

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Химия и технология нестехиометрических соединений
Методические указания по выполнению практических работ
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Химия современных материалов и технологий

Ставрополь
2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие положения.....	4
Работа №1. Исследование термодинамических характеристик твёрдофазных химических превращений при получении функциональных материалов	5
Работа №2. Диффузионная кинетика твёрдофазных реакций в процессах получения функциональных материалов.....	15
Работа №3. Прогнозирование физико-механических характеристик композиционных материалов с использованием расчетно- аналитических методов	23
Работа №4. Исследование закономерностей строения и технологических режимов синтеза углеродных наноструктур	29
Работа №5. Выбор материала для заданных условий эксплуатации и разработка технологического процесса его получения.....	39
Библиографический список.....	44

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Научно-технический прогресс в машиностроении и других отраслях промышленности неразрывно связан с разработкой, созданием и освоением новых материалов функционального назначения и в значительной степени определяется результатами этих разработок. Последние годы характеризуются интенсивным развитием технологий получения материалов с заранее заданными свойствами. Разработка эффективных технологических процессов невозможна без их теоретического описания и анализа, что требует корректного использования математического аппарата химической термодинамики и кинетики.

Настоящие методические указания подготовлены в соответствии с учебным планом подготовки магистров по направлению 04.04.01 «Химия» и рабочей программой дисциплины «Теоретические основы химии твердофазных соединений». Целью практических занятий является приобретение студентами профессиональных компетенций в области анализа физико-химических процессов структурообразования и формирования заданных свойств материалов функционального назначения, а также овладение основными принципами выбора материалов для заданных условий эксплуатации.

Пособие включает пять работ, посвященных вопросам изучения термодинамических и кинетических закономерностей химических превращений при получении функциональных материалов, применению расчетно-аналитических методов для оценки свойств материалов на стадии их проектирования, ознакомлению со строением и технологией производства углеродных наноструктур. Особое внимание уделено изучению принципов выбора материалов для заданных условий эксплуатации с учетом требований технологичности, экономичности, надежности и долговечности изделий.

Практическая работа 1

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ.

Цель работы – освоение методики аналитической оценки гетерогенного термодинамического равновесия в многокомпонентных системах при протекании твердофазных химических реакций.

Общие сведения

Реакции, протекающие с участием твердых веществ и сопровождающиеся образованием твердого продукта, лежат в основе многих процессов производства материалов функционального назначения. К ним относятся:

- образование соединений металлов с металлоидами (оксидов, халькогенидов, галогенидов, карбидов и др.):
 - синтез из элементов, например, синтез дисульфида молибдена – уникальной твердой смазки: $\text{Mo}_{(тв)} + \text{S}_{2(гв)} = \text{MoS}_{2(тв)}$;
 - образование оксидов из сульфидов при обжиге в технологических схемах переработки минерального сырья цветных и редких металлов:
 $\text{ZnS}_{(тв)} + 2\text{O}_{2(гв)} = \text{ZnSO}_{4(тв)}$;
 $\text{MoS}_{2(тв)} + 3,5\text{O}_{2(гв)} = \text{MoO}_3_{(тв)} + 2\text{SO}_{2(гв)}$;
 - образование оксидов и других соединений при коррозии металлов и сплавов, например, Fe_2O_3 при ржавлении железа и т.д.
- получение металлов из их твердых соединений восстановлением газообразными или твердыми восстановителями:
 - восстановление триоксида вольфрама водородом
 $\text{WO}_3_{(тв)} + 3\text{H}_{2(гв)} = \text{W}_{(тв)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(гв)}$;
 - восстановление диоксида титана кальцием
 $\text{TiO}_2_{(тв)} + 2\text{Ca}_{(тв)} = \text{Ti}_{(тв)} + 2\text{CaO}_{(тв)}$ и т.д.
- получение материалов типа сложных оксидов (ферритов, гранатов и др.) с уникальными свойствами, в том числе материалов с

высокотемпературной сверхпроводимостью, например, железо-иттриевого граната: $3Y_2O_{3(ТВ)} + 5Fe_2O_{3(ТВ)} = 5Y_3Fe_5O_{12(ТВ)}$ и другие.

Общая характерная особенность всех перечисленных процессов состоит в том, что образующийся продукт разделяет реагирующие вещества, и это определяет сходство их механизма, а также термодинамических и кинетических закономерностей.

Овладение методами прогнозирования и управления химическими процессами требует решения по меньшей мере одного из двух вопросов:

1. Каким должен быть конечный результат процесса?
2. С какой скоростью может быть достигнут этот конечный результат?

Первый из этих двух вопросов сводится к изучению состояния равновесия рассматриваемой системы и решается с помощью термодинамических методов. Второй требует знания механизма процесса превращения веществ и может быть решен с помощью закономерностей, изучаемых химической кинетикой. Термодинамические методы и основанные на них расчеты не требуют знания механизма и кинетики реакций и не зависят от каких-либо предположений об их природе. Для осуществления расчетов и, следовательно, для предсказания направления реакций и степени их завершения необходимы определенные исходные данные о таких термодинамических свойствах участвующих в реакции веществ, как энтальпия их образования (H), энтропия (S), теплоемкость (c). Указанные данные содержатся в специальных таблицах, которые пополняются на основе постоянно проводящихся измерений.

Термодинамический анализ позволяет получить ответы на ряд важных для технолога вопросов, в том числе:

1. При каких условиях — температуре, давлении, начальных количествах исходных веществ — следует получать (синтезировать) требуемое вещество?
2. Каковы будут энергетические затраты на получение необходимого материала?

3. Какая часть исходных компонентов превратится в требуемый материал? Каков будет термодинамический выход процесса получения требуемого материала?
4. Будет ли устойчив какой-либо материал (вещество) при эксплуатации в требуемых условиях: температуре, давлении, химическом составе окружающей среды?
5. Если материал подвержен физико-химическому воздействию окружающей среды, то какие продукты и в какой пропорции будут получаться в результате такого воздействия?

Результаты термодинамического анализа позволяют прогнозировать возможность или невозможность осуществления той или иной химической реакции взаимодействия для формирования заданных фаз при синтезе материала. Благодаря этому можно избежать безрезультатных, часто весьма длительных и дорогостоящих попыток осуществить процесс синтеза в тех случаях, когда термодинамический анализ показывает его неосуществимость. Термодинамический анализ также используется на практике для выяснения возможности развития процесса в желательном направлении и установления возможных выходов продуктов реакций, а также для решения вопросов о преимущественном течении одних реакций по сравнению с другими.

Теоретические основы термодинамического анализа сложных реагирующих систем были заложены Дж. Гиббсом в работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1876 г.). Термодинамический анализ осуществляется путем использования в различных вариантах основных законов термодинамики. Состав и характеристики равновесной системы (такие, как давление p , температура T , объем V , внутренняя энергия U) при фиксированных исходных условиях ее существования однозначно связаны между собой. Поэтому в задачу термодинамического анализа входит установление зависимостей между всеми характеристиками системы с последующим определением значений всех зависимых величин, к которым относятся те параметры состояния, которые не были заданы первоначально.

Стехиометрическое уравнение реакции в общем виде записывается следующим образом:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_i A_i = \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots + \nu'_i A'_i \quad (1.1)$$

где $A_1 \dots A_i$ – исходные вещества; $A'_1 \dots A'_i$ – продукты реакции; ν_i , ν'_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Приведенное уравнение может быть записано в сокращенном виде:

$$\sum_1^i \nu_i A_i = \sum_1^i \nu'_i A'_i \quad (1.2)$$

Тогда изменение какой-либо термодинамической характеристики реакции ΔX (где $X = H, S, G$ и т.д.) можно рассчитать с помощью обобщенного уравнения:

$$\Delta X = \sum_1^i \nu'_i X'_i - \sum_1^i \nu_i X_i, \quad (1.3)$$

где X'_i , X_i – мольные значения термодинамических функций веществ, относящиеся к продуктам реакции и исходным реагентам.

Таким образом, изменение каждой из этих функций в результате реакции равно разности алгебраических сумм ее значений для соответствующих количеств конечных продуктов и исходных веществ.

Изменение энтальпии в ходе реакции может быть подсчитано по следующему уравнению:

$$\Delta H_0^T = \sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{кон}} - \sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{исх}}, \quad (1.4)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты; $\sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{кон}}$,

$\sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{исх}}$ – суммы стандартных тепловых эффектов образования конечных и исходных веществ реакции; $\Delta H_{f,T}^0$ – тепловой эффект образования вещества из простых веществ при температуре T .

При подсчете изменения энтальпии или теплового эффекта реакции руководствуются правилом знаков, по которому все энтальпии или тепловые эффекты исчезающих веществ нужно брать со

знаком, противоположным стандартному значению, а энтальпии или тепловые эффекты образующихся веществ – со знаком, соответствующим стандартному значению. В справочниках значения стандартных молярных энтальпий образования, обозначаемых ΔH^0_{298} , приводятся в килоджоулях или килокалориях из-за обычно больших значений тепловых эффектов реакций. Для подавляющего большинства реакций образования веществ значения их тепловых эффектов отрицательны, поскольку получение (синтез) веществ из элементов обычно сопровождается выделением теплоты. Поэтому следует обратить особое внимание на то, что в большинстве справочников в таблицах приведены значения энтальпий образования, взятые с обратным знаком.

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры выражается уравнением

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{кон}} - \sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{исх}} = \Delta c_p^0 \quad (1.5)$$

где $\sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{кон}}$, $\sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{исх}}$ – суммы теплоемкостей конечных и исходных веществ; Δc_p^0 – изменение теплоемкости в ходе химической реакции.

Уравнение для определения зависимости теплового эффекта от температуры может быть записано в интегральном виде (уравнение Кирхгофа):

$$\Delta H^0_{T_2} = \Delta H^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^0 dT \quad (1.6)$$

Для описания температурной зависимости теплоемкости веществ используется трехчленные полиномы следующего вида:

$$\text{для неорганических веществ } c_p^0 = a + bT + c'T^{-2}; \quad (1.7)$$

$$\text{для органических веществ } c_p^0 = a + bT + cT^2; \quad (1.8)$$

где a , b , c , c' – эмпирически найденные для каждого вещества коэффициенты.

Если среди участников реакции присутствуют неорганические и органические вещества, степенной ряд записывают в виде:

$$\Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (1.9)$$

Тогда уравнение для определения температурной зависимости теплового эффекта реакции в интервале температур $298 \dots T$ принимает вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (1.10)$$

Как видно из приведенных соотношений, на практике ΔH определяют с использованием значений теплоемкости, поэтому точность термодинамических расчетов опирается на точность определения величины теплоемкости и аналитической зависимости изменения теплоемкости в различных интервалах температур. Используя выведенную аналитическую зависимость $\Delta H_T^0 = f(T)$, можно рассчитать тепловой эффект реакции при различных температурах, однако необходимо учитывать, что уравнение $\Delta C_p = f(T)$ действительно в том интервале температур, для которого справедливы эмпирические коэффициенты a , b , c , c' .

Критерием, позволяющим решить вопрос о направлении реакции при фиксированных температуре и давлении, является знак изменения изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) системы ΔG . Реакция может протекать только в сторону уменьшения изобарно-изотермического потенциала системы и прекратится по достижении системой состояния, при котором изобарно-изотермический потенциал примет наименьшее значение. При достижении системой состояния с минимальным значением изобарно-изотермического потенциала наступает химическое равновесие системы и прекращаются ее дальнейшие изменения.

Таким образом, любая химическая реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Поэтому самопроизвольно протекают лишь те процессы, изобарно-изотермический потенциал которых имеет отрицательный знак.

Энтальпия и энтропия веществ и их изменение в результате реакции являются основными исходными величинами для вычисления энергии Гиббса и ее изменения в результате изотермической реакции:

$$G_T = H_T - TS_T \quad (1.11)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (1.12)$$

Из уравнения (1.12) видно, что самопроизвольному течению реакции благоприятствуют большие отрицательные значения ΔH (т.е. значительное выделение энергии в ходе реакции) и большие положительные значения ΔS (т.е. возрастание энтропии).

Энтропия используется, кроме того, для определения влияния температуры на энергию Гиббса и ее изменения в результате реакции, а изменение энтальпии – для определения влияния температуры на константу равновесия, поскольку

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_p = -S \quad (1.13)$$

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = -\Delta S \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.15)$$

и, следовательно,

$$G_{T_2} = G_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} SdT \quad (1.16)$$

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta SdT \quad (1.17)$$

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (1.18)$$

Величина константы равновесия дает количественную оценку термодинамического равновесия. Если ее численное значение велико, то равновесие реакции сдвинуто в сторону образования продуктов реакции, если оно мало, то в смеси преобладают исходные вещества.

Из более чем двух десятков методов расчета равновесия реакций в настоящее время чаще всего используются: точные – точный энтропийный расчет, расчет по методу М.И. Темкина и Л.А. Шварцмана и расчет по методу приведенных потенциалов; приближенные – энтропийный и графический методы; а также один частный – метод комбинирования химических реакций. Наибольшее распространение в практике научных и инженерных расчетов получил расчет по методу Темкина-Шварцмана, в котором используются табличные данные для температурных функций, что в значительной мере упрощает задачу.

Расчетная форма уравнения для изобарно-изотермического потенциала, выведенная авторами метода, имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta G^{\circ}_T}{T} = \frac{\Delta H^{\circ}_{298}}{T} - \Delta S^{\circ}_{298} - (\Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_{-2} M_{-2}) \quad (1.19)$$

где ΔH°_{298} – стандартное изменение энтальпии при реакции;

ΔS°_{298} – изменение энтропии системы в стандартных условиях;

ΔC_0 , ΔC_1 , ΔC_2 , ΔC_{-2} – изменения коэффициентов теплоемкостей участников реакции;

M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} – температурные функции, значения которых для заданных значений температуры можно вычислить по следующим формулам:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,16} + \frac{298,16}{T} - 1 \quad (1.20)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298,16)^2 \quad (1.21)$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298,16^2}{3T} - \frac{298,16^2}{2} \quad (1.22)$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298,16} - \frac{1}{T} \right)^2 \quad (1.23)$$

В ряде случаев отдельные члены $\Delta C_n M_n$ могут при расчете отсутствовать.

Между изменением стандартного изобарно-изотермического потенциала при реакции и ее константой равновесия существует соотношение:

$$\Delta G^\circ_T = -4,575 \cdot T \cdot \lg K \quad (1.24)$$

Выполнение серий термодинамических расчетов (при параметрическом задании соотношений компонентов системы) открывает широкие возможности для анализа химических превращений в системе при моделировании и прогнозировании равновесных превращений, протекающих при получении функциональных материалов.

Задание. Выполнить расчеты термодинамических характеристик твердофазных химических реакций при получении функциональных материалов (табл. 1), определив:

- зависимость теплового эффекта от температуры для заданной твердофазной реакции (выразить уравнением $\Delta H_T^0 = f(T)$);
- изменение изобарно-изотермического потенциала (стандартной энергии Гиббса) для заданной твердофазной реакции;
- константу равновесия для заданной твердофазной реакции.

Построить графические зависимости теплового эффекта, константы равновесия и стандартной энергии Гиббса от температуры (в том интервале температур, для которого справедливо выведенное уравнение $\Delta H_T^0 = f(T)$).

Таблица 1. Варианты заданий для выполнения расчетов

№ п/п	Уравнение твердофазной реакции
1	$\text{SrO} + \text{CeO}_2 = \text{SrCeO}_3$
2	$\text{BaO} + \text{CeO}_2 = \text{BaCeO}_3$

3	$\text{NiO} + \text{TiO}_2 = \text{NiTiO}_3$
4	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$
5	$\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CoFe}_2\text{O}_4$
6	$2\text{CoO} + \text{SiO}_2 = \text{Co}_2\text{SiO}_4$
7	$\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$
8	$\text{ZnO} + \text{WO}_3 = \text{ZnWO}_4$
9	$2\text{ZnO} + \text{TiO}_2 = \text{Zn}_2\text{TiO}_4$
10	$3\text{Ti}_3\text{Si} + 4\text{Ag} = \text{Ti}_5\text{Si}_3 + 4\text{TiAg}$

Для поиска данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ рекомендуется использовать зарубежную информационно-справочную систему NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov>), а также отечественные справочные издания [1, 2].

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Теоретическая часть.
3. Исходные данные.
4. Расчет термодинамических характеристик для заданной твердофазной реакции.
5. Графические зависимости $\Delta H_T^0 = f(T)$, $\lg K = f(T)$, $\Delta G_T^0 = f(T)$.
6. Общие выводы.

Контрольные вопросы

1. Каковы возможности термодинамического метода анализа?
2. Что такое энтальпия? Что показывает ее изменение при химической реакции?
3. Как определяется зависимость теплового эффекта реакции от температуры?
4. В чем состоит правило знаков при расчете изменения теплового эффекта реакции?

5. Какой критерий позволяет судить о направлении протекания реакции?
6. Назовите наиболее распространенные методы расчета равновесия.
7. В чем состоит сущность расчета термодинамического равновесия по методу М.И. Темкина и Л.А. Шварцмана?

Литература к работе №1: [1-5], [11-21].

Практическая работа 2
ОСНОВНОЙ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ.
ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ
ПРОИЗВОДСТВА ПРОДУКТОВ ОСНОВНОГО
НЕОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.

Цель работы – приобретение навыков аналитического описания кинетики твердофазных реакций при получении функциональных материалов на основе изучения общих закономерностей гетерогенных процессов.

Общие сведения

Для практических целей недостаточно знать, что твердофазная реакция принципиально возможна, вследствие того, что сопутствующее ей изменение энергии Гиббса системы отрицательно. Необходимо знать, как процесс действительно развивается во времени, от каких факторов зависит его скорость и что необходимо сделать, чтобы завершить реакцию в определенный период времени. Указанные вопросы рассматриваются с применением методов химической кинетики.

Кинетическое исследование обычно включает два этапа:

- 1) экспериментальное определение степени или скорости превращения в зависимости от условий осуществления реакции и математическое описание найденной зависимости;

- 2) оценку кинетических параметров реакции и их интерпретацию в соответствии с природой происходящих процессов.

Характерной особенностью твердофазных реакций является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз. Общая поверхность и толщина реакционной зоны могут быть различными и зависят как от природы исследуемого процесса, так и от условий его осуществления. Тенденция реагентов к взаимному растворению способствует расширению реакционной зоны, а изменение степени смешения реагентов изменяет протяженность реакционной зоны на много порядков. Последнее может быть достигнуто, если реакционную смесь получают не механическим смешением, а химическими методами, включая соосаждение, кристаллизацию солевых твердых растворов в квазиравновесных условиях и криохимический синтез.

Большинство твердофазных реакций протекает в несколько элементарных стадий. Г. Хюттинг, исследовавший одним из первых (1936 г.) реакции в смесях порошкообразных оксидов, показал, что процесс образования шпинели¹ состоит из шести стадий:

- 1) «покрывание» одного из реагентов другим (в качестве покрывающего выступает более летучий или легкоплавкий компонент);
- 2) активирование реагентов благодаря адсорбции и образованию поверхностных молекулярных пленок;
- 3) дезактивация поверхности;
- 4) активирование реагентов путем объемной диффузии;
- 5) образование кристаллического продукта реакции;
- 6) отжиг дефектов в кристаллической решетке продукта.

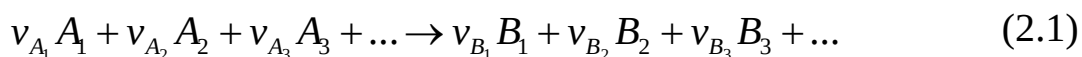
В зависимости от условий осуществления реакции соотношение между различными элементарными стадиями изменяется. Все стадии, кроме лимитирующей, осуществляются в равновесных или квазиравновесных условиях.

Суммарная скорость гетерогенного процесса определяется скоростями отдельных его стадий. Если наиболее медленной стадией

¹ Шпинелями называют химические соединения, получаемые при взаимодействии оксидов двухвалентных металлов с амфотерными оксидами трех- и четырехвалентных металлов.

процесса является подвод реагирующих веществ к зоне реакции или отвод из нее продуктов реакции, то кинетика суммарного процесса будет диффузионной. О таких процессах говорят как об идущих в диффузионной области. В случае, если медленная стадия процесса заключается в химическом или физическом превращении, то скорость процесса определяется скоростью реакции, и процесс лежит в кинетической области.

Для реакций, описываемых стехиометрическим уравнением



истинная скорость реакции ν выражается соотношением

$$\nu = -\frac{1}{\nu_{A_1}} \cdot \frac{dc_{A_1}}{dt} = -\frac{1}{\nu_{A_2}} \cdot \frac{dc_{A_2}}{dt} = \dots = \frac{1}{\nu_{B_1}} \cdot \frac{dc_{B_1}}{dt} = \frac{1}{\nu_{B_2}} \cdot \frac{dc_{B_2}}{dt}, \quad (2.2)$$

где ν_{A_i} , ν_{B_i} – стехиометрические коэффициенты; A – исходные вещества; B – продукты реакции.

Таким образом, при постоянном объеме системы скорость химической реакции численно равна изменению концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени:

$$\nu = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{dc_i}{dt} \quad (2.3)$$

Зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ (кинетическое уравнение в дифференциальной форме) выражается законом действующих масс:

$$\nu = k c_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2}, \quad (2.4)$$

где k – константа скорости реакции; n_1 , n_2 – числа, указывающие частный порядок реакции по компоненту A_1 , A_2 , соответственно.

Из уравнения (2.4) видно, что константа скорости численно равна скорости данной реакции в случае равенства единице концентраций всех исходных веществ.

Порядком реакции называется сумма показателей степеней, в которых входят концентрации в кинетическое уравнение:

$$n = n_1 + n_2. \quad (2.5)$$

При повышении температуры и постоянных концентрациях реагентов скорость химической реакции увеличивается и возрастает константа скорости. Температурная зависимость этой величины выражается уравнением, которое первоначально было найдено эмпирически С. Аррениусом (1889 г.):

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.6)$$

Уравнение Аррениуса в интегральной форме имеет вид

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2.7)$$

k_0 – постоянная (предэкспоненциальный множитель); E – энергия активации. Зависимость $\lg k = f(1/T)$ имеет линейный характер.

Как уже было указано, твердофазное взаимодействие, в отличие от реакций в жидкой или газовой среде, складывается из двух фундаментальных процессов: собственно химической реакции и переноса вещества к реакционной зоне. Массоперенос осуществляется путем диффузии. При этом происходит изменение концентрации в поверхностном слое по сравнению с концентрацией какого-либо компонента во внутренних слоях соприкасающихся фаз. Это вызывает процесс диффузии, стремящейся к выравниванию концентраций.

