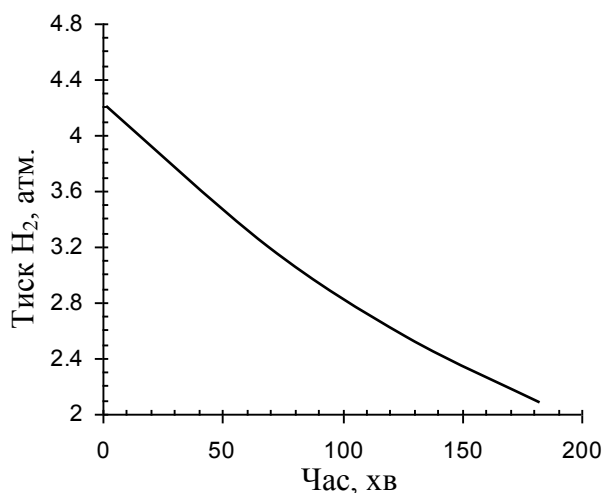


Рис. 10.5. Крива поглинання. Температура 30°C, 50 мкмоль Pd, 5,0 см³ циклогексена

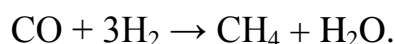
10.4. В одній з наукових лабораторій досліджували кінетику фотоокиснення тіофену, розчиненого в суміші н-октан/вода = 1:1, киснем повітря в присутності каталізатора – порошка наночастинок TiO₂. Результати кінетичних експериментів наведені в таблиці. *T* = 298 К.

Маса TiO ₂ (г) на 100 мл розчину	Залежність концентрації тіофену <i>c</i> (мг/л) від часу <i>t</i> (год)
0	$\ln c(t) = -0,159 t + \text{const}$
0,05	$\ln c(t) = -0,334 t + \text{const}$
0,10	$\ln c(t) = -0,641 t + \text{const}$
0,15	$\ln c(t) = -0,447 t + \text{const}$

Яка оптимальна кількість каталізатора? При оптимальній кількості каталізатора:

- визначити порядок реакції окиснення тіофену;
- розрахувати константу швидкості і період напіврозпаду тіофену;
- оцінити, використовуючи рівняння Арреніуса, наскільки каталізатор знижує енергію активації.

10.5. Метали підгрупи заліза є ефективними каталізаторами гідрування CO (реакція Фішера–Тропша):



Для проведення реакції було використано наночастинки Co, діаметром 3 нм, які містили 25 мкмоль кобальту. При температурі 40 °С і постійному тиску 3 атм процес гідрування тривав 125 хв, на що витратилося 250 мл водню. Вважаючи, що каталітичну активність проявляють тільки атоми Co, які знаходяться на поверхні наночастинок,

розрахуйте: а) число обертів (TON); б) частоту обертів (TOF) нанокаталізатора. Радіус атома Кобальту рівний 0,1253 нм.

10.6. Для прискорення реакції $C_2H_4 + CO + H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH=O$ у газову суміш внесли каталізатор – наночастинки родію, нанесені на поверхню SiO_2 . Залежність швидкості утворення продукту реакції від діаметру частинок Rh показано на рис. 10.6.

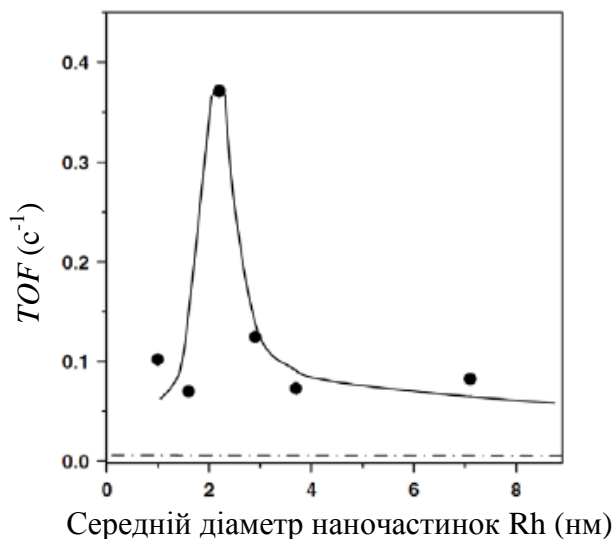


Рис. 10.6. Залежність ефективності родієвого каталізатора від діаметра його частинок. Точки – експеримент, суцільна лінія – теорія. Пунктир показує ефективність каталізатора, що знаходиться в об'ємній фазі

У скільки разів нанокаталізатор оптимального розміру ефективніший за каталізатор, який знаходиться в об'ємній фазі? Яке рівняння правильно описує теоретичну залежність TOF від діаметру частинок?

а) $TOF(d) = TOF(0) \cdot e^{-ad^2}$, $a > 0$;

б) $TOF(d) = TOF(\infty) \cdot \frac{d}{a+d}$, $a > 0$;

в) $TOF(d) = 2 \cdot TOF(\infty) \cdot \frac{e^{a/d}}{1+e^{b/d}}$, $a, b > 0, b > a$.

10.7. Знайти максимальний ступінь заповнення (мас. %) одностінних карбонових нанотрубок діаметром 1,4 нм молекулярним воднем.

10.8. Розрахуйте максимальний ступінь заповнення (мас. %) одношарової карбонової нанотрубки з індексами хіральності $n = 4$ і $m = 6$ молекулярним воднем.

10.9. Розрахуйте максимальний ступінь заповнення (мас. %) п'ятишарової карбонової нанотрубки з внутрішнім діаметром 1,6 нм молекулярним воднем.

10.10. Внутрішній діаметр семишарової карбонової нанотрубки становить 0,7 нм. Який максимальний ступінь заповнення (мас. %) такої трубки молекулярним воднем?

10.11. Знайти максимальний ступінь заповнення (мас. %) карбонової наноструктури у вигляді джгуту з одностінних нанотрубок молекулярним воднем, якщо діаметр нанотрубок складає 1,2 нм, а відстань між нанотрубками 0,335 нм.

10.12. Розрахуйте максимальний ступінь заповнення (мас. %) карбонової наноструктури, утвореної об'єднанням у джгут одностінних нанотрубок з індексами хіральності (10,10) молекулярним воднем. Відстань між нанотрубками складає 0,335 нм.

10.13. Одностінні карбонові нанотрубки діаметром 0,335 нм, об'єднані в джгути. Розрахуйте максимальний ступінь заповнення (мас. %) карбонової наноструктури молекулярним воднем, якщо відстань між нанотрубками рівна їх діаметру.

10.14. У скільки разів ступінь заповнення молекулярним воднем карбонової наноструктури з одностінних нанотрубок діаметром 10 нм вищий, ніж такої ж карбонової наноструктури з діаметром нанотрубок 0,6 нм? Відстань між нанотрубками складає 0,335 нм.

10.15. У скільки разів ступінь заповнення молекулярним воднем одношарової карбонової нанотрубки діаметром 2,5 нм вищий ніж нанотрубки діаметром 1,2 нм?

10.16. Двовимірний наноматеріал графан являє собою повністю гідровану площину (рис. 10.7). Довжина зв'язку С–С в графані становить 1,55 Å, а С–Н – 1,11 Å. Графан пропонується використовувати для зберігання водню. Важлива характеристика методу зберігання – це відношення маси «водню, що зберігається» до маси «контейнера». Чим більше це відношення, тим краще. Де вигідніше зберігати водень – в графані чи в сталевому балоні вагою 10 кг, об'ємом 20 л під тиском 100 бар при кімнатній температурі?

