

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Ивановский государственный химико-технологический университет»

Факультет неорганической химии и технологии

Кафедра физической и коллоидной химии



Утверждаю: проректор по УР

В.В. Рыбкин

2011 г.

Рабочая учебная программа дисциплины

Физико-химические основы нанотехнологий

Направление подготовки **240100 Химическая технология**

Квалификация (степень) **Бакалавр**

Форма обучения **очная**

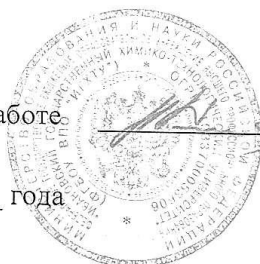
Иваново, 2011

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

(Кокина Н.Р.)

«___» _____ 201__ года



СОГЛАСОВАНО

Начальник УМУ

(Гордина Н.Е.)

«___» _____ 201__ года, протокол № _____

**Лист изменений и дополнений в рабочей программе
дисциплины «Физико-химические основы нанотехнологий»**

«Химическая технология неорганических веществ»
(профиль)

Дополнения и изменения в рабочей программе на 2012 /2013 уч. год.

В рабочую программу вносятся следующие изменения:

обновлен раздел «Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины», введены новые учебно-методические и информационные источники, обеспечивающие подготовку по данному профилю.

- 1) Ч.Пул-мл., Френк Оуэнс. Нанотехнологии. Серия: Мир материалов и технологий. – Издательство: Техносфера, 2010. – 340 с.
- 2) Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий. Серия: Нанотехнологии: Учебник для вузов.- Издательство: «Бином. Лаборатория знаний», 2010. – 432 с.

Изменения внес

(Поленов Ю.В.)

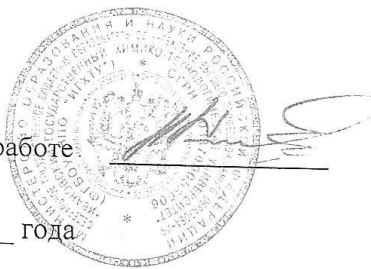
Рабочая программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры физической и коллоидной химии от «10» января 2013 года, протокол № 6.

Заведующий кафедрой

(Лефедова О.В.)

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
(Кокина Н.Р.)

« ____ » _____ 201__ года



СОГЛАСОВАНО

Начальник УМУ
(Гордина Н.Е.)

« ____ » _____ 201__ года, протокол № ____

**Лист изменений и дополнений в рабочей программе
дисциплины «Физико-химические основы нанотехнологий»**

"Химическая технология неорганических веществ"
(профиль)

Дополнения и изменения в рабочей программе на 2013 /2014 уч. год.

В рабочую программу вносятся следующие изменения:

обновлен раздел «Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины», введены новые учебно-методические и информационные источники, обеспечивающие подготовку по данному профилю:

- 1) Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: учеб. пособие / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин, Е.В.Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2013. – 196 с.
- 2) Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. Серия: Нанотехнологии: Учебник для вузов. - Издательство: «Бином. Лаборатория знаний», 2010. – 368 с.
- 3) Сигов А.С. Получение и исследование наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям. Серия: Нанотехнологии: Учебник для вузов. - Издательство: «Бином. Лаборатория знаний», 2010. – 152 с.

Изменения внес

(Поленов Ю.В.)

Рабочая программа пересмотрена и одобрена на заседании кафедры физической и коллоидной химии от «03» марта 2014 года, протокол № 9.

Заведующий кафедрой

(Шныков С.А.)

1. Цели освоения дисциплины «Физико-химические основы нанотехнологий»

Изучение особенностей протекания физико-химических процессов при образовании нанокластеров и наноструктур. Ознакомление с методами получения, а также основными свойствами наносистем. Подготовка к овладению нанотехнологиями, изучаемыми в специальных дисциплинах.

