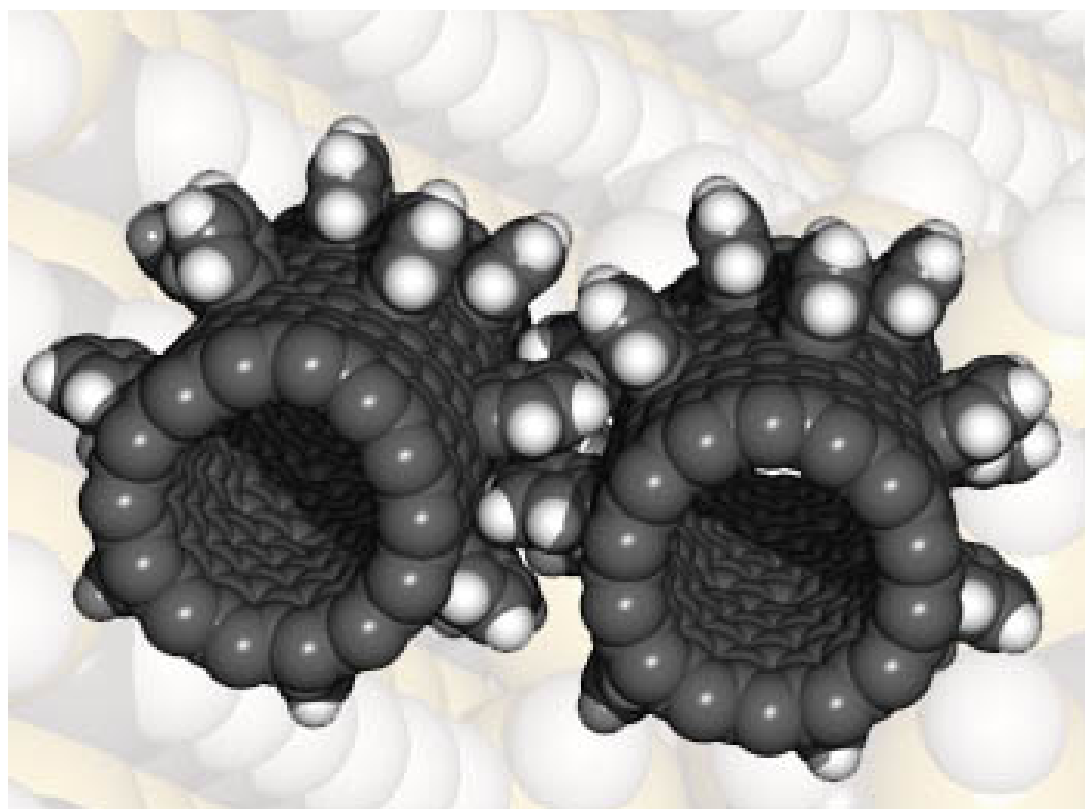


Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Руководство к практическим занятиям



Иваново

2009

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Ивановский государственный химико-технологический университет

Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Руководство к практическим занятиям

Иваново 2009

УДК 544:620.3 (07)

Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: руководство к практическим занятиям / Ю.В.Поленов, Е.В.Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2009.- 68 с.

В учебном пособии проводится разбор решения типовых задач, связанных с физико-химическими свойствами наночастиц и процессами, протекающими в наносистемах. Дано большое количество задач для самостоятельного решения, что позволяет студентам закрепить теоретические знания, полученные в рамках лекционного курса.

Предназначено для проведения практических занятий по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий» студентов технологических специальностей дневного и заочного отделений Ивановского государственного химико-технологического университета.

Ил. 18. Библиогр.: 8 назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета;
доктор химических наук, профессор В.И.Светцов (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Поленов Ю.В., Егорова Е.В., 2009

© Ивановский государственный
химико-технологический
университет, 2009

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время развитие современных технологий диктует настоятельную потребность в изучении студентами технических вузов дисциплин, связанных со свойствами материалов и веществ, находящихся в виде частиц, обладающих наноразмерами ($1 \div 100$ нм). Это связано с тем, что именно в указанной области размеров частиц вещество начинает приобретать свойства, отличные от тех, которые присущи ему в крупнодисперсном состоянии. Благодаря этому оказалось возможным создание наноматериалов, которые успешно применяются в современных электронных устройствах, медицине, биотехнологии, каталитических процессах и обладают сверхпрочными, сверхпроводящими, сверхтекучими свойствами.

Введение в учебные планы подготовки инженеров химиков-технологов новой дисциплины «Физико-химические основы нанотехнологий» подчеркивает важность систематического изучения систем с высокой дисперсностью и позволяет заложить те теоретические основы, которые необходимы для более глубокого изучения вопросов, связанных с рассмотрением свойств нанообъектов, наноструктур в специальных дисциплинах.

Целью практических занятий по указанной дисциплине, по нашему мнению, является рассмотрение и закрепление основных теоретических положений и понятий, которые помогут в дальнейшем студенту работать со специальной научной литературой в области нанотехнологий и наноматериалов. Необходимо отметить существующую трудность методического обеспечения курса, так как последний носит собирательный, междисциплинарный характер. Поэтому вопрос о содержании практических занятий является дискуссионным и вариативным. Но в связи с тем, что субъектом, осваивающим дисциплину, в данном конкретном случае является студент химико-технологического вуза, основной упор сделан на физико-химию поверхностных явлений и дисперсных ультрамикрорегетерогенных систем, к классу которых относятся наноразмерные частицы и наноструктуры.

Примерный план практических занятий по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий»

Объем аудиторных занятий – **18 часов**.

Занятие 1

Цель занятия: проработка вопросов, связанных с методами определения геометрических характеристик наносистем, их молекулярно-кинетическими и оптическими свойствами.

Студентам необходимо усвоить такие понятия, как дисперсность, удельная поверхность, пористость, среднеквадратичный сдвиг.

Решаются практические задачи на определение средней дисперсности, радиусов частиц по среднеквадратичным сдвигам, оптической плотности, коэффициента светорассеяния.

Выдаются рефераты по наиболее актуальным вопросам нанотехнологий, в том числе:

- 1) Углеродные кластеры: фуллерены, фуллериты, нанотрубки.
- 2) Твердотельные нанокластеры и наноструктуры. Практическое использование подобных структур.
- 3) Пористые наноструктуры: цеолиты, активированные угли, пористый силикагель, нанесенные катализаторы.
- 4) Способы получения нанопленочных покрытий: литография, молекулярно-лучевая эпитаксия.

В зависимости от специализации группы темы рефератов могут быть изменены и расширены.

Занятие 2

Цель занятия: проработка вопросов, связанных с методами проведения дисперсионного анализа полидисперсных наносистем.

Необходимо усвоить понятия: полидисперсная система, интегральная функция распределения частиц по радиусам, дифференциальная функция распределения частиц по радиусам.

Решаются практические задачи на построение функций распределения по данным седиментационного анализа в центробежном поле.

Занятие 3

Проведение контрольной работы по темам «Молекулярно-кинетические и оптические свойства наносистем» и «Определение дисперсности наночастиц».

Занятие 4

Цель занятия: проработка основных положений термодинамической теории образования конденсированной фазы.

Необходимо усвоить понятия: энергия Гиббса зародышеобразования, критический размер зародыша, степень пересыщения.

Решаются задачи на определение критических размеров зародышей конденсированных фаз, построение зависимостей энергии Гиббса от размера зародыша в различных условиях и для различных систем.

Занятие 5

Цель занятия: проработка основных положений теории объемного заполнения микропор.

Необходимо усвоить понятия: адсорбция, изотерма адсорбции, адсорбционные потенциал и объем, характеристическая кривая адсорбента.

Решаются задачи на построение изотерм адсорбции при различных температурах для микропористых систем, расчет суммарного объема пор, дифференциальной функции распределения пор по радиусам.

Занятие 6

Проведение контрольной работы по темам «Термодинамические основы процессов, протекающих в наносистемах» и «Физико-химические закономерности адсорбции в нанопористых системах».

Занятие 7

Цель занятия: проработка основных вопросов термодинамики наноструктурированных пленок.

Необходимо усвоить понятия: коэффициент растекания, поверхностное давление, диаграмма состояния поверхностной пленки.

Решаются задачи на построение и анализ диаграмм состояния поверхностных пленок, расчет толщины пленки, условий растекания.

Занятия 8-9

На практическом занятии студенты выступают с докладами по темам рефератов. Каждое выступление оценивается всей группой и преподавателем по следующим параметрам:

- 1) форма доклада (иллюстративность, подача);
- 2) актуальность темы;
- 3) раскрытие темы;
- 4) общее впечатление от доклада.

Тема 1. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем с жидкой и газообразной дисперсионной средой

Список литературы

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - М.: Химия. 1989. - С.11-14, 21-25, 239-255.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А.Фридрихсберг. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - Л.: Химия. 1984. - С.27-34.
3. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: конспект лекций / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. - С.14 -15.

Краткая теоретическая часть

Если система состоит из ультрамикрорегетерогенных частиц (наночастицы в жидкой или газообразной дисперсионной среде, нанопоры в пористой матри-

це), то геометрическими параметрами, характеризующими поверхность, можно считать *удельную поверхность* ($s_{уд}$) и *дисперсность* (D).

Удельная поверхность определяется как отношение площади межфазной поверхности к объему или массе дисперсной фазы:

$$S_{уд,v} = \frac{S}{V} \text{ м}^2/\text{м}^3 \text{ или } S_{уд,m} = \frac{S}{m} \text{ м}^2/\text{кг}, \quad (1)$$

где S – площадь поверхности всех частиц или пор; V – объем всех частиц или пор; m – масса всех частиц дисперсной фазы.

Дисперсность определяется как величина, обратная поперечному размеру частиц (диаметру для сферических частиц, ребру для частиц кубической формы и т.д.). Дисперсность линейно связана с удельной поверхностью.

Пористые системы можно характеризовать суммарным объемом пор, приходящихся на единицу массы матрицы (Π – пористость).

Ультрамикрогетерогенные системы отличаются тем, что их частицы принимают участие в тепловом движении, следуют всем молекулярно-кинетическим законам, которые позволяют по соответствующим экспериментальным зависимостям определить концентрацию, массу и размер частиц дисперсной фазы.

К молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем относятся броуновское движение, осмос, диффузия.

Диффузией называется процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в системе, приводящий к установлению одинакового химического потенциала (концентраций) каждого компонента во всех элементах объема системы.

Для описания линейной диффузии используется *первый закон Фика*:

$$I = -D S \text{ grad } C, \quad (2)$$

где $I = \mathbf{dm}/dt$ – поток вещества, определяемый как количество вещества \mathbf{dm} , проходящее за время \mathbf{dt} через поверхность S ; D – коэффициент диффузии; $\text{grad } C = dC/dx$ – градиент концентраций вдоль выбранной координаты x .

Осмоз- это самопроизвольное проникновение растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой (мембраной). В дальнейшем этот поток уравнивается возникающим встречным градиентом давления. Этот процесс обусловлен, в термодинамической трактовке, ростом энтропии системы, а в кинетической - избыточным числом ударов молекул растворителя о мембрану со стороны более разбавленного раствора. Принципиально осмос в дисперсных системах и растворах высокомолекулярных соединений не отличается от осмоса растворов низкомолекулярных соединений, и *уравнение для осмотического давления (π)* имеет вид:

$$\pi = \nu kT, \quad (3)$$

где ν - частичная концентрация (число частиц в единице объема); k – постоянная Больцмана; T – температура.

Броуновское движение частиц с размерами менее 100 нм, находящихся в дисперсионной среде (жидкость, газ), обусловлено столкновениями с молекулами среды. Для частиц большего размера число ударов велико, и, по законам статистики, суммарный импульс частицы близок к нулю.

Для количественного выражения броуновского движения введено понятие среднего сдвига частицы, как среднеквадратичной величины проекции смещения частицы на произвольно выбранную ось x :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}. \quad (4)$$

Установлена количественная связь между средним сдвигом частицы дисперсной фазы и коэффициентом диффузии дисперсионной фазы:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D \tau}, \quad (5)$$

где τ - время пробега частицы.

Если вместо коэффициента диффузии подставить его выражение в соответствии с уравнением Эйнштейна, то получим:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{N_A B}} \tau, \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; N_A – число Авогадро; B – коэффициент трения, а при соблюдении закона Стокса для сферических частиц:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{3\pi\eta r N_A}} \tau = \sqrt{\frac{kT}{3\pi\eta r}}, \quad (7)$$

где η – динамическая вязкость; r – радиус частиц.

При вращательном броуновском движении частиц сферической формы среднее квадратичное значение угла вращения (поворота) ($\bar{\varphi}$) вычисляется по уравнению:

$$\bar{\varphi} = \sqrt{\frac{RT}{4\pi\eta r N_A}} \tau. \quad (8)$$

Частицы дисперсной фазы оседают под действием силы тяжести, однако этому препятствует тепловое движение частиц фазы, а также диффузионный эффект: при оседании частиц возникает разность их концентраций, обуславливающая диффузию частиц в противоположном направлении.

Условием равномерного движения частицы является равенство сил тяжести, трения и выталкивающей силы Архимеда:

$$F_{\text{тяж}} = F_{\text{тр}} + F_{\text{выт}}. \quad (9)$$

Для сферической частицы радиуса r и массой m , двигающейся с постоянной скоростью осаждения (седиментации) $u_{\text{сед}}$, с учетом закона Стокса можно записать:

$$mg = 6\pi\eta r u_{\text{сед}} + mg \frac{\rho_0}{\rho}, \quad (10)$$

где ρ и ρ_0 – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Из последнего уравнения можно выразить скорость седиментации:

$$u_{\text{сед}} = \frac{mg}{6\pi\eta r} \frac{\rho - \rho_0}{\rho}. \quad (11)$$

В ультрамикрорегетерогенных системах (золях) через определенное время после их приготовления скорости диффузионного и седиментационного потоков выравниваются, т.е. наступает седиментационно-диффузионное равновесие. Это равновесие можно описать универсальным законом распределения Больцмана:

$$v = v_0 e^{-\frac{U}{kT}}, \quad (12)$$

где v_0 – концентрация частиц на исходном уровне; v – концентрация частиц на высоте h с потенциальной энергией U . Последняя величина с учетом выталкивающей силы Архимеда определяется по уравнению:

$$U = mgh \frac{\rho - \rho_0}{\rho}. \quad (13)$$

Подставив выражение для потенциальной энергии из уравнения (13) в уравнение (12) и прологарифмировав его, получим выражение для описания седиментационно-диффузионного равновесия, называемое уравнением Лапласа-Перрена:

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{mgh(\rho - \rho_0)}{\rho kT}. \quad (14)$$

Способность дисперсных систем противостоять осаждающему действию силы тяжести называется седиментационной устойчивостью.

Характеристикой седиментационной устойчивости является гипсометрическая высота $\Delta h_{1/2}$, численно равная высоте, на протяжении которой число частиц убывает в 2 раза:

$$\Delta h_{1/2} = \frac{RT \ln 2}{V g N_A (\rho - \rho_0)}, \quad (15)$$

где V – объем частицы.

Из уравнения (15) следует, что гипсометрическая высота и, следовательно, седиментационная устойчивость дисперсных систем увеличиваются с повышением температуры, снижением радиуса частиц и разности плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды. Поэтому ультрамикрорегетерогенные

системы значительно более седиментационно устойчивы, чем микрогетерогенные и грубодисперсные.

Примеры решения задач

1. Гидрозоль содержит сферические частицы, причем 30% массы приходится на частицы, имеющие радиус 20 нм, а масса остальных – на частицы радиуса 100 нм. Какова удельная поверхность частицы дисперсной фазы?

Решение. Обозначим: r_1 – радиус более крупных частиц, r_2 – радиус более мелких частиц, S_1 – суммарная поверхность крупных частиц, S_2 – суммарная поверхность мелких частиц, V_1 – объем крупных частиц, V_2 – объем мелких частиц. Примем: $V_1 = 0,7 \text{ м}^3$; а $V_2 = 0,3 \text{ м}^3$, т. е. $V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3$.