Процесс диффузии описывается законами Фика. Первый закон Фика утверждает, что масса вещества dm , переносимого путем диффузии в направлении некоторой оси x через перпендикулярную этому направлению поверхность за время dt , пропорциональна площади S этой поверхности, времени и градиенту концентрации (dc/dx) вдоль этого направления:

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} dt, \quad (2.8)$$

где D – коэффициент диффузии, температурная зависимость которого описывается уравнением

$$D = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}, \quad (2.9)$$

где D_0 – константа (предэкспоненциальный фактор); E_0 – энергия активации диффузии.

Основываясь на уравнении первого закона Фика, скорость диффузии можно записать следующим образом:

$$v = \frac{dm}{dt} = -DS \frac{dc}{dx} \quad (2.10)$$

Зависимость концентрации от времени для фиксированного сечения устанавливается при помощи второго закона Фика:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (2.11)$$

Диффузия имеет стационарный характер, когда концентрация изменяется только с расстоянием, а от времени не зависит

$$\frac{dc}{dt} = 0, \quad (2.12)$$

$$\frac{dc}{dx} = const \quad (2.13)$$

Таким образом, при стационарной диффузии наблюдается линейное изменение концентрации вдоль направления диффузии, а градиент концентрации может быть записан с помощью конечных величин:

$$\frac{dc}{dx} = const = \frac{c_{кон} - c_{исх}}{\Delta x} \quad (2.14)$$

Отсюда скорость стационарной диффузии

$$v = DS \frac{c_{кон} - c_{исх}}{\Delta x} \quad (2.15)$$

Уравнения Фика в интегральных формах имеют следующий вид.

Первое уравнение для стационарного потока:

$$J_{i(x)} = \frac{n}{t} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} S, \quad (2.16)$$

где $J_{i(x)}$ – плотность потока вещества в направлении x ; n – количество вещества. Знак «минус» означает, что поток направлен из области с большей концентрацией в область с меньшей.

Второе уравнение для нестационарного потока, если диффузия в бесконечно протяженном теле (x изменяется от $-\infty$ до $+\infty$), имеет решение

$$c = \frac{c_0}{2} (1 - \operatorname{erf} Z), \quad (2.17)$$

где c_0 – концентрация диффундирующего вещества в момент времени $t = 0$.

Тогда

$$J_{i(x=0)} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{n}{t} \quad (2.18)$$

Если диффузия в полубесконечном (полуограниченном) теле (x изменяется от 0 до $+\infty$), то решение приобретает вид

$$c = c_0 (1 - \operatorname{erf} Z), \quad (2.19)$$

$$J_{i(x=0)} = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{n}{t}, \quad (2.20)$$

где $\operatorname{erf} Z$ – функция ошибок Гаусса (интеграл вероятности). Значение $\operatorname{erf} Z$ приводится в справочниках как функция значения Z (табл. 2):

$$Z = \frac{\bar{x}}{2\sqrt{Dt}}. \quad (2.21)$$

Таблица 2. Значения функции ошибок Гаусса

Z	$\operatorname{erf} Z$	Z	$\operatorname{erf} Z$	Z	$\operatorname{erf} Z$
-----	------------------------	-----	------------------------	-----	------------------------

0,00	0,0000000	0,50	0,5204999	1,10	0,8802051
0,05	0,0563720	0,55	0,5633234	1,20	0,9103140
0,10	0,1124629	0,60	0,6038561	1,30	0,9340079
0,15	0,1679960	0,65	0,6420293	1,40	0,9522851
0,20	0,2227026	0,70	0,6778012	1,50	0,9661051
0,25	0,2763264	0,75	0,7111556	1,60	0,9763484
0,30	0,3286268	0,80	0,7421010	1,70	0,9837905
0,35	0,3793821	0,85	0,7706681	1,80	0,9890905
0,40	0,4283924	0,90	0,7969082	1,90	0,9927904
0,45	0,4754817	1,00	0,8427008	2,00	0,9953223

Приведенные уравнения применимы при условии

$$l \geq 5,6\sqrt{Dt} ,$$

где $l = x_{\max}$ - толщина слоя вещества, в котором происходит диффузия.

Расстояние L , на которое за время t продвигается фронт диффузии:

$$L = 5,6\sqrt{Dt} .$$

Задание. Проанализировать кинетические закономерности твердофазных реакций в процессе получения заданного материала (табл. 3), определив:

- коэффициент диффузии и ширину диффузионной зоны для заданных условий;
- константу скорости реакции при заданной температуре.

Построить графические зависимости константы скорости твердофазной реакции от температуры и ширины диффузионной зоны от времени.

Таблица 3. Варианты заданий и исходные данные для выполнения расчетов

№ п/п	Диффундирующий элемент	Диффузионная среда	T , К	D_0 , см ² /с	E_a , кДж/моль
-------	------------------------	--------------------	---------	----------------------------	------------------

1	Ni	Cu	820-1220	$6,5 \cdot 10^{-5}$	125
2	Zr	W	1900-2100	1,1	326
3	Cr	Ni	940-1170	0,03	171
4	Co	Ni	1020-1460	0,75	271
5	Nb	Ti	1270-1900	$1,3 \cdot 10^{-3}$	146
6	Mo	Ti	1170-1900	$7,6 \cdot 10^{-3}$	155
7	Co	U	1050-1350	$3,5 \cdot 10^{-4}$	52,8
8	Sb	Ag	920-1170	$5,3 \cdot 10^{-5}$	91
9	Mo	W	1800-2530	$5 \cdot 10^{-3}$	33,7
10	Th	W	2050-2500	1,13	394

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Теоретическая часть.
3. Исходные данные.
4. Расчет коэффициента диффузии, ширины диффузионной зоны и константы скорости реакции для заданных условий.
5. Графическая зависимость $\lg k = f(1/T)$.
6. Графическая зависимость $L = f(t)$.
7. Общие выводы по результатам расчета и анализа.

Контрольные вопросы

1. Как скорость химической реакции зависит от температуры?
2. Как скорость реакции зависит от концентрации реагирующих веществ?
3. Что является движущей силой диффузии?
4. Какие условия необходимы для реализации стационарного состояния диффузионного потока?
5. Из каких стадий в общем случае складывается процесс гетерогенного твердофазного взаимодействия?
6. Как определяется ширина диффузионного слоя?

Литература к работе №2: [1-5], [7], [13], [14], [16-21].

Практическая работа 3

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Цель работы – освоение основных методов предварительной оценки физико-механических характеристик композиционных материалов на стадии их проектирования.

Общие сведения

Экспериментальное определение свойств композиционных материалов (КМ) с различными схемами армирования на стадии их проектирования требует значительного объема дорогостоящих исследований. В этой связи существует необходимость построения теоретических моделей физико-механического поведения КМ, позволяющих произвести предварительную оценку свойств материала в зависимости от выбранного типа и объемного содержания матрицы и армирующей фазы.

Важными параметрами, определяющими свойства композитов, являются объемное (χ) и массовое ($\chi_{\text{мас}}$) содержание арматуры. Связь между ними выражается формулами

$$\chi = \frac{\rho_M \chi_{\text{мас}}}{\rho_M \chi_{\text{мас}} + (1 - \chi_{\text{мас}}) \rho_A} = \frac{\chi_{\text{мас}}}{\chi_{\text{мас}} + (1 - \chi_{\text{мас}}) \frac{\rho_A}{\rho_M}} \quad (3.1)$$

и

$$\chi_{\text{мас}} = \frac{\rho_A \chi}{\rho_A \chi + (1 - \chi) \rho_M} = \frac{\chi}{\chi + (1 - \chi) \frac{\rho_M}{\rho_A}} \quad (3.2)$$

Из этих формул видно, что при пересчете массового содержания арматуры в объемное или наоборот необходимо знать плотность арматуры (ρ_A) и матрицы (ρ_M) композита.

Плотность композиционного материала может быть определена по следующей зависимости:

$$\rho_C = \rho_m V_m + \rho_r V_r, \quad (3.3)$$

где ρ_c , ρ_m , ρ_r – плотности соответственно композита, матрицы и армирующей фазы, V_m и V_r – объемное содержание матрицы и армирующей фазы.

Оценки упругих характеристик волокнистых композиционных материалов основываются на допущениях о жесткой связи между матрицей и волокнами, их совместной деформации и подчинении закону Гука. Для простейшей модели композиционного материала продольный модуль упругости E_x (модуль Юнга в направлении, параллельном оси волокон) рассчитывается по уравнению аддитивности, или правилу смесей:

$$E_x = E_f V_f + E_m V_m, \quad (3.4)$$

где E_f , E_m – модуль упругости волокон и матрицы соответственно; V_f , V_m – объемная доля волокон и матрицы соответственно.

Для полиармированных композиционных материалов, содержащих n сортов сплошных волокон, у которых свойства каждого i -го сорта отличаются от свойств других сортов, продольный модуль упругости рассчитывается по выражению

$$E_x = \sum_{i=1}^n E_i V_i + E_m V_m, \quad (3.5)$$

где E_i – модуль упругости волокон i -го сорта.

Поперечный модуль упругости E_y (модуль Юнга в направлении, перпендикулярном оси волокон) с учетом закона Гука определяется выражением

$$E_y = \frac{E_f E_m}{E_m V_f + E_f (1 - V_f)} \quad (3.6)$$

Коэффициент термического расширения α_x однонаправленных композиционных материалов вдоль оси волокон (продольный к.т.р.) в простейшем случае рассчитывается по формуле

$$\alpha_x = \frac{\alpha_m E_m (1 - V_f) + \alpha_f E_f V_f}{E_m (1 - V_f) + E_f V_f}, \quad (3.7)$$

где α_f , α_m – температурный коэффициент линейного расширения волокон и матрицы соответственно.

Продольный коэффициент термического расширения полиармированных композиционных материалов, содержащих n сортов сплошных волокон, определяется выражением:

$$\alpha_x = \alpha_m - \sum_{i=1}^n V_i (\alpha_m - \alpha_i) \cdot E_i / E_x, \quad (3.8)$$

где α_i – температурный коэффициент линейного расширения волокон i -го сорта.

Удельная теплоемкость волокнистых композиционных материалов определяется по формуле:

$$c = c_f V_f + c_m V_m, \quad (3.9)$$

где c_f , c_m – удельная теплоемкость волокон и матрицы соответственно.

Коэффициент теплопроводности λ_x однонаправленных композиционных материалов вдоль оси волокон определяется по формуле:

$$\lambda_x = \lambda_f V_f + \lambda_m V_m = \lambda_f V_f + \lambda_m (1 - V_f), \quad (3.10)$$

где λ_f , λ_m – коэффициент теплопроводности волокон и матрицы соответственно.

Для полиармированных композиционных материалов, имеющих в своем составе n сортов сплошных волокон, коэффициент теплопроводности λ_x вдоль оси волокон:

$$\lambda_x = \lambda_m V_m + \sum_{i=1}^n \lambda_i V_i, \quad (3.11)$$

где λ_i – коэффициент теплопроводности волокон i -го сорта.

Коэффициент теплопроводности λ_y однонаправленных композиционных материалов перпендикулярно оси волокон:

$$\lambda_y = \frac{\lambda_m (1 + V_f + V_m \lambda_m / \lambda_f)}{V_m + (1 + V_f) \cdot \lambda_m / \lambda_f}. \quad (3.12)$$

Для полиармированных композиционных материалов с n сортами сплошных волокон:

$$\lambda_y = \lambda_m \frac{V_m + 2 \sum_{i=1}^n V_i / (1 + \lambda_m / \lambda_i)}{1 - \sum_{i=1}^n V_i (1 - \lambda_m / \lambda_i) / (1 + \lambda_m / \lambda_i)}. \quad (3.13)$$

Для оценки прочностных характеристик композиционных материалов при растяжении применяется расчет прочности по уравнению аддитивности. Математическая запись уравнения аддитивности для прочности при продольном растяжении двухкомпонентных композиционных материалов, состоящих из матрицы и волокон, следующая:

$$\sigma_x = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f), \quad (3.14)$$

где σ_f , σ_m – пределы прочности волокон и матрицы соответственно.

При выводе приведенного выражения используются предположения об отсутствии разброса значений прочности матрицы и волокон и о совместном их деформировании. На практике такие допущения, как правило, не выполняются. Отклонения реального композиционного материала от идеализированной модели учитываются с помощью корректировочных коэффициентов, определяемых экспериментально. В этом случае математическая запись уравнения аддитивности принимает следующий вид:

$$\sigma_x = \sigma_f V_f k_f + \sigma_m (1 - V_f) \cdot k_m, \quad (3.15)$$

где k_f – коэффициент условий работы волокон в композиционном материале; k_m – коэффициент условий работы матрицы в композиционном материале. Для реальных композиционных материалов k_f и k_m могут принимать значения от 0,1 до 1.

С точки зрения получения литейных композиционных материалов наиболее привлекательны композиции, упрочненные частицами. Дисперсные частицы начинают оказывать упрочняющее действие на композиции тогда, когда они ограничивают деформацию матрицы посредством механического стеснения. Отмечается, что величина этого упрочнения неизвестна и подчиняется сложной зависимости, но она есть функция отношения расстояния между частицами к их диаметру, а также отношения упругих характеристик

матрицы и частиц. Из всех прочностных характеристик литейных, как и других композиций, в наибольшей степени поддается прогнозу величина модуля упругости, которая обычно находится между двумя крайними значениями, определенными из принципов равноупругого и равнонапряженного состояний матрицы и армирующих компонентов.

Верхний предел модуля упругости дисперсно-упрочненных композиционных материалов определяется по правилу смесей:

$$E_c = V_m E_m + V_r E_r, \quad (3.16)$$

где E_c – модуль упругости композита, E_m – модуль упругости матрицы; E_r – модуль упругости армирующего компонента; V_m – объемная доля матрицы в композите; V_r – объемная доля армирующего компонента в композите.

Нижний предел модуля упругости композита определяется из выражения

$$E_c = \frac{E_m E_r}{V_m E_r + V_r E_m}. \quad (3.17)$$

Обычно значения реального E_c лежат между этими расчетными значениями.

Коэффициент термического расширения композита, упрочненного частицами:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m V_m \lambda_m + \alpha_r V_r \lambda_r}{V_m \lambda_m + V_r \lambda_r}, \quad (3.18)$$

где α_c , α_m , α_r – коэффициенты термического расширения композита, матрицы и армирующей фазы, V_m и V_r – объемное содержание матрицы и армирующей фазы, λ_m и λ_r – теплопроводность матрицы и армирующей фазы.

Удельная теплоемкость дисперсно-упрочненных композиционных материалов определяется по формуле:

$$c = c_r V_r + c_m V_m. \quad (3.19)$$

Оценку теплопроводности дисперсно-упрочненных композиционных материалов можно произвести, используя аналогичную зависимость:

$$\lambda = \lambda_r V_r + \lambda_m V_m. \quad (3.20)$$

Теоретическое значение твердости дисперсно-упрочненных композитов:

$$HB_C = HB_m V_m + HB_r V_r = HB_r V_r + HB_m (1 - V_r) \quad (3.21)$$

Для выполнения предварительного прогнозного расчета физико-механических характеристик композиционных материалов необходимо располагать данными о соответствующих свойствах матрицы и армирующих наполнителей, которые представлены в справочной литературе [8, 9].

Задание. Выполнить для заданного композиционного материала (табл. 4) расчет основных физико-механических характеристик.

Таблица 4. Варианты заданий для выполнения расчетов

№ п/п	Тип материала	Матрица	Армирующая фаза
1	волокнистый	Al	SiC
2	- « -	Al	C
3	- « -	Al	B + SiC
4	- « -	Al	W
5	- « -	Al	SiC + сталь
6	- « -	Mg	B
7	дисперсно-упрочненный	Al	TiC
8	- « -	Al	TiB ₂
9	- « -	Al	B ₄ C
10	- « -	Mg	SiC

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Теоретическая часть.
3. Исходные данные.
4. Расчет основных физико-механических характеристик композиционных материалов.
5. Общие выводы.

Контрольные вопросы

1. По каким признакам классифицируют композиционные материалы?
2. Какие факторы влияют на процесс образования межфазных границ в композиционных материалах?
3. Какие зависимости связывают объемное и массовое содержание армирующей фазы в композиционных материалах?
4. Как производится оценочный расчет прочностных характеристик композиционных материалов?

Литература к работе №3: [5, 6], [8-10].

Практическая работа 4

МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ.

Цель работы – освоение методики расчета основных геометрических параметров углеродных нанотрубок; ознакомление с устройством и принципом действия установки каталитического пиролиза углеводородов; исследование технологических режимов синтеза углеродных наноструктур.

Общие сведения

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов).

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ (рис. 1): ахиральные типа «кресла» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно

оси УНТ), ахиральные типа «зигзага» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и хиральные (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°).

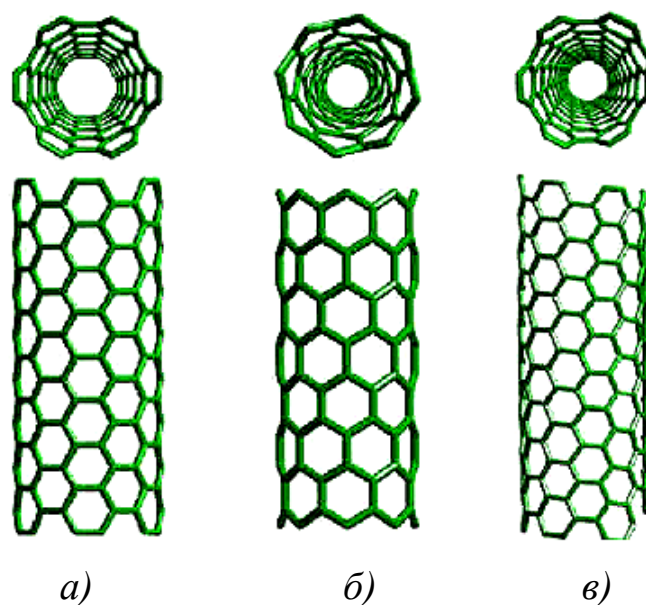


Рис. 1. Формы УНТ: *a*, *б* – ахиральные типа «кресло» и «зигзаг», соответственно; *в* – хиральная [36]

Двумерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности) C_h , который определяется уравнением:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где a_1 и a_2 – единичные векторы гексагональной сетки, n и m – целые числа (хиральные индексы). Обозначение индексов иллюстрирует рис. 2.

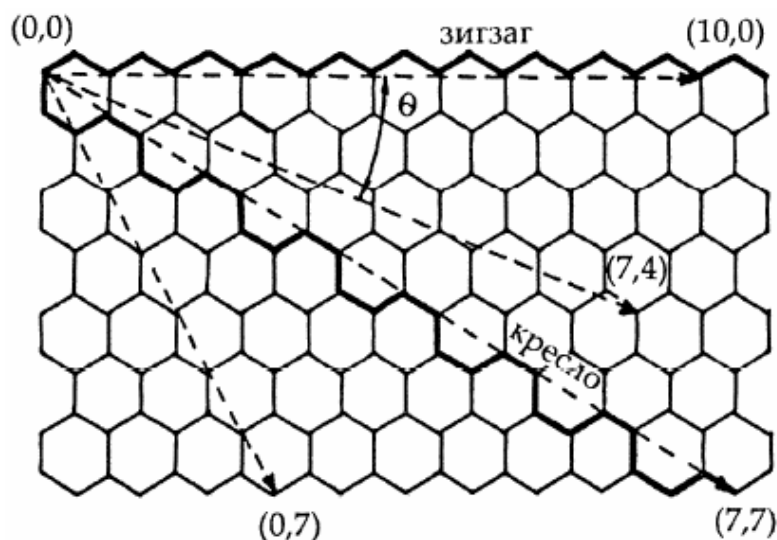


Рис. 2. Индексы и векторы для обозначения однослойных углеродных нанотрубок

Индексы хиральности n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

$$d = (a / \pi) \left[3 \cdot (n^2 + m^2 + mn) \right]^{0,5},$$

в котором a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм), и хиральным углом (θ , характеризует отклонение от конфигурации «зигзага» и меняется в пределах от 0 до 30°):

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3}m / (2n + m) \right] \text{ или } \theta = \arctg \left[-\sqrt{3}m / (2m + n) \right].$$

Ахиральные УНТ типа «кресла» имеют индексы (n,n) и $\theta = 30^\circ$, типа «зигзага» – $(n,0)$ или, что полностью эквивалентно, $(0,m)$ и $\theta = 0^\circ$, хиральные УНТ – (n,m) , $0 > m > 30^\circ$. Различия в диаметре нанотрубки и угле хиральности являются причиной различий в свойствах УНТ.

Радиус УНТ $(n,0)$ определяется уравнением $r = 0,0392 \cdot n$, радиус УНТ (n,n) – уравнением $r = 0,0678 \cdot n$, нм.

Измерение диаметра и хирального угла проводят с помощью туннельных и просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения.

Строение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров

(«русская матрешка»), иметь вид рулонов или «папье-маше» (рис. 3). Число слоев МУНТ может достигать нескольких десятков.

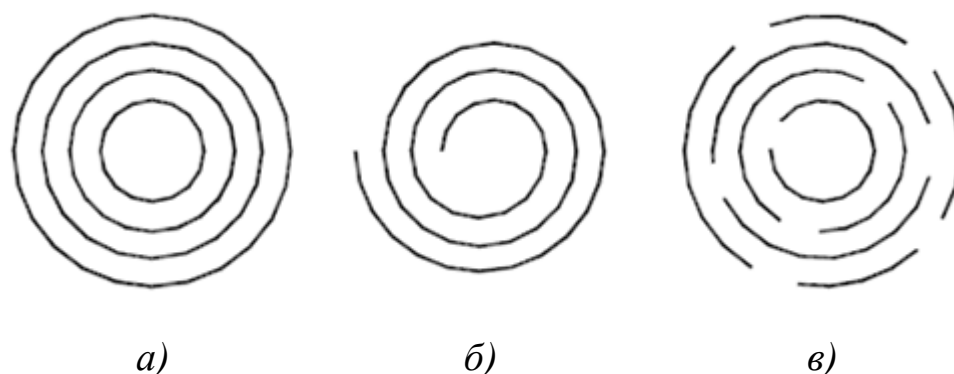


Рис. 3. Модели строения многослойных углеродных нанотрубок:
а) «русская матрешка»; б) «рулон»; в) «папье-маше»

Снимки однослойных и многослойных УНТ показаны на рис. 4.