2. Место дисциплины в системе ООП бакалавриата

Дисциплина «Физико-химические основы нанотехнологий» относится к дисциплине по выбору математического и естественнонаучного цикла Б.2.

Для освоения дисциплины студент должен обладать следующими знаниями, умениями и компетенциями:

- владеть основами теории фундаментальных разделов химии (общей, неорганической и органической химии) и физики;
- уметь применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-1);
- владеть навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций;
- владеть методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов;
- уметь работать с компьютером, как средством управления информацией (ОК-12, ПК-5).

«Физико-химические основы нанотехнологий» являются дисциплиной, предшествующей освоению базовой и вариативной частей профессионального цикла Б.3.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

- уметь использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-1);

- использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-23);
- использовать знания основных физических теорий для решения возникающих физических задач, самостоятельного приобретения физических знаний, для понимания принципов работы приборов и устройств, в том числе выходящих за пределы компетентности конкретного направления (ПК-24).

В результате изучения дисциплины студент должен:

- **знать** основные способы получения и физико-химические свойства нанокластеров и наноструктур;
- **уметь** проводить расчеты с использованием основных уравнений, описывающих молекулярно-кинетические и оптические свойства нанодисперсных систем, адсорбционные свойства микропористых систем, термодинамику зародышеобразования;
- **владеть** методами дисперсионного анализа полидисперсных систем, оценки пористости и дисперсности наносистем;
- выработать навыки работы с научно-технической литературой по направлению «Нанотехнологии и наноматериалы».

4. Структура дисциплины «Физико-химические основы нанотехнологий»

Общая трудоемкость дисциплины составляет две зачетных единицы.

Вид учебной работы	Всего часов	Семестры			
		IV			
Аудиторные занятия (всего)	34	34			
В том числе:					
Лекции	16	16			
Практические занятия (ПЗ)	18	18			
Самостоятельная работа (всего)	38	38			
Вид промежуточной аттестации (зачет)					
Общая трудоемкость час	72	72			
Общая трудоемкость зач. ед.	2	2			

5. Содержание дисциплины

5.1. Содержание разделов дисциплины

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
1	2	3
1.	Общая характеристика методов получения нанокластеров и наноструктур	Введение в химию наносистем. Понятие «наносистема». Основные типы наносистем. Методы получения нанокластеров и наноструктур: молекулярных кластеров, газовых безлигандных кластеров, коллоидных кластеров, твердотельных нанокластеров и наноструктур, матричных нанокластеров и супрамолекулярных наноструктур, кластерных кристаллов и фуллеритов, компактированных наносистем и нанокомпозитов, тонких наноструктурированных пленок, углеродных нанотрубок
2.	Общая характеристика физических и химических свойств наночастиц и наноматериалов.	Молекулярно-кинетические свойства: броуновское движение и диффузия, седиментационная устойчивость в гравитационном и центробежном полях. Анализ дисперсности наносистем в центробежном поле. Электронное строение и электрические свойства наночастиц. Оптические свойства наносистем. Законы светорассеяния и поглощения, уравнение Рэлея. Нелинейные оптические свойства. Особенности кристаллической структуры нанокластеров. Термодинамические свойства наночастиц и наноматериалов. Химические свойства наносистем. Катализ на наночастицах и нанокластерах. Магнитные свойства наноматериалов. Магнетосопротивление. Особенности механических свойств нанокомпозитов и нанокристаллических материалов. Сверхпластичность.
3.	Физико-химические аспекты процессов, протекающих в наносистемах.	Термодинамические закономерности образования и роста нанокластеров. Энергия Гиббса зародышеобразования, критический размер зародыша. Кластерообразование внутри микропоры. Кинетика образования кластеров. Термодинамические свойства двумерных наносистем (пленок). Условия образования пленок на поверхности конденсированных фаз. Термодинамические свойства идеальных и реальных пленок. Анализ диаграмм состояния поверхностных пленок.