Находим числа частиц в объемах V_1 и V_2 :

$$n_1 = \frac{V_1}{\frac{4}{3}\pi r_1^3} = \frac{0,7}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 (100 \cdot 10^{-9})^3} = 1,67 \cdot 10^{20} \text{ ,}$$

$$n_2 = \frac{V_2}{\frac{4}{3}\pi r_2^3} = \frac{0,3}{\frac{4}{3} \cdot 3,14 (50 \cdot 10^{-9})^3} = 5,73 \cdot 10^{20} \text{ .}$$

и их суммарные поверхности:

$$S_1 = 4\pi r_1^2 n_1 = 4 \cdot 3,14 (100 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 1,67 \cdot 10^{20} = 20,98 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \text{ ,}$$

$$S_2 = 4\pi r_2^2 n_2 = 4 \cdot 3,14 (50 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 5,73 \cdot 10^{20} = 17,99 \cdot 10^6 \text{ м}^2 \text{ .}$$

Удельную поверхность находим как сумму $S_1 + S_2$, так как $V_1 + V_2 = 1 \text{ м}^3$:

$$S_{\text{уд,в}} = 20,98 + 17,99 = 38,97 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3 \text{ .}$$

2. Определите коэффициент диффузии красителя конго красного в водном растворе, если при градиенте концентрации $0,5 \text{ кг/м}^4$ за 2 ч через $25 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ проходит $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ г}$ вещества.

Решение. Коэффициент диффузии находим из первого закона Фика:

$$D = \frac{\Delta m}{\Delta t S \text{grad} C} = \frac{4,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 3600 \cdot 25 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5} = 5,44 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с} \text{ .}$$

3. Определите радиус частиц золя иодида серебра, используя следующие данные: коэффициент диффузии равен $1,2 \cdot 10^{-10}$ м²/с, вязкость среды – $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с, температура – 298 К.

Решение. Определяем радиус, исходя из уравнений Эйнштейна и Стокса:

$$D = \frac{k T}{B} = \frac{RT}{N_A B} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}, \text{ отсюда}$$

$$r = \frac{RT}{6\pi D \eta N_A} = \frac{8,314 \cdot 289}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 1,2 \cdot 10^{-10} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,82 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1,82 \text{ нм.}$$

4. Рассчитайте среднее квадратичное смещение аэрозольной частицы за 15 с по следующим данным: радиус частицы – 10^{-8} м, вязкость среды – $1,9 \cdot 10^{-7}$ Н·с/м², температура – 298 К.

Решение. Используя формулу (7) для среднеквадратичного сдвига, получим:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{3\pi\eta r N_A} \tau} = \sqrt{\frac{8,314 \cdot 298 \cdot 15}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-8} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ м.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определите удельную поверхность следующих частиц: а) куб с длиной ребра 1 мкм (10^{-6} м), б) шар с диаметром 1 мкм, в) цилиндр с высотой и диаметром основания по 1 мкм.

2. Рассчитайте коэффициент диффузии коллоидного золота при 20°C в воде, если радиус его частиц равен 10^{-9} м, вязкость равна 0,001 Н·с/м².

3. Определите коэффициент сопротивления при движении частицы кварца в воде, если коэффициент диффузии равен $2,1 \cdot 10^{-12}$ м²/с, температура равна 25°C.

4. Определите коэффициент диффузии частицы золота, если при изучении броуновского движения этой частицы вдоль оси через каждые 2с определялись

смещения, которые оказались равными (в мкм): 1, 2, 2, 3, 1, 1, 2, 2, 1, 2, 3, 2, 1, 2, 3.

5. Коэффициент диффузии сферической частицы равен $2,1 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а радиус ее равен $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ м}$. Рассчитайте коэффициент вращательной диффузии.

6. Вычислите гипсометрическую высоту золя золота (плотность золота равна 19300 кг/м^3 ; радиус частиц равен $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}$) при 25°C .

7. Вычислите величину среднего сдвига коллоидных частиц гидрозоль гидрата окиси железа при 293° за время $\tau = 4 \text{ с}$, если радиус частиц $r = 10^{-8} \text{ м}$, вязкость воды $\eta = 10^{-3} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$.

8. Найдите отношение величин среднего сдвига частиц с радиусами $r = 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$ и $r = 2 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

9. С какой скоростью будут оседать капли водяного тумана с радиусами частиц $r_1 = 10^{-4} \text{ м}$, $r_2 = 10^{-6} \text{ м}$? Вязкость воздуха $\eta = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Н}\cdot\text{с/м}^2$. Величиной плотности воздуха пренебречь.

10. Сравните осмотическое давление золя с частицами радиуса порядка 10^{-8} м с осмотическим давлением молекулярного раствора (радиус молекул имеет порядок 10^{-10} м). Плотность золя равна плотности раствора.

11. Рассчитайте величину осмотического давления золя сернистого мышьяка As_2S_3 концентрации 7 кг/м^3 . Средний радиус частиц 10 нм , плотность золя $2,8 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, $T = 293 \text{ К}$.

12. Ниже приведены результаты изучения равновесного распределения частиц гидрозоль селена по высоте под действием силы тяжести (при 293 К):

h, мкм	50	850	1050	1250
v, число частиц в единице объема	595	271	165	90

Используя эти данные, рассчитайте коэффициент диффузии частиц селена в воде. Плотность селена примите равной $4,81 \text{ г/см}^3$, плотность воды 1 г/см^3 , вязкость воды $1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.

13. Определите радиус частиц гидрозоль золота, если после установления диффузионно-седиментационного равновесия при 293 К на высоте 8,56 см концентрация частиц изменяется в e раз. Плотность золота $19,3 \text{ г/см}^3$, плотность воды $1,0 \text{ г/см}^3$.

14. Результаты экспериментов Сведберга по определению среднего сдвига $\bar{\Delta}$ частиц золя платины в разных средах при 293 К следующие:

	$\eta \cdot 10^4, \text{ Па}\cdot\text{с}$	$\tau, \text{ с}$	$\bar{\Delta}, \text{ мкм}$
Ацетон	3,2	1,60	6,2
Вода	10,0	0,65	2,1
Пропиловый спирт	22,6	0,45	1,3

На основании этих данных определите дисперсность частиц золя, а также коэффициенты диффузии частиц в указанных средах.

15. Определите высоту, на которой после установления диффузионно-седиментационного равновесия концентрация частиц гидрозоль SiO_2 уменьшится вдвое. Частицы золя сферические, дисперсность частиц $0,2 \text{ нм}^{-1}$. Плотность SiO_2 $2,7 \text{ г/см}^3$, плотность воды 1 г/см^3 , температура 298 К.

16. В опытах Вестгрена было получено следующее установившееся под действием силы тяжести распределение частиц гидрозоль золота по высоте:

$h, \text{ мкм}$	0	50	100	200	300	400
Число частиц в единице объема	1431	1053	779	408	254	148

Определите средний размер частиц гидрозоль, если плотность дисперсной фазы равна $19,6 \text{ г/см}^3$, температура 292 К.

17. Удельная поверхность сферических частиц гидрозоль кремнезема составляет $1,1 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность кремнезема $2,7 \text{ г/см}^3$, вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, температура 293 К. Определите проекцию среднего сдвига частиц золя за время 4 с.

18. По данным Сведберга, коэффициент диффузии коллоидных частиц золота в воде при 298 К равен $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$. Определите дисперсность частиц гидрозоля золота. Вязкость воды при 298 К равна $8,94 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
19. Определите частичную концентрацию золя Al_2O_3 , исходя из следующих данных: массовая концентрация 0,3 г/л; коэффициент диффузии сферических частиц золя $2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{сут}$, плотность Al_2O_3 4 г/см³; вязкость среды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, температура 293 К.
20. Для гидрозоля Al_2O_3 рассчитайте высоту, на которой концентрация частиц уменьшается в 2,7 раза. Форма частиц сферическая, удельная поверхность дисперсной фазы гидрозоля 10^9 м^{-1} . Плотность Al_2O_3 4 г/см³; плотность дисперсионной среды 1 г/см³, температура 293 К.
21. Осмотическое давление гидрозоля золота (форма частиц сферическая) с концентрацией 2 г/л при 293 К равно 3,74 Па. Рассчитайте коэффициент диффузии частиц гидрозоля при тех же условиях, если плотность золота 19,3 г/см³, а вязкость дисперсионной среды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
22. Определите удельную поверхность порошка сульфата бария (в расчете на единицу массы), если частицы его оседают в водной среде на высоту 0,226 м за 1350 с (частицы имеют сферическую форму). Плотность сульфата бария и воды соответственно 4,5 и 1 г/см³, вязкость воды $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$.
23. Вычислите концентрацию частиц дыма на высоте 1 м, если на исходном уровне их концентрация была $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{м}^3$. Средний радиус частиц 10^{-8} м ; плотность $1,2 \cdot 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$, $T=290 \text{ К}$; плотностью воздуха можно пренебречь.
24. Рассчитайте время оседания в воде частиц песка размерами 10^{-5} и 10^{-8} м с высоты 0,1 м. Плотность песка 2 г/см³, плотность дисперсионной среды 1 г/см³, вязкость дисперсионной среды при температуре 293 К $10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$. Оцените седиментационную устойчивость дисперсных систем.

Тема 2. Оптические свойства нанодисперсных частиц

Список литературы

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - М.: Химия. 1989. - С.288-313.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А.Фридрихсберг. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - Л.: Химия. 1984. - С.38-44.
3. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: конспект лекций / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. - С.17 -19, 94-100.

Краткая теоретическая часть

Дисперсность систем, состоящих из наночастиц, обуславливает их оптическую неоднородность (анизотропию) и изменение интенсивности оптических явлений с ростом или уменьшением размеров частиц дисперсной фазы. Лучи, направленные на дисперсные системы, попадая на поверхность частиц дисперсной фазы, отражаются под различными углами, что обуславливает выход лучей из системы в разных направлениях. Прямому прохождению лучей через дисперсную систему также препятствуют многократные отражения и преломления при переходах от частиц к дисперсионной среде и наоборот.

В результате с ростом неоднородности и объема системы снижается интенсивность светопропускания и возрастает интенсивность светопреломления и светоотражения. При определенной дисперсности и концентрации дисперсной фазы наблюдается полное рассеяние света дисперсной системой (опалесценция).

Оптические методы исследований дисперсных систем подразделяют на две группы:

- 1) микроскопии – световая, электронная и ультрамикроскопия;
- 2) основанные на светорассеянии – турбидиметрия и нефелометрия.

Световая микроскопия непригодна для изучения систем, используемых в нанотехнологиях, так как разрешающая способность световых микроскопов позволяет наблюдать объекты с размерами до 100 нм.

Для дисперсионного анализа зольей и других ультрамикрорегетерогенных систем широко используется электронная микроскопия. Увеличение разрешающей способности по сравнению со световой микроскопией достигается за счет уменьшения длины волны лучей, падающих на объект. При разности потенциалов 50 кВ, применяемой для эмиссии электронов в существующих электронных микроскопах, теоретическая разрешающая способность составляет 0,5 – 1,0 нм. На практике использование электронных микроскопов различных конструкций позволяет исследовать объекты размером до 5 – 10 нм. Поскольку длина пробега электронов в воздушной среде при используемой разности потенциалов составляет не более 0,2 мм, электронная микроскопия осуществляется в глубоком вакууме.

На практике наиболее широко используется просвечивающая электронная микроскопия, при которой поток электронов частично поглощается просвечиваемым объектом, а полученное «изображение» проецируется на регистрирующее устройство.

Существенным недостатком метода является невозможность наблюдать объект в динамике, поскольку микропрепарат готовится в «высушенном виде».

Ультрамикроскопия отличается от обычной световой микроскопии способом подвода потока света к наблюдаемому объекту. Объект освещается мощным боковым потоком света на темном фоне. Главным условием возможности наблюдения микрочастиц является отсутствие распространения падающего светового потока в направлении рассеянных лучей. Наблюдатель в данном случае видит не сами частицы, а рассеянный ими световой поток, даже если размер объектов меньше разрешающей способности используемого микроскопа. Кажущийся диаметр частиц складывается из их истинного размера и разрешающей силы микроскопа.

Метод может быть использован для подсчета количества объектов с размерами частиц до 2 – 3 нм, а также для определения линейных размеров объектов.

Метод счета в данном случае более применим при исследовании клеток микроорганизмов, белковых мицелл и микроструктур, образуемых высокомолекулярными соединениями.

Теория светорассеяния (опалесценции) была сформулирована Рэлеем для частиц дисперсной фазы сферической формы, не поглощающих света. Согласно данной теории частицы в дисперсной системе настолько далеко друг от друга, что вторичным светорассеянием можно пренебречь. Исходя из сделанного допущения, интенсивность рассеянного света (I_p) является функцией частичной концентрации дисперсной фазы. Теория Рэлея применима к дисперсным системам с частицами, размеры которых значительно меньше длины волны падающего света ($r \leq 0,1\lambda$). В теории получено уравнение для интенсивности света, рассеянного единицей объема дисперсной системы со сферическими частицами:

$$I_p = I_0 \frac{24\pi^3 v V^2}{\lambda^4 R^2} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2\theta), \quad (16)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; v – частичная концентрация дисперсной фазы; V – объем частицы; λ – длина волны падающего света; R – расстояние от частицы до приемника излучения; n_1 – показатель преломления дисперсной фазы; n_0 – показатель преломления дисперсионной среды; θ – угол между рассеянным и падающим излучением.

С увеличением размеров частиц дисперсной фазы изменяется функциональная зависимость интенсивности светорассеяния от длины волны падающего света. Так, при размерах частиц, сопоставимых с длиной волны падающего света, $I_p \sim 1 / \lambda^2$. Закон Рэлея не выполняется для дисперсных систем с частицами, поглощающими свет.

На измерении интенсивности света, прошедшего через слой дисперсной системы определенной толщины, основан турбидиметрический метод анализа дисперсных систем. Интенсивность проходящего через систему светового потока ослабляется пропорционально возрастанию интенсивности светорассеяния. Если условно принять рассеянный свет за поглощенный, то справедливо соотношение, аналогичное закону Бугера-Ламберта-Бэра для поглощения света молекулярными растворами:

$$I_{\text{п}} = I_0 e^{-\tau \ell}, \quad (17)$$

где $I_{\text{п}}$ – интенсивность прошедшего света; τ – коэффициент мутности, характеризующий способность системы рассеивать свет; ℓ – толщина слоя системы, через которую проходит световой поток.

В соответствии с уравнением (17) коэффициент мутности связан с оптической плотностью (D):

$$\ln \frac{I_0}{I_{\text{п}}} = \tau \ell = 2,3 \lg \frac{I_0}{I_{\text{п}}} = 2,3D. \quad (18)$$

Интенсивность прошедшего света можно представить в виде разности:

$$I_{\text{п}} = I_0 - I_p^1, \quad (19)$$

где I_p^1 – интенсивность света, рассеянного образцом длиной ℓ . Подставив уравнение (19) в (18), получим:

$$\ln \frac{I_0}{I_0 - I_p^1} = \tau \ell \quad \text{или} \quad -\tau \ell = \ln \frac{I_0 - I_p^1}{I_0} = \ln \left[1 - \frac{I_p^1}{I_0} \right]. \quad (20)$$

Принимая во внимание, что $I_p^1 \ll I_0$, разлагая в ряд логарифм и пренебрегая бесконечно малыми величинами второго порядка, получим:

$$\ln \left[1 - \frac{I_p^1}{I_0} \right] \approx -\frac{I_p^1}{I_0} = -\tau \ell. \quad (21)$$

Из уравнения (21) следует, что коэффициент мутности выражается отношением интенсивностей рассеянного и падающего света, отнесенным к единице длины толщины слоя системы, через которую проходит световой поток. Это отношение в соответствии с уравнением Рэлея (16) равно:

$$\tau = \mathbf{K} \frac{vV^2}{\lambda^4}, \quad (22)$$

где \mathbf{K} – коэффициент, включающий константы уравнения Рэлея. Последнее уравнение позволяет определять размеры частиц и концентрацию, измеряя мутность системы или оптическую плотность.

При увеличении размеров частиц и наличии светопоглощения частицами изменяется характер зависимости оптической плотности от длины волны, которая должна быть установлена экспериментально.

Нефелометрический метод основан на непосредственном измерении интенсивности рассеянного дисперсной системой света. Конструкция нефелометра аналогична конструкции фотоэлектроколориметра. Отличие состоит в том, что в нефелометре источник света располагается таким образом, чтобы падающий световой поток был направлен под прямым углом к потоку регистрируемого фотоэлементом рассеянного света (по аналогии с ультрамикроскопом). Метод служит для определения линейных размеров и концентрации дисперсной фазы, а также для определения молекулярных масс полимеров. В последнем случае используется уравнение Рэлея в виде:

$$\tau = \mathbf{K} \frac{Mc}{\lambda^4 N_A \rho}, \quad (23)$$

где \mathbf{M} – средняя молекулярная масса полимера; c – молярная концентрация исследуемого раствора полимера; ρ - плотность дисперсионной среды.