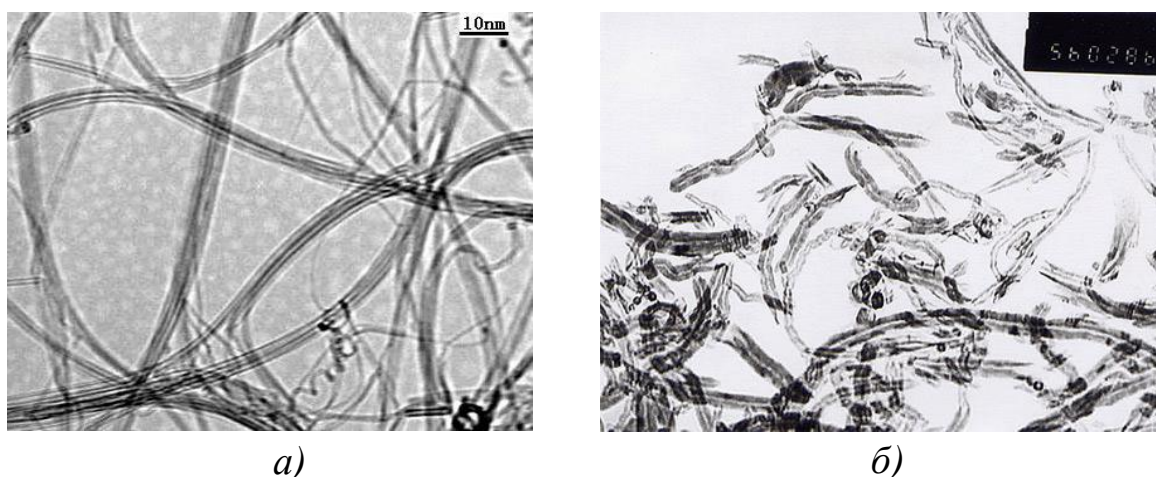


Рис. 4. Снимки однослойных (а) и многослойных (б) УНТ [36]

На современном этапе изучения углеродных наноструктур сформировалось очевидное мнение о том, что те или иные формы углеродных наноматериалов образуются вследствие большого количества факторов, главными из которых являются применяемые исходные компоненты, способ синтеза и его технологические режимы.

Как показывают исследования, УНТ обладают рядом уникальных свойств: химическая и термическая стабильность, значительная прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации,

хорошая электропроводность, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, наличие диамагнитных свойств.

По мнению экспертов, УНТ перспективны в качестве аккумуляторов водорода, газораспределительных слоев топливных элементов, высокоэффективных адсорбентов, структурных модификаторов конструкционных материалов, добавок в смазочные композиции, лаки и краски, элементов радиоэлектроники. Широко обсуждается использование табулированных углеродных структур в тонком химическом синтезе, биологии, медицине.

Широкий спектр условий проведения процессов синтеза углеродных наноматериалов определяет столь же широкий диапазон их качественных характеристик. Сравнение некоторых характеристик нанотрубок со свойствами других материалов приведено в табл. 5.

Таблица 5. Сравнительные данные о механических свойствах материалов

Характеристика	Графит	Углеродные волокна	МУНТ	ОУНТ	Сталь
Предел прочности на растяжение, ГПа	100	3..7	300..600	300..1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200..800	500..1000	1000..5000	2000
Удельная прочность, ГПа	50	2..4	200..300	150..750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100..400	250..500	500..2500	26
Предельное растяжение, %	10	1..3	20..40	20..40	26

Существуют два основных способа получения УНТ. Первый состоит в испарении графита и последующей конденсации продукта

при охлаждении паров (дуговой способ). Второй основан на термическом разложении углеродсодержащих газов, сопровождающимся газофазным химическим осаждением нанокристаллического углерода на металлических катализаторах (CVD-процесс).

Опыт мировых производителей УНТ, среди которых лидируют Япония, Китай, Южная Корея и США, свидетельствует, что наиболее адаптированным к промышленному использованию является CVD-метод синтеза углеродных наноструктур. Относительно «мягкие» режимы (атмосферное давление, температура до 700°C, доступные и дешевые катализаторы – металлы 3-d группы) и углеводородное сырье (метан, пропан, ацетилен и т.п.) позволяют использовать при создании основных технологических аппаратов для синтеза УНТ фундаментальные принципы проектирования традиционных каталитических реакторов нефтехимического синтеза, обычные конструкционные материалы и технологии изготовления.

Одни из первых работ по созданию промышленных методов получения УНТ с использованием CVD-процесса в нашей стране были выполнены в Тамбовском государственном техническом университете совместно с ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения» и ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова».

Синтез углеродных наноструктур включает следующие основные стадии:

- нагрев реакционного пространства до 550-680°C;
- продувку реактора инертным газом (Ar, He);
- подачу (напыление) катализатора на вращающийся диск (подложку);
- подачу углеводородного газового компонента, сопровождаемую образованием УНТ;
- выгрузку готового продукта.

После этого проводится напыление катализатора, и цикл повторяется без разгерметизации и охлаждения реактора.

Технологическая схема получения УНТ в производственных условиях представлена на рис. 5.

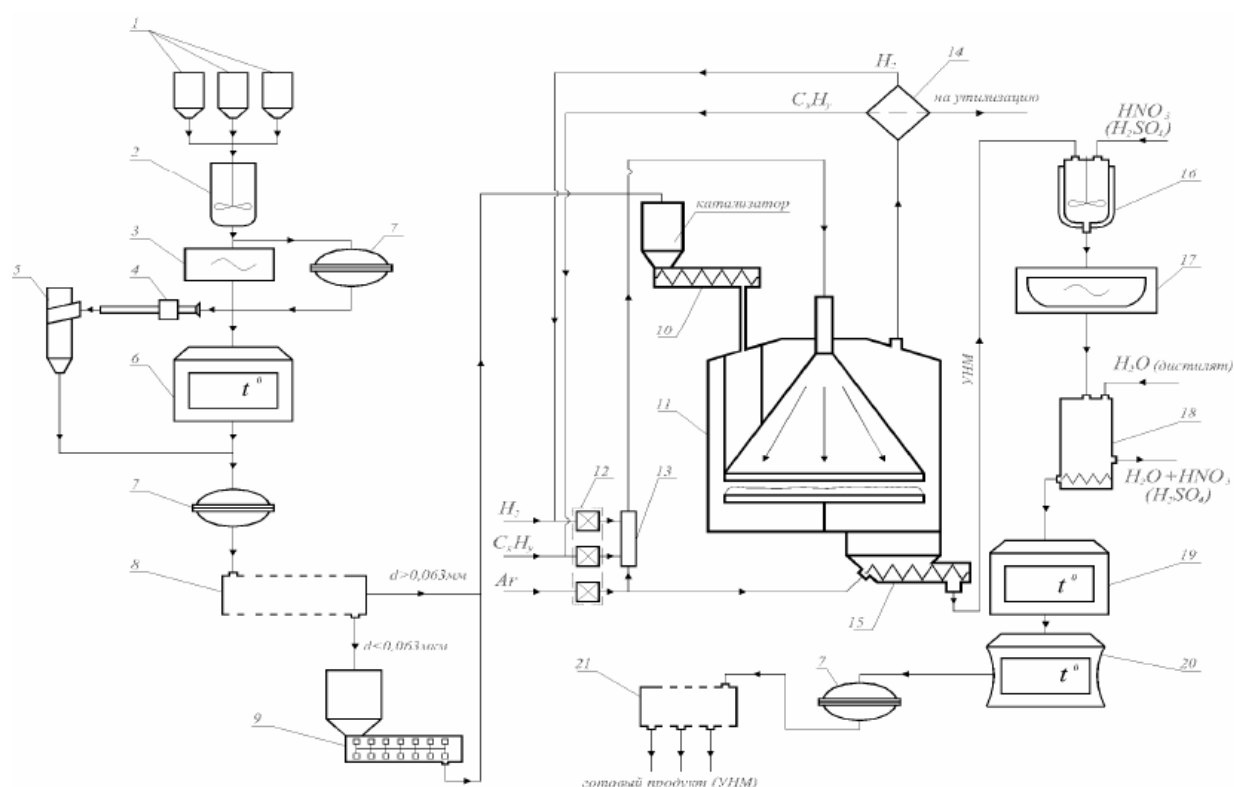


Рис. 5. Технологическая схема получения УНТ:

1 – исходные компоненты катализатора; 2 – смеситель; 3 – ультразвуковой механоактиватор; 4 – аппарат пульсирующего горения; 5 – циклон; 6 – печь СНОЛ 162,5/9-M2, N = 3 кВт; 7 – измельчитель (АВС); 8 – классификатор; 9 – гранулятор; 10 – дозатор катализатора; 11 – реактор синтеза УНТ; 12 – блок фильтров; 13 – смеситель газов; 14 – разделитель газовой смеси; 15 – устройство выгрузки УНТ; 16 – аппарат кислотной отмывки УНТ; 17 – аппарат ультразвуковой отмывки УНТ; 18 – нейтрализатор кислоты; 19 – сушилка; 20 – вакуумная печь; 21 – классификатор готового продукта.

Технологический процесс получения углеродного наноструктурного материала выполняется в следующей последовательности. Водные растворы солей ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, глицин) соответствующих концентраций, размещенные в емкостях 1, смешиваются в аппарате 2 с лопастной мешалкой и далее подаются на обработку в электромагнитном аппарате вихревого слоя (АВС) 7, где в отсутствии ферромагнитных

частиц проходят активирование в течение 30 с. Далее компоненты катализатора в жидкой фазе подвергаются термической обработке в печи 6, где происходит их последовательное обезвоживание и сжигание при температуре 500...550 °С. Время операции 30 мин. Диспергирование катализаторной массы производят в АВС в присутствии ферромагнитных (Ni) частиц в течение 2,5...3 мин, после чего подвергают ситовой классификации. Полидисперсный порошок катализатора с размером фракции больше 0,063 мм подают в бункер дозатора 10, а мелкую фракцию гранулируют в роторном высокоскоростном аппарате 9 до получения гранул, превышающих минимально допустимое значение, далее транспортируют в бункер дозатора 10.

Подготовка газовых компонентов синтеза (пропан-бутановая смесь, Ar, H₂) включает установление заданного расхода, очистку в системе фильтров 12 и, при необходимости, смешение в емкости 13.

Приготовленные указанным выше образом исходные реагенты газофазного химического осаждения для синтеза УНТ подаются в соответствии с регламентом процесса в реактор 11, где происходит образование целевого продукта – МУНТ заданной структуры. На следующем этапе производится очистка продукта от металла катализатора (Ni) в водоподогреваемом аппарате с лопастной мешалкой 17 с помощью 30 %-ного раствора HNO₃ в течение 120 мин. Затем осуществляется ультразвуковая обработка суспензии в ультразвуковом аппарате проточного типа и отмывка дистиллятом (ЭД-90) в нейтрализаторе 18 до pH = 7 в течение 5 мин.

Пастообразный полупродукт поступает далее на сушку в термошкаф 19, диспергируется в АВС, разделяется по фракциям путем газовой или ситовой классификации 21 и упаковывается. Конечные требования к продукту устанавливают ТУ 2166-001-02069289–2007.

Общий вид установки каталитического пиролиза углеводородов представлен на рис. 6.



Рис. 6. Общий вид реактора для синтеза углеродных наноматериалов методом газофазного химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов.

Характеристики УНТ, полученных методом газофазного химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов:

Наружный диаметр, нм	10-60
Внутренний диаметр, нм	10-20
Длина, мкм, мин.	2
Средний размер пор, нм	7
Средний объем пор, см ³ /г	0,22
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г, мин.	120
Общий объем примесей, %, макс.	1,5
в т.ч. аморфный углерод	0,3-0,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,5
Термостабильность, °С, макс.	700

Задание:

- выполнить расчет основных геометрических параметров углеродных нанотрубок для следующих значений (n,m) : (3,3), (6,0), (5,5), (10,0), (10,10), (15,0), (15,15);
- вычертить схему реактора для синтеза углеродных нанотрубок, описать его конструкцию и технологические режимы процесса.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Теоретическая часть.
3. Исходные данные.
4. Расчет основных геометрических параметров углеродных нанотрубок.
5. Схема реактора для синтеза углеродных нанотрубок.
6. Описание конструкции реактора и технологические режимы синтеза углеродных нанотрубок.
7. Общие выводы по работе.

Контрольные вопросы

1. Каково строение простейших углеродных нанотрубок?
2. Какие основные методы применяются для получения углеродных нанотрубок?
3. В чем заключается технология получения углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов?
4. Из каких элементов состоит реактор для синтеза углеродных нанотрубок?

Литература к работе №4: [22-25], [28-37].

Практическая работа 5

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕСТЕРИОХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Цель работы – приобретение практических навыков и компетенций при выборе материала с заданными свойствами в зависимости от условий эксплуатации изделий и разработке технологических процессов производства материалов функционального назначения.

Общие сведения

Разработка материалов с заданными свойствами, умение наиболее рационально выбирать материал для конкретных целей требует хорошего понимания того, от каких факторов зависят свойства материалов, в какой мере и какими технологическими способами можно ими управлять. Поэтому разработка функциональных и конструкционных материалов базируется на анализе условий работы материала в создаваемой конструкции, знании достижений в соответствующей области материаловедения, на требованиях к основным и вспомогательным свойствам разрабатываемого материала.

Следствием неправильного выбора материалов является плохое качество конструкций, машин и оборудования. Нередко условия эксплуатации являются очень специфичными: низкие или высокие температуры, агрессивные химические среды, знакопеременные циклические нагрузки, особые условия трения и др. Часто материалы работают в условиях одновременного воздействия перечисленных факторов. Поэтому при выборе материала в первую очередь требуется всесторонне рассмотреть условия его работы и ранжировать факторы, воздействующие на материал, по степени их влияния на надежность машины или механизма. Конструктор должен ясно представлять себе обоснование использования данного материала, возможности его замены, технологические особенности производства изделий из выбранного материала и методы контроля готовых изделий.

В общем случае, необходимыми этапами создания или выбора материала являются: анализ параметров и режимов работы конструктивных элементов (КЭ) или изделия; анализ конструкции (устройства) и совместного действия узлов; анализ возможной технологии изготовления изделия (или КЭ); изучение существующих или применяемых материалов в данной области техники; формулирование требований к материалу и его свойствам; собственно выбор материала.

Анализ конструкции проводится с целью выявления наиболее напряженных мест в наиболее нагруженных или энергонапряженных конструктивных элементах и устройстве в целом. При этом оценивается рациональность компоновки устройства, уточняются агрегатные состояния контактирующих веществ с выбираемым материалом в эксплуатационных условиях. Важным элементом анализа конструкции является выявление характера сопряжения контактирующих КЭ, уточнение вида контакта (давление, трение, постоянство контактирования), оценка продолжительности контакта.

Технология изготовления КЭ в значительной степени зависит от природы материала, его механических и теплофизических свойств, так как предполагает то или иное формоизменение исходных заготовок путем обработки давлением (ковки, прессования, вытяжки, прокатки и т.д.), резанием, стабилизирующей термической (или термохимической) обработки и финишной обработки (шлифование, полировка и т.д.). Следовательно, выбор материала тесно связан с выбором технологии изготовления и обработки КЭ. Поэтому важными для анализа являются форма и размеры (габариты) КЭ, особенности конструкции и, в частности, места концентрации напряжений (переходы от одной толщины к другой, наличие отверстий, ребер жесткости и т.д.). При выборе технологической цепочки (технологического маршрута) обработки КЭ, включая получение заготовок, обработку до окончательного вида, сборку (при необходимости) необходимо минимизировать материалоемкость и стоимость КЭ. Этот этап анализа должен заканчиваться разработкой

полного технологического маршрута создания КЭ и выбором наиболее технологичных материалов.

В каждой технической области (отрасли) накоплен колоссальный опыт применения различных материалов. Поэтому на стадии выбора материалов для вновь разрабатываемого устройства необходимо знать основные материалы данной области техники, иметь представление о наличии, стоимости, свойствах и, что особенно важно, опыте применения данных материалов. Важно знать потенциальные заменители основных материалов, например, из числа более дорогих композитов, пластиков, керамик и др. Только после этого можно ставить вопрос о разработке новых материалов.

Проведя анализы параметров и режимов работы КЭ (изделия), конструкции (устройства) и совместного действия узлов, возможной технологии изготовления изделия (КЭ), и изучив существующие (или применяемые) материалы в данной области техники, можем приступить к формулированию требований к тем свойствам, которыми должен обладать материал каждого КЭ. Однако целесообразно выделить те основные факторы, которые в условиях эксплуатации будут определять работоспособность и ресурс КЭ. При этом заданное обработкой исходное структурно-фазовое состояние материала не должно претерпевать изменения в течение всего срока эксплуатации. Такими основными факторами являются: рабочая температура, напряжения, окружающая среда и физические поля.

Для целого ряда изделий новой техники, особенно специального назначения, оказывается необходимым не выбирать материалы из существующих разработок, а разрабатывать принципиально новые материалы с более высоким уровнем и комплексом свойств. В этом случае должен использоваться особый методологический подход к определению материалов для такой техники. Этот подход объединяется в систему исследований, испытаний, разработок термином «инжиниринг материалов» (рис. 7).

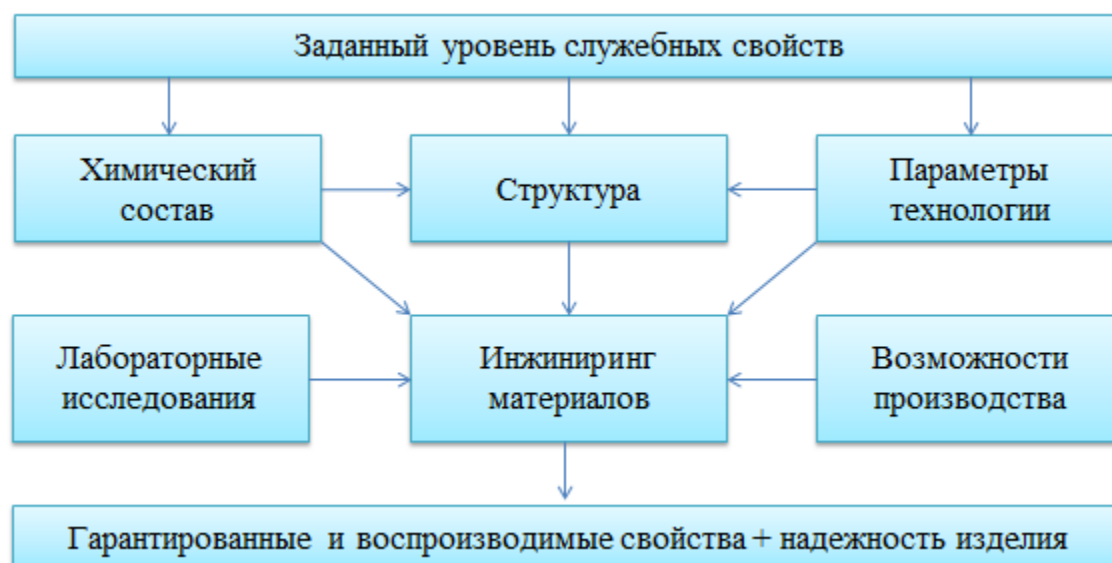


Рис. 7. Схема разработки новых материалов по системе «инжиниринг материалов»

Особенностью этого метода является совокупность материаловедческих, технологических и производственных аспектов, практическая реализация которых гарантирует обеспечение требуемого уровня служебных свойств материала и его надежность.

Задание. Выбрать материал для заданных условий эксплуатации и разработать технологический процесс его производства. Для поиска исходной научно-технической информации по основным свойствам и характеристикам материалов рекомендуется использовать справочные пособия [6, 8, 9].

Вариант №1. Материал должен иметь предел прочности не ниже 800 МПа, твердость не ниже 90 НВ, работать при температуре до 80°C.

Вариант №2. Материал должен иметь предел прочности не ниже 600 МПа, твердость не ниже 140 НВ, работать при температуре до 150°C.

Вариант №3. Материал должен иметь твердость не ниже 120 НВ, работать при температуре до 300°C в условиях трения со смазкой в паре со сталью 40Х.

Вариант №4. Материал должен иметь твердость не ниже 100 НВ, работать при температуре до 120°C в условиях коррозионного влияния окружающей среды.

Вариант №5. Материал должен иметь твердость не ниже 150 НВ, работать при температуре до 250°C в условиях коррозионного влияния окружающей среды.

Практическая работа №5 рассчитана на 28-30 часов.

Содержание отчета

1. Цель работы.
2. Теоретическая часть.
3. Обоснование выбора материала с учетом заданных условий эксплуатации.
4. Расчеты основных физико-механических и эксплуатационных характеристик выбранного материала.
5. Развернутое описание технологического процесса получения выбранного материала и применяемого оборудования.
6. Общие выводы.

Контрольные вопросы

1. Какие этапы включает в себя процесс выбора материала для заданных условий эксплуатации?
2. Какие основные факторы определяют работоспособность и ресурс изделия?
3. Что такое «инжиниринг материалов»?

Литература к работе №5: [6], [8-10], [26], [27].

Практическая работа 6

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НЕСТЕРИОХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы – освоение основных методов предварительной оценки физико-механических характеристик композиционных материалов на стадии их проектирования.

Общие сведения

Экспериментальное определение свойств композиционных материалов (КМ) с различными схемами армирования на стадии их проектирования требует значительного объема дорогостоящих исследований. В этой связи существует необходимость построения теоретических моделей физико-механического поведения КМ, позволяющих произвести предварительную оценку свойств материала в зависимости от выбранного типа и объемного содержания матрицы и армирующей фазы.

Важными параметрами, определяющими свойства композитов, являются объемное (χ) и массовое ($\chi_{\text{мас}}$) содержание арматуры. Связь между ними выражается формулами

$$\chi = \frac{\rho_M \chi_{\text{мас}}}{\rho_M \chi_{\text{мас}} + (1 - \chi_{\text{мас}}) \rho_A} = \frac{\chi_{\text{мас}}}{\chi_{\text{мас}} + (1 - \chi_{\text{мас}}) \frac{\rho_A}{\rho_M}} \quad (3.1)$$

и

$$\chi_{\text{мас}} = \frac{\rho_A \chi}{\rho_A \chi + (1 - \chi) \rho_M} = \frac{\chi}{\chi + (1 - \chi) \frac{\rho_M}{\rho_A}} \quad (3.2)$$

Из этих формул видно, что при пересчете массового содержания арматуры в объемное или наоборот необходимо знать плотность арматуры (ρ_A) и матрицы (ρ_M) композита.

Плотность композиционного материала может быть определена по следующей зависимости:

$$\rho_C = \rho_m V_m + \rho_r V_r, \quad (3.3)$$

где ρ_c , ρ_m , ρ_r – плотности соответственно композита, матрицы и армирующей фазы, V_m и V_r – объемное содержание матрицы и армирующей фазы.