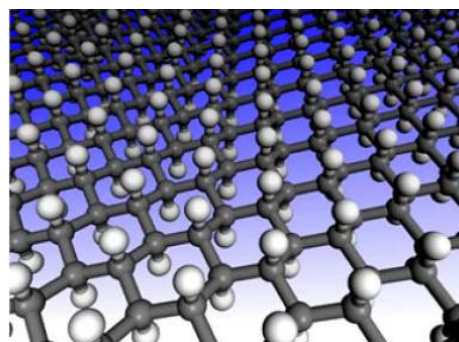


Рис. 10.7. Графан. Білі кульки – атоми Гідрогену, чорні – Карбону

10.17. Для заправки електроавтомобілю з водневим паливним елементом необхідно 4 кг водню. Розрахуйте об'єм резервуару для зберігання такої кількості водню у вигляді: а) газу під тиском 200 атм при кімнатній температурі; б) рідкого водню ($\rho = 71$ г/л); в) металогідриду $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$ ($\rho = 6,5$ г/см³); г) металогідриду MgNiH_4 ($\rho = 3,0$ г/см³).

10.18. Розрахуйте масову частку водню, який щільно заповнить внутрішню частину карбонової нанотрубки діаметром 3,0 нм і довжиною 1 мкм. Поверхня нанотрубки утворена правильними шестикутниками зі стороною 0,142 нм. Молекулу водню вважати кулею діаметром 0,3 нм. Кулі при найщільнішому упакуванні займають 74 % від загального об'єму простору.

10.19. Один із способів зберігання водню базується на використанні карбонових матеріалів, зокрема нанотрубок. Один із механізмів поглинання водню нанотрубками – хемосорбція, тобто адсорбція H_2 на поверхні трубки з наступною дисоціацією і утворенням хімічних зв'язків C–H. Чому рівна максимально можлива частка водню в нанотрубках, яка може бути одержана шляхом хемосорбції? Чому дорівнює частка зв'язаних з воднем атомів Карбону, якщо масова частка Гідрогену складає 6,5%?

10.20. Розрахуйте масову $w(\%)$ та об'ємну $\nu(\text{кг/дм}^3)$ місткості для наступних систем:

а) водню, що зберігається під тиском 10 бар при $T = 298 \text{ K}$ в контейнері об'ємом 10 літрів і масою 5 кг.

б) карбонових нанотрубок, які мають густину $\rho = 0,47 \text{ г/см}^3$, в які за рахунок хімічної адсорбції вдалося помістити водень. При обробці зразку нанотрубок масою 0,2394 г воднем відбулося збільшення маси до 0,2560 г.

в) двовимірного матеріалу графану.

Які із перелічених систем є найбільш ефективними для зберігання водню?

10.21. При температурі 77 K та деякому невеликому тиску молекули азоту покривають поверхню досліджуваного зразку одним суцільним шаром (моношаром).

1) Розрахуйте величину питомої площі поверхні ($\text{м}^2/\text{г}$) деякого Нанопродукту масою 5,0 г, якщо об'єм адсорбованого азоту у кожному випадку рівний 0,36 л (н.у.), густина нанопродукту $4,0 \text{ г/см}^3$, площа, яку займає одна молекула азоту – $0,162 \text{ нм}^2$.

2) Розрахуйте лінійні розміри (радіус, довжина ребра) частинок Нанопродукту, якщо відомо, що вони мають форму: а) кулі; б) куба; в) циліндру ($d:h = 1:1$).

10.22. В порожнину фулерену C_{60} поміщається 3 молекули водню. Обчислити тиск, який створив би водень, що насичує 1 моль фулерену C_{60} , якби цей водень зберігався у балоні об'єм якого рівний об'єму 1 моллю фулерену ($\rho(C_{60}) = 1,65 \text{ г/см}^3$).

10.23. Каталізатор отримують просочуванням мезопористого Al_2O_3 розчином $Pd(NO_3)_2$ з наступним відпалюванням при $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Маса Al_2O_3 після просочування становить 100,25 % від початкової маси. Розрахуйте кількість активної речовини (моль), що знаходиться в 100 грамах каталізатора.

Список використаних джерел

1. Азаренков Н.А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / Н.А. Азаренков, А.А. Веревкин, Г.П. Ковтун. – Харьков, 2009. – 69 с.
2. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: [учеб. пособие] / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
3. Воронин Н.Н. Коллоидная химия: Сборник задач / Н.Н. Воронин, А.Б. Липин. – Санкт-Петербург, 2002. – 89 с.
4. Гаврилов С.А. Физикохимия наноструктурированных материалов: [учеб. пособ.] / С.А. Гаврилов, Д.Г. Громов, А.Е. Миронов. – М.: МИЭТ, 2011. – 180 с.
5. Гаврилова Н.Н. Сборник задач по коллоидной химии: [учеб. пособ.] / Н.Н. Гаврилова, О.В. Жилина, К.И. Киенская, В.В. Назаров, О.В. Яровая. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 132 с.
6. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
7. Елецкий А.В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – Т. 174, № 11. – 2004. – С. 1191-1231.
8. Замышляева О.Г. Вопросы и задачи по курсу «Коллоидная химия»: [электр. учеб. пособ.] / О.Г. Замышляева – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 47 с.
9. Князев А.В. Нанохимия: [электр. учеб. пособ.] / А.В. Князев, Н.Ю. Кузнецова – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 102 с.
10. Кодолов В.И. Химическая физика процессов формирования и превращений наноструктур и наносистем / В.И. Кодолов, Н.В. Хохряков. – Ижевск: ИЖСХА, 2009. – 704 с.
11. Кузьмичева Г.М. Рентгенография наноразмерных объектов: [учеб. пособ.] / Г.М. Кузьмичева. – М., 2010. – 80 с.
12. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: [учеб. пособ. для студ. высш. учеб. заведений] / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
13. Михеева Е.В. Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия. Сборник примеров и задач: [учеб. пособ.] / Е.В. Михеева, Н.П. Пикула, С.Н. Карбаинова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 116 с.
14. Поленов Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: руководство к практическим занятиям / Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова. – Иваново, 2009. – 68 с.
15. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в полимерах / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд М.: Химия, 2000. – 672 с.