Примеры решения задач

1. Поток света с длиной волны $\lambda = 528$ нм, проходя через эмульсию CCl_4 в воде толщиной слоя $l = 5$ см, ослабляется в результате светорассеяния в два раза. Рассчитайте радиус частиц дисперсной фазы, если ее объемное содержание $C_v = 0,8$ %, показатель преломления CCl_4 $n_1 = 1,460$, воды $n_0 = 1,333$. Свет рассеивается в соответствии с уравнением Рэлея и ослабляется по закону Бугера-Ламберта-Бэра. Учтите, что расстояние от рассеиваемой системы до приемника излучения $R = 1$ м, а угол между падающим и рассеянным излучением $\theta = 90^\circ$.

Решение. Интенсивность света при прохождении через эмульсию уменьшается в соответствии с уравнением Бугера-Ламберта-Бэра, поэтому можно рассчитать коэффициент мутности на основании уравнения (17):

$$\tau = \frac{\ln \frac{I_0}{I_{II}}}{l} = \frac{\ln 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}.$$

Используя уравнение Рэлея в форме (21) с учетом условий задачи ($R=1$ м, $\theta = 90^\circ$, $C_v = vV$), получим:

$$\tau = \frac{24 \pi^3 C_v V}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2.$$

Так как объем сферической частицы рассчитывается по формуле: $V = 4/3 \pi r^3$, то, подставляя его в предыдущее уравнение и выражая радиус капель эмульсии, получим:

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \lambda^4}{32 \pi^4 C_v} \left(\frac{n_1^2 + 2n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right)^2} = \sqrt[3]{\frac{13,85 \cdot (5,28 \cdot 10^{-7})^4}{32 \cdot 3,14^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2}{1,460^2 - 1,333^2} \right)^2} = 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм}.$$

2. При исследовании гидрозоля золота методом поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 70 частиц. Определите средний радиус

частиц золя, считая их форму сферической. Весовая концентрация золя $C = 7 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, плотность $\rho = 19,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

Решение. Находим частичную концентрацию гидрозоль золота: $\nu = \frac{n}{W}$,

где n – число частиц; W – объем.

$$\nu = \frac{70}{1,6 \cdot 10^{-11}} = 43,75 \cdot 10^{11} \text{ 1/м}^3.$$

Затем находим объем одной частицы:

$$V = C/(\nu \cdot \rho) = (7 \cdot 10^{-6}) / (43,75 \cdot 10^{11} \cdot 19,3 \cdot 10^3) = 8,29 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3.$$

Отсюда радиус:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 8,29 \cdot 10^{-23}}{4 \cdot 3,14}} = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ м.}$$

Задачи для самостоятельного решения

1. С помощью нефелометра сравнивают светорассеяние стандартного и исследуемого гидрозоль мастики равных концентраций. Интенсивности рассеянных световых потоков одинаковы при высоте освещенной части исследуемого золя $h_1 = 5$ нм и высоте стандартного золя $h_2 = 21$ нм. Средний радиус частиц стандартного золя 120 нм. Рассчитайте радиус частиц исследуемого золя.
2. Определите диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $2,2 \cdot 10^{-2}$ мм³ подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля $1 \cdot 10^{-4}$ кг/м³, плотность дисперсной фазы 2 г/см³, форма частиц сферическая.
3. С помощью нефелометра сравнивались мутности двух гидрозоль мастики равных концентраций. Получены следующие экспериментальные данные: мутности определяемого и стандартного золь стали одинаковыми при высоте освещенной части стандартного золя $h_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ м и исследуемого золя $h_2 = 19,0 \cdot 10^{-3}$ м. Средний ради-

ус частиц стандартного золя $r_1 = 120 \cdot 10^{-9}$ м. Определите радиус частиц r_2 исследуемого золя.

4. Используя уравнение Рэлея, сравните интенсивности света, рассеянного двумя эмульсиями с равными радиусами частиц и концентрациями: бензола ($n_1 = 1,501$) в воде и н-пентана ($n_1 = 1,357$) в воде. Показатель преломления воды $n_0 = 1,333$.

5. Покажите, в каком случае и во сколько раз интенсивность рассеянного дисперсной системой света больше: при освещении синим светом ($\lambda_1 = 410$ нм) или красным светом ($\lambda_2 = 630$ нм). Светорассеяние происходит в соответствии с уравнением Рэлея, и интенсивности монохроматических пучков света равны.

6. Методом поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,5 \cdot 10^{-11}$ м³ подсчитано 53 частицы аэрозоля масляного тумана. Считая форму частиц сферической, определите их средний радиус. Концентрация золя $c = 21 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, плотность $\rho = 0,92 \cdot 10^3$ кг/м³.

7. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 2 \cdot 10^{-11}$ м³ подсчитано 80 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля $c = 10 \cdot 10^{-5}$ кг/м³, плотность $\rho = 2 \cdot 10^3$ кг/м³. Определите среднюю длину ребра частицы ℓ , считая ее форму кубической.

8. При исследовании гидрозоль золота методом точной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,6 \cdot 10^{-11}$ м³ подсчитано 70 частиц. Определите средний радиус частиц золя, приняв их форму сферической. Весовая концентрация золя $c = 7 \cdot 10^{-6}$ кг/м³, плотность $\rho = 19,3 \cdot 10^3$ кг/м³.

9. Рассчитайте средний радиус частиц гидрозоль латекса полистирола, пользуясь данными, полученными с помощью нефелометра: высота освещенной части стандартного золя $h_1 = 8 \cdot 10^{-3}$ м, средний радиус частиц $88 \cdot 10^{-9}$ м, высота освещенной части золя латекса $h_2 = 18 \cdot 10^{-3}$ м. Концентрации стандартного и исследуемого золь равны.

10. При ультрамикроскопическом исследовании гидрозоль серебра в кювете площадью $5,4 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ и длиной $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}$ подсчитано 2 частицы. Рассчитайте среднюю длину ребра частиц, принимая их форму кубической. Концентрация золя $20 \cdot 10^{-2} \text{ кг/м}^3$, плотность серебра $10,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

11. С помощью метода поточной ультрамикроскопии в прошедшем объеме $W = 2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 100 частиц золя серы. Концентрация золя $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ кг/м}^3$, плотность $1 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Рассчитайте средний радиус частиц, приняв их форму сферической.

12. При изучении ослабления синего света золями мастики получены следующие данные:

Концентрация золя, мас. %	0,60	0,20	0,03	0,04
Толщина слоя, мм	2,5	2,5	20	20
Доля прошедшего света, %	3,1	29,4	2,6	15,9

Покажите применимость уравнения Бугера — Ламберта — Бера для этой дисперсной системы. Рассчитайте, какая доля света будет рассеяна 0,25% зодем при толщине поглощающего слоя 10 мм.

13. Два пучка монохроматического света равной начальной интенсивности с $\lambda_1=440 \text{ нм}$ (синий свет) и $\lambda_2=630 \text{ нм}$ (красный свет) проходят через эмульсию бензола в воде. Рассчитайте отношение интенсивностей прошедшего света, если толщина слоя эмульсии равна а) 1 см; б) 5 см; в) 10 см. Содержание дисперсной фазы 0,10 об.% средний радиус частиц эмульсии 40 нм, показатель преломления бензола и воды соответственно $n_1 = 1,501$ и $n_0 = 1,333$. При расчете примите, что ослабление света происходит только в результате светорассеяния, и показатели преломления не зависят от длины волны света.

14. Рассмотрите возможность применения уравнения Бугера—Ламберта—Бера для гидрозолей гидроксида железа, используя данные по ослаблению монохроматического света ($\lambda=500 \text{ нм}$) этими дисперсными системами:

Концентрация золя, мас. %	0,20	0,10	0,08	0,04	0,02
Толщина слоя, мм	2,5	2,5	2,5	5,0	5,0
Доля прошедшего света, %	1,7	11,8	18,6	18,2	43,0

Определите, какая доля света будет рассеяна 0,02% золем, находящимся в кювете длиной 30 мм.

16. Свет с длиной волны 540 нм и начальной интенсивностью I_0 проходит через слой эмульсии тетралина в воде толщиной:

а) 5 см; б) 10 см; в) 15 см.

Рассчитайте долю прошедшего света I_n/I_0 и постройте график зависимости ее от радиуса частиц дисперсной фазы, изменяющегося в результате опалесценции от 10 до 50 нм. Содержание дисперсной фазы 0,05 мас.%, показатели преломления тетралина и воды $n_1 = 1,540$ и $n_0 = 1,333$ соответственно.

17. Проверьте графически применимость закона Ламберта — Бера к гидрозолю кубового синего красителя, используя экспериментальные данные спектрофотометрического метода:

концентрация золя

$c \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3 \dots\dots\dots 20,0 \quad 40,0 \quad 60,0 \quad 70,0;$

оптическая плотность

$D_\lambda \dots\dots\dots 0,20 \quad 0,38 \quad 0,55 \quad 0,67$

18. Пользуясь экспериментальными данными спектрофотометрических измерений, подтвердите графически применимость закона Ламберта - Бера к гидрозолю сернистого черного красителя и определите концентрацию золя при $D = 0,55$:

концентрация золя

$c \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 \dots\dots\dots 20,0 \quad 40,0 \quad 60,0 \quad 80,0 \quad 100,0 \quad 120,0;$

оптическая плотность

$D_\lambda \dots\dots\dots 0,15 \quad 0,30 \quad 0,43 \quad 0,60 \quad 0,78 \quad 0,92$

Тема 3. Дисперсионный анализ полидисперсных систем

Список литературы

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - М.: Химия. 1989. - С.224-239.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А.Фридрихсберг. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - Л.: Химия. 1984. - С.34-38.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии / Под ред. В.И.Барановой. – М.: Высш. шк., 1989. – С.88-123.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г.Фролова. – М.: Химия, 1986. – С.81-93.

Краткая теоретическая часть

Склонность частиц дисперсной фазы к седиментации (см. тема 1, стр.9) позволяет определить размеры частиц. Из уравнения (11) после подстановки массы одной частицы сферической формы в виде $m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi r^3$ получим выражение для расчета радиуса частицы по скорости ее осаждения:

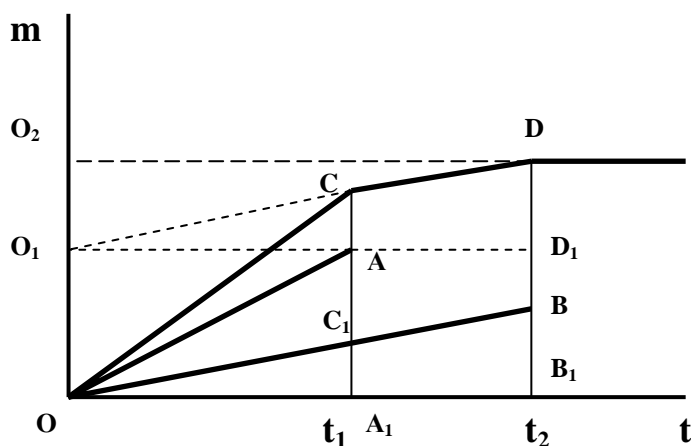


Рис.1. Зависимость массы седиментационного осадка от времени осаждения для бидисперсной системы

$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2g(\rho - \rho_0)}} = \sqrt{\frac{9\eta H}{2g(\rho - \rho_0)t}}, \quad (24)$$

где H – высота, с которой оседают частицы, t – время оседания.

На практике дисперсную систему, содержащую частицы с различными размерами, характеризуют распределением частиц по размерам, а также фракционным составом (содержание дисперсной фазы в заданных интервалах радиусов частиц). Эти характеристики полу-

ной фазы в заданных интервалах радиусов частиц). Эти характеристики полу-

чают, анализируя кинетические кривые осаждения (*кривые седиментации*), обычно представляющие собой зависимости массы осевшего вещества от времени осаждения.

В монодисперсных системах при постоянной скорости осаждения масса седиментационного осадка увеличивается прямо пропорционально времени оседания. На рис. 1 этому соответствуют прямые линии ОА или ОВ, причем в первом случае частицы имеют больший радиус, так как скорость их осаждения, соответствующая угловому коэффициенту линейной зависимости, больше, чем во втором. К моментам времени t_1 и t_2 осядут все частицы.

В суспензии, состоящей из двух фракций, будет происходить одновременное оседание крупных и мелких частиц, общее увеличение массы осадка будет происходить по линейной зависимости ОС, полученной путем сложения ординат прямых ОА и ОВ ($AC=A_1C_1$). Далее увеличение массы осадка происходит за счет оседания мелких частиц – отрезок CD (линия CD параллельна ОВ и $B_1B = D_1D$). В результате изменение массы описывается ломаной линией OCD.

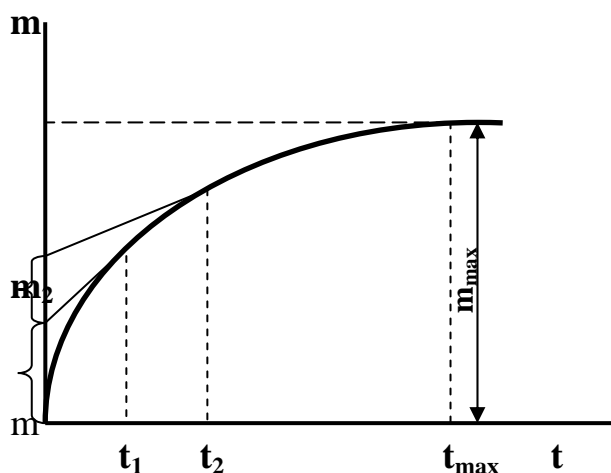


Рис.2. Седиментационная кривая

Если суспензия содержит три фракции частиц, то седиментационная зависимость будет состоять из трех прямолинейных отрезков. При увеличении числа фракций увеличивается число отрезков, и для реальной полидисперсной системы седиментационная зависимость имеет вид плавной кривой (рис.2).

Из рис. 1 видно, что отрезок ординаты OO_1 равен массе более крупных частиц, а O_1O_2 – массе частиц мелких размеров ($OO_1=A_1A$; $O_1O_2=D_1D=B_1B$). Если в некоторых точках на седиментационной кривой (рис.2), соответствующих различным временам оседания (t_1, t_2, \dots, t_{max}), провести касательные, то они отсекут на оси ординат отрезки, равные массе частиц,

и для реальной полидисперсной системы седиментационная зависимость имеет вид плавной кривой (рис.2). Из рис. 1 видно, что отрезок ординаты OO_1 равен массе более крупных частиц, а O_1O_2 – массе частиц мелких размеров ($OO_1=A_1A$; $O_1O_2=D_1D=B_1B$). Если в некоторых точках на седиментационной кривой (рис.2), соответствующих различным временам оседания (t_1, t_2, \dots, t_{max}), провести касательные, то они отсекут на оси ординат отрезки, равные массе частиц,

оседающих за соответствующие промежутки времени: m_1 – за время t_1 ; m_2 – за время t_2, \dots, m_{\max} (максимальная масса осадка) - за время t_{\max} . Очевидно, что к каждому данному моменту времени t_i полностью оседают частицы с радиусом, равным или большим того, который может быть вычислен по уравнению (24), и частично те, радиус которых меньше. Масса частиц m_i , найденная по отрезку ординаты, отсекаемому касательной, дает массу седиментационного осадка, содержащего частицы с $r \geq r_i$, где r_i – радиус, рассчитанный по уравнению (24). Значение t_{\max} , соответствующее концу оседания частиц, находят в точке, где горизонтальная прямая отрывается от криволинейного участка седиментационной кривой. По этой величине рассчитывают радиус самых мелких частиц (r_{\min}). Размер самых крупных частиц r_{\max} с достаточной точностью определяют, проводя касательную к седиментационной кривой из начала координат. Точка, где касательная расходится с кривой, соответствует времени, по которому можно вычислить максимальный радиус.

Для построения интегральной кривой распределения частиц по радиусам рассчитывают содержание отдельных фракций в процентах по уравнению:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_{\max}} 100, \quad (25)$$

где m_i – масса частиц данной фракции. Очевидно, $Q_1 + Q_2 + \dots + Q_n = 100 \%$.