Оценки упругих характеристик волокнистых композиционных материалов основываются на допущениях о жесткой связи между матрицей и волокнами, их совместной деформации и подчинении закону Гука. Для простейшей модели композиционного материала продольный модуль упругости E_x (модуль Юнга в направлении, параллельном оси волокон) рассчитывается по уравнению аддитивности, или правилу смесей:

$$E_x = E_f V_f + E_m V_m, \quad (3.4)$$

где E_f , E_m – модуль упругости волокон и матрицы соответственно; V_f , V_m – объемная доля волокон и матрицы соответственно.

Для полиармированных композиционных материалов, содержащих n сортов сплошных волокон, у которых свойства каждого i -го сорта отличаются от свойств других сортов, продольный модуль упругости рассчитывается по выражению

$$E_x = \sum_{i=1}^n E_i V_i + E_m V_m, \quad (3.5)$$

где E_i – модуль упругости волокон i -го сорта.

Поперечный модуль упругости E_y (модуль Юнга в направлении, перпендикулярном оси волокон) с учетом закона Гука определяется выражением

$$E_y = \frac{E_f E_m}{E_m V_f + E_f (1 - V_f)} \quad (3.6)$$

Коэффициент термического расширения α_x однонаправленных композиционных материалов вдоль оси волокон (продольный к.т.р.) в простейшем случае рассчитывается по формуле

$$\alpha_x = \frac{\alpha_m E_m (1 - V_f) + \alpha_f E_f V_f}{E_m (1 - V_f) + E_f V_f}, \quad (3.7)$$

где α_f , α_m – температурный коэффициент линейного расширения волокон и матрицы соответственно.

Продольный коэффициент термического расширения полиармированных композиционных материалов, содержащих n сортов сплошных волокон, определяется выражением:

$$\alpha_x = \alpha_m - \sum_{i=1}^n V_i (\alpha_m - \alpha_i) \cdot E_i / E_x, \quad (3.8)$$

где α_i – температурный коэффициент линейного расширения волокон i -го сорта.

Удельная теплоемкость волокнистых композиционных материалов определяется по формуле:

$$c = c_f V_f + c_m V_m, \quad (3.9)$$

где c_f , c_m – удельная теплоемкость волокон и матрицы соответственно.

Коэффициент теплопроводности λ_x однонаправленных композиционных материалов вдоль оси волокон определяется по формуле:

$$\lambda_x = \lambda_f V_f + \lambda_m V_m = \lambda_f V_f + \lambda_m (1 - V_f), \quad (3.10)$$

где λ_f , λ_m – коэффициент теплопроводности волокон и матрицы соответственно.

Для полиармированных композиционных материалов, имеющих в своем составе n сортов сплошных волокон, коэффициент теплопроводности λ_x вдоль оси волокон:

$$\lambda_x = \lambda_m V_m + \sum_{i=1}^n \lambda_i V_i, \quad (3.11)$$

где λ_i – коэффициент теплопроводности волокон i -го сорта.

Коэффициент теплопроводности λ_y однонаправленных композиционных материалов перпендикулярно оси волокон:

$$\lambda_y = \frac{\lambda_m (1 + V_f + V_m \lambda_m / \lambda_f)}{V_m + (1 + V_f) \cdot \lambda_m / \lambda_f}. \quad (3.12)$$

Для полиармированных композиционных материалов с n сортами сплошных волокон:

$$\lambda_y = \lambda_m \frac{V_m + 2 \sum_{i=1}^n V_i / (1 + \lambda_m / \lambda_i)}{1 - \sum_{i=1}^n V_i (1 - \lambda_m / \lambda_i) / (1 + \lambda_m / \lambda_i)}. \quad (3.13)$$

Для оценки прочностных характеристик композиционных материалов при растяжении применяется расчет прочности по уравнению аддитивности. Математическая запись уравнения аддитивности для прочности при продольном растяжении двухкомпонентных композиционных материалов, состоящих из матрицы и волокон, следующая:

$$\sigma_x = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f), \quad (3.14)$$

где σ_f , σ_m – пределы прочности волокон и матрицы соответственно.

При выводе приведенного выражения используются предположения об отсутствии разброса значений прочности матрицы и волокон и о совместном их деформировании. На практике такие допущения, как правило, не выполняются. Отклонения реального композиционного материала от идеализированной модели учитываются с помощью корректировочных коэффициентов, определяемых экспериментально. В этом случае математическая запись уравнения аддитивности принимает следующий вид:

$$\sigma_x = \sigma_f V_f k_f + \sigma_m (1 - V_f) \cdot k_m, \quad (3.15)$$

где k_f – коэффициент условий работы волокон в композиционном материале; k_m – коэффициент условий работы матрицы в композиционном материале. Для реальных композиционных материалов k_f и k_m могут принимать значения от 0,1 до 1.

С точки зрения получения литейных композиционных материалов наиболее привлекательны композиции, упрочненные частицами. Дисперсные частицы начинают оказывать упрочняющее действие на композиции тогда, когда они ограничивают деформацию матрицы посредством механического стеснения. Отмечается, что величина этого упрочнения неизвестна и подчиняется сложной зависимости, но она есть функция отношения расстояния между частицами к их диаметру, а также отношения упругих характеристик

матрицы и частиц. Из всех прочностных характеристик литейных, как и других композиций, в наибольшей степени поддается прогнозу величина модуля упругости, которая обычно находится между двумя крайними значениями, определенными из принципов равноупругого и равнонапряженного состояний матрицы и армирующих компонентов.

Верхний предел модуля упругости дисперсно-упрочненных композиционных материалов определяется по правилу смесей:

$$E_c = V_m E_m + V_r E_r, \quad (3.16)$$

где E_c – модуль упругости композита, E_m – модуль упругости матрицы; E_r – модуль упругости армирующего компонента; V_m – объемная доля матрицы в композите; V_r – объемная доля армирующего компонента в композите.

Нижний предел модуля упругости композита определяется из выражения

$$E_c = \frac{E_m E_r}{V_m E_r + V_r E_m}. \quad (3.17)$$

Обычно значения реального E_c лежат между этими расчетными значениями.

Коэффициент термического расширения композита, упрочненного частицами:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m V_m \lambda_m + \alpha_r V_r \lambda_r}{V_m \lambda_m + V_r \lambda_r}, \quad (3.18)$$

где α_c , α_m , α_r – коэффициенты термического расширения композита, матрицы и армирующей фазы, V_m и V_r – объемное содержание матрицы и армирующей фазы, λ_m и λ_r – теплопроводность матрицы и армирующей фазы.

Удельная теплоемкость дисперсно-упрочненных композиционных материалов определяется по формуле:

$$c = c_r V_r + c_m V_m. \quad (3.19)$$

Оценку теплопроводности дисперсно-упрочненных композиционных материалов можно произвести, используя аналогичную зависимость:

$$\lambda = \lambda_r V_r + \lambda_m V_m. \quad (3.20)$$

Теоретическое значение твердости дисперсно-упрочненных композитов:

$$HB_C = HB_m V_m + HB_r V_r = HB_r V_r + HB_m (1 - V_r) \quad (3.21)$$

Для выполнения предварительного прогнозного расчета физико-механических характеристик композиционных материалов необходимо располагать данными о соответствующих свойствах матрицы и армирующих наполнителей, которые представлены в справочной литературе [8, 9].

Задание. Выполнить для заданного композиционного материала (табл. 4) расчет основных физико-механических характеристик.

Таблица 4. Варианты заданий для выполнения расчетов

№ п/п	Тип материала	Матрица	Армирующая фаза
1	волокнистый	Al	SiC
2	- « -	Al	C
3	- « -	Al	B + SiC
4	- « -	Al	W
5	- « -	Al	SiC + сталь
6	- « -	Mg	B
7	дисперсно-упрочненный	Al	TiC
8	- « -	Al	TiB ₂
9	- « -	Al	B ₄ C
10	- « -	Mg	SiC

Содержание отчета

6. Цель работы.
7. Теоретическая часть.
8. Исходные данные.
9. Расчет основных физико-механических характеристик композиционных материалов.
10. Общие выводы.

Контрольные вопросы

5. По каким признакам классифицируют композиционные материалы?
6. Какие факторы влияют на процесс образования межфазных границ в композиционных материалах?
7. Какие зависимости связывают объемное и массовое содержание армирующей фазы в композиционных материалах?
8. Как производится оценочный расчет прочностных характеристик композиционных материалов?
- 9.

Практическая работа 7

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕСТЕРИОХИМИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Цель работы – освоение методики расчета основных геометрических параметров углеродных нанотрубок; ознакомление с устройством и принципом действия установки каталитического пиролиза углеводородов; исследование технологических режимов синтеза углеродных наноструктур.

Общие сведения

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов).

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ (рис. 1): ахиральные типа «кресла» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа «зигзага» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и хиральные (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°).

Рис. 1. Формы УНТ: a , b – ахиральные типа «кресло» и «зигзаг», соответственно; c – хиральная [36]

Двумерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности) C_h , который определяется уравнением:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где a_1 и a_2 – единичные векторы гексагональной сетки, n и m – целые числа (хиральные индексы). Обозначение индексов иллюстрирует рис.

Индексы хиральности n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

$$d = (a / \pi) \left[3 \cdot (n^2 + m^2 + mn) \right]^{0,5},$$

в котором a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм), и хиральным углом (θ , характеризует отклонение от конфигурации «зигзага» и меняется в пределах от 0 до 30°):

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3}m / (2n + m) \right] \text{ или } \theta = \arctg \left[-\sqrt{3}m / (2m + n) \right].$$

Ахиральные УНТ типа «кресла» имеют индексы (n,n) и $\theta = 30^\circ$, типа «зигзага» – $(n,0)$ или, что полностью эквивалентно, $(0,m)$ и $\theta = 0^\circ$, хиральные УНТ – (n,m) , $0 < \theta < 30^\circ$. Различия в диаметре нанотрубки и угле хиральности являются причиной различий в свойствах УНТ.

Радиус УНТ $(n,0)$ определяется уравнением $r = 0,0392 \cdot n$, радиус УНТ (n,n) – уравнением $r = 0,0678 \cdot n$, нм.

Измерение диаметра и хирального угла проводят с помощью туннельных и просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения.

Строение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров («русская матрешка»), иметь вид рулонов или «папье-маше». Число слоев МУНТ может достигать нескольких десятков.

На современном этапе изучения углеродных наноструктур сформировалось очевидное мнение о том, что те или иные формы углеродных наноматериалов образуются вследствие большого

количества факторов, главными из которых являются применяемые исходные компоненты, способ синтеза и его технологические режимы.

Как показывают исследования, УНТ обладают рядом уникальных свойств: химическая и термическая стабильность, значительная прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошая электропроводность, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, наличие диамагнитных свойств.

По мнению экспертов, УНТ перспективны в качестве аккумуляторов водорода, газораспределительных слоев топливных элементов, высокоэффективных адсорбентов, структурных модификаторов конструкционных материалов, добавок в смазочные композиции, лаки и краски, элементов радиоэлектроники. Широко обсуждается использование табулированных углеродных структур в тонком химическом синтезе, биологии, медицине.

Широкий спектр условий проведения процессов синтеза углеродных наноматериалов определяет столь же широкий диапазон их качественных характеристик. Сравнение некоторых характеристик нанотрубок со свойствами других материалов приведено в табл. 5.

Существуют два основных способа получения УНТ. Первый состоит в испарении графита и последующей конденсации продукта при охлаждении паров (дуговой способ). Второй основан на термическом разложении углеродсодержащих газов, сопровождающимся газофазным химическим осаждением нанокристаллического углерода на металлических катализаторах (CVD-процесс).

Опыт мировых производителей УНТ, среди которых лидируют Япония, Китай, Южная Корея и США, свидетельствует, что наиболее адаптированным к промышленному использованию является CVD-метод синтеза углеродных наноструктур. Относительно «мягкие» режимы (атмосферное давление, температура до 700°C, доступные и дешевые катализаторы – металлы 3-d группы) и углеводородное сырье (метан, пропан, ацетилен и т.п.) позволяют использовать при создании основных технологических аппаратов для синтеза УНТ

фундаментальные принципы проектирования традиционных каталитических реакторов нефтехимического синтеза, обычные конструкционные материалы и технологии изготовления.

Одни из первых работ по созданию промышленных методов получения УНТ с использованием CVD-процесса в нашей стране были выполнены в Тамбовском государственном техническом университете совместно с ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения» и ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова».

Синтез углеродных наноструктур включает следующие основные стадии:

- нагрев реакционного пространства до 550-680°C;
- продувку реактора инертным газом (Ar, He);
- подачу (напыление) катализатора на вращающийся диск (подложку);
- подачу углеводородного газового компонента, сопровождаемую образованием УНТ;
- выгрузку готового продукта.

После этого проводится напыление катализатора, и цикл повторяется без разгерметизации и охлаждения реактора.

Технологический процесс получения углеродного наноструктурного материала выполняется в следующей последовательности. Водные растворы солей ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, глицин) соответствующих концентраций, размещенные в емкостях 1, смешиваются в аппарате 2 с лопастной мешалкой и далее подаются на обработку в электромагнитном аппарате вихревого слоя (АВС) 7, где в отсутствие ферромагнитных частиц проходят активирование в течение 30 с. Далее компоненты катализатора в жидкой фазе подвергаются термической обработке в печи 6, где происходит их последовательное обезвоживание и сжигание при температуре 500...550 °С. Время операции 30 мин. Диспергирование катализаторной массы производят в АВС в присутствии ферромагнитных (Ni) частиц в течение 2,5...3 мин, после чего подвергают ситовой классификации. Полидисперсный порошок катализатора с размером фракции больше 0,063 мм подают в бункер

дозатора 10, а мелкую фракцию гранулируют в роторном высокоскоростном аппарате 9 до получения гранул, превышающих минимально допустимое значение, далее транспортируют в бункер дозатора 10.

Подготовка газовых компонентов синтеза (пропан-бутановая смесь, Ar, H₂) включает установление заданного расхода, очистку в системе фильтров 12 и, при необходимости, смешение в емкости 13.

Приготовленные указанным выше образом исходные реагенты газофазного химического осаждения для синтеза УНТ подаются в соответствии с регламентом процесса в реактор 11, где происходит образование целевого продукта – МУНТ заданной структуры. На следующем этапе производится очистка продукта от металла катализатора (Ni) в водоподогреваемом аппарате с лопастной мешалкой 17 с помощью 30 %-ного раствора HNO₃ в течение 120 мин. Затем осуществляется ультразвуковая обработка суспензии в ультразвуковом аппарате проточного типа и отмывка дистиллятом (ЭД-90) в нейтрализаторе 18 до pH = 7 в течение 5 мин.

Пастообразный полупродукт поступает далее на сушку в термошкаф 19, диспергируется в АВС, разделяется по фракциям путем газовой или ситовой классификации 21 и упаковывается. Конечные требования к продукту устанавливают ТУ 2166-001-02069289–2007.

Характеристики УНТ, полученных методом газофазного химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов:

Наружный диаметр, нм	10-60
Внутренний диаметр, нм	10-20
Длина, мкм, мин.	2
Средний размер пор, нм	7
Средний объем пор, см ³ /г	0,22
Удельная геометрическая поверхность, м ² /г, мин.	120
Общий объем примесей, %, макс.	1,5
в т.ч. аморфный углерод	0,3-0,5
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,5

Термостабильность, °С, макс. 700

Задание:

- выполнить расчет основных геометрических параметров углеродных нанотрубок для следующих значений (n,m) : (3,3), (6,0), (5,5), (10,0), (10,10), (15,0), (15,15);
- вычертить схему реактора для синтеза углеродных нанотрубок, описать его конструкцию и технологические режимы процесса.

Содержание отчета

8. Цель работы.
9. Теоретическая часть.
10. Исходные данные.
11. Расчет основных геометрических параметров углеродных нанотрубок.
12. Схема реактора для синтеза углеродных нанотрубок.
13. Описание конструкции реактора и технологические режимы синтеза углеродных нанотрубок.
14. Общие выводы по работе.

Контрольные вопросы

5. Каково строение простейших углеродных нанотрубок?
6. Какие основные методы применяются для получения углеродных нанотрубок?
7. В чем заключается технология получения углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов?
8. Из каких элементов состоит реактор для синтеза углеродных нанотрубок?

Практическая работа 8

**МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕСТЕРИОХИМИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ОТ СТЕРИОХИМИЧЕСКИХ**

Цель работы – освоение методики аналитической оценки гетерогенного термодинамического равновесия в многокомпонентных системах при протекании твердофазных химических реакций.

Общие сведения

Реакции, протекающие с участием твердых веществ и сопровождающиеся образованием твердого продукта, лежат в основе многих процессов производства материалов функционального назначения. К ним относятся:

- образование соединений металлов с металлоидами (оксидов, халькогенидов, галогенидов, карбидов и др.):
 - синтез из элементов, например, синтез дисульфида молибдена – уникальной твердой смазки: $\text{Mo}_{(тв)} + \text{S}_{2(гв)} = \text{MoS}_{2(тв)}$;
 - образование оксидов из сульфидов при обжиге в технологических схемах переработки минерального сырья цветных и редких металлов:
 $\text{ZnS}_{(тв)} + 2\text{O}_{2(гв)} = \text{ZnSO}_{4(тв)}$;
 $\text{MoS}_{2(тв)} + 3,5\text{O}_{2(гв)} = \text{MoO}_{3(тв)} + 2\text{SO}_{2(гв)}$;
 - образование оксидов и других соединений при коррозии металлов и сплавов, например, Fe_2O_3 при ржавлении железа и т.д.
- получение металлов из их твердых соединений восстановлением газообразными или твердыми восстановителями:
 - восстановление триоксида вольфрама водородом
 $\text{WO}_{3(тв)} + 3\text{H}_{2(гв)} = \text{W}_{(тв)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(гв)}$;
 - восстановление диоксида титана кальцием
 $\text{TiO}_{2(тв)} + 2\text{Ca}_{(тв)} = \text{Ti}_{(тв)} + 2\text{CaO}_{(тв)}$ и т.д.
- получение материалов типа сложных оксидов (ферритов, гранатов и др.) с уникальными свойствами, в том числе материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью, например, железо-иттриевого граната: $3\text{Y}_2\text{O}_{3(тв)} + 5\text{Fe}_2\text{O}_{3(тв)} = 5\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12(тв)}$ и другие.

Общая характерная особенность всех перечисленных процессов состоит в том, что образующийся продукт разделяет реагирующие вещества, и

это определяет сходство их механизма, а также термодинамических и кинетических закономерностей.

Овладение методами прогнозирования и управления химическими процессами требует решения по меньшей мере одного из двух вопросов:

3. Каким должен быть конечный результат процесса?
4. С какой скоростью может быть достигнут этот конечный результат?

Первый из этих двух вопросов сводится к изучению состояния равновесия рассматриваемой системы и решается с помощью термодинамических методов. Второй требует знания механизма процесса превращения веществ и может быть решен с помощью закономерностей, изучаемых химической кинетикой. Термодинамические методы и основанные на них расчеты не требуют знания механизма и кинетики реакций и не зависят от каких-либо предположений об их природе. Для осуществления расчетов и, следовательно, для предсказания направления реакций и степени их завершения необходимы определенные исходные данные о таких термодинамических свойствах участвующих в реакции веществ, как энтальпия их образования (H), энтропия (S), теплоемкость (c). Указанные данные содержатся в специальных таблицах, которые пополняются на основе постоянно проводящихся измерений.

Термодинамический анализ позволяет получить ответы на ряд важных для технолога вопросов, в том числе:

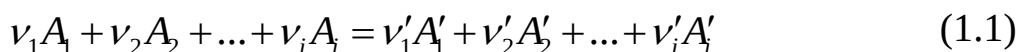
6. При каких условиях – температуре, давлении, начальных количествах исходных веществ – следует получать (синтезировать) требуемое вещество?
7. Каковы будут энергетические затраты на получение необходимого материала?
8. Какая часть исходных компонентов превратится в требуемый материал? Каков будет термодинамический выход процесса получения требуемого материала?
9. Будет ли устойчив какой-либо материал (вещество) при эксплуатации в требуемых условиях: температуре, давлении, химическом составе окружающей среды?

10. Если материал подвержен физико-химическому воздействию окружающей среды, то какие продукты и в какой пропорции будут получаться в результате такого воздействия?

Результаты термодинамического анализа позволяют прогнозировать возможность или невозможность осуществления той или иной химической реакции взаимодействия для формирования заданных фаз при синтезе материала. Благодаря этому можно избежать безрезультатных, часто весьма длительных и дорогостоящих попыток осуществить процесс синтеза в тех случаях, когда термодинамический анализ показывает его неосуществимость. Термодинамический анализ также используется на практике для выяснения возможности развития процесса в желательном направлении и установления возможных выходов продуктов реакций, а также для решения вопросов о преимущественном течении одних реакций по сравнению с другими.

Теоретические основы термодинамического анализа сложных реагирующих систем были заложены Дж. Гиббсом в работе «О равновесии гетерогенных веществ» (1876 г.). Термодинамический анализ осуществляется путем использования в различных вариантах основных законов термодинамики. Состав и характеристики равновесной системы (такие, как давление p , температура T , объем V , внутренняя энергия U) при фиксированных исходных условиях ее существования однозначно связаны между собой. Поэтому в задачу термодинамического анализа входит установление зависимостей между всеми характеристиками системы с последующим определением значений всех зависимых величин, к которым относятся те параметры состояния, которые не были заданы первоначально.

Стехиометрическое уравнение реакции в общем виде записывается следующим образом:



где $A_1 \dots A_i$ – исходные вещества; $A'_1 \dots A'_i$ – продукты реакции; ν_i , ν'_i – соответствующие стехиометрические коэффициенты.

Приведенное уравнение может быть записано в сокращенном виде:

$$\sum_1^i \nu_i A_i = \sum_1^i \nu'_i A'_i \quad (1.2)$$

Тогда изменение какой-либо термодинамической характеристики реакции ΔX (где $X = H, S, G$ и т.д.) можно рассчитать с помощью обобщенного уравнения:

$$\Delta X = \sum_1^i \nu'_i X'_i - \sum_1^i \nu_i X_i, \quad (1.3)$$

где X'_i, X_i – мольные значения термодинамических функций веществ, относящиеся к продуктам реакции и исходным реагентам.

Таким образом, изменение каждой из этих функций в результате реакции равно разности алгебраических сумм ее значений для соответствующих количеств конечных продуктов и исходных веществ.