1	2	3
		Физико-химические процессы, протекающие в нанопористых системах. Общая характеристика пористых систем. Особенности адсорбции в мезопористых системах. Построение интегральной и дифференциальной функций распределения пор по радиусам. Особенности адсорбции в микропористых системах: теории Поляни и объемного заполнения микропор. Определение пористости микропористого адсорбента. Явления переноса в микропористых системах. Гидродинамический и диффузионный перенос. Закон Кнудсена. Активированная и поверхностная диффузии. Мембранные методы разделения смесей веществ: газовой диффузии, диализ, ультрафильтрация, обратный осмос
4.	Методы получения и физико-химические свойства отдельных типов наносистем	Углеродные кластеры: фуллерены, фуллериты, нанотрубки. Методы их получения, строение, физические и химические свойства, сферы применения Нанопористые материалы: пористый кремнезем, активированные угли, цеолиты, нанесенные катализаторы, скелетные и губчатые металлы. Способы их получения, применение Ферромагнитные жидкости, способы их получения, применение
5.	Современные методы исследования наночастиц и наноструктур и нанотехнологические методы	Электронная микроскопия. Принципы работы сканирующего туннельного микроскопа и атомно-силового микроскопа Методы получения тонких пленок и гетероструктур методами молекулярно-лучевой эпитаксии и нанополитографии. Ионно-трековая технология. Электрохимические методы получения наночастиц и наноструктур.

5.2. Разделы дисциплины и междисциплинарные связи с обеспечиваемыми (последующими) дисциплинами

№ п/п	Наименование обеспечиваемых (последующих) дисциплин	№№ разделов данной дисциплины, необходимых для изучения обеспечиваемых (последующих) дисциплин				
		1	2	3	4	5
1	2	3	4	5	6	7
1.	Процессы и аппараты химической технологии	+	+	+	+	
2.	Общая химическая технология	+	+	+	+	+
3.	Безопасность жизнедеятельности		+		+	
4.	Моделирование химико-технологических процессов			+		

5.3. Разделы дисциплины и виды занятий

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Лекции	Практические занятия	Всего, час
1.	Общая характеристика методов получения нанокластеров и наноструктур	2	-	2
2.	Общая характеристика физических и химических свойств наночастиц и наноматериалов	2	8	10
3.	Физико-химические аспекты процессов, протекающих в наносистемах	6	10	16
4.	Методы получения и физико-химические свойства отдельных типов наносистем	4	-	4
5.	Современные методы исследования наночастиц и наноструктур и нанотехнологические методы	2	-	2

6. Практические занятия

№ п/п	№ раздела дисциплины	Тематика практических занятий	Трудоемкость (час)
1	2	3	4
1.	2	Методы расчета удельной поверхности, дисперсности, пористости. Оценка седиментационной устойчивости дисперсных систем. Определение размеров наночастиц по величине среднего сдвига. Определение размеров наночастиц по данным светорассеяния и светопоглощения. Дисперсионный анализ полидисперсных систем: расчет функций распределения частиц по радиусам по экспериментальным данным осаждения частиц в гравитационном и центробежном полях	8
2.	3	Расчет функций распределения пор по радиусам и удельной поверхности нанопористых систем по данным капиллярной конденсации. Расчет объемной пористости микропористых систем по изотерме адсорбции Построение и анализ зависимостей энергии Гиббса от радиуса наночастицы в процессе конденсации. Расчет критических величин энергии Гиббса и размера зародыша в процессе конденсации. Оценка скорости зародышеобразования в гомогенной системе	10

7. Образовательные технологии и методические рекомендации по организации изучения дисциплины «Физико-химические основы нанотехнологий»

Рекомендуется следующий примерный план практических занятий по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий»

Занятие 1

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

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

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

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

- 1) Углеродные кластеры: фуллерены, фуллериты, нанотрубки.

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

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

Занятие 2

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

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

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

Занятие 3

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

Занятие 4

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

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

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

Занятие 5

Цель занятия: проработка основных положений теории объемного заполнения микропор.