16. Пул Ч. Нанотехнология / Ч. Пул, Ф. Оуэнс – М.: Техносфера, 2006. – 336 с.
17. Сборник заданий VI Всероссийской Интернет-олимпиады "Нанотехнологии – прорыв в Будущее!" по комплексу предметов "математика, физика, химия, биология". – М., 2012. – 296 с.
18. Сборник заданий VII Всероссийской Интернет-олимпиады "Нанотехнологии – прорыв в Будущее!" по комплексу предметов "математика, физика, химия, биология". – М., 2013. – 134 с.
19. Сергеев Г.Б. Нанохимия: [учеб. пособ.] / Г.Б. Сергеев. – М.: КДУ, 2006. – 336 с.
20. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
21. Цыренова С.Б. Руководство к решению примеров и задач по коллоидной химии: [учеб. пособие] / С.Б. Цыренова, Е.И. Чебунина, Ф.П. Балдынова. – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2000. – 210 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1. Одиниці вимірювання фізичних величин

Величина	Одиниці вимірювання в СІ	Зв'язок з іншими одиницями
Маса	кілограм (кг)	1 кг = 10^3 г = 10^6 мг 1 атомна одиниця маси (а.о.м.) = $1,66035 \cdot 10^{-27}$ кг
Довжина	метр (м)	$1\text{ м} = 10^2\text{ см} = 10^9\text{ нм} = 10^{10}\text{ \AA}$
Площа	метр (м ²)	$1\text{ м}^2 = 10^4\text{ см}^2$
Об'єм	метр (м ³)	$1\text{ м}^3 = 10^3\text{ л} = 10^6\text{ см}^3$
Тиск	паскаль (Па)	1 бар = 10^5 Па = 0,987 атм = 750 Торр 1 атм = 101325 Па = 760 Торр 1 Торр = 1 мм.рт.ст. = 133,32 Па 1 Па = 1Н/м ²
Енергія	джоуль (Дж)	1 Дж = 0,2390 кал = 10^{-3} кДж 1 кал = 4,184 Дж 1 еВ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж = $96485\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ = $23060\text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$
Густина	кг/м ³	$1\text{ кг/м}^3 = 10^{-3}\text{ г/см}^3$

Додаток 2. Основні фундаментальні фізичні константи

Стала	Символ	Значення	Розмірність
Число Авогадро	N_A	$6,02296 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Число Фарадея	F	96485,31	Кл/моль
Універсальна газова стала	R	8,314510 1,987216 0,082058	Дж/(моль·К) кал/(К·моль) л·атм/(К·моль)
Стала Больцмана	k	$1,38054 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Стала Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Молярний об'єм ідеального газу при нормальних умовах	V_0	22,416	м ³ /кмоль
Стандартне прискорення сили тяжіння	g	9,80665	м/с ²
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,99792458 \cdot 10^8$	м/с
Елементарний заряд	e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл

Додаток 3. Множники і префікси для утворення десяткових кратних одиниць та їх найменування

Множник	Префікс	Українське позначення префікса	Міжнародне позначення префікса
10^{18}	екста	Е	E
10^{15}	пера	П	P
10^{12}	тера	Т	T
10^9	гіга	Г	G
10^6	мега	М	M
10^3	кіло	к	k
10^2	гекто	г	h
10^1	дека	да	da
10^{-1}	деци	д	d
10^{-2}	санти	с	c
10^{-3}	мілі	м	m
10^{-6}	мікро	мк	μ
10^{-9}	нано	н	n
10^{-12}	піко	п	p
10^{-15}	фемто	ф	f
10^{-18}	атто	а	a

Додаток 4. Густини деяких металів

Метал	Густина, г/см³	Метал	Густина, г/см³
Ag	10,50	Nb	8,57
Au	19,32	Os	22,59
Cu	8,96	Pd	12,02
Co	8,90	Pt	21,45
In	7,31	Ti	4,51
Cd	8,65	Fe	7,87
Hg	13,6	V	6,11
Mo	10,22	W	19,35
Ni	8,91	Zn	7,13

Додаток 5. Довжини хвиль K_{α} -лінії залежно від матеріалу анода рентгенівської трубки

Матеріал аноду рентгенівської трубки	Довжина хвилі випромінювання, Å
Cu	1,54056
Cr	2,28970
Fe	1,93604
Mo	0,70930
Co	1,78970

Додаток 6. Константа Гамакера (A^*) для неорганічних речовин у воді

Дисперсна фаза	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж	Дисперсна фаза	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж	Дисперсна фаза	$A^* \cdot 10^{20}$, Дж
AgJ	3,1-4,4	TiO ₂	5,3-6,0	PbS	5,0
Al ₂ O ₃	3,3-5,5	Y ₂ O ₃	3,0-4,0	CdS	3,5
CaCO ₃	1,0-1,5	ZnO	2,0	SiO ₂	0,5-1,1
MgO	2,2	ZnS	4,8-5,7	C (алмаз)	13,8
Au	20,5-36,5	ZrO ₂	8,8	C (графіт)	3,7

Додаток 7. Площа плоских фігур

Геометрична фігура	Площа
Правильний трикутник зі стороною l	$S = l^2 \frac{\sqrt{3}}{4}$
Квадрат зі стороною l	$S = l^2$
Правильний шестикутник зі стороною l	$S = l^2 \frac{3\sqrt{3}}{2}$
Коло радіусом r	$S = \pi r^2$

Додаток 8. Геометричні характеристики об'ємних фігур

Геометрична фігура	Площа, об'єм
Куб зі стороною l	площа поверхні $S = 6l^2$ об'єм $V = l^3$
Куля з радіусом r	площа поверхні $S = 4\pi r^2$ об'єм $V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Циліндр з радіусом r і висотою l	площа поверхні $S = 2\pi r l$ об'єм $V = \pi r^2 l$