Изменение энтальпии в ходе реакции может быть подсчитано по следующему уравнению:

$$\Delta H_0^T = \sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{кон}} - \sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{исх}}, \quad (1.4)$$

где ν_i – стехиометрические коэффициенты; $\sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{кон}}$,

$\sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{исх}}$ – суммы стандартных тепловых эффектов образования конечных и исходных веществ реакции; $\Delta H_{f,T}^0$ – тепловой эффект образования вещества из простых веществ при температуре T .

При подсчете изменения энтальпии или теплового эффекта реакции руководствуются правилом знаков, по которому все энтальпии или тепловые эффекты исчезающих веществ нужно брать со знаком, противоположным стандартному значению, а энтальпии или тепловые эффекты образующихся веществ – со знаком, соответствующим стандартному значению. В справочниках значения стандартных молярных энтальпий образования, обозначаемых ΔH_{298}^0 , приводятся в килоджоулях или килокалориях из-за обычно больших значений тепловых эффектов реакций. Для подавляющего

большинства реакций образования веществ значения их тепловых эффектов отрицательны, поскольку получение (синтез) веществ из элементов обычно сопровождается выделением теплоты. Поэтому следует обратить особое внимание на то, что в большинстве справочников в таблицах приведены значения энтальпий образования, взятые с обратным знаком.

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры выражается уравнением

$$\frac{d\Delta H^0}{dT} = \sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{кон}} - \sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{исх}} = \Delta c_p^0 \quad (1.5)$$

где $\sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{кон}}$, $\sum_1^i (\nu_i c_p^0)_{\text{исх}}$ – суммы теплоемкостей конечных и исходных веществ; Δc_p^0 – изменение теплоемкости в ходе химической реакции.

Уравнение для определения зависимости теплового эффекта от температуры может быть записано в интегральном виде (уравнение Кирхгофа):

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p^0 dT \quad (1.6)$$

Для описания температурной зависимости теплоемкости веществ используется трехчленные полиномы следующего вида:

$$\text{для неорганических веществ } c_p^0 = a + bT + c'T^{-2}; \quad (1.7)$$

$$\text{для органических веществ } c_p^0 = a + bT + cT^2; \quad (1.8)$$

где a , b , c , c' – эмпирически найденные для каждого вещества коэффициенты.

Если среди участников реакции присутствуют неорганические и органические вещества, степенной ряд записывают в виде:

$$\Delta c_p^0 = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2} \quad (1.9)$$

Тогда уравнение для определения температурной зависимости теплового эффекта реакции в интервале температур $298 \dots T$ принимает вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (1.10)$$

Как видно из приведенных соотношений, на практике ΔH определяют с использованием значений теплоемкости, поэтому точность термодинамических расчетов опирается на точность определения величины теплоемкости и аналитической зависимости изменения теплоемкости в различных интервалах температур. Используя выведенную аналитическую зависимость $\Delta H_T^0 = f(T)$, можно рассчитать тепловой эффект реакции при различных температурах, однако необходимо учитывать, что уравнение $\Delta C_p = f(T)$ действительно в том интервале температур, для которого справедливы эмпирические коэффициенты a, b, c, c' .

Критерием, позволяющим решить вопрос о направлении реакции при фиксированных температуре и давлении, является знак изменения изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса) системы ΔG . Реакция может протекать только в сторону уменьшения изобарно-изотермического потенциала системы и прекратится по достижении системой состояния, при котором изобарно-изотермический потенциал примет наименьшее значение. При достижении системой состояния с минимальным значением изобарно-изотермического потенциала наступает химическое равновесие системы и прекращаются ее дальнейшие изменения.

Таким образом, любая химическая реакция возможна, если она сопровождается уменьшением изобарно-изотермического потенциала. Поэтому самопроизвольно протекают лишь те процессы, изобарно-изотермический потенциал которых имеет отрицательный знак.

Энтальпия и энтропия веществ и их изменение в результате реакции являются основными исходными величинами для вычисления энергии Гиббса и ее изменения в результате изотермической реакции:

$$G_T = H_T - TS_T \quad (1.11)$$

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad (1.12)$$

Из уравнения (1.12) видно, что самопроизвольному течению реакции благоприятствуют большие отрицательные значения ΔH (т.е. значительное выделение энергии в ходе реакции) и большие положительные значения ΔS (т.е. возрастание энтропии).

Энтропия используется, кроме того, для определения влияния температуры на энергию Гиббса и ее изменения в результате реакции, а изменение энтальпии – для определения влияния температуры на константу равновесия, поскольку

$$\left(\frac{dG}{dT} \right)_p = -S \quad (1.13)$$

$$\left(\frac{d\Delta G}{dT} \right)_p = -\Delta S \quad (1.14)$$

$$\left(\frac{d \ln K}{dT} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.15)$$

и, следовательно,

$$G_{T_2} = G_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} SdT \quad (1.16)$$

$$\Delta G_{T_2} = \Delta G_{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \Delta SdT \quad (1.17)$$

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \quad (1.18)$$

Величина константы равновесия дает количественную оценку термодинамического равновесия. Если ее численное значение велико, то равновесие реакции смещено в сторону образования продуктов реакции, если оно мало, то в смеси преобладают исходные вещества.

Из более чем двух десятков методов расчета равновесия реакций в настоящее время чаще всего используются: точные – точный энтальпийный расчет, расчет по методу М.И. Темкина и Л.А. Шварцмана и расчет по методу приведенных потенциалов; приближенные – энтальпийный и графический методы; а также один частный – метод комбинирования химических реакций. Наибольшее распространение в практике научных и инженерных расчетов получил расчет по методу Темкина-Шварцмана, в котором используются табличные данные для температурных функций, что в значительной мере упрощает задачу.

Расчетная форма уравнения для изобарно-изотермического потенциала, выведенная авторами метода, имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta G^\circ_T}{T} = \frac{\Delta H^\circ_{298}}{T} - \Delta S^\circ_{298} - (\Delta C_0 M_0 + \Delta C_1 M_1 + \Delta C_2 M_2 + \Delta C_{-2} M_{-2}) \quad (1.19)$$

где ΔH°_{298} – стандартное изменение энтальпии при реакции;

ΔS°_{298} – изменение энтропии системы в стандартных условиях;

$\Delta C_0, \Delta C_1, \Delta C_2, \Delta C_{-2}$ – изменения коэффициентов теплоемкостей участников реакции;

M_0, M_1, M_2 и M_{-2} – температурные функции, значения которых для заданных значений температуры можно вычислить по следующим формулам:

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,16} + \frac{298,16}{T} - 1 \quad (1.20)$$

$$M_1 = \frac{1}{2T} (T - 298,16)^2 \quad (1.21)$$

$$M_2 = \frac{T^2}{6} + \frac{298,16^2}{3T} - \frac{298,16^2}{2} \quad (1.22)$$

$$M_{-2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{298,16} - \frac{1}{T} \right)^2 \quad (1.23)$$

В ряде случаев отдельные члены $\Delta C_n M_n$ могут при расчете отсутствовать.

Между изменением стандартного изобарно-изотермического потенциала при реакции и ее константой равновесия существует соотношение:

$$\Delta G^{\circ}_T = -4,575 \cdot T \cdot \lg K \quad (1.24)$$

Выполнение серий термодинамических расчетов (при параметрическом задании соотношений компонентов системы) открывает широкие возможности для анализа химических превращений в системе при моделировании и прогнозировании равновесных превращений, протекающих при получении функциональных материалов.

Задание. Выполнить расчеты термодинамических характеристик твердофазных химических реакций при получении функциональных материалов (табл. 1), определив:

- зависимость теплового эффекта от температуры для заданной твердофазной реакции (выразить уравнением $\Delta H^0_T = f(T)$);
- изменение изобарно-изотермического потенциала (стандартной энергии Гиббса) для заданной твердофазной реакции;
- константу равновесия для заданной твердофазной реакции.

Построить графические зависимости теплового эффекта, константы равновесия и стандартной энергии Гиббса от температуры (в том интервале температур, для которого справедливо выведенное уравнение $\Delta H^0_T = f(T)$)

Таблица 1. Варианты заданий для выполнения расчетов

№ п/п	Уравнение твердофазной реакции
1	$\text{SrO} + \text{CeO}_2 = \text{SrCeO}_3$
2	$\text{BaO} + \text{CeO}_2 = \text{BaCeO}_3$
3	$\text{NiO} + \text{TiO}_2 = \text{NiTiO}_3$
4	$\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3$
5	$\text{CoO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{CoFe}_2\text{O}_4$
6	$2\text{CoO} + \text{SiO}_2 = \text{Co}_2\text{SiO}_4$
7	$\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{MgFe}_2\text{O}_4$
8	$\text{ZnO} + \text{WO}_3 = \text{ZnWO}_4$

9	$2\text{ZnO} + \text{TiO}_2 = \text{Zn}_2\text{TiO}_4$
10	$3\text{Ti}_3\text{Si} + 4\text{Ag} = \text{Ti}_5\text{Si}_3 + 4\text{TiAg}$

Для поиска данных о термодинамических свойствах индивидуальных веществ рекомендуется использовать зарубежную информационно-справочную систему NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov>), а также отечественные справочные издания [1, 2].

Содержание отчета

7. Цель работы.
8. Теоретическая часть.
9. Исходные данные.
10. Расчет термодинамических характеристик для заданной твердофазной реакции.
11. Графические зависимости $\Delta H_T^0 = f(T)$, $\lg K = f(T)$, $\Delta G_T^0 = f(T)$.
12. Общие выводы.

Контрольные вопросы

8. Каковы возможности термодинамического метода анализа?
9. Что такое энтальпия? Что показывает ее изменение при химической реакции?
10. Как определяется зависимость теплового эффекта реакции от температуры?
11. В чем состоит правило знаков при расчете изменения теплового эффекта реакции?
12. Какой критерий позволяет судить о направлении протекания реакции?
13. Назовите наиболее распространенные методы расчета равновесия.
14. В чем состоит сущность расчета термодинамического равновесия по методу М.И. Темкина и Л.А. Шварцмана?

Практическая работа 9

ПРИМЕНЕНИЕ НЕСТЕРЕОХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Цель работы – освоение методики расчета основных геометрических параметров углеродных нанотрубок; ознакомление с устройством и принципом действия установки каталитического пиролиза углеводородов; исследование технологических режимов синтеза углеродных наноструктур.

Общие сведения

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой протяжённые цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких сантиметров, состоящие из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графитовых плоскостей (графенов).

В зависимости от способа свертывания графенов существуют три формы цилиндрических УНТ (рис. 1): ахиральные типа «кресла» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ), ахиральные типа «зигзага» (две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ) и хиральные (любая пара сторон каждого шестиугольника расположена к оси УНТ под углом, отличным от 0 или 90°).

Рис. 1. Формы УНТ: *a*, *б* – ахиральные типа «кресло» и «зигзаг», соответственно; *в* – хиральная [36]

Двумерная структура поверхности УНТ передается вектором свертки (хиральности) C_h , который определяется уравнением:

$$C_h = na_1 + ma_2,$$

где a_1 и a_2 – единичные векторы гексагональной сетки, n и m – целые числа (хиральные индексы). Обозначение индексов иллюстрирует рис.

Индексы хиральности n и m однозначно связаны с диаметром нанотрубки d :

$$d = (a / \pi) \left[3 \cdot (n^2 + m^2 + mn)^{0,5} \right],$$

в котором a – межатомное расстояние в плоской углеродной сетке (0,1421 нм), и хиральным углом (θ , характеризует отклонение от конфигурации «зигзага» и меняется в пределах от 0 до 30°):

$$\theta = \arctg \left[-\sqrt{3m} / (2n + m) \right] \text{ или } \theta = \arctg \left[-\sqrt{3m} / (2m + n) \right].$$

Ахиральные УНТ типа «кресла» имеют индексы (n,n) и $\theta = 30^\circ$, типа «зигзага» – $(n,0)$ или, что полностью эквивалентно, $(0,m)$ и $\theta = 0^\circ$, хиральные УНТ – (n,m) , $0 > m > 30^\circ$. Различия в диаметре нанотрубки и угле хиральности являются причиной различий в свойствах УНТ.

Радиус УНТ $(n,0)$ определяется уравнением $r = 0,0392 \cdot n$, радиус УНТ (n,n) – уравнением $r = 0,0678 \cdot n$, нм.

Измерение диаметра и хирального угла проводят с помощью туннельных и просвечивающих электронных микроскопов высокого разрешения.

Строение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) разнообразно: они могут быть составлены из коаксиальных цилиндров («русская матрешка»), иметь вид рулонов или «папье-маше». Число слоев МУНТ может достигать нескольких десятков.

На современном этапе изучения углеродных наноструктур сформировалось очевидное мнение о том, что те или иные формы углеродных наноматериалов образуются вследствие большого количества факторов, главными из которых являются применяемые исходные компоненты, способ синтеза и его технологические режимы.

Как показывают исследования, УНТ обладают рядом уникальных свойств: химическая и термическая стабильность, значительная прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошая электропроводность, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, наличие диамагнитных свойств.

По мнению экспертов, УНТ перспективны в качестве аккумуляторов водорода, газораспределительных слоев топливных элементов, высокоэффективных адсорбентов, структурных

модификаторов конструкционных материалов, добавок в смазочные композиции, лаки и краски, элементов радиоэлектроники. Широко обсуждается использование табулированных углеродных структур в тонком химическом синтезе, биологии, медицине.

Широкий спектр условий проведения процессов синтеза углеродных наноматериалов определяет столь же широкий диапазон их качественных характеристик. Сравнение некоторых характеристик нанотрубок со свойствами других материалов приведено в табл. 5.

Существуют два основных способа получения УНТ. Первый состоит в испарении графита и последующей конденсации продукта при охлаждении паров (дуговой способ). Второй основан на термическом разложении углеродсодержащих газов, сопровождающимся газофазным химическим осаждением нанокристаллического углерода на металлических катализаторах (CVD-процесс).

Опыт мировых производителей УНТ, среди которых лидируют Япония, Китай, Южная Корея и США, свидетельствует, что наиболее адаптированным к промышленному использованию является CVD-метод синтеза углеродных наноструктур. Относительно «мягкие» режимы (атмосферное давление, температура до 700°C, доступные и дешевые катализаторы – металлы 3-d группы) и углеводородное сырье (метан, пропан, ацетилен и т.п.) позволяют использовать при создании основных технологических аппаратов для синтеза УНТ фундаментальные принципы проектирования традиционных каталитических реакторов нефтехимического синтеза, обычные конструкционные материалы и технологии изготовления.

Одни из первых работ по созданию промышленных методов получения УНТ с использованием CVD-процесса в нашей стране были выполнены в Тамбовском государственном техническом университете совместно с ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения» и ОАО «Тамбовский завод "Комсомолец" им. Н.С. Артемова».

Синтез углеродных наноструктур включает следующие основные стадии:

- нагрев реакционного пространства до 550-680°C;
- продувку реактора инертным газом (Ar, He);
- подачу (напыление) катализатора на вращающийся диск (подложку);
- подачу углеводородного газового компонента, сопровождаемую образованием УНТ;
- выгрузку готового продукта.

После этого проводится напыление катализатора, и цикл повторяется без разгерметизации и охлаждения реактора.

Технологический процесс получения углеродного наноструктурного материала выполняется в следующей последовательности. Водные растворы солей ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, глицин) соответствующих концентраций, размещенные в емкостях 1, смешиваются в аппарате 2 с лопастной мешалкой и далее подаются на обработку в электромагнитном аппарате вихревого слоя (АВС) 7, где в отсутствие ферромагнитных частиц проходят активирование в течение 30 с. Далее компоненты катализатора в жидкой фазе подвергаются термической обработке в печи 6, где происходит их последовательное обезвоживание и сжигание при температуре 500...550 °С. Время операции 30 мин. Диспергирование катализаторной массы производят в АВС в присутствии ферромагнитных (Ni) частиц в течение 2,5...3 мин, после чего подвергают ситовой классификации. Полидисперсный порошок катализатора с размером фракции больше 0,063 мм подают в бункер дозатора 10, а мелкую фракцию гранулируют в роторном высокоскоростном аппарате 9 до получения гранул, превышающих минимально допустимое значение, далее транспортируют в бункер дозатора 10.

Подготовка газовых компонентов синтеза (пропан-бутановая смесь, Ar, H_2) включает установление заданного расхода, очистку в системе фильтров 12 и, при необходимости, смешение в емкости 13.

Приготовленные указанным выше образом исходные реагенты газофазного химического осаждения для синтеза УНТ подаются в

соответствии с регламентом процесса в реактор 11, где происходит образование целевого продукта – МУНТ заданной структуры. На следующем этапе производится очистка продукта от металла катализатора (Ni) в водоподогреваемом аппарате с лопастной мешалкой 17 с помощью 30 %-ного раствора HNO_3 в течение 120 мин. Затем осуществляется ультразвуковая обработка суспензии в ультразвуковом аппарате проточного типа и отмывка дистиллятом (ЭД-90) в нейтрализаторе 18 до $\text{pH} = 7$ в течение 5 мин.

Пастообразный полупродукт поступает далее на сушку в термошкаф 19, диспергируется в АВС, разделяется по фракциям путем газовой или ситовой классификации 21 и упаковывается. Конечные требования к продукту устанавливают ТУ 2166-001-02069289–2007.

Характеристики УНТ, полученных методом газофазного химического осаждения в процессе каталитического пиролиза углеводородов:

Наружный диаметр, нм	10-60
Внутренний диаметр, нм	10-20
Длина, мкм, мин.	2
Средний размер пор, нм	7
Средний объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0,22
Удельная геометрическая поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$, мин.	120
Общий объем примесей, %, макс.	1,5
в т.ч. аморфный углерод	0,3-0,5
Насыпная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0,4-0,5
Термостабильность, $^{\circ}\text{C}$, макс.	700

Задание:

- выполнить расчет основных геометрических параметров углеродных нанотрубок для следующих значений (n,m) : (3,3), (6,0), (5,5), (10,0), (10,10), (15,0), (15,15);
- вычертить схему реактора для синтеза углеродных нанотрубок, описать его конструкцию и технологические режимы процесса.

Содержание отчета

15. Цель работы.
16. Теоретическая часть.
17. Исходные данные.
18. Расчет основных геометрических параметров углеродных нанотрубок.
19. Схема реактора для синтеза углеродных нанотрубок.
20. Описание конструкции реактора и технологические режимы синтеза углеродных нанотрубок.
21. Общие выводы по работе.

Контрольные вопросы

9. Каково строение простейших углеродных нанотрубок?
10. Какие основные методы применяются для получения углеродных нанотрубок?
11. В чем заключается технология получения углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза углеводородов?
12. Из каких элементов состоит реактор для синтеза углеродных нанотрубок?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Владимиров, Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций / Л.П. Владимиров. – М.: Металлургия, 1970. – 528 с.
2. Крестовников, А.Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций / А.Н. Крестовников, Л.П. Владимиров, Б.С. Гуляницкий, А.Я. Фишер. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

4. Вольдман Г.М. Физика и химия твердофазных реакций. – М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2007. – 118 с.
5. Физическое материаловедение: том 2. Основы материаловедения / Нечаев В.В., Смирнов Е.А., Кохтев С.А., Калинин Б.А. и др.; под общ. ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2007. – 608 с.
6. Физическое материаловедение: том 5. Материалы с заданными свойствами / Алымов М.И., Елманов Г.Н., Калинин Б.А. и др. – М.: МИФИ, 2008. – 672 с.
7. Свиридова Т.В. Химия твердого тела: топохимическая кинетика / эл. учеб. пособие. – Минск: БГУ, 2011. – 23 с.
8. Композиционные материалы: справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
9. Композиционные материалы: справочник / Л. Р. Вишняков [и др.] ; Академия наук Украинской ССР; Институт проблем материаловедения; под ред. Д. М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с.
10. Бардзокас Д.И. Математическое моделирование физических процессов в композиционных материалах периодической структуры / Д.И. Бардзокас, А.И. Зобнин. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 376 с.
11. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.
12. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1988. – 383 с.
13. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 2001. – 687 с.
14. Духанин Г.П., Козловцев В.А. Термодинамические расчеты химических реакций: учеб. пособие. – Волгоград: ВолГТУ, 2010. – 96 с.
15. Основы металлургии: в 4 т. Т.1. Общие вопросы металлургии / ред.: Н.С. Грейвер, Д.Н. Клушин, И.А. Стригин, А.В. Троицкий. – М.: Металлургиздат, 1961. – 662 с.

16. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1975. – 536 с.
17. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Научный мир, 2002. – 184 с.
18. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974. – 280 с.
19. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.
20. Казанская А.С., Скобло В.А. Расчеты химических равновесий. Сборник примеров и задач / под ред. Г.М. Панченкова. – М.: Высш. школа, 1974. – 288 с.
21. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. – М.: Научный мир, 2002. – 184 с.
22. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены : учеб. пособие. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
23. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
24. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. – М.: Машиностроение, 2008. – 320 с.
25. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: Физматлит, 2005. – 410 с.
26. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. – С.-Пб.: Химиздат, 2007. – 784 с.
27. Калинин Б.А., Солонин М.И., Осипов В.В. Физическое материаловедение. Модуль 1. Физико-химические основы выбора и разработки материалов: учеб. пособие. – М.: МИФИ, 2002. – 108с.
28. Guidi D., Martin N. Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications. – Wiley-VCH, 2010. – 562 p.
29. Tanaka K., Yamabe T., Fukui K. The Science and Technology of Carbon Nanotubes. – Elsevier, 1999. – 206 p.