При построении интегральной кривой (рис.3) на оси абсцисс отклады-

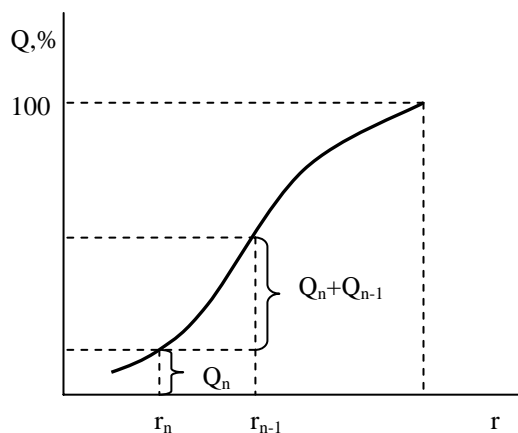


Рис.3. Интегральная кривая распределения

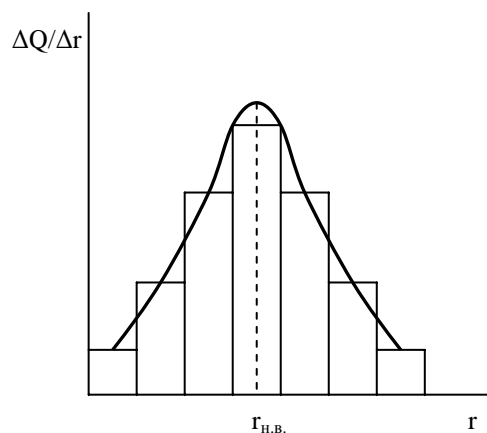


Рис.4. Дифференциальная кривая распределения

вают значения эквивалентных радиусов, начиная с радиусов самых мелких частиц, а на оси ординат – нарастающее суммарное содержание всех частиц от наименьшего до данного радиуса включительно. Например, содержание частиц самой мелкой фракции (меньше радиуса r_n) составляет Q_n ; для частиц следующей, более крупной фракции (радиусы частиц от r_n до r_{n-1}) суммарное содержание равно Q_n+Q_{n-1} и т.д. Таким образом, последняя суммарная величина Q , соответствующая фракции от r_n до r_{max} , составит 100%.

Эквивалентный радиус, соответствующий наиболее вероятному в данной системе ($r_{н.в.}$), находят из дифференциальной кривой распределения, которую рассчитывают путем дифференцирования интегральной зависимости. На рис. 4 изображена дифференциальная кривая распределения, которая может быть получена путем разбиения интервала радиусов интегральной зависимости на равные промежутки Δr и нахождения значений разностей соответствующих ординат ΔQ . Откладывая на оси абсцисс значения эквивалентных радиусов r , а на оси ординат - отношение $\Delta Q/\Delta r$, строят прямоугольники. В полученной гистограмме площадь каждого прямоугольника представляет собой содержание фракции осадка в пределах выбранного интервала радиусов. Соединив плавной кривой середины верхних оснований прямоугольников, получают искомую зависимость.

Если частица имеет наноразмеры, то скорость ее осаждения в гравитационном поле очень мала. Так, например, если частица, имеющая радиус 10 мкм, оседает на расстояние 1 см в воде за 28 секунд, то с радиусом 10 нм данное расстояние она должна проходить за один год. Осаждению таких мелких частиц мешают перепады температур, малейшая вибрация и, наконец, тепловое движение молекул дисперсионной среды.

Для осуществления седиментации наноразмерных частиц шведскому ученому Сведбергу удалось сконструировать центрифугу с частотой вращения ротора в несколько десятков тысяч оборотов в секунду. Под действием центробежной силы при постоянной угловой скорости вращения (ω) частица движется, удаляясь от центра вращения. Для оценки скорости осаждения частиц с

известным радиусом r в центробежном поле можно в первом приближении воспользоваться уравнением (11), подставив в него вместо ускорения свободного падения величину центробежного ускорения $\omega^2 x$. Однако для расчета размеров частиц по опытным данным необходимо учитывать, что частицы, удаляясь от центра вращения, движутся с переменной все возрастающей скоростью, описываемой уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{m\omega^2 x (\rho - \rho_0)}{6\pi \eta r \rho}, \quad (26)$$

где x – расстояние от оси ротора до частицы; $\omega = 2\pi n$, где n – число оборотов центрифуги в единицу времени. Выразив массу частицы через радиус, разделив переменные в уравнении (26) и проведя интегрирование в пределах промежутка времени от 0 до t , которому соответствует оседание частицы с уровня x_1 до уровня x_2 , получим:

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2 \omega^2 (\rho - \rho_0) t}{9\eta}. \quad (27)$$

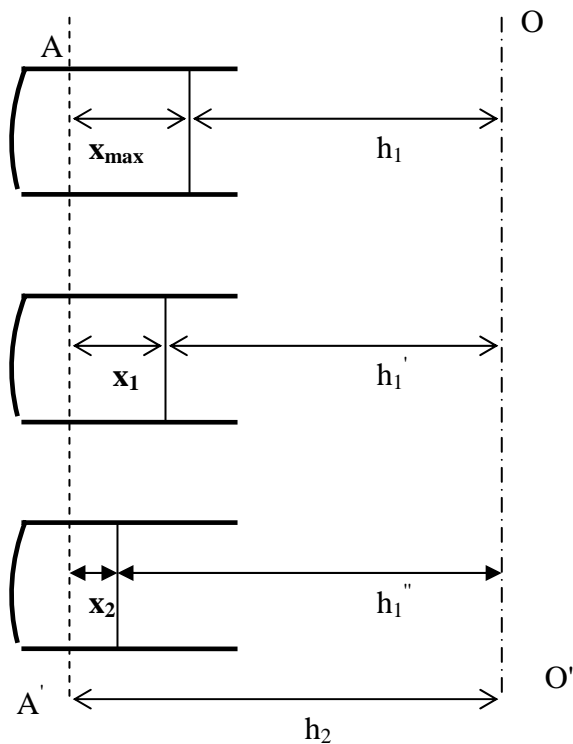


Рис. 5. К расчету распределения частиц в центробежном поле (OO' – ось центрифуги; AA' – плоскость наблюдения)

Откуда получаем уравнение Тальбо-Сведберга для расчета радиуса частицы:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\rho - \rho_0) \omega^2 t}}. \quad (28)$$

Очевидно, для конкретных условий опыта

$$\sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0) \omega^2}} = K, \quad (29)$$

$$r = K \sqrt{\frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{t}}.$$

Вышеприведенные уравнения справедливы для сферических частиц, движущихся равномерно с небольшой скоро-

стью. Если форма частиц отличается от сферической, то радиус, рассчитываемый из уравнения (28), называется *эквивалентным*.

Расстояние между оседающими частицами должно быть велико, чтобы не было взаимодействия между ними, поэтому массовая концентрация частиц не должна превышать 1 %.

Определяя экспериментально массу седиментационного осадка в центробежном поле, полученную через определенные промежутки времени, можно построить седиментационную кривую, рассчитать радиусы частиц и обычным путем построить кривые распределения.

Чтобы избежать трудностей при введении поправок на время разгона и остановки центрифуги, рекомендуют другую методику эксперимента: помещают разные объемы суспензии в пробирки для центрифугирования (рис.5), то есть изменяют высоту столба суспензии (x_{\max} , x_1 и т.д.) и, следовательно, изменяют h_1 (h_1 , h_1' , и т.д.) при постоянном значении h_2 . Центрифугирование ведут в течение одинакового времени, необходимого для почти полного оседания частиц с наименьшей высоты. Рассчитывают радиусы частиц по уравнениям (29) для выбранного постоянного времени центрифугирования. Затем определяют время оседания этих частиц с максимальной высоты x_{\max} :

$$t^* = \frac{K^2}{r^2} \ln \frac{x_{\max} + h_1}{h_1}. \quad (30)$$

Экспериментально найденные массы выпавшего осадка в пробирках центрифуги (m_{\max} , m_1 , m_2 и т.д.) приводят путем пересчета к максимальной высоте столба суспензии, определяя «приведенные» массы осадка (M) следующим образом: если масса осадка, выпавшего за время t с высоты x_1 , равна m_1 , то с высоты x_{\max} за то же самое время выпадает $M_1 = (x_{\max}/x_1) m_1$ и так далее. Содержание фракций седиментационного осадка находят по уравнению, %: $Q_i = (M_i/M_{\max}) 100$, где M_{\max} – максимальная масса, полученная в результате полного оседания.

Для построения кривых распределения частиц существуют аналитические методы, одним из которых является метод, предложенный *Н.Н.Цюрупой*. Согласно этому методу кривая осаждения описывается уравнением:

$$m = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \alpha, \quad (31)$$

где Q_m и τ – некоторые постоянные, имеющие соответственно размерности массы и времени. Физический смысл константы Q_m становится ясным, если предположить, что $\tau \rightarrow \infty$. При этом $\tau/(\tau + \tau_0) \rightarrow 1$ и $m \rightarrow Q_m$. Таким образом, Q_m характеризует количество порошка, которое оседает за бесконечно большой интервал времени. При $\tau = \tau_0$ $m = Q_m/2$, поэтому τ_0 иногда называют «ловинным временем седиментации».

Для нахождения этих величин уравнение (31) записывают в виде:

$$\tau/m = \tau_0/Q_m + \tau/Q_m. \quad (32)$$

В координатах τ/m - τ это уравнение прямой. Котангенс угла наклона прямой к оси τ равен Q_m , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, - τ_0/Q_m .

Кривую осаждения (рис.2) математически можно описать также с помощью дифференциального уравнения:

$$m = Q + \left(\frac{dm}{d\tau} \right) \tau, \quad (33)$$

где Q – масса осадка, осевшая к данному моменту времени τ ; m – масса осадка, состоящая из частиц с радиусами r , большими, чем рассчитанные из уравнений (24) или (29) для данного момента времени τ ; $dm/d\tau$ - производная, вычисленная для момента времени τ .

Из уравнения (33) следует:

$$Q = m - \left(\frac{dm}{d\tau} \right) \tau. \quad (34)$$

Подставляя в (34) m и $dm/d\tau$ в соответствии с уравнением (31), получим:

$$Q = Q_m \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_0} \right)^2 = Q_m \alpha^2. \quad (35)$$

Величина α может быть выражена через радиусы частиц, определяемые из уравнений (24) или (29):

$$\alpha = \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = \frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2}, \quad (36)$$

где r_0 – радиус частиц, вычисленный при значении τ_0 .

Таким образом,

$$Q = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} \right)^2 = Q_m \alpha^2. \quad (37)$$

Уравнение (37) представляет собой аналитическое выражение интегральной кривой распределения.

Уравнение дифференциальной кривой распределения получим после дифференцирования (37) по r :

$$F = \left| \frac{dQ}{dr} \right| = 4Q_m \frac{r r_0^4}{(r_0^2 + r^2)^3} = \frac{4Q_m}{r_0} \alpha^2 \sqrt{\alpha(1-\alpha)}. \quad (38)$$

По уравнениям для интегральной и дифференциальной функций распределения можно определить значения трех основных радиусов, характеризующих полидисперсную систему. Минимальный радиус можно получить из уравнения (36) при $Q=100\%$:

$$r_{\min} = r_0 (0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2}. \quad (39)$$

Дифференцируя уравнение (38) по r и приравнявая производную к нулю (для максимума функции), можно получить значение наиболее вероятного радиуса:

$$r_{н.в} = r_0/2,24. \quad (40)$$

За максимальное значение радиуса принимают $r_{\max}=3r_0$ (41), при котором значение функции распределения составляет $\sim 0,01$ от его максимального значения.

Примеры решения задач

1. Рассчитайте и сравните скорости оседания частиц в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц 100 нм; плотность дисперсной фазы 2000 кг/м³; плотность дисперсионной среды 1000 кг/м³; вязкость 10⁻³ Па·с; центробежное ускорение 200 g.

Решение. Скорость оседания в гравитационном поле выразим из уравнения (24):

$$U_{\Gamma} = \frac{2r^2 g (\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{2 \cdot 10^{-14} \cdot 9,81 \cdot 10^3}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-8} \text{ м/с.}$$

Скорость оседания частиц в центробежном поле рассчитывают по уравнению, полученному из (26) после подстановки $m=4/3\pi r^3 \rho$:

$$U_{\Pi} = \frac{2\omega^2 x r^2 (\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 9,81 \cdot 10^{-14} \cdot 1000}{9 \cdot 10^{-3}} = 4,36 \cdot 10^{-6} \text{ м/с,}$$

$$U_{\Pi}/U_{\Gamma} = 100.$$

2. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание частиц радиусом 50 нм плотностью 3000 кг/м³ в среде с плотностью 1000 кг/м³ и вязкостью 10⁻³ Па·с при температуре 300 К?

Решение. Для того чтобы происходило оседание частиц, необходимо преобладание скорости оседания над скоростью теплового движения примерно на порядок. Для оценки скорости теплового движения частиц рассчитывают средний сдвиг за 1 секунду по уравнению (7):

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{8,314 \cdot 300 \cdot 1}{3 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м/с.}$$

Задаются скоростью оседания в центробежном поле $U_{\Pi}=3 \cdot 10^{-5}$ м/с и рассчитывают центробежное ускорение:

$$\omega^2 x = \frac{9\eta U_{\Pi}}{2r^2 (\rho - \rho_0)} = \frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 25 \cdot 10^{-16} \cdot 2000} = 27 \cdot 10^3 \text{ м/с} \cong 3000g.$$

3. Постройте функции распределения частиц по размерам пигмента кубового желтого в воде по экспериментальным данным седиментации в центробежном

поле: частота вращения центрифуги 2000 об/мин; вязкость среды 10^{-3} Па·с; плотность дисперсной фазы 1300 кг/м^3 ; плотность дисперсионной среды 1000 кг/м^3 ; время центрифугирования 180 секунд; максимальная высота оседания 6 см; максимальная масса выпавшего осадка (после полного оседания) $63 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$; расстояние от оси вращения центрифуги до плоскости наблюдения 14 см. Масса седиментационного осадка, полученного в пробирках с разной высотой столба суспензии (x), приведена в таблице.

Опытные данные			Расчетные данные				
$x \cdot 10^2, \text{ м}$	$h_1 \cdot 10^2, \text{ м}$	$m \cdot 10^6, \text{ кг}$	$r \cdot 10^7, \text{ м}$	$t^*, \text{ с}$	$M \cdot 10^6, \text{ кг}$	$Q, \%$	t^*/Q
1	13	8,7	3,76	919	52,3	83,0	11,07
2	12	12,6	5,42	472	37,8	60,0	7,87
3	11	15,6	6,78	323	31,2	49,5	6,53
4	10	18,4	8,00	251	27,6	43,8	5,73
5	9	20,6	9,18	208	24,7	39,2	5,31
6	8	23,4	10,32	180	23,4	37,1	4,85

Решение. Расчет проводят в следующем порядке.

1. Рассчитывают радиусы частиц по уравнению (28) при постоянном времени центрифугирования $t = 180 \text{ с}$.

Угловая скорость равна:

$$\omega = 2\pi n/60 = (2 \cdot 3,14 \cdot 2000)/60 = 209 \text{ с}^{-1},$$

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)\omega^2}} = \sqrt{\frac{9 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 0,3 \cdot 10^3 \cdot 209^2}} = 1,85 \cdot 10^{-5},$$

$$r_1 = K \sqrt{\frac{\ln \frac{x_2}{x_1}}{t}} = 1,85 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{\ln(14/13)}{180}} = 3,76 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

Аналогично рассчитывают r_2 и т.д.; их значения заносят в таблицу.

2. Определяют время оседания частиц с максимальной высоты $x_{\max} = 6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ по уравнению (30):

$$t_1^* = \frac{K^2}{r^2} \ln \frac{x_{\max} + h_1}{h_1} = \frac{1,85^2 \cdot 10^{-10}}{3,76 \cdot 10^{-14}} \ln \frac{6 \cdot 10^{-2} + 13 \cdot 10^{-2}}{13 \cdot 10^{-2}} = 919 \text{ с}.$$

Таким же способом рассчитывают t_2^* , t_3^* и т.д.; значения заносят в таблицу.

3. Экспериментально найденные массы выпавшего осадка приводят путем пересчета к максимальной высоте столба суспензии, определяя «приведенные» массы осадка:

$$M_1 = (x_{\max}/x) m_1 = (6/1) 8,7 \cdot 10^{-6} = 52,3 \cdot 10^{-6} \text{ кг и т.д.}$$

Полученные значения записывают в таблицу.