Додаток 9. Періодична таблиця хімічних елементів Д.І. Менделєєва

PERIODS		GROUPS									
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
1	2, 2 1.0079 Гідроген Водень	1 1.0079 Гідроген	2 4, 6, 9, 12, 16, 19, 23, 26, 30, 35, 39, 43, 47, 51, 55, 59, 63, 67, 71, 75, 79, 83, 87, 91, 95, 99, 103, 107, 111, 115, 119, 123, 127, 131, 135, 139, 143, 147, 151, 155, 159, 163, 167, 171, 175, 179, 183, 187, 191, 195, 199, 203, 207, 211, 215, 219, 223, 227, 231, 235, 239, 243, 247, 251, 255, 259, 263, 267, 271, 275, 279, 283, 287, 291, 295, 299, 303, 307, 311, 315, 319, 323, 327, 331, 335, 339, 343, 347, 351, 355, 359, 363, 367, 371, 375, 379, 383, 387, 391, 395, 399, 403, 407, 411, 415, 419, 423, 427, 431, 435, 439, 443, 447, 451, 455, 459, 463, 467, 471, 475, 479, 483, 487, 491, 495, 499, 503, 507, 511, 515, 519, 523, 527, 531, 535, 539, 543, 547, 551, 555, 559, 563, 567, 571, 575, 579, 583, 587, 591, 595, 599, 603, 607, 611, 615, 619, 623, 627, 631, 635, 639, 643, 647, 651, 655, 659, 663, 667, 671, 675, 679, 683, 687, 691, 695, 699, 703, 707, 711, 715, 719, 723, 727, 731, 735, 739, 743, 747, 751, 755, 759, 763, 767, 771, 775, 779, 783, 787, 791, 795, 799, 803, 807, 811, 815, 819, 823, 827, 831, 835, 839, 843, 847, 851, 855, 859, 863, 867, 871, 875, 879, 883, 887, 891, 895, 899, 903, 907, 911, 915, 919, 923, 927, 931, 935, 939, 943, 947, 951, 955, 959, 963, 967, 971, 975, 979, 983, 987, 991, 995, 999, 1003, 1007, 1011, 1015, 1019, 1023, 1027, 1031, 1035, 1039, 1043, 1047, 1051, 1055, 1059, 1063, 1067, 1071, 1075, 1079, 1083, 1087, 1091, 1095, 1099, 1103, 1107, 1111, 1115, 1119, 1123, 1127, 1131, 1135, 1139, 1143, 1147, 1151, 1155, 1159, 1163, 1167, 1171, 1175, 1179, 1183, 1187, 1191, 1195, 1199, 1203, 1207, 1211, 1215, 1219, 1223, 1227, 1231, 1235, 1239, 1243, 1247, 1251, 1255, 1259, 1263, 1267, 1271, 1275, 1279, 1283, 1287, 1291, 1295, 1299, 1303, 1307, 1311, 1315, 1319, 1323, 1327, 1331, 1335, 1339, 1343, 1347, 1351, 1355, 1359, 1363, 1367, 1371, 1375, 1379, 1383, 1387, 1391, 1395, 1399, 1403, 1407, 1411, 1415, 1419, 1423, 1427, 1431, 1435, 1439, 1443, 1447, 1451, 1455, 1459, 1463, 1467, 1471, 1475, 1479, 1483, 1487, 1491, 1495, 1499, 1503, 1507, 1511, 1515, 1519, 1523, 1527, 1531, 1535, 1539, 1543, 1547, 1551, 1555, 1559, 1563, 1567, 1571, 1575, 1579, 1583, 1587, 1591, 1595, 1599, 1603, 1607, 1611, 1615, 1619, 1623, 1627, 1631, 1635, 1639, 1643, 1647, 1651, 1655, 1659, 1663, 1667, 1671, 1675, 1679, 1683, 1687, 1691, 1695, 1699, 1703, 1707, 1711, 1715, 1719, 1723, 1727, 1731, 1735, 1739, 1743, 1747, 1751, 1755, 1759, 1763, 1767, 1771, 1775, 1779, 1783, 1787, 1791, 1795, 1799, 1803, 1807, 1811, 1815, 1819, 1823, 1827, 1831, 1835, 1839, 1843, 1847, 1851, 1855, 1859, 1863, 1867, 1871, 1875, 1879, 1883, 1887, 1891, 1895, 1899, 1903, 1907, 1911, 1915, 1919, 1923, 1927, 1931, 1935, 1939, 1943, 1947, 1951, 1955, 1959, 1963, 1967, 1971, 1975, 1979, 1983, 1987, 1991, 1995, 1999, 2003, 2007, 2011, 2015, 2019, 2023, 2027, 2031, 2035, 2039, 2043, 2047, 2051, 2055, 2059, 2063, 2067, 2071, 2075, 2079, 2083, 2087, 2091, 2095, 2099, 2103, 2107, 2111, 2115, 2119, 2123, 2127, 2131, 2135, 2139, 2143, 2147, 2151, 2155, 2159, 2163, 2167, 2171, 2175, 2179, 2183, 2187, 2191, 2195, 2199, 2203, 2207, 2211, 2215, 2219, 2223, 2227, 2231, 2235, 2239, 2243, 2247, 2251, 2255, 2259, 2263, 2267, 2271, 2275, 2279, 2283, 2287, 2291, 2295, 2299, 2303, 2307, 2311, 2315, 2319, 2323, 2327, 2331, 2335, 2339, 2343, 2347, 2351, 2355, 2359, 2363, 2367, 2371, 2375, 2379, 2383, 2387, 2391, 2395, 2399, 2403, 2407, 2411, 2415, 2419, 2423, 2427, 2431, 2435, 2439, 2443, 2447, 2451, 2455, 2459, 2463, 2467, 2471, 2475, 2479, 2483, 2487, 2491, 2495, 2499, 2503, 2507, 2511, 2515, 2519, 2523, 2527, 2531, 2535, 2539, 2543, 2547, 2551, 2555, 2559, 2563, 2567, 2571, 2575, 2579, 2583, 2587, 2591, 2595, 2599, 2603, 2607, 2611, 2615, 2619, 2623, 2627, 2631, 2635, 2639, 2643, 2647, 2651, 2655, 2659, 2663, 2667, 2671, 2675, 2679, 2683, 2687, 2691, 2695, 2699, 2703, 2707, 2711, 2715, 2719, 2723, 2727, 2731, 2735, 2739, 2743, 2747, 2751, 2755, 2759, 2763, 2767, 2771, 2775, 2779, 2783, 2787, 2791, 2795, 2799, 2803, 2807, 2811, 2815, 2819, 2823, 2827, 2831, 2835, 2839, 2843, 2847, 2851, 2855, 2859, 2863, 2867, 2871, 2875, 2879, 2883, 2887, 2891, 2895, 2899, 2903, 2907, 2911, 2915, 2919, 2923, 2927, 2931, 2935, 2939, 2943, 2947, 2951, 2955, 2959, 2963, 2967, 2971, 2975, 2979, 2983, 2987, 2991, 2995, 2999, 3003, 3007, 3011, 3015, 3019, 3023, 3027, 3031, 3035, 3039, 3043, 3047, 3051, 3055, 3059, 3063, 3067, 3071, 3075, 3079, 3083, 3087, 3091, 3095, 3099, 3103, 3107, 3111, 3115, 3119, 3123, 3127, 3131, 3135, 3139, 3143, 3147, 3151, 3155, 3159, 3163, 3167, 3171, 3175, 3179, 3183, 3187, 3191, 3195, 3199, 3203, 3207, 3211, 3215, 3219, 3223, 3227, 3231, 3235, 3239, 3243, 3247, 3251, 3255, 3259, 3263, 3267, 3271, 3275, 3279, 3283, 3287, 3291, 3295, 3299, 3303, 3307, 3311, 3315, 3319, 3323, 3327, 3331, 3335, 3339, 3343, 3347, 3351, 3355, 3359, 3363, 3367, 3371, 3375, 3379, 3383, 3387, 3391, 3395, 3399, 3403, 3407, 3411, 3415, 3419, 3423, 3427, 3431, 3435, 3439, 3443, 3447, 3451, 3455, 3459, 3463, 3467, 3471, 3475, 3479, 3483, 3487, 3491, 3495, 3499, 3503, 3507, 3511, 3515, 3519, 3523, 3527, 3531, 3535, 3539, 3543, 3547, 3551, 3555, 3559, 3563, 3567, 3571, 3575, 3579, 3583, 3587, 3591, 3595, 3599, 3603, 3607, 3611, 3615, 3619, 3623, 3627, 3631, 3635, 3639, 3643, 3647, 3651, 3655, 3659, 3663, 3667, 3671, 3675, 3679, 3683, 3687, 3691, 3695, 3699, 3703, 3707, 3711, 3715, 3719, 3723, 3727, 3731, 3735, 3739, 3743, 3747, 3751, 3755, 3759, 3763, 3767, 3771, 3775, 3779, 3783, 3787, 3791, 3795, 3799, 3803, 3807, 3811, 3815, 3819, 3823, 3827, 3831, 3835, 3839, 3843, 3847, 3851, 3855, 3859, 3863, 3867, 3871, 3875, 3879, 3883, 3887, 3891, 3895, 3899, 3903, 3907, 3911, 3915, 3919, 3923, 3927, 3931, 3935, 3939, 3943, 3947, 3951, 3955, 3959, 3963, 3967, 3971, 3975, 3979, 3983, 3987, 3991, 3995, 3999, 4003, 4007, 4011, 4015, 4019, 4023, 4027, 4031, 4035, 4039, 4043, 4047, 4051, 4055, 4059, 4063, 4067, 4071, 4075, 4079, 4083, 4087, 4091, 4095, 4099, 4103, 4107, 4111, 4115, 4119, 4123, 4127, 4131, 4135, 4139, 4143, 4147, 4151, 