30. Suzuki S. (ed.) Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites. – InTech, 2013. – 548 p.
31. O’Connell M.J. Carbon Nanotubes: Properties and Applications. – Taylor&Francis, 2006. – 322 p.
32. Deborah D.L. Chung. Composite Materials: Science and Applications. – 2nd ed., Springer, 2010.
33. Suresh S., Mortensen A., Needleman A. Fundamentals of Metal Matrix Composites. – 1993.
34. Nicolais L., Meo M., Milella E. Composite Materials: A Vision for the Future. – Springer, 2011.
35. Callister W.D., Rethwisch D.G. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. – Wiley, 3 ed. 2007. – 882 p.
36. <http://www.rusnanonet.ru/articles/25395>
37. Ткачев А.Г, Мищенко С.В. [и др.] Промышленное производство углеродного наноструктурного материала «Таунит» // Наноиндустрия. – 2007. – №2. – с. 24-26.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Химия и технология нестехиометрических соединений
Методические указания по организации самостоятельной работы
Направление подготовки 04.04.01 Химия
Направленность (профиль)
Химия современных материалов и технологий

Ставрополь, 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ 4

1. Химические основы технологии твердых веществ и сорбентов 5

1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ 5

1.1.1. Химический состав твердых веществ 6

1.1.2. Структурные характеристики твердых веществ 7

1.1.3. Дефекты кристаллической решетки. Их роль в химическом взаимодействии твердых веществ 10

1.2. Примеры решения задач к разделу 1 15

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 1 16

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 1 17

2. Свойства поверхности твердого тела 18

2.1. Кислотно –основные свойства поверхности твердого тела 18

2.1.1. Способы оценки кислотно-основных центров поверхности твердых веществ 19

2.2. Структура и величина поверхности твердых веществ 23

2.2.1. Сорбционные модели для определения удельной поверхности твердого вещества 23

2.2.2. Расчет удельной поверхности твердого вещества по величине предельной адсорбции 28

2.3. Примеры решения задач к разделу 2 30

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 2 32

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 2 35

1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И СОРБЕНТОВ

Реакционная способность твердых веществ, на поверхности которых наблюдаются адсорбционные эффекты, определяется их физико-химическими свойствами. Различают два основных типа адсорбции – физическую и химическую. В курсе «Коллоидной химии» подробно изучается природа и свойства физической сорбции (капиллярной конденсации), а также влияние факторов температуры и давления на адсорбционные процессы.

В настоящем учебно-методическом пособии рассматривается адсорбция с точки зрения химии твердого тела, в основе которой лежат представления о химической неоднородности реальной поверхности твердого вещества. Обрыв периодичности кристаллической решетки приводит к активации координационной сферы поверхностных атомов, регибридизации связей, изменению эффективных зарядов, межатомных углов, порядка расположения поверхностных атомов и расстояний между ними. Неоднородность поверхности определяет ее химические свойства, конкретизируя при этом спектр активных поверхностных центров, в качестве которых могут выступать как поверхностные атомы решетки с более или менее связанным электроном, так и поверхностные функциональные группы, образовавшиеся при взаимодействии с молекулами окружающей среды.

Состав и реакционная способность поверхности твердого вещества зависят от природы вещества, способа его получения, наличия в нем примесей, условий хранения, степени гидратации и т.п.

1.1. Специфика в решении задач химии твердых веществ

Химические реакции с участием твердых тел имеют свои специфические особенности:

- в твердофазных системах смешение компонентов на молекулярном уровне труднодостижимо;

- различные участки твердого тела характеризуются неодинаковой активностью, что в сочетании с низкой скоростью диффузии затрудняет достижение равновесных состояний по сравнению с реакциями в жидкой и газообразной средах;
- твердофазные реакции за счет дефектов кристаллической структуры, как правило, протекают анизотропно.

Поэтому при оценке эффективности химических процессов с участием твердого тела необходимо знать не только химический состав вещества, который не всегда постоянен, но и характер межатомных связей, тип кристаллической структуры и вероятность ее отклонения от идеальности вследствие дефектообразования. Рассмотрению этих вопросов и будет посвящен данный раздел.

1.1.1. Химический состав твердых веществ

Современные представления о химическом составе твердых веществ базируются на законах постоянства состава химических соединений, открытых в начале XIX века, и научных исследованиях XX века, подтвердивших существование соединений переменного состава и разработавших критерии оценки стабильности состава таких веществ. Закон постоянства состава (Ж. Л. Пруст, 1799 – 1809 гг.) – любое определенное химически чистое соединение, независимо от способа его получения, состоит из одних и тех же химических элементов, причём отношения их масс постоянны, а относительные числа их атомов выражаются целыми числами. Это один из основных законов химии. Он справедлив только для веществ с молекулярным строением. Закон кратных отношений открыт в 1803 г. Дж. Дальтоном и истолкован им с позиций атомизма. Он гласит: если два элемента образуют друг с другом более одного соединения, то массы одного из элементов, приходящиеся на ту же массу другого элемента, относятся как целые числа, обычно небольшие. Эти числа не зависят от способа получения данных соединений. Предположение о непостоянстве состава соединений и изменчивости сил химического сродства впервые высказал Клод Луи Бертолле в работе «Опыт химической статики» (1803г.) Он утверждал, что элементы могут соединяться друг

с другом в любых пропорциях в зависимости от массы реагирующих веществ. В начале XIX в. эта дискуссия завершилась в пользу Пруста и Закон постоянства состава получил признание большинства химиков. Однако в начале XX в. Н. С. Курнаков открыл существование предвиденных Бертолле химических индивидуальных веществ переменного состава и назвал их бертоллидами.

Бертоллиды – нестехиометрические соединения переменного состава, не подчиняющиеся законам постоянных и кратных отношений, состав которых зависит от способа получения. Н. С. Курнаков доказал, что в некоторых двойных металлических сплавах образуются химически индивидуальные вещества переменного состава. Новейшие физические методы исследования позволили установить существование соединений, не подчиняющихся законам стехиометрии. К ним относятся твердые оксиды, сульфиды, карбиды, гидриды, нитриды и другие соединения переходных металлов. Представителями природных бертоллидов являются полевые шпаты, цеолиты, шпинели и др. Их обозначают тильдой перед стехиометрической формулой или чертой над формулой, например:

Количественные границы состава нестехиометрических соединений указывает степень нестехиометричности x (например, $\alpha\text{-FeS}_x$, где $1,02 < x < 1,10$, и $\beta\text{-FeS}_x$, где $1,11 < x < 1,14$). Например, оксид ванадия(II), например, может иметь в зависимости от условий получения состав от $\text{VO}_{0,9}$ до $\text{VO}_{1,3}$, оксид марганца имеет переменный состав $\text{MnO}_{1,6}$. Однако условно для простоты состав многих бертоллидов записывают как постоянный. Например, состав

оксида железа(II) записывают в виде FeO (вместо более точной формулы Fe_{1-x}O).

Дальтониды – научный термин, которым обычно обозначают вещества постоянного качественного и количественного состава, который не зависит от способа получения.

Исторически понятие «дальтони́ды» связано с законом постоянства состава вещества. Постоянство состава естественно для молекулярных веществ, поскольку молекулы состоят из вполне конкретных атомов, определённого вида и определённой массы. Для немолекулярных веществ, в частности, для кристаллов с дефектами могут быть большие отклонения от идеального соотношения между числом атомов (стехиометрии). Поэтому в узком смысле (устаревшем) к дальтонидам относят так называемые стехиометрические соединения, у которых вообще не наблюдается переменного состава (области гомогенности). В широком смысле к дальтонидам также относят соединения, у которых область гомогенности имеет ненулевую величину, но содержит также и стехиометрический состав.

Состав дальтонидов выражается простыми формулами с целочисленными стехиометрическими индексами, например, HCl , MgO , состав которых удовлетворяет законам постоянства состава и кратных отношений. Однако только по одному составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтонидов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав, где соотношение компонентов точно 1:1.

Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселённости позиций титана и кислорода. То есть данное соединение является бертоллидом, немолекулярным веществом. В современном смысле это соединения, область гомогенности которых вообще не включает стехиометрический состав. Дальтони́ды и бертолли́ды, термины, введённые Н. С. Курнаковым в 1912—1914 гг. Термин «дальтони́ды» предложен в память Дж. Дальтона, а термин «бертолли́ды» – в память К. Л. Бертолле. Это открытие разрешило противоречие между казавшимися несовместимыми взглядами Бертолле и Пруста на Закон постоянства состава химических соединений.

1.1.2. Структурные характеристики твердых веществ

Подход к решению задач химии твердых веществ базируется на современных представлениях о пространственной структуре вещества. Твердые тела отличаются постоянством формы и объема, но при этом делятся на кристаллические и аморфные. Твердые аморфные тела не имеют строгого порядка в расположении атомов и молекул (стекло, смола, янтарь, канифоль). В аморфных телах наблюдается изотропия – их физические свойства одинаковы по всем направлениям. При внешних воздействиях аморфные тела обнаруживают одновременно упругие свойства (при ударах

раскалываются на куски как твердые тела) и текучесть (при длительном воздействии текут как жидкости). При низких температурах аморфные тела по своим свойствам напоминают твердые тела, а при высоких температурах – подобны очень вязким жидкостям. Аморфные тела не имеют определенной температуры плавления, а значит, и температуры кристаллизации. При нагревании они постепенно размягчаются. Аморфные тела занимают промежуточное положение между кристаллическими твердыми телами и жидкостями. Кристаллические тела (кристаллы) – это твердые тела, атомы или молекулы которых занимают упорядоченные положения в пространстве. Частицы кристаллических тел образуют в пространстве правильную кристаллическую пространственную решетку. Каждому химическому веществу, находящемуся в кристаллическом состоянии, соответствует определенная кристаллическая решетка, которая задает физические свойства кристалла. В природе существуют: а) монокристаллы – это одиночные однородные кристаллы, имеющие форму правильных многоугольников и обладающие непрерывной кристаллической решеткой; б) поликристаллы – это кристаллические тела, сросшиеся из мелких, хаотически расположенных кристаллов. Любое кристаллическое вещество плавится и кристаллизуется при строго определенной температуре плавления.

По одному только составу нельзя строго отнести вещество к классу дальтонилов. Например, область гомогенности оксида титана включает стехиометрический состав (где соотношение компонентов

точно 1:1). Однако ни при этом составе, ни при каком-либо другом не достигаются идеальные (единичные) заселённости позиций титана и кислорода. То есть данное соединение является бертоллидом, немолекулярным веществом, нестехиометрическим (но с практически стехиометрическим составом 1:1). В современном смысле это соединения, область гомогенности которых вообще не включает стехиометрический состав.

Многие вещества могут находиться и в аморфном, и в кристаллическом состояниях. К ним относятся кварц и целлюлоза.

Кварц SiO_2 – один из самых распространённых минералов в земной коре, породообразующий минерал большинства магматических и метаморфических пород. Кристаллы кварца – шестигранные псевдогексагональные призмы, с одного конца (реже с обоих) увенчанные шести- или трёхгранной пирамидальной головкой, сочетающей грани двух ромбоэдров. Монокристаллы кварца могут иметь правую и левую хиральные формы. В то же время кварц относится к группе стеклообразующих оксидов, то есть может быть главной составляющей стекла. Однокомпонентное кварцевое стекло из чистого оксида кремния получают плавлением горного хрусталя, жильного кварца и кварцевого песка. Диоксид кремния обладает полиморфизмом. Стабильна при нормальных условиях полиморфная модификация – α -кварц (низкотемпературный). Соответственно β -кварцем называют высоко- температурную модификацию. Переход α -кварца в β -кварц происходит при температуре 573 °C.

Целлюлоза $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – широко распространённый материал биологического происхождения, составляющий основу бумаги, древесины и большинства используемых текстильных волокон. Следует отметить, что целлюлоза является гомохиральным полимером, то есть обладает структурными свойствами, присущими биосфере (живому веществу) в целом. Кристаллографическое исследование целлюлозы проводилось ещё до открытия ее химической структуры. Она обладает сложным мицеллярным строением. Наиболее распространённым из современных взглядов на мицеллярную

структуру целлюлозы является представление о ее мицеллах, как об участках, сближенных весьма длинных нитевидных молекул целлюлозы. Такие участки, благодаря ориентации, обладают правильной кристаллографической решеткой и поэтому рассматриваются как области кристаллической целлюлозы. Те же участки структуры, где молекулы расположены не упорядоченно, принимаются как области аморфной целлюлозы. Аморфная целлюлоза – подходящий стандартный материал для структурных исследований. Она имеет низкую степень полимеризации, обусловленную ее измельчением в сухом состоянии, и легко рекристаллизуется снова в кристаллический материал.

Аллотропия в твердых телах. Одни и те же вещества могут существовать в разных кристаллических формах. Это явление называется аллотропия. Например, углерод имеет две кристаллические формы: графит и алмаз. Графит – это кристаллический углерод, находящийся в sp^2 – гибридизации. Он непрозрачен, имеет черный цвет и обладает высокой электропроводностью. Из графита сделаны электроды, стержни карандашей.

Типы кристаллических решеток. Если соединить частицы условными линиями, то получится пространственный каркас, называемый кристаллической решёткой. Точки, в которых размещены частицы кристалла, называют узлами решётки. В зависимости от природы частиц, расположенных в узлах, и характера связи между ними различают четыре типа кристаллических решёток: ионную, металлическую, атомную и молекулярную.

Ионные кристаллические решётки имеют соли, щёлочи, оксиды активных металлов. Ионы могут быть простые или сложные. Например, в узлах кристаллической решётки хлорида натрия находятся простые ионы натрия Na^+ и хлора Cl^- , а в узлах решётки сульфата калия чередуются простые ионы калия K^+ и сложные сульфат-ионы SO_4^{2-} . Связи между ионами в таких кристаллах прочные. Поэтому ионные вещества твёрдые, тугоплавкие, нелетучие. Такие вещества часто хорошо растворяются в воде.

Металлическими называют решётки, которые состоят из положительных ионов и атомов металла и свободных электронов. Их образуют вещества с металлической связью. В узлах металлической решётки находятся атомы и ионы (то атомы, то ионы, в которые легко превращаются атомы, отдавая свои внешние электроны в общее пользование). Такие кристаллические решётки характерны для простых веществ металлов и сплавов. Температуры плавления металлов могут быть разными (от $-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ у ртути до двух-трёх тысяч градусов). Но все металлы имеют характерный металлический блеск, ковкость, пластичность, хорошо проводят электрический ток и тепло.

Атомными называют кристаллические решётки, в узлах которых находятся отдельные атомы, соединённые ковалентными связями. Такой тип решётки имеет алмаз – одно из аллотропных видоизменений углерода. К веществам с атомной кристаллической решёткой относятся графит, кремний, бор и германий, а также сложные вещества, например, карборунд SiC и кремнезём, кварц, горный хрусталь, песок, в состав которых входит оксид кремния (IV) SiO_2 . Таким веществам характерны высокая прочность и твёрдость. Так, алмаз является самым твёрдым природным веществом. У веществ с атомной кристаллической решёткой очень высокие температуры плавления и кипения. Например, температура плавления кремнезёма – $1728\text{ }^{\circ}\text{C}$, а у графита она выше – $4000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Атомные кристаллы практически нерастворимы.

Молекулярными называют решётки, в узлах которых находятся молекулы, связанные слабым межмолекулярным взаимодействием. Несмотря на то, что внутри молекул атомы соединены очень прочными ковалентными связями, между самими молекулами действуют слабые силы межмолекулярного притяжения. Поэтому молекулярные кристаллы имеют небольшую прочность и твёрдость, низкие температуры плавления и кипения. Многие молекулярные вещества при комнатной температуре представляют собой жидкости и газы. Такие вещества летучи. Например, кристаллические иод и твёрдый оксид углерода (IV) («сухой лёд») испаряются, не переходя в жидкое

состояние. Некоторые молекулярные вещества имеют запах. Такой тип решётки имеют простые вещества в твёрдом агрегатном состоянии: благородные газы с одноатомными молекулами (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), а также неметаллы с двух- и многоатомными молекулами (H₂, O₂, N₂, Cl₂, I₂, O₃, P₄, S₈). Молекулярную кристаллическую решётку имеют также вещества с ковалентными полярными связями: вода – лёд, твёрдый аммиак, кислоты, оксиды большинства неметаллов. Большинство органических соединений тоже представляют собой молекулярные кристаллы (нафталин, сахар, глюкоза).

1.1.3. Дефекты кристаллической решетки. Их роль в химическом взаимодействии твердых веществ

Дефекты того или иного вида присущи всем твердым телам и часто оказывают большое влияние на многие свойства материалов: электрическую проводимость, механическую прочность, реакционную способность. Образование дефектов влияет не только на структуру кристаллической решетки, но иногда, сопровождается изменением состава твердой фазы.

В реальных условиях состав большинства кристаллических веществ отличается от стехиометрического. Для твёрдых веществ стехиометрия – это скорее исключение, которое выполняется только при строго определенных условиях (температура и давление паров компонентов).

Нестехиометрия – это нарушение численных соотношений между компонентами химического соединения, определяемых основными законами стехиометрии (законы постоянства состава и кратных соотношений). Нестехиометрическими называются кристаллы, у которых отношение числа разнородных атомов не равно отношению кристаллографических узлов, которые эти атомы должны занимать. При отклонении состава ионного кристалла от стехиометрического происходит нарушение идеальной структуры кристалла. Это явление называется дефектом кристаллической решетки. В

стехиометрическом соединении (истинном дальтониде) дефекты в макроскопических количествах отсутствуют.

С учётом структурных данных (концентрации дефектов, заселённости кристаллографических позиций) различают точечные дефекты, размеры которых не превышают одного или нескольких межатомных расстояний, и протяженные (дислокации).

Способы классификации дефектов кристаллической решетки

Классификация дефектов кристаллической решетки по Ван Бюрену.

1. Нульмерные (точечные) дефекты:

– Собственные точечные дефекты, при которых нарушения локализованы в отдельных точках кристалла:

- вакансии (отсутствие атома, иона или молекулы в узле решётки);
- межузельный атом – атом, смещенный из своей кристаллографической позиции в межузельную позицию, которая в исходной структуре не занята. – Примесный атом – размещение атома примеси в узле или в межузельной позиции (раствор внедрения).

– Антиструктурный дефект – нахождение одного из атомов(молекул) кристалла в узлах «чужой» подрешётки.

2. Одномерные (линейные дефекты – цепочки точечных дефектов, (дислокации, микротрещины).

3. Двумерные (поверхностные) дефекты – дефекты упаковки, границы блоков мозаики, двойников, зерен, межфазные границы, поверхность кристалла.

4. Трёхмерные (объёмные) дефекты – поры, включения второй фазы.

Образование точечных дефектов обычно сопровождается восстановлением или окислением кристалла: образуются электроны или дырки. В нестехиометрических соединениях обычно доминирует один тип дефектов. Увеличение содержания неметалла приводит к образованию катионных вакансий или межузельных анионов, а при увеличении содержания металла образуются анионные вакансии или межузельные катионы. Доминирующими являются те дефекты, образование которых сопряжено с наименьшими затратами энергии

По механизму возникновения собственные точечные дефекты подразделяются на две группы: Точечные дефекты по Шоттки – вакансии атома (иона) в кристаллической решётке, образование которой не сопровождается образованием междоузельного атома (иона). Этот тип дефектов получил название по имени В. Шоттки, впервые рассмотревшего дефекты этого сорта.

Точечные дефекты по Фрэнкелю (пара Френкеля) – представляет собой пару, состоящую из вакансии и междоузельного атома (иона). Такой дефект образуется в результате перемещения атома (иона) из узла кристаллической решётки в междоузлие, то есть в такое положение, которое в идеальной решётке атомы (ионы) не занимают. Дефекты по Френкелю образуются в результате нагрева кристаллов, а также при облучении кристаллов потоками частиц или высокоэнергичными квантами электромагнитного излучения.

Квазихимический принцип описания дефектов

Для описания дефектов, ответственных за нарушение упорядоченной

структуры кристаллов, используется метод структурных элементов, согласно которому точечные дефекты рассматриваются как квазичастицы, к которым применимы законы сохранения заряда, вещества и количества, окружающих данную позицию «противо»узлов (образование вакансии катиона должно автоматически привести к эквивалентным изменениям в анионной подрешётке и наоборот). Такой подход называется квазихимическим. В его основе лежат классические представления физической химии о теории растворов: дефектный кристалл рассматривается как разбавленный раствор дефектов в идеальной кристаллической решетке. При этом точечные дефекты и решетка выступают как независимые компоненты системы. При записи квазихимических реакций выполняются следующие правила:

1. Принцип постоянства отношения количества узлов кристаллической решётки разного сорта: отношение числа кристаллографических узлов разного сорта в кристаллической решётке

данного соединения всегда постоянно независимо от действительного состава вещества.

2. Принцип электронейтральности кристалла.

Точечные дефекты в реакциях обозначаются следующим образом (рис. 1):

Рис. 1. Обозначение точечных дефектов по Креггеру-Винку.

Прописная буква – тип дефекта:

A, B, ... – атомы, V – вакансии (h – дырка, e – электрон).

Нижний индекс – в какой позиции находится дефект:

AA – атом в регулярном узле, AB – атом в «чужой подрешетке, A_i – атом в междоузлии, V_i – свободное междоузлие.

Верхний индекс – эффективный заряд – заряд атомов или вакансий по отношению к нормальным составляющим решетки:

x – нейтральный, · – положительный, ' – отрицательный (количество надстрочных индексов соответствует величине заряда).

Собственные точечные дефекты (вакансии и междоузельные атомы) образуются в ионных кристаллах при введении примесного атома, имеющего эффективный заряд. Эффективный заряд примесного атома равен разности между зарядом примесного атома и зарядом атома кристалла, который примесный атом заместил в узле кристаллической решётки. Тип и количество образующихся дефектов определяется эффективным зарядом примесного атома

и собственной дефектностью кристалла. Принцип компенсации: в кристалле всегда возникают процессы, приводящие к компенсации эффективного заряда примесного атома. Кристалл всегда остаётся электронейтральным. Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к образованию точечных дефектов с положительным эффективным зарядом – анионных вакансий или междоузельных катионов, примесь с положительным эффективным зарядом вызывает образование катионных вакансий или междоузельных

анионов. Примесь с отрицательным эффективным зарядом приводит к окислению кристалла и увеличению содержания кислорода, а примесь с положительным эффективным зарядом способствует восстановлению оксида и уменьшению содержания кислорода. Принцип контролируемой валентности: добавление определенного количества иновалентной примеси приводит к изменению валентности заданного количества ионов в кристалле.

Различают следующие варианты нестехиометрии (на примере «чистых» оксидов металлов):

- а) недостаток металла – внедрение кислорода;
- б) влияние примесных атомов на дефектность кристаллов. Примеры написания квазихимических уравнений: Дефектность по Шоттки в кристалле $A+X^-$:



Дефектность по Френкелю в катионной подрешётке в кристалле $A+X^-$:



Дефектность по Френкелю в анионной подрешётке (по анти-Френкелю) в кристалле $A+X^-$:



Таблица 1 – Типы точечных дефектов в кристаллах

Обозначение	Дефект	Примечания
$\langle O \rangle$	-	Идеальный неупорядоченный кристалл.
A_xA, X_x		
X	-	Атомы в собственных позициях ионного соединения $A+X^-$.
$V'A$		
Вакансии		Отрицательно заряженная вакансия в подрешётке металла А.
		Двухкратно отрицательно заряженная вакансия подрешётке металла А.
		Положительно заряженная вакансия в подрешётке металла Х.
$V''A$		
$V \bullet X$		

$A \bullet i$ Атомы в междоузлиях Положительно заряженный атом металла А в междоузлии.

$X' i$ Отрицательно заряженный атом металла Х в междоузлии.