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

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

Занятие 6

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

Занятие 7

Цель занятия: проработка основных вопросов термодинамики наноструктурированных пленок.

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

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

Занятия 8-9

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

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

Для контроля текущей успеваемости студентов и оценки качества знаний при прохождении практических занятий применяется рейтинговая система. В течение семестра устанавливаются три контрольные точки – даты, в которые каждому студенту в электронные ведомости, находящиеся на серверах деканатов, выставляется определенное количество баллов по накопительному принципу. Максимальное количество баллов, которое студент может набрать к концу семестра, равно 50. Такое же максимальное количество баллов студент может получить при сдаче зачета, но преподаватель в этом случае при выставлении итоговой оценки суммирует баллы за текущую работу в семестре и полученные при сдаче зачета. Зачет проставляется в зачетную книжку и ведомость в том случае, если суммарное количество баллов, полученных в семестре и на зачете больше 52. Студент или его родители могут осуществлять контроль рейтинговых оценок, а также посещаемости занятий через Интернет в разделе «Дистанционный контроль успеваемости» на главной странице сайта ИГХТУ.

8. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

Примеры решения задач на практических занятиях

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

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

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

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

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

и их суммарные поверхности:

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

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

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

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

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

Решение. Коэффициент диффузии находим из первого закона Фика:

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

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

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

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

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

4. Рассчитайте среднее квадратичное смещение аэрозольной частицы за 15 с по следующим данным: радиус частицы – 10^{-8} м , вязкость среды – $1,9 \cdot 10^{-7} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$, температура – 298 К .

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

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

Тема 2. Оптические свойства нанодисперсных частиц

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

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

$$\tau = \frac{\ln \frac{I_0}{I_n}}{\ell} = \frac{\ln 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}$$

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

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

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

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

2. При исследовании гидрозоля золота методом поточной ультрамикроскопии в объеме $W = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3$ подсчитано 70 частиц. Определите средний радиус частиц золя, считая их форму сферической. Весовая концентрация золя $C = 7 \cdot 10^{-6} \text{ кг/м}^3$, плотность $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

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

где n – число частиц; W – объем.

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

Затем находим объем одной частицы:

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

Отсюда радиус:

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

Тема 3. Дисперсионный анализ полидисперсных систем.

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

Решение. Скорость оседания в гравитационном поле выразим из уравнения (23):

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

Скорость оседания частиц в центробежном поле рассчитывают по уравнению, полученному из (25) после подстановки $m=4/3\pi r^3\rho$:

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

$$U_y/U_z = 100$$

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

Решение. Для того, чтобы происходило оседание частиц, необходимо преобладание скорости оседания над скоростью теплового движения примерно на порядок. Для оценки

скорости теплового движения частиц рассчитывают средний сдвиг за 1 секунду по уравнению (7):

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

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

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

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

Таблица

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

Расчет проводят в следующем порядке.

1. Рассчитывают радиусы частиц по уравнению (27) при постоянном времени центрифугирования $t = 180$ с. Угловая скорость равна:

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

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

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

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

2. Определяют время оседания частиц с максимальной высоты $x_{\max} = 6 \cdot 10^{-2}$ м по уравнению (29):

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

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

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

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

Полученные значения записывают в таблицу.

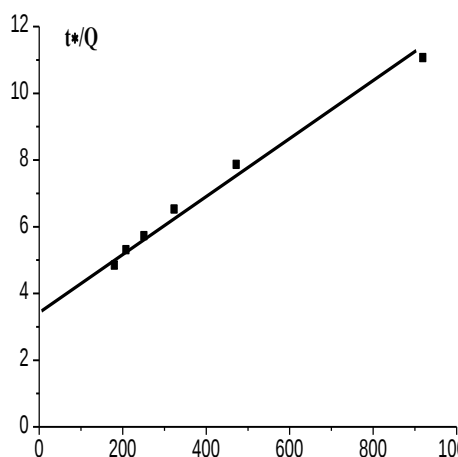


Рис.1. К расчету кривых распределения частиц кубового желтого

4. Вычисляют содержание (%) фракций седиментационного осадка:

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

Результаты расчетов заносят в таблицу.