4155, 4159, 4163, 4167, 4171, 4175, 4179, 4183, 4187, 4191, 4195, 4199, 4203, 4207, 4211, 4215, 4219, 4223, 4227, 4231, 4235, 4239, 4243, 4247, 4251, 4255, 4259, 4263, 4267, 4271, 4275, 4279, 4283, 4287, 4291, 4295, 4299, 4303, 4307, 4311, 4315, 4319, 4323, 4327, 4331, 4335, 4339, 4343, 4347, 4351, 4355, 4359, 4363, 4367, 4371, 4375, 4379, 4383, 4387, 4391, 4395, 4399, 4403, 4407, 4411, 4415, 4419, 4423, 4427, 4431, 4435, 4439, 4443, 4447, 4451, 4455, 4459, 4463, 4467, 4471, 4475, 4479, 4483, 4487, 4491, 4495, 4499, 4503, 4507, 4511, 4515, 4519, 4523, 4527, 4531, 4535, 4539, 4543, 4547, 4551, 4555, 4559, 4563, 4567, 4571, 4575, 4579, 4583, 4587, 4591, 4595, 4599, 4603, 4607, 4611, 4615, 4619, 4623, 4627, 4631, 4635, 4639, 4643, 4647, 4651, 4655, 4659, 4663, 4667, 4671, 4675, 4679, 4683, 4687, 4691, 4695, 4699, 4703, 4707, 4711, 4715, 4719, 4723, 4727, 4731, 4735, 4739, 4743, 4747, 4751, 4755, 4759, 4763, 4767, 4771, 4775, 4779, 4783, 4787, 4791, 4795, 4799, 4803, 4807, 4811, 4815, 4819, 4823, 4827, 4831, 4835, 4839, 4843, 4847, 4851, 4855, 4859, 4863, 4867, 4871, 4875, 4879, 4883, 4887, 4891, 4895, 4899, 4903, 4907, 4911, 4915, 4919, 4923, 4927, 4931, 4935, 4939, 4943, 4947, 4951, 4955, 4959, 4963, 4967, 4971, 4975, 4979, 4983, 4987, 4991, 4995, 4999, 5003, 5007, 5011, 5015, 5019, 5023, 5027, 5031, 5035, 5039, 5043, 5047, 5051, 5055, 5059, 5063, 5067, 5071, 5075, 5079, 5083, 5087, 5091, 5095, 5099, 5103, 5107, 5111, 5115, 5119, 5123, 5127, 5131, 5135, 5139, 5143, 5147, 5151, 5155, 5159, 5163, 5167, 5171, 5175, 5179, 5183, 5187, 5191, 5195, 5199, 5203, 5207, 5211, 5215, 5219, 5223, 5227, 5231, 5235, 5239, 5243, 5247, 5251, 5255, 5259, 5263, 5267, 5271, 5275, 5279, 5283, 5287, 5291, 5295, 5299, 5303, 5307, 5311, 5315, 5319, 5323, 5327, 5331, 5335, 5339, 5343, 5347, 5351, 5355, 5359, 5363, 5367, 5371, 5375, 5379, 5383, 5387, 5391, 5395, 5399, 5403, 5407, 5411, 5415, 5419, 5423, 5427, 5431, 5435, 5439, 5443, 5447, 5451, 5455, 5459, 5463, 5467, 5471, 5475, 5479, 5483, 5487, 5491, 5495, 5499, 5503, 5507, 5511, 5515, 5519, 5523, 5527, 5531, 5535, 5539, 5543, 5547, 5551, 5555, 5559, 5563, 5567, 5571, 5575, 5579, 5583, 5587, 5591, 5595, 5599, 5603, 5607, 5611, 5615, 5619, 5623, 5627, 5631, 5635, 5639, 5643, 5647, 5651, 5655, 5659, 5663, 5667, 5671, 5675, 5679, 5683, 5687, 5691, 5695, 5699, 5703, 5707, 5711, 5715, 5719, 5723, 5727, 5731, 5735, 5739, 5743, 5747, 5751, 5755, 5759, 5763, 5767, 5771, 5775, 5779, 5783, 5787, 5791, 5795, 5799, 5803, 5807, 5811, 5815, 5819, 5823, 5827, 5831, 5835, 5839, 5843, 5847, 5851, 5855, 5859, 5863, 5867, 5871, 5875, 5879, 5883, 5887, 5891, 5895, 5899, 5903, 5907, 5911, 5915, 5919, 5923, 5927, 5931, 5935, 5939, 5943, 5947, 5951, 5955, 5959, 5963, 5967, 5971, 5975, 5979, 5983, 5987, 5991, 5995, 5999, 6003, 6007, 6011, 6015, 6019, 6023, 6027, 6031, 6035, 6039, 6043, 6047, 6051, 6055, 6059, 6063, 6067, 6071, 6075, 6079, 6083, 6087, 6091, 6095, 6099, 6103, 6107, 6111, 6115, 6119, 6123, 6127, 6131, 6135, 6139, 6143, 6147, 6151, 6155, 6159, 6163, 6167, 6171, 6175, 6179, 6183, 6187, 6191, 6195, 6199, 6203, 6207, 6211, 6215, 6219, 6223, 6227, 6231, 6235, 6239, 6243, 6247, 6251, 6255, 6259, 6263, 6267, 6271, 6275, 6279, 6283, 6287, 6291, 6295, 6299, 6303, 6307, 6311, 6315, 6319, 6323, 6327, 6331, 6335, 6339, 6343, 6347, 6351, 6355, 6359, 6363, 6367, 6371, 6375, 6379, 6383, 6387, 6391, 6395, 6399, 6403, 6407, 6411, 6415, 6419, 6423, 6427, 6431, 6435, 6439, 6443, 6447, 6451, 6455, 6459, 6463, 6467, 6471, 6475, 6479, 6483, 6487, 6491, 6495, 6499, 6503, 6507, 6511, 6515, 6519, 6523, 6527, 6531, 6535, 6539, 6543, 6547, 6551, 6555, 6559, 6563, 6567, 6571, 6575, 6579, 6583, 6587, 6591, 6595, 6599, 6603, 6607, 6611, 6615, 6619, 6623, 6627, 6631, 6635, 6639, 6643, 6647, 6651, 6655, 6659, 6663, 6667, 6671, 6675, 6679, 6683, 6687, 6691, 6695, 6699, 6703, 6707, 6711, 6715, 6719, 6723, 6727, 6731, 6735, 6739, 6743, 6747, 6751, 6755, 6759, 6763, 6767, 6771, 6775, 6779, 6783, 6787, 6791, 6795, 6799, 6803, 6807, 6811, 6815, 6819, 6823, 6827, 6831, 6835, 6839, 6843, 6847, 6851, 6855, 6859, 6863, 6867, 6871, 6875, 6879, 6883, 6887, 6891, 6895, 6899, 6903, 6907, 6911, 6915, 6919, 6923, 6927, 6931, 6935, 6939, 6943, 6947, 6951, 6955, 6959, 6963, 6967, 6971, 6975, 6979, 6983, 6987, 6991, 6995, 6999, 7003, 7007, 7011, 7015, 7019, 7023, 7027, 7031, 7035, 7039, 7043, 7047, 7051, 7055, 7059, 7063, 7067, 7071, 7075, 7079, 7083, 7087, 7091, 7095, 7099, 7103, 7107, 7111, 7115, 7119, 7123, 7127, 7131, 7135, 7139, 7143, 7147, 7151, 7155, 7159, 7163, 7167, 7171, 7175, 7179, 7183, 7187, 7191, 7195, 7199, 7203, 7207, 7211, 7215, 7219, 7223, 7227, 7231, 7235, 7239, 7243, 7247, 7251, 7255, 7259, 7263, 7267, 7271, 7275, 7279, 7283, 7287, 7291, 7295, 7299, 7303, 7307, 7311, 7315, 7319, 7323, 7327, 7331, 7335, 7339, 7343, 7347, 7351, 7355, 7359, 7363, 7367, 7371, 7375, 7379, 7383, 7387, 7391, 7395, 7399, 7403, 7407, 7411, 7415, 7419, 7423, 7427, 7431, 7435, 7439, 7443, 7447, 7451, 7455, 7459, 7463, 7467, 7471, 7475, 7479, 7483, 7487, 7491, 7495, 7499, 7503, 7507, 7511, 7515, 7519, 7523, 7527, 7531, 7535, 7539, 7543, 7547, 7551, 7555, 7559, 7563, 7567, 7571, 7575, 7579, 7583, 7587, 7591, 7595, 7599, 7603, 7607, 7611, 7615, 7619, 7623, 7627, 7631, 7635, 7639, 7643, 7647, 7651, 7655, 7659, 7663, 7667, 7671, 7675, 7679, 7683, 7687, 7691, 7695, 7699, 7703, 7707, 7711, 7715, 7719, 7723, 7727, 7731, 7735, 7739, 7743, 7747, 7751, 7755, 7759, 7763, 7767, 7771, 7775, 7779, 7783, 7787, 7791, 7795, 7799, 7803, 7807, 7811, 7815, 7819, 7823, 7827, 7831, 7835, 7839, 7843, 7847, 7851, 7855, 7859, 7863, 7867, 7871, 7875, 7879, 7883, 7887, 7891, 7895, 7899, 7903, 7907, 7911, 7915, 7919, 7923, 7927, 7931, 7935, 7939, 7943, 7947, 7951, 7955, 7959, 7963, 7967, 7971, 7975, 7979, 7983, 7987, 7991, 7995, 7999, 8003, 8007, 8011, 8015, 8019, 8023, 8027, 8031, 8035, 8039, 8043, 8047, 8051, 8055, 8059, 8063, 8067, 8071, 8075, 8079, 8083, 8087, 8091, 8095, 8099, 8103, 8107, 8111, 8115, 8119, 8123, 8127, 8131, 8135, 8139, 8143, 8147, 8151, 8155, 8159, 8163, 8167, 8171, 8175, 8179, 8183, 8187, 8191, 8195, 8199, 8203, 8207, 8211, 8215, 8219, 8223, 8227, 8231, 8235, 8239, 8243, 8247, 8								