Окончание табл. 1

$V'A + V \bullet X$ Дефект Шоттки Стехиометрический ионный кристалл: парные вакансии в металлической и неметаллической подрешётках.

$A \bullet i + V'A$ Дефекты по Френкелю: в катионной подрешётке; в анионной (по анти-Френкелю Атом, смещённый из своего положения в междоузельную позицию, которая в бездефектном состоянии не занята).

Обозначение	Дефект	Примечания
-------------	--------	------------

B_x		
-------	--	--

A	Дефекты замещения	Замещение атомов решётки примесными атомами в узлах.
---	-------------------	--

$AB + BA$	Антиструктурные дефекты	Обмен атомов (ионов) между подрешетками).
-----------	-------------------------	---

$h \bullet$	Дырочные носители заряда	Недостаток электронной плотности, локализованный в решётке
-------------	--------------------------	--

e'	Электроны	Избыток электронной плотности или свободные электроны
------	-----------	---

Контрольные вопросы и задания к разделу 1.

1. В чем состоит предмет и задачи химии твердого тела, его история и основные вехи развития?
2. Сформулируйте закон постоянства состава и определите границы его применения.
3. Что такое бертоллиды и дальтониды, каково значение этих терминов в теории и на практике?
4. Назовите основные типы кристаллических решеток и опишите их строение.

5. Какой тип кристаллической решетки образуют вещества: RbF , NH_3 , H_2 , SrCl_2 ?
6. На основании строения кристаллических решеток NaCl и NaBr определите, какое из веществ имеет более высокую температуру плавления?
7. Назовите основные типы классификации дефектов кристаллической решетки.
8. Определите, какие из приведенных формул не относятся к индивидуальным веществам: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeS_2 , Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , Cu_2OCl_2 ? Определите степени окисления всех элементов в них.
9. В чем заключается квазихимическое описание дефектов кристаллической решетки?
10. Что такое квазихимическая реакция? Перечислите правила ее написания?

1.2. Примеры решения задач к разделу 1

Задача 1

Определить, какая максимальная и какая минимальная температуры плавления у веществ: фторида натрия, фтороводорода и фтора.

Решение:

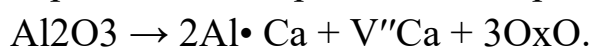
Из рассматриваемых веществ ионную кристаллическую решётку имеет только фторид натрия. Значит, его температура плавления будет максимальной. Фтороводород и фтор имеют молекулярные кристаллические решётки. Поэтому их температуры плавления будут невысокими. Молекулы фтороводорода полярные, а фтора – неполярные. Значит, межмолекулярное взаимодействие у фтороводорода будет сильнее, и его температура плавления будет выше чем у фтора. Экспериментальные данные подтверждают эти предположения: температуры плавления NaF , HF и F_2 составляют соответственно $995\text{ }^\circ\text{C}$; $-83\text{ }^\circ\text{C}$; $-220\text{ }^\circ\text{C}$.

Задача 2

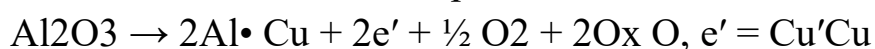
Равные навески оксидов металлов CaO и CuO смешали с одинаковым количеством Al₂O₃. После прогрева произошло изоморфное растворение Al₂O₃ в оксидах. При этом в CaO повысилась ионная проводимость, а в CuO – электронная. Как при помощи точного взвешивания определить в каком оксиде какой тип проводимости? Следует отметить, что до введения примеси исходные оксиды имели стехиометрический состав. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

Решение:

CaO является оксидом, в котором преобладают катионные и анионные вакансии (дефекты Шоттки). Кроме того, CaO относится к стехиометрическим оксидам, т. е. независимо от внешних условий химический состав оксида слабо отличается от стехиометрического. Повышение ионной проводимости в CaO при допировании Al₂O₃ свидетельствует об увеличении концентрации вакансий. Ион алюминия в решётке CaO имеет положительный эффективный заряд. Поэтому растворение Al₂O₃ в CaO должно сопровождаться образованием отрицательно заряженных вакансий кальция.



CuO относится к кислород-дефицитным оксидам т.е. содержание меди обычно больше содержания кислорода. Замещение меди алюминием способствует удалению кислорода из оксида и ещё большему отклонению от стехиометрического состава.



Образующиеся при этом электроны увеличивают электронную проводимость оксида. При растворении Al₂O₃ в CuO будет происходить

удаление кислорода и уменьшение массы образца. При растворении Al₂O₃ в CaO масса образца меняться не будет.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 1

1. Известно, что скорость реакции гидрирования магния с образованием MgH_2 при степени окисления свыше 30% определяется диффузией аниона через слой образовавшегося гидрида. Предложите, катион какого металла необходимо ввести в гидрид, чтобы

- а) увеличить скорость гидрирования; б) уменьшить скорость гидрирования.

Напишите соответствующие квазихимические уравнения. Гидрид магния

MgH_2 дефектен по Шоттке.

2. Известно, что скорость реакции окисления никеля до оксида NiO определяется диффузией катиона через слой образовавшегося оксида.

Предложите, катион какого металла необходимо ввести в оксид, чтобы

- а) уменьшить скорость окисления;
б) увеличить скорость окисления.

Напишите соответствующие квазихимические уравнения. Оксид никеля дефектен по Шоттке.

3. Оксид церия CeO_2 разупорядочен по анти-Френкелю. При допировании его BaO весь барий изоморфно замещает церий. Степени окисления церия, бария и кислорода при этом не меняются. Число переноса катиона в CeO_2 равно нулю. Схематически изобразите, как будет меняться ионная проводимость CeO_2 в зависимости от концентрации BaO . Рассмотреть два случая, когда подвижность межузельного кислорода:

- а) больше подвижности кислородной вакансии; б) меньше подвижности кислородной вакансии.

4. Известно, что скорость реакции бромирования серебра определяется диффузией катиона через слой продукта реакции AgBr . Предложите способы увеличения и уменьшения бромирования.

5. Как ввести катионные вакансии в AgCl ? Как можно экспериментально подтвердить, что в кристалл введены вакансии?

6. В каком случае удастся ввести больше Ag^+ в CdS :

- а) если вводить Ag^+ в виде AgCl ?
б) если вводить Ag^+ в виде Ag_2S ?

6. Чистая окись никеля NiO – диэлектрик. Введение в NiO 10 ат. % Li^+ приводит к появлению дырчатой проводимости, которая в 10 раз больше проводимости нелегированного материала. Напишите квазихимические уравнения, объясняющие данный экспериментальный факт.
7. Как изменится концентрация вакансий в алюминии, если его продопировать:
а) магнием; б) титаном?
8. Оксид алюминия Al_2O_3 был продопирован небольшим количеством оксида магния MgO . Какие дефекты образовались в кристалле, если:
а) катионы Mg^{2+} заменили катионы Al^{3+} в узлах решётки; б) катионы Mg^{2+} разместились в междоузлиях решётки.
9. Почему увеличение давления кислорода над CuO уменьшает проводимость, а в Cu_2O производит обратный эффект?
10. При прогревании KCl в парах калия кристалл окрашивается в синий цвет. Чем вызвано появление окраски? Какого типа электронная проводимость будет наблюдаться в этом случае? Запишите протекающие при этом процессы с помощью квазихимических уравнений. Что произойдёт при прогревании KCl в парах хлора?
11. Равные навески оксидов алюминия и индия (Al_2O_3 , In_2O_3) смешали с одинаковым количеством ZrO_2 . После термообработки произошло изоморфное растворение ZrO_2 в оксидах. При этом в Al_2O_3 повысилась ионная проводимость, а в In_2O_3 – электронная. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов. Объясните полученные данные.
12. Известно, что скорость термического разложения $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ прямо пропорциональна концентрации междоузельных ионов серебра. Как будут влиять на скорость разложения добавки Cu^{2+} . Для $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ характерна дефектность по Френкелю в катионной подрешётке.
13. Оксид гафния HfO_2 разупорядочен по анти-Френкелю. При допировании его оксидом BaO весь барий изоморфно замещает

гафний. Напишите квазихимические уравнения происходящих процессов.

14. Известно, что оксид Li_2O характеризуется френкелевским разупорядочением. Предположите, какова природа ионной проводимости этой фазы. Как будет меняться проводимость при допировании оксида примесью MgO ?

15. Предложите и обоснуйте возможные методы перевода оксида Al_2O_3 в

фазу:

а) с ионной проводимостью;

б) электронной проводимостью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 1

1. Шептунова З. И. Химическое соединение и химический индивид (очерк развития представлений) // Нестехиометрические соединения. – 1972. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/081/395.htm>

2. Матвиенко, А. А. Типовые задачи по химии твердого тела [Текст] : учебно-методическое пособие / А. А. Матвиенко. – Новосибирск, 2011. – [Электронный ресурс]. – URL: http://window.edu.ru/resource/856/74856/files/Posobie_Deffecty.pdf

3. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] / Н. Л. Глинка. – М.: Интеграл-Пресс, 2005.

4. Иванов, А. Р. Основы химии твердых веществ. Синтез и изучение свойств сорбентов [Текст] : учебное пособие / А. Р. Иванов. – СПб: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. – 69 с.

5. Неймарк, И. Е. Силикагель, его получение, свойства, примените [Текст]

/ И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973.

6. Лейкин Ю. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов [Текст] / Ю. А. Лейкин. – М.: Наука, 2015.

7. Цифровой образовательный ресурс для школ «Якласс». – 2021. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.yaklass.ru/p/himija/89->

klass/stroenie- veshchestva-18844/ kristallicheskie-reshetki-1860/re-a6ccb0b0-4b1a-4645-897f- e8a126bdc853

8. Экология справочник [Электронный ресурс].. – URL: <https://ru-ecology.info/term/24916/>

9. Ivanov, A. R., Prilepsky E. B., Italian Science Review. 2014; 4 (13). pp.361-367.

2. СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Все процессы, протекающие на поверхности твердого тела, локальны по природе, то есть они протекают избирательно на определенной совокупности функциональных группировок – кислотных или основных, протонных или апротонных, различающихся по кислотной силе и по их количеству. В связи с этим особое значение приобретает задача изучения распределения и оценка силы центров адсорбции по кислотно-основному типу. Сегодня считается общепризнанным, что одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры твердого тела. Изменение кислотно-основных свойств поверхности при термообработке, гидратации, химическом модифицировании, дроблении, прессовании, разных видах облучения и т.д. позволяет использовать их в качестве контролируемого параметра при определении оптимальных условий на разных этапах технологических процессов.

2.1. Кислотно-основные свойства поверхности твердого тела

Поверхность твердых веществ представляет собой обрыв кристаллической решетки, нарушение целостности структуры твердого тела, т.е. его дефект. Ее можно рассматривать как совокупность центров Льюиса и Бренстеда как основного, так и кислотного типов. Принадлежность центров к льюисовскому (апротонному) типу определяется наличием акцепторного, или донорного, поверхностного

состояния, локализованного на не полностью координированных атомах вещества на его поверхности. Кислоты и основания Бренстеда образуются в результате адсорбции молекул воды или ее фрагментов на соответствующих центрах Льюиса. В случае акцепторного состояния Э⁺

образуется кислота, а в случае донорного состояния ЭО: – основание. Сила кислотных центров поверхности твердого тела определяется способностью поверхностных групп переводить адсорбированные молекулы основания из нейтральной в сопряженную кислотную форму.

При протекании реакции с переносом протона от поверхности к адсорбату кислотная сила выражается функцией кислотности Гаммета Н0:

$$H_0 = pK_a + \lg([B]/[BH^+]),$$

где pK_a – характеризует активность протона; это отрицательный логарифм константы кислотности адсорбата;

[B] и [BH⁺] – соответственно, концентрации нейтрального основания и сопряженной кислоты.

Перенос электронной пары от адсорбата к поверхности, соответствующий функции кислотности Н0, определяется уравнением:

$$H_0 = -\lg \alpha_A,$$

где α_A – активность кислоты Льюиса или акцептора электронной пары.

Рис. 2. Распределение активных центров на поверхности твердого оксида по силе ионизации и кислотно-основным свойствам.

Силу кислотно-основных центров поверхности твердых веществ обычно оценивают визуально или инструментально по изменению окраски адсорбированного индикатора или методом потенциометрического титрования.

2.1.1. Способы оценки кислотно-основных центров поверхности твердых веществ

Визуальная оценка кислотно-основных центров по абсорбции индикатора

Силу кислотно-основных центров поверхности твердых веществ можно оценить визуально по изменению окраски адсорбированного индикатора. Это простой способ, основанный на том, что, адсорбируясь на поверхности

твёрдого вещества за счет взаимодействия с ее функциональными группами, кислотно-основные индикаторы (индикаторы Гаммета) переходят в свою сопряженную форму. В качестве критерия оценки кислотно-основных центров поверхности используется функция кислотности Гаммета «Н0», характеризующая способность среды ионизировать введенное в нее малое количество кислотно-основного индикатора. Появление окраски, соответствующей кислотной форме адсорбированного индикатора, указывает на то, что функция кислотности поверхности Н0 ниже значения рКа применяемого индикатора. Аналогично при десорбции на твёрдом основании кислотного индикатора появляется окраска, характерная для его сопряженной основной формы. Это говорит о том, что на поверхности твёрдого тела имеются центры основной силы, достаточной для передачи пары электронов молекуле кислоты. Наблюдая за изменением цвета индикаторов в определенном интервале значений рКа, можно оценить кислотно-основную силу поверхности твердого вещества. Промежуточная окраска адсорбированного на поверхности индикатора соответствует равному содержанию его кислотной и основной форм, т.е. $[Ind^{--}] / [HInd] = 1$. И тогда приближенно можно принять, что в момент изменения цвета $H_0 \approx pK$ а. Константа диссоциации индикатора рКа является мерой энергии химической связи между реагирующими компонентами, в качестве которых выступают центр адсорбции и молекула индикатора. Таким образом, подбирая и применяя большое количество индикаторов с различными значениями рКа, можно визуально оценить силу кислотно-основных центров, присутствующих на поверхности твердого тела, и получить их распределение по типу и силе.

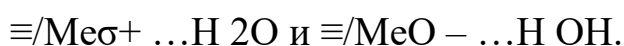
Существует ряд других способов оценки кислотно-основных характеристик центров твердых веществ с применением инструментальных методов анализа.

Определение кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ фотометрическим методом с применением индикаторов

Количественно оценить число кислотно-основных центров на поверхности твердых веществ и дифференцировать их по типу позволяет индикаторный метод, базирующийся на фотометрических измерениях.

Он основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными значениями pK_a и спектрофотометрическом определении изменения оптической плотности их растворов. Набор используемых для этой цели индикаторов и их характеристики приведены в таблице 2. Эти реактивы позволяют регистрировать кислотно-основные центры в диапазоне кислотности pK_a от $-4,4$ до $17,2$. Адсорбция индикатора в условиях анализа происходит как на центрах Бренстеда ($=\text{Э} - \text{ОН}$), так и на центрах Льюиса, на которых по координационному механизму адсорбированы молекулы воды.

Данный метод позволяет проводить количественное определение суммарной кислотности по Льюису и Бренстеду с дифференциацией реакционных центров по типу и силе в зависимости от pK_a применяемого индикатора:



Количественное определение центров адсорбции проводят в УФ- и видимой областях спектра с использованием фотоколориметра или спектрофотометра. Для этого растворы фотометрируют в кюветах длиной 1 см относительно растворителя при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}). Изменение оптической плотности в процессе адсорбции индикатора (ΔD) на поверхности образца находят по уравнению:

$$\Delta D = (D_0 - D_1) - (D_0 - D_2)$$

Таблица 2 – Индикаторы для определения кислотно-основных групп поверхности

Индикатор	pKa	Индикатор	pKa
2,4-Динитроанилин	-4,4	2,4,6-Трихлорфенол	+6,0
2,4-Дихлор-6-нитроанилин	-3,22	Бромкрезоловый пурпурный	+6,4
2-Нитродифениламин	-2,1	о-Нитрофенол	+6,9
4-Хлор-2-нитроанилин	-0,91	п-Нитрофенол	+7,1
о-Нитроанилин	-0,29	Бромтимоловый синий	+7,3
Пикриновая кислота	+0,71	Феноловый красный	+8,0
Кристаллический			
фиолетовый	+0,8	м-Нитрофенол	+8,4
м-Нитроанилин	+1,1	м-Хлорфенол	+9,02
Бриллиантовый зелёный	+1,3	п-Хлорфенол	+9,38
Фуксин(основание)	+2,1	Пирокатехин	+9,45
п-Нитроанилин	+2,5	Фенол	+10,0
о-Хлорнитроанилин	+2,64	Нильский голубой А	+10,5
м-Хлорнитроанилин	+3,34	Тропеолин О	+11,8
Метиловый оранжевый	+3,46	Индигокармин	+12,9
п-Хлорнитроанилин	+3,98	Гликоль	+14,18
Бромфеноловый синий	+4,1	2,4,6-Тринитро-м-ксилол	+16,50
Метиловый красный	+5,0	м-Динитробензол	+16,8
Хризоидин	+5,5	2,4-Динитротолуол	+17,12

Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывают по формуле:

$$q_{pKa} = C_{Ind} \cdot V_{Ind} \cdot [(D_0 - D_1) - (D_0 - D_2)],$$

D_0

m_1

m_2

где q_{pKa} – количество индикатора, адсорбированного на поверхности образца, моль/г;

C_{Ind} – концентрация раствора индикатора, моль/мл;

V_{Ind} – объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл;

D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции;

D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции;

D_2 – оптическая плотность «холостого» раствора;

m_1, m_2 – навески образца, г.

Знак «–» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. D_1 и $D_2 < D_0$ или $D_1 > D_0$ и $D_2 > D_0$.

Знак «+» соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , т.е. $D_1 > D_0, D_2 < D_0$ или $D_1 < D_0$ и $D_2 > D_0$

На основании полученных данных строят кривую распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемого образца в координатах:

$$q_{pKa} = f(pKa),$$

где $pKa = -\lg Ka$ – показатель кислотности, характеризующий кислотную силу индикаторов, являющихся слабыми кислотами или основаниями.

Определение кислотно-основных свойств поверхности твердых веществ методом потенциометрического титрования

Метод потенциометрического титрования позволяет установить как общую концентрацию кислотно-основных групп твердого вещества, так и концентрацию их отдельных типов. Он широко применяется для оценки сорбционной способности полимерных сорбентов, которая зависит от содержания функциональных групп и их реакционной способности.

Значение констант диссоциации и поверхностной концентрации кислотно-основных групп находят обработкой кривых титрования, используя метод отдельных навесок. Для этого в ряд мерных колб помещают равные навески твердого вещества, приливают к ним одинаковые объемы раствора хлорида калия для создания постоянной ионной силы и добавляют различное количество титранта (соляной

кислоты или щелочи). Растворы перемешивают и выдерживают до достижения ионного равновесия. Затем в каждом растворе измеряют значение рН с помощью ионометра, оснащенного стеклянным и хлоридсеребряным электродами. На основании полученных данных строят интегральные кривые потенциометрического титрования в координатах рН от V (где V – количество добавленного титранта). Интегральные кривые обычно имеют ступенчатую форму, что свидетельствует о полифункциональности поверхности изучаемых тел. Для точного определения эквивалентных точек по интегральной кривой строят дифференциальную кривую в координатах ΔpH от

V

V. Значения объемов титранта, определяемые по проекции максимумов кривой на ось абсцисс (точек полунейтрализаций функциональных групп) соответствуют точкам эквивалентности для отдельных типов групп в исследуемом образце твердого вещества.

Константы ионизации функциональных групп рассчитываются по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

$$\text{pK} = \text{pH} - n \lg \frac{a}{1-a},$$

где

рК – отрицательный десятичный логарифм констант ионизации функциональных групп;

n – параметр, характеризующий электростатическое взаимодействие функциональных групп в сорбенте. Он определяется как тангенс угла наклона

прямой, отражающей графическую зависимость $\text{pH} = f \{ \lg \frac{a}{1-a} \}$;

а – степень нейтрализации функциональных групп кислоты, которую

находят как отношение объема добавленного раствора титранта к его объему, соответствующему точке эквивалентности.

2.2. Структура и величина поверхности твердых веществ

Важным направлением в изучении химии твердых тел является оценка структуры и величины их поверхности. Фактор поверхности особенно важен для характеристики и прогнозирования свойств сорбентов, принцип действия которых основан на явлении адсорбции на границе гетерогенных фаз. Роль поверхности также чрезвычайно важна в тех случаях, когда на ней осуществляются реакции (катализ твердыми веществами, коррозия, поверхностные процессы на полупроводниках и т.д.). При изучении величины и структуры поверхности твердых веществ широко применяются методы адсорбции.

Известно, что поверхность твердых тел, как и жидкостей, обладает избыточной свободной энергией Гиббса. Однако твердые тела, в отличие от жидкостей, не могут изменять площадь поверхности самопроизвольным изменением формы. Поэтому тенденция к уменьшению избыточной поверхностной энергии Гиббса в системах, где твердая фаза находится в контакте с газом или с жидким раствором, проявляется главным образом в способности кудерживанию на поверхности молекул газа или растворенного вещества. Это возможно, только когда молекулы растворенного вещества взаимодействуют с поверхностью сильнее, чем с молекулами растворителя (адсорбция). Величина адсорбции зависит от природы адсорбента и адсорбата и от условий протекания процесса: от давления газа или концентрации растворенного вещества и от температуры.

Зависимость адсорбируемого количества вещества (A) от концентрации адсорбата при постоянной температуре называется изотермой адсорбции.

В соответствии с характером адсорбции (мономолекулярная, полимолекулярная) изотермы описываются различными математическими моделями. Наиболее известные из них – изотерма Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции, эмпирическая формула изотермы Фрейндлиха и модель Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) для полимолекулярной адсорбции.

2.2.1. Сорбционные модели для определения удельной поверхности твердого вещества

Изотерма адсорбции Ленгмюра. Уравнение Фрейндлиха

Для описания адсорбции на однородной твердой поверхности используется теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра, которая базируется на следующих постулатах:

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда существующих на поверхности адсорбента. Активные центры адсорбента энергетически равноценны.
2. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу адсорбата. В результате этого на поверхности адсорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата.
3. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом. Поэтому время пребывания молекул на активных центрах не зависит от того, заняты молекулами соседние активные центры или нет.
4. Адсорбция носит динамический характер. Адсорбат удерживается на поверхности адсорбента некоторое время, а потом десорбируется.