5. Вычисляют значения t^*/Q для различных моментов времени для каждой строки таблицы и получают линейную зависимость в координатах $t^*/Q = f(t^*)$ (рис.1). С помощью метода наименьших квадратов находим $\tau_0/Q_m = 3,66$ и $Q_m = 121,39$ согласно уравнению (31).

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

$$r_0 = 1.85 \cdot 10^{-5} \sqrt{\ln \frac{19}{13}} = 5,4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$$

Вычисляют

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

$r_{\max} = 3 \cdot r_0 = 16,2 \cdot 10^{-7} \text{ м}; r_{\text{н.в.}} = 5,4 \cdot 10^{-7} / 2,24 = 2,41 \cdot 10^{-7} \text{ м}$. Задаваясь значениями радиусов частиц в интервале от минимального до максимального, по уравнению (36) строят интегральную функцию распределения частиц красителя по радиусам (рис.2). Каждая ордината на графике данной функции соответствует процентному содержанию частиц с радиусами большими, чем соответствующая абсцисса. Дифференциальную функцию распределения вычисляют по уравнению (37). Из данных рис.3 следует, что наиболее вероятный радиус частиц, соответствующий максимуму функции F, составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

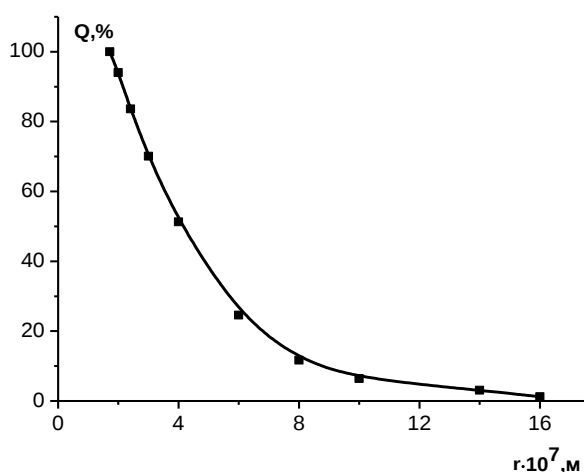


Рис.2. Интегральная функция распределения частиц по радиусам

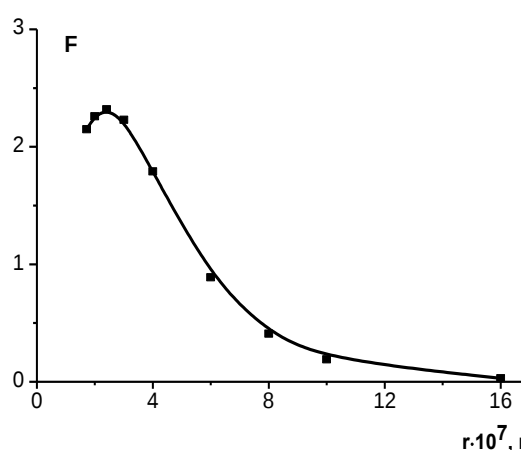


Рис.3. Дифференциальная функция распределения частиц по радиусам

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

1. По экспериментальным данным адсорбции паров воды при $T = 293$ К постройте интегральную и дифференциальную кривые распределения пор по радиусам.

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

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

Решение. Выбираем точки на десорбционной зависимости и вычисляем для каждой из них объем пор, заполненных конденсатом, и максимальный радиус пор на основании уравнений (43) и (41).

Примеры расчета:

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

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

Расчетные данные заносим в таблицу.