Відповіді

Розділ 1

- 1.1. 155 наночастинок.
1.2. $5 \cdot 10^{12}$ наночастинок.
1.3. $2 \cdot 10^{15}$ наночастинок.
1.4. $1,6 \cdot 10^{14}$ наночастинок.
1.5. $1,7 \cdot 10^{12}$ наночастинок.
1.6. $2,1 \cdot 10^{18}$ наночастинок.
1.7. $1,26 \cdot 10^{18}$ частинок.
1.8. $1,64 \cdot 10^{11}$ м.
1.9. $4 \cdot 10^8$ м.
1.10. $6,1 \cdot 10^{10}$ м.
1.11. $7,1 \cdot 10^{10}$ м.
1.12. $2 \cdot 10^{10}$ м.
1.13. $186,5 \text{ м}^2$.
1.14. $55,8 \text{ м}^2$.
1.15. 50 м^2 .
1.16. $31,2 \text{ м}^2$.
1.17. 420 м^2 .
1.18. $8,9 \cdot 10^{15}$ частинок; $17,16 \text{ м}^2$.
1.19. $27,8 \text{ м}^2$; $3,4 \cdot 10^{15}$ частинок.
1.20. $1,5 \cdot 10^{14}$ частинок; $1,43 \text{ м}^2$;
 $2,6 \cdot 10^5$ м.
1.21. 236 м^2 .
1.22. 2966 м^2 .
1.23. $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2$.
1.24. $5 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$; $1,5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.
1.25. $1 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$; $5,2 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2/\text{кг}$.
1.26. $170 \text{ м}^2/\text{кг}$.
1.27. $112,2 \text{ м}^2/\text{г}$.
1.28. $8,2 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{кг}$.
1.29. $78 \text{ м}^2/\text{г}$.
1.30. $33,6 \text{ м}^2/\text{г}$.
1.31. $2,9 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1}$.
1.32. $15,6 \text{ м}^2/\text{г}$.
1.34. $33,7 \text{ нм}$.
1.35. $1,64 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.
1.36. $1 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.
1.37. $2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.
1.38. $5,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}$.
1.39. $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.
1.40. Перший – в 5 разів.
1.41. Другий – в 5 разів.
1.43. ~ 1300 атомів.
1.44. $\sim 217\,000$ атомів.
1.45. ~ 5534 атоми.
1.46. ~ 11350 атомів.
1.48. $1,34 \cdot 10^{10}$ атомів.
1.49. $1,43 \cdot 10^7$ атомів.
1.50. $3,66 \text{ нм}$.
1.51. 6 нм .
1.52. $5,6 \text{ нм}$.
1.53. $3,61 \cdot 10^9$ частинок.
1.54. $1,84 \cdot 10^{22}$ частинок.
1.55. $3,1 \cdot 10^{10}$ частинок.
1.56. $4,2 \cdot 10^{10}$ частинок.
1.57. $0,16 \text{ нм}$.
1.58. $2,8 \cdot 10^5$ атомів; $2,72 \cdot 10^{-17}$ г.
1.59. $3,34 \cdot 10^{16}$ частинок.
1.60. 1130 атомів.
1.61. $1 \cdot 10^5$ атомів.
1.62. $30,9 \%$.
1.63. 14% .
1.67. Au_{56} .
1.68. Pd_{20} .
1.69. Mo_{90} .
1.71. $3,6 \cdot 10^{15}$ атомів;
 $1,2 \cdot 10^{16}$ атомів.
1.72. $n = 4$.
1.73. $n = 4$.
1.74. $n = 3$.
1.76. $7,6 \text{ нм}$; $N(\text{Ti}) = 50000$;
 $N(\text{O}) = 100000$.
1.77. 362 атоми.
1.78. 252 атоми; 561 атом.
1.79. 1415 атомів.
1.81. 564 атоми.
1.82. Не повністю заповнена оболонка.
1.84. 307 атомів.
1.85. 3 оболонки.

1.86. 6 оболонок.

Розділ 2

2.1. $4,92 \cdot 10^{-10}$ м, $1,35 \cdot 10^{-8}$ м.

2.4. $1,05 \cdot 10^{-16}$ Дж; $4,80 \cdot 10^{-12}$ Дж.