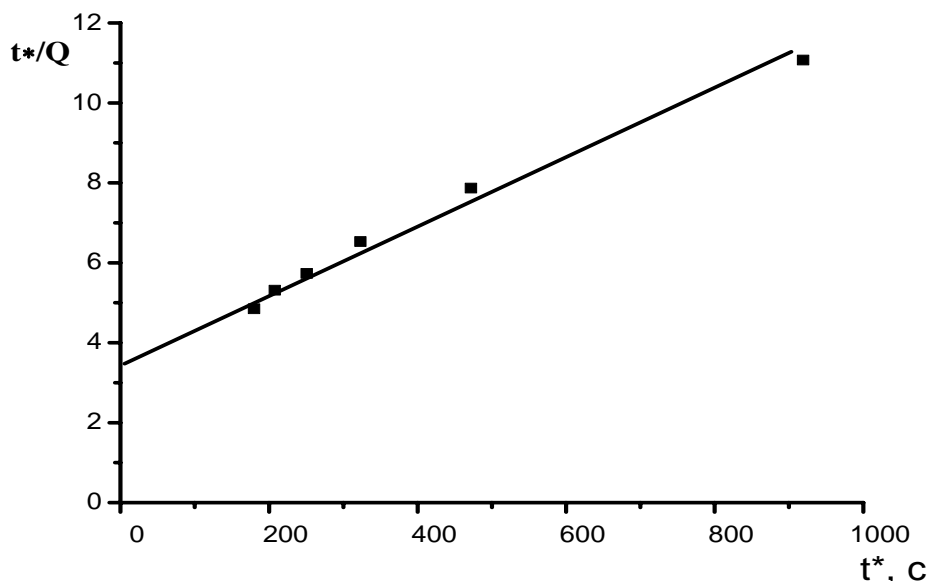


Рис.6. К расчету кривых распределения частиц кубового желтого

4. Вычисляют содержание фракций седиментационного осадка, (%):

$$Q_1 = (M_1/M_{\max}) 100 = (52,3 \cdot 10^{-6}/63 \cdot 10^{-6}) \cdot 100 = 83,0 \% \text{ и т.д.}$$

Результаты расчетов заносят в таблицу.

5. Вычисляют значения t^*/Q для различных моментов времени для каждой строки таблицы и получают линейную зависимость в координатах $t^*/Q = f(t^*)$ (рис.6). С помощью метода наименьших квадратов находим $\tau_0/Q_m = 3,66$ и $Q_m=121,39$ согласно уравнению (32).

6. Вычисляют r_0 при $\tau_0 = 3,66 \cdot 121,39 = 444$ с.

$$r_0 = 1,85 \cdot 10^{-5} \sqrt{\frac{\ln \frac{19}{13}}{444}} = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

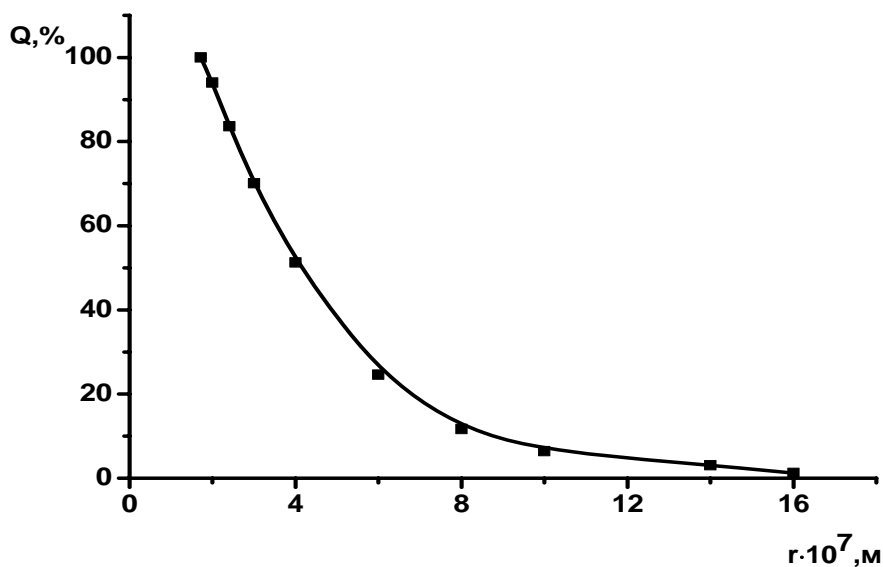


Рис.7. Интегральная функция распределения частиц по радиусам.

Вычисляют $r_{\min} = r_0(0,1\sqrt{Q_m} - 1)^{1/2} = 5,4 \cdot 10^{-7} (0,1\sqrt{121,39} - 1)^{1/2} = 1,72 \cdot 10^{-7} \text{ м};$

$r_{\max} = 3 \cdot r_0 = 16,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}; r_{н.в} = 5,4 \cdot 10^{-7} / 2,24 = 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$

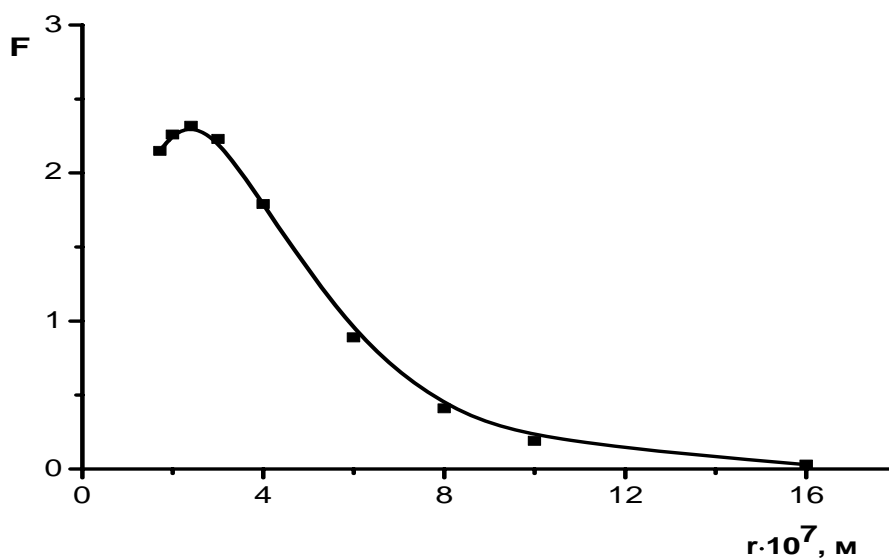


Рис.8. Дифференциальная функция распределения частиц по радиусам.

Задаваясь значениями радиусов частиц в интервале от минимального до максимального, по уравнению (37) строят интегральную функцию распределения частиц красителя по радиусам (рис.7). Каждая ордината на графике данной

функции соответствует процентному содержанию частиц с радиусами большими, чем соответствующая абсцисса. Дифференциальную функцию распределения вычисляют по уравнению (38). Из данных рис.8 следует, что наиболее вероятный радиус частиц, соответствующий максимуму функции F , составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-7}$ м.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения для суспензий оксида алюминия в метаноле по следующим экспериментальным данным:

t, мин...	2	3	5	10	20	30	50	80	120	150
m, мг...	19	31	46	57	65	69	74	78	80	80

Плотность дисперсной фазы составляет $3,9 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $0,79 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $1,2 \cdot 10^{-3}$ Па·с; высота оседания 0,08 м. Используйте метод построения касательных к кривой седиментации.

2. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц Al_2O_3 в воде по следующим экспериментальным данным, полученным в результате графической обработки седиментационной кривой (t – время оседания для точки, в которой проведена касательная к седиментационной кривой):

t, с.....	60	150	300	360	450	1000	2400
Q, %.....	4	7	29	11	32	12	5

Высота оседания 0,08 м; вязкость среды 10^{-3} Па·с; плотность Al_2O_3 составляет $4 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность воды $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

3. Постройте седиментационную кривую, рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц талька в воде, используя графический метод обработки кривой седиментации:

t, с.....	15	30	60	120	240	360	480	600
m, мг.....	3	6,0	8,0	9,0	12,0	13,0	13,5	13,5

Высота оседания 0,1 м; вязкость среды 10^{-3} Па·с; плотность дисперсной фазы составляет $2,74 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность воды $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

4. Рассчитайте и постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения частиц графита в анилине по следующим данным, полученным в результате графической обработки седиментационной кривой (t – время оседания для точки, в которой проведена касательная к седиментационной кривой):

t, с.....	60	300	600	1200	1800	3000	4200
Q, %.....	12,9	42,3	23,7	8,0	5,8	5,3	2

Высота оседания 0,12 м; вязкость среды $4,4 \cdot 10^{-3}$ Па·с; плотность графита составляет $2,1 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность воды $1 \cdot 10^3$ кг/м³.

5. Рассчитайте и сравните скорости оседания частиц глины в воде в гравитационном и центробежном полях при следующих условиях: радиус частиц 2 мкм; высота оседания 0,2 м; плотность дисперсной фазы $2,7 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; частота вращения центрифуги 1000 об/мин.

6. Какое центробежное ускорение должна иметь центрифуга, чтобы вызвать оседание коллоидных частиц AgCl в водной среде при следующих условиях: плотность дисперсной фазы $5,6 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $1 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с; температура 300 К.

7. Рассчитайте размер частиц AgCl в ацетоне, если время их оседания в центрифуге составило 8 мин при следующих условиях: исходный уровень 0,05 м; конечный уровень 0,10 м; плотность дисперсной фазы $5,6 \cdot 10^3$ кг/м³; плотность дисперсионной среды $0,79 \cdot 10^3$ кг/м³; вязкость $0,33 \cdot 10^{-3}$ Па·с; частота вращения центрифуги 1800 об/мин.

8. Постройте функции распределения частиц по размерам по экспериментальным данным седиментации в центробежном поле: частота вращения центрифуги 2500 об/мин; вязкость среды 10^{-3} Па·с; плотность дисперсной фазы 1600 кг/м³; плотность дисперсионной среды 1000 кг/м³; время центрифугирования 15 минут; максимальная высота оседания 5 см; максимальная масса выпавшего

осадка (после полного оседания) $40 \cdot 10^{-6}$ кг; расстояние от оси вращения центрифуги до плоскости наблюдения 12 см. Масса седиментационного осадка, полученного в пробирках с разной высотой столба суспензии (х), приведена в таблице.

$x \cdot 10^2$, м	1	2	3	4	5
$m \cdot 10^6$, кг.....	9,5	18,6	24,3	30,5	36,0

9. Постройте функции распределения частиц по размерам по экспериментальным данным седиментации в центробежном поле: частота вращения центрифуги 2800 об/мин; вязкость среды 10^{-3} Па·с; плотность дисперсной фазы 1600 кг/м^3 ; плотность дисперсионной среды 1000 кг/м^3 ; время центрифугирования 10 минут; максимальная высота оседания 6 см; максимальная масса выпавшего осадка (после полного оседания) $48 \cdot 10^{-6}$ кг; расстояние от оси вращения центрифуги до плоскости наблюдения 14 см. Масса седиментационного осадка, полученного в пробирках с разной высотой столба суспензии (х), приведена в таблице.

$x \cdot 10^2$, м	1	2	3	4	5	6
$m \cdot 10^6$, кг.....	5,7	8,7	10,7	12,3	13,3	15,0

10. Постройте функции распределения частиц по размерам по экспериментальным данным седиментации в центробежном поле: частота вращения центрифуги 2000 об/мин; вязкость среды 10^{-3} Па·с; плотность дисперсной фазы 1900 кг/м^3 ; плотность дисперсионной среды 1000 кг/м^3 ; время центрифугирования 10 минут; максимальная высота оседания 6 см; максимальная масса выпавшего осадка (после полного оседания) $48 \cdot 10^{-6}$ кг; расстояние от оси вращения центрифуги до плоскости наблюдения 15 см. Масса седиментационного осадка, полученного в пробирках с разной высотой столба суспензии (х), приведена в таблице.

$x \cdot 10^2$, м	1	2	3	4	5	6
$m \cdot 10^6$, кг.....	9,2	12,2	15,3	17,8	19,0	21,1

Тема 4. Физико-химические закономерности процессов, протекающих в нанопористых системах

Список литературы

1. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - М.: Химия. 1989. - С.153-174.
2. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии / Д.А.Фридрихсберг. - Изд. 2-е; перераб. и доп. - Л.: Химия. 1984. - С.140-144.
3. Расчеты и задачи по коллоидной химии / Под ред. В.И.Барановой. – М.: Высш. шк., 1989. – С.27-55.
4. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: конспект лекций / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. - С.45-55.

Краткая теоретическая часть

Высокопористые системы, к которым относятся алюмосиликаты, силикагель, цеолиты, активированные угли имеют большое значение в химической технологии. Они используются в качестве адсорбентов и катализаторов. К пористым наносистемам, если воспользоваться классификацией Дубинина, можно отнести переходнопористые (диаметр пор от 1,5 до 100 нм) и микропористые (диаметр пор от 0,5 до 1,5 нм) системы.

В переходных порах при адсорбции паров и условии смачивания поверхности твердого адсорбента жидким адсорбатом протекает процесс капиллярной конденсации при давлениях, меньших давления насыщенного пара p_s . При малых значениях относительного давления p/p_s на стенках пор в результате адсорбции образуется слой адсорбата – конденсата с вогнутым мениском. Связь между давлением пара и кривизной поверхности устанавливается с помощью уравнения Томсона – Кельвина:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma v_m (K_1 + K_2)}{RT}\right), \quad (41)$$

где p – давление насыщенного пара адсорбата над вогнутой поверхностью; p_s – давление насыщенного пара адсорбата над плоской поверхностью; σ – поверхностное натяжение конденсата; V_m – молярный объем конденсата; K_1 и K_2 – главные кривизны поверхности; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Для вогнутого шаровидного мениска с радиусом r_m $K_1 = K_2 = 1/r_m$, и уравнение (41) имеет следующий вид:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma v_m}{RT r_m}\right). \quad (42)$$

Для вогнутого цилиндрического мениска с радиусом r_u $K_1 = 0$, $K_2 = 1/r_u$, и уравнение (41) приобретает вид:

$$p = p_s \exp\left(-\frac{\sigma v_m}{RT r_u}\right). \quad (43)$$

Адсорбенты имеют, как правило, сложную пористую структуру, состоящую из пор различной формы. Вид зависимости количества адсорбированного вещества (a моль/кг) от давления (p или p/p_s) при постоянной температуре, называемой *изотермой адсорбции*, определяется формой пор. Для реальных адсорбентов, ввиду наличия в их структуре цилиндрических пор с двумя открытыми концами, наблюдается явление капиллярно - конденсационного гистерезиса, когда прямой и обратный ход изотермы адсорбции не совпадают (рис.9). Так как процесс десорбции протекает с поверхности шаровидного мениска постоянного радиуса кривизны, десорбционную ветвь изотермы используют для расчета пористости адсорбента и распределения пор по радиусам.

Объем пор единицы массы адсорбента без учета толщины слоя адсорбата до начала конденсации (V) рассчитывают по формуле:

$$V = a V_m. \quad (44)$$

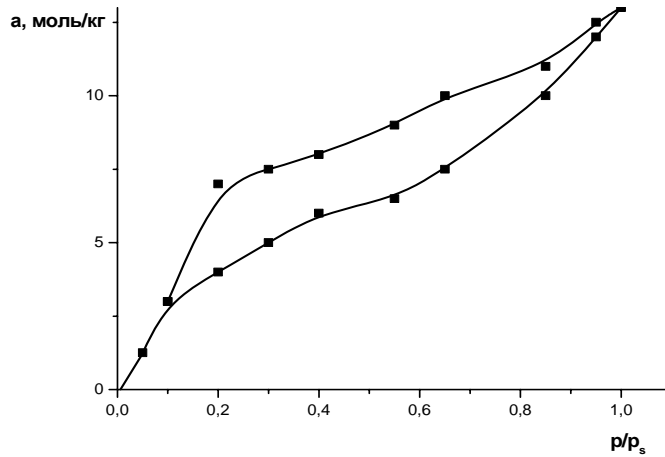


Рис.9. Изотерма капиллярной конденсации

Радиусы шаровидных менисков, которые можно приблизительно считать равными радиусам пор, вычисляют на основании уравнения (42), используя значения относительных давлений, соответствующие рассчитанным значениям объема пор, и строят интегральную кривую распределения пор адсорбента по радиусам в координатах $V = f(r)$ и дифференциальную кривую распределения - в координатах $\Delta V/\Delta r = f(r)$.