На основе положений Лэнгмюром было предложено уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции:

$$A = A_{\infty} \frac{K C}{1 + K C}, \quad (1)$$

$$A \propto C^{K+1}$$

где K – константа адсорбционного равновесия, характеризующая энергию

взаимодействия адсорбата и адсорбента;

A_{∞} – предельная адсорбция (емкость адсорбционного монослоя).

Типичный вид мономолекулярной изотермы Лэнгмюра ($A=f(C)$) показан на рис. 3 (а).

Рис. 3. Изотерма адсорбции Ленгмюра. На ней выделяют три участка:

- в области малых концентраций ($C \rightarrow 0$, $K < 1$) $A = A_{\infty} \cdot K$ величина адсорбции линейно возрастает с увеличением концентрации (уравнение Генри);
- в области средних концентраций выполняется уравнение 1;
- в области больших концентраций ($K \gg 1$), тогда: $A = A_{\infty}$ и вся поверхность адсорбента занята молекулами адсорбата.

Расчет констант уравнения Ленгмюра

Константы (K и A_{∞}) уравнения Ленгмюра рассчитывают графическим способом, для этого уравнение (1) приводят к линейному виду: $y = a + bx$.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} K} \cdot \frac{1}{C}$$

Строят изотерму адсорбции в координатах линейной формы $1/A$ от $1/C$ (Рис. 3б), которая выражается прямой, пересекающей ось ординат. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, определяет величину, обратную ёмкости монослоя $1/A_{\infty}$.

Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен $1/A_{\infty} \cdot K$, что позволяет найти константу адсорбционного равновесия K .

Уравнение Ленгмюра можно использовать только при мономолекулярной адсорбции. Это условие выполняется достаточно строго при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической, а часто и при адсорбции из растворов. Указанные ограничения связаны не столько с формальным описанием адсорбции, сколько с невозможностью получить правильные значения адсорбционного коэффициента и емкости монослоя, соответствующие их физическому смыслу. В большинстве случаев реальная поверхность твердого тела энергетически не однородна и поэтому адсорбция, как правило, строго не локализована. Ленгмюром было показано, что если адсорбционные центры считать энергетически неоднородными, то суммарная

адсорбция на всех центрах может быть выражена следующим уравнением:

где a_i – максимальная емкость абсорбционных центров; p – давление газа;

b_i – константы, зависящие от энергии адсорбционных центров.

В этом уравнении подстрочные символы 1, 2, 3,..., i относятся к разным группам одинаковых по энергии центров

Уравнение Фрейндлиха

Опытные данные показывают, что в области малых и средних концентраций и давлений вместо уравнения Ленгмюра удобнее использовать эмпирическое уравнение Фрейндлиха:

$$A = K \cdot C_p^{1/n},$$

где K и n – постоянные.

Физический смысл K определяется как величина адсорбции при равновесной концентрации, равной единице (если $c = 1$ моль/л, то $k = A$). Постоянная константа адсорбции K зависит от природы адсорбента и адсорбата. Показатель степени $1/n$ – правильная дробь, характеризует степень приближения изотермы к прямой. Константы уравнения Фрейндлиха легко находятся графическим способом после его логарифмирования:

$$\ln A = \ln K + 1/n \ln C_p.$$

Для этого строят линейную зависимость $\ln A = f(\ln C_p)$ и графически определяют постоянные K и n (рис. 4).

$\ln A$

$\ln C_p$

Рис. 4. График логарифмической зависимости уравнения Фрейндлиха

Экстраполяция прямой до оси ординат даёт отрезок, равный $\ln K$. Тангенс угла наклона прямой $\tan \alpha = 1/n$.

Уравнение Фрейндлиха в силу его простоты и лёгкости определения констант используется очень широко. Особенно часто его используют при исследовании адсорбции на пористых и порошкообразных адсорбентах.

Модель полимолекулярной адсорбции. Уравнение БЭТ

Рис. 5. Изотерма полимолекулярной адсорбции

В большинстве случаев мономолекулярный адсорбционный слой не компенсирует полностью избыточную поверхностную энергию и поэтому остается возможность влияния поверхностных сил на второй и последующие адсорбционные слои. Это наблюдается, когда газы и пары адсорбируются при температуре ниже критической. После образования мономолекулярного слоя связывание адсорбата продолжается, образуются полимолекулярные слои адсорбата, что можно представить как вынужденную конденсацию. Такой процесс называется полимолекулярной адсорбцией и описывается уравнением

БЭТ (уравнение Брунауэра–Эммета–Теллера), изотерма полимолекулярной адсорбции. В отличие от изотермы Ленгмюра на изотерме полимолекулярной адсорбции отсутствует горизонтальный участок, соответствующий насыщению адсорбента (рис. 5).

Основные положения теории БЭТ:

- молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия адсорбент – адсорбат;

- каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может являться вторичным центром адсорбции для молекул второго слоя, а те в свою очередь – молекул третьего и т.д. (формируются второй и последующие адсорбционные слои). Адсорбция считается полислоистой;
- теплота адсорбции в первом слое определяется взаимодействием адсорбат – адсорбент, во всех последующих слоях – взаимодействием адсорбат – адсорбат. Поэтому теплота адсорбции во всех слоях, начиная со второго, равна теплоте конденсации;
- начало образования второго и последующих слоев возможно при неполном формировании первого слоя;
- каждый адсорбционный слой находится в динамическом равновесии с окружающей средой и соседними слоями. Теория БЭТ сохраняет ленг-мюровскую концепцию о динамическом характере адсорбции.

На рисунке 6 представлена модель БЭТ для полимолекулярного адсорбционного слоя.

Рис. 6. Модель адсорбционного слоя по теории БЭТ

Составив уравнение адсорбционного равновесия для каждого слоя и просуммировав их, авторы теории получили уравнение изотермы адсорбции (основное уравнение теории БЭТ):

где P/P_s – относительное давление пара адсорбата (P_s – давление насыщенного пара при данной температуре);

a – величина адсорбции при монослойном заполнении поверхности, т.е. емкость монослоя;

c – константа.

Значение константы c определяет форму начального участка изотермы. Обратим внимание на то, что, несмотря на схожесть обозначений, в

уравнении БЭТ c – не концентрация. Константу c можно рассчитать термодинамически:

Уравнение БЭТ широко используется для определения удельной поверхности адсорбента. Наиболее распространенным адсорбентом для определения $S_{уд}$ является азот, поскольку он показывает близкие значения константы c для большинства твердых поверхностей.

P/PS

В координатах

$a(1-p/PS)$

от P/PS изотерма адсорбции выражается прямой

линией, позволяющей по отрезку, отсекаемому на оси ординат, и тангенсу угла наклона к оси абсцисс (рис. 7) вычислить адсорбцию в монослое a_m и константу c .

Рис. 7. Изотерма адсорбции в координатах уравнения БЭТ

2.2.2. Расчет удельной поверхности твердого вещества по величине предельной адсорбции

По результатам построения изотермы адсорбции твердого вещества определяется величина предельной адсорбции A_{∞} . Зная площадь, занимаемую одной молекулой адсорбируемого вещества S_0 и A_{∞} , рассчитывается удельная поверхность исследуемого образца по формуле:

$S_{уд} = A_{\infty} \cdot N_A / S_0$, где $S_{уд}$ – удельная поверхность адсорбента, м²/кг; N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

S_0 – площадь, занимаемая одной молекулой сорбируемого вещества, м²;

A_{∞} – величина предельной адсорбции, моль/кг.

Контрольные вопросы и задания

1. Что характеризует функция кислотности Гаммета?
2. Напишите выражение для функции кислотности Гаммета H_0 в реакции с переносом протона между поверхностью твердого вещества и адсорбатом.
3. Напишите выражение для функции Гаммета H_0 в реакции с переносом электронной пары от адсорбата к поверхности.
4. Назовите способы определения кислотно-основных центров на поверхности твердых веществ.
5. Что служит критерием оценки силы кислотно-основных центров в методе визуального контроля поверхности твердого вещества при адсорбции индикатора?
6. При визуальной оценке кислотно-основных центров твердого тела цвет индикатора соответствует его кислотной форме. Как в этом случае соотносятся функция кислотности поверхности H_0 и pK_a индикатора?
7. Какие методы позволяют количественно дифференцировать кислотно-основные центры твердого вещества по типу и силе?
8. В каких координатах строится дифференциальная кривая потенциометрического титрования кислотно-основных центров?
9. Как выглядят дифференциальные кривые потенциометрического титрования функциональных групп твердого вещества.
10. Опишите причины и механизм адсорбции поверхностью твердого вещества.
11. Что такое изотерма адсорбции?
12. Назовите основные модели процессов адсорбции.
13. Изложите основные понятия теории адсорбции Ленгмюра.
14. Запишите уравнение Ленгмюра и поясните входящие в него величины.
15. Проведите анализ уравнения Ленгмюра для малых, средних и больших концентраций адсорбтива.

16. Изобразите изотермы адсорбции для мономолекулярной и полимолекулярной адсорбции. Поясните их характер.
17. Запишите уравнения Фрейндлиха. Определите границы его применения.
18. Изложите основные положения теории БЭТ. Изобразите соответствующую изотерму адсорбции.
19. Напишите основное уравнение теории БЭТ.
20. Как рассчитывается удельная поверхность твердого вещества по величине предельного насыщения адсорбционного слоя?
21. Охарактеризуйте влияние на свойства поверхности твердого тела атмосферы, концентрации растворов и соотношения реагентов при его синтезе.
22. Напишите в виде совокупности оксидов следующие соединения:
 $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$
и $\text{H}_8\text{Si}_6\text{O}_{16}$.

2.3. Примеры решения задач к разделу 2

Задача 1

Используя уравнение БЭТ, рассчитайте удельную поверхность силикагеля по данным адсорбции азота, представленным в таблице. Площадь молекулы азота в плотном монослое S_0 примите равной $0,16 \text{ нм}^2$.

p

p/s 0,01 0,05 0,10 0,20 0,30

A, моль

кг

0,558 0,837 0,945 1,116 1,251

Решение:

В соответствии с линейной формулой уравнения БЭТ рассчитывают значения:

p

p/s

$$A - (1 - p)$$

ps

Результаты расчетов приведены в таблице.

p

ps 0,01 0,05 0,10 0,20 0,30

p

ps , кг
 $AA-(1-p)$ моль

ps

0,0180,0630,1170,2240,342

Рис.8. Изотерма адсорбции азота в координатах линейной формы уравнения БЭТ

Из графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат и тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс $tg\alpha$:

$a = 1/(A\infty C) = 0,0063$ кг/моль; $tg\alpha = (C-1)/(A\infty C) = 1,11$ кг/моль,

Отсюда $A\infty = 0,895$ моль/кг; $C = 177,19$.

Удельную поверхность адсорбента рассчитывают по формуле

$S_{уд} = A\infty N_A S_0$

Соответственно $S = 0,875$ моль/кг $\cdot 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль $\cdot 16 \cdot 10^{-20}$ м² = $8,62 \cdot 10^3$ м²/кг.

Задача 2

Определить константы уравнения Ленгмюра, используя данные об адсорбции изоамилового спирта на активированном угле:

c , моль

L

0,0050,0010,02 0,03 0,05

A , кг

моль

0,65 1,00 1,5 1,9 2,4

Решение:

Для определения констант следует использовать уравнение Ленгмюра в линейной форме. В начале рассчитывают значения $1/A$ и $1/c$ для построения зависимости $1/A = f(1/c)$.

Результаты расчета представлены в таблице:

1, моль с л	0,2	0,1	0,005	0,003	0,002
1, кг А моль	1,545	1,0	0,67	0,53	0,42

Рис. 9. Изотерма адсорбции изоамилового спирта в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Из полученного графика находят отрезок a , отсекаемый на оси ординат, и тангенс угла наклона прямой $\operatorname{tg} \alpha$. В соответствии с линейной формой уравнения

Ленгмюра, $1/A = 1/A_{\infty} + K/C$ получаем:

$$A = A_{\infty} + A_{\infty} K C$$

$$a = 1/A_{\infty} = 0,3439 \text{ кг/моль}; A_{\infty} = 1/a = 1/0,3439 = 2,91 \text{ моль/кг}$$
$$\operatorname{tg} \alpha = 1/(A_{\infty} K) = 6,1 \text{ кг/л, откуда}$$

$$K = 1/(A_{\infty} \operatorname{tg} \alpha) = 1/(2,91 \text{ моль/кг} \cdot 6,1 \text{ кг/л}) = 0,056 \text{ л/моль}$$

Задачи для самоконтроля

1. Рассчитайте удельную поверхность двуокиси титана по адсорбции азота при 750 К по линейному уравнению БЭТ, найдите A_{∞} и C на основании следующих данных:

$P \cdot 10^{-2}$, Па 60,94 116,41 169,34 218,65 272,25;

A , моль/кг 0,367 0,117 0,467 0,512 0,567 ,

если давление насыщенного пара азота при указанной

температуре $P_s = 78,3 \cdot 10^3$ Па, площадь, занимаемая одной молекулой азота $S_0 = 0,16 \text{ нм}^2$.

Ответ: $36,51 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{кг}$.

2. Удельная поверхность непористой сажи равна 73,7 м²/кг. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К:

P, Па 1,03 1,29 1,74 2,50 6,67

A·102, моль/кг 1,57 1,94 2,55 3,51 7,58.

Предполагается, что изотерма адсорбции описывается уравнением Ленгмюра.

Ответ: 0,48 нм².

3. Известно, что кремний сорбируется анионитом из 0,005 моль/л раствора HF на 80 %. При анализе питьевой воды 2 л её подкислили до указанного значения концентрации плавиковой кислотой и пропустили через колонку с анионитом. Далее анионит десорбировали 10 мл раствора NaOH и фотометрическим анализом обнаружили, что в последнем растворе концентрация кремния составляет 0,2 мг/л. Найти содержание кремния в питьевой воде и степень концентрирования его в щелочном растворе.

Ответ: C(Si)=0,00125 мг/л, 160 раз.

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ К РАЗДЕЛУ 2

1. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента

(T=77K, S₀=16,2·10⁻²⁰ м²):

P/P_s 0,029 0,05 0,11 0,14 0,20

A, моль/кг 2,16 2,39 2,86 3,02 3,33

2. По изотерме адсорбции азота определите удельную поверхность адсорбента

(T=77 K, S₀=16,2·10⁻²⁰ м²):

P/P_s 0,02 0,04 0,08 0,14 0,16 0,18

A, моль/кг 1,86 2,31 2,72 3,07 3,12 3,23

3. Вычислите площадь, занимаемую 1 молекул ПАВ при образовании насыщенного монослоя, если известно, что молекулярная масса ПАВ равна $M=97$, $\rho=0,93$ г/см³, толщина слоя $\delta = 7,5\text{\AA}$.

4. При обработке данных по адсорбции азота на графитованной саже при

77 К с помощью графика, соответствующего линейному уравнению БЭТ, найдено, что тангенс угла наклона прямой составляет $1,5 \cdot 10^3$, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен 5 единицам (адсорбция выражена в м³ на 1 кг адсорбента при нормальных условиях). Рассчитайте удельную поверхность адсорбента, предполагая, что площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна $0,16$ нм².

5. Используя уравнение Ленгмюра, рассчитайте адсорбцию азота на цеолите при равновесном давлении $P=2,8 \cdot 10^2$ Па, если $a_8= 39 \cdot 10^{-3}$ кг/кг; $k=0,156 \cdot 10^{-2}$

6. Используя константы эмпирического уравнения адсорбции Фрейндлиха ($a = kP^{1/n}$) $k = 1,5 \cdot 10^{-4}$ и $1/n=0,32$ построить изотерму для пропионовой кислоты на угле при 2900 К в интервале концентраций от 0 до $0,03 \cdot 10^{-3}$ кмоль/м³.

7. По уравнению Ленгмюра вычислите величину адсорбции азота на цеолите при давлении $p=1,5102$ н/м², если $\Gamma_{\text{макс}} = 38,9 \cdot 10^{-3}$ кг/кг, $K = 0,156 \cdot 10^{-2}$.

8. Определите в эмпирическом уравнении Фрейндлиха $a = kP^{1/n}$ константы k и $1/n$ для адсорбции бензойной кислоты на активированном угле по следующим данным:

$C, \text{кмоль/м}^3$ 0,01 0,02 0,03 0,04 0,053

$A \cdot 10^3, \text{кмоль/кг}$ 0,50 0,66 0,80 0,93 1,040

9. При адсорбции углекислого газа на саже с удельной поверхностью

$73,7 \cdot 10^3$ м²/кг были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-2}, \text{н/м}^2$ 9,9 4 9,7 99,8 200,0

$A \cdot 10^2, \text{моль/кг}$ 7,27 15,9 20,67 23,17

Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой углекислого газа в плотном монослое.

10. При адсорбции газообразного азота на активированном угле при 194,4

К были получены следующие данные:

$P \cdot 10^{-3}$, Па 1,86 6,12 17,96 33,65 68,9

$A \cdot 10^3$, м³/кг 5,06 14,27 23,61 32,56 40,8

Значения A даны для азота при нормальных условиях. Рассчитайте постоянные в уравнении Ленгмюра и удельную поверхность активированного угля, принимая плотность газообразного азота равной 1,25 кг/м³, а площадь, занимаемую молекулой азота на поверхности адсорбента, равной 0,16 нм².

11. Удельная поверхность непористой сажи равна 73,7 м²/кг. Рассчитайте площадь, занимаемую молекулой бензола в плотном монослое, исходя из данных об адсорбции бензола на этом адсорбенте при 293 К.

P , Па 1,03 1,29 1,74 2,50 6,67

$A \cdot 10^2$, моль/кг 1,57 1,94 2,55 3,51 7,58

12. В ходе натурных экспериментов над пустыней Кара-Кум были собраны образцы песчаной пыли: в области стратосферы (высота более 20 км, солнечная радиация с $\lambda \geq 254$ нм), в области тропосферы (высота 1-20 км, солнечная радиация с $\lambda \geq 310$ нм) и в приземном слое пустыни. Далее провели фотометрические исследования адсорбции кислотно-основных индикаторов на поверхностях полученных образцов песчаной пыли, результаты которой приведены в таблице. В чем разница адсорбционных свойств этих аэрозолей? Какая фракция наиболее активна? Как влияет солнечная радиация на свойства поверхности образцов песчаной пыли?

Таблица – Данные к задаче 12.

Индикатор	Песок	приземного слоя
адсорбция мг-экв/г	Тропосферная	песчаная пыль
адсорбция мг-экв/г	Стратосферная	песчаная пыль
адсорбция мг-экв/г		
Бромкрезоловый		

пурпурный - 151,061,7

Бромтимоловый

синий - 31,0 -

Индигокармин 27,0 - -

2,4,6-Тринитро-м-

ксилол - 44,2 -

13. Определение удельной поверхности пористого стекла проводилось по адсорбции паров воды. В результате построения изотермы адсорбции в координатах уравнения БЭТ установлено, что величина участка, отсекаемого прямой на оси абсцисс, составляет 485 кг/моль, а тангенс угла наклона ее к оси абсцисс 2950. Вычислить удельную поверхность образца стекла, принимая площадь молекулы воды равной $25 \cdot 10^{-20}$ м²/молекулу.

14. При изучении адсорбции азота на поверхности TiO₂ (рутиле) при 75 К. были получены следующие данные:

P/P_s 0,0780,1490,2170,2790,348

A, моль/кг 0,3670,4170,4670,5120,567

Вычислите константы в уравнении БЭТ и рассчитайте удельную поверхность адсорбента, если площадь, занимаемая одной молекулой азота, равна 0,16 нм².

15. Сколько бренстедовских адсорбционных центров содержится в 1 г каждого образца целлюлозы, если первый получен из льняного волокна и имеет молярную массу $5,9 \cdot 10^6$ г/моль, а второй получен из хлопка и имеет массу $1,75 \cdot 10^6$ г/моль, при условии, что оба полимера имеют линейное строение.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К РАЗДЕЛУ 2.

1. Карпов С. И. Перспективы синтеза и использования упорядоченных мезопористых материалов при сорбционно-хроматографическом анализе, разделении и концентрировании физиологически активных веществ (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. –2013. –Т. 13, Вып. 2 138 45. С. 125-135. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.sorpchrom.vsu.ru/articles/20130201.pdf>

3. Конькова Т. В. и др. Синтез силикагелей с контролируемой пористой структурой // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т 59, № 11. – С. 1457-1461.
4. Potapov, V. N., 1976. Stereo and organic chemistry. Moscow, (In Russian).
5. Ivanov A. R., Prilepsky E.B., Tentativo di ottenere il selettivo sorbent rispetto ai componenti biologicamente attiva della essencial olio di eucalipto immersion. Italian Science Review.; 4 (13) 2014., pp.361-367.
6. Nebel B., 1993. Environmental science. How is the world arranged. Moscow.
7. Isidorov V. A., 1999. Introduction to the chemical ecotoxicology. St-Petersburg.
8. Yan S., Sloane B. F., 2003. Molecular regulation of human cathepsin B: implication in pathologies. Biology Chemistry, 384, pp. 845-854.
9. Fuxman I. L., Isidorov V. A., Krutov V. I, Ivanov A. R., 1999. Metabolism of organic compounds in affected plants. Symposium "Phisiology of plants is a science of Millenium." Moscow. p.32. (In Russian).
10. Thomas L., Doyle L. A. Edelman M. J., 2005. Lung cancer in women: emerging differences in epidemiology, biology, and therapy. Chest, 128, pp. 70-81.
11. Shaitan K. V., Tourleigh Y. V., Golik D. N., Kirpichnikov M. P., Computeraided molecular design of nanocontainers for inclusion and targeted deliv of bioactive compounds.
12. J. Drug Delivery Science Technology, 16(4) 2006., pp.253-258.
13. Postnov V. N., Novikov A. G., Vahrutdinov A. G., Chemical assembling of organic compounds on silicia. Symposium "Surface chemistry and nano- technology". St.Petersburg. 1996. p.56. (In Russian)
14. Дмитриевич, И. Н. Физико-химические методы анализа. Ч.1. Электрохимические методы анализа [Текст] : учебное пособие / И. Н. Дмитриевич и др. – СПб: СПбГТУРП, 2014.
15. ГОСТ 16187-70-ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Методы испытаний [Текст]. – Введ. 06–30–1971.

16. ГОСТ 12597-67 Сорбенты. Метод определения массовой доли воды в активных углях и катализаторах на их основе [Текст]. – Введ. 01-07-1967.
17. Комиссаренков, А. А. Сорбционные технологии [Текст] / А. А. Комиссаренков и др. – СПб: СПбГТУРП, 2015.
18. Нечипоренко, А. П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых веществ [Текст]: методические указания / А. П. Нечипоренко. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989.