2.5. $V_{\text{гет.}}/V_{\text{гом.}} = 1,52 \cdot 10^8$.

2.6. $1,68 \cdot 10^{-8}$ м; $3,30 \cdot 10^{-8}$ м.

Розділ 3

3.1. 11,2 л.

3.2. а) 1,35 нм, б) 0,47 нм,

в) 0,68 нм, г) 0,78 нм,

д) 1,36 нм, е) 1,17 нм.

3.3. 10,4 Å, напівпровідник.

3.4. 0,34 нм, напівпровідник.

3.5. менший на 42,6 %.

3.6. у 1,73 рази.

3.7. $n = 10$, $m = 10$.

3.8. $n = 6$, $m = 6$.

3.9. $n = 10$, $m = 0$.

3.10. $n = 5$, $m = 0$.

3.11. 0,35 нм.

3.12. 0,34 нм.

3.13. 19° .

3.14. $36,6^\circ$.

3.15. $n = 3$, $m = 3$.

3.16. $n = 7$, $m = 7$.

3.17. $n = 3$.

3.18. $m = 3$.

3.19. $n = 5$, $m = 5$; металічна провідність.

3.20. а) 2,79 нм, б) 3,49 нм,

в) 4,18 нм, г) 4,87 нм,

д) 5,91 нм.

3.21. а) 1,48 нм, б) 1,59 нм,

в) 1,94 нм, г) 2,40 нм,

д) 2,75 нм.

3.22. 55,7 %.

3.23. а) 0,347 нм, б) 0,344 нм,

в) 0,344 нм.

3.24. 2,04 нм.

3.26. ZnO.

3.27. 39 ГПа.

3.28. 3,08 нм.

3.29. 2,56 нм.

3.34. 29 шестикутників,
117 ребер.

3.37. 3300 атомів.

3.38. 70 вершин; 105 ребер.

3.39. 12 п'ятикутників;
19 шестикутників.

3.40. 32 шестикутники, $P_1 = 84$,
 $P_2 = 42$.

3.41. $P_1 = 80$, $P_2 = 40$;
12 п'ятикутників,
30 шестикутників.

3.44. 6370.

3.46. 11760 атомів.

3.47. 330.

3.48. 0,48 разів.

3.49. C_{84} .

3.50. C_{78} .

3.51. 28.

3.52. $0,525 \text{ м}^3$.

3.53. 0,54 л.

3.54. 2,69 л.

3.55. $w(C_{60}F_{20}) = 91,30 \%$,
 $w(C_{60}F_{30}) = 8,56 \%$,
 $w(C_{60}F_{60}) = 0,15 \%$.

3.56. 4,24 кг, $9 \cdot 10^{24}$ атоми.

3.57. K_3C_{60} , Cs_2RbC_{60} .

3.58. 11,5 атм.

3.59. 0,062 моль/ м^3 .

3.60. 0,89 нм.

3.63. 20 %.

3.65. 76,1 нг; $3,82 \cdot 10^{15}$.

3.66. ~ 12000 ; 35%.

Розділ 4

- 4.1. а) $3,15 \cdot 10^{-2}$ бар; б) $3,50 \cdot 10^{-2}$ бар.
4.2. у 1,23 рази.
4.4. 105 нм, $1,62 \cdot 10^8$ молекул.
4.5. 111 нм.
4.6. $1,66 \cdot 10^{-7}$ м.
4.9. 341,6 К.
4.10. у 1,12 разів.
4.14. 89,5 нм.
4.18. 169 К.
4.19. у 1,03 рази.
4.20. у 1,71 рази.
4.21. у 1,59 рази.
4.23. 0,200 В, -0,400 В.
4.25. 0,008 В.
4.26. 0,706 В.
4.27. 0,127 В; на 0,210 В менший.
4.28. 0,05 В.
4.30. 0,3458 нм.
4.31. 0,24 %.
4.32. 2,18 %.
4.33. 2 %.
4.34. 40 см^2 .
4.35. $0,026 \text{ мм}^2$.
4.36. 90 г.
4.37. 150 кг.
4.38. 441 см^2 .

Розділ 6

- 6.1. $1,1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $1,46 \cdot 10^{-5}$ м.
6.2. $5,52 \cdot 10^{-10}$ м.
6.3. $D_2/D_1 = 100$.
6.4. $1 \cdot 10^{-8}$ м, $2,13 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.
6.5. $2,27 \cdot 10^{-8}$ м.
6.6. $1,56 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.
6.7. $4,66 \cdot 10^{-8}$ м.
6.8. у 10 раз.
6.9. $4,14 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$,
 $2,15 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$,
 $1,86 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{доба}$.
6.10. $5,53 \cdot 10^{-8}$ м, $1,2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.
6.11. $4,42 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$,
 $9,76 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$,
 $8,43 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{доба}$.
6.12. $5,26 \cdot 10^{-8}$ м; $4,05 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.
6.13. $1,74 \text{ Н}/\text{м}^2$.
6.14. $8,03 \cdot 10^{-9}$ м.
6.15. 3,72 Па, $r = 8,1 \cdot 10^{-7}$ см.
6.16. $1,97 \cdot 10^{-9}$ м.
6.17. 0,98 г/л.
6.18. 25,13 Па.
6.19. 15,43 Па.
6.20. $3,75 \cdot 10^{-10}$ м.
6.21. $9,42 \cdot 10^{-8}$ м.
6.22. $u_{\text{гр}} = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ м}/\text{с}$;
 $u_{\text{ц}} = 4,74 \cdot 10^{-4} \text{ м}/\text{с}$;
 $u_{\text{ц}}/u_{\text{гр}} = 300$.
6.23. $\tau_1 = 5,9 \text{ с}$; $\tau_2 = 16 \text{ год}$;
 $\tau_3 = 19 \text{ років}$.
6.24. $\tau_1 = 31 \text{ с}$; $\tau_2 = 86,2 \text{ год}$;
 $\tau_3 = 100 \text{ років}$.
6.25. 0,789 см.
6.27. $2,1 \cdot 10^{-7}$ м.
6.28. $2,4 \cdot 10^{-10} \text{ кг}/\text{м}^3$.
6.29. 198 частинок.
6.30. $5,31 \cdot 10^{-8}$ м.
6.31. $142,86 \text{ м}^2/\text{кг}$.
6.32. 95,5 см.
6.33. $6,87 \cdot 10^{-6} \text{ м}/\text{с}$.
6.34. $4 \cdot 10^{-8} \text{ м}/\text{с}$, у 100 разів.
6.35. 4,5 год.

Розділ 7

- 7.1. $7 \cdot 10^{-6}$ м/с.
7.2. 47,0 мВ.
7.3. 54,0 мВ.
7.4. $1,73 \cdot 10^{-6}$ м/с.
7.5. 64,3 мВ.
7.6. 34,0 мВ.
7.7. $5,16 \cdot 10^{-3}$ см/с.
7.8. у 5,9 раз.
7.9. у 1,45 раз.
7.10. 12,4 мВ.
7.11. $2,3 \cdot 10^{-4}$ см/с.
7.12. $1,29 \cdot 10^{-4}$ см/с.
7.13. 346 мВ.
7.14. $5,24 \cdot 10^{-2}$ мл/с.