Изотермы капиллярной конденсации можно использовать для расчета *удельной поверхности* адсорбента. Так, при условии постоянства температуры и объема малое изменение энергии Гельмгольца (dA) равно:

$$dA = -\sigma ds, \quad (45)$$

где ds – уменьшение поверхности адсорбента в результате заполнения пор адсорбентом. С другой стороны, изменение энергии Гельмгольца равно работе адсорбции некоторого малого количества адсорбата (dn):

$$dA = RT \ln(p_s/p) dn. \quad (46)$$

Приравняв правые части уравнений (45) и (46) и разделив обе части полученного уравнения на массу адсорбента (m), получим:

$$-\sigma ds_{уд} = RT \ln(p_s/p) da, \quad (47)$$

$$ds_{уд} = -\frac{RT}{\sigma} \ln \frac{p_s}{p} da. \quad (48)$$

После интегрирования уравнения (48) во всем интервале капиллярной конденсации от $s_{уд,к}$ – площади, соответствующей началу конденсации, до $s_{уд,∞}$ – площади, соответствующей полному заполнению пор, получим уравнение:

$$s_{уд,к} - s_{уд,∞} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p_s}{p} da, \quad (49)$$

где a_k и a_∞ - значения адсорбции, соответствующие началу и концу капиллярной конденсации. При условии $s_{уд,к} \gg s_{уд,∞}$ (при заполнении пор площадь поверхности значительно уменьшается) из уравнения (49) следует, что

$$s_{уд,к} = \frac{RT}{\sigma} \int_{a_k}^{a_\infty} \ln \frac{p_s}{p} da. \quad (50)$$

Величину удельной поверхности находят путем графического интегрирования, определяя из графика площадь, ограниченную координатами a_k и a_∞ и десорбционной ветвью изотермы адсорбции (рис. 10).

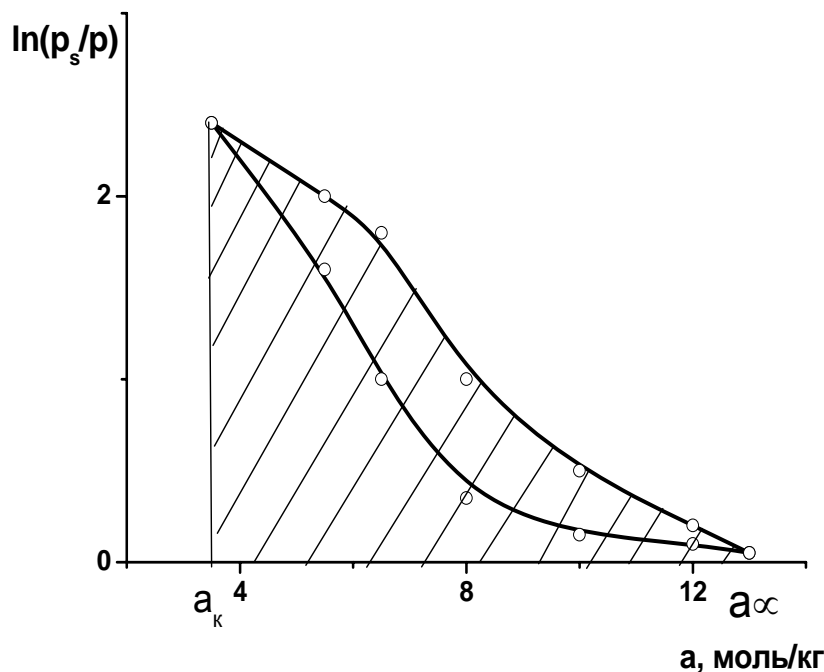


Рис.10. Зависимость $\ln(p/p_s)$ от величины адсорбции в области капиллярной конденсации

Для микропористых адсорбентов закономерности адсорбции описываются теорией объемного заполнения микропор. М.М.Дубининым предложено следующее уравнение изотермы адсорбции:

$$\ln a = \ln \frac{V_0}{V_m} - k(RT \ln \frac{p_s}{p})^2, \quad (51)$$

которое используется для определения предельного адсорбционного объема (V_0), равного объему микропор. С этой целью изотерму адсорбции строят в координатах $\ln a - (\ln \frac{p_s}{p})^2$ и по отрезку, отсекаемому на оси ординат при

$$(\ln \frac{p_s}{p})^2 = 0, \text{ рассчитывают } V_0.$$

Примеры решения задач

1. По экспериментальным данным адсорбции паров воды при $T = 293 \text{ K}$ постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор по радиусам.

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

$$V_m = 18 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}; \quad \sigma = 0,0725 \text{ Дж/м}^2.$$

Решение. Выбираем точки на десорбционной зависимости и вычисляем для каждой из них объем пор, заполненных конденсатом, и максимальный радиус пор на основании уравнений (44) и (42).

Примеры расчета:

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

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

Расчетные данные заносим в таблицу.

$V \cdot 10^9, \text{ м}^3/\text{кг}$	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

По данным таблицы строим интегральную функцию распределения пор по радиусам (рис.11). Для получения дифференциальной функции распределения разбиваем ось абсцисс на равные отрезки длиной $\Delta r = 2,5 \cdot 10^{-10}$ м в масштабе оси и находим для каждого отрезка функцию $F = (\Delta V / \Delta r)$, где $\Delta V = (V_k - V_n)$ - разность ординат, соответствующих концу и началу отрезка. Дифференциальную функцию распределения пор по радиусам строим, относя полученные значения функции F к серединам отрезков оси абсцисс.

Из рис. 12 находим, что наиболее вероятному радиусу пор соответствует значение $6 \cdot 10^{-10}$ м, отвечающее максимуму дифференциальной кривой.

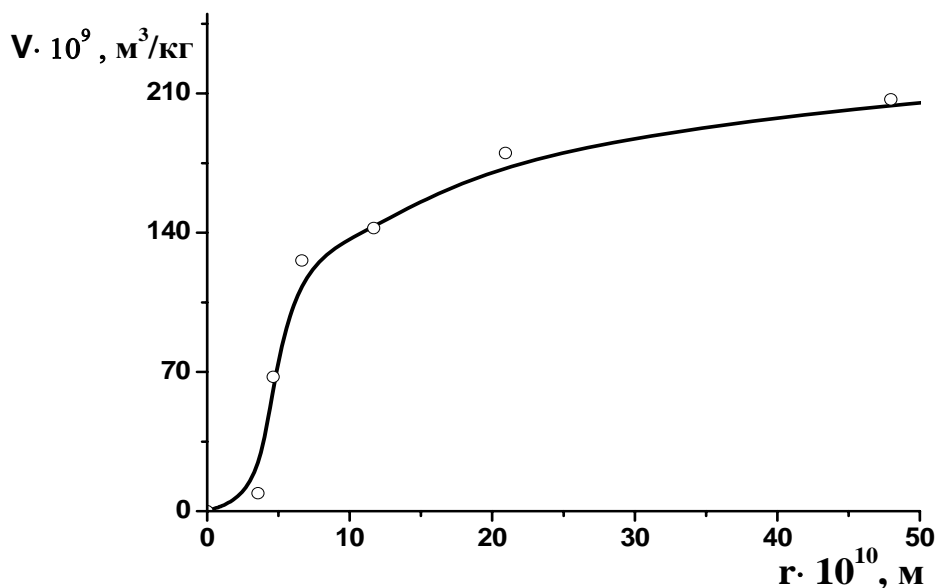


Рис.11. Интегральная функция распределения пор по радиусам

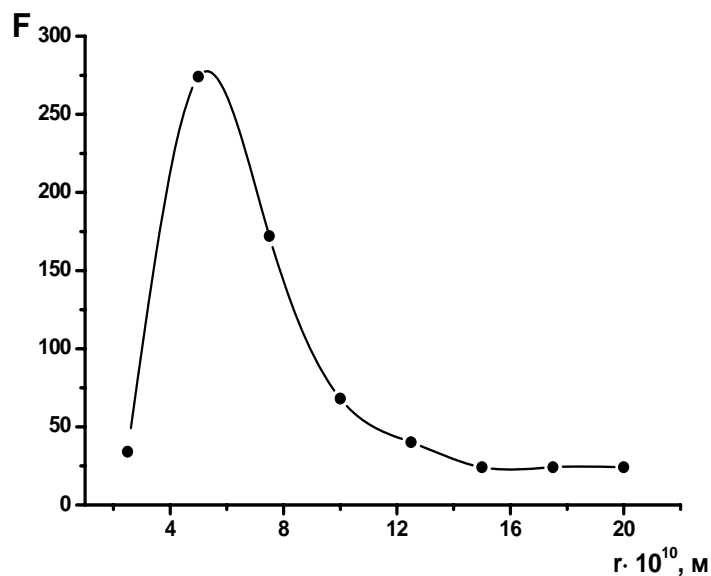


Рис.12. Дифференциальная функция распределения пор по радиусам

2. Вычислить предельный адсорбционный объем активированного угля БАУ по изотерме адсорбции бензола. Молярный объем бензола равен $89 \text{ см}^3/\text{моль}$.

p/p_s	$a, \text{ моль/кг}$	p/p_s	$a, \text{ моль/кг}$	p/p_s	$a, \text{ моль/кг}$
$1,33 \cdot 10^{-6}$	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

Решение. Проверим применимость уравнения (51) к экспериментальным данным. С этой целью вычислим $\ln a$ и $(\ln \frac{p_s}{p})^2$:

$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$	$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$	$(\ln \frac{p_s}{p})^2$	$\ln a$
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

По полученным данным построим график зависимости $\ln a = f \left[\left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^2 \right]$

(рис.13.)

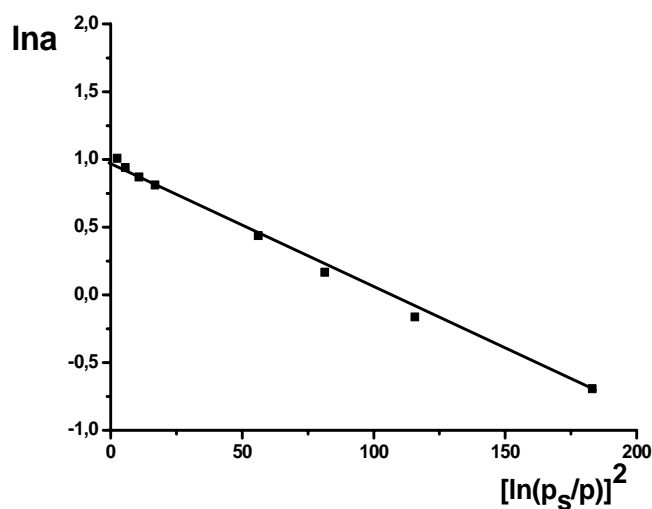


Рис.13. График зависимости $\ln a$ от $[\ln(p_s/p)]^2$ для расчета предельного адсорбционного объема.

По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим $\ln (V_0/V_m) = 1,0$ и $V_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите параметры уравнения Дубинина-Радушкевича по изотерме адсорбции бензола на угле 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
$A \cdot 10^3, \text{ моль/кг}$	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0

Считать уголь микропористым адсорбентом.

2. Используя уравнение Дубинина-Радушкевича, рассчитайте предельный адсорбционный объем сажи по изотерме адсорбции:

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

Мольный объем адсорбата $88,8 \text{ см}^3/\text{моль}$.

3. Используя уравнение Дубинина-Радушкевича, рассчитайте объем пор угля по изотерме адсорбции этана:

p/p_s	0,003	0,004	0,005	0,008
A , МОЛЬ/КГ	2,37	2,53	2,63	2,77

Молярный объем этана $64 \text{ см}^3/\text{моль}$.

4. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,25	0,5	1,5	8,5	20,0	24,0	26,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,25	0,7	1,8	13,0	27,0	28,0	28,5

5. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным конденсации паров гептана 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,2	10,8	15,1	21,8	27,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,8	7,7	12,6	21,0	26,6	27,0

6. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,4	1,7	2,3	3,0	5,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	1,0	1,7	2,3	2,9	3,8	5,0

7. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,5	2,3	4,0	5,0	10,0	16,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	0,5	2,7	5,3	7,8	14,5	16,0

8. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,86	4,29	5,85	7,4	8,7	10,0	11,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,38	5,2	8,58	10,0	10,8	11,0	11,44

9. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным конденсации паров воды 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	7,0	9,0	11,5	14,0	22,5	26,5	30,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	7,0	10,3	13,5	16,5	25,0	27,6	30,0

10. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	5,6	6,44	7,21	7,91	8,75	9,81	11,20
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	5,6	7,2	8,26	9,1	9,94	10,56	11,30

11. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров метилового спирта 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
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	24,0	28,3	31,0	36,0	46,0	55,0
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	24,0	32,0	37,0	44,0	50,0	55,0

12. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным конденсации паров воды 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
$a_{\text{адс}}\cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	2,0	4,0	6,0	9,2	12,4	14,4	20,0
$a_{\text{дес}}\cdot 10^3$,МОЛЬ/КГ	2,0	4,8	8,8	12,8	16,5	17,6	20,0

13. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров бензола 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
$a_{\text{адс}}\cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	4,5	5,4	6,5	10,2	14,4	17,0	20,0
$a_{\text{дес}}\cdot 10^3$,МОЛЬ/КГ	4,5	6,2	9,0	13,9	17,6	19,0	20,0

14. Используя уравнение Дубинина-Радушкевича, рассчитайте предельный адсорбционный объем сажи по изотерме адсорбции:

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 , МОЛЬ/КГ	2,05	2,87	3,54	4,13	4,44	4,75

Мольный объем адсорбата $88,8\text{ см}^3/\text{моль}$.

15. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров адсорбата 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

16. Рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным конденсации паров гептана 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

17. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров 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	0,125	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

18. Рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным конденсации паров воды 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

19. Постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор адсорбента по радиусам по данным конденсации паров метанола 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

20. Рассчитайте удельную поверхность адсорбента по данным конденсации паров воды 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	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	0,90	0,98
$a_{\text{адс}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	5,3	6,2	8,7	10,4	12,5	13,4
$a_{\text{дес}} \cdot 10^3$, МОЛЬ/КГ	3,7	7,0	7,9	10,0	11,5	13,0	13,4

Тема 5. Физико-химические закономерности образования нанокластеров

Список литературы

1. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д.Щукин, А.В.Перцов, Е.А.Амелина. – М.: Изд-во Моск.ун-та, 1982. - С.112-139.
2. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: конспект лекций / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2008. - С.45-55.
3. Суздальев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П.Суздальев. - М.: КомКнига, 2006. - С.170-185.
4. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И.Русанов. - Л.: Химия, 1967.

Краткая теоретическая часть

5.1. Гомогенное образование новой фазы

Начальной стадией образования нанокластеров из гомогенной фазы является зародышеобразование или *нуклеация*, которая может протекать также в порах и на поверхности адсорбентов. Пористые матрицы позволяют получать наносистемы путем пропитывания растворами и проведения химической реакции в поре, как в микро- или нанореакторе.

Для пересыщенного раствора и переохлажденной жидкости применимо *уравнение Гиббса-Фольмера*:

$$\Delta G = S\sigma + \frac{V}{V_m} \Delta\mu, \quad (52)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса или работа образования одного зародыша конденсированной фазы при постоянных температуре и давлении; S – площадь поверхности образовавшегося зародыша; σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на границе раздела конденсированной и объемной фаз; V – объем конденсированной фазы; V_m – мольный объем конденсирован-

ной фазы; $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала при образовании новой фазы.

Для зародыша сферической формы радиусом r уравнение (52) имеет вид:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4\pi r^3}{3 V_m} \Delta\mu. \quad (53)$$

При конденсации пересыщенного пара и образовании жидкой фазы разность химических потенциалов в уравнении (53) представляет собой работу по изотермическому переносу моля вещества из состояния жидкости с давлением насыщенных паров при данной температуре P_s в паровую фазу с давлением P . В связи с этим уравнение (53) можно преобразовать к виду:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3 V_m} RT \ln \gamma_{\text{п}}, \quad (54)$$

где $\gamma_{\text{п}} = p/p_s$ – *степень пересыщения*. Это уравнение справедливо также для процесса выделения твердой и жидкой фаз из идеального раствора с пересыщением $\gamma_{\text{п}} = c/c_s$, где c и c_s – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов соответственно. Для неидеального раствора степень пересыщения равна отношению активностей.

График зависимости величины ΔG от радиуса представляет собой кривую с максимумом в положительной области значений изменения энергии Гиббса. Полагают, что координаты максимума отвечают неким критическим значениям радиуса зародыша ($r_{\text{кр}}$) и изменения энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{кр}}$). *Критический радиус зародыша*, найденный из условия равенства нулю производной функции (54) по r , выражается уравнением:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_{\text{п}}}. \quad (55)$$

Подставив выражение (55) в (54), получим уравнение для расчета *работы образования зародыша критического размера*:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2}. \quad (56)$$

Нанокластеры и нанокристаллическая структура могут быть получены путем кристаллизации аморфных сплавов. При этом пересыщение в исходной фазе достигается путем переохлаждения расплава. Применяя уравнение Гиббса-Гельмгольца к процессу затвердевания расплава, можно записать:

$$\Delta\mu = -\Delta_m H - T\Delta S, \quad (57)$$

где $\Delta_m H$ – удельная теплота плавления, отнесенная к 1 моль вещества; $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов твердой и жидкой фаз; ΔS – изменение энтропии при фазовом переходе.