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

По данным таблицы строим интегральную функцию распределения пор по радиусам (рис.4). Для получения дифференциальной функции распределения разбиваем ось абсцисс на равные отрезки длиной $\Delta r = 2,5 \cdot 10^{-10}$ м в масштабе оси и находим для каждого отрезка функцию $F = (\Delta V / \Delta r)$, где

$\Delta V = V_k - V_n$ - разность ординат, соответствующих началу и концу отрезка. Дифференциальную функцию распределения пор по радиусам строим, относя полученные значения функции F к серединам отрезков оси абсцисс.

Из рис. 5 находим, что наиболее вероятному радиусу пор соответствует значение $6 \cdot 10^{-10}$ м, отвечающее максимуму дифференциальной кривой.

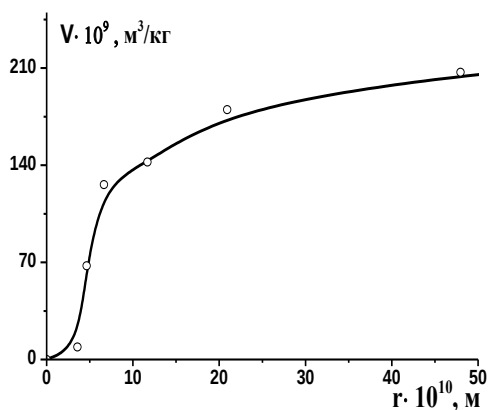


Рис.4. Интегральная функция распределения пор по радиусам

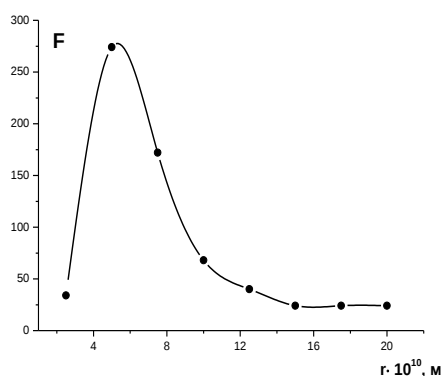


Рис.5. Дифференциальная функция распределения пор по радиусам

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

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

Решение. Проверим применимость уравнения (50) к экспериментальным данным. С этой целью вычислим $\ln a$ и $(\ln \frac{p_s}{p})^2$:

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

По полученным данным построим график зависимости $\ln a = f[(\ln \frac{p_s}{p})^2]$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, находим $\ln (V_0/V_m) = 1,0$ и $V_0 = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3/\text{кг}$.

Тема 5. Физико-химические закономерности образования нанокластеров

1. Оценить размеры критических зародышей кластеров воды и ртути и определить, какие из них образуются с большей термодинамической вероятностью при температуре 20°C и давлении 10^5 Па . Поверхностные натяжения воды и ртути при заданной температуре равны $72,5 \text{ мДж/м}^2$ и $470,9 \text{ мДж/м}^2$ соответственно; плотности воды и ртути $0,998 \text{ г/см}^3$ и $13,546 \text{ г/см}^3$ соответственно; давления насыщенных паров воды – $2336,8 \text{ Па}$ и ртути – $162,66 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

Решение. Для расчета размеров критических зародышей используем уравнение (54): для воды:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_{\text{п}}} = \frac{2 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \cdot 72,5 \cdot 10^{-3}}{0,998 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{10^5}{2336,8}} = 0,286 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

для ртути:

$$r_{\text{кр}} = \frac{2V_m \sigma}{RT \ln \gamma_{\text{п}}} = \frac{2 \cdot 200 \cdot 10^{-3} \cdot 470,9 \cdot 10^{-3}}{13,546 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{10^5}{162,66 \cdot 10^{-3}}} = 0,428 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

Рассчитаем энергию Гиббса образования критических зародышей по уравнению (55): для воды

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m^2 \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_{\text{п}})^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (18 \cdot 10^{-3})^2 (72,5 \cdot 10^{-3})^3}{(0,998 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{10^5}{2336,8})^2} = 74,38 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$$