Розділ 8

- 8.1. $2,7 \cdot 10^{-16}$ м³/с.
8.2. $33,5 \cdot 10^{-26}$ м³.
8.3. 8,1 с.
8.4. $c(\text{NaCl}) = 8$ моль/л;
 $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 1,5$ моль/л.
8.5. 0,63 л.
8.6. $1,72 \cdot 10^{14}$ частинок в 1 м³.
8.8. $4,9 \cdot 10^{-18}$ м³/с.
8.9. $1,83 \cdot 10^{14}$; $1,8 \cdot 10^{14}$; $1,68 \cdot 10^{14}$;
 $1,57 \cdot 10^{14}$; $1,31 \cdot 10^{14}$.
8.10. $5,12 \cdot 10^{-21}$ м³/с.
8.11. $2,94 \cdot 10^{13}$; $3,66 \cdot 10^{13}$;
 $3,39 \cdot 10^{13}$;
 $2,21 \cdot 10^{13}$; $1,79 \cdot 10^{13}$.
8.12. 78,67 с.
8.14. 2,4 моль/л; 0,04 моль/л;
0,003 моль/л;
частинки позитивно
заряджені.
8.15. $\gamma_{\text{NaCl}} = 3,6$ моль/л;
 $\gamma_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,05$ моль/л;
 $\gamma_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,005$ моль/л.
8.16. $\gamma_{\text{KNO}_3} = 1$ моль/л;
 $\gamma_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 0,014$ моль/л;
 $\gamma_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 0,0013$ моль/л.
8.17. у 68 разів; у 750 разів.
8.18. $V(\text{NaCl}) = 10,4$ мл,
 $V(\text{BaCl}_2) = 2$ мл,
 $V(\text{AlCl}_3) = 7$ мл.
8.19. $c(\text{KNO}_3) = 4$ моль/л;
 $c(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 1$ моль/л;
 $c(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,1$ моль/л.
8.20. $V(\text{KNO}_3) = 22$ л, $V(\text{BaCl}_2) =$
0,4 л, $V(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 22$ л;
 $V(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,03$ л.
8.22. 37 %.

Розділ 9

- 9.1. $2,7 \cdot 10^{-8}$ м.
9.2. $2,88 \cdot 10^{-5}$ м.
9.3. $2,34 \cdot 10^{-7}$ м.
9.4. 10 частинок.
9.5. $9,84 \cdot 10^{-8}$ м.
9.6. $1,38 \cdot 10^{23}$ частинок.
9.7. $1,72 \cdot 10^{-4}$ кг/м³.
9.8. $3,73 \cdot 10^{-8}$ м.
9.9. $I_1 > I_2$ в 47,1 раз.
9.10. $I_2 > I_1$ в 21 раз.
9.11. 1,3; 3,9; 15,2.
9.13. $I_{410} > I_{630}$ в 5,6 раз.

- 9.14. $I_{530} > I_{680}$ в 2,7 раз.
- 9.15. $I_2 > I_1$ в 125 разів.
- 9.16. $I_2 > I_1$ в 64 рази.
- 9.17. $1,12 \cdot 10^4$, закон Бугера-Ламберта-Бера примінимий.
- 9.18. $0,43 \text{ кг/м}^3$, закон Бугера-Ламберта-Бера примінимий.
- 9.19. 0,994.
- 9.20. 0,994.
- 9.21. 22,6; 19,8; 27,4; 17,8 нм.
- 9.22. 3,25 %.
- 9.23. 129,1 нм.
- 9.24. $1,79 \cdot 10^{-8}$ см.
- 9.25. 0,123 %.
- 9.27. 7,71 нм.
- 9.28. 3,12 нм.
- 9.29. 0,2866 нм.
- 9.30. $d_{hkl} = 0,2263$ нм, $a = 0,3920$ нм.
- 9.31. 10^{-6} моль/л.
- 9.32. 99,99 %.
- 9.33. 84 %.
- 9.34. 86,89 %.
- 9.35. $0,97 \cdot 10^{-7}$ моль/с.
- 1,62 · 10⁻³ моль/с.
- 9.36. 19,7 %; 5%.
- 9.38. $d = 7,42$ нм; $d_{hkl} = 0,2175$ нм, $a = 0,3767$ нм.
- 9.39. 189,4 м².
- 9.40. 29,3 м².
- 9.42. 237,3 м².
- 9.43. 0,414 м².
- 9.44. $3,65 \cdot 10^{17}$ частинок.
- 9.45. ~ 17000 атомів.
- 9.46. $5,23 \cdot 10^{21}$ частинок.
- 9.47. ~ 260 атомів.
- 9.48. 3,8 нм.
- 9.49. 2,87 м², 7,1 нм.
- 9.50. $3,81 \cdot 10^{-22}$ кг, 4000 атомів.
- 9.51. $1,11 \cdot 10^{-18}$ моль; $6,3 \cdot 10^{15}$ частинок.
- 9.52. $4,54 \cdot 10^{19}$ частинок.
- 9.53. $2,32 \cdot 10^{-20}$ моль.
- 9.54. 3,85 м².
- 9.55. $9,42 \cdot 10^{16}$ частинок.
- 9.57. 9,3 нм, 0,06 %, 17,6 %.

Розділ 10

- 10.1. в 4 рази.
- 10.2. в 1,5 рази.
- 10.3. А) 59%. Б) 1110; $6,0 \text{ хв}^{-1}$.
- 10.4. 0,1 г; а) Перший порядок; б) $0,641 \text{ год}^{-1}$, 65 хв; в) 3,5 кДж/моль.
- 10.5. 2768; 23 хв^{-1} .
- 10.6. в 37 раз, в).
- 10.7. 3,12 %.
- 10.8. 1,54 %.
- 10.9. 2,82 %.
- 10.10. 2,67 %.
- 10.11. 4,89 %.
- 10.12. 5,07 %.
- 10.13. 3,29 %.
- 10.14. в 6 раз.
- 10.15. в 2 рази.
- 10.16. у графані.
- 10.17. а) 245 л; б) 56 л; в) 42 л; г) 37 л.
- 10.18. 14,6 %.
- 10.19. 7,7%; 83 %.
- 10.20. а) $w(\%) = 0,164$; $V(\text{кг/дм}^3) = 0,000818$; б) $w(\%) = 6,50$; $V(\text{кг/дм}^3) = 0,031$; в) $w(\%) = 7,7$; $V(\text{кг/дм}^3) = 0,18$; Найефективніше графан.
- 10.21. 1. 313,57 м²/г 2. а) 2,39 нм; б) 4,79 нм; в) 2,39 нм.
- 10.22. $1,7 \cdot 10^4$ кПа.

Навчально-методичне видання

Литвин Валентина Анатоліївна

НАНОСТРУКТУРНІ СИСТЕМИ І МАТЕРІАЛИ

збірник задач

Підписано до друку 27.03.2014. Формат 60×84/16.

Ум. друк. арк. 7,4. Тираж 100 пр.

Видавець

Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

Адреса: 18000, м. Черкаси, бул. Шевченка, 81,

кімн. 117.

Тел. (0472)37-13-16, факс (0472) 37-22-33,

e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>

Свідоцтво про внесення до державного реєстру
Суб'єктів видавничої справи ДК № 3427 від 17.03.2009 р.

Друк: ФОП Белінська О.Б.

Україна, м. Черкаси, вул. Університетська, 33, оф. 6

Тел.: (0472) 38-28-31