Если предположить, что теплота плавления и изменение энтропии не зависят от температуры, то получим:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\Delta\mu}{T} \right] = -\frac{\Delta_m H}{T^2}. \quad (58)$$

Интегрирование уравнения (58) от температуры плавления, которой соответствует $\Delta\mu = 0$, до температуры T дает следующий результат:

$$-\frac{\Delta\mu}{T} = \Delta_m H \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} \right) = \Delta_m H \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}} T} \quad (59)$$

или
$$\Delta\mu = -\Delta_m H \frac{\Delta T}{T_{\text{пл}}}, \quad (60)$$

где $\Delta T = T_{\text{пл}} - T > 0$.

Подставляя выражение (60) в уравнение (56) вместо $RT \ln \gamma_n$ с учетом того, что последнее выражение равно $\Delta\mu$, получаем уравнение для работы образования зародыша критического размера в расплаве:

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3 T_{\text{пл}}^2}{3(\Delta_m H \cdot \Delta T)^2}, \quad (61)$$

где V_m – молярный объем твердой фазы.

5.2. Гетерогенное образование новой фазы

Рассмотренное выше гомогенное зародышеобразование наблюдается только тогда, когда в системе нет поверхностей, на которых может происходить образование и рост зародышей новой фазы.

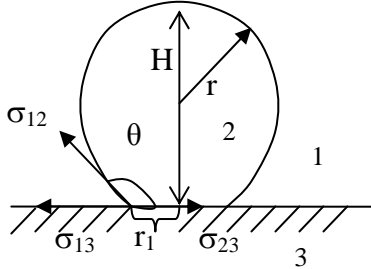


Рис.14. Взаимосвязь между краевым углом и удельными поверхностными энергиями

Если же такие поверхности имеются (например, стенки сосуда или посторонние включения), то в зависимости от их природы может стать значительно более вероятным *гетерогенное зародышеобразование*.

В простейшем (рис.14) случае форма сферических зародышей жидкой фазы определяется величиной *краевого угла* θ (угла смачивания), измеряемого внутри образующейся фазы **2**. Принимаем, что фаза **1** является газообразной, а фаза **3** – твердой.

При установлении равновесия сил на границе раздела трех фаз краевой угол выражается *уравнением Юнга*:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}, \quad (62)$$

где σ_{13} , σ_{23} , σ_{12} – удельные поверхностные энергии поверхностей раздела соответствующих фаз.

Из простых геометрических соображений следует, что высота H зародыша и радиус r_1 линии контакта всех трех фаз связаны с радиусом зародыша r и краевым углом θ (рис.14) соотношениями:

$$H = r (1 - \cos \theta); r_1 = r \sin \theta. \quad (63)$$

Поскольку объем шарового сегмента равен

$$V = 1/3 \pi H^2 (3r - H), \quad (64)$$

для объема гетерогенного зародыша с учетом (63) справедливо выражение:

$$V_{\text{гет}} = 1/3 \pi r^2 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = 4/3 \pi r^3 f(\theta). \quad (65)$$

В уравнении (65) величина

$$f(\theta) = 1/4 (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) \quad (66)$$

равна отношению объемов усеченного сферического и полного сферического зародышей с одинаковым радиусом кривизны поверхности; она убывает от 1 до 0 при изменении угла смачивания от 180 до 0°.

Изменение поверхностной составляющей энергии Гиббса при гетерогенном образовании зародыша с учетом уравнения Юнга (62) равно:

$$\Delta G_s = S_{12}\sigma_{12} + S_{23}(\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12}(S_{12} - S_{23} \cos \theta), \quad (67)$$

где S_{12} и S_{23} – площади поверхности раздела фаз зародыш – газ и зародыш – твердая поверхность соответственно.

Поверхность шарового сегмента S_{12} равна

$$S_{12} = 2 \pi r H = \pi (H^2 + r_1^2). \quad (68)$$

Площадь контакта зародыша с твердой поверхностью S_{23} составляет πr_1^2 .

Отсюда с учетом уравнения (63) находим:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sigma_{12}(S_{12} - S_{23} \cos \theta) = \pi \sigma_{12} (H^2 + r_1^2 - r_1^2 \cos \theta) = \\ &= \pi r^2 \sigma_{12} (1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta) = 4\pi r^2 \sigma_{12} f(\theta). \end{aligned} \quad (69)$$

Таким образом, коэффициент $f(\theta)$ описывает как отношение объемов зародышей равного радиуса при гетерогенном $V^{\text{гет}}$ и гомогенном $V^{\text{гом}}$ образовании, так и отношение поверхностных составляющих изменения энергии Гиббса $\Delta G_s^{\text{гет}}$ и $\Delta G_s^{\text{гом}}$ их образования. Поэтому изменение энергии Гиббса или работа образования одного зародыша конденсированной фазы при гетерогенном образовании могут быть получены умножением работы гомогенного образования зародыша того же радиуса, определяемой по уравнению (52), на коэффициент $f(\theta)$, не зависящий от радиуса:

$$\Delta G^{\text{гет}} = \Delta G_s^{\text{гет}} + \frac{V^{\text{гет}}}{V_m} \Delta \mu = f(\theta) \cdot \Delta G_s^{\text{гом}}. \quad (70)$$

Таким образом, наличие поверхностей, избирательно смачиваемых новой фазой, способствует образованию новой фазы, снижая работу образования зародышей критического размера.

5.3. Скорость образования новой фазы

Термодинамический подход к процессу образования новой фазы показывает, что существует энергетический барьер, препятствующий появлению зародышей. Как и для других подобных процессов, можно полагать, что частота возникновения зародышей \mathbf{J} должна экспоненциально зависеть от высоты энергетического барьера $\Delta G_{\text{кр}}$:

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right), \quad (71)$$

где \mathbf{J}_0 – предэкспоненциальный множитель, определяемый отношением числа молекул в единице объема ко времени жизни зародышей критического размера; k - постоянная Больцмана.

Предэкспоненциальный множитель \mathbf{J}_0 определяется механизмом преодоления зародышами новой фазы энергетического барьера, и может быть найден как отношение числа молекул в единице объема метастабильной фазы n_0 ко времени жизни зародышей критического размера t_c . Последнюю величину можно представить в виде $(S_c q)$, где S_c – поверхность зародыша критического размера; q – частота присоединения молекул к единице поверхности новой фазы.

При конденсации из газовой фазы с давлением p частота присоединения молекул к единице поверхности зародыша критического размера может считаться равной частоте соударения молекул с поверхностью, которая, в соответствии с молекулярно-кинетической теорией, определяется выражением:

$$q = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k T}}, \quad (72)$$

где m – масса молекулы.

Следовательно, частота образования зародышей новой фазы в этом случае составляет:

$$\mathbf{J} = \frac{n_0 S_c p}{\sqrt{2\pi m k T}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{кр}}}{kT}\right). \quad (73)$$

При фазовых превращениях в конденсированных фазах зародыш контактирует с большим числом молекул исходной метастабильной фазы. Время жизни зародыша критического размера определяется в этом случае числом молекул на его поверхности (S_c/b), где b – межмолекулярное расстояние, частотой их колебаний ν_m и энергетическим барьером «пристраивания» новой молекулы к поверхности зародыша U . Частота тепловых колебаний молекул может быть приближенно оценена из соотношения $\nu_m = kT/h$, где h – постоянная Планка. Это позволяет записать предэкспоненциальный множитель в виде:

$$J_0 = n_0 \frac{S_c}{b^2} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (74)$$

Величина U соответствует в этом случае по своему смыслу энергии активации диффузии молекулы из объема фазы к поверхности зародыша.

Примеры решения задач

1. Оцените размеры зародышей критического размера кластеров воды и ртути и определите, какие из них образуются с большей термодинамической вероятностью при температуре 20°C и давлении 5000 Па. Поверхностное натяжение воды и ртути при заданной температуре равно $72,5 \text{ мДж/м}^2$ и $470,9 \text{ мДж/м}^2$ соответственно; плотность воды и ртути $0,998 \text{ г/см}^3$ и $13,546 \text{ г/см}^3$ соответственно; давление насыщенных паров воды и ртути $2336,8 \text{ Па}$ и $162,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ соответственно.

Решение. Для расчета критических размеров зародышей используем уравнение (55):

для воды

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

ртути

$$r_{\text{кр}} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_n} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 470,9 \cdot 10^{-3}}{13,546 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \ln \frac{5000}{162,66 \cdot 10^{-3}}} = 0,552 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Рассчитаем энергию Гиббса образования зародышей критического размера по уравнению (56):

для воды

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (18 \cdot 10^{-3})^2 (72,5 \cdot 10^{-3})^3}{(0,998 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \ln \frac{5000}{2336,8})^2} = 18,14 \cdot 10^{-19} \text{ Дж};$$

ртути

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_n)^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (200 \cdot 10^{-3})^2 (470,9 \cdot 10^{-3})^3}{(13,546 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \ln \frac{5000}{0,16266})^2} = 18,05 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Сравнивая полученные величины, видим, что энергетические барьеры образования зародышей критического размера ртути и воды сопоставимы. Поэтому вероятности образования зародышей одинаковы при заданных условиях, однако размеры зародышей воды больше, чем ртути.

2. В каком случае работа образования зародышей жидкой фазы из паров воды при температуре 20° С больше: на поверхности тефлона или полипропилена, если краевые углы смачивания соответственно равны 115° и 92°?

Решение. В соответствии с уравнениями (69) и (65) отношение работ при гетерогенном образовании конденсированной фазы будет равно:

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

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

Из расчета следует, что работа образования зародышей жидкой фазы на поверхности тефлона примерно в 1,5 раза больше, чем на поверхности полипропилена.

3. Сравните скорости образования зародышей воды и ртути, используя условия задачи 1.

Решение. Найдем отношение частот образования зародышей воды и ртути на основании уравнения (72). При этом полагаем, что при заданном давлении и температуре концентрации молекул указанных веществ (n_0) одинаковы.

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

Площади поверхностей критических зародышей определим, полагая, что они имеют сферическую форму:

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{4\pi (1,41 \cdot 10^{-9})^2 \sqrt{200}}{4\pi (0,552 \cdot 10^{-9})^2 \sqrt{18}} \exp\left(\frac{(18,05 - 18,14) \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}\right) = 10^{-9}.$$

Расчет показал, что скорость образования зародышей воды во много раз меньше скорости образования зародышей ртути.

Задачи для самостоятельного решения

1. Постройте и проанализируйте зависимости изменений энергий Гиббса от радиусов зародышей жидкой фазы в процессе кластеризации металлов никеля и меди в парах при температуре 1600°C и давлении 1 мм рт. ст. Плотность жидких металлов равна для никеля 7800 кг/м^3 ; меди - 8030 кг/м^3 . Зависимость давления насыщенных паров металлов от температуры описывается уравнением: $\lg p_s = A - B/T$ (мм рт. ст.), где T – абсолютная температура, коэффициенты A равны 9,55 (для никеля), 8,5 (для меди); B – 20600 (для никеля), 16600 (для меди). Поверхностное натяжение жидких металлов: никеля – 1,7 Н/м; меди – 11,2 Н/м.

2. Известно, что при температуре воздуха в нижнем слое атмосферы Земли, равной 30°C , влажный воздух охлаждается в среднем на $0,44^\circ\text{C}$ при подъеме на

каждые 100 м высоты. Пользуясь зависимостями поверхностного натяжения воды и ее плотности от температуры, рассчитайте величины работ образования зародышей жидкой фазы критического размера и критические радиусы зародышей на высотах 1 км, 3 км 8 км при степени пересыщения, равной двум. Зависимостями указанных физических величин от атмосферного давления пренебречь.

3. Рассчитайте работы образования зародышей критического размера в расплавах никеля и меди при охлаждении их от температур плавления до температуры 800°C . Температура плавления меди 1083°C , никеля – 1455°C . Удельная теплота плавления меди 2688 кал/моль, никеля – 4200 кал/моль; плотность расплава меди 8030 кг/м^3 , никеля – 7800 кг/м^3 , поверхностное натяжение расплавов меди 11,2 Н/м, никеля – 1,7 Н/м.

4. Сравните объемы зародышей жидкой фазы критического размера этанола при их гомогенном образовании в газовой фазе и гетерогенном на поверхности полиэтилена при температуре 20°C и давлении 4000 Па. Поверхностное натяжение спирта при заданной температуре равно 22 мДж/м^2 ; плотность – $0,789\text{ г/см}^3$; давление насыщенного пара – 5333 Па; краевой угол смачивания составляет 95° .

5. Оцените критические размеры зародышей твердой фазы KCl и CaCl_2 при их образовании из пересыщенных водных растворов с концентрацией 90 вес. %, если концентрации их насыщенных растворов равны 73,5 вес. % и 54,5 вес. %. Поверхностная энергия твердых кристаллов KCl и CaCl_2 равна 110 и 450 мН/м, а их плотность - 1,98 и $2,51\text{ г/см}^3$ соответственно.

6. Сравните скорости образования зародышей критического размера KCl и CaCl_2 при их образовании из пересыщенных водных растворов с концентрацией 90 вес. % (величины поверхностной энергии и плотность твердых кристаллов указаны в предыдущей задаче).

Задачи повышенного уровня сложности

(<http://www.nanometer.ru>)

«Сверхрешетка»

Достаточно часто наночастицы могут самопроизвольно формировать пространственно-упорядоченные агрегаты - «сверхрешетки» - и даже видимые невооруженным глазом коллоидные кристаллы достаточно большого (по сравнению с объемом частицы) объема. Предположим, что сверхрешетка состоит из сферических наночастиц: *A*, которые образуют гранецентрированную кубическую плотноупакованную решетку, и *B*, меньших по размеру, которые занимают 25 % тетраэдрических пустот в плотноупакованной структуре наночастиц *A*.

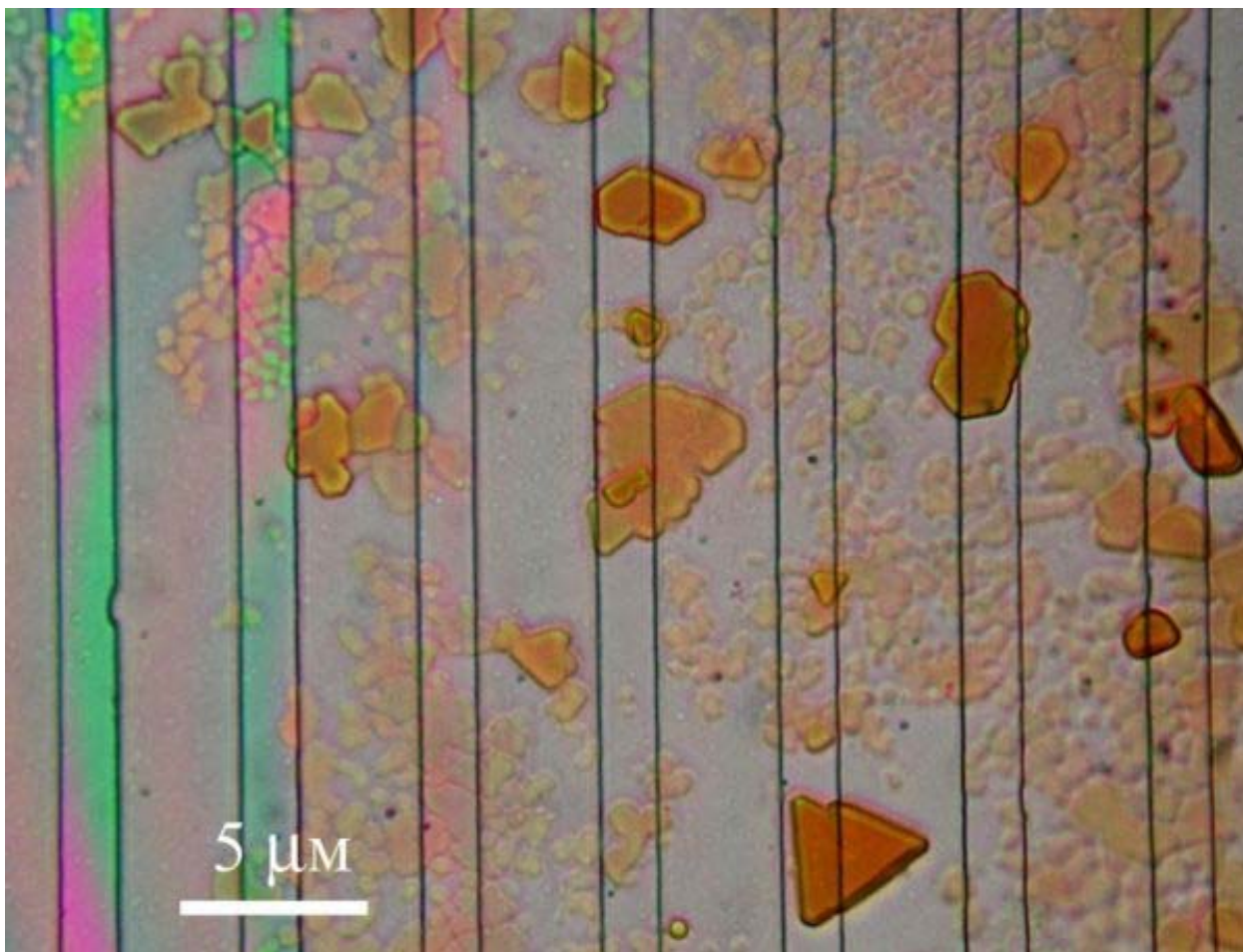


Рис.15. "Графоэпитаксия" коллоидных кристаллов, образуемых квантовыми точками селенида кадмия

1. Напишите эмпирическую формулу для сверхрешетки (AB_n).
2. Каково должно быть оптимальное соотношение между диаметрами A и B для создания такой сверхрешетки?
3. Каковы, на Ваш взгляд, причины возникновения ориентации отдельных коллоидных кристаллов на рис.15 относительно элементов искусственного рельефа (канавок)?