для ртути

$$\Delta G_{\text{кр}} = \frac{16\pi V_m \sigma^3}{3(RT \ln \gamma_{\text{п}})^2} = \frac{16 \cdot 3,14 \cdot (200 \cdot 10^{-3})^2 (470,9 \cdot 10^{-3})^3}{(13,546 \cdot 10^3)^2 \cdot (8,314 \cdot 293 \cdot \ln \frac{10^5}{0,16266})^2} = 1084,73 \cdot 10^{-21} \text{ Дж Ср}$$

Сравнивая полученные величины видим, что энергетический барьер образования критических зародышей ртути больше, чем для воды, поэтому вероятность образования зародышей воды выше, чем ртути при заданных условиях.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{O}}}{J_{\text{Hg}}} = \frac{4\pi (0,286 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sqrt{200}}{4\pi (0,428 \cdot 10^{-9})^2 \cdot \sqrt{18}} \exp\left(\frac{(1084,73 - 74,38) \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}\right) = 5,6 \cdot 10^{108}$$

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

Примерные вопросы для промежуточной и итоговой аттестации по дисциплине “Физико-химические основы нанотехнологий”

1. Классификации наносистем
2. Физические и химические методы получения наночастиц и наносистем.
3. Молекулярные лигандные кластеры, их получение.
4. Методы получения газовых безлигандных кластеров: молекулярных пучков, сверхзвукового истечения газовой струи из сопла, плазменные, лазерной абляции.
5. Коллоидные кластеры, методы их получения, строение.
6. Твердотельные нанокластеры и наноструктуры.
7. Матричные нанокластеры.
8. Электронное строение и электрические свойства наночастиц.
9. Броуновское движение и диффузия.
10. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского.
11. Оптические свойства наносистем. Уравнения Релея и Ламберта-Бугера-Бэра.
12. Кристаллическая структура наночастиц.

13. Термодинамические свойства наночастиц и наноматериалов.
14. Химические свойства наночастиц, теории катализа, электронный и геометрический эффекты в катализе.
15. Магнитные свойства наночастиц. Суперпарамагнетизм, магнитосопротивление. Ферромагнитные жидкости.
16. Геометрические характеристики пористых систем. Удельная поверхность, объемная пористость.
17. Адсорбция в мезопористых системах, Кривая капиллярной конденсации, интегральная и дифференциальная функции распределения пор по радиусам.
18. Адсорбция в микропористых системах. Теория объемного заполнения микропор. Характеристическая кривая. Расчет суммарного объема микропор по изотерме адсорбции.
19. Методы получения пористых структур: активированных углей, скелетного никеля, пористого кремнезема.
20. Методы получения нанесенных металлических катализаторов и наноразмерных частиц металлов в растворах.
21. Термодинамические закономерности образования и роста нанокластеров при физической конденсации. Энергия Гиббса конденсации, критический зародыш, механизм зародышеобразования. Особенности зародышеобразования в конечном объеме поры.
22. Скорости осаждения частиц в гравитационном и центробежном полях. Расчеты радиусов частиц.
23. Седиментационно-диффузионное равновесие.
24. Кривые осаждения для моно- би и полидисперсной систем. Расчеты радиусов частиц дисперсной фазы. Построение интегральной и дифференциальной функций распределения частиц по радиусам.
25. Принцип построения кривой осаждения при седиментационном осаждении наноразмерных частиц полидисперсной системы в центробежном поле.
26. Термодинамические свойства поверхностных пленок. Уравнения состояния, диаграмма состояния.
27. Способы получения поверхностных нанопленок. Метод Ленгмюра-Блоджетт.
28. Фуллерены: история открытия, строение, методы синтеза. Области применения.
29. Химические свойства фуллеренов. Эндоздральные комплексы фуллеренов, их получение.
30. Углеродные нанотрубки. Способы получения. Физические свойства и области применения.
31. Основные законы течения жидкостей и газов в пористых телах.
32. Перенос газов и компонентов растворов в капиллярах и микропорах.
33. Виды мембран и мембранные способы разделения смесей: газовая диффузия, обратный осмос, диализ, электродиализ.
34. Методы молекулярно-лучевой эпитаксии и нанолитографии.
35. Принцип действия электронного микроскопа. Возможности данного метода исследования.
36. Атомно-силовая и сканирующая туннельная микроскопии. Возможности методов, недостатки.
37. Ионно-трековая технология.

