

## Практические работы 1-3 по курсу «Химия наноразмерных частиц»

### I. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМАТЕРИАЛОВ

Размерные эффекты в химии – это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров.

В настоящее время очевидно, что проявление размерных эффектов представляет одно из основных отличий нанохимических от химических превращений при обычных условиях проведения реакции.

Принято разделять два типа размерных эффектов: внутренний и внешний. Внутренний связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате их самоорганизации ансамблей. Температуру плавления, внутреннее давление тел и давление насыщенного пара также рассматривают как функцию размера частицы и ее геометрии.

Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее действие сил, независимых от внутреннего эффекта.

#### I.1. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Температура фазового перехода вещества зависит от размера частиц:

$$-\frac{\Delta T}{T_{\phi\Pi}} = \frac{T_{\phi\Pi} - T_{\phi\Pi}^d}{T_{\phi\Pi}} = \frac{\sigma V_m}{\Delta H_{\phi\Pi}} \cdot \frac{dS}{dV}$$

где  $T_{\phi\Pi}$  и  $T_{\phi\Pi}^d$  - температуры фазового перехода для макроскопического тела и вещества в дисперсном состоянии, соответственно;  $\sigma$  - поверхностное натяжение;  $V_m$  - мольный объем вещества;  $\Delta H_{\phi\Pi}$  - энтальпия фазового перехода;  $dV$  и  $dS$  - изменения объема и площади поверхности частицы.

Для сферических частиц радиусом  $r$ :

$$-\Delta T = \frac{2\sigma T_{\phi\Pi} V_m}{r \Delta H_{\phi\Pi}}$$

Из уравнения видно, что температуры плавления и испарения вещества уменьшаются при снижении размера частиц.

Уменьшение температуры фазового перехода тем больше, чем выше  $T_{\phi\Pi}$ . Поэтому для тугоплавких металлов в нанокристаллическом состоянии эффект снижения температуры плавления наиболее сильный.

В сферических частицах платины, диаметром 50 нм, температура плавления уменьшается на 137,5 °С.

Сферические частицы льда, диаметром 50 нм, расплавятся при -4,7 °С.

Проведите расчеты для вещества, указанного преподавателем. Результаты оформить в виде таблицы.

Размер частицы, нм	$T_{\phi\Pi}, ^\circ\text{C}$	$T_{\phi\Pi}^d, ^\circ\text{C}$	$\Delta T, ^\circ\text{C}$

Сделайте вывод о влиянии размера частицы на температуру фазового перехода.

#### I.2. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА ВНУТРЕННЕЕ ДАВЛЕНИЕ ТЕЛ

С появлением кривизны поверхности тела радиусом  $r$  возникает дополнительное внутреннее давление  $\Delta P$ . Если в системе нет переноса вещества между фазами, то изменение свободной энергии Гельмгольца при постоянной температуре равно:

$$dF = -\Delta P dV + \sigma dS$$

где  $dV$  и  $dS$  - изменения объема и площади поверхности капли;  $\sigma$  - поверхностное натяжение. В состоянии равновесия  $dF = 0$ . Для сферических частиц  $dS = 8\pi r dr$  и  $dV = 4\pi r^2 dr$ .

Подставив эти выражения в уравнение изменения свободной энергии Гельмгольца, получим уравнение Лапласа:

$$\Delta P = \pm 2\sigma / r$$

Таким образом, чем меньше размер частиц, т. е. выше дисперсность, тем больше внутреннее давление. Например, в каплях воды в бензоле, диаметром 50 нм, внутренне давление равно 27,6 атм.

Проведите расчеты для вещества, указанного преподавателем. Результаты оформить в виде таблицы.

Размер частицы, нм	$\Delta P$ , МПа

Сделайте вывод о влиянии степени дисперсности на внутреннее давление.

### 1.3. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НА ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Давление в капле жидкости на границе с паром увеличивается из-за наличия искривленной поверхности. Это приводит к росту химического потенциала жидкости:

$$\Delta\mu_{жс} = \frac{2\sigma}{r} V_m$$

где  $\sigma$  - поверхностное натяжение;  $V_m$  - мольный объем вещества;  $r$  - радиус капли.

Давление насыщенного пара над искривленной поверхностью  $P_d$  возрастает по сравнению с давлением насыщенного пара над плоской поверхностью  $P_s$ . Если считать пар идеальным, то увеличение его химического потенциала составит:

$$\Delta\mu_{п} = RT \ln \frac{P_d}{P_s}$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура.

Условие равновесия жидкости и пара при искривленной поверхности раздела фаз  $\Delta\mu_{жс} = \Delta\mu_{п}$  описывается уравнением Томсона (Кельвина):

$$\frac{P_d}{P_s} = \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{rRT}\right)$$

Из уравнения следует, что равновесное давление пара тем больше, чем меньше радиус капель. Например, над каплями воды, диаметром 50 нм,  $P_d / P_s = 1,043$ .

Размер частицы, нм	$P_d / P_s$

Сделайте вывод о влиянии размера частицы на давление насыщенного пара.