«Лунный воздух»

Аэрогели – удивительный класс нанопористых материалов, которые на 99% состоят из воздуха (99% пористости, площадь поверхности до $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, плотность около $0,05 \text{ г}/\text{см}^3$). Они очень красивы внешне – похожи на «лунный камень». Традиционным способом получения аэрогелей является использование приема так называемой сверхкритической сушки.

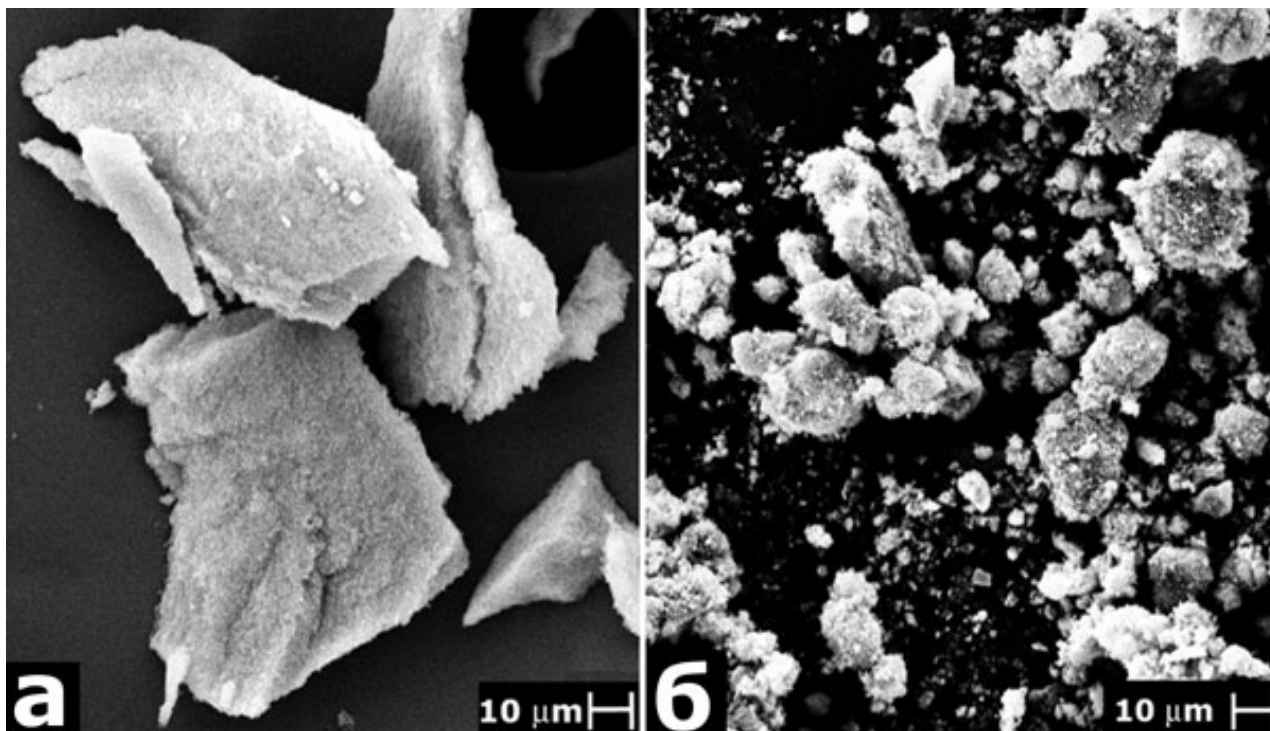


Рис 16. Внешний вид кусочков аэрогеля под электронным микроскопом (фото - химический факультет МГУ)

1. В чем сущность и практическая значимость этого приема? Как с помощью сверхкритической сушки получить аэрогели SiO_2 , BaTiO_3 , V_2O_5 ?
2. Для чего можно использовать полученные материалы? Почему такие материалы на ощупь кажутся «горячими»?
3. В чем отличие структуры аэрогелей от структуры «обычных» гелей?

«Изысканные формы наномира»

Кубическая структура алмаза (одного из самых твердых веществ в мире, твердость 10 по шкале Мооса) – один из самых известных структурных типов. Тем не менее, оказывается, что при переходе к «наноалмазу» атомы углерода с легкостью изменяют своей обычной упаковке, в результате чего наночастицы приобретают икосаэдрическую форму.

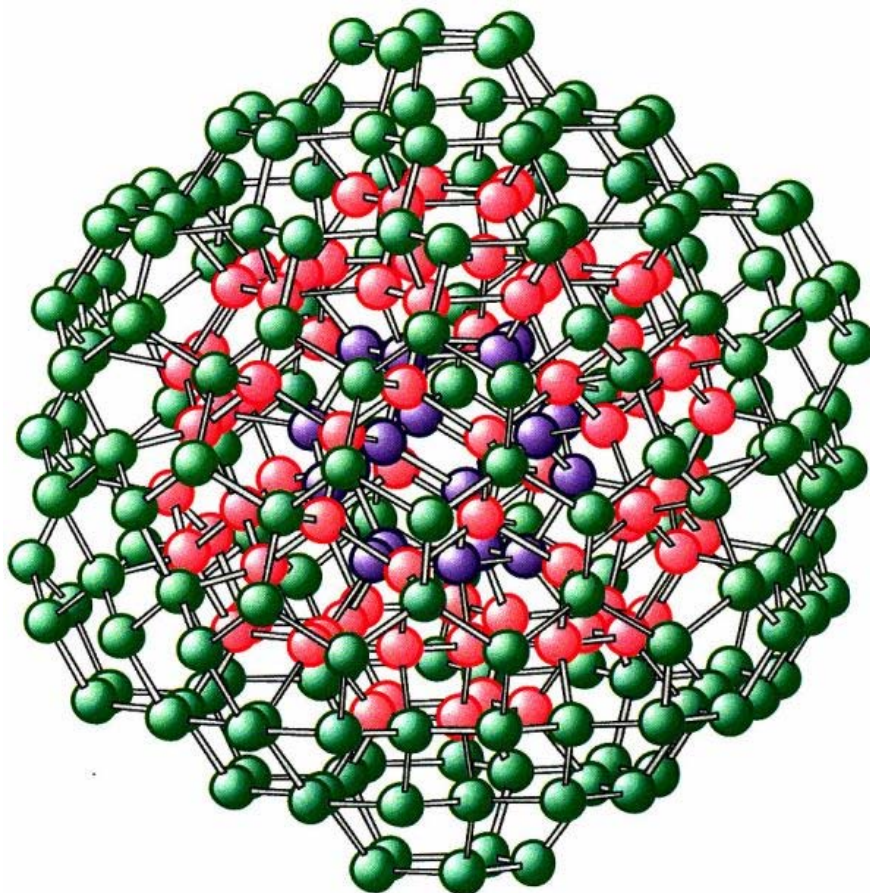


Рис.17. Строение нанокластера (из работ академика РАН В.Я.Шевченко)

1. Опишите, как устроена кристаллическая решетка алмаза в объемном состоянии?
2. Опишите, как может быть устроена «кристаллическая решетка» икосаэдрического наноалмаза? Какая из решеток стабильнее и почему?
3. Как изменятся химические, механические и электрофизические свойства наноалмаза по сравнению с объемным кристаллом?

«Платинированная углеродная бумага»

Для создания каталитического слоя низкотемпературного топливного элемента обычно используют газопроницаемую углеродную бумагу, состоящую из углеродных волокон, на которую нанесены наночастицы платины.

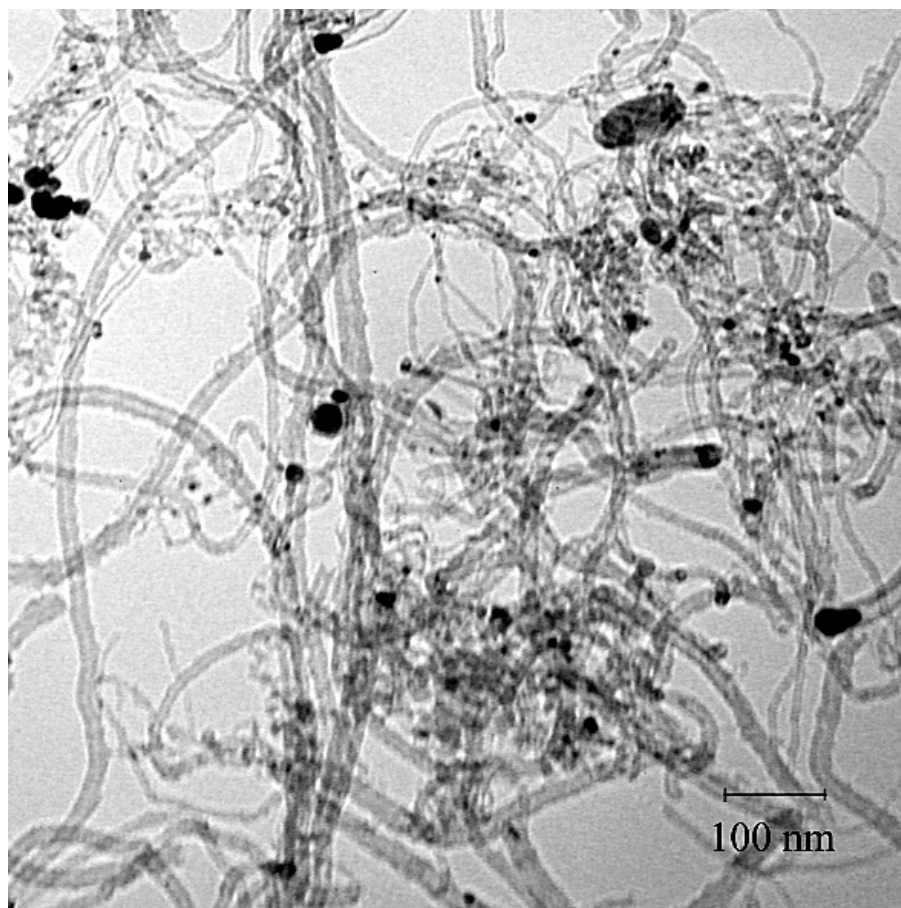


Рис.18. Нанокластеры платины на углеродных волокнах по данным просвечивающей электронной микроскопии (фото института проблем химической физики РАН, г.Черноголовка)

Предположим, что платину наносили электроосаждением из электролита состава $0,1 \text{ M HClO}_4 + 2 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6$ (площадь электрода 1 cm^2 , потенциал $0,1 \text{ В}$ относительно стандартного водородного электрода) в течение 4 мин.

1. Рассчитайте удельную массу осажденного металла (в мкг на 1 cm^2 подложки), если средняя сила тока I при электролизе составила $0,09 \text{ mA}$. Реальная поверхность полученного платинового покрытия, определенная электрохимически, составила $1,9 \text{ cm}^2$. Рассчитайте его удельную поверхность ($\text{m}^2/\text{г}$).

2. Предполагая, что частицы платины имеют сферическую форму и образуют монослой на подложке, рассчитайте их средний диаметр (нм) и плотность (cm^{-2}).

3. Крайне важной характеристикой каталитической активности является отношение активной поверхности катализатора к занимаемому им объёму (cm^2/cm^3). Рассчитайте его: (а) для данного случая, (б) для монослоя атомов платины на поверхности подложки, (в) для платинового шара объемом 1 cm^3 .

4. Как Вы считаете, почему именно электроосаждение широко применяется для получения покрытий металлов платиновой группы?

5. Зачем «углеродную бумагу» для каталитического слоя топливных элементов платинируют?

Справочные данные: молярная масса платины $195,1 \text{ г/моль}$, плотность платины $21,4 \text{ г/см}^3$, постоянная Фарадея $96\,485 \text{ Кл/моль}$, ковалентный радиус атома платины $0,13 \text{ нм}$.

Вопросы для любознательных студентов

1. Где нельзя применить наноматериалы и какие материалы вредно получать в ультрадисперсном состоянии?

2. Почему наночастицы нельзя разглядеть в оптический микроскоп?

3. Какие дефекты могут быть и какие не должны существовать в наночастицах?
4. Как крышечка закрытой с одного конца нанотрубки изменит ее химические, механические и физические свойства?
5. Каковы рекордные коэффициенты полезного действия солнечных батарей, использующих наноматериалы?
6. Что термодинамически стабильнее при нормальных условиях - графен, фуллерен, одностенная углеродная нанотрубка, наноалмаз?
7. Что такое «кассиев пурпур»? Когда он был открыт? Почему он может обладать различным цветом в зависимости от способа получения? Где сейчас могут найти практическое применение такие системы?
8. Где применяют гвозди и шурупы из «нанокристаллического» титана? Как сделать такой гвоздь?
9. В чем плюсы и минусы использования наноматериалов для создания химических источников тока?
10. Как звучит нанопианино и наногитара?
11. Почему крем от загара, содержащий нанокристаллический диоксид титана, может быть опасен для здоровья?

Темы рефератов для студентов, одаренных фантазией и творческими способностями

1. «Эта музыка будет вечной, если я заменю батарейки» (наноэнергетика и наноионика).
2. «Труба зовет» (углеродные и неуглеродные нанотрубки).
3. «Точка, точка, запятая...» (получение и использование квантовых точек).
4. «Ау, Демоны Максвелла!» (нанороботы и наномедицина).
5. «Атом – это сила!» (атомно-силовая микроскопия).

6. «Гремучий газ» (водородная энергетика).
7. «Да здравствуют киборги!» (биоматериалы и имплантанты на основе наноматериалов).
8. «Там внизу – много места» (социальные аспекты нанотехнологий).
9. «Вспомнить все... по - нанотехнологически» (наноматериалы информационных технологий).
10. «Встал утром – побереги свою Планету» (наноматериалы и экология).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Примерный план практических занятий по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологии»	4
Тема 1. Молекулярно-кинетические свойства нанодисперсных систем с жидкой и газообразной дисперсионной средой	
Краткая теоретическая часть	6
Примеры решения задач	11
Задачи для самостоятельного решения	12
Тема 2. Оптические свойства нанодисперсных частиц	
Краткая теоретическая часть	16
Примеры решения задач	21
Задачи для самостоятельного решения	22
Тема 3. Дисперсионный анализ полидисперсных систем	
Краткая теоретическая часть	26
Примеры решения задач	33
Задачи для самостоятельного решения	38
Тема 4. Физико-химические закономерности процессов, протекающих в нанопористых системах	
Краткая теоретическая часть	41
Примеры решения задач	45
Задачи для самостоятельного решения	48
Тема 5. Физико-химические закономерности образования нанокластеров	
Краткая теоретическая часть	
5.1. Гомогенное образование новой фазы	53
5.2. Гетерогенное образование новой фазы	56
5.3. Скорость образования новой фазы	57
Примеры решения задач	59

Задачи для самостоятельного решения	61
Задачи повышенного уровня сложности	63
Вопросы для любознательных студентов	67
Темы рефератов для студентов, одаренных фантазией и творческими способностями	68

Учебное издание

Учебное издание

Поленов Юрий Владимирович

Егорова Елена Владимировна

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Учебное пособие

Редактор О.А.Соловьева

Подписано в печать 21.04.2009. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. ***. Уч.-изд. л. ***. Тираж 200 экз. Заказ ***

ГОУ ВПО Ивановский государственный
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7