Пример билета для итоговой аттестации

1. Расположите единицы длины в порядке убывания размера: 1 Å, 1 мм, 1 нм, 1 мкм.
2. В чем заключаются особенности поглощения и рассеяния света коллоидными растворами, содержащими наночастицы металлов?
3. Рассчитайте диаметр частиц аэрозоля, используя результат исследования методом поточной ультрамикроскопии: в объеме $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$ подсчитано 87 частиц аэрозоля (дыма мартеновских печей). Концентрация аэрозоля составляет $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^3$, плотность дисперсной фазы 2 г/см^3 , форма частиц сферическая.
4. Сравните методы получения нанесенных металлических катализаторов с использованием влажной пропитки и гидролизной пропитки.
5. Объясните, каким образом производится очистка и разделение фуллеренов различного состава.

9. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

а) Основная литература.

1. Ю.В. Поленов, М.В. Лукин. Физико-химические основы нанотехнологий. Конспект лекций. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. –Иваново, 2008.-103 с.
2. Ю.В. Поленов, Е.В. Егорова. Физико-химические основы нанотехнологий. Руководство к практическим занятиям. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. –Иваново, 2009.-72 с.
3. Ч. Пул, Ф. Оуэн. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2005.
4. А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.- М.: Физматлит, 2005.

б) Дополнительная литература.

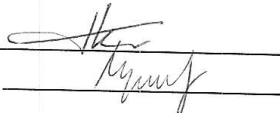
1. Нанотехнологии в электронике / под ред. Ю. А. Чаплыгина. - М. : Техносфера, 2005. - 446 с.
2. Нанотехнологии в полупроводниковой электронике / Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т физики полупроводников ; отв. ред. А. Л. Асеев. - Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. - 376 с
3. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника : Мировые достижения за 2005 год : сборник / под ред. П. П. Мальцева. - М. : Техносфера, 2006. - 149 с
4. Старостин, В. В. Материалы и методы нанотехнологии : учеб. пособие / под общ. ред. Л. Н. Патрикеева. - М. : БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. - 432 с.
5. Методы нанолитографии : достижения и перспективы - Ростов н/Д : ТЕРРА-ПРИНТ, 2008. - 112 с.
6. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, А.С. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. М. Химия. 2000.

При освоении дисциплины предполагается использование базы электронных учебных и методических пособий, размещенных на сервере ИГХТУ, а также в глобальной сети Интернет, доступ к которой обеспечен через компьютеры, объединенные в локальную вузовскую сеть и имеющиеся на кафедре физической и коллоидной химии, а также в читальных залах информационного центра.

10. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Лекции по дисциплине «Физико-химические основы нанотехнологий» и практические занятия проводятся в аудиториях, имеющих необходимое количество посадочных мест и оборудованных мультимедийной аппаратурой для показа презентаций.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО с учетом рекомендаций и ПрООП ВПО по направлению подготовки 240100.

Авторы  (д.х.н., проф. Поленов Ю.В.)
(к.х.н., доц. Лукин М.В.)

Заведующий кафедрой  (д.х.н., проф. Улитин М.В.)

Рецензент  (директор НИИ наноматериалов

Ивановского государственного университета, д.х.н., проф. Усольцева Н.В.)

Программа одобрена на заседании научно-методического совета факультета неорганической химии и технологии ИГХТУ от «___» _____ 2011 года, протокол № _____.

Председатель НМС )